

高硫石油焦燃烧污染物排放特性的试验研究

袁贵成, 刘武标, 张春林, 刘德昌

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要:文中通过在一热试验台上进行的高硫石油焦燃烧脱硫试验, 讨论了燃烧温度、钙硫比和过量氧量等因素对 SO_2 和 NO_x 排放的影响, 为工业应用高硫石油焦提供了理论和实践依据。

关 键 词:高硫石油焦; 燃烧试验; SO_2 排放; NO_x 排放

中图分类号: X784 文献标识码: A

1 前 言

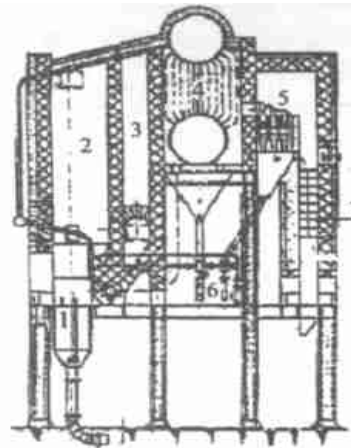
石油焦是石油加工中获得的高沸点碳氢化合物经焦化后得到的最终产物。随着石油炼制工业的发展和技术的提高, 今后我国石化企业炼制进口高硫原油的比例也会迅速增加, 高硫石油焦的产量逐年增加。在加工中东高硫原油时, 石油焦中的硫含量可以达到 6% 以上。由于石油焦中的硫和重金属含量高, 大多不适合用作要求较高的化工和冶金工业的原料, 只能作为燃料使用。由于石油焦含硫量高, 特别是石油焦中含有金属钒使灰熔点降低, 使高硫石油焦在煤粉炉中的燃烧碰到很多困难。采用循环流化床锅炉低温燃烧技术, 可综合利用资源, 又避免了对环境造成污染。循环流化床锅炉能够进行炉内脱硫, 而且还能降低燃烧过程中的 NO_x 排放量, 比较适合燃烧高硫石油焦。

石油焦燃烧排放的污染物主要指 SO_2 和 NO_x , 也包括 N_2O 的污染。高硫石油焦中的硫含量和氮含量较高, 其污染物排放浓度也可能较高, 直接影响到高硫石油焦的有效利用。美国 NISCO 热电厂燃用石油焦的硫含量为 3.4%~5.3%, 国内镇海炼化公司引进美国 Foster Wheeler 公司的两台 220 t/h 的循环流化床锅炉燃用石油焦的硫含量为 4.5%~5.5%。而国内硫含量高于 6% 的石油焦还很少, 目前还没有工业应用。试验研究高硫石油焦在流化床中燃烧污染物的排放特性, 是探讨高硫石油焦利用

途径的一种重要方法。本文的目的是在 1 t/h 的流化床试验台上燃烧高硫石油焦, 采用石灰石作为脱硫剂, 研究 SO_2 和 NO_x 的排放特性, 为流化床燃烧高硫石油焦控制大气污染排放提供实践依据。

2 试验装置方法

2.1 试验装置



1—布风系统; 2—燃烧室; 3—U 型燃烧室; 4—对流管束; 5—多管除尘器; 6—返料系统; 7—经济器

图 1 1 t/h 循环流化床燃烧锅炉示意图

试验是在华中科技大学煤燃烧国家重点实验室的一热态试验台—1 t/h 流化床燃烧锅炉(具有飞灰循环燃烧系统)上进行的(见图 1)。该锅炉的额定蒸发量: 1 t/h, 锅筒蒸汽压力: 1.25 MPa, 蒸汽温度: 194 $^{\circ}\text{C}$, 给水温度: 20 $^{\circ}\text{C}$, 排烟温度: 160 $^{\circ}\text{C}$, 锅炉总受热面积: 45 m^2 , 布风板面积: 0.3 m^2 。

该试验锅炉有高温悬浮室和飞灰回燃系统。燃料在流化床燃烧后, 部分细小颗粒带入高温悬浮室, 由于其截面积扩大, 烟气速度降低, 增加了灰粒在炉膛的停留时间, 灰粒可在此进一步燃烧。在其后部, 设有 U 形燃尽室, 烟气从炉膛出来后, 下行、拐弯、上行, 这种速度和方向的变化, 使烟气中夹带的灰粒燃烧时间延长, 提高了燃料的燃烧效率, 并使飞灰在此沉降分离。随后, 烟气进入对流管束, 多管除尘器, 经济器以及

收稿日期: 2002-01-15

基金项目: 国家教育部博士点基金资助项目(1999048729)

作者简介: 袁贵成(1971—), 男, 湖北省鄂州人, 华中科技大学工程师

尾部除尘装置后由引风机送至烟囱排出。其中经 U 形段、对流管束以及多管除尘装置等处分离下来的飞灰可由气力输送至炉内循环燃烧。

2.2 试验方法

为了能顺利地进行燃烧试验, 试验前对布风系统, 烟风系统进行了冷态调试, 在不同的钙硫比下对石油焦给送量进行了标定 (布风板阻力特性曲线和料层阻力特性曲线分别见图 2 和图 3), 并对汽水系统及各阀门部件进行了检查, 确保其运行可靠。此外, 对所有指示检测仪表进行校验, 确保在进行燃烧试验过程中, 测量和指示的数据准确。试验用 KM900 手提式烟气分析仪。该分析仪由 Kane International Limited 生产, 能对烟气中的 SO_2 、 NO_x 、 CO_2 、 O_2 等气体排放浓度进行检测。它采用光化学敏感元件, 具有反应快、精度高的特点。对于 SO_2 气体, 其精度达到 $\pm 15 \text{ mg/m}^3$ 。由于目前没有所需高含硫量的石油焦可供试烧, 燃烧试验所用石油焦为武汉石油化工厂的石油焦, 该石油焦的元素分析见表 1。石油焦和石灰石的粒径分布见表 2 和表 3, 石灰石中 CaCO_3 的含量达 95% 以上。由于石油焦中硫与氧的反应速度高于碳与氧的反应速度, 试验时将纯度为 99.9% 的 SO_2 直接加入燃烧空气中, 将石油焦、石灰石和 SO_2 按一定的比例配制, 使石油焦的相当含硫量为 6.5%, 钙硫比在 1.0 到 5.0 之间变化, 对高硫石油焦燃烧脱硫工况模拟。 SO_2 的流量根据石油焦的含硫量、钙硫比和给石油焦量来确定。

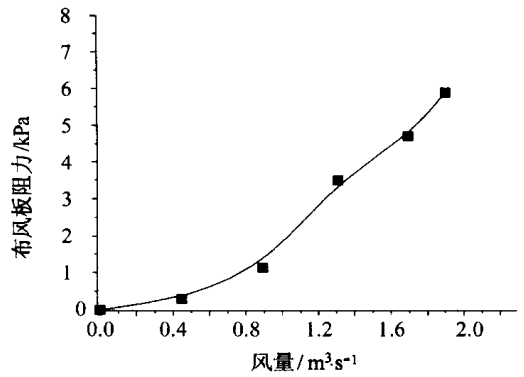


图 2 布风板阻力特性曲线

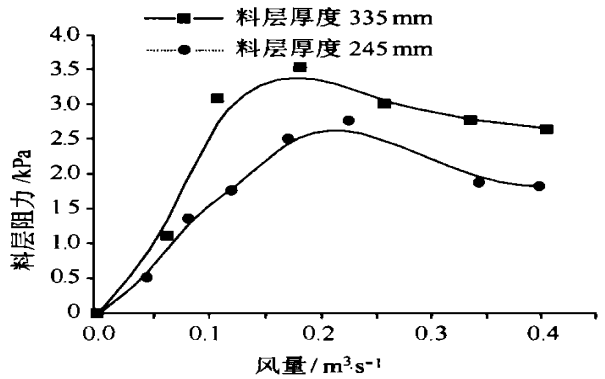


图 3 料层阻力特性曲线

表 1 石油焦的元素分析

C% / %	H% / %	O% / %	N% / %	S% / %	A% / %	$Q_{hw} / \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
89.46	4.603	0.50	2.555	1.896	0.986	30095

表 2 石油焦的粒径分布

粒径分布 / mm	> 10	8~10	6~8	4~6	2.5~4	1.0~2.5	0.63~1.0	0.45~0.63	0.28~0.45	0.1~0.28	< 0.1
质量百分比 / %	1.6	1.6	3.4	3.54	3.94	24.2	18.5	12.1	13.3	14.8	3.02
平均粒径 / mm	1.60										

表 3 石灰石的粒径分布

粒径分布 / mm	> 2.0	1.0~2.0	0.63~1.0	0.45~0.63	0.28~0.45	0.1~0.28	< 0.1
质量百分比 / %	0.7	6.97	24.83	16.74	22.45	22.32	5.999
平均粒径 / mm	0.54 (CaCO_3 含量大于 95%)						

3 燃烧试验

3.1 点火升温阶段

这一阶段按流化床锅炉常规点火的操作进行。即先用黄沙作底料平铺在布风板上, 加入木柴点火燃烧, 待燃烧室达到一定的温度和炭火层厚度后, 启

动引风机、鼓风机, 逐加煤加风, 使床料加热升温, 并逐渐使床料进入流化状态。随着风、煤加入量的增加, 待炉温上升至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时, 开启绞龙给煤机。根据料层阻力特性曲线, 冷态临界流化速度为 0.55 m/s , 调整热态运行风速为 0.8 m/s , 使炉温稳定在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右下运行。

3.2 石油焦燃烧阶段

在上述试验工况运行一定时间后, 停止给煤, 向炉内加入石油焦, 进行石油焦燃烧试验。在石油焦燃烧试验过程中, 发现石油焦燃烧十分稳定, 未发现床料成团结块现象。

3.3 石油焦燃烧脱硫试验阶段

在每一燃烧工况(一定的石油焦含硫量、钙硫比、燃烧温度)下, 稳定运行 10 min 以后, 用 KM900 烟气分析仪测量烟气中 SO₂、CO₂ 和 O₂ 的含量。在此燃烧过程中, 燃烧温度控制在 850 ~ 920 °C 之间, 加入 SO₂ 气体, 使石油焦硫含量为 6.5%。添加石灰石作为脱硫剂, 使钙硫比变化范围为 1.0 ~ 5.0。

4 试验结果及分析

4.1 燃烧温度和钙硫比对 SO₂ 排放浓度的影响

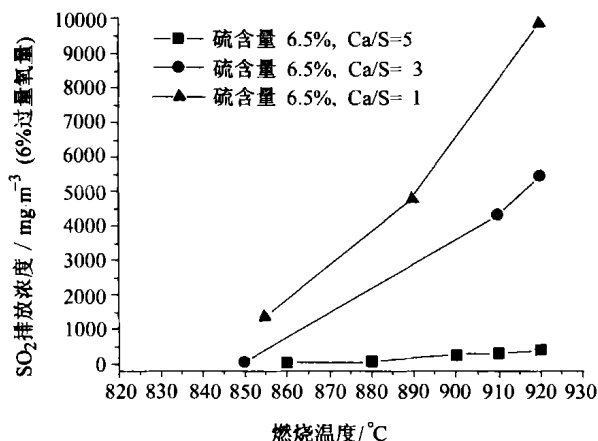


图 4 燃烧温度和钙硫比对 SO₂ 排放的影响

图 4 为不同的钙硫比下含硫量 6.5% 的石油焦在流化床中的燃烧时, SO₂ 的排放浓度随燃烧温度的变化曲线。可以看出, 随着燃烧温度的升高, SO₂ 的排放浓度也升高。在钙硫比为 1.0 时, 燃烧温度对 SO₂ 的排放浓度影响很大。对于高硫石油焦, 此时 SO₂ 的排放浓度在 1 500 mg/m³ 以上; 当钙硫比为 3.0 时, 燃烧温度对 SO₂ 排放浓度的影响变得比较平坦。为了控制 SO₂ 排放浓度在 1 200 mg/m³ 以下, 必须将石油焦的燃烧温度控制在 870 °C 以下; 当钙硫比为 5.0 时, 在试验燃烧温度范围内, 燃烧温度对 SO₂ 排放浓度的影响不大, 将石油焦的燃烧温度控制在 920 °C 以下, 能使 SO₂ 排放浓度低于 500 mg/m³。

4.2 燃烧温度和过量氧量对 NO_x 排放浓度的影响

图 5 和图 6 分别为燃烧温度和过量氧量对 NO_x 的排放浓度的影响曲线。从图 5 可以看出, 随着燃烧温度的升高, NO_x 的排放浓度增大。有文献提到降低燃烧温度来控制 NO_x 的排放会导致 N₂O 排放的上升, 这说明控制 NO_x 的排放也有一个较佳的燃烧温度。从图 6 可以看出, 随着过量氧量的加大, NO_x 的排放浓度增大。但当过量氧量很大时, 这种影响减弱, 这是因为过量氧量很大时, CO 浓度会升高, 这对 NO 和 N₂O 的还原与分解有利, 使 NO_x 的排放浓度有下降的趋势。

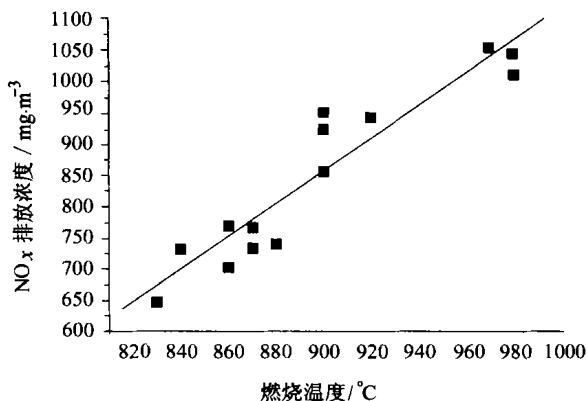


图 5 燃烧温度对 NO_x 排放的影响

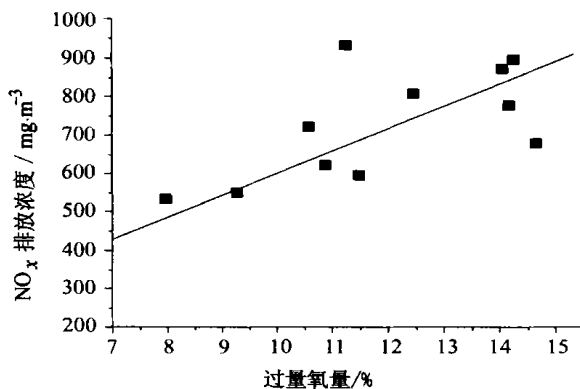


图 6 过量氧量对 NO_x 排放的影响

5 结论

(1) 石油焦在流化床中燃烧时, 运行工况稳定。石油焦流化床锅炉床料比燃煤流化床锅炉要细, 选择运行流化风速应比燃煤流化床锅炉要低。

(2) 流化床锅炉燃烧高硫石油焦时, 在钙硫比为 1.0 时, SO₂ 排放浓度难以达到环保要求。当钙硫比

(下转第 606 页)

表 2 实验测得各工况最小流化速度

实验工况	无	一根	二根	一根	二根	二根	二根	三根	三根	三根
		$H_{U-D} = 60$	$H_{U-D} = 90$	$H_{U-D} = 120$	$H_{U-D} = 60$	$H_{U-D} = 90$	$H_{U-D} = 120$	$H_{U-D} = 60$	$H_{U-D} = 90$	$H_{U-D} = 120$
C_u	0	0.340 1	0.280 1	0.220 1	0.352 7	0.271 3	0.189 9	0.488 4	0.366 3	0.244 2
u_{mf}	0.110	0.196	0.177	0.155	0.198	0.166	0.153	0.226	0.202	0.159

这样,带内置过滤元件的流化床最小流化速度可以表达为下述无因次形式:

$$Re_{mf} = (2.2807 \frac{\pi d_u h \eta n}{F_b} + 0.9557) \times (\sqrt{25.28^2 + 0.057Ar} - 25.28) \quad (7)$$

用平均偏差 E_1 来评价式(7)预报的精度,即:

$$E_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Re_{mf \text{ exp } i} - Re_{mf \text{ cal } i}|}{Re_{mf \text{ exp } i}} \times 100\% = 4.97\% \quad (8)$$

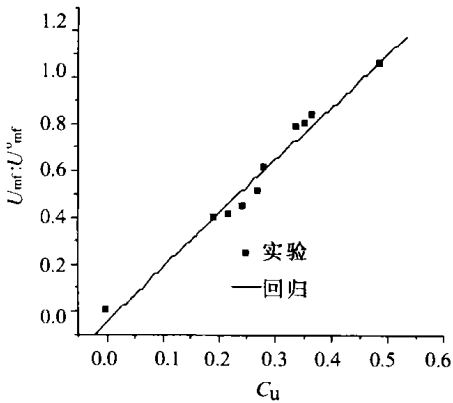


图 2 最小流化速度随 C_u 的变化

通过定义过滤元件浸入料层面积的无因次数,得到了带内置过滤元件流化床最小流化速度的表达式(7),很好地刻画了过滤元件浸入

流化床对最小流化速度的影响,为过滤器的进一步研究和应用奠定了基础。

参考文献:

[1] JOSEPH S MEI, PAUL C YUE, JOHN S HALOW. Fluidized bed filtration for particulate cleanup[J]. **Fluidized Bed Combustion**, 1993, 2: 1351-1358.

[2] JOSEPH S MEI, PAUL C YUE, JOHN S HALOW. Granular filtration in fluidized bed [J]. **Proceedings of the 12th International Conference on Fluidized Bed Combustion**, 1995, 423-430.

[3] 张世红,刘德昌,林志杰.新型流化床颗粒层过滤器流化特性的研究[J]. **中国电机工程学报**, 1997, 17(4): 282-285.

[4] 张世红,刘德昌.新型流化床颗粒层过滤器阻力特性的研究[J]. **燃烧科学与技术**, 1997, 3(3): 248-252.

[5] ZHANG SHIHONG. Research on the properties of a novel granular fluidized-bed filter. Adelaide International Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing [J]. **The Australian Research Journal**, 1997, 7(3/4): 375-386.

[6] 张世红,刘德昌.新型流化床颗粒层过滤器过滤性能的研究[J]. **中国电机工程学报**, 1999, 19(7): 53-56.

[7] 马必中,张世红,刘德昌.带有内置过滤元件流化床床内颗粒浓度分布的实验研究[J]. **中国电机工程学报**, 2001, 21(8): 47-50.

[8] 张世红.新型流化床颗粒层过滤器的研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2001.

(辉 编辑)

(上接第 594 页)

为 2.0~5.0 的情况下,只要控制合适的燃烧温度,SO₂ 排放浓度能降到 1 200 mg/m³ 以下。

(3)流化床锅炉燃烧高硫石油焦时,燃烧温度和过量氧量对 NO_x 的排放有很大的影响。在选择流化床燃烧高硫石油焦时,脱硫剂的加入量、燃烧温度和过量氧量等运行参数应同时考虑脱硫和脱硝的要求。

*文中 mg/m³ 均为 mg/Nm³。

参考文献:

[1] 刘德昌.流化床燃烧技术的工业应用[M].北京:中国电力出版社, 1999.

[2] 岑可法,倪明江.循环流化床锅炉理论与运行[M].北京:中国电力出版社, 1998.

[3] 沈伯雄.石油焦燃烧特性的综合试验研究和模拟[D].武汉:华中理工大学, 2000.

[4] 刘德昌,陈汉平,吴正舜.等.烧石油焦循环流化床锅炉的研究[J]. **热电技术**, 2001(4): 7-13.

[5] ANTHONY E J, TALBOT R E, JIA L. Agglomeration and fouling in three industrial petroleum coke fired CFBC boilers due to carbonation and sulfation [J]. **Energy & Fuels**, 2000, 14: 1021-1027.

(辉 编辑)

and transverse speed pulsation of the drag reducing fluid has been conspicuously suppressed. **Key words:** drag-reducing fluid, turbulence structure, surfactant solution, phase Doppler anemometer

220 t/h 电站燃油炉改烧水煤浆炉内传热及排放特性的试验 = **Heat Transfer and Emission Characteristics Tests of a 220 t/h Oil-fired Utility Boiler Retrofitted for Firing Coal-water Slurry** [刊, 汉] / WANG Ling, ZHAO Xiang, CAO Xin-yu, HUANG Zhen-yu, et al (Institute of Thermal Energy Engineering under the Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(6). — 589 ~ 591

Heat transfer performance and pollutant emissions were measured and tested for an oil-fired 220 t/h utility boiler being retrofitted to fire coal-water slurry, a new type of clean fuel as a replacement for oil. Measurements were taken of the temperature field, flame emissivity, superheater tube wall temperature, exhaust gas temperature and composition. These data represent some special features of coal-water slurry combustion and may serve as reference data during the design and retrofitting of a boiler for firing coal-water slurry. **Key words:** coal-water slurry, flame emissivity, pollutant emission, boiler

高硫石油焦燃烧污染物排放特性的试验研究 = **Experimental Investigation on Pollutant Emission Characteristics Resulting from the Burning of Petroleum Coke with a High Sulfur Content** [刊, 汉] / YUAN Gui-cheng, LIU Wu-biao, ZHANG Chun-lin, LIU De-chang (National Key Laboratory of Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(6). — 592 ~ 594, 606

On a hot-state test rig a desulfurization test was conducted for the burning of high-sulfur petroleum coke. On this basis discussed was the influence of such factors as combustion temperature, calcium/sulfur ratio and excess oxygen content on SO₂ and NO_x emissions. As a result, a theoretical and practical basis is provided for the industrial application of petroleum coke with a high sulfur content. **Key words:** petroleum coke with a high sulfur content, combustion test, SO₂ emissions, NO_x emissions

无烟煤与贫煤混煤燃烧和 NO_x 排放特性的实验研究 = **Experimental Research on the Burning of Anthracite Mixed with Lean Coal and Its NO_x Emission Characteristics** [刊, 汉] / FANG Li-jun, HUI Shi-en (Institute of Energy and Power Engineering under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049), GAO Zheng-yang, YAN Wei-ping (Department of Power Engineering, North China University of Electric Power, Baoding, China, Post Code: 071003) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(6). — 595 ~ 598

By using a thermobalance and a small-sized pulverized-coal combustion test rig an experimental study was conducted for a multitude of test items. The latter include the combustion characteristics of anthracite, lean coal and the blends of the above two coals in three different proportions, NO_x generation mechanism at different combustion-air supply rates, and burn-out characteristics. Through the processing and analysis of the test data it is concluded that there exists some difference in combustion performance between the anthracite and lean coal with the performance of the blends of these two coals exhibiting intermediate characteristics. A proper selection of excess air factor can lead to a high-efficiency combustion of anthracite and lean coal blended in different ratios and to low NO_x emissions. With respect to coals being blended in three different ratios a suitable range of excess-air factor values is proposed to attain a high-efficiency combustion and low pollutant emissions. This may serve as a guide for the cost-effective and clean operation of power plants firing the above coal blends. **Key words:** burning of anthracite mixed with lean coal, combustion characteristics, NO emissions, burn-out characteristics

1025 t/h“W”火焰锅炉燃烧特性试验研究 = **Experimental Study of the Combustion Characteristics of a 1025 t/h**