

研究论文

流化床燃烧石油焦 N_2O 排放特性*

沈来宏

(东南大学热能工程研究所, 南京 210096)

铃木善三

(日本资源环境研究所, 筑波 305, 日本)

摘 要 通过在一小型流化床试验台上进行石油焦的燃烧试验, 阐述了 N_2O 和 NO 形成与分解机理, 模拟研究了 N_2O 的排放特性. 采用不同程度脱去挥发分的石油焦颗粒, 研究脱挥发分的程度对 N_2O 形成的影响, 脱挥发分的温度越高, 即脱挥发分的程度越高, 石油焦氮形成 N_2O 的量越少, 这表明石油焦挥发分氮形成 N_2O 量高于相应石油焦炭氮燃烧产生的 N_2O 量. 燃料燃烧过程中, NO 形成比较均匀, 而 N_2O 形成比较复杂, 燃料氮向 NO 的转化率随脱挥发分温度升高而增加, 而向 N_2O 的转化率则有一临界脱挥发分温度点.

关键词 流化床燃烧 石油焦 N_2O 和 NO

中图分类号 TQ 03

引 言

随着石油深加工能力的提高, 重油焦化能力将增加, 而且今后炼进口高硫原油的比例也会迅速增加, 所产含硫石油焦不宜用做电极或炼铝工业使用, 而开发用作锅炉燃料可解决含硫石油焦的出路. 流化床燃烧由于具有高效脱硫、燃烧效率高以及对燃料适应性好等特点, 是燃烧含硫石油焦的首选方式. 尽管流化床燃烧可以有效地降低 NO_x ($NO + NO_2$) 的排放, 遗憾的是, 它是所有燃煤方法中 N_2O 排放量最大的, 流化床燃烧中 N_2O 的排放浓度达 $100 \sim 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$, 而煤粉燃烧中 N_2O 的排放浓度只有不到 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$. 石油焦的含氮量很高(高达 3%), 而一般煤种的含氮量较低(小于 1.5%), 因此, 流化床燃烧石油焦时 N_2O 的排放量将更高. N_2O 是一种大气污染物, 人们已经意识到 N_2O 的危害, 但目前尚没有足够的资料确认其形成机理, 国内外对燃煤流化床中 NO_x 排放作了大量研究, 而对 N_2O 近几年来才开始研究. 因此, 研究 N_2O 形成机理及其排放控制技术是将来流化床技术发展的关键之一.

在典型的流化床燃烧温度范围内 ($800 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$), 氮氧化物的排放几乎全部来自燃料中的氮, 形成 N_2O 的氮主要来自于燃料. 燃料中的氮可分为挥发分氮和焦炭氮, 均相反应和多相反应均可形

成 N_2O , NO 和焦炭氮也可还原成 N_2O . 同时, 床层内各种固体物料也影响 N_2O 形成和分解, N_2O 和 NO 之间又相互影响. 目前国内外只有少数学者对燃煤流化床煤粒脱挥发分及焦炭燃烧对 N_2O 排放特性的影响进行研究^[1,2], 对燃煤流化床内 N_2O 形成的主要途径, 尤其是流化床燃烧石油焦时 N_2O 的排放与控制特性还不清楚.

本文的目的是在小型试验台上研究流化床燃烧石油焦时 N_2O 和 NO 的形成和还原途径, 采用不同程度脱去挥发分的石油焦颗粒, 研究脱挥发分的程度对 N_2O 形成的影响, 探讨 N_2O 和 NO 在流化床内形成的主要途径, 弄清流化床燃烧石油焦时 N_2O 和 NO 的排放与控制特性, 为流化床燃烧石油焦控制大气污染排放提供理论和实验依据.

1 实验装置及方法

流化床燃烧装置由电加热石英反应器构成, 其内径 $\Phi 22 \text{ mm}$, 高 400 mm , 内置烧结而成的多孔石英布风板, 整个实验装置如图 1 所示. 由于本文是针对流化床燃烧石油焦 N_2O 排放特性的化学反应过程及机理展开研究工作, 不涉及流化床内气-固两相流动的研究, 因此在反应器的底部布置一烧结的多孔石英布风板, 反应气体向下流经颗粒床层, 气体和颗粒间的质量交换传递以及化学反应机理均和流化床相同(或相似). 反应气体向下流经床层, 气体流量为 $30 \sim 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (标准状态). 流化气体是氩气(Ar), 内混有 O_2 、 NO 、 N_2O , 可调节其成分含量. 气体反应产物流出反应器后分成两

1999-03-22 收到初稿, 1999-08-02 收到修改稿.

联系人及第一作者: 沈来宏, 男, 35 岁, 博士, 副教授.

* 国家重点基础研究专项经费资助 (G1999022209).

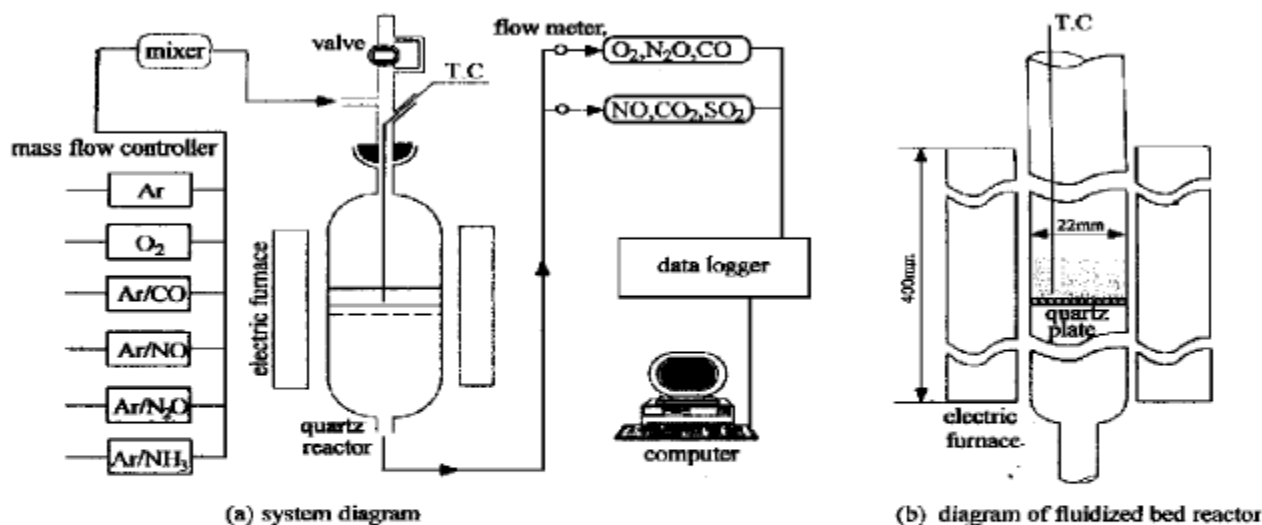


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

Table 1 Properties of fuel

Fuel	C / %	N / %	H / %	Moist. / %	Volat. / %	Fixed C / %	Ash / %
petroleum coke	86.6	2.8	1.70	3.7	5.3	90.4	0.6
petroleum coke char 773 K	87.1	2.8	1.80				
petroleum coke char 873 K	85.8	2.6	1.80				
petroleum coke char 973 K	89.7	2.3	1.40				
petroleum coke char 1073 K	88.8	2.3	0.90				
petroleum coke char 1173 K	92.7	2.1	0.57				
petroleum coke char 1273 K	93.9	1.7	0.27				

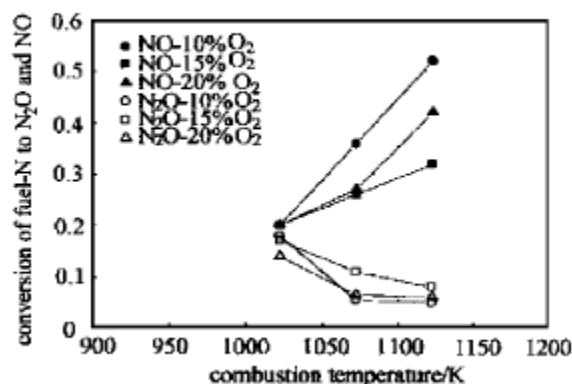
路,一路进入 NO、N₂O、CO₂、CO 和 O₂ 浓度分析仪,其中 NO 浓度采用化学荧光分析仪(chemi-luminescent analyzer)测定,N₂O、CO₂、CO 采用红外频谱分析仪(NDIR)测量,O₂ 由磁性式氧分析仪测量;另一路进入 NH₃ 和 HCN 溶液收集器,用离子计测定 NH₄⁺ 和 CN⁻ 的浓度.整个数据采集为在线测量,采样频率为 1Hz.

实验研究批束石油焦(炭)燃烧时 N₂O 的排放特性,将少许(30~50 mg)的石油焦(炭)放入料锁仓内,通过控制阀加到 10mm 高的惰性石英玻璃珠固定床内,石油焦(炭)颗粒的粒径为 125~250 μm.为了研究石油焦脱挥发分程度对 N₂O 形成的影响,在氩气(Ar)环境、不同温度条件下,以石油焦颗粒脱挥发分 2h 后制得的焦炭为对象进行试验研究.在焦炭制备中,除气氛外,与石油焦颗粒在空气中脱挥发分行为相似,这种焦炭成分可代表石油焦颗粒在燃烧中热解得到的焦炭成分^[3],燃料的元素分析见表 1.

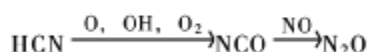
2 结果及讨论

2.1 燃烧温度对 N₂O 形成的影响

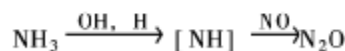
温度是影响 N₂O 和 NO 排放最重要的因素.石油焦氮向 N₂O 和 NO 的转化率与燃烧温度之间的实验数据如图 2 所示,NO 的转化率随燃烧温度升高而增大,N₂O 则反之.这同流化床中 N₂O、

Fig. 2 Conversion of petroleum coke-N to N₂O and NO at different combustion temperature

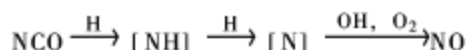
NO 的形成和还原机理密切相关。下面从燃烧温度对燃料氮转换的影响以及 N_2O 、 NO 的形成和还原的化学反应动力学特性加以分析。燃料燃烧时, 燃料中氮将分配至挥发分和焦炭中, 即分为挥发分氮和焦炭氮, 挥发分氮和焦炭氮形成氮氧化物的中间产物均是 HCN 和 NH_3 。Kramlich 等^[4]研究表明, HCN 的均相氧化是 N_2O 形成的主要来源, 而从氨 (NH_3) 生成 N_2O 要比从 HCN 生成的少得多。在 N_2O 均相形成机理中, HCN 是形成 N_2O 作用最大的中间含氮挥发分, 其转换为 N_2O 的途径为



少数 N_2O 由 NH_3 通过如下反应途径产生

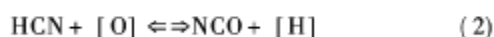
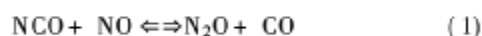


Kilpinen 和 Hupa^[5]研究了温度对 HCN 、 NH_3 转化为 N_2O 的影响, 结果表明, 当温度升高时, 自由基 O 、 OH 、 H 的浓度增加, 导致形成 N_2O 所需的中间产物 NCO 更易与这些自由基反应产生 NO , 该反应途径为



这样使得生成 N_2O 最主要的均相反应的作用减弱。

流化床内燃料燃烧过程中, 同 N_2O 生成与还原有关的最重要的反应是下述 4 个基元反应, 其中对 N_2O 形成贡献最大的 2 个基元反应为



对 N_2O 分解贡献最大的是下面另外 2 个基元反应



另外, 从上述 4 个反应的反应速率常数^[6]也可看出, 随着温度升高, 生成 N_2O 的反应 (1)、(2) 的反应速率减慢, 而 N_2O 的分解反应 (3)、(4) 的反应速率则加快; 此外, 因 H 、 OH 基浓度随温度增加而增加, 也进一步促进了 N_2O 均相分解反应的发生。因此, 随着燃烧温度的升高, 燃料氮转变为 N_2O 的转化率降低, 而 NO 的转化率则升高。

可见, 流化床燃烧 N_2O 主要在 700~900 °C 之间生成, 当温度高于 900 °C 时, N_2O 浓度逐渐减少, 同时 NO 浓度迅速增加。因此, 流化床的排放问题是一个最优化问题, 在对 N_2O 排放问题进行研究的同时, 不可忽视其对综合排放性能的影响, 需要考虑各方面的要求和结果。

2.2 脱挥发分温度对 N_2O 形成的影响

图 3 和图 4 分别为石油焦炭在燃烧过程中 N_2O 和 NO 的浓度曲线。结果表明, 石油焦炭脱挥发分的温度越高, 焦炭氮形成 N_2O 的浓度越低。由此可见, 燃料脱挥发分程度对 N_2O 形成影响非常大, 脱挥发分的温度越高, 亦即脱挥发分的份额越大, 焦炭氮向 N_2O 的转化率越低。因此, 可以推断出挥发分氮形成 N_2O 量高于相应焦炭氮燃烧产生的 N_2O 量。在实际流化床中 N_2O 主要来自挥发分氮, 均相机理比多相机理更为重要。

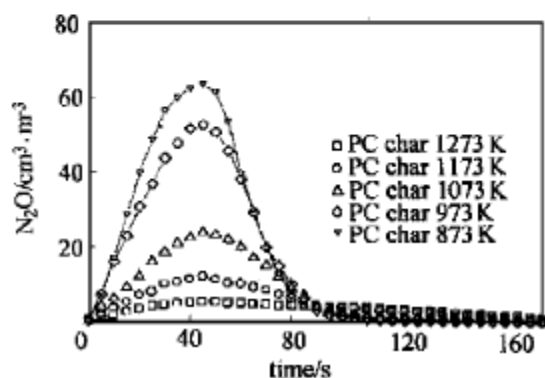


Fig. 3 N_2O concentration during combustion of petroleum coke chars

(fuel: petroleum coke char; combustion temperature: 1073 K; O_2 : 15%)

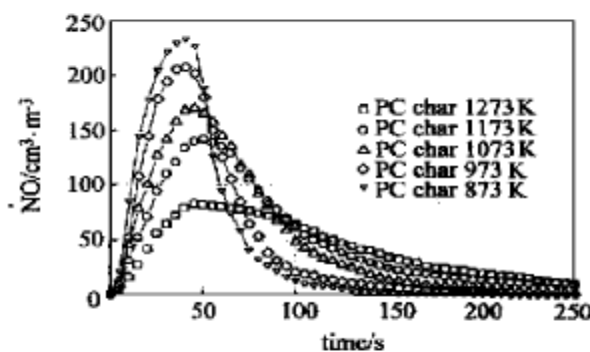


Fig. 4 NO concentration during combustion of petroleum coke chars

(fuel: petroleum coke char; combustion temperature: 1073 K; O_2 : 15%)

如图 4 所示, 石油焦炭脱挥发分的温度越高, 焦炭氮形成 NO 的浓度越低, NO 的生成过程越长, 且焦炭的燃烬时间越长。同 NO 的生成过程浓度曲线相比, 不同温度条件下脱挥发分的焦炭形成 N_2O 的过程时间相同 (约 100 s), 且 N_2O 浓度最大

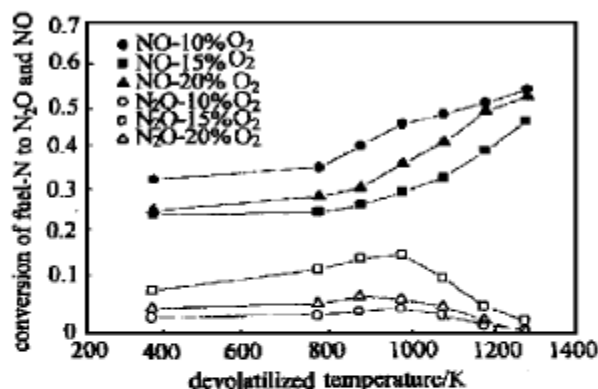


Fig. 5 Conversion of petroleum coke- N to N_2O and NO as a function of devolatilized temperature

值均对应相同的时间(约 42 s)。实验结果表明, N_2O 生成速率要比 NO 快。

石油焦炭氮向 N_2O 和 NO 的转化率与脱挥发分温度之间的关系曲线如图 5 所示。石油焦炭氮向 NO 的转化率随脱挥发分温度升高而增大, 而向 N_2O 的转化率则有一个脱挥发分最大值温度点。此实验结果表明, 燃料的挥发分越少, 燃料氮向 NO 的转化率越高。

2.3 焦炭燃烬率对 N_2O 形成的影响

石油焦(炭)氮向 N_2O 和 NO 的转化率与石油焦(炭)燃烬率之间的关系曲线如图 6 和图 7 所示。在高温条件下脱挥发分的石油焦炭氮向 NO 的转化率和焦炭燃烬率基本成直线关系, NO 转化率随脱挥发分温度升高而增加。这表明在整个燃烧过程中 NO 均匀形成, 可以推断焦炭氮的 NO 生成速率与焦炭燃烧速率成正比, 焦炭颗粒的燃烧对 NO 形成

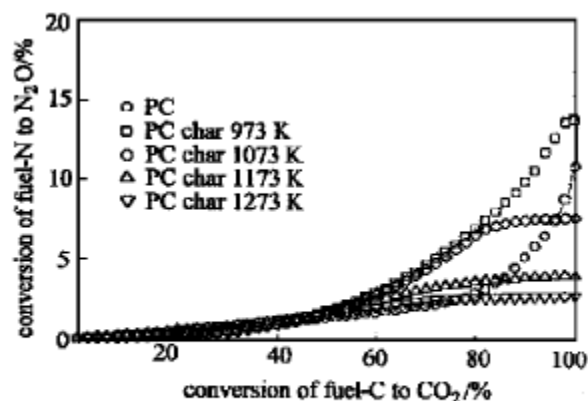


Fig. 6 Correlation of conversion of fuel- N to N_2O with conversion of char- C to CO_2

(fuel: petroleum coke (char); combustion temperature: 1073 K; O_2 : 15%)

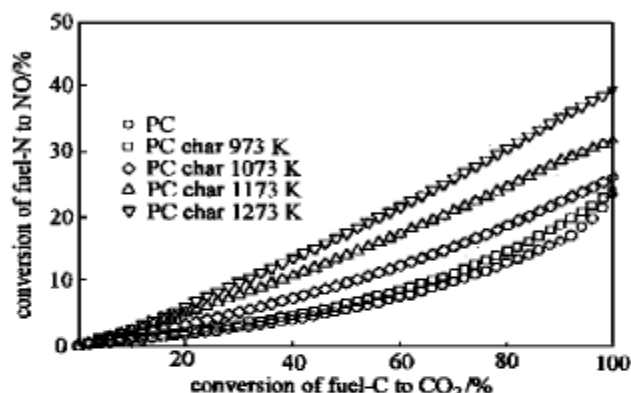


Fig. 7 Correlation of conversion of fuel- N to NO with conversion of char- C to CO_2
(fuel: petroleum coke (char); combustion temperature: 1073 K; O_2 : 15%)

的影响要远大于挥发分的燃烧影响。

N_2O 的转化率则比较复杂, 脱挥发分温度 1073 K 是一分界点, 对于在 1073 K 以上温度脱挥发分后的石油焦炭, N_2O 转化率在焦炭燃烧初期已经饱和; 反之, 在小于 1073 K 温度下脱挥发分的石油焦炭燃烧后期, N_2O 转化率显著增加。这表明, 在焦炭燃烧过程中, N_2O 非均匀形成。此实验结果也同样证实了挥发分氮形成 N_2O 量高于相应焦炭氮产生 N_2O 量的结论。石油焦炭脱挥发分温度小于 1073 K 时, 只是脱去颗粒浅层表面上的挥发分, 随着焦炭燃烧过程逐渐深入, 残留在焦炭内部的挥发分逐渐释放出来, 形成 N_2O 量显著增加; 而温度高于 1073 K 时, 随着脱挥发分温度升高, 颗粒脱挥发分比较彻底, 挥发分氮对焦炭燃烧过程中 N_2O 转化率影响较小, 图 6 正是反映了此趋势。

3 结 论

本文在批束流化床燃烧条件下, 进行石油焦(炭)的燃烧试验, 研究了 N_2O 的形成和分解机理及石油焦脱挥发分程度对 N_2O 、NO 形成的影响, 主要结论如下:

- (1) 燃料氮向 N_2O 的转化率随燃烧温度升高而降低, NO 则相反。
- (2) 流化床内 N_2O 主要来自挥发分氮, 均相机理比多相机理更重要。
- (3) 焦炭氮形成 N_2O 的过程比 NO 快。
- (4) 燃料燃烧过程中, NO 形成比较均匀, 而 N_2O 则比较复杂, 燃料氮向 NO 的转化率随脱挥发

分温度升高而增加, 而向 N_2O 的转化率则有一临界脱挥发分温度点。

(5) 焦炭氮的 NO 生成速率与焦炭的燃烧速率成正比, 且焦炭颗粒的燃烧对 NO 形成影响要远大于挥发分的燃烧影响。

References

- 1 Pels J R, Wojtowicz M A, Moulijn J A. *Fuel*, 1992, 72: 373—397
- 2 Stubington J F, Ken W K, Brendan M, Peeler P K. *Fuel*, 1997, 76: 233—240
- 3 Hayhurst A N, Lawrence A D. *Combustion and Flame*, 1995, 100: 591—604
- 4 Kramlich J C, Cole J A, McCarthy J M, Lanier W M S. *Combustion and Flame*, 1989, 77: 375—389
- 5 Kilpinen P, Hupa M. *Combustion and Flame*, 1991, 85: 94—104
- 6 Miller J A, Bowman C T. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1989, 15: 287—338

N_2O FORMATION AND REDUCTION IN FLUIDIZED BED COMBUSTION OF PETROLEUM COKE

Shen Laihong*

(Thermo-energy Engineering Research Institute,
Southeast University, Nanjing 210096)

Yoshizo Suzuki

(National Institute for Resources and Environment,
Tsukuba 305, Japan)

Abstract N_2O emission from petroleum coke under fluidized bed combustion (FBC) condition is investigated in this paper. Nitrous oxide formation and reduction mechanisms are studied in a bench scale FBC. In order to investigate the effect of the partial devolatilization on N_2O and NO emissions, the petroleum coke char prepared at various devolatilization temperatures is burnt. N_2O emission is strongly dependent on the devolatilization temperature. The petroleum coke char devolatilized at a higher temperature shows the lower N_2O formation. The fuel-N conversion ratio to N_2O is increasing with an increase in burning temperature, while the one to NO is decreasing. The results show that there is an optimum range of devolatilizing temperature that gives a maximum conversion to N_2O , and nitrogenous species in the char during burning are largely converted to N_2O . The contribution of volatile to N_2O is larger than that of char.

Keywords fluidized bed combustion, petroleum coke, N_2O and NO

* To whom correspondence should be addressed.