

城市生活垃圾(MSW)与煤混烧过程中气体污染物的排放

董长青, 金保升, 仲兆平, 兰计香

(东南大学 洁净煤发电和燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘要: 作者在 0.2 MW 循环流化床上进行了城市生活垃圾与煤混烧实验。在线测量了 NO_x 、NO、 N_2O 、 SO_2 、HCl 和 Cl_2 排放浓度, 探讨了城市生活垃圾与煤掺烧比 (R) 和温度对气体污染物排放的影响。实验结果显示, 在混烧过程中, 随垃圾加入量的增加, NO_x 、NO、 N_2O 和 SO_2 排放量减少, Cl_2 排放浓度增加。当掺烧比 R 不变, 温度增加时, NO_x 、NO 排放量增加, N_2O 排放减少, SO_2 、HCl 和 Cl_2 排放浓度基本不变, 飞灰和底渣中二恶英含量减少。

关键词: 城市生活垃圾(MSW); 循环流化床(CFB); 混烧; 二恶英

中图分类号: X784; TQ533.2

文献标识码: A

1 引言

目前我国城市生活垃圾堆存量约达 12.8 亿吨, 占用 1.5 万亩耕地, 其中绝大部分垃圾没有进行有效处理, 在堆存处形成了新的污染源。焚烧法处理城市生活垃圾可以减少垃圾的体积和重量、处理周期短、垃圾焚烧厂占地少、消灭垃圾中的有害病菌并回收垃圾中的能量, 因此焚烧法得到快速发展。然而由于垃圾成份复杂, 其焚烧过程中容易形成烟尘颗粒物、酸性气体、重金属和二恶英(PCDD/Fs)等二次污染物^[1-4]。焚烧烟气中酸性气体主要有 HCl、 SO_x 、 NO_x 和 HF 等成份。HCl 主要由垃圾中含氯有机物(如 PVC 等)燃烧时产生, 另外, 垃圾中无机氯化物(如 NaCl)与其它物质反应也会产生 HCl。 SO_x 通常是由垃圾中含硫化物燃烧时氧化所致, 大部分为 SO_2 。 NO_x 包括 NO、 NO_2 、 N_2O_3 等, 主要是由垃圾中含氮化合物分解转换或由空气中的氮在燃烧过程中高温氧化生成的。烟气中二恶英主要来源于以下途径: 垃圾中含有微量的 PCDD/Fs 时, 在未充分

燃烧的条件下, 其排放出的烟气中残留的 PCDD/Fs; 有机物和氯在焚烧过程中有氧条件下高温合成, 产生 PCDD/Fs; 未经燃烧的挥发物质(前驱物)在燃烧温度较低的条件下同烟气中的氯化物、碳氢化合物极易反应生成 PCDD/Fs。

本文针对我国垃圾特性, 进行了城市生活垃圾与煤循环流化床混烧实验, 主要研究了在混烧条件下酸性气体及二恶英等污染物的排放。研究表明随垃圾加入量的增多, NO_x 、NO、 N_2O 、 SO_2 排放量减少, Cl_2 排放浓度增加。当垃圾与煤掺烧比 (R) 不变时, 温度增加, NO_x 、NO 排放量增加, N_2O 排放减少, SO_2 、HCl 和 Cl_2 排放浓度基本不变, 飞灰和底渣中二恶英含量减少。

2 实验物料

城市生活垃圾成份复杂, 随经济、地域、季节和生活习惯的不同有很大差异。表 1 给出了美国 1960 年到 2000 年垃圾组份中有机物和无机物的变化^[5], 可见有机物含量逐年增加。表 2 给出了美国 1990 到 2000 年垃圾组份的变化, 从表中可见, 垃圾中塑料、橡胶、皮革、织物和木材比例逐年增加, 垃圾热值也相应提高。与发达国家相比, 我国垃圾热值较低, 这主要是由于我国垃圾中纸和塑料含量较少, 垃圾中有机物又以厨余物为主, 导致垃圾热值很低。我国垃圾热值在 2 686 kJ/kg(北京 1990)~6 179 kJ/kg(香港 1994)^[6] 之间, 随经济的发展, 垃圾热值将逐步升高。本实验中使用徐州烟煤, 垃圾为南京某小区生活垃圾。表 3 给出了煤的热值、元素分析以及垃圾组成和热值。

收稿日期: 2000-10-16; 修订日期: 2000-12-12

基金项目: 国家教育部重点实验室基金, 国家教育部科学技术研究重点项目, 国家教育部《跨世纪优秀人才计划》基金, 以及江苏省教育厅“青蓝工程”基金资助

作者简介: 董长青(1973-)男, 辽宁抚顺人, 东南大学博士研究生。

表 1 美国 1960 年~2000 年垃圾组份中有机物和无机物含量(%)

年	有机物	无机物
1960	77.6	22.4
1965	78.4	21.6
1970	75.2	24.8
1975	75.5	24.5
1980	78.1	21.9
1985	81.3	18.7
1990	84	16.0
2000	85.1	14.9

表 2 美国 1990 年~2000 年城市生活垃圾(MSW)组成

组份	1990	1995	2000
纸	32.3	33.4	32.8
玻璃	6.5	6.2	5.7
金属	7.7	7.1	6.9
塑料	9.8	12.2	14.3
橡胶、皮革	2.7	3.6	3.9
织物	3.3	3.5	3.9
废木料	7.3	8.1	9.3
食品	8.1	8.5	8.5
庭院垃圾	19.0	14.5	11.0

表 3 徐州烟煤元素分析和南京某小区城市生活垃圾组成及热值

	C%	H%	O%	N%	S%	A%	W%	Q_{dw}
煤	66.39	4.7	7.84	1.17	0.97	16.3	2.63	23.362 MJ/kg
垃圾	19.9	2.5	12.6	0.5	0.1	21.4	43	4.197 MJ/kg
垃圾组成	厨余 35%	塑料 2%	皮革 1.5%	木屑 24.8%	玻璃 1.8%	纸 9%	灰土 22.4%	其它 3.5%

3 实验装置及步骤

循环流化床实验装置由循环流化床本体、煤和垃圾添加系统、物料循环系统、尾气净化系统等组成(如图 1 所示),本体内截面为 230 mm×230 mm,冷空气由风机送至空气预热器与烟气换热升温,预热后空气通过布风板进入床层,作为一次风,流化床料并提供燃烧所需的主要氧气,布风板采用风帽式。床内有 6 根活动式埋管,用来调节炉温。炉膛出口布置旋风分离器,分离灰由回料器加入床层,在炉内循环燃烧,减少飞灰中碳含量,提高燃烧效率。旋风出口烟气进入空气预热器,预热冷空气,然后进入布袋除尘器,去除烟气中细小飞灰,最后进入烟囱排空。燃煤由螺旋加料器送至正压给料口进入床层,城市生活垃圾由星形加料器从负压给料口加入床内。在星形加料器下料通道密封端加入吹扫二次风,既可加强炉内混合并提供进一步燃尽所需的过

量空气,又可防止垃圾在下料通道内堆积。沿炉高和烟道布置热电偶及压力测点。旋风出口设置气体采样口和飞灰采样口。

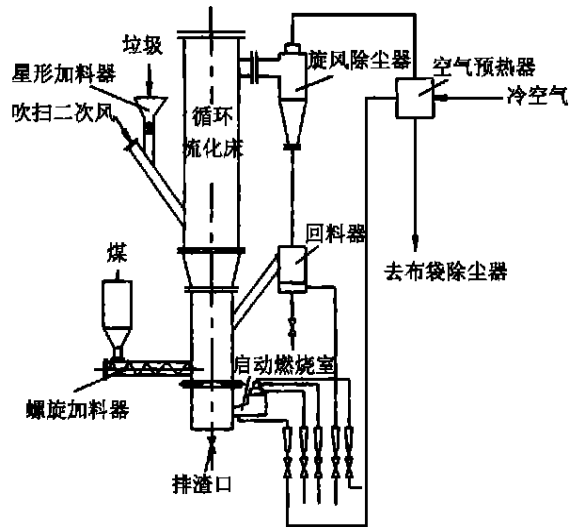


图 1 循环流化床垃圾焚烧装置简图

实验启动时用电子打火机点燃油气混合物。调节供油量和一次风量,控制启动燃烧室烟温在 1 100 °C,送入二次风使烟温降到 700 °C~800 °C,加热和流化床料,当床温升至 500 °C 时,开始少量加入实验用烟煤。待床温快速上升后,逐渐减少启动燃烧室加油量,床温达 800 °C 后切断油路,改为全部烧煤,结束启动过程。经过约 4 小时的燃煤,循环流化床本体高温区基本达到热稳定条件,按实验工况要求的速率加入垃圾,并逐步减少加煤量至要求值,改变传热面积使床温达到所需温度。当以上各项条件均满足后,即可认为进入某实验工况,稳定 1~2 小时后即可采集实验数据和气固样品。

4 分析采样

烟气分析采用德国罗斯蒙特公司生产 NGA2000 型(Rosemount Multi-Method Analyzer)多功能气体分析仪测定。该仪器可在线测量 NO₂、NO、N₂O、SO₂、CO、CO₂、O₂ 的浓度。对 HCl 采用抽气泵采样系统,其装置见图 2。飞灰采样使用东南大学热能工程研究所自行设计制造的采样装置,同时收集布袋除尘器飞灰。

氯化氢(HCl)的分析采用硝酸银容量法。

氯气(Cl₂)的分析采用碘量法。

二恶英分析测试参考美国环保局 METHOD8280 方法,PCDD/Fs 标样和 ¹³C 标记 PCDD/Fs 标样均来

自美国 Cambridge 同位素实验室。采用 Agilent 6890 GC/5973N MSD 色谱/质谱仪(美国安捷伦公司)分析。

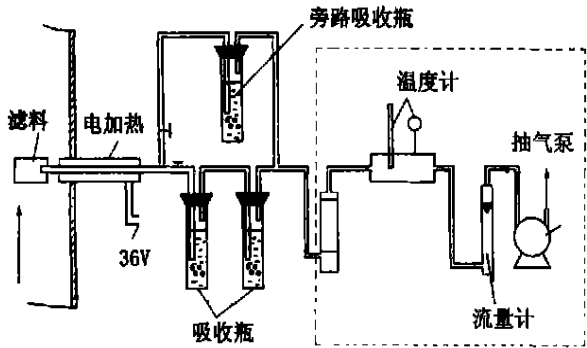


图 2 HCl 和 Cl₂ 抽气泵采样系统

5 实验结果与分析

5.1 炉内温度分布

由图 3 可见,当垃圾与煤掺烧比例(*R*)增大时,床温沿炉高增加,混烧时循环流化床稀相区温度比单独烧煤要高 300 °C 左右,这是由于垃圾中挥发份含量较高,挥发份在稀相区继续燃烧,导致稀相区温度升高。

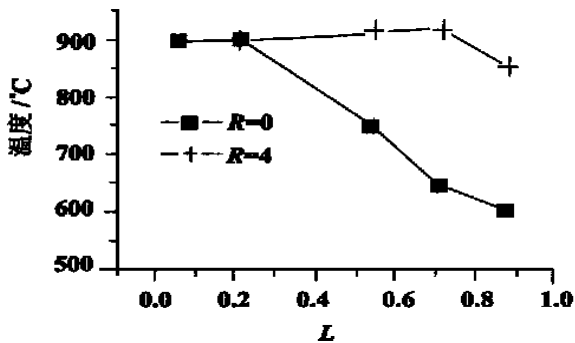


图 3 温度与相对高度(*L*)的关系

(*L*=测点距布风板高度/炉顶距布风板高度)

5.2 NO_x、N₂O 排放特性

城市生活垃圾加入循环流化床后,挥发份 N 和燃料 N 在燃烧过程中首先转化为 HCN 和 NH₃, HCN 和 NH₃ 通过一系列氧化和还原反应生成 NO_x 和 N₂O 等氮的氧化物^[7]。从多相和均相反应机理可知,NO_x、N₂O 的形成和分解反应是相互竞争的过程。NO_x 主要由 NO 和 NO₂ 组成,并且 NO 的浓度超过 90%^[7-8]。

5.2.1 温度对 NO 和 N₂O 排放的影响

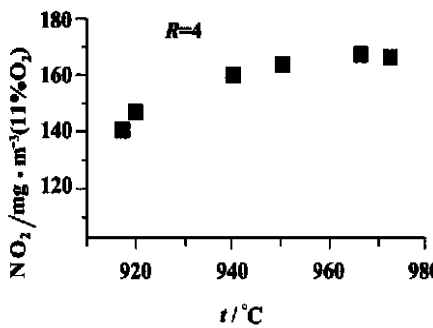


图 4 NO 随床温的变化

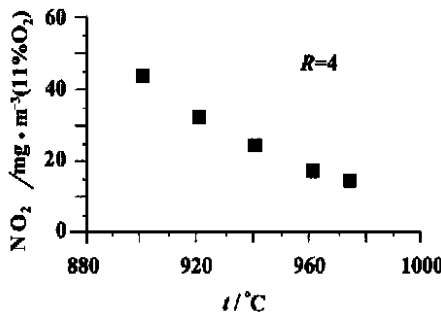


图 5 N₂O 与床温的变化

如图 4、图 5 给出了垃圾与煤掺烧比 *R* = 4 时,NO_x 和 N₂O 的排放浓度与温度的关系。由图可见,温度增加,NO 的排放浓度迅速增加并逐渐趋于平缓,而 N₂O 随温度增加快速下降。床温增加时,使 HCN 转化为 NO 增多,以下反应:

$HCN + O \rightarrow NCO + H$, $NCO \xrightarrow{+H} NH$ $\xrightarrow{+OH, O_2} NO$ 得到加强。温度升高,抑制 NO 的还原反应。同时由于温度升高,反应速率加快,焦炭燃烬率提高,使得焦炭 N 向 NO 的转化率提高^[11]。虽然在循环流化床温度下热力型 NO_x 生成量少,但随温度升高,NO_x 形成量增加的趋势依然存在,导致热力型 NO_x 产生量增加。

然而,温度升高导致生成 N₂O 所需的 NCO 更易于与 H₂O、OH 反应生成 NO,这使得均相生成 N₂O 最重要的反应 $NCO + NO \rightarrow N_2O + CO$ 作用减弱。同时温度升高使 N₂O 还原反应加强⁹⁻¹⁰,最终导致 N₂O 随温度升高而减少。

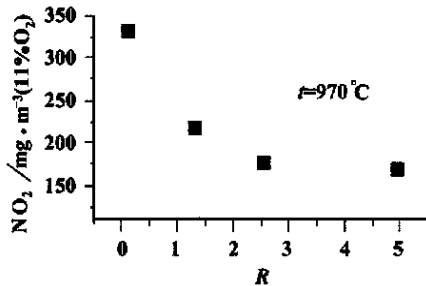


图 6 NO 与垃圾和煤掺烧比(*R*)的关系

5.2.2 城市生活垃圾与煤掺烧比(*R*)对 NO 和 N₂O 排放浓度的影响

由图 6、图 7 可见,开始加入垃圾时,NO 和 N₂O 的浓度迅速降低,随 *R* 的增加,N₂O 不仅不进一步降低,反而略微增加。生活垃圾中挥发份含量高,

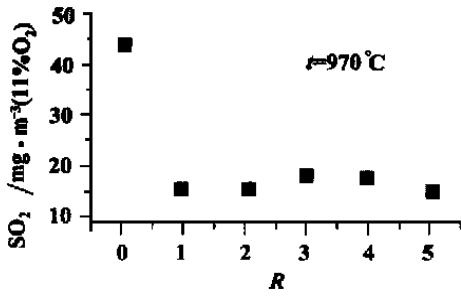


图 7 N₂O 与 R 的关系

当垃圾加入 CFB 中之后, 挥发份迅速释放, 在颗粒周围产生火焰, 形成还原性环境, 使 NO 和 N₂O 的还原作用加强, 浓度降低。随 R 的进一步增加, 可能在颗粒周围形成局部低温区, 使得 N₂O 生成反应加强, 因而略微增大。

5.3 SO₂ 排放特性

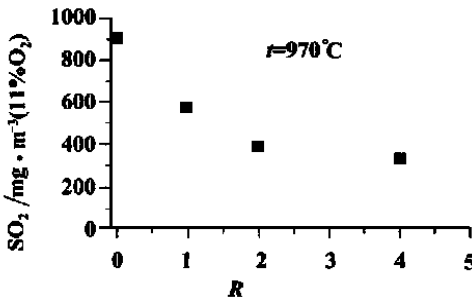


图 8 SO₂ 随 R 的变化

由煤和垃圾中元素分析可知, 硫主要来源于煤。实验研究表明(如图 8、图 9 所示), 随掺烧比 R 的增加, SO₂ 排放减少。随 R 比率增加, 混合燃料中总含硫比率

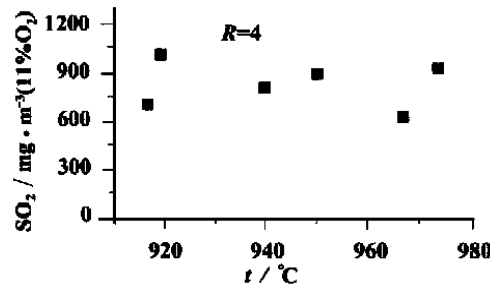


图 9 SO₂ 随温度的变化

降低, 因此导致 SO₂ 的减少。

在普通鼓泡流化床锅炉中, 床温升高, 煤中的黄铁矿、有机硫迅速同床内的氧发生燃烧反应生成 SO₂, 煤中的硫酸盐分解生成 SO₂ 的速度同时加快, 所以, 床温升高, 其床层出口的 SO₂ 浓度则增大。对循环流化床垃圾与煤混烧实验, 情况有所不同。当 R 恒定时, 随温度增加 SO₂ 排放浓度基本不变, 其原因可能是, 虽然 CFB 内的烟气成份和床温会影响煤和垃圾中硫的转化率及生成物形态, 但是在悬浮空间的高温 and 二次风作用下基本都转化为 SO₂, 所以在旋风出口 SO₂ 的浓度基本上是恒定的。

5.4 HCl, Cl₂ 排放特性

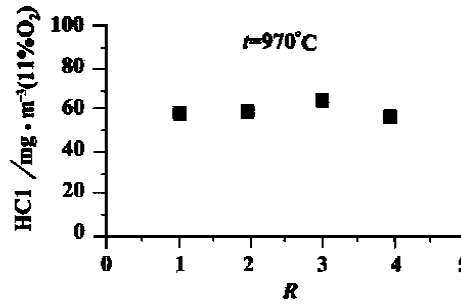


图 10 HCl 与 R 的关系

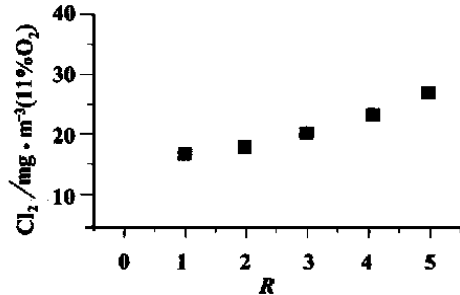


图 11 Cl₂ 与 R 的关系

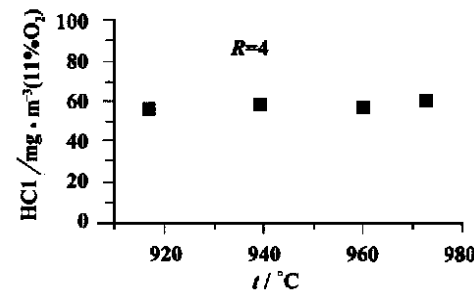


图 12 HCl 与温度的关系

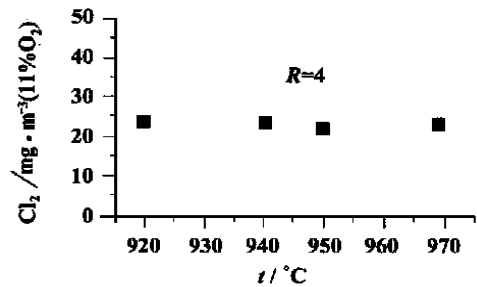


图 13 Cl₂ 与温度的关系

在锅炉中, 温度在 426℃ 以上时 HCl 气体会对管壁可能会发生高温腐蚀。当氯化氢气体在露点温度以下时, 会导致低温腐蚀。实验结果显示(图 10、图 11)随掺烧比 R 增大, HCl 排放基本保持不变, 而 Cl₂ 浓度增加, 这可能是由于在循环流化床内 Cl 的增加对 Cl₂ 的形成影响较大, 对 HCl 生成影响较小, 其原因正在深入研究之中。温度

升高, HCl 和 Cl₂ 基本恒定, 这是因为在较低温度下, HCl 和 Cl₂ 已经形成, 因此温度对 HCl 和 Cl₂ 排放浓度影响不大。

5.5 灰渣中二恶英分布特性

二恶英在室温下为固体, 因此对烟气骤冷降温, 可使二恶英凝聚或吸附在飞灰上, 通过过滤装置可使二恶英与飞灰一起脱除下来。表 4 给出了灰渣中

二恶英的分布。可见,随床温增加飞灰和底渣中二恶英毒性当量值降低,高温有利于使二恶英完全分解。

表 4 灰渣中二恶英的分布/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

	床温 970 °C		床温 920 °C	
	底渣	旋后飞灰	底渣	旋后飞灰
I-TEQ	0.05	0.57	0.06	1.03

6 结论

(1) 城市生活垃圾与煤在循环流化中混烧,当垃圾与煤掺烧比 R 恒定时,随温度升高, NO_x 、 NO 排放浓度增加, N_2O 排放浓度降低, SO_2 、 HCl 和 Cl_2 排放浓度基本不变,飞灰和底渣中二恶英含量减少。

(2) 随掺烧比 R 增加, NO_x 、 NO 和 SO_2 排放浓度降低, Cl_2 排放浓度增加, HCl 基本不变, N_2O 随 R 增大先降低,随 R 进一步增大, N_2O 排放浓度略有增加。

注:本文中 mg/m^3 均为毫克每标准立方米。

参考文献:

[1] LISK D. Environment implications of incineration of municipal solid waste and disposal [J] . *Sci Total Environ*, 1998, 74 (1): 39-66.
 [2] VOGG H. Behavior of (heavy) metals in the incineration of municipal

wastes [J] . *Intern Chemical Engineering* 1987, 27 (2): 177-182.
 [3] BROWN R, PETTIT K, MUNDY K, *et al.* Incineration; the british experience [J] . *Chemosphere*, 1990, 20 (10-12): 1785-1791.
 [4] VASSILEN S V, BRAKEMAN-DANHEUX C, LAURENT THIE-MANN, *et al.* Behavior, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste [J] . *Fuel*, 1999, 78 (10): 1131-1145.
 [5] ARSEN J DARNARY. Statistical record of the environment (second edition) [M] . Gale Research Inc, Detroit, Washington, D C, London; 1994.
 [6] 陈鲁言. 香港、广州、佛山和北京市政垃圾的成份比较及处理策略 [J] . *环境科学*, 1997 (2): 58-61.
 [7] MUKADI L, GUY C, LEGROS R. Prediction of gas emissions in an internally circulating fluidized bed combustor for treatment of industrial solid wastes [J] . *Fuel*, 2000, 79 (9): 1125-1136.
 [8] KIIPINEN P, HUPA M. Homogeneous N_2O chemistry at fluidized bed combustion conditions: A kinetic modeling study [J] . *Combustion and Flame* 1991, 85 (1): 94-100.
 [9] TUIGOARD. Nitrous oxide from combustion [D] . Lyngby: Technical University of Denmark, 1991.
 [10] DE SOETE. Heterogeneous N_2O and NO formation from nitrous atoms during coal char combustion [A] . **23rd Symposium (international) Combustion** [C] . Pittsburgh: The Combustion Institute, 1990.
 [11] 冯波. 流化床煤燃烧中氧化二氮 (N_2O) 生成与分解机理研究 [D] . 武汉: 华中理工大学, 1994.

(渠源 编辑)

(上接第 585 页)

影响 IGCC 系统变工况的因素。

(2) 采用模块化建模方法,建立了 IGCC 系统变工况特性模型,并开发出相应程序软件。

(3) 结合实例进行了大量计算,揭示了 IGCC 采用不同调节方式时系统性能随负荷和大气温度变化的规律。计算结果表明,IGV 可调时要比不调时更有利于改善系统的变工况性能。

参考文献:

[1] 段立强,林汝谋,金红光等. 整体煤气化联合循环(IGCC)技术进展 [J] . *燃气轮机技术*, 2000 13 (1): 9-17.
 [2] JOHNSON M S. Prediction of gas turbine on-and off-design performance when firing coal-derived syngas [J] . *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1992, 114 (4): 380-385.
 [3] 江丽霞,林汝谋,郑莉莉,等. IGCC 中燃气轮机全工况网络特性 [J] . *工程热物理学报*, 2000 21 (6): 669-672.

[4] 杨勇平,郭喜燕,林汝谋,等. 400MW 级 IGCC 机组变工况性能计算 [J] . *工程热物理学报*, 1999, 20 (4): 417-420.
 [5] 胡剑辉. 总能系统全工况理论建模及新算法研究 [D] . 北京: 中国科学院, 1997.
 [6] 卢绍光,林汝谋. 燃气透平稳态全工况特性通用模型 [J] . *工程热物理学报*, 1996, 17 (4): 404-407.
 [7] 胡剑辉,林汝谋. 联合循环中蒸汽汽底循环系统稳态全工况特性模型及计算分析 [J] . *工程热物理学报*, 1997, 18 (3): 277-280.
 [8] DECHAMPS P J, PIRARD N, MATHIEU. Part-load operation of combined cycle plants with and without supplementary firing [J] . *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1995, 117 (6): 475-483.
 [9] BOLLAND O. A comparative evaluation of advanced combined cycle alternatives [J] . *ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1991, 113 (2): 190-197.

(渠源 编辑)

整体煤气化联合循环(IGCC)技术的发展和應用= **The Development and Application of Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technology** [刊, 汉] / LI Xian-yong, XIAO Yun-han, CAI Rui-xian (Institute of Engineering Thermophysics under the Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100080) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6)—575 ~ 578

A series of major problems have been encountered during the process of commercialization of integrated gasification combined cycle (IGCC) systems. In this regard the authors expound the main measures, which were currently adopted by various countries to solve these problems by way of lowering cost and introducing key technologies. They also described the advances achieved therein. Meanwhile, an analysis is given of the potential applications of IGCC in China. **Key words:** integrated gasification combined cycle (IGCC), cost reduction, development of key technologies

燃煤催化剂的研究与应用= **Research and Application of Coal Catalysts** [刊, 汉] / MA Zhen-xing, GUO Ju-xiou, LI Jing, et al (Power Engineering Department, Shandong University, Jinan, Shandong Province, China, Post Code: 250061) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6)—579 ~ 581

A broad overview is given of the theory and applied research of coal catalysts pursued both at home and abroad. Their effectiveness in energy saving and environmental protection is highlighted along with some problems in their research and applications. Pertinent measures taken to solve these problems are also presented. **Key words:** catalyst, coal, combustion

整体煤气化联合循环(IGCC)系统变工况特性= **Off-design Performance Characteristics of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) System** [刊, 汉] / DUAN Li-qiang, LIN Ru-mou, JIN Hong-guang, CAI Rui-xian (Institute of Engineering Thermophysics under the Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100080) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6)—582 ~ 585, 590

An analysis is given of the factors influencing the off-design behavior of an integrated gasification combined cycle (IGCC) system. Based on the idea of generalized modular modeling set up was an off-design performance characteristic model of an IGCC system with the relevant programs and software being developed. Through a great deal of calculations off-design performance characteristic curves were obtained, showing the change of the system performance with load and ambient temperature under three kinds of regulation modes. These curves reveal the variation of system characteristics with the change of main variables. **Key words:** integrated gasification combined cycle, off-design condition, system characteristics

城市生活垃圾(MSW)与煤混烧过程中气体污染物的排放= **Gaseous Pollutants Emissions during the Process of Mixed Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and Coal** [刊, 汉] / DONG Chang-qing, JIN Bao-sheng, ZHONG Zhao-ping, XIAO Rui, et al (Education Ministry Key Lab of Clean Coal-based Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2001, 16(6)—586 ~ 590

Tests involving the mixed burning of municipal solid waste and coal were conducted on a 0.2 MW circulating fluidized bed. During the tests an on-line measurement of the emissions concentration of NO_x , NO, N_2O , SO_2 , HCl and Cl_2 was performed. An exploratory study was undertaken of the effect of municipal solid waste and coal mixed burning ratio (R) and temperature on gaseous pollutant emissions. The test results indicate that during the mixed burning process NO_x , NO, N_2O and SO_2 emissions will decrease and Cl_2 emission concentration increase in case the municipal solid waste feeding amount was increased. With the mixed burning ratio R being kept constant and the temperature increased there will be an increase in the NO_x and NO emissions. Meanwhile, there will also be a decrease in N_2O emissions while the emission concentration of SO_2 , HCl and Cl_2 remains basically unchanged and the dioxin content in fly ash and bottom slag will decrease. **Key words:** municipal solid waste, circulating fluidized bed, mixed burning, dioxin