周　昊,刘瑞鹏,刘子豪,等. 碱金属对焦炭燃烧过程中 NO_x 释放的影响[J]. 煤炭学报,2015,40(5):1160－1164. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2014.0694

Zhou Hao,Liu Ruipeng,Liu Zihao,et al. Influence of alkali metal on the evolution of NO_x during coke combustion[J]. Journal of China Coal Society,2015,40(5):1160－1164. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2014.0694

碱金属对焦炭燃烧过程中 NO_x 释放的影响

周　昊,刘瑞鹏,刘子豪,程　明,岑可法

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室,浙江 杭州　310027)

摘　要: 通过对焦炭负载不同含量的碱金属化合物,采用水平管式炉进行焦炭燃烧试验,并测量烟气中 NO_x 的体积分数。试验研究了碱金属对于焦炭燃烧过程中 NO_x 释放的影响。结果表明,碱金属可以不同程度地降低焦炭燃烧过程中的 NO_x 释放总量和焦炭 N 向 NO_x 的转化率,试验采用的 4 种碱金属的催化作用效果依次为 $K_2CO_3 > Na_2CO_3 > KCl > NaCl$;在 1 200 ℃下,KCl,NaCl 和 K_2CO_3 的最佳添加量为 1%,Na_2CO_3 为 2%,其中 1% 的 K_2CO_3 可以使焦炭 NO_x 释放总量降低 47.4%,效果最显著;温度对碱金属的催化活性影响较大,会显著影响不同碱金属对于焦炭与 NO 异相还原反应的催化活性。

关键词: 碱金属;焦炭燃烧;NO_x;焦炭 N 转化率

中图分类号: TK16　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 0253－9993(2015)05－1160－05

Influence of alkali metal on the evolution of NO_x during coke combustion

ZHOU Hao,LIU Rui-peng,LIU Zi-hao,CHENG Ming,CEN Ke-fa

(*State Key Laboratory of Clean Energy Utilization,Zhejiang University,Hangzhou　310027,China*)

Abstract: Combustion of the coke samples loaded with alkali metal was carried out in an alundum tube fixed bed reactor,by measuring NO_x emissions,the effects of alkali metal on NO_x release curve and char－N conversion rate were discussed. The results show that the extent of the contact between additives and coke is: $K_2CO_3 > Na_2CO_3 > KCl > NaCl$; In 1 200 ℃,the optimum adding content of KCl,NaCl and K_2CO_3 is 1% respectively while Na_2CO_3 is 2%. It is worth mentioning that the emission of total NO_x decreases 47.4% approximately when 1% K_2CO_3 is loaded on coke sample. It is also found that the influence of combustion temperature on catalytic activity is significant,mainly on the heterogeneous reduction reaction with char－NO.

Key words: alkali metal; coke combustion; NO_x; char－N conversion rate

NO_x 是造成酸雨和光化学烟雾的主要物质。在我国,NO_x 的重要来源之一就是煤在燃烧过程中氮元素的释放,煤中 N 的释放包括了挥发分 N 和焦炭 N 两种形式的释放,当煤热解时,其中的 N 便释放出来,但比挥发分释放要晚一些,剩下的部分 N 残留在焦炭中。煤燃烧时,挥发分 N 会转化为 NO_x 和 N_2,而焦炭 N 则主要转化成了 NO_x,其中挥发分 NO_x 占总燃料 NO_x 的 60%～80%[1]。但在采用低 NO_x 燃烧器后的现代大型电站锅炉燃烧系统中,焦炭 N 是 NO_x 排放的主要来源,此类锅炉排放 60% 以上的 NO_x 都来源于焦炭 N[2-3];而在钢铁行业,烧结和高炉炼铁的过程中则直接使用焦炭作为原料,其反应过程也会产生大量的 NO_x[4]。

目前,国内外学者已开展的碱金属对煤及煤焦燃

收稿日期:2014－05－25　　责任编辑:张晓宁
基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(LZ12E06002)
作者简介:周　昊(1973—),男,江苏吴江人,教授,博士生导师,博士。Tel:0571－87952598,E－mail:zhouhao@cmee.zju.edu.cn

烧的影响的相关研究结果表明,负载有碱金属的煤焦有较高的 NO－焦炭的反应活性,并且在自身燃烧过程中释放出较少的 NO,即催化 NO 还原反应并降低 NO 生成[5-10]。尽管有上述优点,但碱金属也会带来高温腐蚀和结焦的问题,有研究[11-13]表明,在 500～1 200 ℃时,碱金属会通过反应生成多种硫酸盐的方式一定程度地产生沾污、结焦和高温腐蚀的问题。而在碱金属对煤及煤焦燃烧影响的相关研究中,一般采用的负载碱金属量均很少,故而不考虑此类影响。Chen 等[14-15]采用管式炉试验研究负载有 K_2CO_3,CeO_2,CaO 的烧结用焦炭在 950 ℃下的 NO_x 释放规律。Bueno－López 等[16]采用管式炉试验研究了负载有 KOH 的煤焦粉在 350～450 ℃的中温段下,燃烧过程中受 K 催化作用降低 NO_x 释放的影响。魏砾宏等[17]采用 TGA 研究了 800 ℃以下,碱金属(NaOH,K_2CO_3)对煤焦燃烧特性的影响及动力学分析。刘银河等[18]利用 TG/EGA 分析设备研究了 350～700 ℃煤中灰分和钠添加剂(NaCl 和 Na_2CO_3)对煤燃烧过程中氮排放特性的影响。目前,在高温段(1 000 ℃以上)研究碱金属对焦炭燃烧过程中 NO_x 释放影响的还较少,而在铁矿石的烧结过程中,焦炭的燃烧温度一般维持在 1 000 ℃以上。基于上述两点,本文在焦炭中负载不同量的碱金属,通过模拟铁矿石烧结过程中的焦炭燃烧情况,研究碱金属在高温段对焦炭燃烧中 NO_x 释放的影响,并考查添加剂的种类以及添加剂量对焦炭 N 释放的影响。

1　试　　验

1.1　样品的选取及制备

焦炭购自杭州钢铁集团公司的工业用焦炭,其元素分析及工业分析见表 1。焦炭粒径为 1.0～2.0 mm(在变粒径的焦炭反应活性试验中测出此粒径下的焦炭反应活性最好),试验前将其放在(105 ±5) ℃的恒温箱中干燥至恒重。

表 1　焦炭元素分析及工业分析

Table 1　Proximate and ultimate analyses of coke samples

%

工业分析				元素分析				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	$S_{t,ad}$	O_{ad}
1.12	13.42	1.61	83.85	83.26	1.05	1.10	0.71	0.39

1.2　碱金属负载焦炭样品的制备

本试验采用等体积浸渍法,分别在干燥后的焦炭样品上负载 1%,2%和 3%的 KCl,NaCl,K_2CO_3和 Na_2CO_3。将不同的碱金属溶液加入焦炭样品中,搅拌后静置 12 h 后放入(105 ±5) ℃恒温烘箱中,烘干至恒重。药品纯度均为分析纯。

1.3　管式炉试验

焦炭燃烧中 NO_x 释放的机理试验在卧式管式炉中进行,试验系统如图 1 所示。

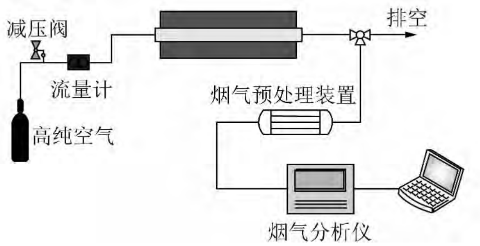

图 1　试验系统

Fig. 1　Experimental system

管式炉的升温速度为 10 ℃/min,升温至设定温度后保持恒温,其后焦炭样品由送样装置推进炉膛进行燃烧。试验样品选用 1 g 负载碱金属的焦炭和 10 g 填充物(填充物采用铁品位为 62%的同粒径巴西矿粉),二者混合后置于瓷舟中,推入刚玉管的中心位置,通入标准空气进行燃烧。试验气体是由市售氧气(99.999%)、氮气(99.999%)配气后压入钢瓶而成的标准空气。采用 Alicat 气体质量流量计控制通入标准空气的流速,流速控制为 4 L/min(标况)。气体进入高温管式炉中与焦炭反应,反应生成的烟气经过空气预处理装置除尘除水后由德图烟气分析仪(型号为 testo 350)分析烟气中各组分浓度,采集数据并由电脑记录,采样间隔为 1 s。本试验以氧含量恢复初始值、CO_2 含量为 0 时作为反应结束标志。

由于烟气的 NO_x 中 95%均为 NO,NO_2 很少,因此采用直接测得的 NO 体积分数表示 NO_x 体积分数,如无特殊说明,NO_x 均由 NO 替代。

对各个时刻对应的 NO_x 体积分数进行积分,可得到焦炭燃烧过程中生成的 NO_x 总量,计算公式为

$$m = \frac{Q}{60}\int_a^b \varphi(\mathrm{NO})\,\mathrm{d}t\,\frac{1\,000M}{22.4} \tag{1}$$

式中,m 为 NO_x 生成总量,mg; Q 为气体流量,L/min; a,b 为开始和结束时刻,s; φ(NO)为 NO 体积分数,10^{-6}; t 为时间,s; M 为 NO 摩尔质量,g/mol。

整个燃烧过程中焦炭氮向 NO_x 的转化率为

$$\eta = \frac{m}{\dfrac{m'w(\mathrm{N_{ad}})}{M'}M} \times 100\% \tag{2}$$

式中,η 为焦炭 N 向 NO_x 的转化率,%; m'为焦炭样品量,mg; M'为 N 摩尔质量,g/mol。

2 试验结果分析与讨论

2.1 碱金属对焦炭燃烧 NO_x 释放的影响

图 2 为 1 200 ℃时，普通焦炭及含碱金属的焦炭燃烧后的 NO_x 释放曲线。由图 2 可以看出，在焦炭上负载不同含量及不同种类的碱金属化合物均能够明显地降低焦炭燃烧产生 NO_x 的最大排放浓度。

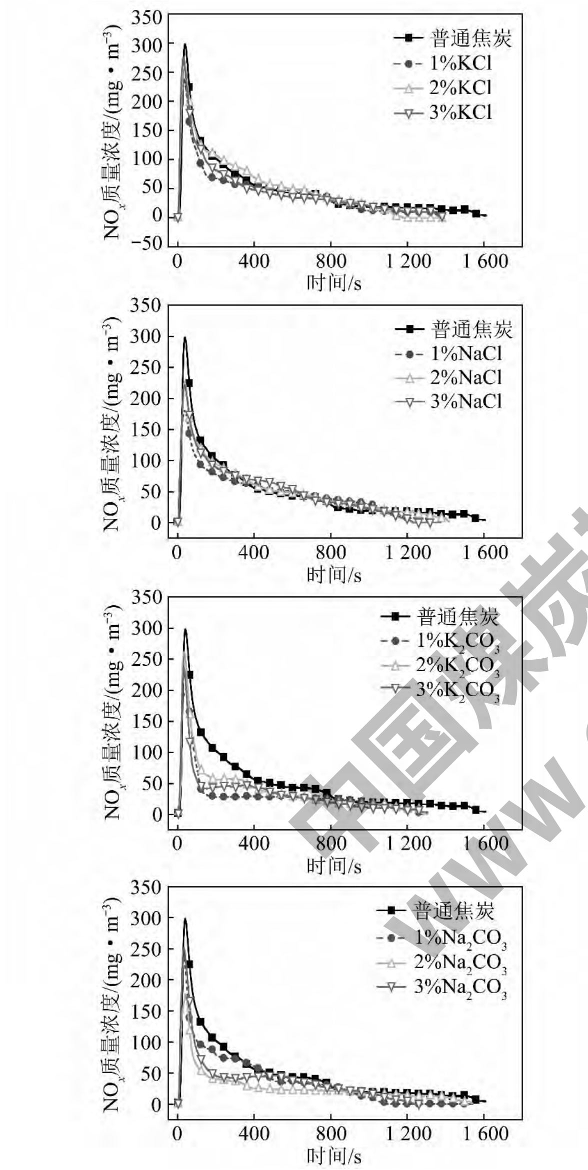

图 2 普通焦炭及各负载样品燃烧的 NO_x 释放曲线

Fig. 2 NO_x emission curves of normal coke and coke loaded with K and Na

根据式(1)，(2)，由图 2 可以积分计算出负载各碱金属盐焦炭燃烧的焦炭 N 转化率，结果见表 2。由表 2 可以看出，不同碱金属化合物对焦炭 N 转化率的影响区别较大，KCl 和 NaCl 对焦炭 N 转化率的影响较小，K_2CO_3 和 Na_2CO_3 则可以显著地降低焦炭 N 的转化率。从焦炭燃烧的 NO_x 峰值来看，碱金属能抑制 NO_x 的释放。在实际焦炭燃烧中，焦炭 N 的氧化和 NO_x 的还原是同时进行的，本试验通过在焦炭上负载碱金属达到降低焦炭 N 转化率的现象说明，在焦炭燃烧反应中，碱金属对 NO_x 还原的促进作用要明显优于 N 的氧化反应。

表 2 焦炭及各负载样品燃烧的实际和折算最大 NO_x 质量浓度及焦炭 N 转化率

Table 2 The actual and corrected maximum NO_x concentration of normal coke and coke loaded with K and Na

样 品	实际最大 NO_x 质量浓度/(mg·m^{-3})	折算最大 NO_x 质量浓度/(mg·m^{-3})	焦炭 N 转化率/%
普通焦炭	298.64	697.75	21.85
负载 1% KCl	237.78	760.49	17.28
负载 2% KCl	262.43	648.50	21.01
负载 3% KCl	275.17	724.13	18.44
负载 1% NaCl	180.24	582.67	18.56
负载 2% NaCl	227.07	735.64	20.58
负载 3% NaCl	221.16	795.53	19.39
负载 1% K_2CO_3	201.86	509.74	11.49
负载 2% K_2CO_3	261.52	525.84	14.46
负载 3% K_2CO_3	236.13	589.34	12.22
负载 1% Na_2CO_3	236.26	623.92	16.00
负载 2% Na_2CO_3	176.97	601.93	12.13
负载 3% Na_2CO_3	251.49	566.41	14.59

焦炭燃烧过程中，O_2 消耗速率可以反映焦炭的燃烧速率。当空气流量保持恒定时，燃烧进行的速率越快，烟气中的 O_2 浓度越低。图 3 为各负载碱盐的焦炭样品燃烧时 O_2 体积分数变化曲线。

当焦炭燃烧达到峰值时，O_2 体积分数最低，其释放的 NO_x 体积分数同时达到最高。以 O_2 体积分数恢复至初始的燃烬时间来看，普通焦炭的燃烬时间最长，负载了碱金属的焦炭燃烬时间都有不同程度的缩短。值得注意的是，负载有 KCl 和 NaCl 焦炭燃烧的 O_2 消耗量均低于普通焦炭燃烧的耗氧量，这表明 KCl 和 NaCl 对于 NO_x 生成的抑制作用来自于对焦炭燃烧整体的抑制。在此温度下，负载在焦炭上的碱金属氯化物同时抑制了焦炭中 C 和 N 的氧化反应，其对于催化焦炭 C 与 NO 的还原反应效果则较难判断。

对不同焦炭样品，NO_x 最大排放浓度以 6% 的 O_2 体积分数和式(3)进行折算(表 2)。

$$C = C'(21 - 6) / [21 - \varphi(O_2)] \quad (3)$$

式中，C' 为实测或计算的污染物排放质量浓度，mg/m^3；C 为折算后的污染物排放质量浓度，mg/m^3；$\varphi(O_2)$ 为实测或计算烟气的含氧量，%。

2.2 K，Na 对 NO_x 释放的影响

根据表 2 中折算后的最大 NO_x 质量浓度，添加

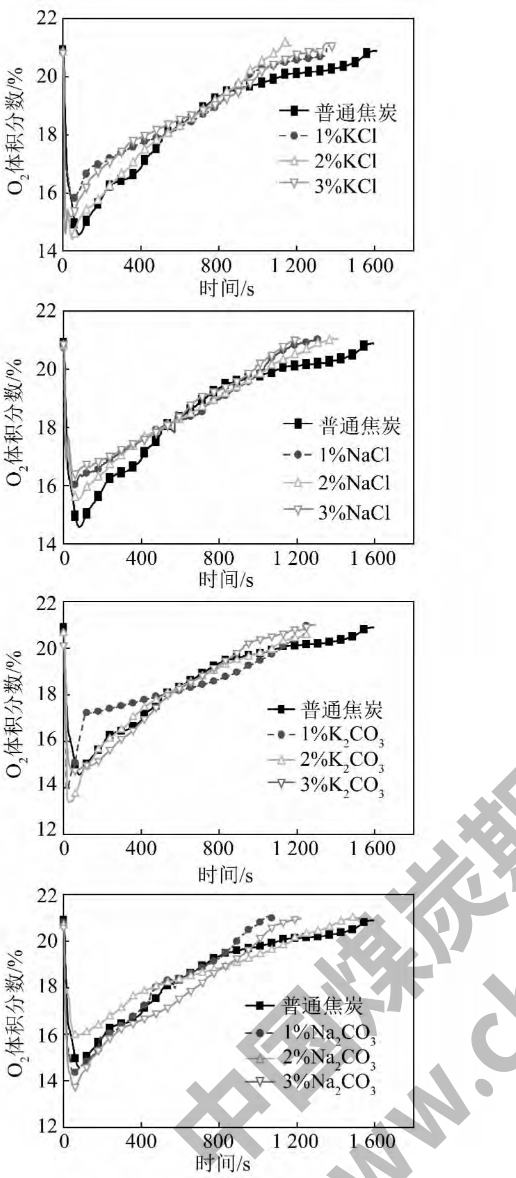

图 3　普通焦炭及各负载样品燃烧的 O_2 体积分数变化曲线

Fig. 3　O_2 concentration curves of normal coke and coke loaded with K and Na

KCl 和 NaCl 对于降低焦炭燃烧 NO_x 释放的效果并不好，其中仅 2% KCl 和 1% NaCl 能够少量降低焦炭燃烧的 NO_x 最高排放浓度。添加 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 则能够取得较明显的效果，其中 1% K_2CO_3 使最大 NO_x 质量浓度由 697.75 降至 509.74 mg/m^3 (降幅为 26.95%)，3% Na_2CO_3 能够使焦炭燃烧的最大 NO_x 质量浓度由 697.75 降至 566.41 mg/m^3 (降幅为 18.82%)。从焦炭 N 的转化率角度看，KCl 和 NaCl 的作用效果同样明显弱于 K_2CO_3 和 Na_2CO_3，负载有 NaCl 的焦炭燃烧所产生的 NO_x 总量相较普通焦炭而言，并未降低多少，而负载 2% Na_2CO_3 的焦炭燃烧可使焦炭 N 转化率由 21.85% 降至 12.13% (降幅为 44.5%)，焦炭燃烧实际 NO_x 释放总量显著降低。同样，KCl 和 K_2CO_3 也基本存在类似的规律，其中添加 1% K_2CO_3 时的焦炭 N 转化率为 11.49% (降幅为 47.4%)，是最低的。焦炭燃烧时，NO 的生成过程也伴随着 NO 异相还原反应，并以式(4)[19] 为主。

$$(\text{—C}) + NO \longrightarrow CO + 1/2N_2 \qquad (4)$$

焦炭上附着的活性 K 离子能够催化 NO 在炭上的还原反应，提高活性炭离子(—C)的反应活性和 NO 还原的选择性，减少炭的直接氧化[20-21]。在本试验中添加 K 金属化合物后，O_2 消耗量有所降低，这可以与此观点相佐证。Na 与 K 类似，同样是作为催化剂催化 NO 与焦炭 C 的异相还原反应。本试验中，KCl 和 NaCl 的实际催化效果明显弱于 K_2CO_3 和 Na_2CO_3，这可能是由于加入的 Cl 能够抑制 C 与 O 的结合，降低 O_2 消耗，促进炭黑的形成，一定程度上抑制了焦炭的燃烧。文献[18]提到在 350 ~ 700 ℃，Na_2CO_3 对 NO 的减排效果是比 NaCl 弱，这说明不同温度下催化剂的催化活性有很大不同。1 200 ℃ 时，KCl 和 NaCl 的饱和蒸气压分别为 18.14 kPa 和 11.01 kPa，易脱离载体挥发，催化效果迅速降低，而 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 因热稳定性较好，在高温下仍能保持较高的催化活性。同时，需要注意到，4 种添加剂均存在一个最佳添加量，以 K_2CO_3 为例，其原因可能是当 K_2CO_3 的添加量超过最佳量时，尽管仍然能够降低焦炭 N 的转化率，但过多的 K 附着在炭表面会阻塞部分孔口，增加扩散阻力，阻碍 NO 与活性炭离子的接触，进而一定程度地抑制 NO 的还原。

2.3　温度对 K，Na 催化活性的影响

在 1 000，1 100 和 1 200 ℃ 下，负载 1% 的 KCl，NaCl，K_2CO_3 和 Na_2CO_3 的焦炭燃烧的 N 转化率如图 4 所示。由图 4 可以看出，当温度升高时，普通焦炭的焦炭 N 转化率逐渐下降，NO_x 释放总量减少，随着燃烧温度的升高，焦炭表面的活性 C 离子活性增强，吸附 NO 能力增加，更多的 NO 在焦炭表面被还原。虽然温度升高也会加快焦炭 N 与 O 的结合，但焦炭 NO 的异相还原反应是焦炭 N 所有相关反应中的最优先反应，因而受温度影响增强幅度更大[17-18]。

负载碱金属后，焦炭表面附着的碱金属能够催化活性 C 离子与吸附 NO 的还原反应，提高 NO 的吸附能力，随着温度的升高，焦炭 C 与 NO 的异相还原反应进一步提高，使焦炭燃烧释放的 NO_x 总量和焦炭 N 转化率降低。从反应结果来看，K_2CO_3 和 Na_2CO_3 的效果明显优于 KCl 和 NaCl。在 1 000 ℃，负载 4 种碱金属均能够少量降低焦炭 N 转化率，K，Na 所表现出的催化活性不是很强; 当温度升高至 1 100 ℃ 以上，K_2CO_3 和 Na_2CO_3 由于热稳定性较好，在高温下表现

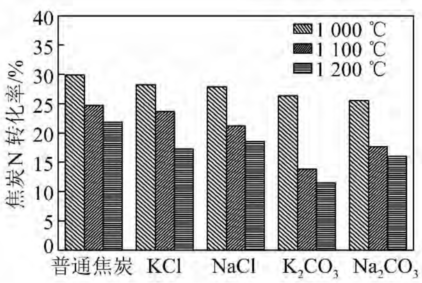

图 4 不同温度下碱金属对焦炭 N 转化率的影响

Fig. 4 Effects of alkali metal under different temperature of char - N conversion rate

出了较强的催化能力，而 KCl 和 NaCl 因饱和蒸气压较高，部分气相挥发，从而降低了其催化 NO 的异相还原反应效果。

3 结 论

(1) 焦炭燃烧反应中，通过负载碱金属可以不同程度地降低焦炭 NO_x 释放总量和焦炭 N 转化率，4 种碱金属的作用效果：$K_2CO_3 > Na_2CO_3 > KCl > NaCl$。

(2) 碱金属降低焦炭燃烧释放 NO_x 的作用效果不会随添加量的增加而呈线性关系，不同碱金属的最佳催化量因种类的不同而不同，其中 KCl，NaCl 和 K_2CO_3 的最佳添加量为 1%，Na_2CO_3 为 2%。

(3) 在不同温度下，因碱金属的热稳定性不同，4 种负载碱盐呈现不同的催化活性和效果，其中 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 在高温段的热稳定性较佳，能在高温时保持较高的催化活性，明显降低焦炭燃烧的 NO_x 生成量和焦炭 N 转化率。

参考文献：

[1] 岑可法，姚 强，骆仲泱. 高等燃烧学[M]. 杭州：浙江大学出版社，2002.

[2] 张秀霞. 焦炭燃烧过程中氮转化机理与低 NO_x 燃烧技术的开发[D]. 杭州：浙江大学，2012.

[3] Mark T K. The release of nitrogen oxides during char combustion[J]. Fuel，1997，76(6)：457 - 473.

[4] 朱廷钰. 烧结烟气净化技术[M]. 北京：化工工业出版社，2008.

[5] Zhao Z，Li W，Qiu J，et al. Catalytic effect of Na - Fe on NO - char reaction and NO emission during coal char combustion[J]. Fuel，2002，81(18)：2343 - 2348.

[6] Zhao Z，Qiu J，Li W，et al. Influence of mineral matter in coal on decomposition of NO over coal chars and emission of NO during char combustion[J]. Fuel，2003，82(8)：949 - 957.

[7] Peter F Nelson，Peter C Nancharrow，John Bus，et al. Fractional conversion of char N to NO in an entrained flow reactor[J]. Proceedings of the Combustion Institute，2002，29：2267 - 2274.

[8] Bueno-López A，García-García A，Caballero J A，et al. Influence of potassium loading at different reaction temperatures on the NO_x reduction process by potassium-containing coal pellets[J]. Fuel，2003，82(3)：267 - 274.

[9] Sun Shaozeng，Cao Huali，Chen Hao，et al. Experimental study of influence of temperature on fuel-N conversion and recycle NO reduction in oxyfuel combustion[J]. Proceedings of the Combustion Institute，2011，33：1731 - 1738.

[10] Schonenbeck C，Gadiou R，Schwartz D. A kinetic study of the high temperature NO - char reaction[J]. Fuel，2004，83：443 - 450.

[11] Zhou H，Zhou B，Zhang H，et al. Investigation of slagging characteristics in a 300 kW test furnace：Effect of deposition surface temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2014，53(17)：7233 - 7246.

[12] Zhou H，Zhou B，Li L，et al. Experimental measurement of the effective thermal conductivity of ash deposit for high sodium coal (Zhundong coal) in a 300 KW test furnace[J]. Energy & Fuels，2013，27(11)：7008 - 7022.

[13] 范建勇，周永刚，李 培，等. 准东煤灰熔融温度表征结渣特性的试验研究[J]. 煤炭学报，2013，38(S2)：478 - 482.
Fan Jianyong，Zhou Yongkang，Li Pei，et al. Research on Zhundong coal's ash melting temperature characterizing its slagging characteristics[J]. Journal of China Coal Society，2013，38(S2)：478 - 482.

[14] Chen Y，Guo Z，Wang Z. Application of modified coke to NO_x reduction with recycling flue gas during iron ore sintering process[J]. ISIJ International，2008，48(11)：1517 - 1523.

[15] Chen Y，Guo Z，Wang Z，et al. NO_x reduction in the sintering process[J]. International Journal of Minerals，Metallurgy and Materials，2009，16(2)：143 - 148.

[16] Bueno-López A，Caballero-Suárez J A，García-García A. Kinetic model for the NO_x reduction process by potassium containing coal char pellets at moderate temperature (350 - 450 ℃) in the presence of O_2 and H_2O[J]. Fuel Processing Technology，2006，87(5)：429 - 436.

[17] 魏砾宏，齐 弟，李润东. 碱金属对煤燃烧特性的影响及动力学分析[J]. 煤炭学报，2010，35(10)：1706 - 1711.
Wei Lihong，Qi Di，Li Rundong. Effects of alkali metal on combustion of pulverized coal and kinetic analysis[J]. Journal of China Coal Society，2010，35(10)：1706 - 1711.

[18] 刘银河，刘艳华，车得福，等. 煤中灰分和钠添加剂对煤燃烧中氮释放的影响[J]. 中国电机工程学报，2005，25(4)：136 - 141.
Liu Yinhe，Liu Yanhua，Che Defu，et al. Effects of minerals and sodium addition on nitrogen release during coal combustion[J]. Proceedings of the CSEE，2005，25(4)：136 - 141.

[19] Molina A，Eddings E G，Pershing D W，et al. Char nitrogen comversion：Implications to emissions from coal-fired utility boilers[J]. Progress in Energy and Combustion Science，2000，26：507 - 531.

[20] Bueno-López A，García-García A. Potassium-containing coal-pellets for NO_x reduction under gas mixtures of different composition[J]. Carbon，2004，42(8)：1565 - 1574.

[21] Illán-Gómez M J，Brandán S，Salinas-Martınez de Lecea C，et al. Improvements in NO_x reduction by carbon using bimetallic catalysts[J]. Fuel，2001，80(14)：2011 - 2005.