

恒温下煤与生物质混燃过程中 NO_2 释放特性

许旭斌, 王春波

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 保定 071003)

摘 要: 利用恒温燃烧污染物在线监测系统, 研究生物质掺混比、生物质种类、温度、反应气氛等因素对煤混燃生物质时 NO_2 释放规律的影响。结果表明: 增大秸秆掺混比例, 使 NO_2 瞬时释放峰值、释放总量增大, 转化率提高。改变混燃生物质种类时, 随着生物质中 Fe_2O_3 、 CaO 等矿物质含量的减小, NO_2 释放总量、转化率增大。升高温度能加快 NO_2 生成速率, 同时提高 NO_2 还原速率, 但在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温下, 后者增加程度高于前者, 造成 NO_2 释放总量及转化率先增大后减小。 O_2/N_2 气氛下, 提高 O_2 浓度能增大 NO_2 转化率与释放总量, 而 O_2/CO_2 气氛下由于焦炭气化反应及还原作用的影响, 提高 O_2 浓度会造成相反的趋势。

关键词: 生物质; 煤; 氮氧化物; 混燃; NO_2 释放特性

中图分类号: TK16

文献标志码: A

0 引 言

生物质具有燃烧特性良好、碳的零排放及有害气体排放量低等特点^[1], 通过开发利用生物质代替部分化石能源, 能有效降低化石能源的消耗, 建立可持续发展的能源体系^[2]。但由于纯生物质直燃技术存在焦油产率高、锅炉受热面结渣严重、腐蚀等相关问题, 因此常将煤与生物质混燃以改善燃烧特性, 减少上述问题的出现。国内外研究发现, 煤与生物质混燃还能降低 NO_x 、 SO_2 等污染物的排放。刘豪等^[3]发现生物质(叶、枝)与煤以1:1的质量比例混燃时, 燃料 NO_x 、 SO_x 转化率均有所降低。杨国锋等^[4]研究了生物质颗粒燃烧器的进料方式对烟气中 NO_x 排放特性的影响, 发现随着进料速率的降低, 烟气中 NO_2 浓度先降低再升高。肖申等^[5]计算得到 Fe_2O_3 与 HCN 、 NH_3 发生还原反应时平衡常数 K_p 与温度 T 之间的关系, 结果表明燃料氮转化时的中间产物 HCN 、 NH_3 与赤铁矿反应生成 N_2O 、 NO 与 NO_2 的热力学亲和性随温度的升高而增强。徐艳^[6]认为随温度的升高, 煤与生物质混燃产生的 NO_x 中, NO 含量增大, NO_2 含量减小。刘钊^[7]指出煤或生物质中含有的碱性矿物质能抑制 SO_2 和 NO_2 的释放。Ndibe等^[8]发现与常规空气燃烧相比, 富氧气氛下烟煤燃烧释放的 NO 总量明显减少, 随着 O_2 浓度的增

加, NO 和 NO_2 释放总量均增加。Jeguirim等^[9]研究指出部分 NO_2 会吸附在活性炭表面, 并与之结合生成复杂的氮氧化物, 如 $-\text{C}(\text{NO}_2)$ 和 $-\text{C}(\text{ONO}_2)$ 等, 降低 NO_2 释放量。

综上所述, 目前关于煤混燃生物质过程中 NO_2 释放与还原的研究较少, 与煤燃烧或纯生物质燃烧相比, 煤与生物质混燃时的 NO_2 释放特性与还原机理均存在一定差异, 因此需深入研究煤与生物质混燃过程中 NO_2 的释放规律。本文利用恒温燃烧污染物在线监测系统对煤混燃生物质时 NO_2 释放浓度进行测量, 并通过计算不同工况下的 NO_2 转化率, 研究不同生物质掺混比、生物质种类、温度及反应气氛对 NO_2 释放规律的影响。

1 实 验

1.1 实验系统及燃料特性

以往研究多采用热重分析仪以 $20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率逐渐升至目标温度, 这与生物质燃料直接送入锅炉炉膛内燃烧不同, 后者升温速率可达 $(0.5\sim 1.0)\times 10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ 。因此, 为模拟燃料突然置于炉膛内的燃烧特性, 本文利用高温炉提供恒温环境, 烟气分析仪实时监测 NO_2 浓度, 系统流程见图1。

收稿日期: 2018-01-02

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0600701)

通信作者: 王春波(1973—), 男, 博士、教授、博士生导师, 主要从事煤的洁净燃烧及污染物控制方面的研究。hdwchb@126.com

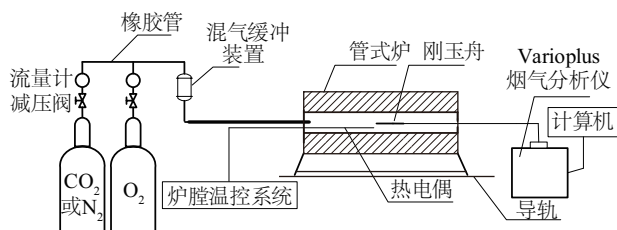


图1 恒温燃烧污染物在线监测系统

Fig. 1 Pollutant on-line measurement system

实验样品为清水沟烟煤与秸秆、玉米芯、稻壳、木屑4种生物质,粒径范围为125~180 μm。采用日本岛津XRF-1800型X射线荧光光谱仪对生物质与煤进行灰

成分分析(XRF),见表1。实验样品的工业分析及元素分析见表2。

1.2 实验方法

实验按照以下步骤:首先将管式炉升温至目标温度,通入流量为0.16 m³/h空气并稳定30 min;然后称取约0.08 g试样,均匀铺于刚玉舟上(长10 cm、宽1 cm),并迅速推入管式炉内,保证刚玉舟位于管式炉的中心恒温区。燃烧过程生成的NO₂浓度通过烟气分析仪实时监测。经实验验证,该系统气密性良好,此气体流量能消除气体扩散对本实验结果的影响^[10],并保证实验误差可控制在2%以内。

表1 生物质与煤的灰成分分析

Table 1 Composition analysis of biomass ash and coal ash

种类	[Al ₂ O ₃]	[SiO ₂]	[CaO]	[Fe ₂ O ₃]	[MgO]	[TiO ₂]	[SO ₃]	[K ₂ O]	[Na ₂ O]
秸秆	10.86	28.74	11.10	1.13	2.69	0.28	4.53	33.60	5.38
玉米芯	3.14	31.75	13.50	1.50	3.51	0.68	2.53	36.15	5.98
木屑	8.13	34.21	22.23	4.86	8.83	0.20	3.76	13.60	2.98
稻壳	1.16	37.69	27.21	9.56	1.26	0.02	2.97	16.58	1.81
清水沟煤	43.00	52.29	0.83	1.18	—	1.52	0.31	0.77	—

表2 样品的元素分析和工业分析

Table 2 Ultimate and proximate analysis of samples

试样	工业分析/%				元素分析/%, ar					$Q_{ar,net}/MJ \cdot kg^{-1}$
	M_{ar}	FC_{ar}	V_{ar}	A_{ar}	[N]	[C]	[H]	[S]	[O]	
清水沟煤	1.30	53.60	10.80	34.30	0.82	56.95	2.74	0.47	3.44	20.53
秸秆	67.75	3.50	27.85	0.90	0.55	13.81	1.97	0.10	14.92	3.33
玉米芯	10.40	14.50	73.30	1.80	0.42	41.31	5.55	0.15	40.37	14.08
木屑	33.77	9.30	53.33	3.60	0.46	32.69	4.12	0.09	25.27	10.64
稻壳	12.87	13.30	64.43	9.40	0.81	36.96	5.16	0.32	34.48	13.81

1.3 数据处理

本文引用NO₂转化率^[10]表示燃料氮最终转化为NO₂转化程度的大小,其计算式为:

$$\eta_{NO_2} = \frac{1000 \cdot V_{gas} \cdot \int_0^t C_{NO_2} dt}{m_0 [x \cdot \omega_{bio,N} + (1-x) \cdot \omega_{coal,N}]} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η_{NO_2} ——NO₂转化率,%; V_{gas} ——烟气的体积流量, m³/s; C_{NO_2} ——烟气中NO₂的体积浓度, mg/m³; t ——燃烧经历时间, s; m_0 ——实验所称取的试样质量, g; x ——试样中生物质的质量分数, %; $\omega_{bio,N}$ 、 $\omega_{coal,N}$ ——生物质或煤中N元素含量, %。

2 实验结果及分析

2.1 掺混比的影响

为研究煤与秸秆混燃时秸秆掺混比对NO₂释放过程的影响,对800℃下秸秆与煤以及二者按质量比1:9、2:8、3:7混燃时NO₂释放浓度进行测量,如图2所示。由图2可知,随秸秆掺混比的增大,NO₂瞬时释放速率加快,浓度峰值增大,峰值出现时间提前。由于秸秆中挥发分含量较高,纤维素、半纤维素及木质素的热解温度较低,当试样置于高温条件下,燃烧初期会伴随

大量挥发性物质和焦油快速析出。一部分挥发分 N 以含氮前驱物的形式(NH_3 、 HCN 和 HNCO 等)释放^[11],随后氧化为 NO 。燃烧反应初期 O_2 浓度较高, NO 与 O 原子结合形成 NO_2 。因此,提高秸秆掺混比例,使挥发分中含氮前驱物析出量增大, NO_2 释放速率加快,释放峰值增大,出现时间提前。图 2 混燃曲线的下降阶段表明,在 NO_2 释放后期,随秸秆掺混比的增大, NO_2 释放浓度降幅加剧。燃烧后期, NO_2 主要由焦炭中含氮化合物的裂解生成,由于反应初期挥发分析出燃烧及含氮前驱物的氧化消耗大量 O_2 ,造成此时还原性气氛较强,促进 NO_2 还原。此外,试样灰中某些矿物质也会促进 NO_2 的还原,其中 Fe_2O_3 、 CaO 的催化作用较为显著^[12]。本文所选煤样的 Fe_2O_3 、 CaO 等矿物质含量较低,而秸秆中则与之相反。因此,提高秸秆掺混比例,燃烧初期挥发分析出形成的还原性气氛增强,试样中具有催化活性的矿物质含量增大,导致 NO_2 还原反应速率增大, NO_2 释放浓度降幅加剧。

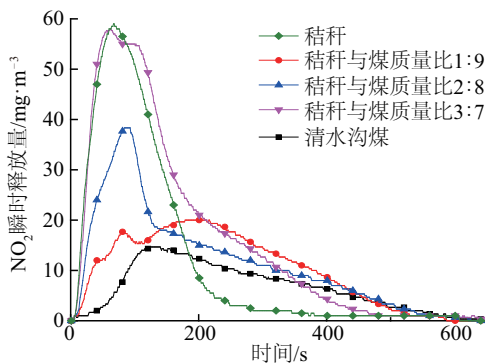


图2 不同秸秆掺混比下的 NO_2 瞬时释放特性曲线
Fig. 2 Instantaneous release characteristic curves of NO_2 at different blending ratios

为进一步研究秸秆掺混比对 NO_2 释放规律的影响,本文对 NO_2 转化率及 NO_2 释放总量进行计算,结果如图 3。由图 3 可知,随着秸秆掺混比例的增大, NO_2 释放总量增大, NO_2 转化率呈非线性增长。由表 2 可知,秸秆和煤粉的含氮量相近,二者掺混后试样含氮量基本不变,结合式(1)及前文分析可知,秸秆与煤混燃时能促进 NO_2 释放,提高 NO_2 转化率。当秸秆掺混比例由零增长到 10% 时, NO_2 转化率明显增大,由于试样挥发分中含氮前驱物析出量增加,造成 NO_2 释放量增加,而灰中 Fe_2O_3 、 CaO 等矿物质含量仍较少,故对 NO_2 还原的促进作用较弱,造成 NO_2 转化率明显增大;当掺混比由 10% 增至 20% 时, NO_2 释放总量与 NO_2 转化率进一步增大,但 Fe_2O_3 、 CaO 等矿物质含量增加,对 NO_2 还原的促进作用增强,导致 NO_2 转化率虽增大,但增长速率减小;

当掺混比由 20% 增至 30% 时, Fe_2O_3 、 CaO 等矿物质对 NO_2 还原的促进作用增强,但含氮前驱物析出量随挥发分含量的增加而增加的程度更大^[13],导致 NO_2 释放量的增加程度更大, NO_2 转化率增长速率增大。因此提高秸秆掺混比,造成 NO_2 释放总量增大, NO_2 转化率呈阶段性增长。

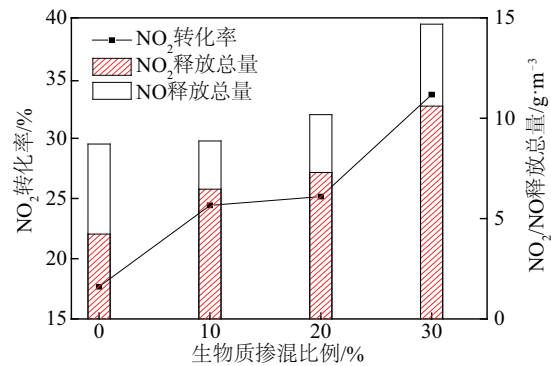


图3 不同秸秆掺混比下 NO_2 转化率及 NO_2/NO 释放总量
Fig. 3 NO_2 conversion rate and NO_2/NO release amount under different straw blending ratios

2.2 生物质种类的影响

为研究生物质种类对 NO_2 释放过程的影响,选取玉米芯、木屑以及稻壳 3 种生物质,分别与煤按质量比 2:8 混合均匀,测量 800 $^{\circ}\text{C}$,混燃不同生物质时 NO_2 瞬时释放浓度,如图 4。

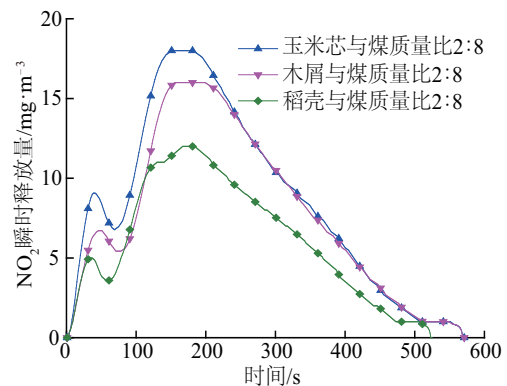


图4 掺混不同生物质的 NO_2 瞬时释放特性曲线
Fig. 4 Instantaneous release characteristic curves of NO_2 with different biomass

由图 4 可知,改变混燃生物质种类,随生物质灰中 Fe_2O_3 、 CaO 等矿物质含量的升高,造成 NO_2 释放峰值由高到低依次是混燃玉米芯、木屑和稻壳。结合表 1 可知,稻壳灰中矿物质($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$)含量最高,木屑灰次之,玉米芯灰中矿物质含量最低。结合灰中 Fe_2O_3 、 CaO

等矿物质对 NO_2 还原过程的催化作用可得,混燃稻壳时的 NO_2 释放曲线明显低于混燃其余 2 种生物质。因此 NO_2 释放曲线由上至下依次是混燃玉米芯、木屑、稻壳。

改变混燃生物质种类时,试样 NO_2 转化率及 NO_2 释放总量的计算结果如图 5。结合图 5 及表 1 可知,随混燃生物质中的矿物质($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}$)含量的降低, NO_2 释放总量增加,转化率增大。结合前文分析可知,煤混燃的生物质中 Fe_2O_3 、 CaO 等矿物质含量越低对 NO_2 还原的催化作用越弱,导致 NO_2 释放总量增加,转化率增大。另外,由于木屑和玉米芯的含氮量均小于稻壳,与煤掺混后试样总体含氮量减小,对 NO_2 转化率计算值产生一定影响,导致改变混燃生物质种类时, NO_2 释放总量及转化率由高到低依次是混燃玉米芯、木屑、稻壳。

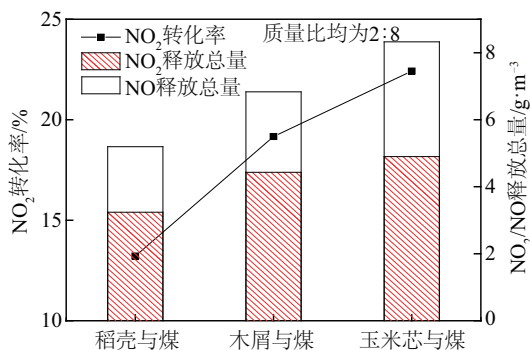
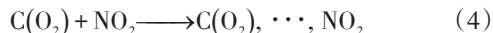
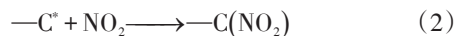


图 5 掺混不同生物质时 NO_2 转化率及 NO_2/NO 释放总量

Fig. 5 NO_2 conversion rate and NO_2/NO release amount with different biomass blended

此外,混燃不同生物质形成的灰结构不同,对 NO_2 的释放总量与转化率也有一定影响。有研究^[14]表明,800 °C 下制得的稻壳灰呈絮状、易烧结,燃烧释放的部分 NO_2 会吸附在表面熔融状态的焦炭表面^[15-16],发生如式(2)~式(4)所示反应^[9]:



由式(2)~式(4)可知, NO_2 与焦炭表面的碳活性位及 $\text{C}(\text{O})$ 络合物结合生成含氮复合物,能在一定程度上减少 NO_2 释放总量,降低 NO_2 转化率。

2.3 温度的影响

为研究温度对 NO_2 释放过程的影响,选取秸秆与煤质量比为 2:8 的试样,测量其在 700、800、900、1000 °C 下 NO_2 瞬时释放浓度,结果如图 6 所示。由图 6 可知,温度升高有利于缩短 NO_2 释放时间。煤中掺混生物质

后,由于挥发分及灰中 Fe_2O_3 、 CaO 等矿物质含量增加^[17],加速了试样的燃烧过程及 NO_2 释放、还原过程。高温下 NO_2 发生的还原反应为^[18]:

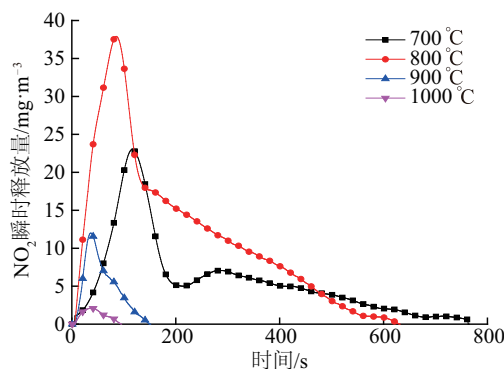
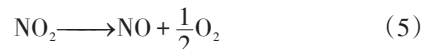


图 6 不同温度下的 NO_2 瞬时释放特性曲线

Fig. 6 Instantaneous release characteristic curves of NO_2 at different temperatures

研究表明,温度越高,式(5)反应越剧烈, NO_2 释放时间越短。另外,图 6 表明温度由 700 °C 升至 800 °C 时, NO_2 释放峰值增大;由 800 °C 升至 1000 °C 时, NO_2 释放峰值显著降低。由于较低温度下试样挥发分析出和焦炭燃烧不完全,区域还原性较强,抑制了 NO 氧化为 NO_2 ,因此低温(700 °C)下 NO_2 释放峰值较低。随温度的升高, $\text{O} \cdot$ 和 $\text{OH} \cdot$ 自由基的释放加快,焦炭表面形成的高活性 $\text{C}(\text{O})$ 络合物以及碳活性空位^[19]增多,式(2)~式(4)反应在一定程度上阻碍了 NO_2 的释放,同时式(5)反应加剧,导致 NO_2 释放峰值降低。因此,随温度的升高, NO_2 释放峰值先增大后减小。

不同温度下 NO_2 转化率及 NO_2 释放总量计算结果如图 7。由图 7 可知,随温度的升高, NO_2 释放总量及转化率均先增大后减小。由前文分析可知,低温下试样挥发分和焦炭燃烧不充分,导致燃料氮未完全释放;温度升高时,燃烧初期 O_2 充足,试样燃烧加剧,造成更多的燃料氮释放,导致 NO 释放总量增加, NO_2 释放总量也随之增加。因此当温度由 700 °C 升至 800 °C 时, NO_2 释放总量和转化率均增大,而继续升高温度,一方面试样剧烈燃烧造成 $\text{C}(\text{O})$ 络合物以及碳活性位增多, NO_2 更易与之结合生成含氮复合物;另一方面 Fe_2O_3 、 CaO 等矿物质的催化作用增强, NO_2 还原反应加剧,导致 NO_2 释放总量减少, NO 释放总量增加。因此当温度由 800 °C 升至 1000 °C 时, NO_2 释放总量与转化率均降低。

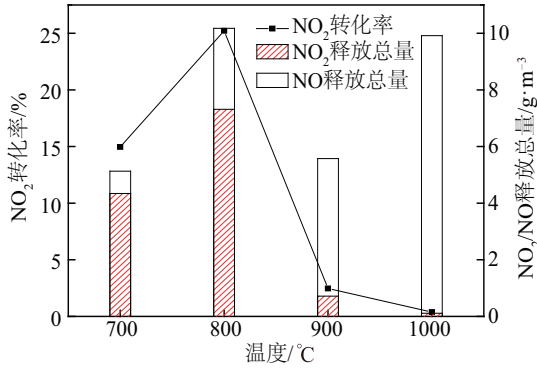
图7 不同温度下NO₂转化率及NO₂/NO释放总量

Fig. 7 Effect of different temperatures on NO₂ conversion rate and NO₂/NO release amount

2.4 气氛的影响

为研究反应气氛对NO₂释放过程的影响,取秸秆与煤质量比为2:8的试样在800℃、O₂与N₂体积比为21:79、30:70、40:60及O₂与CO₂体积比为21:79、30:70、40:60共6种气氛下燃烧,并测量NO₂瞬时释放浓度,如图8所示。

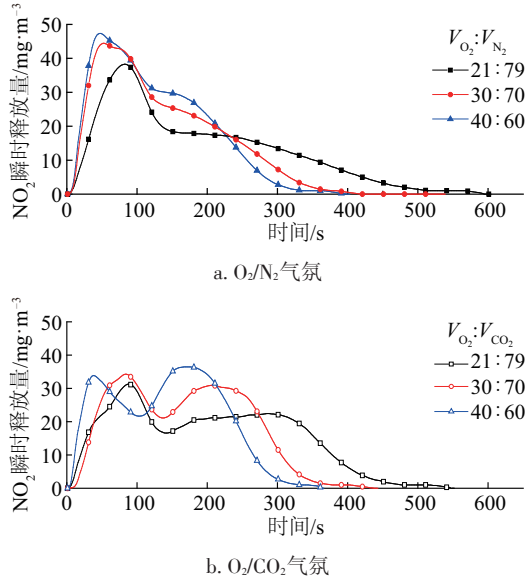
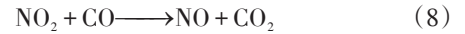
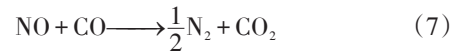
图8 不同气氛下的NO₂瞬时释放特性曲线

Fig. 8 Instantaneous release characteristic curves of NO₂ at different atmosphere

由图8可知,在上述两类气氛下随O₂浓度的增加,NO₂释放峰值增大,释放时间缩短。O₂浓度的增加导致氧化性气氛增强,引起更多含氮前驱物转化为NO^[20],由2.1节分析可知,NO₂的生成、释放过程随之加快。因此,在O₂/N₂气氛或O₂/CO₂气氛下,提高O₂浓度,导致NO₂释放峰值增大,缩短释放时间。

此外,图8a中NO₂瞬时释放曲线是单峰,而图8b中则是双峰分布。由于CO₂比热容较大^[21],释放出等量热量时,O₂/N₂气氛中的温升更大,含氮前驱物的释放、氧化过程加快。因此,在O₂/N₂气氛下NO₂释放峰值更大,并更快形成NO₂释放的第1个峰值。而在O₂/CO₂气氛下,由于高体积分数的CO₂易被焦炭表面吸附,并发生气化反应生成大量CO。CO存在时能显著降低NO₂还原反应的表现活化能,并和已生成的NO、NO₂发生如式(6)~式(8)所示反应^[22]:



在焦炭燃烧后期及焦炭氮释放、氧化过程中,高浓度CO₂会在一定程度上抑制式(7)、式(8)反应正向进行,造成NO₂还原反应速率下降,NO₂浓度上升。因此在富氧气氛下形成NO₂释放的第二个峰值。

不同气氛下NO₂转化率及释放总量的计算结果如图9。由图9可知,在O₂/N₂气氛下,随O₂浓度的增加,NO₂转化率增大,NO₂释放总量略微增加;但在O₂/CO₂气氛中,NO₂转化率及释放总量随O₂浓度的增加而减小。在O₂/N₂气氛下,随O₂浓度的增加,含氮前驱物的氧化反应速率加快,析出量增加,造成NO₂的氧化、释放过程加快,NO₂转化率及释放总量增大。而在O₂/CO₂气氛下,由于O₂向颗粒表面的扩散能力和气氛中O₂浓度成正比,O₂浓度增加造成O₂扩散加快,试样燃烧加剧,焦炭对NO₂的吸附、还原能力增强,导致NO₂被消耗。因此在O₂/CO₂气氛下随O₂浓度的增加,NO₂释放总量减少,转化率降低。

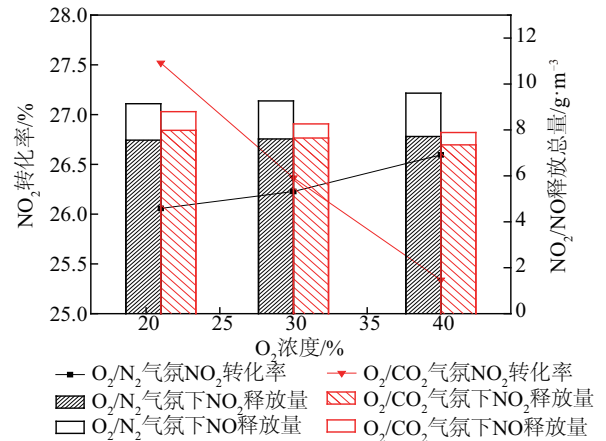
图9 不同气氛下NO₂转化率及NO₂/NO释放总量

Fig. 9 Effect of different atmosphere on NO₂ conversion rate and NO₂/NO release amount

图 9 中不同气氛下相同氧浓度的 NO_2 释放总量表明,在 O_2/CO_2 气氛下 NO_2 释放总量较低。由于 O_2/CO_2 气氛中低体积分数的 N_2 以及焦炭气化反应生成大量 CO ,促进式(7)、式(8)的反应的正向进行,增大 NO_2 与 NO 还原率,降低 NO_2 的释放总量。因此,氧浓度相同时, O_2/CO_2 气氛下的 NO_2 释放总量较低。

3 结 论

利用恒温燃烧污染物在线监测系统对煤与生物质混燃时 NO_2 释放特性进行研究,研究了生物质掺混比、生物质种类、温度及气氛的影响,通过对 NO_2 瞬时释放曲线及 NO_2 转化率的分析,得出如下主要结论:

1)增大秸秆掺混比例,造成 NO_2 瞬时释放峰值、释放总量增大,转化率提高。

2)改变混燃生物质种类时,随生物质中 Fe_2O_3 、 CaO 等矿物质含量的减小, NO_2 释放总量、转化率增大。

3)随温度的升高, NO_2 释放总量与转化率均先增大后减小。虽然温度升高能加快 NO_2 生成速率,同时提高 NO_2 还原速率,但在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温条件下,后者的增加程度高于前者,造成 NO_2 释放总量与转化率降低。

4)在 O_2/N_2 气氛下,随 O_2 浓度的增加, NO_2 转化率与释放总量增大,在 O_2/CO_2 气氛下则呈现出相反的趋势。富氧气氛下焦炭气化反应及吸附、还原作用会降低 NO_2 释放总量。

[参考文献]

- [1] 张媛,张海亮,蒋雪冬,等. 烟煤与生物质秸秆共气化反应动力学研究[J]. 西安交通大学学报, 2011, 45(8): 123-128.
ZHANG Y, ZHANG H L, JIANG X D, et al. Reactivity and kinetics of bitumite and wheat straw blends during co-gasification[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2011, 45(8): 123-128.
- [2] 闫金定. 我国生物质能源发展现状与战略思考[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(4): 151-158.
YAN J D. Biomass to energy in China: Development status and strategic consideration[J]. Chemistry and industry of forest products, 2014, 34(4): 151-158.
- [3] 刘豪,邱建荣,吴昊,等. 生物质和煤混合燃烧污染物排放特性研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 484-488.
LIU H, QIU J R, WU H, et al. Study on the pollutant emission characteristics of co-firing biomass and coal [J]. Acta scientiae circumstantiae, 2002, 22(4): 484-488.
- [4] 杨国锋,余有芳,盛奎川. 进料速率对生物质颗粒燃烧烟气排放特性的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2017, 43(3): 390-396.
YANG G G, YU Y F, SHENG K C. Effect of feeding rate on pollutant emission of biomass pellet burner [J]. Journal of Zhejiang University (agriculture and life sciences), 2017, 43(3): 390-396.
- [5] 肖申,沈来宏,肖军,等. 基于赤铁矿的生物质化学链燃烧过程中氮氧化物的释放特性[J]. 燃料化学学报. 2015, 43(4): 490-498.
XIAO S, SHEN L H, XIAO J, et al. NO_x release in chemical looping combustion of biomass based on hematite [J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2015, 43(4): 490-498.
- [6] 徐艳. 广东典型生物质燃烧及烟气排放特性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
XU Y. Guangdong typical biomass combustion and flue gas emission characteristics [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [7] 刘钊. 生物质与煤混烧及其污染物排放特性 [D]. 保定: 华北电力大学, 2014.
LIU Z. Combustion and pollutant emissions characteristics of coals blended with biomass [D]. Baoding: North China Electric Power University, 2014.
- [8] NDIBE C, SPÖRL R, MAIER J, et al. Experimental study of NO and NO_2 formation in a PF oxy-fuel firing system[J]. Fuel, 2013, 107: 749-756.
- [9] JEGUIRIM M, TSCHAMBER V, BRILHAC J F, et al. Interaction mechanism of NO_2 with carbon black: effect of surface oxygen complexes[J]. Journal of analytical & applied pyrolysis, 2004, 72(1): 171-181.
- [10] 王春波,王金星,雷鸣. 恒温下煤粉/生物质混燃特性及 NO 释放规律[J]. 煤炭学报, 2013, 38(7): 1254-1259.
WANG C B, WANG J X, LEI M. Co-combustion characteristics and NO emission characteristics of pulverized coal and biomass blends at constant temperature[J]. Journal of China Coal Society, 2013 (7): 1254-1259.
- [11] 任强强,赵长遂,梁财,等. 麦秆热解过程中氮迁移

- 特性的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 99-104.
- REN Q Q, ZHAO C S, LIANG C, et al. Experimental research on formation behavior of fuel- nitrogen during wheat straw pyrolysis [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 99-104.
- [12] 王鹏乾, 王长安, 杜勇博, 等. O₂/CO₂燃烧条件下NO₂还原特性的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2017, 51(5): 16-22.
- WANG P Q, WANG C A, DU Y B, et al. Experimental investigation on the NO₂ reduction property under O₂/CO₂ combustion condition[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2017, 51(5): 16-22.
- [13] 柏继松. 生物质燃烧过程氮和硫的迁移、转化特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- BAI J S. Nitrogen and sulfur conversion mechanism during biomass combustion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [14] 肖瑞瑞, 陈雪莉, 王辅臣, 等. 不同生物质灰的理化特性[J]. 太阳能学报, 2011, 32(3): 364-369.
- XIAO R R, CHEN X L, WANG F C, et al. The physicochemical properties of different biomass ash [J]. Acta energiae solaris sinica, 2011, 32(3): 364-369.
- [15] 张军, 范志林, 林晓芬, 等. 灰化温度对生物质灰特征的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(5): 547-551.
- ZHANG J, FAN Z L, LIN X F, et al. Effect of ashing temperature on the characteristics of biomass ash[J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2004, 32(5): 547-551.
- [16] GAO X, LIU S J, ZHANG Y, et al. Adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon at low temperature [J]. Fuel processing technology, 2011, 92(1): 139-146.
- [17] IRFAN M F, ARAMI-NIYA A, CHAKRABARTI M, et al. Kinetics of gasification of coal, biomass and their blends in air (N₂/O₂) and different oxy-fuel (O₂/CO₂) atmospheres[J]. Energy, 2012, 37(1): 665-672.
- [18] 黄建彬. 工业气体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 139-140.
- [19] 王贲, 苏胜, 孙路石, 等. O₂/CO₂气氛下CO对煤焦异相还原NO影响的研究[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(2): 336-338.
- WANG B, SU S, SUN L S, et al. Investigation on the effect of CO on NO heterogeneous reduction with char in O₂/CO₂ atmosphere[J]. Journal of engineering thermophysics, 2012, 32(2): 336-338.
- [20] 周志军, 周宁, 陈瑶姬, 等. 低挥发分煤燃烧特性及NO_x生成规律的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(29): 55-61.
- ZHOU Z J, ZHOU N, CHEN Y J, et al. Experimental research on the combustion and NO_x generation characteristics of low volatile coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(29): 55-61.
- [21] BEJARANO P A, LEVENDIS Y A. Single-coal-particle combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments[J]. Combustion and flame, 2008, 153(1): 270-287.
- [22] 谢敬思, 程世庆, 张慧敏, 等. O₂/CO₂气氛下生物质与煤混燃的NO排放特性研究[J]. 热力发电, 2012(8): 32-36.
- XIE J S, CHENG S Q, ZHANG H M, et al. Experimental study on NO emission characteristic: co-firing of biomass and coal in O₂/CO₂ atmosphere[J]. Thermal power generation, 2012(8): 32-36.

NO₂ EMISSION CHARACTERISTICS OF PULVERIZED COAL AND BIOMASS CO-COMBUSTION AT CONSTANT TEMPERATURE

Xu Xubin, Wang Chunbo

(School of Energy and Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: The effects of biomass blending ratio, biomass species, temperature and atmosphere on the emission characteristics of NO₂ from biomass mixed with coal were investigated by using the on-line measurement system of combustion pollutants. The results showed that with the enhancement of straw blending ratio, the instantaneous release peak of NO₂ rise, the total amount of NO₂ released and the NO₂ conversion rate increase. Both the total amount of NO₂ released and the NO₂ conversion rate increase with the content of Fe₂O₃, CaO and other minerals reduced in blending biomass. When the temperature is raised, the formation and release process of NO₂ have been accelerated as well as increasing the NO₂ reduction rate. The reduction increases more at high temperature above 800 °C, resulting in a decrease of NO₂ release and the conversion rate. Under the O₂/N₂ atmosphere, the increasing O₂ concentration could improve the NO₂ conversion rate and stimulate the NO₂ release, which have an opposite trend due to the influence of gasification and reduction of char under the O₂/CO₂ atmosphere.

Keywords: biomass; coal; nitrogen oxides; co-combustion; NO₂ emission characteristics