

油页岩干馏废水流化床焚烧过程中 NO_x 和 SO_2 的排放特性

马吉亮¹ 陈晓平¹ 刘道银¹ 李晓军²

(1. 东南大学 热能工程研究所 江苏 南京 210096; 2. 大庆油田有限责任公司 黑龙江 大庆 163453)

摘 要: 在一座热输入功率为 90 kW 的鼓泡流化床焚烧试验装置上进行油页岩干馏废水焚烧试验, 考察床温、过剩空气系数、一二次风比和 Ca/S 比对排烟中 NO_x 和 SO_2 浓度的影响。结果表明: 由于废水中氨氮含量较高, 焚烧时随着床温的升高, NO_x 的排放浓度呈现先下降后上升的趋势, 而非广泛接受的单调上升的规律; SO_2 的排放浓度呈上升趋势; 随着过量空气系数的升高, NO_x 的排放浓度呈先下降后上升的趋势, SO_2 的排放浓度呈下降趋势; 随着二次风率的升高, NO_x 的排放浓度呈下降趋势, SO_2 的排放浓度呈上升趋势; 随着 Ca/S 比的升高, NO_x 的排放浓度先上升后下降, SO_2 的排放浓度逐渐下降。本次试验各工况下 NO_x 的排放浓度范围为 104.2 ~ 257.9 mg/m^3 ; SO_2 的排放浓度范围为 36.7 ~ 179.8 mg/m^3 , 均满足国家排放标准。

关键词: 油页岩干馏废水; 鼓泡流化床; 焚烧; NO_x ; SO_2

中图分类号: X748

文献标识码: A

引 言

在油页岩干馏工艺中, 伴随着页岩油的产出, 大量的干馏废水也给环境带来了巨大的威胁。这种废水有机物及氨氮含量高, 且富含对微生物有抑制能力的芳烃和含氧化合物, 难以生化降解。工业中常用的废水焚烧炉有液体喷射炉、回转窑焚烧炉和流化床焚烧炉等^[1]。和其它焚烧炉相比, 流化床焚烧炉的低温分级燃烧和低成本炉内脱硫的特点能有效地抑制 NO_x 和 SO_2 的产生。

在鼓泡流化床热态试验台上进行了油页岩干馏废水的焚烧试验, 着重研究床温、过剩空气系数、一二次风比和 Ca/S 比等因素对烟气中 NO_x 和 SO_2 排放浓度的影响规律, 为焚烧炉运行参数的选择优化提供了基础数据, 以保证安全、彻底地焚烧油页岩干馏废水。

1 试验部分

1.1 试验装置

鼓泡流化床热态焚烧试验装置系统如图 1 所示, 由流化床焚烧炉本体、启动燃烧室、送/引风系统、给煤系统、废水喷入系统、尾部烟道、测量系统、取样系统和操作系统等部分组成。

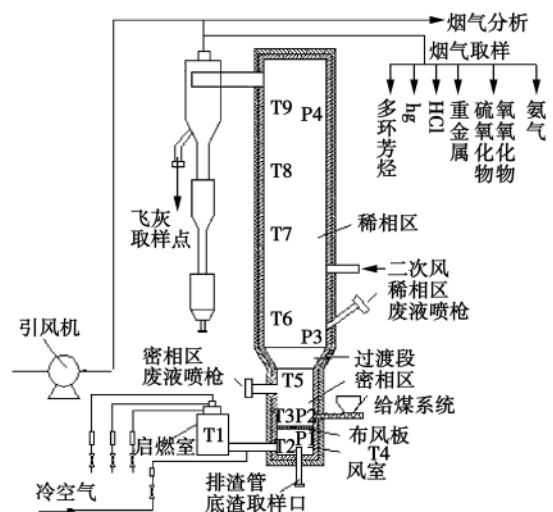


图 1 鼓泡流化床热态焚烧试验系统简图

Fig. 1 Sketch of a bubbling fluidized bed hot-state incineration test system

流化床焚烧炉本体分风室、密相区、过渡区和稀相区 4 部分, 总高 7 m, 密相区高 1.16 m, 床截面积为 0.23 m × 0.23 m, 过渡区高 0.2 m, 稀相区总高为 5.64 m, 截面积为 0.46 m × 0.395 m。送/引风系统由罗茨鼓风机和引风机组成, 罗茨风机送来的一次风经风室从炉膛底部送入炉内, 二次风从稀相区下部送入炉膛。辅助燃料及脱硫剂经预混后由位于密相区的螺旋给料系统加入焚烧炉。烟气取样及分析

收稿日期: 2011-09-09; 修订日期: 2011-11-16

作者简介: 马吉亮 (1984-) 男, 黑龙江哈尔滨人, 东南大学硕士研究生。

装置安装在焚烧炉出口处。废水喷枪分别装在稀相区下部及密相区。

为了使干馏废水喷入焚烧炉后能迅速蒸发,本研究专门设计制造了两根双流体干馏废水雾化喷枪,分别安装在密相区及稀相区的下部。两个喷枪分别配置有废水流量计和雾化风流量计,以精确控制废水流量和雾化气液比,确保试验过程中废水的雾化效果。使用德国 RBR 益康 ecom-J2KN 多组分在线烟气分析仪在线测量烟气中 SO₂、NO_x、NH₃、CO、CO₂ 和 O₂ 的浓度,NO_x 的测量精度为 ±6 mg/m³,SO₂ 的测量精度为 ±20 mg/m³。

1.2 干馏废水及辅助燃料的特性

表 1 为大庆产区油页岩干馏废水的主要组成成分及含量。干馏废水的 pH 值中性偏碱,其中氨氮和 COD(化学需氧量)为主要污染物。

表 1 油页岩干馏废水的成份及含量

Tab. 1 Constituents and their contents of the waste water dried and distilled from oil shales

	氨氮(NH ₃ -N)	COD	pH 值	油含量	硫化物
含量/mg·L ⁻¹	2 408.8	17 052	8.47	43.7	0.05

大庆产区油页岩干馏半焦热值较高,可以单独燃烧,提供废水焚烧所需的热量。由于目前仍处在试验阶段,半焦产量有限,因此试验采用龙口产区油页岩半焦同淮南烟煤按 24%、76% 的比例混合替代大庆半焦做为焚烧炉的辅助燃料。龙口半焦和淮南烟煤的工业分析及元素分析结果如表 2 所示。

表 2 龙口半焦和淮南烟煤的工业分析及元素分析(收到基)

Tab. 2 Industrial and elementary analysis of Longkou-originated semi-coke and Huainan-originated bituminous coal

	龙口半焦	淮南烟煤
全水(TM) / %	23.4	2.1
分析水(M)		
灰分(A) / %	58.27	29.77
挥发份(V) / %	9.42	26.67
固定碳(Fc) / %	8.91	41.46
焦渣特性(CB)		
全硫(S) / %	0.76	0.67
氢(H) / %	0.61	3.39
碳(C) / %	14.42	55.86
氮(N) / %	0.38	0.98
氧(O) / %	2.17	7.24
高位发热量(Q _{GW}) / MJ·kg ⁻¹	4.97	22.29
低位发热量(Q _{DW}) / MJ·kg ⁻¹	4.31	21.54

1.3 试验流程

热态试验处理废水 30 L/h,消耗辅助燃料 18 kg,采用床下点火启动方式。首先开启引风机,使炉内为负压环境。将轻柴油喷入启动燃烧室后,用点火枪点燃,在启燃室中燃烧。温度控制在 1 050 ~ 1 150 °C,产生的高温烟气经掺风降温至 700 °C 后,经风室和布风板通入密相床,流化并加热床料(煤灰)在床料温度达到 450 °C 并稳定 40 min 后开始向床内加辅助燃料。当燃料在流化床内稳定燃烧,密相床温达到并稳定在 900 °C 以后即可向床内喷入废水,并调节燃料量、一次风率及总风量,保证流化床在设定工况下稳定运行。稳定运行 30 min 后,即可进行烟气分析,每 10 min 一次,分析时间约为 3 min。每个工况运行时间为 90 min。

2 试验结果与分析

2.1 床温对 NO_x 和 SO₂ 排放的影响

图 2 为烟气中 NO_x 和 SO₂ 的排放浓度随床温的变化规律。

NO_x 的排放浓度在 113.1 ~ 228.1 mg/m³ 之间,且随床温的上升呈现先降低后升高的规律。干馏废水流化床焚烧过程中产生的 NO_x 主要来源于辅助燃料的燃烧和废水中氨氮(NH₃-N)的氧化反应式(1)。由于流化床是低温燃烧,辅助燃料燃烧生成的 NO_x 主要以燃料型 NO_x 为主。氨氮除了同氧气发生氧化反应外,还会同 NO_x 发生还原反应式(2)生成 N₂ 和 H₂O,其反应速度随温度的升高而加快。烟气中 NO_x 的排放浓度取决于式(2)、式(1)以及燃料氮氧化反应之间的竞争。在低于 920 °C 的范围内,还原反应更强烈,此时床温越高,NO_x 的排放量越低。试验排烟中 NH₃ 浓度几乎为零,证实了上述分析。当床温超过 920 °C 时,氨氮的氧化反应加剧,式(2)被抑制。同时,高温下燃烧速率增大,床内 CO 和焦炭份额减少,不利于 NO 的还原。因此,NO_x 的浓度在高温段会上升。

NO_x 生成的化学机理为:



流化床焚烧炉炉内脱硫时,床温对脱硫效率的影响非常大。脱硫效率主要取决于脱硫剂的反应速度、固体产物分布和空隙堵塞特性。脱硫反应速度常数 k 可表示为:

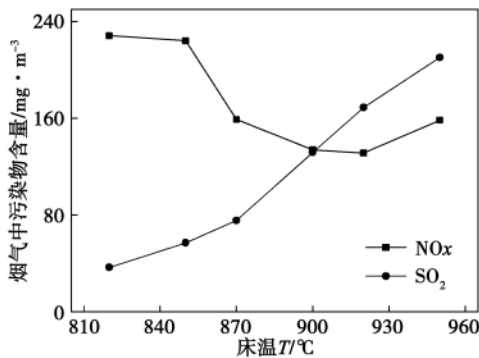
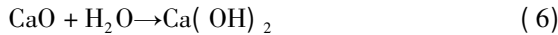
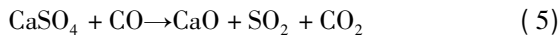
$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_m} + \frac{h}{D_e} \quad (3)$$

式中: k_s —脱硫反应的本征速度常数, $\mu\text{m/s}$; k_m —颗粒外表面气膜传质系数, $\mu\text{m/s}$; D_e —内孔有效扩散系数, $\mu\text{m}^2/\text{s}$; h —颗粒表面距反应界面的距离, μm 。

在流化床中脱硫剂颗粒具有良好的表面传质特性, 因此可以忽略气膜传质阻力, 则式(3)可以简化为:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_s} + \frac{h}{D_e} \quad (4)$$

SO_2 的排放浓度随床层温度的升高从 36.7 mg/m^3 上升到 168.8 mg/m^3 , 说明最佳脱硫温度可能低于 $820 \text{ }^\circ\text{C}$ 。上述现象的产生除了与 CaSO_4 随着温度的升高发生分解, 重新释放出 SO_2 有关外, 还可能存在着以下两方面原因减小了内孔有效扩散系数, 从而降低了脱硫反应速度: (1) 当温度升高时, 脱硫剂发生烧结, 表面空隙减小, 脱硫速度减小, SO_2 浓度升高。(2) 在废水喷入的过程中, CaO 遇水发生水合反应生成 Ca(OH)_2 , 如式(6)所示, 与脱硫反应相比, 该反应的活化能较小, 高温下反应速率更快。 Ca(OH)_2 与烟气中的 SO_2 反应生成 CaSO_3 , 其摩尔分子体积小, 会堵塞脱硫剂表面微孔, 使脱硫效率降低, SO_2 排放浓度升高^[2]。



过剩空气系数 1.5; 一二次风比 85/15; Ca/S 比 2.0

图2 床温对 NO_x 和 SO_2 浓度的影响

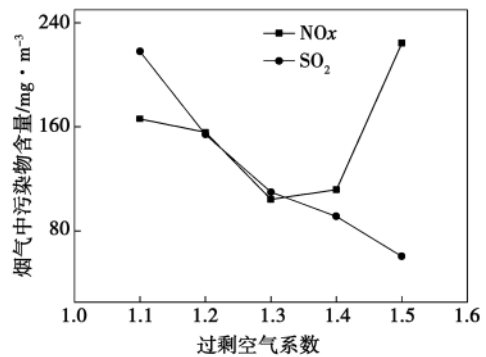
Fig. 2 Influence of the bed temperature on the NO_x and SO_2 emissions concentration

2.2 过量空气系数对 NO_x 和 SO_2 排放的影响

过量空气系数对排烟中 NO_x 和 SO_2 浓度的影响如图3所示。 NO_x 的排放浓度在 $104.2 \sim 224.4 \text{ mg/m}^3$ 之间, 且随过量空气系数的增加先下降后升高, SO_2 的排放浓度单调下降, 从 179.8 mg/m^3 下降至 60.2 mg/m^3 。过量空气系数从 1.3 上升到 1.5

时 NO_x 的排放浓度升高, 这主要是因为随着过量空气系数的升高, 炉膛中氧浓度升高, 燃料型 NO_x 生成量升高。同时, 当炉膛内氧量上升时, CO 、 C 等还原性物质浓度降低, 从而减弱了 NO_x 的还原反应, 使得 NO_x 的排放浓度上升。本试验中, 除废水中的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 外, 烟气中的 NO_x 基本来源于半焦中的燃料型 N , 并以挥发性氮 (HCN 和 NH_3) 为主要中间产物。由此可以推断, 本试验中, 过剩空气系数从 1.3 开始下降时, NO_x 的排放浓度上升很可能是由于炉中 HCN 和 NH_3 浓度增加所致^[3]。随着过量空气系数的降低, 进入燃料过浓区域, 燃料氮向 NO 的转化率减小, 而向 NH_3 和 HCN 的转化率增加, 过剩空气系数继续减小, HCN 和 NH_3 在下游和通入的空气会部分反应生成 NO , 造成 NO 的排放量增加。

在分级配风的流化床内, 密相区存在还原性区域, CO 和 H_2S 的浓度较高, CO 和固硫过程中形成的 CaSO_4 会发生反应, 如式(5)所示。释放出 SO_2 或生成 CaS , 如式(7)所示。 H_2S 和 CaO 反应也会生成 CaS , CaS 不稳定, 易于发生氧化反应重新释放出 SO_2 , 如式(8)所示。随着过剩空气系数的增大, 氧浓度提高, 燃料硫被氧化成 SO_2 的比例增多, H_2S 等中间产物减少, CaS 的氧化反应强度减弱。同时, CO 浓度降低, CO 与 CaSO_4 的反应受到抑制, 固硫效率提高, 从而使 SO_2 的排放浓度减少, 则:



床温 $850 \text{ }^\circ\text{C}$; 一二次风比 85/15; Ca/S 比 2.0

图3 过剩空气系数对 NO_x 和 SO_2 浓度的影响

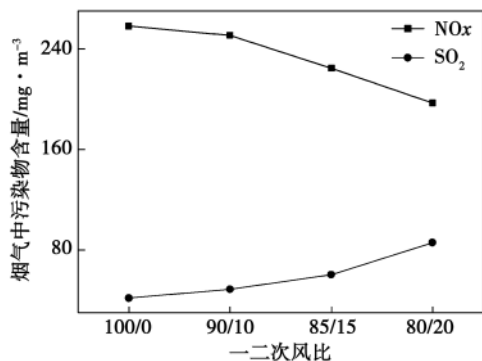
Fig. 3 Influence of the excess air ratio on the NO_x and SO_2 emissions concentration

2.3 一二次风比对 NO_x 和 SO_2 排放的影响

分级燃烧能有效降低烟气中 NO_x 的浓度^[4-8]。如图4所示, 随着二次风率的增加, NO_x 排放量明

显减少,从 257.9 mg/m³ 下降至 196.8 mg/m³。这是因为随着二次风率的增加,分级燃烧效应增强,密相区还原性物质的浓度升高,抑制了 NO_x 的生成,同时,从密相区进入稀相区的还原性气体和未燃尽碳增多,在稀相区可将已生成的 NO_x 还原成 N₂,从而使 NO_x 的排放量下降。

SO₂ 的排放浓度从 41.6 mg/m³ 上升到 85.7 mg/m³。在较大的二次风率下,密相区处于缺氧还原状态,半焦中黄铁矿的分解速度减慢,减少了该区域 SO₂ 的生成量,但由于燃烧中的硫析出后不可能以单质相存在,最终仍将被氧化成 SO₂。这样烟气中的 SO₂ 与脱硫剂的接触时间会缩短,从而影响了脱硫剂的脱硫效果。另外,还原性气氛会抑制 SO₂ 与 CaO 发生反应,限制脱硫效果。试验中 SO₂ 的排放浓度的增加是上述两种机理综合作用的结果。



过剩空气系数 1.5; 床温 850 °C; Ca/S 比 2.0

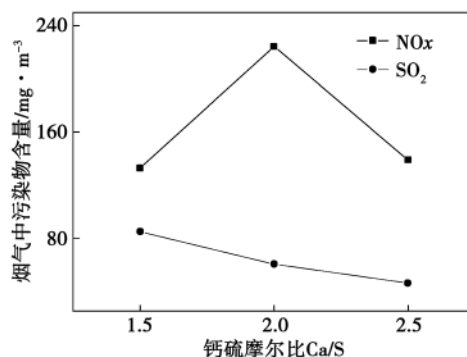
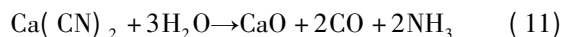
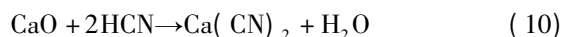
图4 一二次风比对 NO_x 和 SO₂ 排放的影响

Fig. 4 Influence of the primary and secondary air ratio on the NO_x and SO₂ emissions concentration

2.4 Ca/S 比对 NO_x 和 SO₂ 排放的影响

Ca/S 比对排烟中 NO_x 和 SO₂ 浓度的影响如图 5 所示。随着 Ca/S 比的升高,NO_x 的排放浓度在 132.8 ~ 224.4 mg/m³ 之间变化,并呈先上升后下降的趋势。Ca/S 比升高时,SO₂ 的排放浓度降低,SO₂ 可以抑制 NH₃ 转变为 NO^[9],因此 NO_x 的排放浓度呈上升趋势。随着 Ca/S 比的继续上升,通过反应式(10)和反应式(11)生成的 NH₃ 浓度升高,反应式(2)占据主导地位,通过还原反应降低了 NO 浓度,使 NO_x 浓度在后期呈下降趋势。

随着 Ca/S 比的升高 SO₂ 的排放浓度从 84.8 mg/m³ 下降至 46 mg/m³。当 Ca/S 比升高时,大量的 CaO 会促使反应式(9)向正方向移动,加快了反应速度,使脱硫效率升高,SO₂ 排放浓度降低,则:



过剩空气系数 1.5; 一二次风比 85/15; 床温 850 °C

图5 Ca/S 比对 NO_x 和 SO₂ 排放浓度的影响

Fig. 5 Influence of the Ca/S ratio on the NO_x and SO₂ emissions concentration

3 结论

(1) 由于流化床低温分级燃烧和炉内高效脱硫对 NO_x 和 SO₂ 的抑制作用,试验工况下 NO_x 的排放浓度范围为 104.2 ~ 257.9 mg/m³; SO₂ 的排放浓度范围为 36.7 ~ 179.8 mg/m³,均满足国家排放标准^[10]。

(2) 与焚烧传统的有机工业废水不同,由于油页岩干馏废水中氨氮含量较高,因此随着床温的升高,烟气中 NO_x 的排放浓度呈先下降后升高的趋势,与过量空气系数升高时的变化规律相同;在过量空气系数不变的条件下,随着二次风率的增加,NO_x 的排放浓度逐渐下降;随着 Ca/S 比的增加,NO_x 排放浓度先上升后下降。

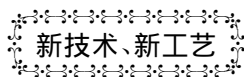
(3) 辅助燃料和脱硫剂特性的差异、脱硫剂的烧结以及 CaO 和废水蒸气之间发生的水和反应使最佳脱硫温度低于各试验工况下的床温,因而烟气中 SO₂ 的排放浓度随着床温的升高呈单调上升的趋势;随着过量空气系数的升高,SO₂ 的排放浓度呈下降趋势;随着二次风率的提高,SO₂ 的排放浓度上升;随着 Ca/S 比的升高,SO₂ 的排放浓度下降。

参考文献:

- [1] Saxena S C, Jotshi C K. Management and combustion of hazardous wastes [J]. Prog Energy Combust. Sci, 1996, 22: 401 - 425.
- [2] Anthony E J, Bulewicz E M, Jia L. Reactivation of limestone sor-

- bents in FBC for SO₂ capture[J]. Progress in Energy and Combustion Science 2007 33: 171 - 210.
- [3] Kiga T ,Yoshikawa K ,Sakai M. Combustion characteristics of pulverized coal using high temperature air [C]//37th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit ,Reno ,1999.
- [4] Zhao J S ,Grace J R ,Lim C J ,et al. Influence of operating parameters on NO_x emissions from a circulating fluidized bed combustor [J]. Fuel ,1994 ,73(10) : 1650 - 1657.
- [5] Anders Lyngfelt ,Bo Leckner. Sulphur capture in fluidized bed boilers: The effect of reductive decomposition of CaSO₄ [J]. The Chemical Engineering Journal ,1989 40(2) : 59 - 69.
- [6] Gibbs B. M ,Salam T. F. Reduction of NO_x in the freeboard of a fluidized bed combustor using ammonia injection [C]//Joint Meeting of the British and French Section of the Combustion Institute , Rouen ,France ,1989.
- [7] Ribeirete A ,Costa M. Impact of the air staging on the performance of a pulverized coal fired furnace [J]. Proceedings of the Combustion Institute 2009 32(2) : 2667 - 2673.
- [8] Fan Weidong ,Lin Zhengchun ,Kuang Jinguo ,et al. Impact of air staging along furnace height on NO_x emissions from pulverized coal combustion [J]. Fuel Processing Technology ,2010 ,91: 625 - 634.
- [9] Dam-johansen K ,Amand L E ,Leckner B. Influence of SO₂ on the NO/NO₂ chemistry in fluidized bed combustion: Interpretation of full-scale observations based on laboratory experiments [J]. Fuel , 1993 72(4) : 565 - 571.

(丛 敏 编辑)



俄罗斯新研制的舰用燃气轮机

据《Судоостроение》2011 年 7 - 8 月刊报道 ,为满足本国海军的需要 ,立足国内 ,俄罗斯相关企业成功研制了三型第四代舰用燃气轮机。

ОАО НПО «Сатурн»(《土星》科学生产联合体无限股份公司) 已完成了舰用燃气轮机的研制和生产。向 MOMC - 2011 公司提交了功率为 5 150 kW(7 000 hp) 的 M75PY 燃气轮机 ,该型机已在 2006 年 11 月成功地通过国家试验台试验。

按照 НПО «Сатурн»的数据 ,该型燃气轮机完全满足海军对第四代舰用燃气轮机装置的要求并且可以将其安装在各种类型的舰艇上 ,从巡洋舰和巡逻艇到冲翼艇。

这两型燃气轮机装备的全寿命为 40 000 h ,大修寿命为 20 000 A。其中 M75PY 的耗油率为 0. 19 kg/(hp · h) [0. 254 kg/(kW · h)] ,M70PY 的耗油率为 0. 172 kg/(hp · h) [0. 230 kg/(kW · h)]。

成立于 1993 年的联合企业 ЗАО «Турьборус»(俄罗斯涡轮机有限公司) 向 MVMC - 2011 公司提交了其研制的功率为 20 200 kW(27 000 hp) 的 M90P 燃气轮机装置。该型发动机已通过了各部门组织的联合组试验 ,并可与柴油机构成各种柴燃联合主动力装置 ,驱动各种舰艇。

(吉桂明 摘译)

be shortened with an increase of the rotating speed ,inclination angle and diameter or a decrease of the filling-up degree. The higher the rotating speed ,the ash and slag are mixed better. The higher the filling-up degree ,the ash and slag are mixed worse. **Key words:** roller type slag cooler ,inclination angle ,filling-up degree ,rotating speed ,mean residence time

油页岩干馏废水流化床焚烧过程中 NO_x 和 SO_2 的排放特性 = **Emissions Characteristics of NO_x and SO_2 During the Incineration of Oil Shale Dry Distillation Waste-water in a Fluidized Bed** [刊 ,汉] MA Ji-liang , CHEN Xiao-ping , LIU Dao-yin(Thermal Energy Engineering Research Institute ,Southeast University ,Nanjing ,China ,Post Code: 210096) ,LI Xiao-jun(Daqing Oil Field Co. Ltd. Daqing ,China ,Post Code: 163453) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2012 27(2) . - 222 ~ 226

On a bubbling fluidized bed incineration test device with a thermal input power of 90 kW ,an oil shale dry distillation waste water incineration test was conducted and the influence of the bed temperature ,excess air factor ,primary/secondary air ratio and Ca/S ratio on the NO_x and SO_2 concentration in the flue gas discharged was also investigated. The research results show that due to a high ammonia and nitrogen content in the waste water ,the NO_x emission concentration will displays a variation tendency to first fall and then rise with an increase of the bed temperature but not exhibit an widely accepted monotonous ascending variation law. The SO_2 emission concentration will exhibit an ascending variation tendency. With an increase of the excess air factor ,the NO_x emission concentration will display a variation tendency of first increase and then decrease while the SO_2 emission concentration will show a descending variation tendency. With an increase of the secondary air flow rate ,the NO_x emission concentration will assume a desending tendency while the SO_2 emission concentration will show an ascending variation tendency. With an increase of the Ca/S ratio ,the NO_x emission concentration will first increase and then decrease while the SO_2 emission concentration will gradually decrease. The NO_x emission concentration under various operating conditions during the test ranged from 104.2 mg/m^3 to 257.9 mg/m^3 while the SO_2 emission concentration ranged from 36.7 mg/m^3 to 179.8 mg/m^3 ,both of which meet the national emissions standard. **Key words:** oil shale dry distillation waste water ,bubbling fluidized bed ,incineration , NO_x , SO_2

高温下煤焦表面含氧官能团对 NO-煤焦还原反应的影响 = **Influence of the Oxygen-contained Functional Groups on the Surface of Coal Coke at a High Temperature on the NO-Coal Coke Reduction Reaction** [刊 ,汉] XIAO Meng ,WANG Jun-chao ,LI Yu ,FAN Wei-dong(College of Mechanical and Power Engineering ,Shanghai Jiaotong University ,Shanghai ,China ,Post Code: 200240) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2012 27(2) . - 227 ~ 231