

两段式沉降炉内生物质与煤掺烧的 NO_x 生成规律

侯 岩, 杨富鑫, 谭厚章, 熊小鹤, 陈发林

(西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 生物质与煤耦合利用是燃煤机组降碳技术之一。生物质掺烧位置对耦合利用过程 NO_x 的排放有着重要的影响。因此, 为了探究掺烧位置和温度对生物质与煤耦合时 NO_x 排放的影响, 利用两段式沉降炉, 分别对生物质从主燃区预混掺烧和燃尽区分级掺烧时 NO_x 生成规律进行研究, 并分析生物质从燃尽区分级掺烧时燃料 N 的迁移特性。结果表明: 生物质从主燃区和燃尽区掺烧, NO_x 排放行为存在显著差异。主燃区预混掺烧时, 随掺烧比例从 0 增加到 40%, 任意温度的 NO_x 排放呈现出降低趋势; 且随着燃尽风比例增加, 在燃尽风比例为 0.33 时, NO_x 排放最低。燃尽区分级掺烧时, 在燃尽温度为 1 000 °C 时, 随掺烧比例从 0 增加到 40%, NO_x 排放持续降低; 而在燃尽温度为 1 200、1 400 °C 时, NO_x 排放在 10% 掺烧比例时最低。燃尽区分级掺烧时, 燃料 N 向中间产物 HCN 和 NH₃ 的转化存在显著差异。任意燃尽温度下, 燃尽区掺烧时的燃料 N 向 HCN 的转化率随掺烧比例增加始终增加; 而燃料 N 向 NH₃ 的转化在燃尽温度为 1 000 °C 时随掺烧比例增加而增加; 在燃尽温度为 1 200、1 400 °C 时, 10% 掺烧比例下 NH₃ 的转化率最高。燃尽区分级掺烧模式下, 在主燃 1 200 °C、燃尽 1 400 °C 时, 燃尽区掺烧的燃料 N 有 94% 左右转化为了 N₂ 和灰分 N, 大约 5% 转化为了 NO_x, 而只有不到 1% 的燃料 N 转化为了 HCN 和 NH₃。生物质与煤掺烧相比于纯煤燃烧可以降低燃料 N 向 NO_x 的转化, 但随着掺烧比例的增加, 燃料 N 向 NO_x 和灰分 N 的转化率增加, 向 N₂ 的转化率降低。

关键词: 生物质掺烧; 煤; 两段式沉降炉; NO_x 排放; 燃料氮迁移

中图分类号: TK11 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2025)02-1307-10

NO_x formation of biomass co-firing with coal in two-stage drop-tube furnace

HOU Yan, YANG Fuxin, TAN Houzhang, XIONG Xiaohe, CHEN Falin

(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

Abstract: The co-firing of biomass with coal is one of the technologies to reduce the carbon emission from the coal-fired power plant. The position of biomass co-firing has a significant impact on NO_x emission during the co-firing process. Therefore, in order to study the effect of the biomass co-firing position and the temperature on the NO_x emission, a two-stage drop-tube furnace was used to study the NO_x emission of biomass co-firing with coal from the primary combustion zone and the burnout zone as well as the migration of fuel N. The results show that NO_x emission behaviors are significantly different when biomass is mixed from the primary combustion zone and the burnout zone. When biomass is mixed from the primary combustion zone, NO_x emission at studied temperature shows a decreasing trend with the increase of the biomass co-firing ratio from 0 to 40%; with the increase of the over-fire air ratio, the lowest NO_x emission occurs when the

收稿日期: 2024-02-03 策划编辑: 张晓宁 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0134

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFC1910000)

通讯作者: 杨富鑫(1985—), 男, 广东茂名人, 副教授, 博士。E-mail: fxyang@xjtu.edu.cn

引用格式: 侯岩, 杨富鑫, 谭厚章, 等. 两段式沉降炉内生物质与煤掺烧的 NO_x 生成规律[J]. 煤炭学报, 2025, 50(2): 1307-1316.

HOU Yan, YANG Fuxin, TAN Houzhang, et al. NO_x formation of biomass co-firing with coal in two-stage drop-tube furnace[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(2): 1307-1316.



移动阅读

ratio is 0.33. When biomass is mixed from the burnout zone, the NO_x emission decreases continuously with the increase of the biomass co-firing ratio from 0 to 40% at the burnout temperature of 1 000 °C. At the burnout temperatures of 1 200 and 1 400 °C, the NO_x emission is lowest when the biomass co-firing ratio is 10%. There is a significant difference in the conversion of fuel N to intermediate products of HCN and NH_3 during biomass co-firing in the burnout zone. At the studied burnout temperature, when biomass is mixed in the burnout zone, the conversion rate of fuel N to HCN always increases with the increase of biomass co-firing ratio. The conversion of fuel N to NH_3 increases with the increase of biomass co-firing ratio at the burnout temperature of 1 000 °C; when the burnout temperatures is 1 200 and 1 400 °C, the conversion rate of NH_3 is the highest at biomass co-firing ratio of 10%. When the primary zone temperature is 1 200 °C and the burnout temperature is 1 400 °C, about 94% of the fuel N is converted to N_2 and ash N, about 5% is converted to NO_x , and less than 1% is converted to HCN and NH_3 . The co-firing of biomass can reduce the conversion of fuel N to NO_x compared to pure coal combustion. However, as the biomass co-firing ratio increases, the conversion rate of fuel N to NO_x and ash N increases, and the conversion rate of fuel N to N_2 decreases.

Key words: biomass co-firing; coal; two-stage drop-tube furnace; NO_x emission; fuel-N migration

0 引言

自工业革命以来,能源都是国家实现快速发展的重要影响因素,但经济的高速发展通常以生态环境作为代价,尤其是温室气体过度排放引起的气候变化问题,已严重影响人类的可持续发展^[1]。相比于工业革命前,2021年的大气 CO_2 体积分数增加近 50%^[2],而随着我国城市化进程的不断推进,我国已成为世界上最大的碳排放国之一^[3-5];截至 2021 年,我国的 CO_2 排放量已超过百亿吨,其中,火电作为我国最大的碳排放来源,其 2021 年的碳排放量占总碳排放量的 47%^[6],可见实现燃煤机组降碳发展势在必行。生物质作为一种零碳排放的可再生能源^[7-8],利用其零碳燃料的特性,在常规燃煤机组中耦合部分生物质发电是一种经验证可行的降碳技术^[2,9]。

大量研究表明,生物质与煤直接耦合掺烧不仅可以降低碳排放,而且对烟气中的 NO_x 减排也存在有积极的作用。YANG 等^[10]将管式炉试验和模拟相结合探究了生物质和煤耦合燃烧过程中的 NO 排放行为,发现在生物质质量掺烧比为 50% 时,NO 减排程度最大。WU 等^[11]在 50 MW 的循环流化床锅炉中研究无烟煤与玉米秸秆耦合燃烧过程中的 NO_x 排放,发现烟气中的 NO_x 体积分数和燃料氮转化率随着生物质质量分数的增加而增加。杨洛激^[12]利用滴管炉探究生物质掺烧比例与不同煤样对 NO_x 排放的影响;结果发现,掺烧比例越大,烟煤和无烟煤掺烧的 NO_x 下降幅度越大。魏刚等^[13]在一维沉降炉中研究掺烧比例与空气分级对生物质与煤混烧 NO 排放的影响;结果表明,掺烧比例提高可以降低 NO 排放,但掺烧比例增加到 40% 以后对 NO 的减排影响很小,而分级风量达到 20% 时,空气分级对 NO 减排的影响较小。

相关研究主要采用管式炉或滴管炉进行试验,与实际煤粉炉中生物质和煤掺烧有较大差异。同时,有部分研究通过中试、现场试验或模拟来探究生物质与煤耦合掺烧过程的 NO_x 排放。课题组在 660 MW 燃煤机组锅炉开展生物质掺烧试验,发现从锅炉顶层燃烧器掺烧生物质时,在生物质低掺烧比例(20% 以下)下,炉内燃烧稳定,且降低了 NO_x 排放^[14]。倪刚等^[15]利用 50 kW 热态一维炉探究生物质掺烧位置对 NO 排放及飞灰可燃物的影响;结果发现,生物质热量掺烧比 6%,从还原区送入生物质 NO 排放下降幅度最大。TU 等^[16]通过数值模拟研究生物质掺烧位置对 330 MW 锅炉 NO_x 生成特性的影响,发现生物质从最高层掺烧,生物质中的挥发性 N 大部分以 NH_3 的形式存在,并充当 NO 的还原剂,降低 NO 的排放;而生物质从最底层掺烧时,生物质中的挥发性 N 大部分直接转化为 NO,增加了 NO 的排放。

在上述研究中,关于煤粉炉中生物质耦合位置与不同燃烧温度对 NO_x 排放的研究较少,且相关的中试试验或现场试验由于设备或系统限制大多在低生物质掺烧比例(20% 以下)下进行,较高生物质掺混比例存在空白。而掺烧比例对生物质与煤的耦合具有非常重要的意义。

因此,笔者利用课题组的两段式沉降炉,深入研究生物质与煤耦合掺烧对氮氧化物生成规律的影响。生物质从上段沉降炉掺入和下段沉降炉掺入可以分别模拟工业中生物质从主燃区和燃尽区掺入的情况^[17-18]。同时,目前大多利用两段炉进行富氧、预热、空气分级相关研究^[19-21],尚未利用两段式沉降炉研究生物质耦合位置对氮氧化物生成规律影响的相关报道。为了研究生物质与煤耦合掺烧时氮氧化物的排放规律,笔者考虑了主燃区温度、燃尽区温度、掺烧比

例、掺烧位置、燃尽风比例等对两段式沉降炉中氮氧化物排放规律的影响，并对生物质从燃尽区耦合时燃料N迁移特性进行分析，为燃煤机组煤与生物质低氮掺烧提供理论指导。

1 试验材料和系统

1.1 试验材料

试验选取烟煤和沙柳生物质作为燃料，所用燃料经过破碎机破碎并筛选后，烟煤粒径小于150 μm，沙柳生物质粒径小于75 μm。所用燃料的工业分析和元素分析见表1。试验进行前，将烟煤和沙柳生物质在105 °C的干燥箱中干燥2 h。

表1 燃料的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of fuels

燃料	工业分析/%				元素分析/%			
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C	H	N	S
烟煤	11.40	8.80	28.00	51.80	68.27	4.57	1.91	0.76
沙柳	8.40	3.28	71.30	17.02	46.31	6.98	1.65	0.31
								24.49
								44.75

1.2 试验系统

两段式沉降炉试验系统由电加热系统、给料系统、供气系统、冷却水循环系统和取样分析系统组成。试验台主体由上下两段沉降炉串联组成，两段炉体均由内径50 mm、壁厚5 mm、长1 200 mm的刚玉圆管制成，中间通过法兰连接并用耐高温的石墨盘根进行密封，间距110 mm，法兰连接处开设有进气孔和抽气取样孔，如图1所示。系统升温由电控制柜程序升温，

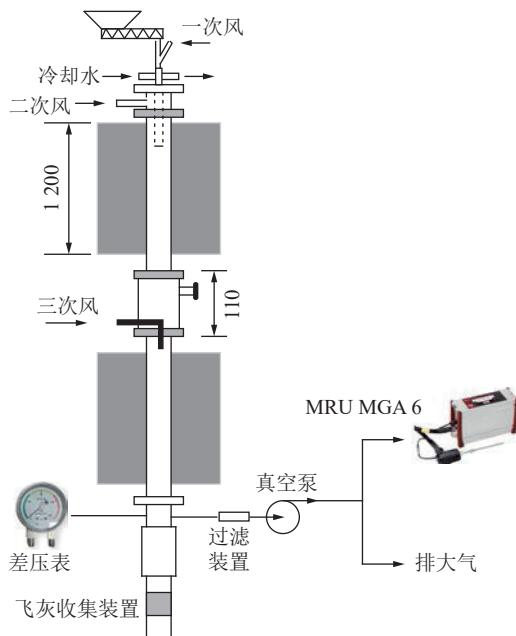


图1 两段式沉降炉试验系统

Fig.1 A two-stage drop-tube furnace system

加热棒选取为硅钴棒，系统设计的最高温度为1 500 °C，系统升温严格按照800 °C以下升温速率不超过10 °C/min，800 °C以上升温速率不超过5 °C/min进行。

两段式沉降炉将炉体分为主燃区和燃尽区。生物质从主燃区预混掺烧时，混合燃料从主燃区上端通过螺旋给料机加入，给料速率为0.4±0.03 g/min，每个工况给料时间控制在10~15 min。一次风通入30~50 mL/min的氩气作为载气，携带混合燃料顺利下落，二次风和燃尽风均通入空气，其中燃尽风通过中间法兰连接处的进气孔加入（图1中，燃尽风标识处）。生物质从燃尽区分级掺烧时，煤粉从主燃区上端通过螺旋给料机加入，而生物质粉从中间法兰连接处的进气孔通过气动给粉机加入。一次风、二次风同预混掺烧模式相同，燃尽风作为燃料携带风随同生物质粉从中间法兰连接处的进气孔加入。其中，气动给粉机的生物质给粉速率如图2所示。

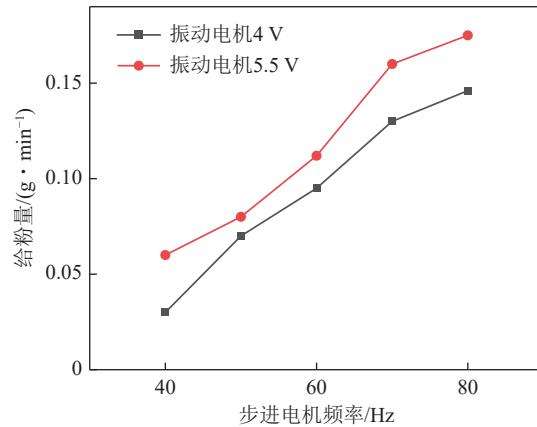


图2 生物质给粉速率

Fig.2 Feeding rate of biomass powder

燃料进入炉膛燃烧后，产生的飞灰经过下段沉降炉（燃尽区）出口处的冷却水冷却后，由底部设置的飞灰收集装置进行收集。排烟管道上设置有差压表和烟气取样口，系统运行时，通过控制真空泵抽取的烟气流量控制系统真空度在-50~-150 Pa，以保证燃料能够正常下落。冷却后的烟气经过滤装置过滤后通过真空泵接三通，一通接烟气分析仪（试验过程中用MRU和Gas-met）对烟气成分分析，一通直接排入到外界大气，NO_x最终结果均折算到体积分数为6% O₂时。NH₃和HCN体积分数是通过Gas-met烟气分析仪测量得到的，Gas-met烟气分析仪测量精度为±0.1%。每个试验工况重复三次，取3次的平均值作为试验结果。

1.3 试验方法

为了探究燃料氮的转化路径，考虑到试验过程中温度均在1 000 °C以上，向焦油的转化可以忽略，并

假设燃烧过程中无灰分损失,根据灰分守恒计算燃料氮转化率,燃料氮向含氮物质的转化率公式如下:

$$\eta(\text{NO}_x) = \frac{[\text{NO}_x] \times Q_t \times M_N}{10^4 \times V_M \times m \times [w(\text{N}_{\text{ad},C}) \times (1-\omega) + \omega \times w(\text{N}_{\text{ad},B})]}$$

$$\eta(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_3] \times Q_t \times M_N}{10^4 \times V_M \times m \times [w(\text{N}_{\text{ad},C}) \times (1-\omega) + \omega \times w(\text{N}_{\text{ad},B})]}$$

$$\eta(\text{HCN}) = \frac{[\text{HCN}] \times Q_t \times M_N}{10^4 \times V_M \times m \times [w(\text{N}_{\text{ad},C}) \times (1-\omega) + \omega \times w(\text{N}_{\text{ad},B})]}$$

$$\eta(\text{Ash}-N) = \frac{w(\text{N}_{\text{ad},A}) \times [(1-\omega) \times \text{Ash}_{\text{ad},C} + \omega \times \text{Ash}_{\text{ad},B}]}{\text{Ash}_{\text{ad},A} \times [(1-\omega) \times w(\text{N}_{\text{ad},C}) + \omega \times w(\text{N}_{\text{ad},B})]}$$

$$\eta(\text{N}_2) = 1 - \eta(\text{NO}_x) - \eta(\text{NH}_3) - \eta(\text{HCN}) - \eta(\text{Ash}-N)$$

$$U = \frac{w(\text{C}_{\text{ad},A}) \times [(1-\omega) \times \text{Ash}_{\text{ad},C} + \omega \times \text{Ash}_{\text{ad},B}]}{\text{Ash}_{\text{ad},A}}$$

式中, $\eta(\text{NO}_x)$, $\eta(\text{NH}_3)$, $\eta(\text{HCN})$, $\eta(\text{Ash}-N)$, $\eta(\text{N}_2)$ 分别为燃料氮向 NO_x 、 NH_3 、 HCN 、灰分 N 和 N_2 的转化率; $[\text{NO}_x]$ 、 $[\text{NH}_3]$ 、 $[\text{HCN}]$ 是炉膛出口处烟气中 NO_x 、 NH_3 、 HCN 的平均体积分数, 10^{-6} ; Q_t 为标准状态下抽取的烟气的总流量, L/min ; M_N 为氮原子的分子质量, g/mol ; V_M 为标况下气体的摩尔体积, L/mol ; m 为总燃料的给粉速率, g/min ; ω 为生物质的质量分数, %; $w(\text{N}_{\text{ad},C})$ 、 $w(\text{N}_{\text{ad},B})$ 、 $w(\text{N}_{\text{ad},A})$ 分别为煤、生物质和燃烧得到的灰样干燥后的 N 元素含量, %; $w(\text{C}_{\text{ad},A})$ 为燃烧得到的灰样干燥后的 C 元素含量, %; $\text{Ash}_{\text{ad},C}$ 、 $\text{Ash}_{\text{ad},B}$ 、 $\text{Ash}_{\text{ad},A}$ 分别为煤、生物质和燃烧得到的灰样的灰分含量, %; U 为飞灰含碳量, %。

1.4 试验曲线波动

试验过程中,影响试验曲线波动的因素很多,如给粉量、风量、负压等都会影响试验结果,特别是在生物质从燃尽区耦合时,分别用到螺旋给粉机和气动给粉机送煤粉和生物质粉,2个给粉机送粉的不稳定和不协调会在测量曲线上呈现明显的波动。如图3是

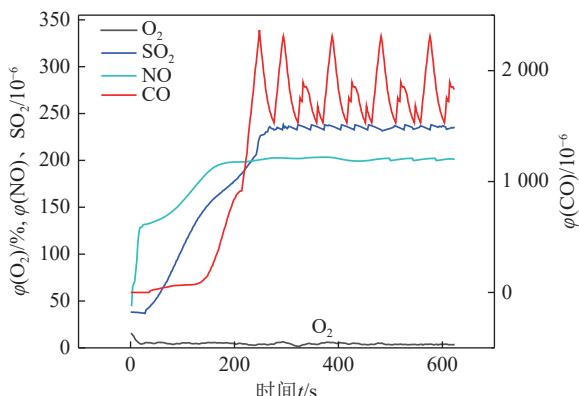


图3 O_2 、 CO 、 SO_2 、 NO 体积分数随时间的变化

Fig.3 Concentration changes of O_2 , CO , SO_2 , NO with time

生物质从主燃区预混掺烧,主燃区温度为 1200°C ,燃尽区温度为 1000°C ,过量空气系数为 1.2,掺烧比例为 10% 时, O_2 、 CO 、 SO_2 、 NO 体积分数随时间变化的曲线图。

由图3可知,预混掺烧模式下的 CO 、 SO_2 、 NO 在给粉 4~5 min 趋于稳定,但仍有波动,存在偏差,因此,试验最终 NO_x 体积分数通过烟气分析仪记录的数据积分求平均值得到。

2 结果与讨论

2.1 预混掺烧模式下, 温度和掺烧比例对 NO_x 排放的影响

为探究生物质从主燃区与煤预混掺烧时 NO_x 的排放规律,选取过量空气系数为 1.2,燃尽区温度保持为 1000°C ,探究主燃区温度和生物质掺烧比例(质量比,下同)对 NO_x 排放的影响。如图4为主燃区温度下 NO_x 体积分数随掺烧比例变化的曲线。

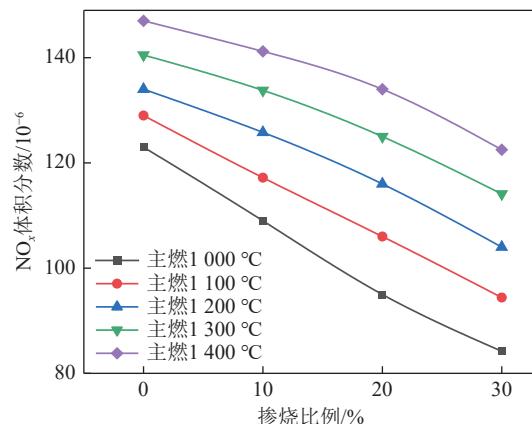


图4 预混掺烧时, 主燃温度和掺烧比例对 NO_x 的影响

Fig.4 Effect of primary zone temperature and co-firing ratio on NO_x under premixed mode

由图4可知,随生物质掺烧比例的增加, NO_x 排放体积分数持续降低,这是因为生物质的氮元素质量分数为 1.65% 比煤的 1.91% 略低,随着生物质掺烧比例增加,混合燃料整体氮元素质量分数降低。此外,随着主燃区温度的升高, NO_x 体积分数随掺烧比例变化曲线斜率逐渐变小,即掺烧比例对 NO_x 的影响逐渐减弱,这是因为生物质的挥发分较高,为煤的 2~3 倍;挥发性 N 会随挥发分大量析出,随着掺烧比例的增加,挥发性 N 逐渐增加,产生大量 NH_3 和 HCN 等中间产物,而 NO_x 最终的排放取决于 NO_x 的生成和还原反应竞争强度^[22]。根据 Arrhenius 定律,反应速率常数与温度呈现指数关系,主燃区温度升高使得 NO_x 还原和生成反应都相应提高,但燃料 N 向 NO_x 的转化反应随温度升高而增强的程度要远大于 NO_x 的还原反

应,此现象在 YANG 等^[10]研究中也有阐述。

为了考察燃尽区温度对预混掺烧 NO_x 排放的影响,选取主燃区温度 1 000~1 400 ℃,燃尽区温度 1 000、1 200、1 400 ℃,得到 NO_x 体积分数随温度和掺烧比例变化的曲线,如图 5 所示。

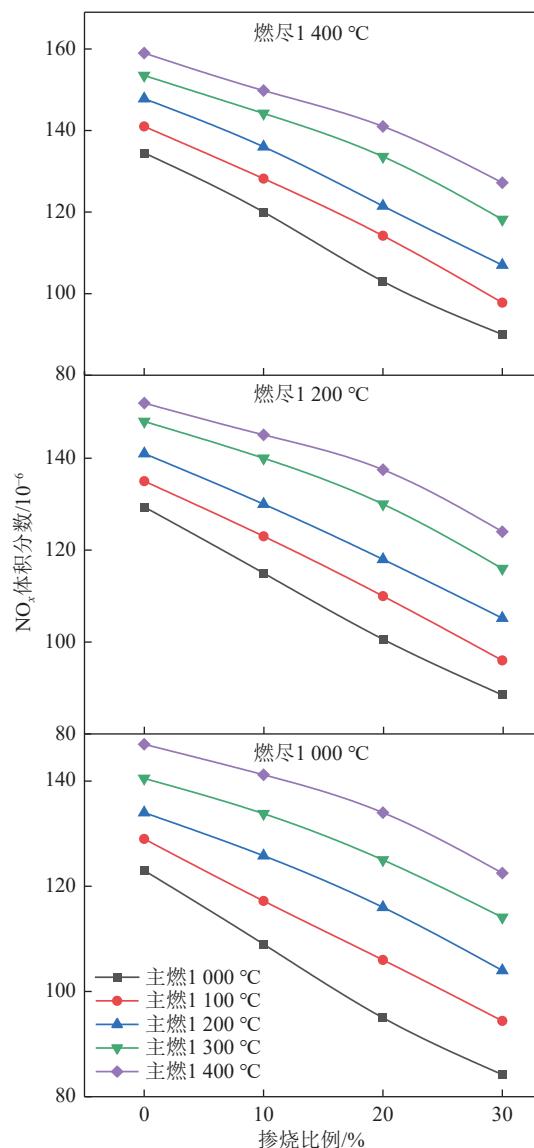


图 5 预混掺烧时, 温度和掺烧比例对 NO_x 的影响

Fig.5 Effect of temperature and co-firing ratio on NO_x under premixed mode

由图 5 可见,燃尽区温度从 1 000 ℃ 变化到 1 200、1 400 ℃ 时,NO_x 排放体积分数有所上升,但相较于改变主燃区温度,上升幅度不明显,且随着掺烧比例的提高,燃尽区温度对 NO_x 排放的影响逐渐减弱。孙浩家等^[23]的研究中也有类似现象,由于燃料从主燃区预混掺烧,产生的烟气在到达燃尽区炉膛时,烟气中的 NO_x、N₂ 等含氮气体已达到较为稳定的平衡态,燃尽区温度此时对主燃区未燃尽焦炭中的焦炭 N 向

NO_x 的转化有较大影响,但随着生物质掺烧比例的提高,由于生物质的高挥发分,大量燃料 N 通过挥发分 N 释放出来,燃料中焦炭 N 质量分数降低,导致燃尽区温度对 NO_x 生成影响减弱。

由图 5 可见,预混模式下掺烧生物质能够降低 NO_x 排放,主燃区温度升高会降低掺烧生物质对 NO_x 的排放,即主燃区温度变化对耦合过程影响更大,且 NO_x 排放体积分数对主燃区温度变化比燃尽区温度变化更为敏感。

2.2 预混掺烧模式下,燃尽风比例对 NO_x 排放的影响

为了考察预混掺烧模式下,燃尽风比例(燃尽风比例)对 NO_x 排放的影响规律,选取过量空气系数为 1.2,燃尽区温度为 1 000 ℃,主燃区温度为 1 000、1 200、1 400 ℃,得到 NO_x 体积分数随燃尽风比例和掺烧比例变化时的曲线,如图 6 所示。由图 6 可见,燃尽风比例对 NO_x 的生成影响较大,在主燃温度工况下,随着燃尽风比例从 0 变化到 0.66,NO_x 排放体积

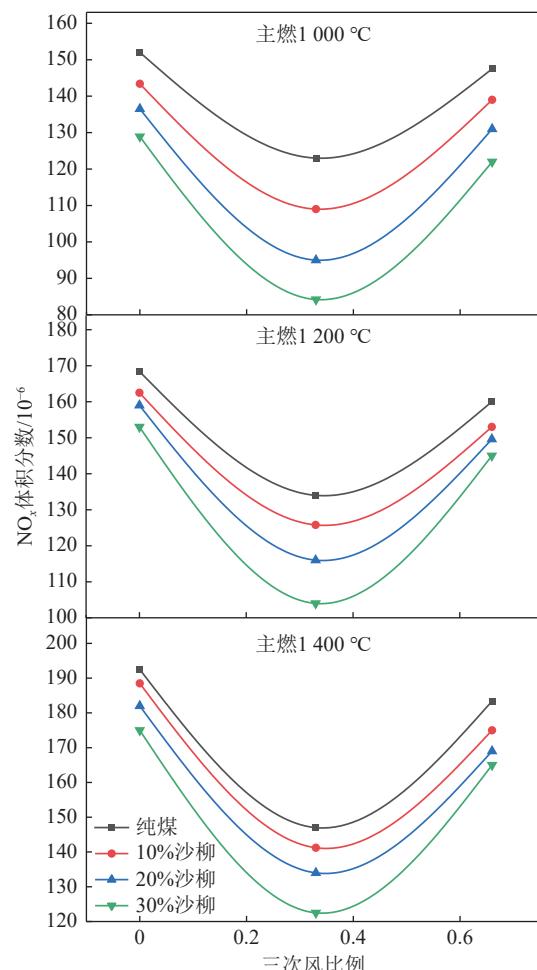


图 6 预混掺烧时,掺烧比例和燃尽风比例对 NO_x 的影响

Fig.6 Effect of co-firing ratio and over-fire air ratio on NO_x under premixed mode

分数呈现先降低后增高的趋势,即存在最佳燃尽风比例。这是因为,燃尽风比例从0提高到0.33,主燃区过量空气系数从1.2变为0.8,此时主燃区燃料偏多,而氧气量不足,伴随着燃料析出大量还原性气体,主燃区呈现还原性气氛,生物质和煤粉受热分解生成HCN、NH₃、CO等还原性气体与NO_x发生均相还原反应,除此之外,生物质还会生成CH₄和H₂还原生成的NO_x。由图6可见,当生物质掺烧比例增加时,还原效果更强烈,这主要得益于生物质的高挥发分。随着燃尽风比例从0.33提高到0.66,主燃区二次风量过低,导致燃烧进程推迟,燃尽区产生更多的NO_x,此时NO_x排放反而随着燃尽风比例提高会有所上升。

此外,由图6中可见,随着主燃区温度提高到1200、1400℃,掺烧比例曲线更加紧凑,相比于主燃1000℃,曲线均呈现出向30%生物质掺烧比例靠近的趋势。在无空气分级时,主燃区呈现氧化性气氛,温度会加剧NO_x的生成,而当燃尽风比例为0.33时,主燃区呈现还原性气氛,而还原性气氛下,高温会有利于降低NO_x生成^[17,24]。虽然本研究高温情况下并未出现NO_x降低的情况,但高温也使得NO_x的增幅明显降低,由图6可见,纯煤燃烧时,燃尽风比例为0,即无空气分级时,主燃区温度从1000℃升高到1400℃,NO_x体积分数迅速从 152×10^{-6} 升高到 192.5×10^{-6} ,而有空气分级的情况下,主燃区温度1000℃升高到1400℃,NO_x体积分数从 123×10^{-6} 升高到 147×10^{-6} ,增幅明显降低。

为了明晰燃尽区温度变化时,燃尽风比例对NO_x排放的影响,选取生物质掺烧比例为20%,燃尽区温度变化时,得到NO_x体积分数随着燃尽风比例变化的曲线,如图7所示。

由图7可见,在燃尽风比例为0,即无空气分级时,任意主燃区温度下,燃尽区温度变化对NO_x生成影响较小;在主燃区温度为1000℃,无空气分级时,燃尽区温度从1000℃升高到1400℃,NO_x体积分数从 136.5×10^{-6} 升高到 141×10^{-6} 。此时,相比于燃尽区温度,NO_x生成对主燃区温度更敏感:在燃尽区温度为1000℃,无空气分级时,主燃区温度从1000℃升高到1400℃,NO_x体积分数从 136.5×10^{-6} 迅速升高到 182×10^{-6} ,增幅较大。而随着燃尽风比例逐渐提高,燃尽区温度对NO_x生成的影响逐渐变大,在主燃区为1000℃,燃尽风比例为0.66时,燃尽区温度从1000℃提高到1400℃,NO_x体积分数从 131×10^{-6} 提高到 155×10^{-6} ,但主燃区温度相比于燃尽区温度依然对NO_x生成占据主导作用。

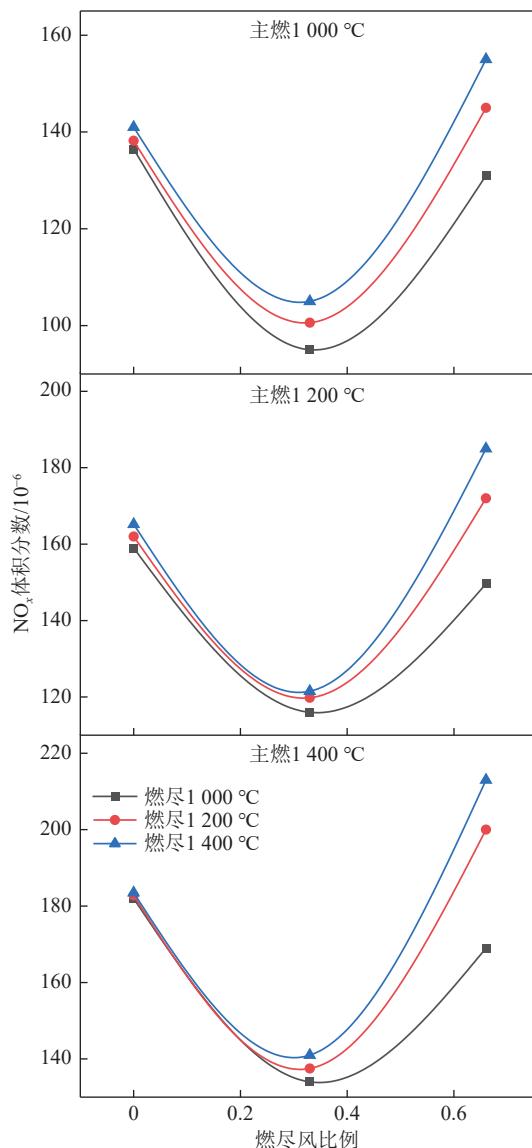


图7 预混掺烧时,燃尽温度和燃尽风比例对NO_x的影响

Fig.7 Effect of burnout zone temperature and over-fire air ratio on NO_x under premixed mode

2.3 分级掺烧模式下,温度和掺烧比例对NO_x排放的影响

为了探究生物质从燃尽区掺烧时,NO_x排放的规律,选取过量空气系数为1.2,生物质送风量(燃尽风量)比例为0.33,探究温度和生物质掺烧比例变化对NO_x排放的影响,如图8所示。由图8可见,生物质从燃尽区掺烧在不同燃尽温度下,随着掺烧比例的增加,NO_x排放曲线却呈现出不同的趋势:燃尽温度为1000℃时,随着生物质掺烧比例从0增加到40%,不同主燃温度下,NO_x体积分数均呈现持续降低趋势;燃尽温度为1200℃时,随着生物质掺烧比例的增加,NO_x排放在0~10%降低,在10%~20%时NO_x体积分数变化较小,而20%~40%时NO_x体积分数逐渐增加;燃尽温度为1400℃,随着掺烧比例增加,NO_x体

积分数在 10% 掺烧比例时明显最低。

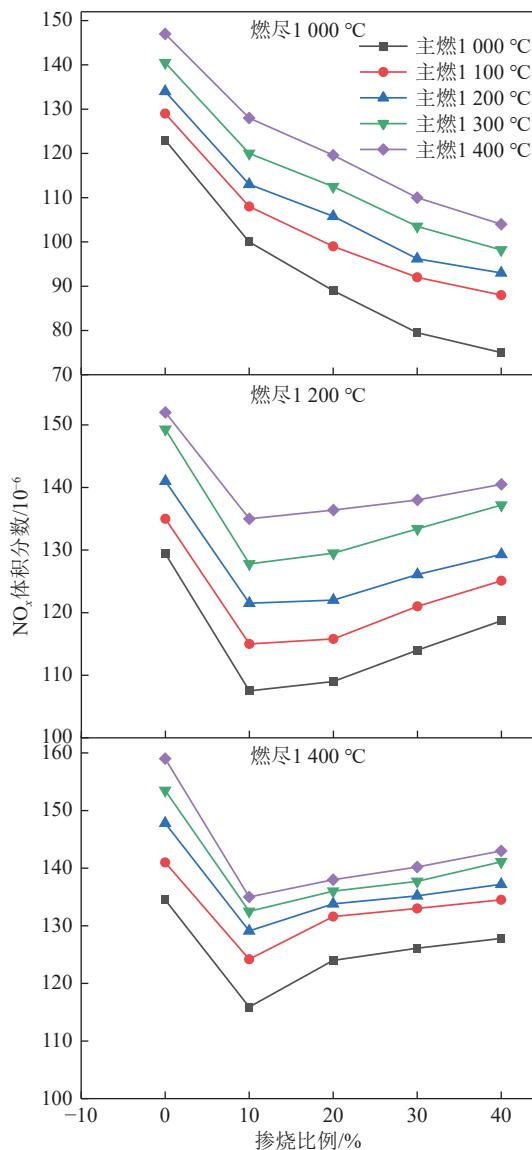


图 8 分级掺烧时, 温度和掺烧比例 NO_x 的影响

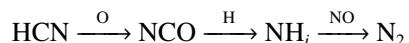
Fig.8 Effect of temperature and co-firing ratio on NO_x under staged mode

与图 5 燃尽温度对预混掺烧模式 NO_x 排放作对比, 可见预混燃烧模式下, 并未呈现出与燃尽分级燃烧时类似的现象: 预混掺烧模式下, 燃尽温度为 1 200、1 400 °C 时, 随着掺烧比例的变化, NO_x 排放体积分数持续下降。据文献[25-26], 温度 1 000 °C 以上, 煤热解生成的含 N 气体主要为 HCN; 生物质由于含有大量的蛋白质氮和氨基氮, NO_x 前驱物主要以 NH₃ 形式存在。而 NH₃ 对 NO_x 的还原强度要高于 HCN, 因此在低燃尽温度 1 000 °C 时, 随着生物质掺烧比例的增加, 尽管主燃区逐渐从还原性气氛变为氧化性气氛(随着生物质掺烧比例增加, 主燃区煤的供给量减少, 而主燃区所给二次风量不变), 导致主燃区煤生成的

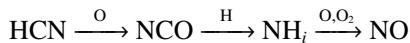
NO_x 逐渐增加, 但由于燃尽区生物质产生更多的 NH₃, NH₃ 对 NO_x 的还原反应较为强烈, 使得最终 NO_x 排放体积分数降低。



升高温度对生物质和煤等固体燃料 HCN 的生成有促进作用, 但同时会抑制 NH₃ 的生成[25-26]。因此, 在燃尽温度 1 200、1 400 °C 时, 燃尽区产生的 HCN 增加, NH₃ 体积分数降低, 相比于低温时 NH₃ 对 NO_x 的强还原反应, HCN 对主燃区生成 NO_x 的还原反应较弱:



由于生物质的最大掺烧比例为 40%, 而燃尽风比例为 0.33 保持不变, 试验过程中, 燃尽风量在 0.9~1 L/min, 对生物质而言, 燃尽区始终保持为氧化性气氛, 而 HCN 在还原 NO_x 的过程中生成的 NH_i 可以进一步在氧化性气氛中生成 NO_x:



这些复杂的 NO_x 生成和还原反应最终导致 NO_x 排放存在 10% 的最佳掺烧比例。

此外, 生物质从燃尽区掺烧, 由于燃尽风比例为 0.33 保持不变, 对于生物质而言, 燃尽区呈现出强氧化性气氛, 升高燃尽区温度, 会极大地促进生物质本身 NO_x 的生成反应; 相比于煤从上段炉掺烧大概有 5.3 s 的停留时间, 生物质从燃尽区掺烧, 停留时间为 2.3 s 左右, 导致生物质产生的 NH₃ 和 HCN 等还原性物质没有足够的时间与煤生成的 NO_x 进行反应, 这也可能导致了相同条件下, 分级掺烧模式和预混掺烧模式曲线走势的不同。由图 8 可见, 燃尽区掺烧生物质的 NO_x 排放体积分数, 始终小于纯煤燃烧, 可见燃尽区掺烧生物质是可以实现 NO_x 减排。原因在于两方面, 一方面煤的 N 质量分数要高于生物质, 掺烧生物质会降低燃料整体的 N 质量分数, 另一方面生物质的挥发分是煤的 2~3 倍, 掺烧生物质会使得挥发分在燃尽区大量析出产生还原性气氛还原生成的 NO_x。

2.4 分级掺烧模式下, 温度和掺烧比例对燃料 N 迁移的影响

燃料型 NO_x 的生成来源于燃料中的含氮物质, 也被称作燃料 N。燃料型 NO_x 在煤粉炉中大约占全部 NO_x 生成量的 75%~95%^[25], 且目前对燃料型 NO_x 的生成机理尚未完全定论, 许多学者仍进一步研究。因此, 探究燃料 N 的迁移对研究 NO_x 的排放规律是非常必要的。生物质从燃尽区掺烧, 会受热分解产生大量挥发分 CH₄、NH₃、HCN 等还原性物质, 而 NH₃ 和

HCN 作为煤和生物质等固体燃料燃烧过程中重要的含氮中间产物, 对于 NO_x 的生成和还原都有着显著的影响。因此, 选取主燃区温度为 1 200 °C, 考察生物质从燃尽区分级掺烧时, 燃尽温度和掺烧比例改变对燃料 N 向 NH_3 和 HCN 转化迁移的影响, 如图 9 所示。

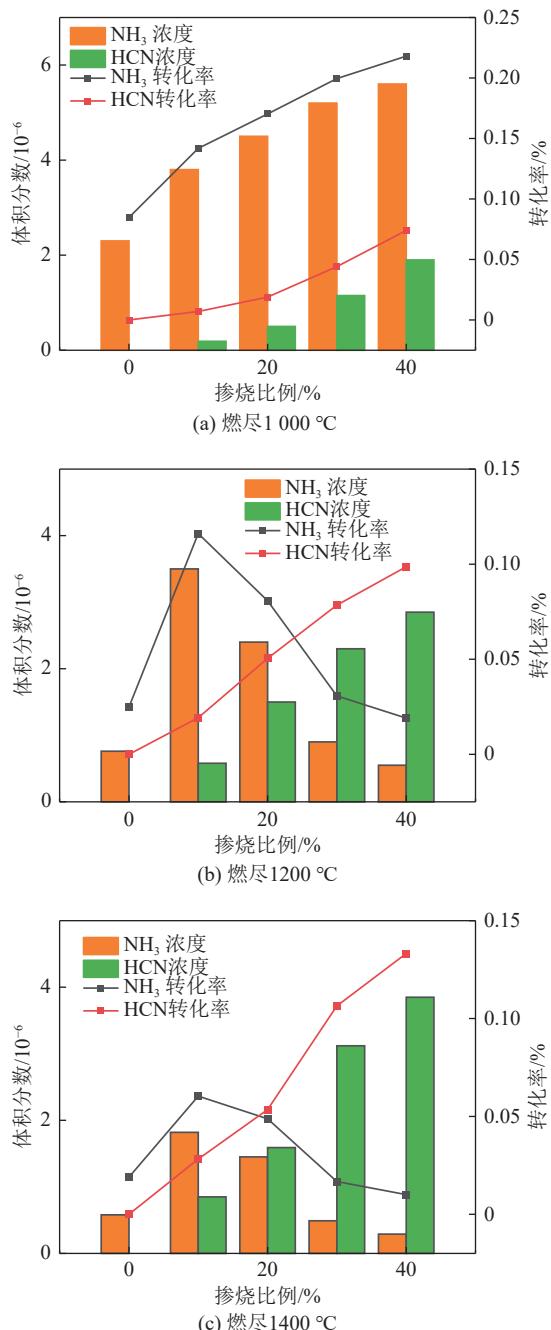


图 9 分级掺烧时, 燃尽温度和掺烧比例对燃料 N 向 HCN 和 NH_3 迁移的影响

Fig.9 Effect of burnout zone temperature and co-firing ratio on the migration of fuel N to HCN and NH_3 under staged mode
(primary combustion zone temperature: 1 200 °C)

由图 9 可见, 在燃尽温度为 1 000 °C 时, 随着生物质掺烧比例的增加, 燃料 N 向 NH_3 和 HCN 的转化

率均逐渐增加。随着燃尽温度从 1 000 °C 提高到 1 200、1 400 °C, 此时随掺烧比例增加, 燃料 N 向 HCN 的转化率呈现增高趋势, 而向 NH_3 的转化却在 0~10% 增加, 10%~40% 降低。且从图中可见, 相对于燃尽 1 000 °C 而言, 1 200、1 400 °C 时的 HCN 体积分数显著上升, NH_3 的体积分数呈现下降趋势。 NH_3 的生成来源有 2 方面^[27], NH_3 来自挥发分的析出和燃烧, 这是 NH_3 的主要来源; 其次, NH_3 是 H 自由基激活焦炭表面的含氮结构, 并将其活化为 NH_3 。随着生物质掺烧比例增加, 主燃区煤的掺烧比例降低, 使得主燃区煤焦炭的生成量减少。因此 NH_3 的转化是多方面的, 一方面来自于燃尽区生物质的燃料 N, 另一方面来自于煤生成的焦炭与 H 自由基的结合。在较低温时, 生物质的挥发分 N 更倾向于转化为 NH_3 , 并且作为 NH_3 的主要来源; 随着生物质掺烧比例的增加, 生物质挥发分逐渐升高, 挥发分 N 向 NH_3 的转化逐渐升高。此时, 虽然煤生成的焦炭减少, 导致 NH_3 的另一个来源煤焦与 H 自由基结合生成的 NH_3 逐渐减少, 但此时生物质燃料挥发分 N 向 NH_3 的转化占主体, 因此总体上在 1 000 °C, 随着掺烧比例增加, NH_3 的转化逐渐增高。在较高温时, 生物质中燃料 N 大部分转化为 HCN 而非 NH_3 , 使得生物质挥发分 N 向 NH_3 的转化大幅降低。随着掺烧比例在 0~10% 增加, 生物质燃料 N 向 NH_3 的转化升高, 煤焦与 H 自由基结合的 NH_3 降低, 此时, 生物质掺烧比例较低, 煤焦质量分数降低程度有限, 使得此时生物质燃料 N 向 NH_3 的转化占主导, 总体 NH_3 的转化略有上升。而随着掺烧比例从 10% 增加到 40%, 此时生物质燃料 N 向 NH_3 的转化略有升高, 但增加幅度较小, 而煤焦与 H 自由基结合的 NH_3 始终降低, 且随掺烧比例变化, 煤焦降低幅度明显, 使得煤焦与 H 自由基结合的 NH_3 的降低幅度较大, 在 10~40% 掺烧比例时, 煤焦与 H 自由基结合的 NH_3 的降低程度占主导, 使得 NH_3 的转化降低。

与生物质从燃尽区掺烧时的 NO_x 排放规律一样, 随着燃尽温度升高, 燃料 N 向 NH_3 的转化从随着掺烧比逐渐增加到存在有 10% 的最佳掺烧比。这是因为 NH_3 作为生物质和煤等固体燃料的含氮中间产物在 NO_x 的还原中发挥重要作用^[28], 相较于另外一种中间产物 HCN 而言, 更易将 NO_x 转化成 N_2 。目前普遍认为 NH_3/HCN 比例越高, 越能够降低 NO_x 的排放。因此, 从燃料 N 向中间产物迁移的情况, 可以解释在燃尽高温下存在 10% 最佳掺烧比。

为了进一步明确掺烧比例改变对燃料 N 平衡的影响, 选取主燃温度为 1 200 °C、燃尽 1 400 °C, 作掺

烧比例变化时燃料 N 向 NO_x、HCN、NH₃、N₂、灰分 N 的转换率示意,如图 10 所示。

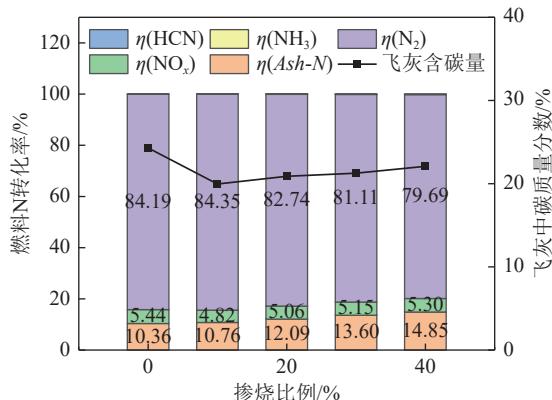


图 10 分级掺烧时,掺烧比例对燃料 N 平衡的影响

Fig.10 Effect of co-firing ratio on fuel N balance under staged mode

由图 10 可见,燃料 N 中 94% 左右转化为 N₂ 和灰分 N,向 NO_x 的转化率较低大约为 5%,而向 HCN、NH₃ 的转化率在 1% 以内。在纯煤燃烧情况下,NO_x 转化率最高,而在燃尽区加入生物质,NO_x 转化率相比纯煤燃烧有所下降,这意味着燃尽区掺烧生物质可以降低燃料 N 向 NO_x 的迁移转化。但燃尽区掺烧 10% 的生物质时,燃料 N 向 N₂ 的转化率上升;随掺烧比例从 10% 提高到 40%,N₂ 的转化率从 84.35% 逐渐降低到 79.69%,而 NO_x 的转化率从 4.82% 逐渐上升到 5.3%,这与 2.3 节提到的燃尽区高温下大比例掺烧生物质会使得生物质受热分解产生的 NH₃ 和 HCN 等中间产物向 NO_x 生成反应的方向转化一致。由图 10 可见,随着掺烧比例的增加,燃料 N 向灰分 N 的转化率明显上升。由图 10 可见,随着掺烧比例的升高,灰分中未燃尽的碳质量分数略有升高。生物质从燃尽区掺烧,相比于烟煤从主燃区掺烧,停留时间降低,生物质反应不完全。因此,尽管生物质中的挥发分高、灰分低,但此时停留时间短,降低了燃料的燃尽率,导致未燃尽碳增加。因此,在考虑生物质掺烧位置对 NO_x 的影响时,要综合考虑生物质在炉内的停留时间,让 NH₃ 和 HCN 中间产物有足够时间还原 NO_x。

3 结 论

1) 生物质与煤从主燃区预混掺烧时,主燃区温度相对于燃尽区温度对 NO_x 排放影响更大;随着主燃区温度的逐渐升高,掺烧比例对 NO_x 的减排效果逐渐变弱,这是因为温度升高导致 HCN 和 NH₃ 等中间产物向 NO_x 生成反应的强度要大于还原 NO_x 反应。

2) 预混掺烧模式下,适当提高燃尽风比例,有助

于降低 NO_x 排放,但燃尽风比例过大时,反而会提高 NO_x 排放;主燃区温度相对于燃尽区温度在 NO_x 生成中占据主导作用,而在无空气分级时,这种主导作用更为强烈:主燃区温度升高,NO_x 体积分数显著提升;而改变燃尽区温度,NO_x 生成变化小。

3) 分级掺烧模式下,掺烧生物质对 NO_x 排放的影响,主要取决于燃尽区的温度,燃尽温度对 NO_x 排放有着较大的影响:燃尽温度为 1 000 ℃,随着掺烧比例的增加,NO_x 排放呈现上升趋势;燃尽温度为 1 200、1 400 ℃ 时,随着掺烧比例的增加,NO_x 排放均呈现先降低再升高的趋势,在 10% 掺烧比例时 NO_x 排放最低。

4) 分级掺烧模式下,燃尽温度为 1 000 ℃,随着掺烧比例的增加,NH₃ 和 HCN 的体积分数均在逐渐上升;而燃尽温度为 1 200、1 400 ℃,随着掺烧比例的增加,此时 HCN 转化率明显上升,但 NH₃ 的转化率在掺烧比例为 10%~40% 时呈现下降趋势。

5) 分级掺烧模式下,主燃区温度为 1 200 ℃、燃尽区温度为 1 400 ℃ 时,燃料 N 大约 94% 转化为 N₂ 和灰分 N,向 NO_x 的转化率大约为 5%,而向 HCN 和 NH₃ 的转化率不足 1%;耦合掺烧相比于纯煤燃烧可以降低燃料 N 向 NO_x 的转化,0~10% 掺烧时,燃料 N 向 NO_x 转化率降低,向 N₂ 转化率提高;而 10~40% 掺烧比例时,燃料 N 向 NO_x 和灰分 N 的转化率增加,而向 N₂ 的转化率降低。

参考文献(References):

- [1] EDENHOFER O, PICHES-MADRUGA R, SOKONA Y, et al. Change Intergovernmental Panel on Climate. Climate change 2014: Mitigation of climate change[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2015.
- [2] 于伟静, 杨鹏威, 王放放, 等. 双碳战略背景下中国煤电技术发展与挑战[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2641~2656.
YU Weijing, YANG Pengwei, WANG Fangfang, et al. Research and challenge of coal power technology development in China under the background of dual carbon strategy[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2641~2656.
- [3] FRIEDLINGSTEIN P, O'SULLIVAN M, JONES M W, et al. Global carbon budget 2022[J]. Earth System Science Data, 2022, 14(11): 4811~4900.
- [4] FANG K, LI C L, TANG Y Q, et al. China's pathways to peak carbon emissions: New insights from various industrial sectors[J]. Applied Energy, 2022, 306: 118039.
- [5] LIU Z, SUN T C, YU Y, et al. Near-real-time carbon emission accounting technology toward carbon neutrality[J]. Engineering, 2022, 14: 44~51.
- [6] 张金良, 贾凡. 中国火电行业多模型碳达峰情景预测[J]. 电力建设, 2022, 43(5): 18~28.

- ZHANG Jinliang, JIA Fan. Multi-model carbon peak scenario prediction for thermal power industry in China[J]. Electric Power Construction, 2022, 43(5): 18–28.
- [7] 毛健雄, 郭慧娜, 吴玉新. 中国煤电低碳转型之路: 国外生物质发电政策/技术综述及启示[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(3): 1–11.
- MAO Jianxiong, GUO Huina, WU Yuxin. Road to low-carbon transformation of coal power in China: A review of biomass co-firing policies and technologies for coal power abroad and its inspiration on biomass utilization[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(3): 1–11.
- [8] 马隆龙, 唐志华, 汪丛伟, 等. 生物质能研究现状及未来发展策略[J]. 中国科学院院刊, 2019, 34(4): 434–442.
- MA Longlong, TANG Zhihua, WANG Congwei, et al. Research status and future development strategy of biomass energy[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2019, 34(4): 434–442.
- [9] 杨卧龙, 倪煜, 雷鸿. 燃煤电站生物质直接耦合燃烧发电技术研究综述[J]. 热力发电, 2021, 50(2): 18–25.
- YANG Wolong, NI Yu, LEI Hong. Biomass direct coupled combustion power generation technology for coal fired power station: A review[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(2): 18–25.
- [10] YANG X D, LUO Z Y, LIU X R, et al. Experimental and numerical investigation of the combustion characteristics and NO emission behaviour during the co-combustion of biomass and coal[J]. Fuel, 2021, 287: 119383.
- [11] YANG H R, WU Y X, ZHANG H, et al. NO_x emission from a circulating fluidized bed boiler cofiring coal and corn stalk pellets[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 5446–5451.
- [12] 杨洛激. 滴管炉煤与生物质混燃特性和 NO_x 排放研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019: 36–39.
- YANG Mingwei. Study on co-combustion characteristics and NO_x emission of coal and biomass in dropper furnace[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019: 36–39.
- [13] 魏刚, 樊孝华, 王毅斌, 等. 生物质混燃与空气分级对 NO_x 排放的影响[J]. 热力发电, 2015, 44(5): 7–11.
- WEI Gang, FAN Xiaohua, WANG Yibin, et al. Effect of biomass co-firing and air staging on NO_x emissions[J]. Thermal Power Generation, 2015, 44(5): 7–11.
- [14] 谭厚章, 杨富鑫, 阮仁晖, 等. 掺烧生物质对 660 MW 燃煤机组锅炉影响研究[J]. 热力发电, 2022, 51(4): 23–29.
- TAN Houzhang, YANG Fuxin, RUAN Renhui, et al. Study on influence of biomass co-firing on a 660 MW pulverized coal-fired boiler[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(4): 23–29.
- [15] 倪刚, 杨章宁, 冉燊铭, 等. 生物质与煤直接耦合燃烧试验研究[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 198–203.
- NI Gang, YANG Zhangning, RAN Shenming, et al. Experimental study on direct coupled combustion of biomass and coal[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 198–203.
- [16] TU Y J, LI J L, CHANG D F, et al. Effect of biomass co-firing position on combustion and NO_x emission in a 300-MWe coal-fired tangential boiler[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2022, 17(1): 1–18.
- [17] XIONG X H, LV Z M, YU S L, et al. Coke preheating combustion study on NO_x and SO₂ emission[J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 97: 131–137.
- [18] LV Z M, XIONG X H, TAN H Z, et al. Experimental investigation on NO emission and burnout characteristics of high-temperature char under the improved preheating combustion technology[J]. Fuel, 2022, 313: 122662.
- [19] 陈怀俊. O₂/N₂ 和 O₂/CO₂ 富氧分级 NO_x 排放规律及燃料氮的转化路径研究[D]. 北京: 煤炭科学研究院, 2022: 20–64.
- CHEN Huaijun. Study on the emission law of O₂/N₂ and O₂/CO₂ oxygen-enriched classification NO_x and the transformation path of fuel nitrogen [D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2022: 20–64.
- [20] LV Z M, XIONG X H, YU S L, et al. Experimental investigation on NO emission of semi-coke under high temperature preheating combustion technology[J]. Fuel, 2021, 283: 119293.
- [21] 李慧, 杨石, 周建明. 半焦空气分级燃烧 NO_x 排放试验研究[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(2): 109–114.
- LI Hui, YANG Shi, ZHOU Jianming. Experimental study on NO_x emission of semi-coke air-staged combustion[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(2): 109–114.
- [22] FAN W D, LIN Z C, LI Y Y, et al. Effect of temperature on NO release during the combustion of coals with different ranks[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(3): 1573–1583.
- [23] 孙浩家, 佟海川, 王长安, 等. 氧分级对药渣 O₂/CO₂ 燃烧 NO_x 生成规律与反应机理的影响[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(2): 187–197.
- SUN Haojia, TONG Haichuan, WANG Chang'an, et al. Influences of oxygen staging on NO_x production and reaction mechanism during O₂/CO₂ combustion of antibiotic filter residue[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(2): 187–197.
- [24] CHEN C L, WANG Z H, ZHU R F, et al. Co-firing characteristics and fuel-N transformation of ammonia/pulverized coal binary fuel[J]. Fuel, 2023, 337: 126857.
- [25] 徐通模, 惠世恩. 燃烧学[M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2017.
- [26] 刘晓蕊. 固体燃料热解和燃烧过程中氮的迁移转化规律及 NO_x 控制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019: 56–64.
- LIU Xiaorui. Conversion of nitrogen during pyrolysis and combustion of solid fuels and control of NO_x Emissions[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019: 56–64.
- [27] 杨睿磊. 生物质/市政污泥混燃 NO_x 释放特性与机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2021: 68–84.
- YANG Ruilei. Study on NO_x emission characteristics and mechanism of biomass/municipal sludge mixed combustion[D]. Tianjin: Tianjin University, 2021: 68–84.
- [28] YANIK J, DUMAN G, KARLSTRÖM O, et al. NO and SO₂ emissions from combustion of raw and torrefied biomasses and their blends with lignite[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 227: 155–161.