

祝瑞欣, 骆仲决, 闫碧晨, 等. 石油焦和煤混烧的燃烧特性和 NO 排放特性[J]. 煤炭转化, 2023, 46(4): 28-37. DOI: 10.19726/j.cnki.ebcc.202304004.

ZHU Ruixin, LUO Zhongyuan, YAN Bichen, et al. Combustion characteristics and NO emission characteristics of mixed combustion of petroleum coke and coal[J]. Coal Conversion, 2023, 46(4): 28-37. DOI: 10.19726/j.cnki.ebcc.202304004.

石油焦和煤混烧的燃烧特性和 NO 排放特性^{*}

祝瑞欣 骆仲决 闫碧晨 杨旭东 管文洁

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 310027 杭州)

摘 要 将石油焦与煤混烧是高效清洁利用石油焦的有效途径。利用热重分析实验与管式炉燃烧实验相结合的方法, 开展了石油焦分别和烟煤、褐煤、煤矸石在不同质量比(石油焦质量分数分别为 0%, 25%, 50%, 75%, 100%)下混合燃烧特性实验, 研究了石油焦和煤混烧的燃烧特性和 NO 排放特性。结果表明: 相较于褐煤和煤矸石, 石油焦与烟煤的燃烧特性较为相似, 两种燃料的着火温度均在 450 °C~500 °C 左右, 两种燃料燃烧的 DTG 曲线中热量失重峰均出现在 550 °C 左右; 石油焦与烟煤混烧的燃烧特性优于石油焦与褐煤或石油焦与煤矸石混烧的燃烧特性, 一定质量比下, 石油焦与烟煤混烧的着火温度低于石油焦与煤矸石混烧的着火温度, 石油焦与烟煤混烧的着火速度高于石油焦与褐煤或石油焦与煤矸石混烧的着火速度; 石油焦与烟煤混合燃烧的着火特性、燃尽特性、综合燃烧特性均随着混合燃料中烟煤质量分数的提高而逐步改善, 优于石油焦单烧的着火特性、燃尽特性、综合燃烧特性; 由于综合燃烧特性的提升, 相较于单烧, 石油焦和烟煤混烧总是会提高燃烧过程中 NO 排放体积分数峰值和 NO 排放量, 当石油焦与烟煤质量比为 3:1 时, 混烧时 NO 排放体积分数峰值较石油焦单烧时 NO 排放体积分数峰值提高 75% 左右, 且主要反应在焦炭燃烧阶段, 这与混合燃料的燃烧状态和氮的赋存形态密切相关。

关键词 石油焦, 烟煤, 混烧, 燃烧特性, 一氧化氮

中图分类号 TQ534

DOI: 10.19726/j.cnki.ebcc.202304004

0 引 言

在能源环境矛盾日益突出的情况下, 高效清洁利用能源已成为当前经济社会优质发展的重要课题。近年来大力发展的石油炼制产业催生了副产品石油焦产量逐年走高。石油焦具有挥发分和灰分含量低, 发热量和硫含量高的特点, 是潜在的燃料或气化料^[1]。但是, 石油焦与煤相比活性矿物成分含量较低, 且焦结构的石墨化程度较高, 造成其气化反应活性较差于煤焦气化反应活性^[2], 因此结合脱硫工艺用作固体燃料仍是其主要利用方式。其中, 为克服挥发分含量低导致较难着火和燃尽特性较差的问

题^[3-4], 将石油焦与煤混烧, 成为石油焦高效清洁利用的有效方法, 从而促进石油焦和煤综合利用效率的提高, 减少资源浪费和对环境的污染。

对于混烧过程, 由于炉内同时存在石油焦和煤, 根据混烧经验^[5], 混烧的结果不是遵守简单的叠加原则, 而是有更加复杂的耦合关系。因此, 要综合评价石油焦和煤混烧的燃烧特性。随着我国“双碳”目标的推进, 传统化石能源利用将逐步趋紧, 同时, 对于大气污染物排放的控制将向更高标准、更严要求、更细执行的方向迈进。在化石燃料利用过程中, 通常伴随着大量 SO₂, NO_x 和粉尘等污染物的产生^[6], 从目前已有的文献资料来看, 各国学者对石油焦或煤单独燃烧过程中污染物排放的研究已较为成

* 中央高校基本科研业务费专项资金资助(226-2022-00041)。

第一作者: 祝瑞欣, 硕士生, E-mail: zhurx0616@163.com; 通信作者: 骆仲决, 博士、教授, E-mail: zyluo@zju.edu.cn

收稿日期: 2023-01-06; 修回日期: 2023-03-22

熟^[7-9],而对二者混合燃烧过程中污染物排放的研究则相对较少。因此,笔者开展了石油焦与典型煤种混合燃烧过程中燃烧特性和 NO 排放特性的实验研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验选用上海石化所产石油焦,选择了烟煤、褐

煤和煤矸石三种具有代表性的煤种与石油焦混烧。对各原料粉碎、筛选后得到粒径为 0.15 mm~0.25 mm 的样品,在 105 °C 下烘干 12 h 保存备用。燃料样品的工业分析与元素分析结果如表 1 所示。

1.2 实验系统及方法

采用瑞士 Mettler 公司生产的 TG-DSC 同步热分析仪对燃料混烧过程进行热分析,空气流量为 50 mL/min,以 20 K/min 的升温速率升至终温 900 °C。将石油焦分别与不同煤种按不同质量比混合均匀后

表 1 燃料样品的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of fuel samples

Sample	Proximate analysis(ad) w/%				$Q_{b,ad}(J \cdot g^{-1})$	Ultimate analysis(ad) w/%				
	M	A	V	FC		C	H	N	S	O
Petroleum coke	0.23	0.38	10.05	89.34	35 707	85.03	3.86	1.93	6.92	1.65
Bitumite	6.15	20.98	28.04	44.83	23 179	56.95	3.62	0.92	0.53	10.85
Lignite	7.14	8.64	40.85	43.37	22 655	59.76	4.48	0.77	0.80	18.41
Gangue	3.25	41.02	6.81	48.92	18 502	49.01	1.44	0.85	2.41	2.02

得到实验样品,石油焦在各试样中的质量分数分别为 100%,75%,50%,25%,0%(其中石油焦质量分数为 100%时为纯石油焦样品,石油焦质量分数为 0%时为纯煤样品,75%石油焦与褐煤、75%石油焦与烟煤和 75%石油焦与煤矸石的混合燃料分别记为 PL75%,PB75%,PG75%,其余依此类推。

高温水平管式炉如图 1 所示,主要由石英管反应器、电加热炉、电加热温控系统、配气系统、烟气分析系统等组成。采用石英舟将实验原料送至电加热炉恒温段,电加热炉上下两侧采用硅钼棒加热,升温速率为 15 K/min,实验温度为 900 °C,压力为常压,燃烧气氛为 21%(体积分数)O₂ 和 79%(体积分数)N₂ 混合气体,各路气体流量通过质量流量计调节。采用日本 Horiba 公司生产的 PG350 便携式烟气分析仪实时在线监测反应器出口 NO 体积分数并记录保存。在进行石油焦和不同煤种单烧及石油焦与不

同煤种混烧实验时,石油焦与三种煤的质量比分别为 1:0,3:1,1:1,1:3,0:1;在进行 NO 排放特性实验时,石油焦与烟煤的质量比分别为 1:9,1:3,1:1,3:1,9:1。每组实验重复 3 次,以排除实验误差。

2 结果与讨论

2.1 石油焦和煤混烧燃烧特性分析

2.1.1 石油焦和煤单独燃烧燃烧特性分析

石油焦、褐煤、烟煤和煤矸石单独燃烧的 TG-DTG 曲线如图 2 所示。由图 2a 可以看出,褐煤、烟煤、石油焦和煤矸石质量分数降至水平线时的温度依次升高,表明燃料燃尽时对应的温度依次升高,燃尽温度越低表明燃料更易完全燃尽。由于石油焦中灰分含量极少,在其燃尽阶段,剩余质量趋近于 0,褐煤、烟煤、煤矸石燃尽剩余质量依次增加。从着火点对应的温度可以看出,挥发分含量越高的燃料,其挥发分析出的时间越早,越有利于最初的着火燃烧,所以按照着火时间由先到后依次为褐煤、烟煤、石油焦、煤矸石。

燃烧失重微分曲线(DTG)表示样品质量随温度(或时间)变化的速度,其峰值点表示样品质量变化的最快速度对应的温度或时间点。由图 2b 可以看出,石油焦燃烧的 DTG 峰值点对应的最大燃烧率比其他三种煤的最大燃烧率高,且其附近曲线包

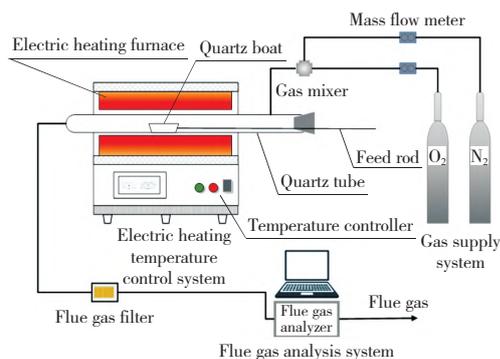


图 1 水平管式炉

Fig.1 Horizontal tubular furnace

围面积大,表明石油焦的剧烈燃烧反应范围大,放出热量的时间长,放出的热量多,这与其本身热值和碳含量高有关。相较于褐煤和煤矸石,石油焦与烟煤在燃烧特性上更为接近,两种燃料的着火温度均在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,最大燃烧速率均大于 $12\%/ \text{min}$,在DTG曲线中均出现较高且较窄的热量失重峰,且失重峰相对应的温度接近,均在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。这意味着虽然石油焦的挥发分含量低,碳含量高,但其着火温度不算很高,从着火到完全燃尽时间较短,在较低温度下即可充分燃烧。鉴于其燃烧特性,石油焦是一种堪比烟煤的燃料。

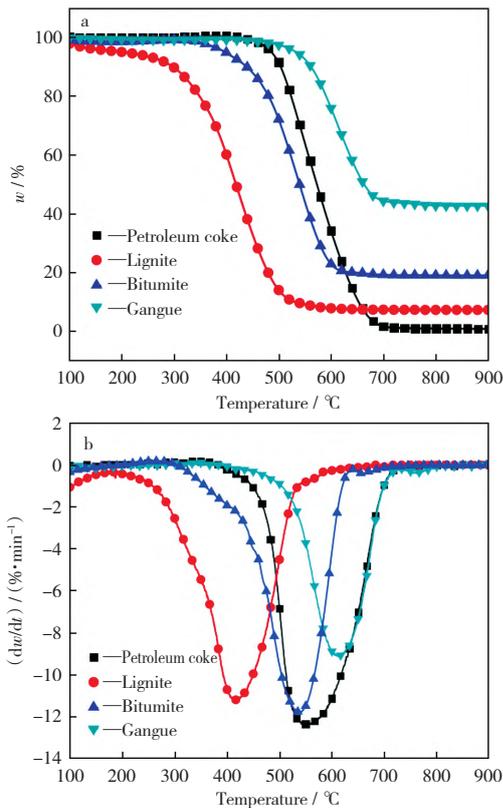


图2 石油焦与三种煤单独燃烧的TG-DTG曲线
Fig.2 TG-DTG curves of individual combustion of petroleum coke and three kinds of coal

2.1.2 掺烧煤种对混合燃料燃烧特性的影响

石油焦与不同煤种混烧的TG-DTG曲线如图3所示。由图3a,图3c和图3e可以看出,石油焦与褐煤、石油焦与烟煤混烧的TG曲线都是随着煤样质量分数的升高而逐步向低温侧移动,这说明混合燃料的着火时间会比石油焦单独燃烧时有所提前,而石油焦与煤矸石混烧的TG曲线随着煤样质量分数的升高而逐步向高温侧移动,表明石油焦与煤矸石混合燃料的着火时间有所延后。混合燃料着火时间的不同与所掺杂煤种中挥发分含量有很大关系,

在石油焦中掺混挥发分含量较高的煤种更有利于混合燃料的着火燃烧^[10]。

由图3b、图3d和图3f可以看出,当石油焦分别与烟煤、煤矸石混合燃烧时,DTG曲线上只出现了一个峰,表明混合燃料的挥发分析出着火燃烧与混合燃料中焦炭燃烧发生的时间接近,是一个持续进行的过程,释放的热量剧烈而集中。但石油焦与褐煤混合燃烧时,DTG曲线出现明显的双峰,第一个峰出现在 $410\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,与褐煤单独燃烧时单峰对应的温度接近;第二个峰出现在 $540\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 560\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,与石油焦单独燃烧时单峰对应的温度接近,表明石油焦与褐煤混合燃料燃烧时热量释放缓慢且不集中。

由图2b还可以看出,单独燃烧褐煤或石油焦时,石油焦中的挥发分在褐煤燃烧速率达到最大时刚刚开始析出燃烧,两者之间有一定的温度差(时间差)。因此,在将石油焦与褐煤混合燃烧时,挥发分含量高的褐煤在低温下开始着火燃烧,但其燃烧过程中产生的热量不足以供石油焦中大量固定碳燃烧,需要持续时间和温度储备能量^[11],才能达到石油焦中第二个大量焦炭燃烧的峰值。

对比图2和图3可以看出,当石油焦与烟煤混合燃烧时,不仅在着火燃烧速度上比其他混合燃料更快,而且在热量释放速率上比其他混合燃料更有优势。由于石油焦的燃烧特性与烟煤的燃烧特性较为相似,在燃烧初期温度较低时,烟煤中的挥发分先析出并着火燃烧释放热量,其中一部分热量被石油焦迅速吸收,并促进石油焦中挥发分的析出,而石油焦挥发分燃烧释放的热量又能保证烟煤中固定碳充分燃烧,进而为石油焦中高含量固定碳的燃烧提供充足的热量,保证整个燃烧过程的连续性。因此,在进行混烧时,石油焦与烟煤可以起到相互促进的作用,从而使混合燃料表现出更加优异的燃烧特性。

2.1.3 掺烧比例对混合燃料燃烧特性的影响

由图3可以看出,石油焦和煤的混合燃料燃烧过程中热量的释放特性与混合燃料中石油焦和煤的质量比有密切关系,即在混合燃料中石油焦的质量分数较高时,混合燃料燃烧特性更趋向于石油焦单独燃烧的燃烧特性;而在混合燃料中煤的质量分数较高时,燃烧特性更接近于煤单独燃烧的燃烧特性。

当石油焦与褐煤混合燃烧时,无论两者以何种质量比混烧,混烧的DTG曲线上都会出现双峰现象。当混合燃料中煤的质量分数较高时,如PL25%,混烧表现为较剧烈的低温区燃烧,而当混

合燃料中石油焦的质量分数较高时,如 PL75%,混烧表现为较剧烈的高温区燃烧,但所有混合燃料的最大燃烧速率始终低于石油焦或褐煤单独燃烧的最大燃烧速率。褐煤的加入大大改变了石油焦的燃烧特性,整个混烧过程释放热量慢,热量总量低,持续时间长,综合来看,混烧效果并不理想。

当石油焦与煤矸石混合燃烧时,煤矸石的燃烧特性随着石油焦质量分数的提高而有了很大的改善。但是,对于石油焦来说,掺入煤矸石后,混合燃料着火温度和燃尽温度都有所上升,最大燃烧速率急剧下降。煤矸石是工业采煤和洗煤过程中产生的具有热值低、挥发分含量低、灰分含量高等特点的固

体废渣,相对而言,石油焦热值高,固定碳含量高,而灰分含量较低。综合考虑两种燃料的优缺点,两种燃料混合燃烧时,可以提高混合燃料的着火特性和燃烧的稳定性的,同时,在循环流化床运行中,也可以用煤矸石的高灰分来平衡石油焦灰分含量低的问题,保持循环物料的平衡,两者混合燃烧可以使资源利用得到优化。但由于这两种燃料的挥发分含量都不高,在实际应用中经常可能出现点火难、燃尽难等问题,需要利弊权衡。

与褐煤和煤矸石相比,石油焦和烟煤燃烧特性更为相似。由图 3c 和图 3d 可以看出, PB75%, PB50% 和 PB25% 的 TG-DTG 曲线在石油焦和烟

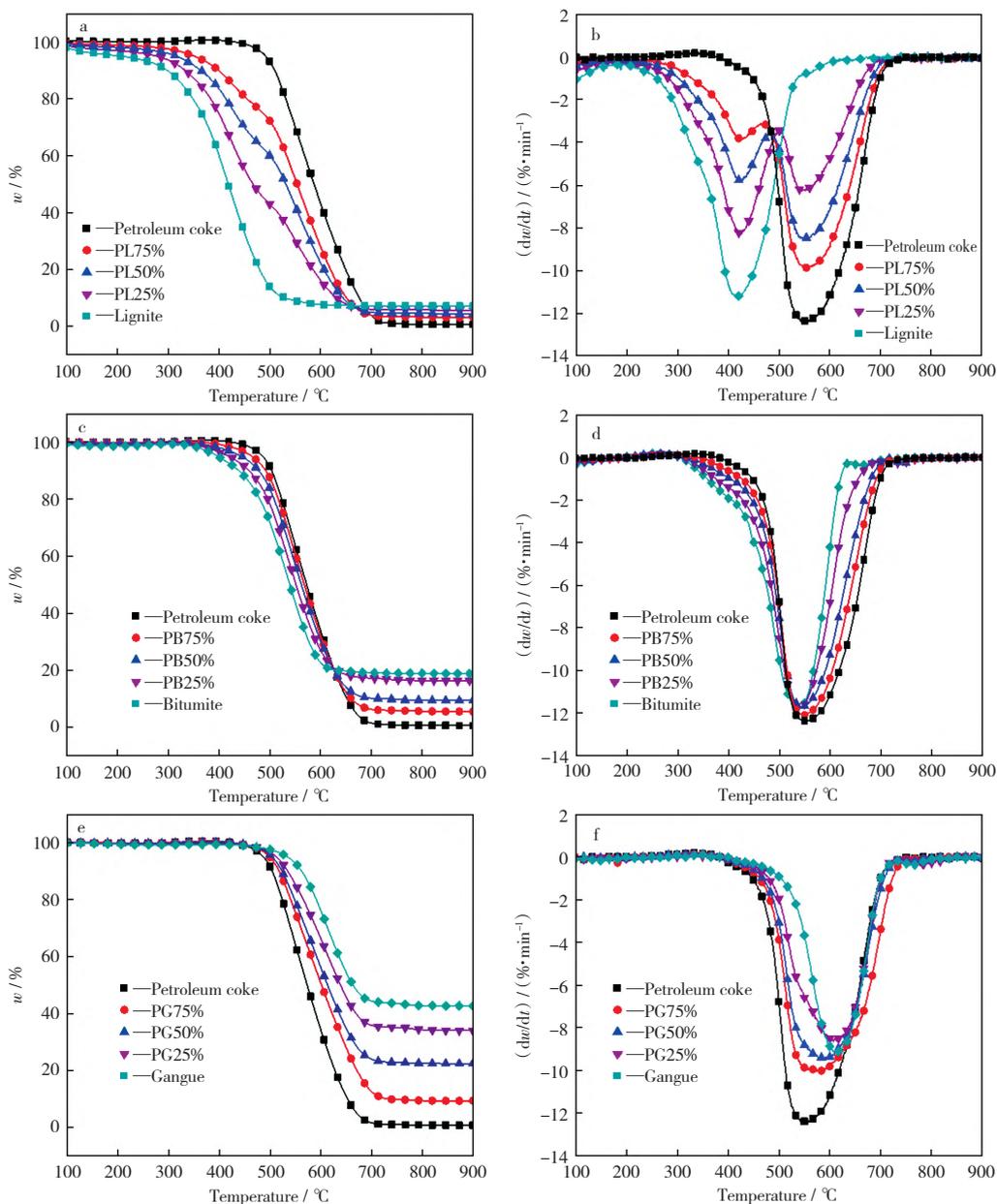


图 3 石油焦与褐煤和烟煤及煤矸石分别混烧的 TG-DTG 曲线

Fig.3 TG-DTG curves of mixed combustion of petroleum coke and lignite, bitumite and gangue respectively

煤的 TG-DTG 曲线之间移动,燃烧过程具有连续性和稳定性。随着混合燃料中烟煤质量分数的提高,燃烧的 TG 曲线逐渐向左侧低温区移动,表明混合燃料更容易着火燃烧。同时,由 DTG 曲线看出,各混合燃料的失重峰对应的最大燃烧速率较为接近,烟煤质量分数的增加使该峰值对应的温度降低。因此在石油焦里掺烧烟煤,有利于改善石油焦的燃烧特性。

2.2 石油焦和烟煤混烧燃烧特性参数计算

借助分析软件和经验公式,对石油焦和烟煤不同质量比下混合燃料混烧的燃烧特性进行综合评价。采用 TG-DTG 切线法^[12]确定石油焦和烟煤组成的混合燃料的着火温度 θ_i 和燃尽温度 θ_b ,结果如图 4 所示。石油焦和烟煤在不同质量比下混合燃烧的特征温度如表 2 所示。

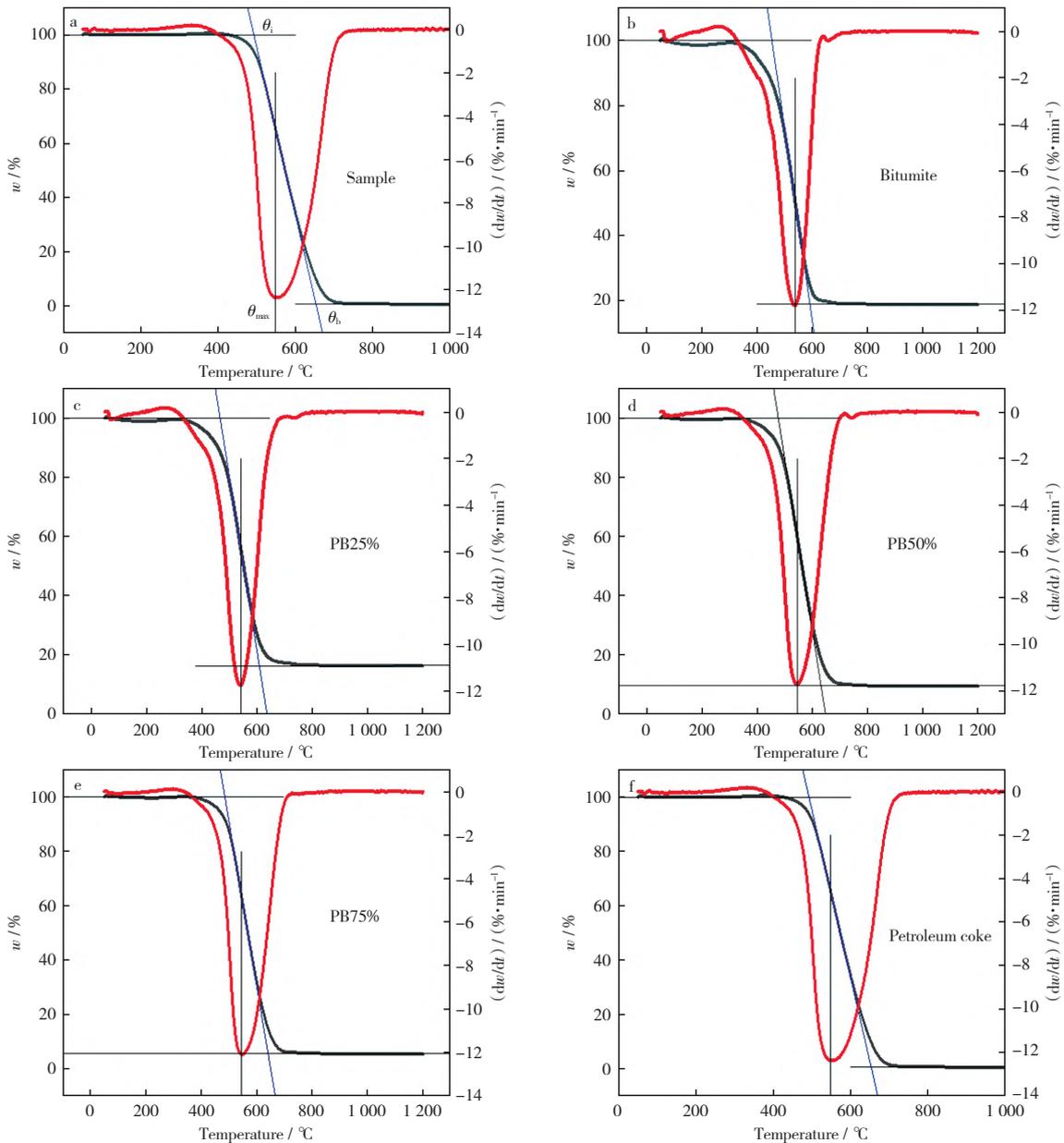


图 4 TG-DTG 切线法确定燃烧特性参数

Fig.4 Determination of combustion characteristic parameters by TG-DTG tangent method

由表 2 可以看出,石油焦和烟煤不同质量比下的混合燃料,其着火温度和燃尽温度均较石油焦单独燃烧时有所降低,且随烟煤质量分数的增加,下降幅度逐步加大,即烟煤对石油焦的着火燃烧起着促

进作用,使石油焦更易着火和燃尽。在工业应用中,在石油焦中掺入烟煤可以减少石油焦燃烧过程中燃烧不完全的损耗,从而提高锅炉运行效率。DTG 曲线的失重峰值,即每个混合试样的最大燃烧速率所

对应的温度在 530 °C ~ 550 °C 之间,均处于较高温度区,表明每个混合燃料的燃烧反应过程主要在高温段。由于石油焦的掺混,各混合燃料的碳含量和发热量都很高,因此所有混合燃料在大部分时间里都表现为焦炭在高温阶段的着火燃烧。

表 2 石油焦和烟煤在不同质量比下的特征温度

Table 2 Characteristic temperatures of petroleum coke and bitumite at different mass ratios

Sample	$\theta_i/^\circ\text{C}$	$(dw/dt)_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$\theta_{\max}/^\circ\text{C}$	$\theta_b/^\circ\text{C}$
Petroleum coke	492	12.37	548	653
PB75%	485	12.09	547	641
PB50%	477	11.72	544	632
PB25%	467	11.77	541	609
Bitumite	455	11.81	538	592

着火温度和燃尽温度的高低可以定性地判断石油焦和烟煤在各种质量比下混合燃烧的难易程度,但要定量分析,需要结合石油焦和烟煤混烧的可燃特性指数、着火特性指数 C_i 、燃尽特性指数 C_b 和综合燃烧特性指数 S_N 等指标综合判断^[11-14]。根据 GB/T 33304-2016 计算得到石油焦和烟煤在不同质量比下混合燃料的燃烧特性参数,结果如表 3 所示。

表 3 石油焦和烟煤在不同质量比下的燃烧特性参数

Table 3 Combustion characteristic parameters of petroleum coke and bituminous coal at different mass ratios

Sample	$C_i/(10^{-7} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$	$C_b/(10^{-3} \cdot \text{min}^{-1})$	$S_N/(10^{-9} \cdot \text{min}^{-2} \cdot \text{K}^{-3})$
Petroleum coke	3.853 5	1.792 7	8.188 3
PB75%	3.883 5	2.470 3	8.200 6
PB50%	3.890 1	2.977 5	8.577 8
PB25%	4.138 2	3.774 1	8.615 2
Bitumite	4.379 1	4.604 7	8.729 3

着火特性指数^[15]用来评价燃料的着火特性,该指数越大表明燃料具有越好的着火性能。由表 3 可以看出,纯烟煤着火燃烧速度最快,因此其着火特性指数较高,石油焦因其挥发分含量低,着火特性最差。混合燃料的着火特性随着烟煤质量分数的提高而逐步改善。燃尽特性指数^[11]用来评价燃料的燃尽特性,该指数越大表明燃料越易燃尽,燃烧利用率越高。由表 3 可以看出,纯烟煤的燃尽指数远远高于纯石油焦的燃尽指数,混合燃料燃尽指数随着烟煤质量分数的提高而逐步提高,混合燃料的燃尽性能明显提高。综合燃烧特性指数^[13]用于综合评价混合燃料的燃烧状况,综合燃烧特性指数越大,说明燃料燃烧性能越好。石油焦中掺入烟煤后综合燃烧特性指数均高于纯石油焦综合燃烧特性指数,且混

合燃料的综合燃烧特性指数随着烟煤质量分数的提高呈上升趋势。

由表 3 还可以看出,石油焦与烟煤混合燃料的着火特性、燃尽特性和综合燃烧特性均优于纯石油焦的着火特性、燃尽特性和综合燃烧特性;其着火温度、燃尽温度和燃尽时间均低于纯石油焦的着火温度、燃尽温度和燃尽时间。这主要是由于烟煤的挥发分含量比石油焦的挥发分含量高,在混合燃料升温的过程中,随着烟煤质量分数的提高,烟煤中较多挥发分被迅速析出并起火燃烧,从而为石油焦后续的起火燃烧提供稳定的热源。接着石油焦中挥发分加速析出燃烧,进一步为焦炭提供燃烧所需的热量,并在达到焦炭燃点的情况下剧烈燃烧。

石油焦的热值高、挥发分含量少、碳含量极高等特点,是导致其燃烧困难、燃烧不充分的根本原因。单独燃烧石油焦会导致炉内温度分布不均、受热面局部超温造成爆管、飞灰中碳含量高与燃烧效率低等问题,在电厂实际使用中,这些问题给操作人员操作造成了很大困难,也对机组的安全稳定高效运行造成了严重影响,从而使作为燃料的石油焦利用价值降低^[16]。本研究在石油焦中掺烧挥发分含量较高的烟煤,混合燃料的燃烧特性比单烧石油焦的燃烧特性更好,为优化利用石油焦掺混煤种提供了参考。也有不少学者研究了焦煤混燃时混合燃料在循环流化床锅炉(CFB)锅炉中的燃烧特性,CHEN et al^[3,17-18]研究了石油焦在 CFB 锅炉上的燃烧特性,结果表明石油焦与煤的混合燃料在 CFB 锅炉中燃烧效果明显优于纯石油焦在 CFB 锅炉中燃烧效果,燃烧效率得到提高。

2.3 石油焦和烟煤混合燃烧 NO 排放特性

在燃料燃烧特性发生变化的同时,燃料燃烧过程中污染物排放特性往往会发生变化,本研究将继续探讨石油焦和烟煤混烧过程中 NO 的排放特性。固体燃料燃烧过程中 NO_x 的生成机理分为三种^[19-20]:1)燃料型 NO_x ,由燃料中的氮被氧化剂直接氧化得到;2)快速型 NO_x ,富燃料运行时,燃料中的 CH_i 自由基和 N_2 先结合生成 HCN,再氧化为 NO_x ;3)热力型 NO_x ,在高温下(通常温度要高于 1 500 °C),送入炉内的空气中的 N 和 O 会直接结合生成 NO_x 。一般快速型 NO_x 和热力型 NO_x 在燃料燃烧过程 NO_x 中占比很小,在本研究中,燃料型 NO_x 是固体燃料燃烧过程 NO_x 最主要的生成途径。

水平管式炉上石油焦和烟煤按不同质量比混合燃烧时 NO 的排放特性如图 5 所示。由图 5 可以看出,所有混合燃料燃烧排放烟气中 NO 的体积分数都先升后降,且双峰特征明显。NO 的产生过程与燃料的燃烧过程密切相关,混合燃料的燃烧过程可以根据 NO 生成曲线大致分为两个阶段:挥发分燃烧阶段和焦炭燃烧阶段。第一阶段是挥发分燃烧阶段,此阶段持续时间较短,产生的 NO 称为挥发分 NO。第二阶段是焦炭燃烧阶段,此阶段持续时间长,产生的 NO 称为焦炭 NO。由于石油焦与烟煤在挥发分含量和焦炭含量上的不同,混合燃料在燃烧过程中排放 NO 的体积分数也是千差万别。对于烟煤而言,由于其挥发分含量较高,焦炭含量较低,容易着火燃烧,且其燃烧速度快,燃烧时间短,因此,在挥发分燃烧和焦炭燃烧两个燃烧阶段,NO 的排放峰值接近,且持续时间也基本一致。而石油焦因其挥发分含量较低,焦炭含量极高,所以其燃烧速度慢,燃烧时间长,整个燃烧过程都是以焦炭燃烧为主,NO 的排放也主要是来自于焦炭 NO。

当石油焦与烟煤按不同质量比混烧时,混合燃料 NO 的排放特性与两种燃料质量比关系密切。在混合燃料中烟煤多石油焦少的情况下,混合燃料 NO 排放趋势更接近纯烟煤燃烧 NO 排放趋势。而在混合燃料中石油焦多烟煤少的情况下,混合燃料 NO 排放趋势更接近纯石油焦燃烧 NO 特性趋势。这与热重分析得出的混合燃料的燃烧特性结论一致。值得注意的是,由图 5 还可以看出,无论石油焦和烟煤采用何种质量比混烧,NO 的排放体积分数

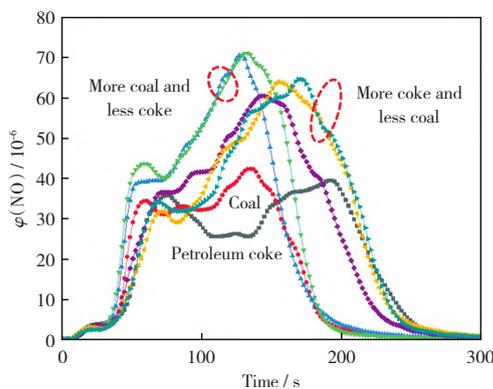


图 5 石油焦与烟煤按不同焦煤质量比混烧的 NO 排放特性
Fig.5 NO emission characteristics during mixed combustion of petroleum coke and bitumite at different mass ratios

—Petroleum coke; —Bitumite; ▲— $m(\text{petroleum coke}) : m(\text{bitumite})=1 : 9$
 ▼— $m(\text{petroleum coke}) : m(\text{bitumite})=1 : 3$; ◆— $m(\text{petroleum coke}) : m(\text{bitumite})=1 : 1$; ●— $m(\text{petroleum coke}) : m(\text{bitumite})=3 : 1$
 ▲— $m(\text{petroleum coke}) : m(\text{bitumite})=9 : 1$

峰值和排放总量均有较大幅度上升,且主要表现为 NO 体积分数在焦炭燃烧阶段上升。

为进一步分析石油焦与烟煤混烧时 NO 排放量增加的原因,将石油焦和烟煤单独燃烧,以及将石油焦和烟煤按质量比 3 : 1 混烧,其 NO 的排放特性如图 6 所示。将燃烧过程中 NO 的生成曲线对时间进行积分,得到 NO 在不同燃料燃烧过程中产生的总量和相应的氮转化率,计算公式见式(1)和式(2)。

$$m(\text{NO}) = \frac{\int_0^{\infty} \varphi dt \times V \times 1000}{22.4 \times 10^6 \times 60} \times M(\text{NO}) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{m(\text{NO}) \times 14 \times n / M(\text{NO})}{m \times w(\text{N})} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $m(\text{NO})$ 代表 NO 的生成质量,mg; φ 表示烟气分析仪记录的 NO 的实时体积分数, 10^{-6} ; V 表示载气流量,L/min; $M(\text{NO})$ 表示 NO 的摩尔质量,g/mol; α 表示 NO 相对于燃料氮的转化率,%; $14 \times n$ 表示 N 原子的摩尔质量,g/mol; m 表示燃料样品的质量,mg; $w(\text{N})$ 表示燃料中氮的质量分数,%。

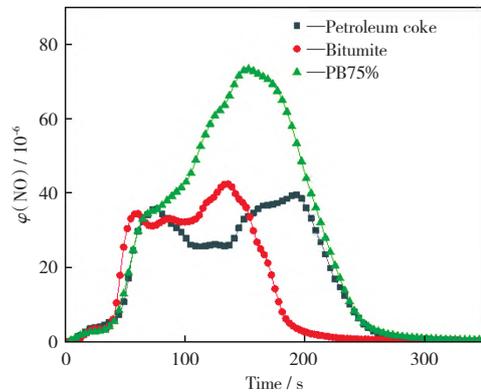


图 6 石油焦和烟煤单独燃烧及焦煤质量比为 3 : 1 时混烧的 NO 排放特性

Fig.6 NO emission characteristics of individual combustion of petroleum coke and bitumite and mixed combustion when mass ratio of coke and coal is 3 : 1

由图 6 可以看出,在燃料燃烧初期,烟煤因挥发分含量高,着火燃烧速度快,挥发分 NO 的体积分数最先达到峰值。从 NO 排放的持续时间来看,石油焦中固定碳含量极高,因此燃尽时间较长,NO 释放的持续时间也最长。从 NO 体积分数峰值来看,NO 排放量与燃料中的 N 元素的含量并不存在完全的正相关关系。由表 1 可以看出,烟煤和石油焦的氮含量差距较大,但两者燃烧排放的 NO 的体积分数峰值比较接近。利用公式(1)和公式(2)计算可得,石油焦和烟煤中燃料氮向 NO 的转化率分别为

27%和 45%。虽然石油焦中的氮含量较高,但石油焦中燃料氮向 NO 转化率较低,这与 AMAND et al^[21]的研究结果是一致的,其原因可能与燃料中 N 元素的赋存形态有关。石油焦中绝大部分氮都是以焦炭氮的形式存在的,所以很难一次性燃烧殆尽,因此较难释放出来,且与挥发分氮相比,焦炭氮转化为 NO 涉及到更复杂的气固异相反应,同时焦炭本身的孔隙结构发达,能够对燃烧过程中产生的 NO 产生明显的自还原作用,所以焦炭氮转化为 NO 的量一般要比挥发分氮转化为 NO 的量低很多^[22],表现在石油焦燃料氮向 NO 的转化率比烟煤燃料氮向 NO 转化率低得多。

与石油焦单独燃烧相比,混烧时燃料氮的转化率和 NO 的排放量均有所提高,主要表现为焦炭燃烧阶段焦炭-NO 体积分数升高,这与石油焦与烟煤混合燃料的燃烧状态以及 N 的赋存形态有很大关系。在热重分析实验中,通过对热重曲线的分析,石油焦混煤有利于提高燃料的综合燃烧特性,两种燃料混烧过程相互促进,使混合燃料燃烧更剧烈,燃烧更充分。伴随着混合燃料燃烧特性的提升,N 元素在燃料中的释放也会更加充分,从而促使 NO 的产生,表现为 NO 排放体积分数的升高。

由图 6 还可以看出,NO 体积分数的增加主要反应在焦炭燃烧阶段,这主要是由于燃料氮中挥发分氮在热解过程中多以小分子气体(主要是 NH₃ 和 HCN)的形式存在,理论上小分子含氮组分都可以与氧结合生成 NO_x 和 N₂O,无论是石油焦、烟煤单独燃烧还是两者混合燃烧,其挥发分氮生成 NO 的转换率本身已经很高,因此混烧对挥发分 NO 的排放影响较小。挥发分 NO 体积分数达到峰值后略有下降,在挥发分燃烧和焦炭燃烧的过渡阶段有一个 NO 排放体积分数较低点。混合燃料在焦炭燃烧阶段 NO 排放量增加主要是因为挥发分含量较高的

烟煤在挥发分燃烧阶段可以释放更多的热量,为后续烟煤和石油焦中焦炭的燃烧积累了大量的能量,使得焦炭的燃烧更加剧烈,而石油焦中的 N 主要以焦炭氮的形式存在,这使得燃料中 N 在混合燃烧过程中释放得更加充分,焦炭氮向 NO 的转换率明显提高。虽然也有研究^[23-24]显示,在循环流化床锅炉中燃烧石油焦,焦炭可以对 NO 产生明显的还原作用生成 N₂O,且 N₂O 排放体积分数随混合燃料中焦煤质量比增大而升高,但可能由于气体在管式炉中停留时间较短,燃料燃烧过程中产生的 NO 来不及与固相焦炭反应即被带出反应器,所以在这个过程中焦炭还原 NO 的效果并不明显,总体表现为 NO 生成量增加,同时可能会使得烟气中 N₂O 生成量下降。

3 结 论

1) 与褐煤、煤矸石相比,石油焦与烟煤在燃烧特性上更为相似。在进行混烧时,石油焦与烟煤的燃烧特性优于石油焦与褐煤或石油焦与煤矸石的燃烧特性,不仅表现为石油焦与烟煤着火燃烧速度更快,而且在热量的释放上石油焦与烟煤混烧也优于石油焦与褐煤或石油焦与煤矸石混烧;石油焦和烟煤不同质量比下混合燃料的着火特性、燃尽特性和综合燃烧特性也都优于石油焦单独燃烧的着火特性、燃尽特性和综合燃烧特性,且几种特性均随着混合燃料中烟煤质量分数的提高而逐步改善。

2) 石油焦与烟煤混烧时,由于其综合燃烧特性的提高,两者不论按何质量比混烧,排放 NO 的体积分数峰值和排放量均显著增加,且主要表现在焦炭燃烧阶段,这与石油焦与烟煤燃料的燃烧状态以及氮的赋存形态有很大关系。该结论有助于理解石油焦与煤混烧过程中氮氧化物排放的变化规律,对采取合理措施降低氮氧化物排放有参考价值。

参 考 文 献

- [1] 柳 明,沈中杰,韩 冬,等.一种石油焦与 CO₂ 高温气化原位反应特性[J].化工学报,2017,68(4):1622-1628.
LIU Ming, SHEN Zhongjie, HAN Dong, et al. In-situ gasification characteristic of a petroleum coke with CO₂ at high temperature[J]. CIESC Journal, 2017, 68(4): 1622-1628.
- [2] 瞿国华,王辅臣.高硫石油焦气化制氢工艺在炼油工业中的发展前景[J].当代石油石化,2010(10):1-6.
QU Guohua, WANG Fuchen. The development prospect of high sulfur petroleum coke gasification hydrogen production technology in oil refining industry[J]. Petroleum and Petrochemical Today, 2010(10): 1-6.
- [3] CHEN Jihui, LU Xiaofeng. Progress of petroleum coke combusting in circulating fluidized bed boilers: A review and future perspectives[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 49(3): 203-216.
- [4] ZHAO Changsui, WANG Wenxuan, WANG Fengjun, et al. Emission control of gaseous pollutants from co-firing of petroleum coke and coal in CFB[J]. Proceedings of the International Conference on Fluidized Bed Combustion, 2003: 925-934.

- [5] 马 仑,汪涂维,方庆艳,等.混煤燃烧过程中的交互作用:掺混方式对混煤燃烧特性的影响[J].煤炭学报,2016,41(9):2340-2346.
MA Lun,WANG Tuwei,FANG Qingyan,et al.Interaction of blended-coal combustion process:Influence of coal blending methods on combustion characteristics[J].Journal of China Coal Society,2016,41(9):2340-2346.
- [6] 岑可法,姚 强,骆仲决,等.燃烧理论与污染控制[M].北京:机械工业出版社,2004.
CEN Kefa,YAO Qiang,LUO Zhongyang,et al.Combustion theory and pollution control[M].Beijing:China Machine Press,2004.
- [7] 胡徐腾.我国化石能源清洁利用前景展望[J].化工进展,2017,36(9):3145-3151.
HU Xuteng.Outlook of clean utilization of fossil energy in China[J].Chemical Industry and Engineering Progress,2017,36(9):3145-3151.
- [8] WANG Weishu,LIAO Yihan,LIU Jun,et al.Numerical simulation and optimization of staged combustion and NO_x release characteristics in precalciner[J].Journal of Thermal Science,2019,28(5):1024-1034.
- [9] 周 军,张 海,吕俊复.不同升温速率下石油焦燃烧特性的热重分析[J].煤炭转化,2006,29(2):39-43.
ZHOU Jun,ZHANG Hai,LYU Junfu.Study on combustion characteristics of a petroleum coke at different heating rates by using thermogravimetry[J].Coal Conversion,2006,29(2):39-43.
- [10] 陈登科,闫永宏,彭政康,等.不同挥发分含量煤种与热解半焦混燃热态试验研究[J].洁净煤技术,2021,27(1):281-290.
CHEN Dengke,YAN Yonghong,PENG Zhengkang,et al.Thermal experimental study on co-combustion of pyrolysis semi-char and coal with different volatile content[J].Clean Coal Technology,2021,27(1):281-290.
- [11] 刘 锟,宋长忠,张博文,等.煤矸石与石油焦混合燃烧特性热重分析[J].洁净煤技术,2019,25(增刊 2):14-18.
LIU Kun,SONG Changzhong,ZHANG Bowen,et al.Thermogravimetric analysis of combustion characteristics of coal gangue and petroleum coke mixture[J].Clean Coal Technology,2019,25(Supplement 2):14-18.
- [12] 聂其红,孙绍增,李争起,等.褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J].燃烧科学与技术,2001,7(1):72-76.
NIE Qihong,SUN Shaozeng,LI Zhengqi,et al.Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends[J].Journal of Combustion Science and Technology,2001,7(1):72-76.
- [13] 吕当振,李文军,段学农,等.无烟煤与石油焦燃烧特性的对比试验研究[J].湖南电力,2013,33(增刊 2):38-40.
LYU Dangzhen,LI Wenjun,DUAN Xuenong,et al.Comparative experimental study on combustion characteristics of anthracite and petroleum coke[J].Hunan Electric Power,2013,33(Supplement 2):38-40.
- [14] 王文选,王凤君,李 鹏,等.石油焦与煤混合燃料热重分析研究[J].燃料化学学报,2004,32(5):522-525.
WANG Wenxuan,WANG Fengjun,LI Peng,et al.Thermogravimetric analysis on the pyrolysis and combustion characteristics of mixed fuels of petroleum coke and coal[J].Journal of Fuel Chemistry and Technology,2004,32(5):522-525.
- [15] 杨志斌,马 莹,戴 新,等.基于热重分析法的烟煤掺烧褐煤特性研究[J].电力科学与工程,2015,31(3):1-6.
YANG Zhibin,MA Ying,DAI Xin,et al.Combustion characteristics of bituminous coal blended with lignite using thermogravimetric method[J].Electric Power Science and Engineering,2015,31(3):1-6.
- [16] 徐国辉,吴朝刚,李维成.循环流化床锅炉燃烧石油焦试验研究[J].节能,2020,39(6):108-111.
XU Guohui,WU Chaogang,LI Weicheng.Research on petroleum coke burning in Dongfang CFB boiler[J].Energy Conservation,2020,39(6):108-111.
- [17] 吴正舜,张春林,陈汉平,等.石油焦的燃烧特性[J].化工学报,2001,52(9):834-837.
WU Zhengshun,ZHANG Chunlin,CHEN Hanping,et al.Combustion characteristics of petroleum coke[J].CIESC Journal,2001,52(9):834-837.
- [18] HAN Dongtai,SONG Zhengchang,XU Tao.Feasibility of combustion of petroleum coke in 230 t/h circulating fluidized bed boiler[J].Journal of China University of Mining and Technology,2003,13(2):136-141.
- [19] GLARBORG P,JENSEN A D,JOHNSSON J E.Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems[J].Progress in Energy and Combustion Science,2003,29(2):89-113.
- [20] MAHMOUDI S,BAEYENS J,SEVILLE J P K. NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass[J].Biomass and Bioenergy,2010,34(9):1393-1409.
- [21] AMAND L E,LECKNER B.Influence of fuel on the emission of nitrogen oxides (NO and N_2O) from an 8-MW fluidized bed boiler[J].Combustion and Flame,1991,84(1/2):181-196.
- [22] WINTER F,WARTHA C,LÖFFLER G,et al.The NO and N_2O formation mechanism during devolatilization and char combustion under fluidized-bed conditions[J].Symposium(International) on Combustion,1996,26(2):3325-3334.
- [23] 杨 彪,龚志军,李海广,等.低阶煤热解半焦燃烧 N_2O 的生成特性[J].煤炭转化,2016,39(4):61-64.
YANG Biao,GONG Zhijun,LI Haiguang,et al.Characteristics of N_2O from combustion of semi coke during low rank coal pyrolysis[J].Coal Conversion,2016,39(4):61-64.

- [24] 吕俊复,柯希玮,蔡润夏,等.循环流化床燃烧条件下焦炭表面 NO_x 还原机理研究进展[J].煤炭转化,2018,41(1):1-12.
LYU Junfu,KE Xiwei,CAI Runxia,et al.Research progress on the kinetics of NO_x reduction over chars in fluidized bed combustion[J].Coal Conversion,2018,41(1):1-12.

Combustion characteristics and NO emission characteristics of mixed combustion of petroleum coke and coal

ZHU Ruixin LUO Zhongyang YAN Bichen YANG Xudong GUAN Wenjie

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

ABSTRACT Co-combustion of petroleum coke and coal is an effective way to utilize petroleum coke efficiently and cleanly. The combination of thermogravimetric analysis and tubular furnace combustion experiments were applied to investigate the combustion characteristics and NO emission characteristics of petroleum coke mixed with different mass ratios of bituminous coal, lignite and coal gangue (petroleum coke mass fraction: 0%, 25%, 50%, 75%, and 100%). The results show that compared with lignite and coal gangue, the combustion characteristics of petroleum coke are more similar to bituminous coal. The ignition temperature of both fuels is about 450 °C–500 °C, and the peak of heat release rate in the DTG curve occurred at around 550 °C; When petroleum coke is co-combusted with bituminous coal, the combustion characteristics are better than when co-combusted with lignite or coal gangue. Specifically, at a certain mass ratio, the ignition temperature of co-combustion of petroleum coke and bituminous coal is lower than when co-combusted with coal gangue, and the ignition speed of co-combustion of petroleum coke and bituminous coal is higher than when petroleum coke is co-combusted with the other two fuels; The ignition characteristics, burnout characteristics, and comprehensive combustion characteristics of the petroleum coke and bituminous coal co-combustion gradually improve with the increase of bituminous coal mass fraction, and are superior to the combustion of petroleum coke alone. Due to the improvement in comprehensive combustion characteristics, co-combustion of petroleum coke and bituminous coal always increases the peak volume fraction and emissions of NO during the combustion process compared with single combustion. When the mass ratio of petroleum coke to bituminous coal is 3 : 1, the peak value of NO emission volume fraction increases by approximately 75% compared to single combustion of petroleum coke, and this increase mainly occurs in the coke combustion stage, which is closely related to the combustion state of the mixed fuel and the form of nitrogen present.

KEYWORDS petroleum coke, bitumite, mixed combustion, combustion characteristics, NO

(责任编辑 贺 静)