

第1章 绪论

1.1 背景概述

循环流化床(circulating fluidized bed, CFB)燃烧技术具有燃烧效率高、负荷调节性好、燃料适应性广等优点,已逐步发展为主流燃煤发电技术之一。自20世纪80年代从国外引进小型中压CFB锅炉开始,在几代人的努力下,我国的CFB技术已取得长足进步。2013年,世界首台600 MW超临界CFB锅炉在四川白马电厂成功投运,此后十年来,中国100 MW等级以上的CFB锅炉机组投产容量年均增长近6 GW,其中已投运超临界机组达62台(截至2023年年底),未来仍有巨大市场空间^[1]。另外,“多煤少油缺气”的能源禀赋决定了煤炭在我国能源结构中的压舱石地位,而煤炭生产过程中会产生大量高灰、低热值燃料,如煤矸石、洗中煤、煤泥等,每年达10亿t。循环流化床是规模化利用这些低热值燃料的最佳方式,因此CFB燃烧技术对我国能源体系建设十分重要。

作为洁净煤燃烧技术之一,CFB燃烧的另一个突出优势是低成本实现污染物控制^[2-3]。在燃烧过程中,通过往炉内添加粒度合适的石灰石颗粒引发固硫反应,能够有效脱除烟气中的大部分SO₂,炉内脱硫效率可达90%以上。对NO_x排放而言,由于燃烧温度适中且炉内温度分布均匀、燃烧区还原性气氛明显、存在大量还原性物料等特点,CFB锅炉与煤粉炉相比具有天然的低NO_x排放优势。大量运行实践表明,在床温设计合理、氧量调节得当的条件下,CFB锅炉NO_x原始排放一般可控制在200 mg/m³以内,能够满足世界上绝大多数国家和地区的NO_x排放要求。

随着生态文明建设越来越受到重视,特别是在习近平总书记提出了“CO₂排放要在2030年前达峰,2060年实现碳中和”的目标之后,近年来对传统化石能源的利用正逐步收紧且逐渐向精细化方向发展,燃煤大气污染物的排放标准也日趋严格。图1.1给出了燃煤电站锅炉大气污染物排放标准的变化情况。从2013年开始,越来越多的行业、政府部门,特别是地方政

府,对超低排放非常热衷,大部分地区已形成不达超低排放标准,项目就无法审批、现有火电厂就无法继续生存的认知。然而,面对该要求,传统 CFB 燃烧技术往往力不从心。例如当设计偏差导致床温过高、一次风比例过大或燃用高挥发分褐煤时, NO_x 原始排放浓度可能远超 50 mg/m^3 的限值。

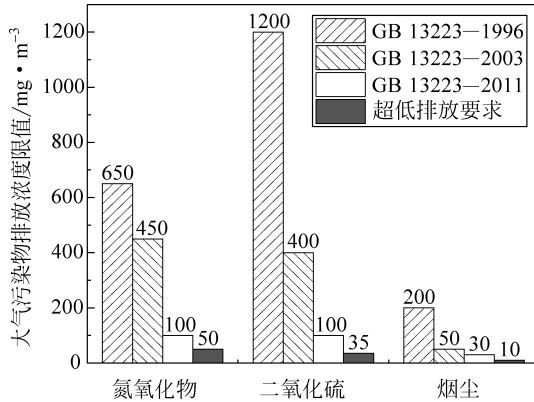


图 1.1 中国燃煤电站锅炉大气污染物排放标准变化
均为针对新建锅炉的最高标准

为此,相当多的 CFB 锅炉不得不增设烟气脱硝系统,使用如选择性非催化还原技术(selective non-catalytic reduction, SNCR)^[4]、选择性催化还原技术(selective catalytic reduction, SCR)^[5]或循环氧化吸收协同脱硝技术(coal organics additives, COA)^[6]等,有时甚至需要多技术组合,如 SNCR+SCR 联合脱硝工艺^[7]等,如图 1.2 所示。这无疑增加了运行复杂度,降低了整体经济性。

为巩固 CFB 燃烧低成本污染物排放控制优势,需要进一步深化对 CFB 燃烧条件下 NO_x 生成规律及炉内气固流动特性的认识。通过流态重构和燃烧组织,深度挖掘 CFB 的低氮燃烧潜力,开发新一代超低排放循环流化床燃烧技术,以期不借助 SNCR 或 SCR 等烟气脱硝系统,使 NO_x 原始排放浓度达到或接近超低排放要求。这也是 CFB 燃烧技术目前的研究热点之一。

本章从循环流化床燃烧 NO_x 生成机理出发,综述各因素对 CFB 燃烧 NO_x 原始排放浓度的影响规律,总结前人对炉内低氮燃烧优化措施的研究成果和与循环流化床相关的模拟研究。在此基础上,提炼现有研究中尚需完善或补充的地方,从而引出本书的研究内容。

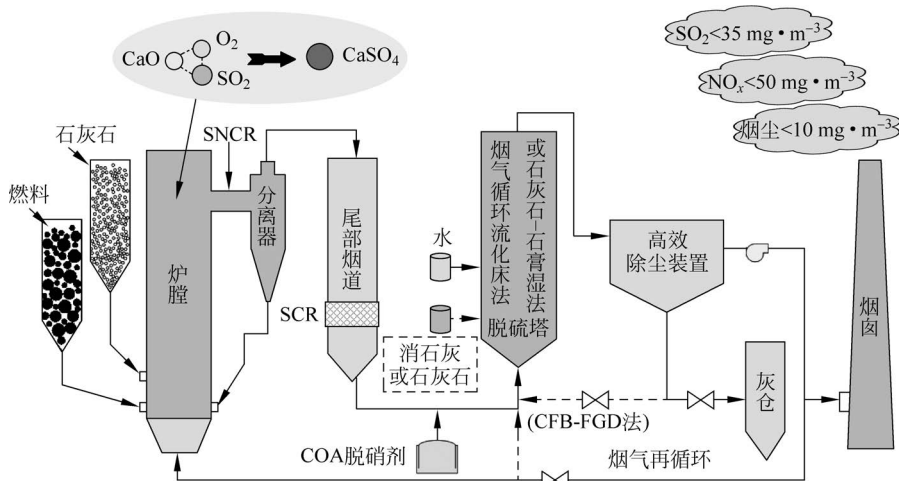


图 1.2 常规循环流化床锅炉整体脱硫脱硝除尘技术路线

1.2 循环流化床燃烧 NO_x 生成机理简述

从广义上说,氮氧化物是由氮(N)和氧(O)两种元素组成的众多化合物的统称,包括一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、氧化亚氮(N_2O)等。其中,NO和 NO_2 是造成酸雨、光化学烟雾等环境问题的主要大气污染物,二者通常合称为 NO_x 。而根据现行《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011)及其后发布的《煤电节能减排升级与改造行动计划(2014—2020年)》, N_2O 暂未被列入大气污染源予以控制,尽管作为主要温室气体之一,其排放问题在全球气候变化大背景下也已日益受到关注。与多数文献中表述一致^[3,8-9],如无特殊说明,本书中讨论的 NO_x 不包括 N_2O 。

流化床燃烧温度通常在 $750\sim 950^\circ\text{C}$,普遍认为生成的 NO_x 主要是燃料型,且大部分为NO^[3,9-10]。燃料氮在燃烧器内的转化包括热解、气体均相反应、异相反应等诸多环节,如图1.3所示。

1.2.1 燃料热解及氮元素的迁移转化

对几十篇文献中报道的100余种煤的元素分析结果进行统计,如图1.4所示。可以看出,煤中N、H、O的含量与煤阶大致成正比,而S的含量与煤阶关系不大。进一步地,通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron

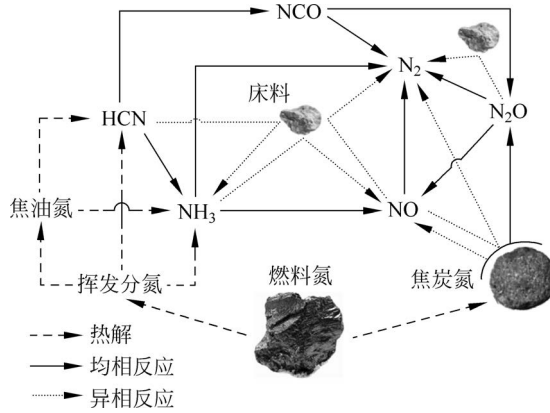


图 1.3 流化床燃烧条件下燃料氮主要转化路径

spectroscopy, XPS)等技术发现,煤中的氮主要存在于芳香型的吡咯、吡啶、季氮及其衍生结构,少量存在于芳香胺结构^[11-13]。煤中的含氮有机官能团作为氮转化的起始结构,很大程度上影响了燃料氮在热解、气化、燃烧等过程中的转化。

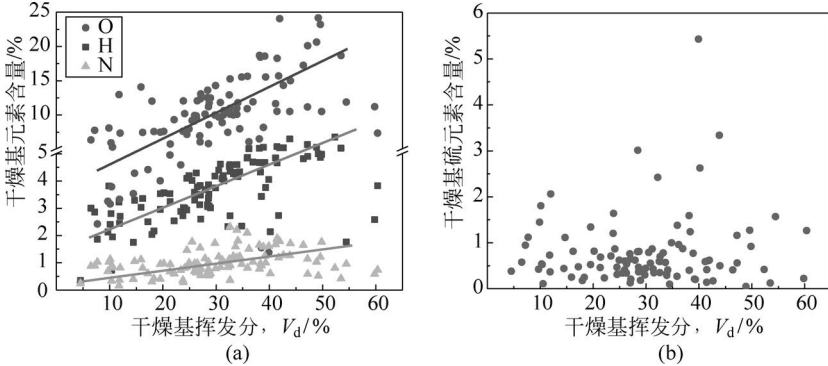


图 1.4 煤中各元素含量与煤阶关系(统计)

(a) 氮、氢、氧; (b) 硫

煤颗粒进入炉内后首先发生热解,燃料氮也随之迁移。其中有两个关键参数值得注意。一个是挥发分氮和焦炭氮之比。图 1.5 给出了不同燃料在不同条件下热解前后,焦炭中 N/C 与原燃料中 N/C 的相对比例 $\theta_{N/C}$ 。

大部分实验表明,随着热解程度增加,即终温越高、升温越快、停留时间越长, H_2 、 CO 、 CO_2 等轻质气体的产率越高^[20-22],随挥发分析出的氮元素也越多^[23-25]。值得注意的是,在大部分情况下,挥发分氮的比例并不与总

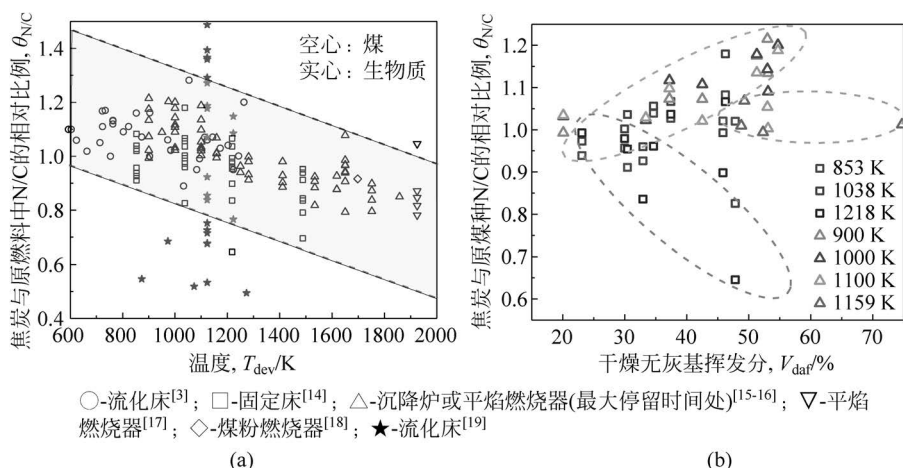


图 1.5 不同条件下,不同燃料热解前后焦炭氮分配比例(前附彩图)

(a) 与热解温度关系; (b) 与煤阶关系

挥发分含量一致,也就是说,氮元素并非与其他轻质气体同步析出。如图 1.5 所示,热解前后焦炭与原燃料中 N/C 的相对值并非等于 1,氮元素可能快于其他轻质气体析出($\theta_{N/C} < 1$),也可能倾向于留在焦炭中($\theta_{N/C} > 1$)。这在煤种的影响方面体现得更加明显。如图 1.5(b)所示,尽管相同条件下高挥发分燃料热解后挥发分氮析出的绝对量也较多,但 $\theta_{N/C}$ 与煤阶的关系并不明确。Kambara 等^[14]借助固定床反应器探究了 20 种煤在不同热解温度下的氮元素分配规律,发现低温下(853 K)随煤阶升高, $\theta_{N/C}$ 反而有增加的趋势。

挥发分氮的组成主要包括焦油氮、HCN、 NH_3 及 HNCN,很少有 N_2 和 NO_x 在热解中直接析出^[25-27]。其中,焦油氮会在二次反应中进一步裂解为轻质含氮气体^[16];而 HNCN 很容易通过加氢反应转化为 NH_3 ,检测产量明显低于 HCN 和 NH_3 ^[24-25,28]。故多数文献中将 HCN 和 NH_3 作为流化床燃烧条件下 NO_x 生成的重要气体前驱物,两者的析出比例是热解过程中燃料氮分配的第二个关键参数。图 1.6 展示了不同条件下,不同燃料热解析出的含氮轻质气体中 HCN 所占份额。

较多学者认为 HCN 是煤及各含氮模型化合物(如吡啶)热解时主要的含氮轻质气体产物。通常温度越高,升温速率越快,HCN 产率越高^[14,29-32]。如图 1.6 所示,大部分情况下 HCN 占比超过 50%,甚至接近 100%。特别地,Zhang^[16]还发现不同煤热解产生的焦油中的含氮官能团反应性相似,

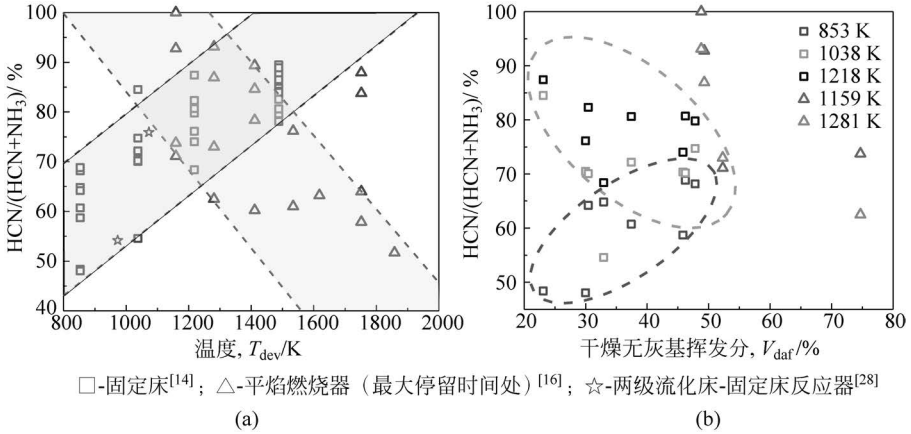


图 1.6 不同热解条件下,挥发分氮中 HCN 所占比例(前附彩图)

(a) 与热解温度关系; (b) 与煤阶关系

且在二次热解时,绝大部分焦油氮最开始都以 HCN 的形式析出,这一点也得到 Ledesma 等^[31]的实验证实。然而,也有一些学者报道发现,低阶煤或在升温速率较慢时有更多 NH_3 产生,其比例有时甚至超过 HCN^[27,33]。这可能是部分 HCN 通过加氢反应转化为了 NH_3 ,使得 NH_3 的净生成量增加。Schafer 等^[34]在 HCN 的均相氧化实验中,添加适量 H_2O 后观察到产物气中有明显的 NH_3 生成,表明 HCN 水解反应的重要性。因为高挥发分煤中含有更多的氢和氧,HCN 更容易被加氢转化为 NH_3 ,这可能是煤阶越低, NH_3 的净析出比例越高的原因之一,如图 1.6(b)中大部分实验点所示。而该反应需要达到一定温度才比较显著,导致一些特殊的实验现象。如图 1.6(b)中红框所示,Kambara 等^[14]发现低温下(853 K)煤阶越低,HCN 的比例反而有升高趋势;而 Zhang^[16]的实验用煤的挥发分含量很高,且热解温度最高达 1858℃,可能出现如图 1.6(a)中蓝色区域所示的现象,即 HCN 的产率随温度升高有所降低。

除温度条件外,不同粒径燃料颗粒的热解行为也存在较大不同。总体上看,粒径越大,颗粒升温越慢,热解时间越长,残留的焦炭质量分数有所增加,各挥发分产率也略有不同^[35-38],如图 1.7 所示。然而,不同粒径颗粒热解中的氮元素分配是否也有所区别,目前文献中还没有明确表述。

对于 CFB 锅炉而言,还有一个问题值得关注:各挥发分气体在炉内的初始释放位置,即挥发分空间分布规律。普遍认为,CFB 锅炉内底部密相

区鼓泡流态化、上部稀相区快速流态化等多种流态并存^[39-40]。气固流动特性的差异和分级配风的应用导致炉内不同区域的气氛存在明显区别。例如,炉膛底部密相区由于空气量有限,加之乳化相内及相间传质阻力的存在,CO 浓度很高,呈现强还原性气氛^[41];而飞溅区由于密相床表面气泡破裂和二次风给入,表现出局部氧化性气氛^[42-43]。下文会提到,焦炭氮、HCN 和 NH_3 在不同环境下的后续转化路径及最终向 NO_x 净转化率有很大区别,因此,不同含氮物质在不同位置释放引起的后续反应也可能不同,并影响 NO_x 的最终排放。

目前,关于 CFB 锅炉内挥发分空间释放分布的研究还比较少,一些模型中也常用几种简单的分布函数来描述挥发分沿床高的释放分配,如图 1.8 所示。图中不同的分配模式可与一些实际运行条件相对应。例如,当给煤较粗、床温较低时,煤颗粒多沉降在炉膛底部完成热解,类似于模式 *a* 和模式 *b*;而当给煤较细、床温很高时,细颗粒在给煤口(通常在密相床面之上)附近即迅速升温并释放大量挥发分气体,更贴合模式 *f* 和模式 *e*。然而,这些模式都过于简化且需预先给定,很难描述复杂多变工况下的炉内挥发分空间分布情况。

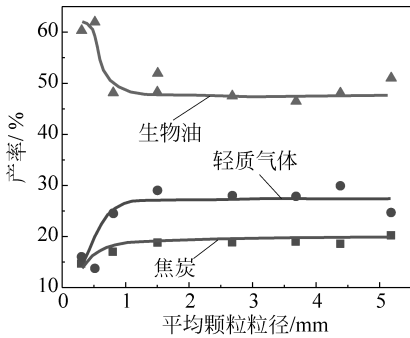


图 1.7 不同粒径生物质颗粒热解产物组成变化^[38](前附彩图)

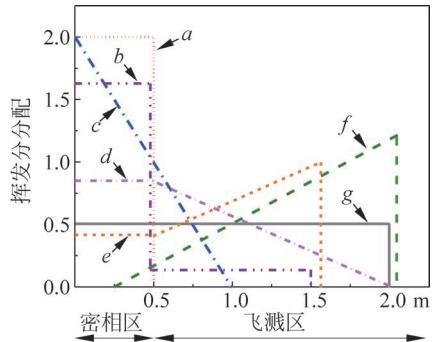


图 1.8 CFB 模型中,若干沿床高挥发分释放分布描述^[44](前附彩图)

1.2.2 挥发分氮转化

CFB 内挥发分的气体燃烧及挥发分氮的转化涉及大量自由基反应。图 1.9 简单展示了 HCN 和 NH_3 在燃烧条件下的主要转化路径,实际上涉及的中间产物和基元反应个数远远超过图中所示。

针对层流火焰的研究表明,挥发分氮的具体种类(胺类、氰化物、杂环氮

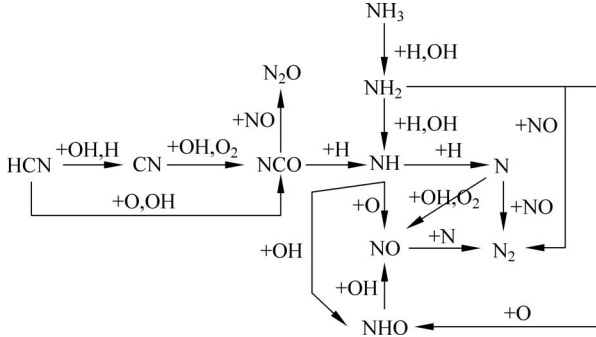


图 1.9 HCN 和 NH_3 在燃烧条件下的主要转化路径^[8]

等)对 NO 生成量没有显著影响,如图 1.10(a)所示。这或许是因为在高温火焰条件下,大部分挥发分氮都会先转变为氨基或 N,再经历相同的反应路径^[8]。

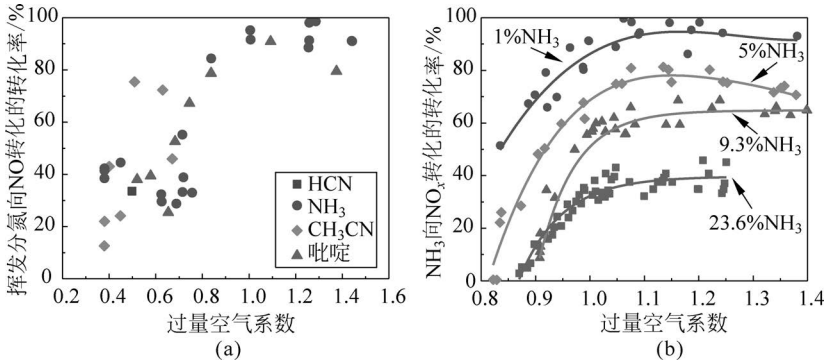
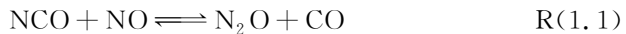


图 1.10 气态含氮物质向 NO_x 转化的转化率随过量空气系数的变化(预混火焰)

(a) 不同气态含氮化合物^[8]; (b) 不同 NH_3 浓度($\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{空气}$)^[45]

然而,流化床的燃烧温度较低,且炉膛中下部可能处于贫氧条件,此时不同挥发分氮的转化行为有显著差异。如图 1.11 所示, NH_3 仍主要氧化生成 NO,但在 1150 K 左右, N_2O 成为 HCN 的主要氧化产物之一,其浓度甚至超过了 NO。这是因为在较低温度下,关键中间产物 NCO 面临其他竞争反应:



该反应及其他平行反应的存在导致 NCO 和 NH_2 (HCN 和 NH_3) 向 NO、 N_2O 和 N_2 转化的转化率发生变化。Hulgaard 等^[46] 在 HCN 燃烧中添加适量的 NO 后发现, N_2O 的生成量大幅增加,表明了反应 R(1.1) 的重

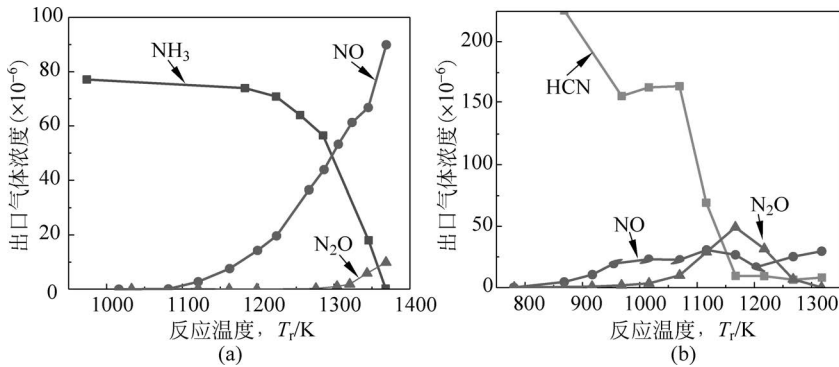


图 1.11 NH₃ 和 HCN 氧化产物分布随温度变化^[46] (2.5% O₂)

(a) NH₃ (800 × 10⁻⁶ NH₃; 停留时间 73/T_r s); (b) HCN (330 × 10⁻⁶ HCN; 停留时间 2.8 × 10³/T_r s)

要性。而 N₂O 在高温下会自行分解^[46,48] 或在各床料表面催化分解^[9,49], 故随温度升高, N₂O 的排放浓度通常会降低^[50]。正因如此, 由于 CFB 锅炉温度较低, CFB 燃烧 N₂O 的排放浓度可能较高^[47]。

除温度外, 气氛对均相氮氧化物的转化也有很大影响。Wendt 等^[45] 在预混火焰实验中观察到, NH₃ 的初始浓度越高, 向 NO_x 转化的转化率越低(图 1.10(b))。主要原因是高浓度含氮组分间相互接触的概率增加, 促进了对 NO_x 的还原, 使如下两个反应变得显著(SNCR 脱硝原理之一):

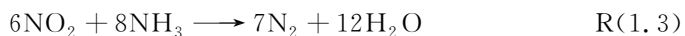


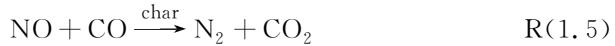
图 1.10 还给出了挥发分氮向 NO_x 转化的转化率随过量空气系数的变化关系。通常, 氧浓度越高, 氧化性气氛越强, 生成的 NO_x 越多。Johnsson 等^[3] 也指出, 在流化风中注入氨会增加 NO 的排放浓度, 在飞溅区注入氨的影响不明显, 在炉膛上部或分离器入口附近喷氨则可将 NO_x 有效还原。此外, CO、CH₄、H₂O 等气体同样参与自由基反应, 其浓度变化也会间接对 NO_x 均相生成或还原带来不同程度的影响^[34,46,51]。

1.2.3 焦炭反应及焦炭氮转化

焦炭在燃烧过程中伴随焦炭氮的氧化。同时, 碳颗粒既可直接还原 NO, 也可催化 CO 等其他气体与 NO 反应, 加上 CFB 锅炉内可观的碳存量, 使得焦炭在 CFB 燃烧氮氧化物转化体系中具有特殊地位。

焦炭氮氧化产物主要为 NO 和 $N_2^{[3,13,52]}$, 也可能有少量 HCN 和 $N_2O^{[53-54]}$ 。目前文献中多利用固定床、沉降炉、鼓泡床等反应器研究焦炭氮的转化规律。然而, 在这些实验条件下往往只能得到焦炭氮的净转化率, 因为焦炭本身对 NO 具有较强的还原性, 氧化还原反应同时进行。相比之下, 焦炭对 NO 的还原显得更为重要, 这方面也开展了大量研究^[9,55-57]。

焦炭对 NO 的还原过程包括扩散、吸附、表面反应、解吸等多个步骤, 同样涉及大量基元反应。为简化分析, 常用如下两个总包反应描述焦炭-NO 反应:



人们对不同条件下的焦炭-NO 反应进行了大量研究, 并多采用阿伦尼乌斯形式建立化学动力学模型, 见表 1.1。可以看出, 焦炭对 NO 的还原能力与燃料种类、反应器类型、热解条件、反应温度、焦炭粒径、气体环境、焦炭内矿物杂质组成和含量、碳燃尽率等诸多因素有关, 得到的活化能等动力学参数相差可达几个数量级。且很多情况下这些因素相互作用, 在不同条件下对 NO 还原表现出“促进-抑制”两重性质^[57], 使实验结果呈现多种可能。

例如, 焦炭粒径增大会带来多个影响: 一方面, 比表面积相对减小, 孔隙扩散阻力增大, 不利于对环境中 NO 的还原^[58]; 但另一方面, 焦炭氮氧化生成的 NO 从内部扩散到焦炭表面的停留时间延长, 增加了其被还原的可能性, 使 NO 净生成量减少^[3]; 同时产物气体中 CO 与 CO_2 的相对比例随颗粒尺寸增大而增大, 即大燃料颗粒周围 CO 较多、还原性气氛较强^[18]。几方面因素使得文献中不同条件下的实验结果存在较大差异。例如, Li 等^[58]发现, 当焦炭粒径大于 $900 \mu\text{m}$ 时, NO 还原率随粒径增大而减小; 而 Avelina 等^[59]在低反应温度下 ($300 \sim 350^\circ\text{C}$) 的实验显示, 当粒径小于 2 mm 时, NO 还原率随颗粒尺寸无明显变化; Molina 等^[18]和 Li 等^[60]则分别在沉降炉和鼓泡床反应器中发现, 在有氧条件下, 煤或煤焦颗粒越大, 燃料氮向 NO 转化的转化率越低。

氧化还原反应同时存在, 影响因素众多, 导致不同燃料、不同实验条件下得到的焦炭氮向 NO_x 转化的转化率存在很大差异, 如图 1.12 所示。大致来看, 煤阶越高, 焦炭氮向 NO 转化的转化率越高。而挥发分氮和焦炭氮对 NO 排放贡献孰大孰小也尚存争议。Li 等^[61]在 150 kW 流化床试验台上发现焦炭氮向 NO 转化的转化率小于挥发分氮, 如图 1.13 所示; 周昊^[62]、高士秋^[63]等则在单颗粒热重实验或双固定床实验中得到相反的结论。