

生物质废弃物的再燃脱硝实验研究

苏亚欣, 王晓磊, 邓文义

(东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要: 利用模拟烟气在两段式管式炉中对树皮、锯末、污泥等生物质废弃物的再燃脱硝特性进行了实验研究。在再燃和燃烬温度分别为 1 250, 1 150 °C 下进行再燃+燃烬两段完整的热态脱硝实验。结果表明, 再燃时的空气系数在 0.90~0.95 时, 树皮、锯末、污泥等生物质废弃物的再燃脱硝效率可达 90%。对再燃中间产物 HCN/NH₃ 的生成特点进行了检测, 并采用 Fe₂O₃ 来控制 HCN/NH₃ 的生成, 进一步完成了 Fe₂O₃ 与上述燃料混合后的再燃+燃烬脱硝实验。结果表明, 当 Fe₂O₃ 的摩尔比超过 4×10^{-3} 时, 造纸污泥和锯末的再燃+燃烬的最终脱硝效率超过 70%, 并逐渐接近天然气在相同条件下的脱硝效率, 表明这些废弃物可以作为替代再燃燃料。

关键词: 生物质废弃物; 再燃脱硝; 燃烧污染控制; NO

中图分类号: X701.7 **文献标志码:** A

Experimental study on NO reduction by reburning of biomass wastes

SU Ya-xin, WANG Xiao-lei, DENG Wen-yi

(School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The NO reduction by reburning of biomass wastes (i. e., wood bark, wood fine and paper mill sludge) was experimentally studied in a two-stage furnace with simulated flue gas. NO reduction efficiency was tested at reburning temperature of 1 250 °C and burnout temperature of 1 150 °C respectively. The results show that NO reduction efficiency during reburning of these biomass wastes achieves 90% when the reburning stoichiometric ratio is in the range of 0.90~0.95. The intermediate products during reburning, HCN/NH₃, were examined and Fe₂O₃ was selected to control the formation of HCN/NH₃. A further test on both reburning and burnout was conducted by mixing Fe₂O₃ with above biomass fuels. The results show that the final NO reduction efficiency after reburning and burnout of wood fine and paper mill sludge exceeds 70% and finally comes close to the efficiency of methane when the mole fraction of Fe₂O₃ is higher than 4×10^{-3} , which demonstrates that the biomass wastes can be used as alternative reburning fuels.

Key words: biomass wastes; NO reduction by reburning; combustion pollutant control; nitrogen oxide

氮氧化物(NO_x)是煤燃烧过程排放的污染气体,对大气环境产生严重的危害。再燃脱硝是一种在燃烧过程中控制 NO_x 排放的技术,它利用再燃燃料释放的挥发分气体(主要是低碳烃类)在富燃料条件下将 NO 部分还原为 N₂^[1-2]。Wendt 等^[3]于 1973 年首先提出了“再燃”的概念,当主火焰区下游喷入 CH₄ 时,约 50% 的 NO 被消除。1983 年,再燃技术首次被应用于大型锅炉的脱硝过程,并获得了 50% 脱硝率^[4]。此后,很多研究人员对再燃脱硝进行了多方面的机理分析和应用研究^[5-10]。目前,再燃燃料一般

采用天然气和低阶煤,研究表明烟煤、褐煤等含高挥发分的低阶煤作为再燃燃料的脱硝效果与天然气接近^[5],而高阶煤的再燃脱硝效果较差,这主要是由于其含有的挥发分不同。一些生物质也被证明在一定条件下具有再燃脱硝的性能^[6-7]。我国每年都有大量的生物质废弃物产生,包括有机污泥、木屑、锯末、稻壳、椰壳等。对这些废弃物的能源资源化利用是近年来深受重视的研究课题。若能把这些物质用于燃煤锅炉的再燃脱硝,则在节省燃料煤的同时,又降低了 NO_x 气体的排放,并实现了废弃物的资源化利用。

韩奎华^[11]、王永桥^[12]、牛胜利^[13]等分别对稻壳、秸秆以及木屑等生物质的再燃脱硝性能进行了实验研究,分析了再燃工况参数的影响特点,而未对燃后过程后的脱硝特性以及再燃中间产物的生成特性进行研究。栾积毅等^[14]也对生物质的再燃脱硝性能进行了实验研究,测试了包括中间产物 HCN/NH₃ 在内的不同气体组分的变化特点,但未提出如何有效控制 HCN/NH₃ 以及在实现燃后脱硝效率的变化规律。

在实际工程应用中,为保证燃料的燃后,通常需要在再燃区上方补充 3 次风,以保证在富氧条件下将未完全燃烧的燃料燃后。由于再燃脱硝过程将生成中间产物,如 HCN、NH₃,它们在燃后过程(3 次风以上区域)中将会二次氧化,重新生成 NO,从而导致再燃脱硝效率下降。因此,有效控制中间产物的生成对于提高再燃的脱硝效率十分重要。笔者利用模拟烟气在管式炉中对树皮、锯末、污泥等的再燃脱硝特性进行了实验研究,测试了中间产物 HCN/NH₃ 的生成规律,并在采用 Fe₂O₃ 来控制 HCN/NH₃ 生成的基础上,进一步对燃后后的脱硝特性进行了实验测试。

1 实验系统

再燃实验装置如图 1 所示。

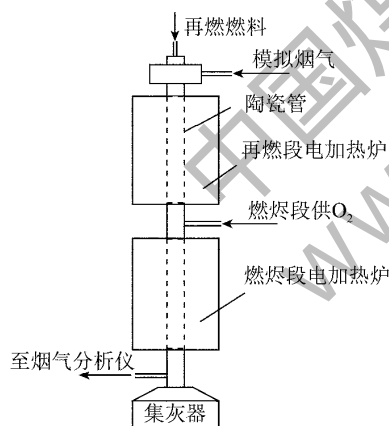


图 1 再燃实验装置

Fig. 1 Reburning experiment devices

该实验装置的加热段(反应器)为内径 1.91 cm 的陶瓷管,要加热的中间部分长度为 30 cm,封装在电加热炉中。模拟烟气主要由体积分数为 16.8% CO₂, 1.95% O₂, 0.05% NO 构成,其余为 He。实验时再燃燃料和模拟烟气等从陶瓷管的上部送入,最终的烟气从底部引出,送入在线检测仪器检测 NO、CO、CO₂ 的含量。NO 采用化学发光法检测;CO、CO₂ 采用红外技术的方法检测;HCN/NH₃ 的浓度采用湿化学法检测^[9]。采用的再燃燃料包括 CH₄ 和树皮、锯末、

污泥等生物质废弃物,生物质废弃物的元素分析见表 1。CH₄ 作为基础再燃燃料,用于与其他几种生物质废弃物燃料再燃脱硝性能的对比。树皮、锯末、污泥等生物质废弃物的粒度为 150 目,从实验台的上部通过微量给料器送入炉内。进行单段再燃实验时,只对上部的炉子加热;进行再燃+燃后实验时,对两个炉子同时加热,并对第 2 段陶瓷管补充燃后所需的 O₂。再燃温度为 1 250 ℃,燃后温度为 1 150 ℃,再燃段驻留时间为 0.2 s,燃后段驻留时间为 0.14~0.16 s。

表 1 生物质废弃物的元素分析

Table 1 Ultimate analysis of biomass wastes %

生物质废弃物	C _d	H _d	O _d	N _d	S _d
树皮	51.36	5.96	35.92	0.31	1.05
锯末	50.84	6.04	42.55	0.11	0.05
污泥	51.27	6.76	38.73	0.25	0.13

2 结果分析与讨论

为表征燃烧过程的 O₂ 供给情况,引入空气系数 S_R,其定义为所供应的实际氧气量与燃料完全燃烧所需的理论氧气量之比。再燃区的空气系数为 S_{R2},燃后区的空气系数为 S_{R3}。实际氧气量即烟气中 O₂ 含量,用此 O₂ 含量和给定的 S_R 值,计算出所对应的 S_R 值的燃料供应量。当 S_R>1 时为富氧条件,当 S_R<1 时为富燃料条件。

2.1 再燃实验

图 2 为再燃温度 1 150 ℃,初始 NO 的体积分数 0.05%,再燃驻留时间为 0.2 s 时再燃脱硝效率的实验结果。与 CH₄ 相比,树皮、锯末、污泥等废弃物的再燃脱硝效率较低。对于天然气的再燃脱硝,随着 S_{R2} 的增加,再燃脱硝效率下降,再燃段的 S_{R2} 不宜大于 0.90。然而,若 S_{R2} 过小,则再燃过程消耗的再燃燃料过多,燃后段需补充更多的燃后空气才能使燃料完全燃烧。S_{R2} 为 0.90~0.95 时,污泥的再燃脱硝效率达 90% 左右。

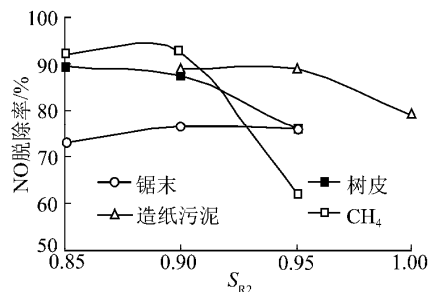
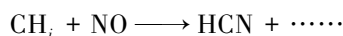


图 2 再燃过程的脱硝效率

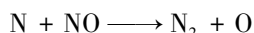
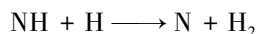
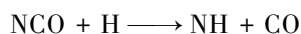
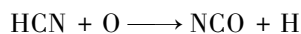
Fig. 2 NO reduction efficiency during reburning

2.2 再燃中间产物

再燃脱硝是在富燃料条件下, 燃料中的挥发分气体与 NO 发生一系列的还原反应, 将 NO 转化为 N_2 。其反应机理^[1]为



然后 HCN 通过逆向扩大的 Zeldovich 反应被还原为 N_2 , 即



在工程应用中, 再燃燃料并不能按上述反应将 NO 全部还原为 N_2 , 而只能将部分 NO 还原为 N_2 , 部分转化为中间产物 HCN 及 NH_3 , 并生成 CO。在再燃技术的工程应用中, 需要在再燃段上方补充 3 次风 (燃烬风), 以提高燃料的完全燃烧效率。在燃烬过程的富氧条件下, 再燃中间产物 HCN 及 NH_3 等又将再次氧化为 NO, 从而使最后的脱硝效率下降。再燃中间产物 HCN/ NH_3 的生成特性以及如何控制将影响最终的脱硝效率。对上述几种燃料的再燃中间产物 HCN/ NH_3 的生成量进行了检测: 将再燃反应后的烟气引入容积为 0.5 L 装有摩尔浓度为 0.1 mol/L 的 HNO_3 收集瓶, 收集一定时间, 收集后溶液的 pH 值用 NaOH 溶液调节, 然后用离子电位计检测 CN^- 和 NH_4^+ 的浓度, 从而确定烟气中的 HCN/ NH_3 的浓度。

图 3 为再燃过程的中间产物 HCN 和 NH_3 的分布特点。结果表明, 再燃反应过程中, 这些废弃物通常都比天然气生成更多的 HCN。随着 S_{R2} 的增大 (再燃燃料的给料量减少), 锯末和污泥燃料再燃过程中 HCN 的生成量逐渐下降; 当 S_{R2} 从 0.85 增大到 0.90 时, 树皮再燃过程的 HCN 生成量先增加, 然后逐渐下降 (图 3(a))。随着 S_{R2} 的增大, 污泥燃料再燃过程的 NH_3 生成量略有减少, 而锯末再燃过程的 NH_3 生成量略有增加, 当 S_{R2} 从 0.85 增大到 0.90 时, 树皮再燃过程的 NH_3 生成量先减少再增加, 污泥和锯末再燃过程生成的 NH_3 比天然气再燃过程生成的 NH_3 少 (图 3(b))。对比图 2 3 可知, 当 S_{R2} 为 0.90 时, 再燃阶段的脱硝效率相对较高, 同时再燃中间产物 HCN 和 NH_3 的生成量在一个相对合理的水平。因此, 对于污泥 S_{R2} 的最佳值取为 0.95; 对于锯末和树皮, S_{R2} 的最佳值取为 0.90。比较图 3(a), (b), 再燃中间产物 HCN 比 NH_3 的浓度更高。如何减少和控制中间产物 HCN/ NH_3 的生成是最终减少 NO 排放的关键。

2.3 混合燃料的燃烬实验

有效控制再燃中间产物 HCN 和 NH_3 的生成对

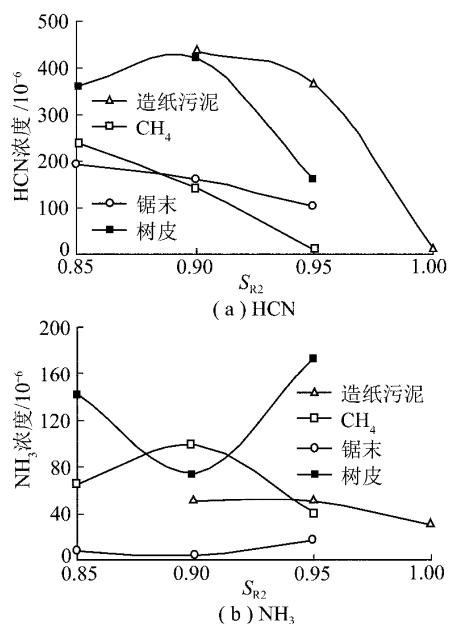


图3 再燃过程中间产物 HCN 和 NH_3 的变化

Fig. 3 Intermediate product HCN, NH_3 during reburning

于提高脱硝效率十分重要。研究发现^[15], Fe_2O_3 能有效减少再燃中间产物 HCN 的生成量。因此, 将一定比例的 Fe_2O_3 与再燃燃料充分混合后进行再燃实验。 Fe_2O_3 的纯度为商品纯, 粒度 $5 \mu m$ 以下。同时在实验台再燃段下方串连一段燃烬管, 补充燃烬空气, 完成燃烬过程, 通过检测燃烬段出口的 CO 浓度来确定燃料是否完全燃烧。通过多次实验确定燃烬段的最佳燃烬温度为 $1150^\circ C$, 燃烬空气系数 $S_{R3} = 1.3$; 再燃段的温度为 $1250^\circ C$, 再燃段 S_{R2} 分别取 0.95 (污泥) 和 0.90 (锯末和树皮) (图 4)。

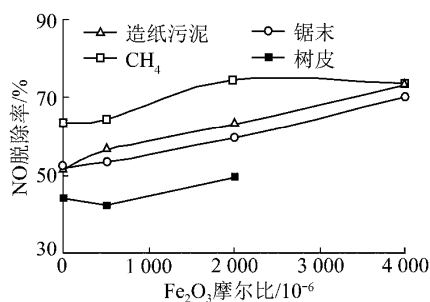
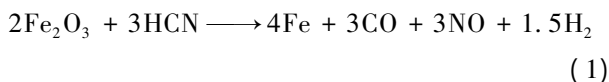


图4 Fe_2O_3 对燃烬后脱硝效率的影响

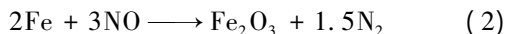
Fig. 4 Effect of Fe_2O_3 on NO reduction after burnout

图 4 中 Fe_2O_3 的摩尔比定义为使用的 Fe_2O_3 中 Fe 原子的摩尔数与烟气中总气体分子的摩尔数之比。随着 Fe_2O_3 摩尔比的增加, 再燃+燃烬后的最终脱硝效率逐渐增加, 当 Fe_2O_3 的摩尔比为 4×10^{-3} 时, 造纸污泥和锯末的再燃+燃烬后的最终脱硝效率超过 70%, 并逐渐接近天然气在相同条件下的脱硝效率, 表明这些废弃物可以作为天然气的替代燃料。

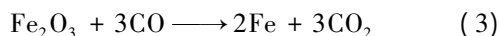
Fe_2O_3 与 HCN 发生下面的还原反应^[16]:



未反应的 NO 在 Fe 的催化作用下通过下面的反应被还原为 N_2 ^[17]:

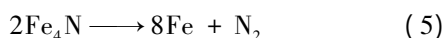
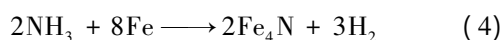


Fe_2O_3 和 CO 发生如下反应:



在 Fe_2O_3 的作用下, HCN 最终经反应(1)~(3)被还原为 N_2 。

NH_3 在 Fe 的催化作用下通过下列反应最终还原为 N_2 ^[18]:



由图 4 可知, Fe_2O_3 通过催化还原再燃中间产物 HCN/ NH_3 提高了再燃的脱硝效率。

3 结 论

污泥在 $S_{\text{R}2}$ 为 0.90~0.95 时, 再燃脱硝效率在 90% 左右。随着 $S_{\text{R}2}$ 的增大, 锯末和燃料再燃过程的 HCN 生成量逐渐下降, 而树皮再燃过程的 HCN 生成量在 $S_{\text{R}2}$ 从 0.85 增大到 0.90 时先增加, 然后随着 $S_{\text{R}2}$ 的继续增大而逐渐下降。随着 $S_{\text{R}2}$ 的增大, 污泥燃料再燃过程的 NH_3 生成量略有减少, 而锯末再燃过程的 NH_3 生成量略有增加。树皮再燃过程的 NH_3 生成量在 $S_{\text{R}2}$ 从 0.85 增大到 0.90 时先减少再增加。再燃中间产物 HCN 比 NH_3 的浓度更高。 Fe_2O_3 能有效地减少再燃中间产物 HCN 和 NH_3 的生成量, 随着使用的 Fe_2O_3 浓度的增加, 再燃+燃后的最终脱硝效率逐渐增加, 并逐渐接近天然气在相同条件下的效率。

参考文献:

- [1] Smoot L, Hill S, Xu H. NO_x control through reburning[J]. Prog. Energy Combustion Science, 1998, 24(5): 385-408.
- [2] 苏亚欣, 毛玉如, 徐 嶂. 燃煤氮氧化物控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] Wendt J, Sternling C, Matovich M. Reduction of sulfur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection [A]. 14th Symposium (Int.) on Combustion [C]. USA: Symposium (International) on Combustion, 1973, 14(1): 897-904.
- [4] Takahashi Y, Sakai M, Kunimoto T, et al. Development of MACT in furnace NO_x removal process for steam generators Proc. [A]. 1982 Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control [C]. USA: Electric Power Research Institute, 1983, 1(7): 3128.
- [5] Chen W, Ma L. Effect of heterogeneous mechanisms during reburning of nitrogen oxide[J]. AIChE Journal, 1996, 42(7): 1968-1976.
- [6] Harding N S, Adams B R. Biomass as a reburning fuel: a specialized co-firing application [J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 19: 429-445.
- [7] 李 戈, 池作和, 斯东坡, 等. 生物质废弃物再燃降低 NO_x 排放的试验研究[J]. 热力发电, 2004, 33(2): 41-44.
Li Ge, Chi Zuohe, Si Dongpo, et al. Test and study on reburning of biological wastes to reduce NO_x emission [J]. Thermal Power Generation, 2004, 33(2): 41-44.
- [8] 文 军, 齐春松, 王月明, 等. 细煤粉再燃技术在我国燃煤锅炉上的首次工程应用[J]. 热力发电, 2004, 33(8): 29-31.
Wen Jun, Qi Chunsong, Wang Yueming, et al. First engineering application of finely pulverized coal reburning technology on a boiler in China [J]. Thermal Power Generation, 2004, 33(8): 29-31.
- [9] Chen W Y, Gathitu B B. Design of mixed fuel for heterogeneous reburning [J]. Fuel, 2006, 85: 1781-1793.
- [10] Molina A, Eddings E C, Pershing D W, et al. Nitric oxide destruction during coal and char oxidation under pulverized-coal combustion conditions [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29: 2275-2281.
- [11] 韩奎华, 刘志超, 高 攀, 等. 生物质再燃脱硝特性的试验研究 [J]. 煤炭学报, 2008, 33(5): 570-574.
Han Kuihua, Liu Zhichao, Gao Pan, et al. Experimental study on characteristics of nitrogen oxides reduction by biomass reburning [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(5): 570-574.
- [12] 王永桥, 陆 飞, 刘永生, 等. 生物质再燃脱硝及异相还原研究 [J]. 中国电机工程报, 2010, 30(26): 101-106.
Wang Yongqiao, Lu Fei, Liu Yongsheng, et al. Study on NO_x reduction and its heterogeneous mechanism during biomass reburning [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(26): 101-106.
- [13] 牛胜利, 路春美, 高 攀, 等. 生物质再燃降低 NO_x 排放的实验研究 [J]. 燃料化学学报, 2008, 36(5): 583-587.
Niu Shengli, Lu Chunmei, Gao Pan, et al. NO_x reduction using biomass as reburning fuel [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(5): 583-587.
- [14] 栾积毅, 孙 锐, 张 勇, 等. 生物质再燃过程中气相成分浓度的变化规律 [J]. 动力工程, 2009, 29(8): 783-788.
Luan Jiye, Sun Rui, Zhang Yong, et al. Variation law of gaseous composition during biomass reburning process [J]. Journal of Power Engineering, 2009, 29(8): 783-788.
- [15] 苏亚欣, Benson B, Gathitu B, Chen Weiyin. Fe_2O_3 控制再燃脱硝中间产物 HCN 的实验研究 [J]. 环境科学学报, 2011, 31(6): 1181-1186.
Su Yaxin, Benson B, Gathitu B, Chen Weiyin. Experimental examination of HCN compound control by Fe_2O_3 during reburning processes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(6): 1181-1186.
- [16] Tan H Z, Wang X B, Niu Y Q, et al. Studies of interaction mechanism between iron and HCN [J]. Asian Journal of Chemistry, 2010, 22(5): 4017-4025.
- [17] Hayhurst A N, Ninomiya Y. Kinetics of the conversion of NO to N_2 during the oxidation of iron particles by NO in a hot fluidised bed [J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(8): 1481-1489.
- [18] Guan R, Li W, Chen H, et al. The release of nitrogen species during pyrolysis of model chars loaded with different additives [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85: 1025-1037.