

文章编号: 0253-2409(2003)04-0322-06

垃圾在流化床中焚烧 NO 排放特性研究

张东平, 李晓东, 严建华, 池 涌, 岑可法

(浙江大学 热能工程研究所, 能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 在 $\Phi 150$ mm 流化床上, 研究了六类典型组分垃圾 NO 转化率与床温和过量空气系数 (excess air 简称 EA) 的关系。研究发现, 纸渣与木块 NO 转化率最高, 橡胶与塑料最低; 织物、纸张、厨余、木块、塑料 NO 均具有中温生成特性, 一般在 800 ~ 850 时即接近最大值, 之后温度升高对 NO 的生成影响不大; 橡胶与无烟煤由于含 N 化合物结构稳定, 其 NO 转化率随床温升高而增大; 由于挥发分析出的相互影响, 较低的火焰温度, 混合垃圾 NO 转化率一般低于单组分垃圾的线性叠加; 少量水分不会对垃圾 NO 转化率造成很大影响, 相反还会促进 NO 的转化, 但过量水分会抑制 NO 的生成。

关键词: 流化床; 城市生活垃圾; 排放特性; NO

中图分类号: TK229 **文献标识码:** A

NO 是焚烧城市生活垃圾 (简称 MSW) 产生的主要污染物之一。流化床焚烧技术处理 MSW 虽有无害化、减量化和资源化的优点, 但由于垃圾含 N 量相对较高, 焚烧时仍生成大量 NO。焚烧过程中, 垃圾组分多变, 是一个多变量相互耦合的复杂系统, 很难提出一个确定性的数学模型来描述和控制这一过程^[1]。国内目前对典型单垃圾组分焚烧与气态污染物排放特性研究较多, 多组分垃圾相互拟合关系则极少涉及。国内外虽有一些学者^[2~8]研究了煤与织物、塑料、MSW、垃圾衍生物、木块以及单组分垃圾的燃烧及排放特性, 但对多组分垃圾 NO 排放特性却研究较少。因此研究典型单组分及多组分垃圾在流化床中的 NO 排放特性与床温、过量空系数的关系是非常必要的, 考虑到我国 MSW 一般热值低、含水高, 因此也研究了煤与垃圾混烧时 NO 的排放特性。

1 试验装置与测试设备

试验在浙江大学热能所沸腾流化床上进行, 结构如图 1。燃烧反应室规格为 $\Phi 150$ mm $\times$ 1 000 mm 的刚玉管组成的沸腾段和上部扩大的悬浮段组成。床料为石英砂, 平均粒径为 1.04 mm, 厚度为 25 cm。冷空气由鼓风机经 LZB 玻璃转子流量计送至风室, 通过风帽式布风板进入床层。在风室、密相区、悬浮段和烟道上共装有 8 个 K 型热电偶, HP 34970A 温度采集系统联机监测记录各点温度。炉膛与烟道之

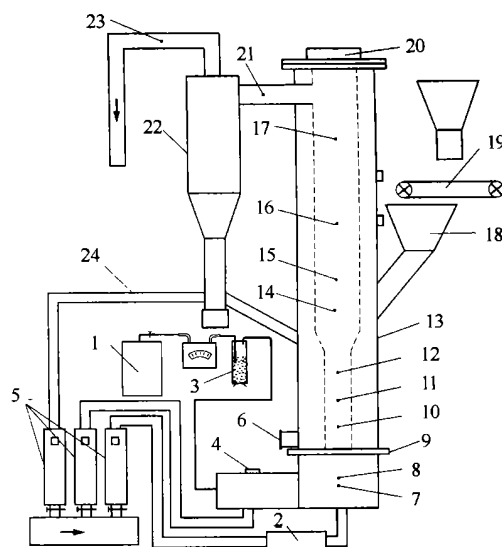


图 1 试验台结构图

Figure 1 Schematic layout of the testing facility

- 1—coal gas; 2—air electric heater; 3—explosion-proof holder; 4—ignition position; 5—flow meter; 6—residue extraction; 7—wind box pressure; 8—wind box temperature; 9—air distributor; 10—under boiling temperature; 11—midst boiling temperature; 12—upper boiling temperature; 13—furnace body; 14—material inlet pressure; 15—under suspension temperature; 16—midst suspension temperature; 17—upper suspension temperature; 18—material inlet; 19—belt conveyor; 20—observation port; 21—sampling position; 22—cyclone; 23—funnel temperature; 24—revert air

收稿日期: 2002-07-16; 修回日期: 2002-11-14

基金项目: 国家自然科学基金 (59836210); 浙江省自然科学基金青年科技人才培养专项资金 (RC99041)

作者简介: 张东平 (1973-), 男, 河南罗山人, 博士研究生, 工程热物理专业, 主要从事垃圾洁净燃烧和污染物排放预测及控制方面的研究。

E-mail: gengyu1977@sohu.com

间布置旋风分离器,分离灰经返料风被送至床层再燃。燃料通过小型皮带机输送,给料量通过变频调速器控制电机转速进行调节,为防漏风特采用给料口微正压给料,炉膛氧浓度通过空气加热器和流量计共同调节。烟气测试采用德国德尔格公司的 MSF2000 烟气分析仪,同时测量 O₂ 和 NO 的浓度。烟气测点布置在炉膛出口。烟气 O₂ 为 5%~13.5%,根据我国

MSW 焚烧烟气排放执行标准 GWKW3-2000,NO 以 O₂ 为 11% 为基准折算。

2 试验材料的准备及分析

根据 MSW 可燃物典型组分分类和低热值、高水分特点,试验时准备了厨余、木块、塑料、纸张、织物、橡胶六类垃圾及助燃煤,其元素与工业分析见表 1。

表 1 试验材料的元素与工业分析

Sample	Proximate analysis w _{ad} / %				Ultimate analysis w / %					O / N	H / N
	M	A	V	FC	C	H	N	S	O		
Wood	16.18	0.82	68.08	14.92	45.88	5.54	0.97	0.04	30.57	31.52	5.71
Plastics	0.57	2.58	97.15	0.00	82.55	13.94	0.33	0.03	0.00	0.00	42.24
Paper	10.3	8.15	70.68	10.87	39.88	6.42	0.40	0.20	34.65	86.63	16.05
Anthracite	1.00	21.20	5.50	72.30	72.64	2.16	1.02	0.68	1.30	1.27	2.12
Fabric	5.20	0.58	83.52	10.70	51.72	5.04	2.32	0.12	35.02	15.09	2.17
Rubber	0.65	14.28	68.64	19.23	75.56	7.51	1.08	0.92	0.00	0.00	6.95
Kitchen residue	89.09	1.48	7.60	1.83	5.02	0.73	0.36	0.02	3.30	9.17	2.03
Kitchen residue dried	6.72	12.68	64.96	15.64	42.91	6.27	3.07	0.14	28.21	9.19	2.04

3 数据处理

流化床属低温燃烧,热力 NO 和瞬时 NO 很少,燃料 NO 所占比例一般超过 95%,因此总 NO 可用燃料 NO 近似表示。燃烧过程中燃料 N 只有一部分转化为 NO,把实际排放 NO 与燃料 N 全部转化而得到的 NO_{max} 之比,定义为燃料 NO 转化率或燃料 N 的转化率 η,即:

$$\eta = \frac{NO}{NO_{max}} \times 100 \%$$

对于 M 种组分垃圾混合燃烧,单一组分燃料 N 的转化率 η_i 为:

$$\eta_i = \frac{N_{fuel-i} \times m_i}{N_{fuel-1} \times m_1 + N_{fuel-2} \times m_2 + \dots N_{fuel-M} \times m_M} \times \frac{NO_i}{NO_{max-i}} \times 100 \%$$

i = 1, 2 ... *M*

混合组分燃料 N 总转化率为:

$$\eta_{总} = \eta_1 + \eta_2 + \dots + \eta_M$$

式中: N_{fuel-i} 为多组分混烧时第 i 种组分的含氮量; m_i 为第 i 种组分占总质量的份额。

4 试验结果与讨论

4.1 单组分垃圾燃料 N 的转化率 从图 2 可知,织物、橡胶、厨余、木块、塑料、纸渣、无烟煤 NO 转化率均随过剩空气系数 (EA) 的升高而升高,但增幅不同,无烟煤增幅最小,木块与纸渣增幅最大。木块 N

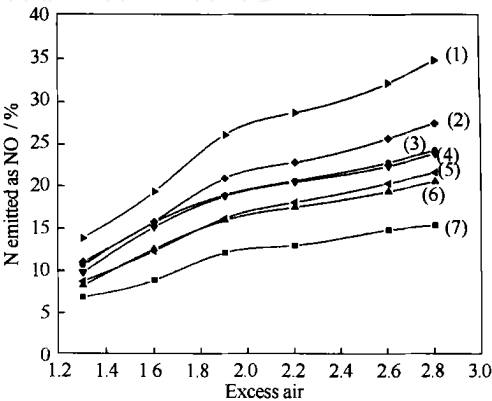


图 2 燃料 N →NO 与过量空气系数的关系

Figure 2 N →NO variation with excess air (bed temperature 800)

- (1) paper; (2) wood; (3) fabric; (4) kitchen residue;
(5) plastics; (6) rubber; (7) anthracite

主要由纤维素 N、半纤维素 N、木质素 N 组成,燃烧后木质素 NO 转化率最低,纤维素最高^[9,10]。纸虽然来源于木材,但造纸时须进行化学处理,使半纤维素与木质素含量降低,而纤维素的含量上升,所以纸渣 NO 转化率大于木块。橡胶和塑料由于燃料 O/N 比较低,而 H/N 比较高,所以燃烧时生成的 O、OH 等含氧基浓度低,由于反应 HCN + 2H →NH₃ + C,导致 NH₃/HCN 也较低。NO 主要由 NH₃ 氧化生成,而 HCN 则是 N₂O 的主要前驱物,因此塑料与橡胶的

NO 转化率较低。织物的 O/N、H/N 与厨余类似,烘干厨余 NO 转化率与织物基本相近。

从图 3 可知,无烟煤与橡胶由于燃料 N 的化学结构稳定,所以其 NO 转化率随床温的升高而增大。而厨余、塑料、织物、纸渣、木块 NO 转化率均有中温生成特性,在 750 时 NO 转化率就接近最大值,其中塑料、厨余在 800 左右,织物、木块、纸渣在 850 左右 NO 转化率最大,随床温升高,其 NO 转化率基本保持不变。这是因为: NH_3 少部分来源于挥发分析出,而大部分来源于 HCN 的气相转化,加热速率越高,挥发分在孔隙停留时间越短,HCN 转化为 NH_3 的比例更少, $\text{HCN} + 2\text{H} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{C}$; 温度增加,反应 $\text{NCO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ 和 $4\text{NH}_3 + 6\text{NO} \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 加快,从而导致 NO 转化率下降。

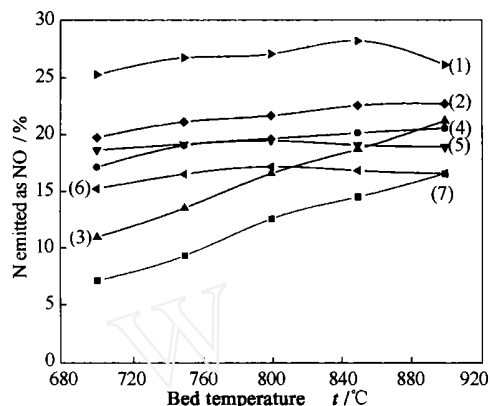


图 3 燃料 N →NO 与床温的关系

Figure 3 N →NO variation with temperature

EA = 2.0

legends: see Figure 2

4.2 两种垃圾混合燃料 N 转化率与 EA 关系 图 4 ~ 图 9 为床温 850 两种垃圾混合焚烧时 NO 转化率与过量空气系数的关系曲线。从图可知,除了织物和纸渣混合焚烧 NO 转化率实际测试略大于线性叠加外,其它种类垃圾混合焚烧 NO 转化率均小于单组分垃圾 NO 转化率线性叠加,配比不同,下降的幅度也不同,总的来说幅度一般在 5% ~ 20% 左右。可能是因为:垃圾的挥发分析出具有爆发性的特点,不同垃圾挥发分析出规律不同所致。当一种垃圾挥发分正在燃烧时,另一种垃圾组分挥发分有可能才开始析出,大量爆发性析出的挥发分降低了炉内的氧化性气氛,必然抑制第一种垃圾挥发分 HCN 和 NH_3 的氧化;另外,挥发分析出时间不同步使火焰的瞬时最高温度降低,造成热力 NO 生成量的下降。

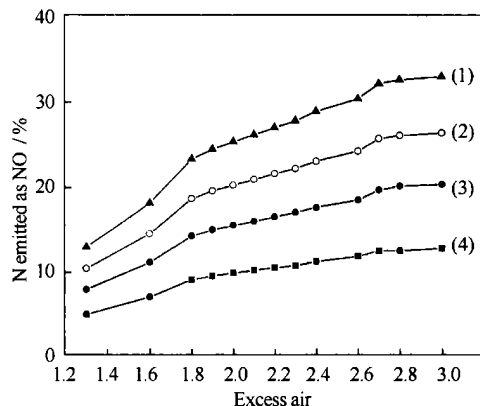


图 4 纸、塑料 1 1 时 N →NO 与 EA 的关系

Figure 4 Fuel-N conversion to NO of plastics and paper

(1) mixture variation with EA

(1) linear overlap; (2) actual test;

(3) 50% paper; (4) 50% plastics

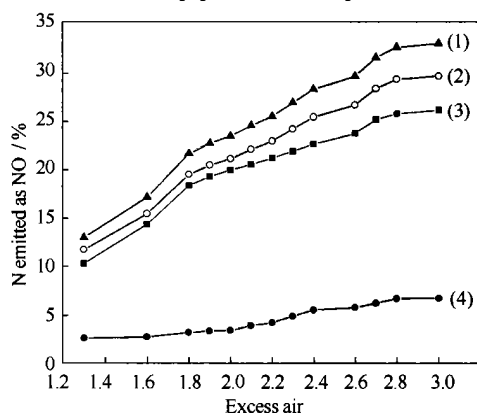


图 5 纸、木块 1 1 时 N →NO 与 EA 的关系

Figure 5 Fuel-N conversion to NO of wood and paper

(1) mixture variation with EA

(1) linear overlap; (2) actual test;

(3) 50% wood; (4) 50% paper

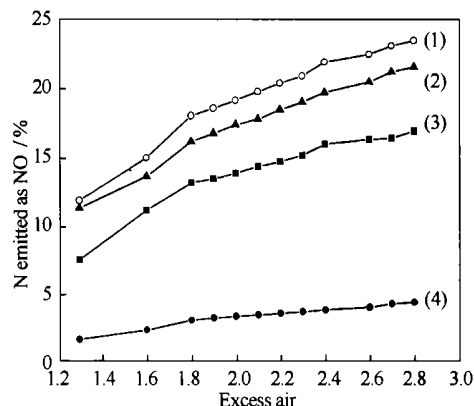


图 6 纸、织物 1 1 时 N →NO 与 EA 的关系

Figure 6 Fuel-N conversion to NO of fabric and paper

(1) mixture variation with EA

(1) actual test; (2) linear overlap;

(3) 50% fabric; (4) 50% paper

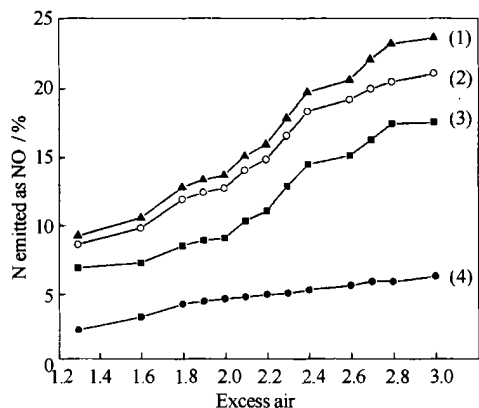


图 7 木块、塑料 1 1 时 N → NO 与 EA 的关系

Figure 7 Fuel-N conversion to NO of plastics and wood

- (1) mixture variation with EA
(1) linear overlap; (2) actual test;
(3) 50 % wood; (4) 50 % plastics

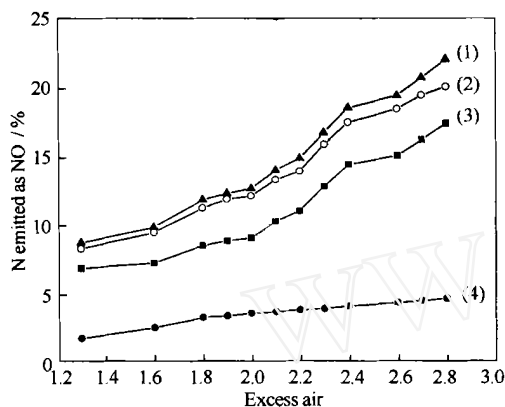


图 8 木块、塑料 65 35 时 N → NO 与 EA 的关系

Figure 8 Fuel-N conversion to NO of plastics and wood

- (35 65) mixture variation with EA
(1) linear overlap; (2) actual test;
(3) 65 % wood; (4) 35 % plastics

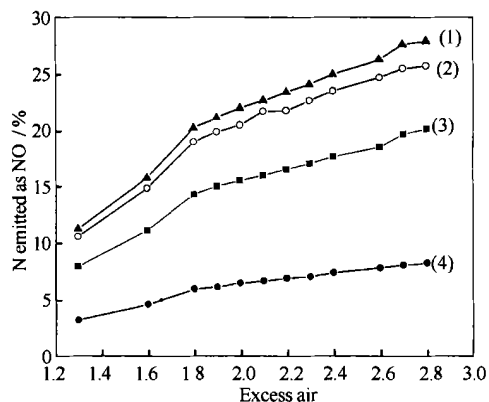


图 9 木块、塑料 35 65 时 N → NO 与 EA 的关系

Figure 9 Fuel-N conversion to NO of wood and plastics

- (65 35) mixture variation with EA
(1) linear overlap; (2) actual test;
(3) 35 % wood; (4) 65 % plastics

从图 6 ~ 图 9 可以看出,对于木块、塑料来说,比例为 1 1 时,NO 转化率下降最多,而当比例变为 35 65 或 65 35 时,NO 转化率下降幅度变小,这种变化也与上述解释相吻合。

4.3 煤与垃圾、多组分垃圾混合 NO 转化率与 EA 关系 图 10 ~ 图 12 为床温(850)与燃料 NO 转化率的关系曲线,从图可知,不论多组分垃圾,还是煤与垃圾混烧,NO 总转化率都小于单组分垃圾线性叠加之和。图 11、图 12 由于厨余比例达到 50 %,使混合物含水量比较高,因此 NO 实际转化率比图 10 降低的幅度大。

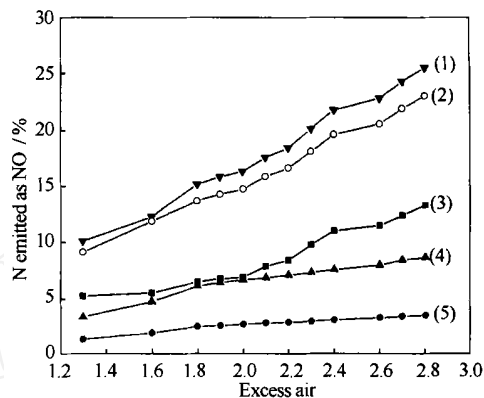


图 10 木块、塑料、纸 N → NO 与 EA 的关系

Figure 10 Fuel-N conversion of wood, plastics and paper mixture variation with EA

- (1) linear overlap; (2) actual test;
(3) 30 % wood; (4) 50 % paper;
(5) 20 % plastics

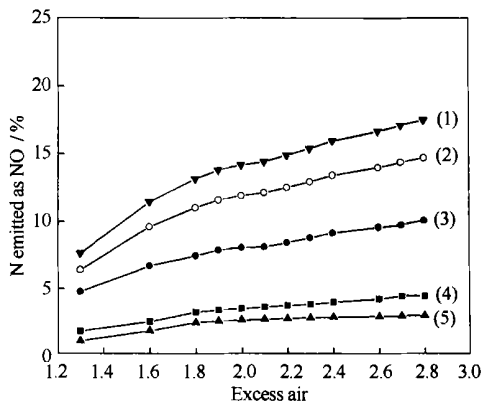


图 11 煤、塑料、厨余 N → NO 与 EA 的关系

Figure 11 Fuel-N conversion of plastics, kitchen residue and coal mixture variation with EA

- (1) linear overlap; (2) actual test;
(3) 30 % anthracite; (4) 20 % plastics;
(5) 50 % kitchen residue

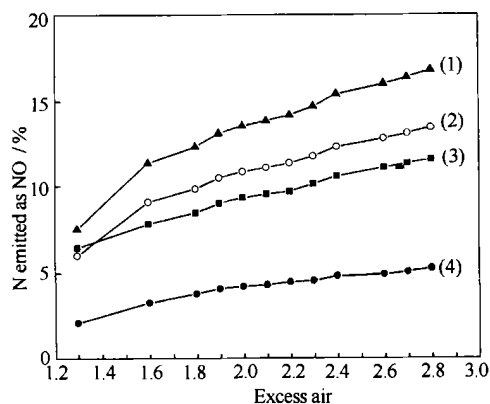


图 12 煤、厨余 N → NO 与 EA 的关系

Figure 12 Fuel-N conversion of coal and kitchen residue mixture variation with EA

(1) linear overlap; (2) actual test;
(3) 50 % anthracite; (4) 50 % kitchen residue

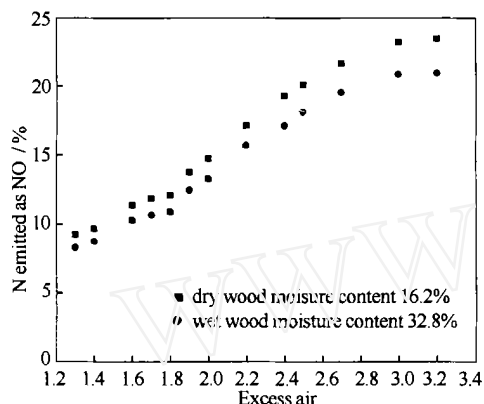


图 13 水对木块 N → NO 的影响

Figure 13 Influence of moisture on wood N → NO

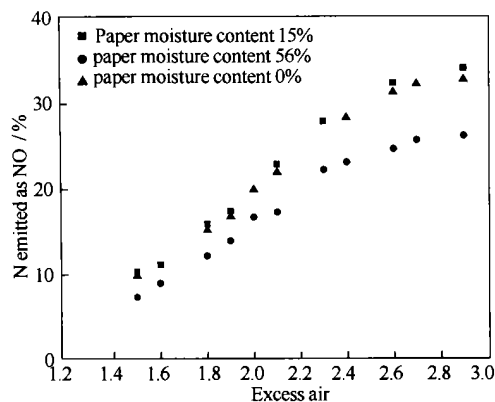


图 14 水对纸 N → NO 的影响

Figure 14 Influence of moisture on paper N → NO

4.4 水分对部分单组分垃圾 NO 排放特性的影响
从图 13 ~ 图 15 可以看出,少量水分对 NO 的转化率不会造成太大影响,甚至对 NO 生成起促进作用。这是因为虽然水煤气反应造成了炉内的弱还原性气氛,但水分的存在同时加快了挥发分 N、CN、HCN、NH₃ 的析出。但当水分继续增大时,则 NO 转化率下降,这是由于水分的蒸发和水蒸气加热降低了火焰的最高温度,火焰中的水蒸气如同原子氢,是活性还原剂源,会分解部分 NO^[11,12]。

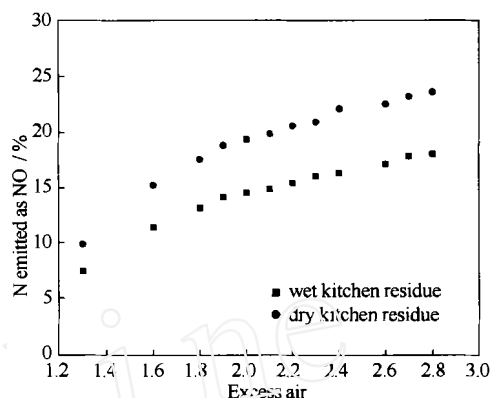


图 15 水对厨余 N → NO 的影响

Figure 15 Influence of moisture on kitchen residue N → NO

5 结 论

单组分典型垃圾中,纸渣的 NO 转化率最高,木块次之,橡胶与塑料由于 O/N 比低、H/N 比高,焚烧时炉内 NH₃/HCN 比低,而 NH₃ 是 NO 的重要前驱物,因此 NO 转化率较低;织物、纸张、厨余、木块、塑料 NO 均具有中温生成特性,750 左右即接近最大值,温度继续升高,NO 转化率基本不变;橡胶与无烟煤由于含 N 成分化学结构稳定,其 NO 转化率随床温升高而增大;除了织物纸张混合 NO 转化率大于线性叠加外,其余垃圾混合 NO 转化率低于单组分垃圾 NO 转化率之和。这是因为不同垃圾挥发分相互影响和火焰温度降低所致;少量的水分不会对垃圾 NO 转化率有太大影响,但过量的水分会抑制 NO 生成;单组分垃圾 NO 转化率不仅与过量空气系数和床温相关,而且与原料的含 N 量有关,含 N 量越高,生成的 NO 被还原的比例也越高,因此 NO 转化率一般较低。

参 考 文 献

- [1] Estelle Desroches-Ducarne, Eric Marty. Modeling of gaseous pollutants emission in a circulating fluidized bed combustion of municipal refuse[J]. Fuel, 1998, 77(13):1399-1410.

- [2] Liu H, Gibbs B M. The influence of calcium limestone on NO and N₂O emissions from char combustion in fluidized bed combustors [J]. *Fuel*, 2001, **80**(9):1211-1215.
- [3] 赵宗彬, 李保庆. 煤中矿物质对 NO-半焦还原反应的影响[J]. *燃料化学学报*, 2001, **29**(2):129-134.
(ZHAO Zong-bin, LI Bao-qing. Influence of mineral matter in coal on NO-char reaction[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, **29**(2):129-134.)
- [4] Strum L, Grønli M G, Hustad J E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid waste[J]. *Fuel*, 2001, **80**(9):1217-1227.
- [5] Hu Y, Naito S, Kobayashi N. CO₂, NO, SO₂ emission from the combustion of coal with high concentration oxygen gases[J]. *Fuel*, 2000, **79**(7):1925-1932.
- [6] Courtemanche, Bonnie. A laboratory study on the NO, NO₂, SO₂, CO and CO₂ emissions from the combustion of pulverized coal, municipal waste plastics and tires[J]. *Fuel*, 1998, **77**(3):183-196.
- [7] Skreiberg, Glarborg. Formation of NO from combustion of volatiles from municipal solid wastes[J]. *Combust Flame*, 2001, **124**(8):195-212.
- [8] Eric Marty, Estelle Desroches-Ducarne. Co-combustion of coal and municipal solid waste in a circulating fluidized bed[J]. *Fuel*, 1998, **77**(12):1311-1315.
- [9] Winter F, Warthe C. NO and N₂O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat[J]. *Bioresour Technol*, 1999, **70**(7):39-49.
- [10] 赵宗彬, 李文, 李保庆, 等. 钠、钙、铁对模型化合物热解及燃烧过程中氮逸出规律的影响[J]. *燃料化学学报*, 2002, **30**(4):294-299.
(ZHAO Zong-bin, LI Wen, LI Bao-qing, *et al.* Effect of Na, Ca and Fe on evolution of fuel-nitrogen during pyrolysis and combustion of model compound[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002, **30**(4):294-299.)
- [11] Saito M, Amagai K, Ogiwara G, *et al.* Combustion characteristics of waste material containing high moisture[J]. *Fuel*, 2001, **80**(9):1201-1209.
- [12] 李绚天, 骆仲决, 倪明江, 等. 煤燃烧过程中石灰石脱硫对 NO_x 排放影响的研究[J]. *燃料化学学报*, 1991, **19**(1):71-76.
(LI Xuan-tian, LUO Zhong-yang, NI Ming-jiang, *et al.* Study on the formation of nitrogen oxides in the course of coal combustion with limestone desulphurization[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1991, **19**(1):71-76.)

NO EMISSION CHARACTERISTICS IN FLUIDIZED BED COMBUSTION OF WASTE

ZHANG Dong-ping, LI Xiao-dong, YAN Jian-hua, CHI Yong, CEN Ke-fa

(Institute for Thermal Power Engineering of Zhejiang University, Clean Energy & Environment Engineering

Key Laboratory of MOE, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to elaborate NO emission characteristics of waste combusted in fluidized bed, N → NO of six representative single-component wastes with bed temperature and excess air was studied in a Φ150 mm fluidized bed. The results show that paper and wood have the highest conversion while rubber and plastics have the lowest conversion of N → NO. N → NO of fabric, paper, kitchen residue, wood, plastics has intermediate temperature formation behavior, it generally maximizes during 800 and 850, then it will be stable with increasing temperature. N → NO will increase with increasing temperature because coal and rubber's fuel-nitrogen has stable chemical structure. N → NO of mixed waste material is generally less than linear superposition value of single-component waste because of volatile flux's interaction and relatively lower flame temperature; small amount of water did not affect obviously N → NO, even it can accelerate NO emission, but excessive water will inhibit NO formation behavior.

Key words: fluidized bed; municipal solid waste; emission characteristics; NO

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (59836210); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (RC99041).

Author introduction: ZHANG Dong-ping (1973-), male, Ph.D. student, engaged in research of municipal solid waste clean combustion and its gaseous pollutants emission forecasting and control. E-mail: gengyu1977@sohu.com