

文章编号:1000-582X(2009)09-1011-05

流化床反应器内 NO 和 N₂O 生成的影响因素分析

周家平, 唐 强, 张 力, 侯世锋

(重庆大学 动力工程学院, 重庆 400030)

摘 要:以流化床反应器为对象,通过数值模拟,研究过量空气系数、煤种及煤与生物质混烧对 NO 和 N₂O 生成的影响。研究表明,流化床反应器燃烧过程中产生的氮氧化物主要是 NO 和 N₂O,且 NO 和 N₂O 随过量空气系数的增加而明显增加;NO_x 的生成量还和煤种有很大关系。煤的含氮量、煤中氧与氮的质量比和氢与氮的质量比都会直接影响 NO 和 N₂O 的生成量。采用煤与生物质混烧的方法,羧基主要作用于中间产物 HCN,从而减少 NO 和 N₂O 的生成量。煤与生物质混烧可以降低燃烧过程中 NO 和 N₂O 的排放。

关键词:流化床;一氧化氮;一氧化二氮;燃烧

中图分类号: X701.3

文献标志码: A

Numerical simulation of NO and N₂O emission in fluidized bed reactor

ZHOU Jia-ping, TANG Qiang, ZHANG Li, HOU Shi-feng

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: Both NO and N₂O emission in fluidized bed reactor are studied by numerical simulation. The effects of excess air ratio, coal composition and co-combustion of coal and biomass are researched. The results show that NO and N₂O are the main products of the NO_x in the fluidized bed reactor combustion, and the emission of NO and N₂O increases with the excess air ratio increasing. The NO_x production has strong relationship with coal composition. The nitrogen content of the coal plays an important role in the production of NO and N₂O, as well as oxygen to nitrogen mass ratio and hydrogen to nitrogen mass ratio. In the co-combustion process of coal and biomass, carboxyl group have remarkable effect on HCN production, which reduces the content of NO and NO₂. The co-combustion of coal and biomass can reduce the emission of NO and N₂O.

Key words: fluidized bed; NO; N₂O; combustion

流化床燃烧具有燃料范围广、燃烧效率高以及污染物排放较低等诸多优点,得到广泛的应用。但是,随着研究的深入,研究发现与普通煤粉炉相比,流化床的 N₂O 排放体积分数可达 $2.0 \times 10^{-5} \sim 30.0 \times 10^{-5}$,与煤粉炉的 $0 \sim 2.0 \times 10^{-5}$ 相比相去甚远^[1],这成为流化床发展道路上的一个严重障碍。

N₂O 俗称“笑气”,是一种污染性很强的温室气

体,它在大气中存留的时间长,对臭氧层的破坏性大,由于它吸收红外线能力约为 CO₂ 的 1 000 倍^[2],因此它造成的温室效应远非 CO₂ 所不及^[3]。而且, N₂O 的生成机理十分复杂, N₂O 是由均相反应和多相反应两种机制共同作用的结果^[3-11],其中间产物主要为 HCN 和 NH₃^[4-5,12-14],但这两种物质哪一个占主要地位还有待研究。

收稿日期:2009-04-19

基金项目:重庆市科技攻关重大项目(CSTC2008AC2051)

作者简介:周家平(1965-),男,重庆大学博士研究生,主要从事节能减排研究工作,(E-mail)master704@163.com。

张力(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(E-mail)lizhang@cqu.edu.cn。

因此研究分析 N_2O 的生成机理、影响因素及各种控制技术,具有重要意义。笔者以流化床为研究对象^[15],通过数值模拟方法,结合实验结果,研究过量空气系数、燃料种类和燃烧过程对 NO 和 N_2O 的影响,探索 NO 和 N_2O 这两种污染物的减排措施和方法。

1 物理模型和数学模型

笔者模拟研究的物理模型的结构和具体尺寸见文献^[15]。该流化床反应器主体部分为圆柱形构造,直径为 0.45 m,高 4.85 m,距布风板高度 1.3 m 处,设有 2 个相对布置的直径为 0.017 m 二次风口。在进行模拟时,整个流化床反应器划分约 20 万个六面体(0.01 m×0.02 m×0.02 m)网格。

3 种煤种分别为高硫分无烟煤(HSSB)、低硫分无烟煤(LSSB)、普通烟煤(BIT)。采用混合燃料时,煤与生物质的质量比为 8:2,所用生物质为稻秆。模拟时保证进入炉膛的总热量为恒定值;一次风速为 0.09~0.12 m/s,二次风速为 55~85 m/s,过量空气系数为 1.2~1.4;流化床中预先填充惰性白云石床料,平均粒径为 0.134 mm,燃用的 3 种煤种的工业分析和元素分析见表 1、2。

表 1 煤的工业分析

煤种	水分	挥发分	焦炭	灰分
HSSB	19.5	31.37	44.33	4.8
LSSB	22.0	31.80	43.70	2.5
BIT	17.0	33.30	41.70	8.0

表 2 煤的元素分析

煤种	C	H	O	N	S	$\frac{m(N)}{m(C)}$	$\frac{m(O)}{m(N)}$	$\frac{m(H)}{m(N)}$
HSSB	48.59	4.66	19.72	2.15	0.58	0.044	9.17	2.17
LSSB	47.78	4.22	21.53	1.88	0.09	0.039	11.45	2.24
BIT	49.26	4.36	19.62	1.36	0.40	0.028	14.43	3.21

2 模拟结果与分析

2.1 过量空气系数的影响

在总过量空气系数 α 为 1.2 和 1.4,燃料为 HSSB 煤时,NO 和 N_2O 在整个炉膛内沿高度分布的模拟结果分别如图 1、2 所示。图 1 中还给出了总过量空气系数为 1.4,其它条件相同时,实验测量所得的 NO 体积分数数据^[15]。从图中可以看出,NO 体积分数的实验结果和模拟结果接近。NO 和 N_2O 的分布规律基本相同,都是由高到低分布,最高处出

现在床料层表面。床层高度 1 m 处,NO 体积分数达到最大值,其主要原因是下部床料层为燃料的富集区域,温度较高,而且流化风速较小,大部分燃料在床层表面燃烧,同时这一区域靠近二次风,氧气体积分数非常高,提供了一个良好的氧化环境,因此绝大部分的 NO 和 N_2O 都在这一区域产生。总过量空气系数较大时,由于一次风量相应增加,使得床层密相区高度增加,密相区燃烧反应剧烈,导致 NO 体积分数显著升高。二次风口之上的稀相区,燃烧反应的剧烈程度减弱,NO 与焦炭颗粒发生还原反应,使 NO 总量大幅度减少,同时由于二次风量非常大,这样就对 NO 产生了强烈的稀释作用,使模拟结果和测得的 NO 体积分数均急剧下降。

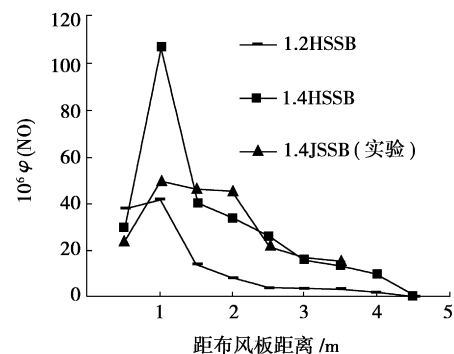


图 1 HSSB 煤炉膛内截面上的 NO 的平均体积分数分布

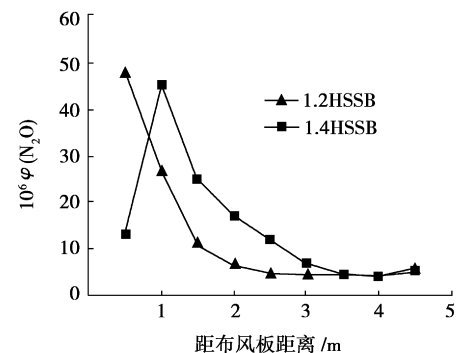


图 2 HSSB 煤炉膛内截面上的 N_2O 的总体积分数分布

N_2O 的分布也同样如此。模拟结果表明,流化床反应器的温度较高,平均温度约 1 200 K,局部(特别是燃料进口处)达到 1 300~1 400 K,较高的温度使 N_2O 快速分解,因此 N_2O 的体积分数要明显低于 NO 体积分数。值得注意的是,模拟结果中 NO 和 N_2O 的体积分数在炉膛上部较低,其主要原因是由于总的过量空气系数和二次风量都较大,使在炉膛上部的 NO 和 N_2O 的体积分数较低。另外,从图中还可以看出,随过量空气系数的增大,NO 和 N_2O 的体积分数都有所上升,这一结论与实验结果相符合。因此,实际运行中应在保证一定燃烧效率的前提下采用较小过量

空气系数,降低 NO 和 N₂O 的排放。

2.2 煤种的影响

过量空气系数为 1.2 时,3 种煤种的 NO 和 N₂O 生成模拟结果如图 3、4 所示。从图 3 可以看出,3 种煤的 NO 分布都呈现出由高到低的分布趋势。但是模拟结果表明,NO 的量并没有随煤种中的含氮量增加而增加,而是恰恰相反。同样,N₂O 的分布也显示出了相同的规律。

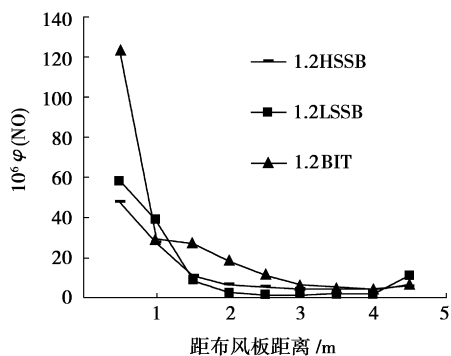


图 3 横截面上 NO 的平均体积分数分布

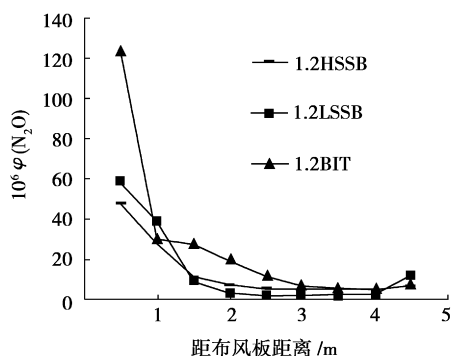


图 4 横截面上 N₂O 的平均体积分数分布

通过图 3、4 所显示结果可以看出,不同的煤种由于其组分各不相同,相互之间的氮氧化物生成总量的差异也比较大,而且造成这种差异的原因不仅仅表现在含氮量方面,一定存在其他影响因素,对燃料氮转化的影响比较大,这就是煤中的 $m(O)/m(N)$ 和 $m(H)/m(N)$ 这两个比值。通过模拟表明,在含氮量差别不是很大的时候,NO 和 N₂O 的排放随着 $m(O)/m(N)$ 和 $m(H)/m(N)$ 这两个比值的增大而增大。

对于挥发分析出和燃烧过程,形成 NO_x 的主要中间产物为 HCN 和 NH₃,而这 2 种中间产物的 H 基本来自燃料本身的 H,因此 $m(H)/m(N)$ 比值的大小直接关系到 HCN 和 NH₃ 的生成量,从而影响了燃料氮的转化率。

而对于焦炭燃烧过程,它生成 NO_x 的主要中间

产物为 NCO,较高的 $m(O)/m(N)$ 比值,更有利于 NCO 的产生。焦炭从微观角度讲是一个多孔结构的物质,自身的氧成分更容易将其内部的氮氧化,因而更易形成 NCO。同时,较高的 $m(O)/m(N)$ 比也更易使 HCN 和 NH₃ 氧化,或是氧化得更完全,最终结果就是产生更多的 NO 和 N₂O。因此可以得到结论:不同煤种燃烧生成的 NO_x 的多少不仅与燃料的含氮量有关,而且还随 $m(O)/m(N)$ 和 $m(H)/m(N)$ 的增加而增加。

2.3 生物质与煤的混燃

生物质作为一种新能源,在节能环保要求越来越高的今天已经得到了人们的广泛关注。与化石燃料相比,它的挥发分高、炭活性高,含硫量和灰分都比煤低,燃烧过程中污染物排放较少,基本可以实现 CO₂ 的“零排放”。同时由于流化床燃烧过程的较高的可调节性和燃料适应性,采用流化床混烧生物质与煤,既可降低污染物的排放,又不需对设备进行太大的改动。华中科技大学的研究中发现,将煤与稻壳等混合燃烧时可以明显降低 NO 和 N₂O 的排放。因此笔者进一步模拟生物质与煤混烧过程,分析这种燃烧方法对 NO 和 N₂O 排放的影响。

总过量空气系数为 1.2 时,以质量分数为 20% 的稻壳和 80% 的 HSSB 煤为混合燃料,燃烧产生的 NO 和 N₂O 分布如图 5、6 所示。从图 5 可以看出,在炉膛底部,混合燃料的 NO 较高,这是因为与生物质混合后,混合燃料含有很高的挥发分,而且稻壳也非常易燃,当炉膛稳定燃烧后,燃料进口处的温度较高,稻壳挥发分快速析出和燃烧,并且局部高温促使 HSSB 煤更快地释放出挥发分,因而造成该区域内 NO 量快速升高。但是,NO 的整体分布趋势没有变,与前面的模拟结果基本相同。而且整体上,生物质与 HSSB 煤的混合燃料产生的 NO 量要明显低于单烧 HSSB 煤。与生物质混烧会降低流化床燃烧产生的 NO_x。

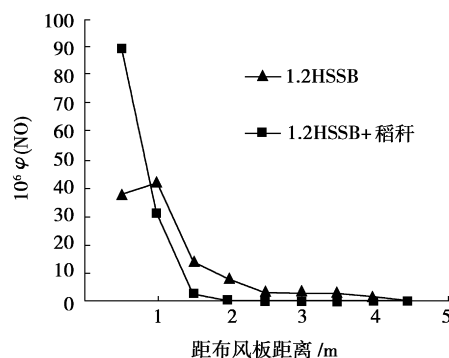


图 5 混烧生物质时横截面上的 NO 平均体积分数分布

N_2O 的分布更能说明这一现象,如图 6 所示。生物质与煤混烧的方法对改善 N_2O 的分布更明显,而且在炉膛底部 N_2O 体积分数也较低,这主要是因为炉膛底部的局部高温使本来生成量较少的 N_2O 快速分解,因此它的初始值也较低。模拟结果表明,当煤与生物质混烧时,可以明显降低 NO_x 的生成。

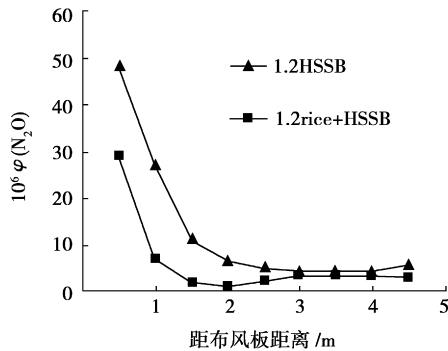


图 6 混烧生物质时横截面上的 N_2O 平均体积分数分布

稻秆中含有大量的由羧基($-COOH$)和氨基($-NH_2$)组成的氨基酸。稻秆单独燃烧时,羧基和氨基与 O_2 反应生成 NO 等 NO_x 。但是在有煤存在的条件下,羧基和氨基的反应途径则会发生很大变化,如图 7 所示。首先,羧基会分解出 $-OH$,当燃料氮在燃烧形成中间产物 HCN 后,在 $-OH$ 存在的条件下,会抑制 HCN 的进一步转化,进而减少了煤中 NO 的产生。同时由于化学反应平衡的影响,会使 HCN 的产生也受到抑制,最终结果会减少 NO 和 N_2O 的产生。再者,由于羧基的分解,使生物质的氨基转化为 NO 的过程也受到影响。而且羧基分解的另一种产物 $-CO$ 也会和已形成的 NO 发生反应,促进其还原生成 N_2 和 CO_2 。综合以上 3 点作用,使得生物质在与煤混烧的条件下,最终的 NO 和 N_2O 生成量明显减少。

羧基对 NO_x 生成反应的影响途径如图 7 所示。通过图 7 还可看出,羧基主要作用于中间产物 HCN ,阻碍了 HCN 向 NO 的转化,它直接导致 NO 的减少,进而也明显降低了 N_2O 的生成量,因此可以说明,对 NO_x 的两种中间产物 HCN 和 NH_3 来

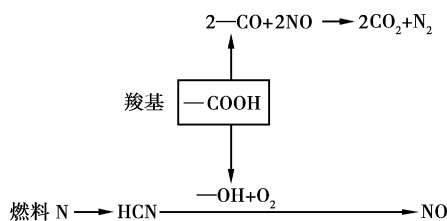


图 7 羧基影响 NO_x 的机理

说, HCN 起了很大的作用,而且 NO 也同时是 N_2O 的中间产物,它的减少导致了 N_2O 的减少。

3 结 论

通过数值模拟和实验结果的分析、比较,研究过量空气系数、燃料种类和燃烧过程对 NO 和 N_2O 的影响,得出以下结论:

1)流化床反应器内,氮氧化物产生受过量空气系数的影响较大,而且氮氧化物体积分数随着过量空气系数的增加而明显增加。数值模拟结果与试验结果比较接近。

2)煤种对 NO_x 的影响很大。不同煤种燃烧生成的 NO_x 的体积分数不仅与燃料的含氮量有关,而且还随 $m(O)/m(N)$ 和 $m(H)/m(N)$ 的增加而增加。

3)模拟结果表明,与煤单独燃烧相比,煤与生物质混烧会降低 NO_x 的生成量。

4)羧基主要作用于中间产物 HCN ,对 NO_x 生成的反应产生影响。 HCN 对 NO 的影响起着关键作用,而且进一步影响 N_2O 的生成量。

参考文献:

- [1] 卢啸风. 大型循环流化床锅炉设备与运行[M]. 北京: 中国电力出版社, 2006.
- [2] 新井纪男, 三浦隆利, 宫前茂广. 燃烧生成物的发生与抑制技术[M]. 谢裕生, 译. 北京: 科技出版社, 2006.
- [3] 殷立宝, 阎维平, 叶学民, 等. CFB 锅炉燃烧中 N_2O 的生成机理与减排控制[J]. 锅炉制造, 2004(1): 14-17. YIN LI-BAO, YAN WEI-PING, YE XUE-MIN, et al. Formation mechanism of N_2O in CFB boiler and some measures of decomposing N_2O [J]. Boiler Manufacturing, 2004(1): 14-17.
- [4] GLARBORG P, JENSON A D, JHONSSON J E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29 (2): 89-113.
- [5] NELSON P F, KELLY M D, WORNAT M J. Conversion of fuel nitrogen in coal volatiles to NO_x precursors under rapid heating conditions [J]. Fuel, 1991, 70(3): 403-409.
- [6] ZHONG B J, ZHANG H S, FU W B. Catalytic effect of KOH on the reaction of NO with char [J]. Combustion and Flame, 2003, 132(3): 364-373.
- [7] ELDABBAGH F, RAMESH A, HAWARI J, et al. Particle-metal interactions during combustion of pulp and paper biomass in a fluidized bed combustor [J]. Combustion and Flame, 2005, 142(3): 249-257.

- [8] HAMALAINEN J P, AHO M J, TUMMAVUORI J L. Formation of nitrogen oxides from Fuel-N through HCN and NH₃: a model-compound study[J]. Fuel, 1994, 73(12):1894-1898.
- [9] WOJTOWICZ M A, PELS J R, MOULIJIN J A. The fate of nitrogen functionalities in coal during pyrolysis and combustion[J]. Fuel, 1995, 74(4):507-516.
- [10] HAYHURST A N, LAWRENCE A D. The amounts of NO_x and N₂O formed in a fluidized bed combustion during the burning of coal volatiles and also of char[J]. Combustion and Flame, 1996,105(3):341-357.
- [11] GULYURTLU I, ESPARTEIRO H, CABRITA I. N₂O formation during fluidized bed combustion of chars[J]. Fuel,1994,73(7):1098-1102.
- [12] LE BRIS T, CADAVID F, CAILLAT S, et al. Coal combustion modelling of large power plant, for NO_x abatement [J]. Fuel, 2007,86(4): 2213-2220.
- [13] MOLINA A, DEEINGS E G, PERSHING D W, et al. Nitric oxide destruction during coal and char oxidation under pulverized-coal combustion conditions [J]. Combustion and Flame, 2004, 136(3): 303-312.
- [14] CHEN J C, CASTAGNOLI C, NIKSA S. Coal devolatilization during rapid transient heating, part 2: secondary pyrolysis[J]. Energy Fuels, 1992, 6(3): 264-271.
- [15] CHYANG C S, WU K T, LIN C S. Emission of nitrogen oxides in a vortexing fluidized bed combustor[J]. Fuel, 2007,86(1/2): 234-243.

(编辑 张 苹)

~~~~~

(上接第 1005 页)

## 参考文献:

- [1] FERRO R, RODRIGUEZ J A, BERTRAND P. Peculiarities of nitrogen dioxide detection with sprayed undoped and indium-doped zinc oxide thin films [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(8): 2225-2230.
- [2] MA Q B, YE Z Z, HE H P, et al. Preparation and characterization of transparent conductive ZnO:Ga films by DC reactive magnetron sputtering [J]. Materials Characterization, 2008, 59(2): 124-128.
- [3] LI L, FANG L, LIAO K J, et al. Seebeck and magnetoresistive effects of Al-doped ZnO thin films[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 287(1):101-104.
- [4] ZHOU Y, KELLY P J, POSTILL A, et al. The characteristics of Al-doped ZnO films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets[C]// International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films N030, April 28-May 2, 2003, San Diego, California. [S.l.]: IEEE, 2003: 33-39.
- [5] YE J D, GU S L, ZHU S M, et al. Fermi-level band filling and band-gap renormalization in Ga-doped ZnO[J]. Applied Physics Letter, 2005, 86(19): 111-113.
- [6] GUPTA R K, GHOSH K, PATEL R, et al. Band gap engineering of ZnO thin films by In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporation[J]. Journal of Crystal Growth, 2008,310(12): 3019-3023.
- [7] REDDY K T R, REDDY T B S, FORBES I, et al. Highly oriented and conducting ZnO:Ga layers grown by chemical spray pyrolysis[C]// European Materials Research Society Spring Meeting, June 5-8, 2001, Strasbourg, France. [S.l.]: IEEE, 2001: 110-113.
- [8] JOSEPH B, MANOJ P K, VAIDYAN V K. Studies on the structural, electrical and pitical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition[J]. Ceramics International, 2006, 32(5): 487-493.
- [9] NATSUME Y, SAKATA H. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating[J]. Thin Solid Films, 2000, 372(1): 30-36.
- [10] LUNA-ARREDONDO E J, MALDONADO A, ASONOZA R, et al. Indium-doped ZnO thin films deposited by the sol-gel technique [J]. Thin Solid Films, 2005, 490(2):132-136.
- [11] KHRANOVAKYY V, GROSSNER U, NILSEN O, et al. Structural and morphological properties of ZnO:Ga thin films [J]. Thin Solid Film, 2006, 515(2): 472-476.
- [12] VAVALE S C, RAVI V, SRINIVAS D, et al. EPR and DRS evidence for NO<sub>2</sub> sensing in Al-doped ZnO [J]. Sensor and Actuators B: Chemical, 2008, 130(2): 668-673.

(编辑 张 苹)