

垃圾衍生燃料在流化床焚烧时 NO 和 N₂O 排放特性研究

刘典福*, 孙雍春, 周超群

(安徽工业大学能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 在实验室规模的内循环流化床内进行城市垃圾焚烧实验, 在线测量焚烧过程中 NO 和 N₂O 的排放特性, 研究空气过量系数、添加钙基脱硫剂及城市垃圾与半焦混烧时不同混烧率对 NO 和 N₂O 排放特性的影响。研究表明, 城市垃圾在流化床焚烧过程中随空气过量系数增加, NO 和 N₂O 排放浓度都增加, 且 NO 增加幅度大于 N₂O; 随 Ca/(S+0.5Cl) 摩尔比增加, N₂O 生成量逐渐下降; 随着混烧燃料中城市垃圾混烧率增加, 烟气中 NO 排放浓度增加, N₂O 排放浓度逐渐下降。

关键词: 垃圾衍生燃料; 流化床; 焚烧实验; NO 和 N₂O 排放

中图分类号: TK16

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0182-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.042

Study on emission characteristics of NO and N₂O during incineration of refuse derived fuels in fluidized bed

LIU Dian-fu*, SUN Yong-chun, ZHOU Chao-qun

(School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: The incineration experiments of refuse derived fuels (RDF) are conducted in an internally circulating fluidized bed with laboratory scale. The emission characteristics of NO and N₂O are measured on line during the incineration process. The effects of the excess air ratio, the molar ratio of Ca/(S+0.5Cl) and the co-firing ratio of RDF to semi-coke on the emission characteristics of NO and N₂O are investigated. The experimental results show that the emission concentrations of both NO and N₂O increase with the increase of the excess air ratio, and the growth for NO is larger than that of N₂O. The concentration of N₂O decreases gradually when the molar ratio of Ca/(S+0.5Cl) increases. With the increasing RDF co-firing ratio in the mixed fuels, the emission concentration of NO in the flue gas increases while that of N₂O decreases gradually.

Key words: refuse derived fuels (RDF); fluidized bed; incineration experiments; emissions of NO and N₂O

中国经济从改革开放以来获得了高速的发展, 城市化进程加快导致城镇人口急剧增加, 每年产生的城市生活垃圾也随之逐渐增加。据相关部门统计, 我国城市生活垃圾 2015 年清运量达 1.91 亿 t 之多, 人均年产 500 kg 左右。高效无害化处理各种城市生活垃圾成为当下我国各级政府部门迫切需要解决的问题。城市垃圾现代化的处置方式主要有高温堆肥、卫生填埋和焚烧制能等几种。其中焚烧制能的处置方式减量化程度高, 无害化效果较好, 垃圾处理量大, 资源化利用便捷, 从而引起广泛关注。我国已建成垃圾焚烧处理厂多座, 规划建设中的更多, 所采用的主要垃圾焚烧装置为炉排炉和流化床炉。流化床垃圾焚烧炉具有污染物排放低、负荷调节范围宽、燃料适应性广等优点而得到广泛关注。但其炉膛内燃烧温度较低, 烟气中 N₂O 含量较高, 受热面金属磨损严重等缺点则限制其在工业实践中进一步广泛推广和应用。

氧化亚氮(N₂O)俗称亚硝酸气, 在大气中稳定性极强, 寿命可达 150 年之久, 同时具有强大温室效应。N₂O 能穿越对流层到达平流层, 分解臭氧, 从而

造成臭氧层空洞, 成为人类排放物中首要的消耗臭氧层物质。据统计人类通过使用化肥和化石燃料等每年向大气中排放的 N₂O 约为 1 000 万 t, 如果不采取一定措施来限制其排放, 它可能会成为未来破坏性最大的消耗臭氧层物质。

城市垃圾(MSW)在流化床焚烧过程中 N₂O 和 NO 的排放受到多种因素影响, 如炉膛内的床层温度、空气过量系数、燃料颗粒形状和大小、添加脱硫剂种类、脱硫剂颗粒尺寸等。许多研究者研究了 MSW 与其他燃料混烧过程中 N₂O 和 NO 排放特性及其影响因素。如 Li 等^[1] 在实验室规模循环流化床中混烧 MSW 与高硫烟煤及无烟煤, 结果发现随 Ca/S 摩尔比增加及 MSW 混烧率增加, N₂O 排放浓度下降, NO 排放浓度增加。Suksankraisom 等^[2-3] 在实验室规模流化床中研究高水分含量 MSW 与高硫褐煤混烧特性, 分析过量空气系数、二次风率、MSW 混烧率以及水分含量等因素对 N₂O 和 NO 排放特性影响, 发现 MSW 混烧率增加, N₂O 和 NO 排放量都略有增加; 高水分含量混合燃料中焦炭氮转化为较

收稿日期: 2017-09-25

基金项目: 科技部国家重点研发计划项目(2016YFB0601503)

作者简介: 刘典福(1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为固体燃料的清洁燃烧利用, 通讯联系人, dianfuliu@ahut.edu.cn。

多 N₂O, 而低水分含量混合燃料中焦炭氮转化为较多 NO。张秀霞等^[4] 选用合理简化的焦炭模型, 从分子水平对煤焦燃烧过程中 N₂O 异相生成和分解机理展开研究。Liu 等^[5] 通过建立模型, 采用 Aspen 软件数值模拟了循环流化床锅炉中煤解耦燃烧过程中 NO 和 N₂O 的生成和排放, 模拟所得结果与实际测量结果比较一致。Liu 等^[6] 建立了循环流化床中生物质燃烧时 N₂O 和 NO 的生成预测模型, 预测了 12 MW 循环流化床锅炉内松木燃料燃烧过程中 N₂O 和 NO 的含量, 所得结果与实验结果比较一致。对于城市垃圾在流化床内单独焚烧过程中 N₂O 和 NO 的排放特性及其有关的影响因素, 相关文献研究报道较少。为此, 在实验室规模的非均匀布风流化床中进行城市垃圾的焚烧实验, 研究过量空气系数、Ca/(S+0.5 Cl) 摩尔比、RDF 混烧率等因素对城市垃圾燃烧过程中 N₂O 和 NO 排放浓度的影响。

1 实验部分

1.1 实验燃料

本实验所使用的半焦购自北京焦化厂, 所用

表 1 半焦与 RDF 特性

燃料	工业分析(质量分数)/%				元素分析(质量分数)/%						低位发热量/(MJ·kg ⁻¹)
	FC _d	V _d	M _{ar}	A _d	C _d	H _d	O _d	N _d	S _d	Cl _d	Q _{net,ar}
半焦	84.19	1.94	11	13.87	83.63	0.36	0.8	0.74	0.61	0.07	25.03
RDF	9.35	73.48	0	17.17	57.24	9.09	14.39	0.21	0.26	1.64	24.1

1.2 实验装置

RDF 焚烧试验及其与半焦混烧实验在 15 kW 实验室规模的非均匀布风流化床中进行, 燃烧过程产生的烟气内 NO 和 N₂O 含量利用烟气分析仪同时在线测量。实验所采用内循环流化床试验台的结构示意图如图 1 所示。实验台自下而上主要分为风室段、排渣段、浓相床区、过渡区及自由空间几部分。实验台最下方为风室段, 由鼓风机而来的一次空气经管路送入风室, 与常规流化床的风室结构不同, 内循环流化床风室分割成大小相等 2 部分, 进入风室中的一次空气根据风量大小分成高速风和低速风 2 部分。风室段上方为倾斜布风板, 截面大小为 500 mm×240 mm, 该流化床的布风装置采用风帽式布风, 风帽平均开孔率为 0.6%。浓相床区位于风室段和排渣段上方, 横截面积与布风板大小相同, 高度为 1.0 m。浓相床区内所使用的床料颗粒是经过筛分平均粒径为 0.5~1.0 mm 的石英砂及燃料燃烧后产生的部分灰渣。流化床内布风板上方的床料

RDF 来自于日本 IHI 公司与工程热物理所合作建立的 RDF 生产线。表 1 所示为本实验所采用 RDF 和半焦的燃料特性分析。由表 1 中可以看出, RDF 的热值比较高, 低位发热量达 24 MJ/kg, 几乎与某些优质烟煤相当。RDF 水分含量为零的原因主要是由于制备过程城市垃圾进行干燥处理以利于后续焚烧。半焦中水分含量较高主要是由于半焦露天堆放而引起。工业分析表明垃圾衍生燃料中挥发分的含量相当高, 其干燥基挥发分含量达 70% 以上, 而半焦中的则很低, 甚至不足 2%。半焦中固定碳含量较高, 干燥基含量高达 84%, 而 RDF 中固定碳含量则不足 10%。元素分析表明, RDF 中硫、氮元素含量较低, 均不足 1%; 而氧、氢元素含量较高, 均在 10% 左右; 且氯元素含量较高, 主要原因在于厨余垃圾中含有无机盐及城市垃圾中纸张和 PVC 塑料中含有的有机氯。相比较而言半焦中这几种元素含量均较低, 都不足 1.0%。从以上的燃料特性分析中可以看出, 半焦的主要燃烧组分为固定碳, 而 RDF 的主要燃烧组分则是挥发分, 二者在性质上具有较好的互补性。

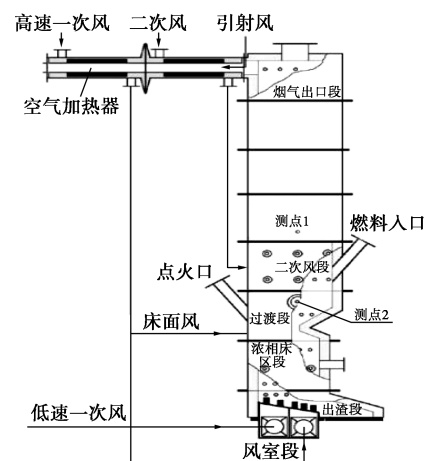


图 1 实验台结构示意图

颗粒在不同速度气流的作用下, 高速风上方颗粒受高速气流作用而作剧烈上升运动, 为流动区; 低速风上方颗粒受低速气流作用缓慢下降, 为移动区, 从而在炉膛内会形成大尺度的内循环流动, 这样有利于床料颗粒的横向扩散运动。流化床从浓相区上部开

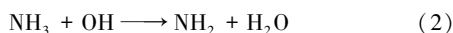
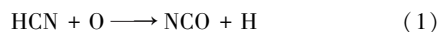
始渐扩,进入过渡区,自由空间位于过渡区上方。自由空间的截面大小为 800 mm×280 mm,总高度为 3.5 m。在稀相区底部设置了二次风送入口,在过渡段和稀相区底部分别设置 2 个燃料送入口。

1.3 实验测量仪器

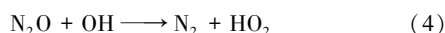
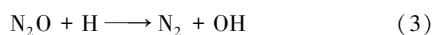
实验中所采用烟气分析仪器为 Gaset DX-3000 便携式多组分红外气体分析仪,该仪器由芬兰 Temet 仪器公司生产,利用傅里叶变换红外原理,可实时在线测量 CO、CO₂、SO₂、NO、N₂O 等多种气体组分,测量精度可达 2%。烟气取样点设置在炉膛顶部转折处,此处温度为 500~650℃,烟气取样管线加热温度要求 180℃ 左右。实验过程中燃料量为 10 kg/h 左右,每一个试验工况稳定燃烧时间持续 0.5 h。

2 实验结果及讨论

RDF 焚烧过程烟气中 NO 和 N₂O 的排放量随空气过量系数变化关系如图 2 所示,该工况中 RDF 的入炉流量约为 10 kg/h,通过调节转子流量计改变送入炉膛的空气量从而改变过量空气系数,炉膛内中心平均温度约为 900℃。从图中可以看出随着空气过量系数增加,烟气中 NO 和 N₂O 的生成量均有逐渐增加的趋势,而且 NO 的增加幅度要大于 N₂O 的增加幅度。这与文献[7-8]中报道的关于煤及焦炭在流化床内燃烧过程中 NO 和 N₂O 排放量随过量空气系数变化趋势相符合。NO 和 N₂O 排放浓度变化的原因主要有以下几个方面:①由于 O₂ 浓度增加,HCN 通过如下反应:



由(1)、(2)所示的均相反应转化成 N₂O 更容易;②O₂ 浓度增加降低了还原性气体如 H₂ 和 CO 的浓度,从而使得还原性气体对 N₂O 的还原分解作用减弱;③较高 O₂ 浓度下,H、OH 自由基浓度也随之降低,这些自由基对 N₂O 如下反应:



反应(3)、(4)对 N₂O 的分解作用也随之减弱;④在还原区域内,几乎没有生成 N₂O,而空气过量系数的增加,除了可以提高炉膛内的 O₂ 浓度外,还能够减少炉内还原区域,从而也使 N₂O 的排放浓度升高。以上分析说明在利用流化床处置城市垃圾时,为了降低 NO 和 N₂O 生成量,同时满足燃料的完全燃烧需要,空气过量系数应该选取一个适宜值,并非

越大越好,需要综合考虑各方面的影响因素,从而确定一个比较合适的值。

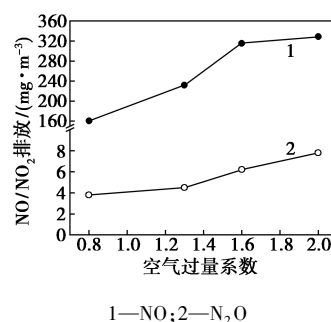


图 2 NO/N₂O 排放随空气过量系数变化

流化床内燃烧可以通过在炉膛中添加钙基脱硫剂来减少烟气中 SO₂ 的排放,这是流化床燃烧污染物排放较低原因之一。添加钙基脱硫剂必然会对烟气中其他气体产物如 HCl、NO、N₂O 等的排放也产生影响。烟气中 N₂O 生成量随 Ca/(S+0.5 Cl) 摩尔比的变化曲线如图 3 所示,该工况下炉膛内中心的平均温度约为 900℃,RDF 的入炉流量约为 10 kg/h。从图 3 中可以看出,随 Ca/(S+0.5 Cl) 摩尔比增加,烟气中 N₂O 的生成量呈现出逐渐下降的趋势。产生这一现象的主要原因在于:在 RDF 焚烧过程中添加钙基脱硫剂,脱硫剂经过煅烧后产生的 CaO 能够催化分解 N₂O,从而使得 N₂O 的排放减少。CaO 催化分解 N₂O 主要反应为: $\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{\text{CaO}} \text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$ 。此外,CaO 还能够催化 CO 还原 N₂O 的反应: $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \xrightarrow{\text{CaO}} \text{N}_2 + \text{CO}_2$ 。以上 2 个反应是造成添加钙基脱硫剂后 N₂O 排放降低的最重要反应。同时钙基脱硫剂脱除 SO₂ 后,SO₂ 浓度的降低有利于提高燃烧系统气相中 H、OH 等自由基浓度,这样有利于 H、OH 等自由基通过(3)、(4)两式所示反应来分解 N₂O,从而大大有利于 N₂O 被还原,降低 N₂O 的生成。同时如下式所示 HCN 均相氧化是生成 N₂O 的重要反应:

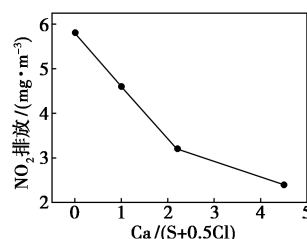
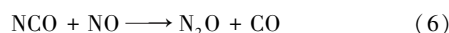
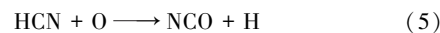


图 3 N₂O 排放随 Ca/(S+0.5 Cl) 摩尔比变化

在存在CaO的情况下,HCN更容易在CaO的表面发生氧化反应,并且该反应能够迅速发生,而生成N₂O的选择性比较低,这样就有利于抑制N₂O的生成。这与文献[9-10]所得到的实验结果相一致。

半焦与RDF混烧过程中NO、N₂O排放特性随RDF混烧率的变化关系如图4所示,此时测得炉膛中心平均温度为900℃左右,该工况下的混烧率主要考虑混合燃料中RDF的质量比,总的入炉质量流量为10 kg/h左右。从图4可以看出,随着RDF混烧率增加,烟气中NO排放浓度增加,而N₂O的排放量则有逐渐下降趋势,尽管半焦中氮元素含量要高于RDF中的(半焦中 $N_d = 0.74\%$,RDF中 $N_d = 0.21\%$)。产生这种变化趋势的主要原因在于:首先燃料混合物中随RDF含量增加,燃烧速率加快,碳由于参与燃烧反应而迅速消耗,使得整个炉膛内的碳浓度降低,NO最重要的分解反应 $NO + C \rightarrow 1/2N_2 + CO$ 则由于碳浓度降低被抑制,从而使NO的生成浓度增加。同时N₂O在碳表面分解反应 $N_2O + C \rightarrow N_2 + CO$ 得到增强,使得较多N₂O在碳表面被分解,从而使其浓度相应下降。其次,燃料中不同类型含氮官能团对NO、N₂O的生成也会产生一定的影响。在流化床较低的燃烧温度下,高阶煤中氮元素主要以杂环芳香族的形式存在,且在燃烧过程中挥发形成HCN,而HCN则是生成N₂O的主要来源。RDF中的氮元素则主要以蛋白质的形式存在,在燃烧过程中以NH₃形式挥发出来,NH₃则是生成NO的主要来源,从而会生成较多NO。可见在RDF焚烧过程中混烧一定量的煤粉,有助于降低NO的排放量,但同时N₂O的排放也会相应增加,需要从多方面综合考虑,从而确定一个合适的混烧率。

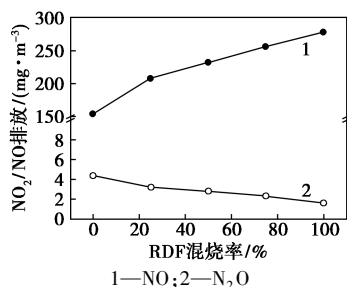


图4 NO/N₂O排放随RDF混烧率的变化

通过对以上试验结果的分析 and 讨论可以看出,RDF在流化床内焚烧时,烟气中NO和N₂O的生成量受到很多因素的影响,为了降低二者在烟气中的含量,可以考虑添加一定摩尔比的钙剂脱硫剂、适当降低空气过量系数、焚烧过程中与适量的其他燃料(如煤矸石、劣质煤、石油焦等挥发分较低燃料)混

合燃烧等技术措施。在实际中通过采取以上措施中的一项或几项组合,就可以使得烟气中NO和N₂O的排放量得到一定程度降低。

3 结论

通过以上对RDF在流化床内焚烧实验结果的讨论和分析,可以得到如下结论。

(1) RDF在流化床内焚烧过程中随空气过量系数增加,烟气中NO和N₂O的生成量都逐渐增加,且NO的增加幅度要大于N₂O的。

(2) 随着脱硫剂Ca/(S+0.5Cl)摩尔比增加,烟气中N₂O生成量逐渐下降,流化床燃烧过程中添加脱硫剂有利于降低N₂O排放。

(3) RDF与半焦混烧过程中随RDF混烧率增加,烟气中NO排放浓度增加,N₂O排放浓度逐渐下降。

参考文献

- [1] Li Z W, Lv Q G, Na Y J. N₂O and NO emissions from co-firing MSW with coals in pilot scale CFBC[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(14): 1539-1549.
- [2] Suksankraisom K, Patumsawad S, Vallikui P, et al. Co-combustion of municipal solid waste and Thai lignite in a fluidized bed[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(6): 947-962.
- [3] Suksankraisom K, Patumsawad S, Fungtammasan B. Co-firing of Thai lignite and municipal solid waste (MSW) in a fluidised bed: Effect of MSW moisture content[J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(17/18): 2693-2697.
- [4] 张秀霞,周志军,周俊虎,等.N₂O在焦炭表面异相生成和分解机理的密度泛函理论研究[J].燃料化学学报,2011,39(11): 806-811.
- [5] Liu B, Yang X M, Song W L, et al. Process simulation of formation and emission of NO and N₂O during coal decoupling combustion in a circulating fluidized bed combustor using Aspen Plus [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 71: 375-391.
- [6] Liu H, Gibbs B M. Modeling of NO and N₂O emissions from biomass-fired circulating fluidized bed combustors [J]. Fuel, 2002, 81(3): 271-280.
- [7] Diego L F, Boerrigter H, Bahillo A, et al. N₂O emissions from fluidized bed combustion; The effect of fuel characteristics and operating conditions [J]. Fuel, 2003, 82(15/16/17): 1845-1850.
- [8] Diego L F, Matos M A A, Pereira F J M A. Axial concentration profiles and N₂O flue gas in a pilot scale bubbling fluidised bed coal combustor [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(8): 925-940.
- [9] Shimim T, Tachiyamav Y, Kuroda A, et al. Effect of SO₂ removal by limestone on NO_x and N₂O emissions from a bubbling fluidized bed combustor [J]. Fuel, 1992, 71(7): 841-844.
- [10] Dam J K, Amand L E, Leckner B. Influence of SO₂ on the NO/N₂O chemistry in fluidized bed combustion; 2. interpretation of full-scale observations based on laboratory experiments [J]. Fuel, 1993, 72(4): 565-571. ■