

半焦与垃圾衍生燃料混烧的排放特性

刘典福, 魏小林, 盛宏至
(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要: 在非均匀布风流化床中进行了半焦与垃圾衍生燃料(RDF)的混合燃烧实验,研究了不同半焦混烧率对烟气组分的影响以及二者混烧的可行性与经济性. 实验结果表明,随着半焦混烧率的增加, H_2O (气态)、CO、HCl、NO及 C_3H_6 含量均呈下降趋势,而 CO_2 、 SO_2 含量则呈增加趋势. 同时发现,在燃烧过程中增加Cl元素含量,可以促进NO的生成.

关键词: 流化床; 半焦; 垃圾衍生燃料; 混烧

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8740(2005)05-0475-05

Emission Character of Co-Combustion of Semicokes with RDF

LIU Dian-fu, WEI Xiao-lin, SHENG Hong-zhi

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The co-combustion experiments of semicokes with (RDF) refuse derived fuel were done in an internally circulating fluidized bed. The influence of different co-combustion rates of semicokes on the concentrations of gas constituents was studied. It is found that with the increase of the semicokes co-firing rates, the concentrations of $H_2O(g)$, CO, HCl, NO and C_3H_6 decrease, while the concentrations of CO_2 and SO_2 increase. Also it is found that the addition of the element Cl during the co-combustion can catalyze the formation of NO.

Keywords: fluidized bed; semicokes; refuse derived fuel; co-combustion

煤的部分气化技术作为一种比较先进的洁净煤技术,在我国引起了广大研究者的浓厚兴趣. 该技术与现有的煤气化技术相比,具有明显优势. 它根据煤中不同组分在不同热转化阶段化学反应性各不相同的特点,对煤中的挥发分和固定碳进行合理的综合分级转化利用,从而大大提高了煤的综合利用效率,同时还可以对煤中的硫、氯、磷、汞等有害成分进行定向脱除,使这些有害成分直接进入烟气,易于在后续的工艺流程中进行低成本脱除.

煤部分气化后残留的固体剩余物在化工界常称为半焦,其性质与燃烧界的干馏焦炭相似,国际上常用 semicoke 或者 char 表示,因为其具有高灰分、高固定碳、低挥发分、着火温度高及难以燃尽等不利于燃烧的特点,

给其合理利用带来了一定困难. 目前多数研究者认为在流化床中燃烧半焦产生热能来加以利用.

目前国内外对半焦的研究并不是很多,国内主要有刘鑫、沈胜强等人^[1-5]在研究半焦的燃烧利用,国外的有关文献主要集中在石油半焦的研究和利用上.

关于垃圾衍生燃料(RDF)的混烧问题,国内外已经有不少报道^[6-8],主要是研究 RDF 与煤的混烧. 有关 RDF 与焦炭及半焦混烧的研究还很少有报道. 本实验首次在非均匀布风流化床中进行了半焦与 RDF 的混合燃烧实验,研究了不同半焦混烧率对烟气各组分的影响,并对二者混烧的可行性、污染物排放等进行了研究和评价.

收稿日期: 2005-03-11.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)资助项目(G1999022102-03); 国家自然科学基金资助项目(50376068).

作者简介: 刘典福(1977—),男,博士研究生, dianfuliu@sohu.com.

1 燃料特性和实验装置

采用北京炼焦化工厂生产的干馏焦炭作为半焦实验所用燃料,粒度 8 mm 以下,而 RDF 由中科院工程热物理所与日本 IHI 公司合作在延庆建立的国内首条 6 吨/日 RDF 生产线所制备.燃料特性如表 1 所示,其中水含量和低位热值为收到基(用下标 ar 表示),其它成分为干燥基(用下标 d 表示).由表 1 可见,RDF 的热值很高,由于制作过程进行了干燥,几乎不含水分;而

半焦中则含有较多的水分,这可能与半焦在焦化厂中露天存放有关.同时 RDF 中挥发分含量相当高;而半焦中的挥发分含量则低很多.因此二者的混烧具有一定的互补性.元素分析表明,RDF 中氢、氧元素含量较高,远远超出半焦中氢、氧元素的含量.RDF 与半焦中的氮、硫含量都比较低,均不足 1%.但 RDF 中氯的含量很高,甚至超过了有些垃圾的氯含量,这可能是由于 PVC 塑料和纸张中含有的氯等引起的,而半焦中的氯含量则很低,其质量分数不足 0.1%.

表 1 半焦与 RDF 特性

燃料成分	工业分析/%				元素分析/%						低位发热量 $Q_{\text{net,ar}}/(MJ \cdot \text{kg}^{-1})$
	$C_{F,d}$	V_d	M_{ar}	A_d	$w_{C,d}$	$w_{H,d}$	$w_{O,d}$	$w_{N,d}$	$w_{S,d}$	$w_{Cl,d}$	
半焦	84.19	1.94	11.0	13.87	83.63	0.36	0.80	0.74	0.61	0.97	25.03
RDF	9.35	73.48	0.0	17.17	57.24	9.09	14.39	0.21	0.26	1.64	24.10

图 1 所示为非均匀布风流化床实验台结构示意图,主要分为自由空间和浓相床区两部分.浓相床区横截面和底部倾斜布风板尺寸相同,为 500 mm × 240 mm,高度 1.0 m.布风板之下的风室被分割为大小相等的两部分,一次风根据风量的大小分为高速风和低速风进入不同的风室.在不同速度气流作用下,流化床内的床料颗粒形成大尺度的内旋流:高速风上方的颗粒剧烈运动,称为流动区;低速风上方的颗粒缓慢下降,称为移动区.浓相床区内床料颗粒是石英砂,经过筛分平均粒径为 0.5 ~ 1.0 mm.流化床布风装置为风帽式,风帽开孔率平均为 0.6%.实验装置从浓相区向上开始渐扩进入自由空间,其截面尺寸为 800 mm × 280 mm,高为 3.5 m.稀相区底部为二次风入口.图 2 所示为实验用 RDF 形态照片.

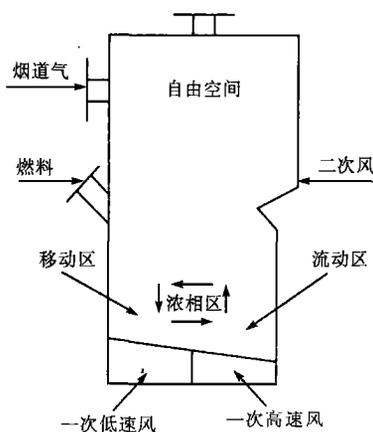


图 1 实验装置示意



图 2 RDF 形状

实验中按照半焦混烧率逐渐增加的原则,即按照 RDF 质量比为 100%、75%、50%、25% 和 0 的顺序混合半焦作为燃料,燃料燃烧量约为 8 kg/h.每种混合燃料的稳定燃烧时间大约为 0.5 h.进风量为一次高速风 60 m³/h,一次低速风 20 m³/h,虽未加二次风,但由于炉内为微负压,加料口及观察口处漏风较大,实际的过量空气系数不小于 1.5.

实验中所用烟气分析仪为芬兰 Temet 仪器公司生产的 Gasmeter DX-3000 便携式多组分红外气体分析仪.该仪器利用傅里叶变换红外原理 (FTIR),可以实时在线测量 30 余种气体组分,测量精度为 2%.烟气取样点设在炉膛顶部转折处,该处温度为 400 ~ 500 °C,烟气取样管线的加热温度为 180 °C.实验中测量了烟气中的 H₂O (气态)、CO、CO₂、NO、NO₂、N₂O、HCl、SO₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈ 和 C₆H₆ 等气体成分的含量.

2 实验结果和讨论

根据我国生活垃圾焚烧烟气排放标准 GB 18485-2001,并考虑到本实验系统由于设计原因而产生的漏风等原因导致最后所测到的 O_2 浓度偏高,所有气体质量分数均以 $w(O_2) = 11.0\%$ 为参考基准计算。

图3所示为不同半焦混烧率 R 与烟气中 CO_2 及 CO 含量关系。从图中可以看出,随着半焦混烧率的增加,烟气中所测得 CO_2 的含量呈增加趋势,而 CO 含量则呈下降趋势。这主要是由于 RDF 中挥发分含量极高(工业分析表明其质量分数高达 70% 以上),RDF 受热后,大量挥发分迅速释放出来,有一部分挥发分没有来得及完全燃烧就被气流带到烟道检测,因此检测到的 CO 含量比较高。同时实验过程中没有加入二次风,这也是造成 CO 含量较高的一个原因。而半焦中的挥发分含量则相当低,挥发分析出后能够得到比较完全的燃烧,因此所测得的 CO 含量就低很多。

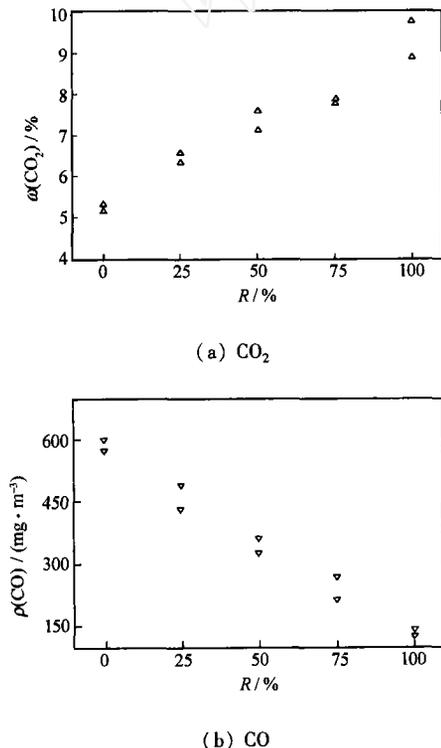


图3 混烧时 CO_2 及 CO 的生成浓度

实验所用烟气分析仪测得的氮氧化物有 NO 、 NO_2 、 N_2O ,其中 NO_2 的含量极少,通常都在 1.0 mg/m^3 以下。 N_2O 的含量也比较少,都在 10.0 mg/m^3 以下,主要的氮氧污染物是 NO ,因此在燃烧过程中主要应考

虑如何抑制 NO 的生成以及在烟气中考虑如何脱除 NO 。图4所示为不同半焦混烧率 R 与烟气中 N_2O 及 NO 含量的关系。从图中可以看出,随着半焦混烧率的增加,烟气中所测得 NO 的含量呈下降趋势,而 N_2O 含量则呈增加趋势。这主要是由于在燃烧过程中, NO 和 N_2O 的排放是一系列同相合成、异相合成及分解反应的综合作用结果^[9,10],在流化床内 NO 和 N_2O 的生成反应和分解反应机理十分复杂,并且二者之间存在“负相关效应”,即 N_2O 含量的升高总是伴随着 NO 含量的降低。

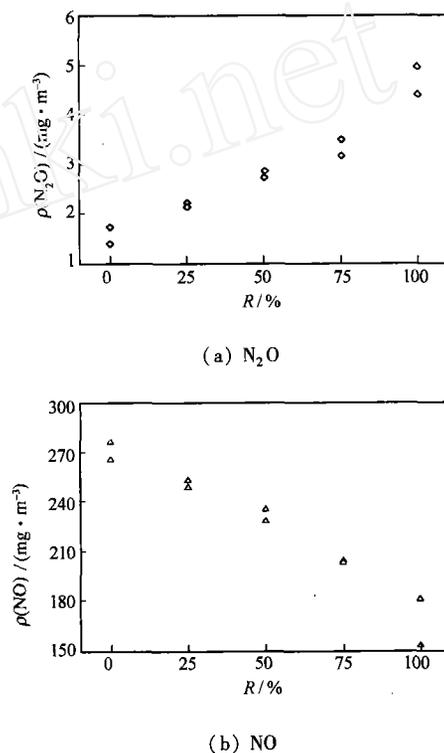


图4 混烧时 N_2O 及 NO 的生成浓度

关于在煤、焦炭及半焦燃烧过程中加入卤族元素对氮氧化物生成的影响,研究者已经进行了较多的研究,但得出的结论却并不都相同。有的研究者如 Anthonya 等人^[11]认为在燃烧过程中加入卤族元素可以促进 NO 的生成,抑制 N_2O 的生成;Gokulakrishnan 等人^[12]却认为可以抑制 NO 的生成,促进 N_2O 的生成。图5所示为不同半焦混烧率与 HCl 及 SO_2 含量关系。从图中可以看出,随着半焦混烧率的增加,烟气中所测得 HCl 的含量呈下降趋势,而 SO_2 含量则呈增加趋势。这主要是由于 RDF 中 Cl 元素含量比较多,因而在燃烧过程中可以转变成生成较多的 HCl ,而半焦中的 S 元素含量是 RDF 中 S 元素含量的 2 倍多,因此在燃烧过程中产

生的 SO_2 远多于 RDF 中产生的 SO_2 . 同时可以观察到烟气中随着 HCl 含量的降低, NO 含量明显下降. 可以认为实验中加入卤族元素 (主要考虑 Cl 元素), 可以促进 NO 的生成. 关于其中的反应机理有待于进一步的深入研究和探讨.

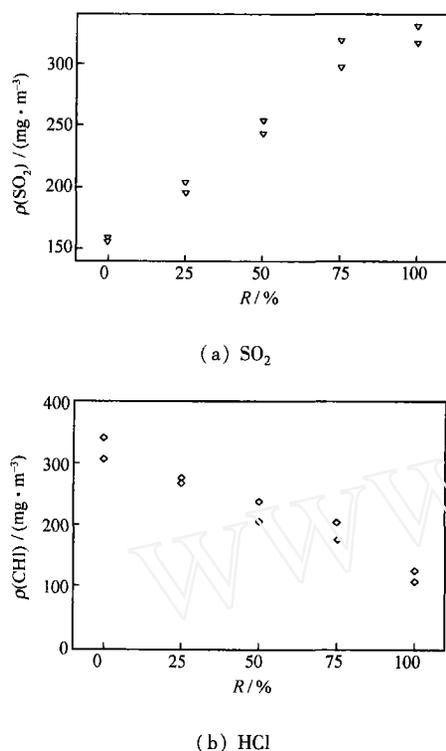


图 5 混烧时 SO_2 及 HCl 生成浓度

同时还在线测量了 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 和 C_6H_6 等碳氢类物质的生成量. 从所测到的实验数据中可以看到 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 和 C_6H_6 生成量都很少, 其含量均在 $30 \text{ mg}/\text{m}^3$ 以下. 只有 C_3H_6 的生成量比较多, 但通常都低于 $100.0 \text{ mg}/\text{m}^3$. 图 6 所示为不同半焦混烧率与 C_3H_6 含量关系. 从图中可以看出, 随着半焦混烧率的增加, 烟气中所测得 C_3H_6 的含量呈下降趋势.

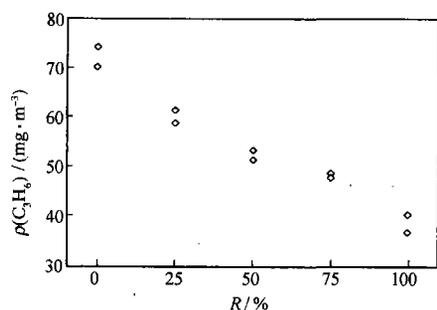


图 6 混烧时 C_3H_6 生成浓度

图 7 所示为不同半焦混烧率与 H_2O (气态) 含量的关系. 从图中可以看出, 随着半焦混烧率的增加, 烟气中所测得 H_2O (气态) 的体积分数呈下降的趋势, 从单纯燃烧 RDF 时的 5.27% 下降到单纯燃烧半焦时的 0.98%, 相差 5.38 倍. 这主要是由于 RDF 中含有较多的 H 元素, 而半焦中 H 元素含量很少, 两者的 H 元素含量比为 $w_{\text{H}, \text{RDF}}/w_{\text{H}, \text{半焦}} = 9.09/1.53 = 5.94$, 因此半焦燃烧过程中转变生成的 H_2O (气态) 也就相应地减少.

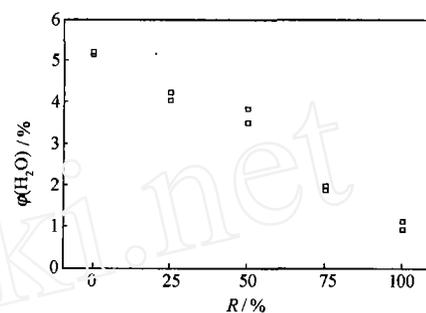


图 7 混烧时 H_2O (气态) 生成浓度

由上述讨论可见, 半焦与 RDF 混合燃烧在技术上是完全可行的, 因为二者本身性质具有一定的互补性. 同时二者混烧确实可以降低 CO、HCl 和 NO 的生成量, 从而大大降低这些二次污染物的排放. 这虽然可能引起 SO_2 生成量的提高, 但可以通过在 RDF 制备过程中或者在流化床中燃烧时采取一定的措施来脱除 SO_2 . 在实验现场可以观察到 RDF 与半焦混合燃烧时, 二者流化状态非常好, 从所测量到的燃烧过程中的床层温度变化可以看出, 二者混烧时床层温度虽然有一定的波动, 但仍大致保持稳定, 可见二者的混烧是比较稳定的. 这样不仅可以大大提高对垃圾的转化和利用, 而且还可以对大量闲置不用的半焦进行转化利用. 所以二者混烧在技术上是完全可行的, 并且在经济上具有一定的效益, 因此应该在实践中大力推广.

3 结 论

(1) 随着半焦混烧率的增加, H_2O (气态)、CO、HCl 和 NO 含量呈下降趋势, CO_2 、 SO_2 含量呈增加趋势.

(2) 在燃烧过程中加入 Cl 元素, 可以促进 NO 的生成.

(3) 除 C_3H_6 外, C_mH_n 碳氢类物质的生成量都很低; C_3H_6 含量随着半焦混烧率的增加而呈减少趋势.

(4) 半焦与 RDF 混烧在技术上是切实可行的,在现实中具有一定的经济效益。

致谢

实验过程中得到田文栋副研究员、陈凡工程师、秦成同学、张静伟同学等人的大力支持和帮助,在此对他们表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] 刘鑫,沈胜强.半焦粒子团燃烧模型和计算分析[J].燃烧科学与技术,1997,3(3):303—308.
Liu Xin, Shen Shengqiang. Group combustion model and calculating analysis of semicoal particles[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 1997, 3(3): 303—308 (in Chinese).
- [2] 沈胜强,李素芬,石英.半焦粒子着火与燃烧过程实验研究[J].燃烧科学与技术,2000,6(1):66—69.
Shen Shengqiang, Li Sufen, Shi Ying. Experimental investigation on the ignition and combustion of semi-coal particles [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2000, 6(1): 66—69 (in Chinese).
- [3] 朱廷钰,王洋.三种催化剂对半焦燃烧特性的影响[J].热能动力工程,2000,15(5):235—238.
Zhu Tingyu, Wang Yang. The effect of three catalyzer on the char combustion characteristics [J]. *Journal of Engineering for Energy and Power*, 2000, 15(5): 235—238 (in Chinese).
- [4] 孙庆雷,李文,李保庆.神木煤显微组分半焦燃烧特性[J].化工学报,2002,53(1):92—95.
Sun Qinglei, Li Wen, Li Baoqing. Combustion reactivity of char from pyrolysis of Shenmu macerals [J]. *Journal of Chemical Industry and Technology*, 2002, 53(1): 92—95 (in Chinese).
- [5] 熊源泉,郑守忠,章名耀.加压条件下半焦燃烧特性的试验研究[J].锅炉技术,2001,32(11):12—15.
Xiong Yuanquan, Zheng Shouzhong, Zhang Mingyao. Experimental and research of char combustion characteristics under pressurization [J]. *Boiler Technology*, 2001, 32(11): 12—15 (in Chinese).
- [6] Frankenhäuser M, Hiltunen M, Manninen H, et al. Emissions from co-combustion of used packaging with peat and coal [J]. *Chemosphere*, 1994, 29(9—11): 2057—2066.
- [7] Lu R, Purushothama S, Yang X, et al. TG/FTIR/MS study of organic compounds evolved during the co-firing of coal and refuse-derived fuels [J]. *Fuel Processing Technology*, 1999, 59(1): 35—50.
- [8] Manninen H, Feltola K, Ruuskanen J. Co-combustion of refuse-derived and packaging-derived fuels (RDF and PDF) with conventional fuels [J]. *Waste Management Research*, 1997, 15(2): 137—147.
- [9] Li Y H, Lu G Q, Rudolph V. The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in the fluidized-bed combustion [J]. *Chemical Engineering Sciences*, 1998, 53(1): 1—26.
- [10] Goel S, Molina A, Sarofim A F. Factors influencing the time-resolved evolution of NO, HCN, and N₂O during char oxidation at fluidized bed conditions [J]. *Energy and Fuels*, 2002, 16(4): 823—830.
- [11] Anthonya E J, Bulewicz E M, Janickab E, et al. Chemical links between different pollutant emissions from a small bubbling FBC [J]. *Fuel*, 1998, 77(7): 713—728.
- [12] Gokulakrishnan P, Lawrence A D. An experimental study of the inhibiting effect of chlorine in a fluidized bed combustor [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 116(4): 640—652.