

石化污泥与煤混烧的流化床多环芳烃排放特性

朱 葛, 赵长遂, 李永旺, 鲁端锋

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

摘 要: 在一座密相区截面为 0.23 m×0.23 m、高度为 7 m 的循环流化床试验装置上进行了石化污泥与煤混烧多环芳烃排放特性的系统性试验研究。结果表明, 污泥中多环芳烃含量远高于煤; 随着二次风率的增大, 烟气、飞灰和底渣中多环芳烃排放量均呈明显的下降趋势; 随着空气过剩系数的增大, 多环芳烃排放水平先下降后上升; 石灰石的添加能有效抑制多环芳烃的生成, 随着 Ca/S 摩尔比增大, 多环芳烃排放水平显著下降。各工况均以排放低环多环芳烃为主, 且飞灰中多环芳烃排放量远高于底渣。

关 键 词: 石化污泥; 循环流化床; 混烧; 多环芳烃

中图分类号: TK534.9 文献标识码: A

引 言

石化污泥是石油化工行业中炼油厂、化工厂和污水处理厂等单位在生产过程中所产生的污泥。一般而言, 石化污泥有机物含量高, 难以消化分解, 重金属含量低, pH 值中性偏酸。采用流化床焚烧技术处理污泥具有减容、减量、低污染和高燃烧效率等优点。污泥焚烧会产生多种污染物, 对人类健康和生态环境影响较大的有粉尘、NO_x、SO_x、重金属、多环芳烃(PAHs)和二恶英等物质^[1]。其中多环芳烃由于对人类健康有致癌、致畸、致突变的作用^[2~3], 并具有较强的生物积累性, 以及可能是二恶英的前驱物而受到特别关注^[4]。因此, 研究有机物含量较高的石化污泥与煤在循环流化床中混烧多环芳烃排放特性具有重要意义。

燃料中本身含有和燃烧过程

中反应生成是 PAHs 的两种主要来源^[5]。燃烧中产生多环芳烃主要发生在热解和燃烧两个阶段。影响多环芳烃生成的因素有很多, 如空气过剩系数、温度、二次风率和脱除剂等。不同影响因素的研究已具有一定的深度, Liu K. L 等人研究发现流化床燃烧过程中多环芳烃的排放主要取决于燃烧温度和空气过剩系数^[5]; 二次风率的增加能够有效地降低多环芳烃的排放水平。Li C. T 等人研究塑料垃圾焚烧时发现 CO 和 PAHs 排放浓度有很好的相关性, 相关系数大于 0.89^[6]。倪明江等人研究发现流化床燃烧在 850 °C 时多环芳烃生成量最少, 且多环芳烃生成量随着空气过剩系数的增加而出现了先减少后增加

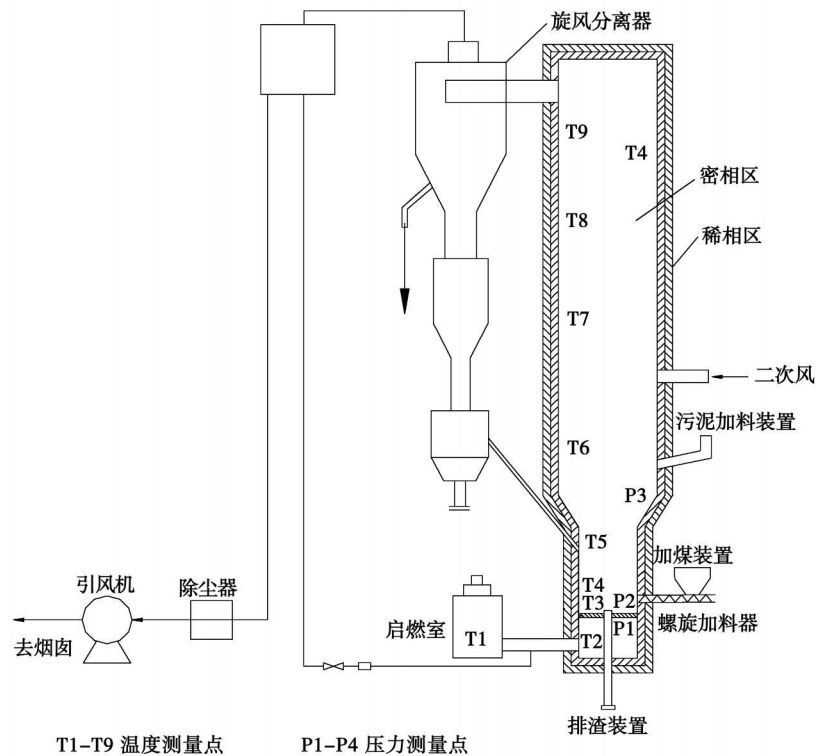


图 1 试验台流化床焚烧炉结构简图

的趋势^[7]。陆胜勇、徐旭等人发现,在较低的 Ca/S 比条件下,随着 Ca/S 摩尔比的增加,PAHs 的种类和排放量均有所减少^[8]。Liu K. L 等人及周宏仓等人研究发现燃料中较低的硫和氯元素含量会降低烟气中多环芳烃的排放水平^[5,9]。

本文主要研究了不同二次风率、空气过剩系数以及添加石灰石时不同的 Ca/S 摩尔比对石化污泥与煤在循环流化床中混烧 US EPA 推荐的 16 种优控 PAHs 的排放特性。

1 试验装置及试验物料

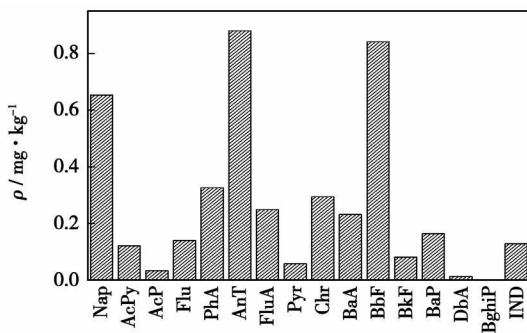
试验在东南大学热能工程研究所的循环流化床热态试验台上进行,循环流化床焚烧炉结构如图 1 所示。整个装置由循环流化床焚烧炉本体、启动燃烧室、送风系统、引风系统、污泥加料系统、给煤系统、高

温旋风分离器、返料装置、尾部烟道、尾气净化系统、测量系统和操作系统等几部分组成。在流化床各段内沿高度方向及旋风分离器前后布置了测温热电偶,床内装有压力测管来监测床层压差的变化。采用 SAE-19 烟气分析仪对燃烧烟气中的 NO_x、SO₂ 等气体成份进行在线分析。多环芳烃样品的采集主要参考 US EPA0023 方法,采集的样品依次进行索氏提取器提取、K-D 浓缩仪浓缩、硅胶层析柱纯化和 K-D 浓缩仪再浓缩,最后用 GC/MS 进行分析测定。

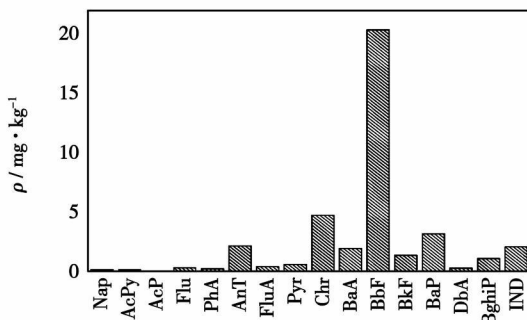
GC/MS 分析条件:气化器温度为 250 °C, DB-5 柱, 30 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管柱,柱温 60 °C,保持 3 min,以 3 °C/min 速率程序升温至 100 °C,再以 12 °C/min 速率程序升温至 270 °C(保持 6 min),分流比 30:1,载气:He,流量 1 mL/min;电离方式 EI,电子轰击能量 70 eV;扫描质量范围 40~500 u,扫描时间 0.5 s。

表 1 试样的工业分析和元素分析 (%)

试样	工业分析				元素分析					Q _{net,ad} /MJ·kg ⁻¹
	M	A	V	FC	C	H	O	N	S	
污泥	50.35	14.58	24.10	6.05	19.10	2.79	11.04	1.41	0.73	7.58
煤	6.50	37.62	27.87	32.51	42.67	3.44	8.54	0.77	0.46	18.86



(a) 煤



(b) 石化污泥

图 2 原煤和污泥 PAHs 含量

可知,石化污泥的热值和固定碳含量较低,而氮、硫和水分含量较高。由图 2 中原煤和污泥 PAHs 含量测试结果可知,污泥中 PAHs 含量远高于煤,煤中 PAHs 主要是二环的萘、三环的葱和五环的苯并[b]荧葱,约占总 PAHs 的 56.35%,而苯并[g, h, i]不能检测出来。污泥中的 PAHs 主要是五环的苯并[b]荧葱,约占总 PAHs 的 52.72%。

2 实验结果与分析

2.1 二次风率的影响

图 3 示出了不同的二次风率对 PAHs 生成量和环数分布的影响。本文中质量掺混比定义为污泥占混合燃料的质量比例。由图可知,飞灰和底渣中多环芳烃主要是低环的 PAHs,且其中均不能检测出六环的 PAHs;另外,飞灰中 PAHs 排放量远高于底渣。随着二次风率的增加,烟气中二环、三环和四环 PAHs 排放水平都呈显著的下降趋势,而五环和六环 PAHs 及底渣中五环 PAHs 排放浓度则略有上升。除飞灰中三环的 PAHs 和底渣中二环的 PAHs 排放浓度略有波动呈下降趋势外,其它各环 PAHs 排放

由表 1 中煤和石化污泥的元素分析和工业分析

浓度都随二次风率的增加显著降低。

二次风率的增大在床料区形成强烈的气—固湍流, 而且二次风的切向喷入迫使床料区的细粒子下沉, 使其在燃烧室中具有更长的停留时间, 燃烧更完全, 大量 PAHs 被燃烧分解掉从而降低了 PAHs 的排放水平。另外, 二次风率的增大使床层温度有所降低, 从而更有利于抑制 PAHs 的生成^[9]。因此, 在本次试验条件下, PAHs 的排放水平随着二次风率的增加呈下降趋势。

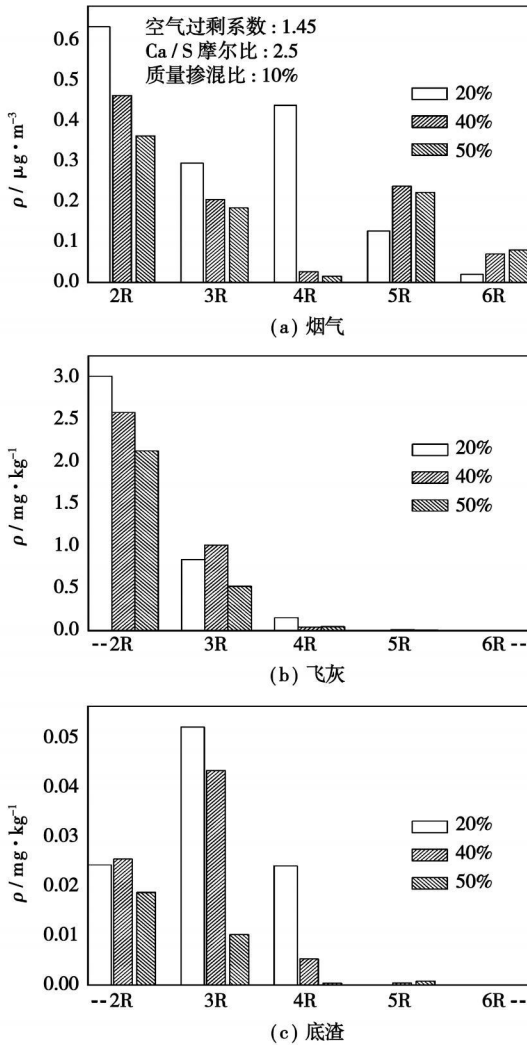


图 3 二次风率对 PAHs 排放的影响

2.2 空气过剩系数的影响

焚烧过程中空气过剩系数是影响有机污染物排放的决定性因素。图 4 示出了不同的空气过剩系数对 PAHs 生成量和环数分布的影响。由图可知, 随着空气过剩系数的增加, 烟气中二环、三环和四环 PAHs 的排放量呈明显的先减少后增加趋势, 而五环和六环 PAHs 排放量略有波动有所降低, 飞灰和底

渣中低环 PAHs 排放量较高且呈先减少后增加趋势, 而高环 PAHs 排放量非常低, 有些工况不能检测出 PAHs。另外, 飞灰中 PAHs 含量远高于底渣。

随着空气过剩系数的增加, 床截面空气流速也会随之增大, 使床料与床料之间、床料和空气之间更能充分混合。同时, 氧的大量供应使混合燃料初期热解所产生的 PAHs (尤其是高环 PAHs) 较易被氧化分解, 从而降低了 PAHs 的排放水平, 且多为低环 PAHs。但是空气过剩系数过大会使床截面空气流速过高, 燃料与空气混合过快, 使得它们接触时间缩短, 燃料燃烧产生的基团减少, 氧化反应减少, PAHs 的生成量会因此而增加。所以, 在本次试验范围内, PAHs 排放水平随着空气过剩系数的增大先降低后升高。

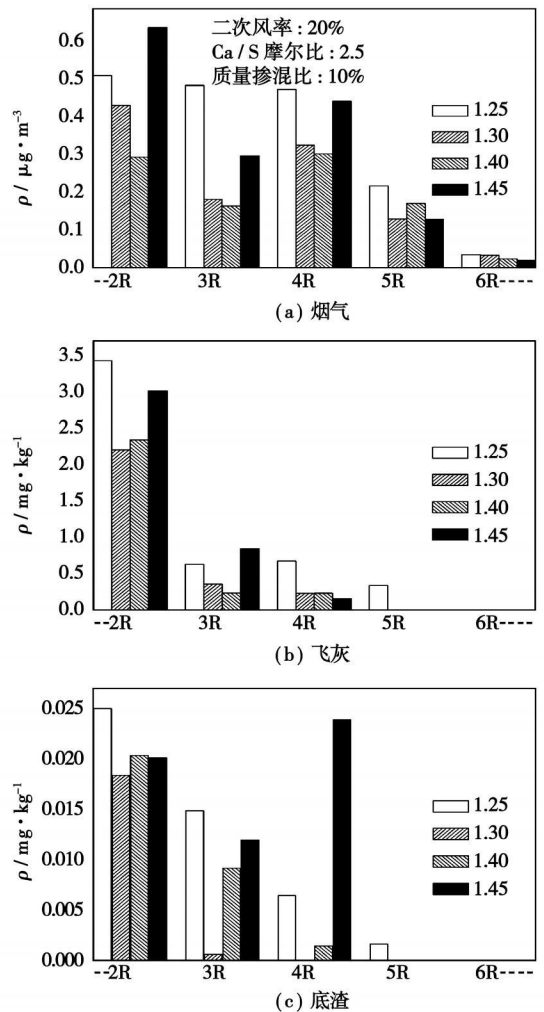


图 4 空气过剩系数对 PAHs 排放的影响

2.3 石灰石 Ca/S 摩尔比的影响

流化床燃烧技术的一个显著优点就是可以在燃烧过程中使用石灰石作为脱硫剂除去 SO_2 , 石灰石及其分解产物同样能够有效吸收 HCl。一般而言,

SO₂ 和 HCl 脱除率随着 Ca/S 比的增大而显著上升。图 5 示出了添加脱除剂石灰石时不同的 Ca/S 摩尔比对 PAHs 生成量和环数分布的影响。由图可知, 随着 Ca/S 摩尔比的增加, 烟气、飞灰和底渣中的 PAHs 排放量呈明显的减少趋势, 且烟气中各环 PAHs 排放水平均有所降低; 飞灰和底渣中低环 PAHs 排放水平显著降低, 而高环 PAHs 排放量相当低, 排放水平也略有下降。烟气中的二环和四环 PAHs 浓度较高, 三环和五环 PAHs 次之, 六环 PAHs 很少。而飞灰和底渣都以排放低环 PAHs 为主, 主要是二环的萘, 飞灰中检测不出六环 PAHs, 底渣中检测不出四环和六环 PAHs。

灰石分解会吸收热量使炉内温度有所降低从而更加有利于抑制 PAHs 的生成^[11]。因此在本次试验范围内, 石灰石的添加会抑制 PAHs 的生成, 且随着 Ca/S 摩尔比的增加, PAHs 排放水平显著降低。

3 结 论

研究了不同二次风率、空气过剩系数和 Ca/S 摩尔比对石化污泥与煤在循环流化床中混烧 PAHs 排放的影响, 在本试验的范围内, 可以得出以下结论:

(1) 污泥中 PAHs 含量远高于煤, 且煤中的多环芳烃以二环、三环和五环 PAHs 为主, 而污泥中的多环芳烃以五环 PAHs 为主。

(2) 随着二次风率的增大, 烟气、飞灰和底渣中的多环芳烃排放水平呈明显的降低趋势。随着空气过剩系数的增加, PAHs 的排放水平先下降后上升。石灰石的添加能有效抑制 PAHs 的排放, 且随着 Ca/S 摩尔比增大, PAHs 排放量显著下降。

(3) 各工况都以排放低环 PAHs 为主, 二环 PAHs 排放量基本都是最高的, 高环 PAHs 非常少, 且飞灰中 PAHs 排放量远高于底渣。

参考文献:

[1] 沈来宏, 铃木善三. 增压流化床 N₂O 和 NO 排放特性的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(4): 40-43.

[2] THOMAS P, PETER S, CHRISTIAN S. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)[J]. Chemosphere, 1996, 32(4): 639-648.

[3] FANG G, CHANG K, LU C, et al Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at urban, industry park and rural sampling sites in central Taiwan[J]. Taichung Chemosphere, 2004, 55(6): 787-796.

[4] 陆胜勇, 严建华, 李晓东, 等. 废弃物焚烧飞灰中从头合成二恶英的试验研究—氯、碳、催化剂的影响[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(11): 178-183.

[5] LIU K L, HAN W J, PAN W P, et al Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emission from a coal-fired pilot FBC system[J]. Journal of Hazardous Material, 2001, B84: 175-188

[6] LI C T, ZHUANG H K, TE L, et al PAH emission from the incineration of three plasticwastes[J]. Environment International, 2001, 27: 61-67.

[7] 倪明江, 尤孝方, 李晓东, 等. 燃煤流化床多环芳烃生成特性的研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2004, 38(3): 342-346.

[8] 陆胜勇, 徐 旭, 李晓东, 等. 燃煤流化床锅炉 PAHs 排放的试验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 123-125.

[9] 周宏仓, 金保升, 仲兆平, 等. 燃煤电厂多环芳烃的生成与控制[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3): 50-53.

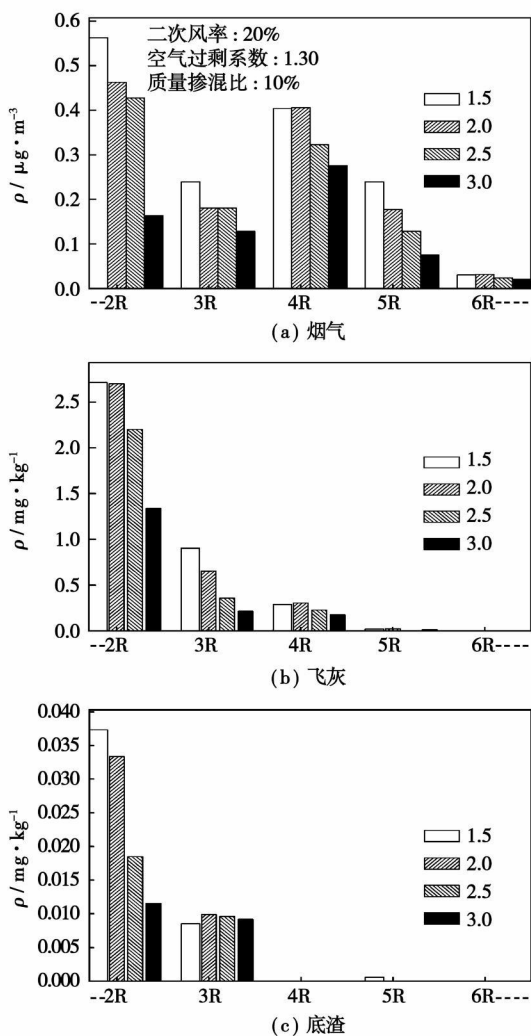


图 5 Ca/S 比 对 PAHs 排 放 的 影 响

钙基吸附剂的吸附作用或者微活性表面的降解作用可能能够降低 PAHs 的排放水平; 而且石灰石的投加会降低炉内硫和氯元素的含量, 燃料中较低的硫和氯元素含量会抑制 PAHs 的生成^[3]; 另外, 石

(编辑 单丽华)

ness of three kinds of microchannels that the triangular channel enjoys a maximal thermodynamic effectiveness. **Key words:** microchannel, numerical simulation, heat transfer

石化污泥与煤混烧的流化床多环芳烃排放特性 = PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) Emission Characteristics of a Circulating Fluidized Bed Burning a Mixture of Petrochemical Sludge and Coal [刊, 汉] / ZHU Ge, ZHAO Chang-sui, LI Yong-wang, et al (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(6). — 645 ~ 648

A systematic experimental study has been conducted of the PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) emission characteristics of a circulating fluidized bed (CFB) burning a mixture of petrochemical sludge and coal. The test was performed on a CFB test device with a dense-phase zone whose cross section is $0.23 \text{ m} \times 0.23 \text{ m}$ and whose height is 7 m. It has been found that the PAH content of the sludge is far higher than that of coal. With an increase of the secondary air flow rate, the emissions of PAH from flue gas, fly ash and bottom slag show a conspicuous descending tendency. When excess air coefficient increases, PAH emission level will first go down and then up. An addition of lime stone can effectively suppress the generation of PAH. In case of an increase of Ca/S molar ratio, the emission level of the PAH will dramatically decrease. The emissions of PAH of lower molecular weight (LMW) predominate in various operating conditions. The emission amount of PAH from flying ash is way above that from the bottom slag. **Key words:** petrochemical sludge, circulating fluidized bed, hybrid combustion, polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)

1100 t/h 塔式炉水冷壁热负荷及变形趋势的数值模拟 = Numerical Simulation of the Thermal Load and Deformation Tendency of a 1100 t/h Tower Furnace Water Wall [刊, 汉] / DONG Chen, ZHOU Qu-lan, XU Tong-mo (College of Energy Source and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049), DOU Wen-yu (China Special Equipment Inspection Research Institute, Beijing, China, Post Code: 100013) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(6). — 649 ~ 654

By using a self-developed numerical simulation software, a numerical simulation was conducted of the hot-state aerodynamic field and combustion process in boiler No. 1 of Pucheng Power Plant. Moreover, the problem of water wall fracture tendency was explored proceeding from the distribution of water wall thermal loads. The numerical simulation results show that when the jet flow from burner nozzles rotates spirally upward, the furnace flame center will be located excessively high and the temperature deviation at the furnace outlet is comparatively big. When the jet flow from the burner nozzles rotates spirally downward, the furnace flame center will be located at the lower part of the furnace, and the furnace temperature distribution exhibits a relatively good uniformity. The thermal loads of the walls at four sides of the furnace have a very big difference, and the water wall has an uneven thermal expansion at the four corners, thus leading to a relatively big fracture tendency. After the rotating direction of the jet flow from the burner nozzles has been adjusted from upward to downward, the thermal load deviation between the wall surfaces will decrease and the possibility of any water wall fracture diminish. In addition, the thermal load deviation of each furnace wall itself is also very big. If hydrodynamic operating conditions deteriorate, a water-wall deformation may also result. **Key words:** swirling burner, numerical simulation, wall-surface thermal load, water wall fracture

复合喷动流态化烟气脱硫工艺中一级气液区段脱硫特性研究 = A Study of Desulfurization Characteristics of a First-grade Gas-liquid Section in the Process of Compound-sprouted Fluidized Flue-gas Desulfurization [刊, 汉] / GAO Ji-lu, GAO Ji-hui, CHEN Xiao-li, et al (Combustion Engineering Research Institute, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(6). — 655 ~ 660

The authors have presented a novel semi-dry-method of flue-gas purification process and conducted an experimental study of the desulfurization characteristics of a first-grade gas-liquid main reaction section in the above process by employing a