

糠醛渣流化床燃烧污染物排放特性试验研究

李皓宇, 李诗媛, 徐明新

(中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190)

摘要: 在小型鼓泡流化床实验装置上进行了糠醛渣的燃烧试验, 研究了床温和过量空气系数对 SO_2 、 N_2O 、 NO 以及 HCl 排放的影响规律。结果表明: 在所试验的床温范围内(700–900 °C), SO_2 的排放质量浓度较高, 浓度最大值约 625.8 mg/m^3 。随着床温的升高, N_2O 的排放得到了有效的降低, 但同时会导致 NO 排放升高, SO_2 的排放呈先减少后增加的变化趋势, 在床温超过 800 °C 之后增加较迅速, 而 HCl 的排放则呈先增加后减小的变化趋势, 在 750 °C 时排放最大。随着过量空气系数的增加, SO_2 的排放降低, NO 的排放增加, HCl 和 N_2O 的排放浓度基本保持不变。

关键词: 糠醛渣; 流化床; 燃烧; 污染物排放

中图分类号: TK62 文献标识码: A

DOI: 10.16146/j.cnki.rndlge.2015.02.027

引言

在所有的燃烧技术中, 流态化燃烧被认为是最适于将生物质废弃物高效转化为能源的一种方式, 具有燃烧效率高、燃料适应性广等优点^[1]。目前, 环境问题越来越受到重视, 各种环保法规日益严格。因此, 燃烧系统在实现高效的同时, 还必须考虑到对环境的影响^[2-3]。糠醛一般采用硫酸直接催化水解法生产, 经水解反应后催化剂硫酸不会随糠醛蒸汽进入下一环节, 而仍以硫酸形态存在于糠醛渣中, 生产 1 t 糠醛需消耗 98% 硫酸约 0.25 t, 折合硫质量约为 0.08 t。由此可见, 糠醛渣中硫的含量一般都会较高, 约为 1% (基于干燥基), 所以糠醛渣燃烧过程中产生的 SO_2 排放量是一个不容忽视的问题^[4]。生物质氮含量一般与生物质种类有关, 在流化床燃烧过程中有较大比例的氮转化为 NO 和 N_2O ^[5], 据文献 [6] 计算, 如果按照单位热值计算, 生物质燃烧过程中的氮氧化物排放甚至会超过煤燃烧。因此文献 [7] 提出, 当氮含量大于 0.6% (基于干燥基) 就

需要考虑通过空气分级或对烟气脱硝控制 NO_x 排放。生物质大多含有一定量的氯, 在热转化过程中几乎所有的氯都会以 HCl 的形式进入气相, 不仅对金属设备有很强的腐蚀性, 对人类和其它生物的危害也很严重^[8]。

为了适应日益严格的环保要求, 有必要对糠醛渣燃烧过程中污染物的排放规律进行研究。因此, 本文主要研究了糠醛渣流化床燃烧过程中床温和过量空气系数对 SO_2 、 N_2O 、 NO 以及 HCl 排放的影响规律, 旨在为糠醛渣流化床污染物排放控制提供较重要的参考依据。

1 实验部分

1.1 实验装置

鼓泡流化床实验装置如图 1 所示, 实验台主要由炉膛、两级旋风分离器、加热电炉、螺旋给料机以及空气压缩机等组成。炉膛为内径 100 mm, 高 1 750 mm 的不锈钢圆筒, 外套电加热炉和保温材料, 通过调节电炉功率对反应器内温度进行控制。在炉膛侧壁距离布风板约 860 mm 处设置一个水平给料口, 并与螺旋给料机直接连接, 用于加入生物质燃料。流化空气由空气压缩机经冷干机进入燃烧室, 采用质量流量计对其进行调节和控制。沿流化床反应器高度方向分别布置了 10 个温度和压力测点, 用于监视炉内温度和床层压降。

1.2 实验物料

实验所用糠醛渣取自河北某糠醛生产厂, 形状为粉末状, 呈褐色, 实验前取出大粒径块后, 粒径范围为 0.1–5 mm, 其工业分析、元素分析及热值如表

收稿日期: 2014-04-08; 修订日期: 2014-11-16

基金项目: 中国科学院国际合作局对外合作重点资助项目 (GJHZ201301)

作者简介: 李皓宇 (1985-), 男, 河北景县人, 中国科学院工程热物理研究所助理研究员。

1 所示。另外,采用 ICP(电感耦合等离子原子发射光谱仪)方法对糠醛渣的无机元素进行分析,结果如表 2 所示。工业生物质流化床燃烧锅炉一般采用石英砂作为媒体床料^[9],所以本研究采用石英砂作为试验床料。石英砂粒径为 0.25-0.355 mm,堆积密度为 1 104.2 kg/m³,实验过程中床料静止高度为 300 mm。

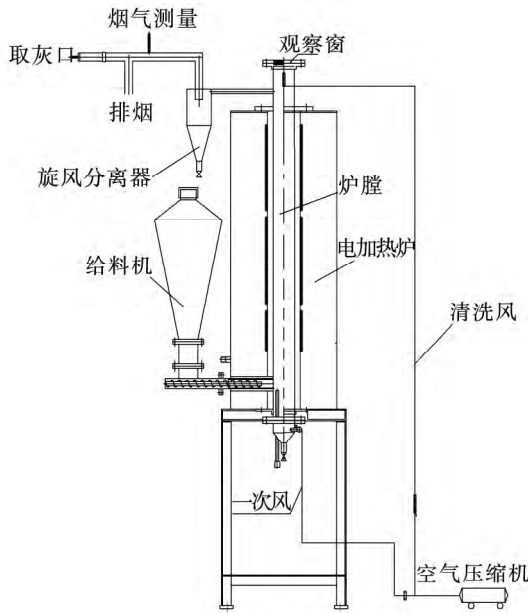


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Simplified drawing of the test rig device

1.3 实验过程

在实验开始阶段,利用电炉预热床料,当床温达到 600 °C 时,开始加入糠醛渣燃料,通过调整电炉功率和风量至预设燃烧工况。实验过程中,糠醛渣给料速率为 0.6 kg/h。实验一共进行了两组:第一组为在过量空气系数不变的情况下(为了保证炉内生物

质充分燃烧^[10],试验过程中过量空气系数选为 1.6),不同温度下(700-900 °C)的排放特性实验;第二组为在温度不变的情况下(800 °C),不同过量空气系数(1.3-1.7)下的排放特性实验,实验过程中的床层温度是指密相区平均温度,并且是实验过程中时间的加权平均。

烟气取样口设置在炉膛顶部,采用 Gasetm DX4000 型傅立叶红外多组分烟气分析仪对烟气中的 CO₂、CO、N₂O、NO、SO₂、及 HCl 浓度等进行在线分析,烟气中 O₂ 的含量采用 KM9106 型烟气分析仪进行在线测量。为了便于比较,烟气中各气体污染物排放浓度均转换成干烟气、6% 的氧气体积分数下的数值^[11]。

2 实验结果与分析

2.1 床层温度的影响

图 2 为过量空气系数 1.6 时,烟气中 SO₂ 排放质量浓度随床温的变化曲线。从图中可以看出,糠醛渣燃烧后 SO₂ 的排放量较大,最高排放浓度值达到了 625.8 mg/m³。这是因为糠醛渣中 S 元素含量较高。生物质中硫的存在形式分有机硫和无机硫两类^[12],糠醛渣中的硫以无机硫为主,但与其它生物质燃料中的含硫形式不同,主要以硫酸形式存在,并且硫酸中硫可占全硫的 90% 以上。糠醛渣与硫酸之间既未形成化合物,也无分子间力,硫酸与水混合物仅是机械地附着在糠醛渣的表面,二者相对较易分离^[13]。因此,在糠醛渣燃烧初期脱水阶段,硫酸将会随水分蒸发而逐渐析出,进入气相的硫酸在高温环境下发生裂解生成 SO₃,在较高的温度环境下 SO₃ 会分解生成 SO₂。

表 1 糠醛渣工业分析与元素分析(空气干燥基)

Tab. 1 Industrial and elementary analysis of furfural residue (air dried basis)

工业分析/%				低位发热量/kJ·kg ⁻¹			元素分析/%				
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	Q _{net,ad}	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	O _{ad}	S _{ad}	Cl _{ad}	
0.54	8.86	65.47	25.13	18 770	50.4	5.12	0.52	33.42	1.14	0.48	

表 2 糠醛渣无机元素分析(μg/g)

Tab. 2 Inorganic elementary analysis of furfural residue(μg/g)

Al	B	Ca	Cu	Fe	K	Li	Ag	P	Mg	Mn	Na	S	Si	Ti	Zn	Sr
1 775	8.885	2 981	4.731	1 067	14 990	0.699 3	121	491.9	839.9	22.95	1043	12 563	10 366	54.46	27.48	17.15

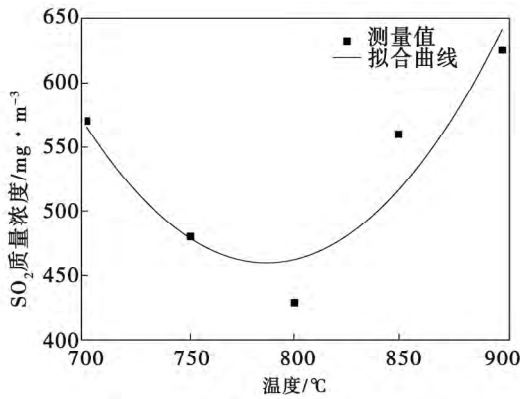
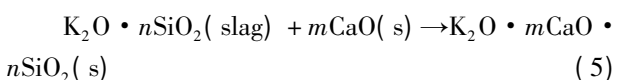
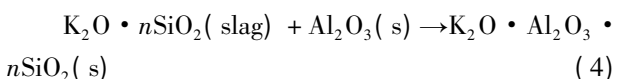
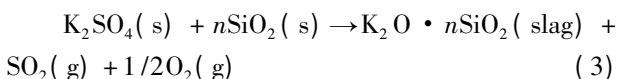
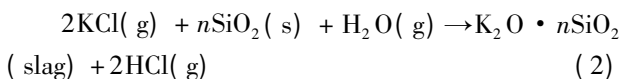
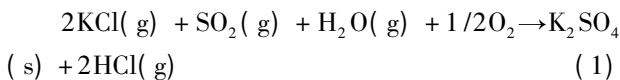


图 2 烟气中 SO₂ 排放质量浓度随床温变化

Fig. 2 Changes of SO₂ emission mass concentration in flue gases with the bed temperature

图 2 显示随着床温的升高, SO₂ 的排放呈先减少后增加的变化趋势, 在床温为 800 °C 时排放浓度值最小。由于 SO₃ 分解生成 SO₂ 的反应在高温下受温度影响较小^[13], 所以糠醛渣灰的固硫特性是影响高温下 SO₂ 排放的主要因素。研究表明^[14]: 在燃烧温度为 700 - 900 °C 范围内, 生物质焦炭对 SO₂ 有很强的吸附性, 吸附过程中 SO₂ 与焦炭形成有机硫占到主导地位。在燃烧温度小于 800 °C 时, 焦炭与 SO₂ 结合形成的有机硫易与碱性物质 Ca、K 发生硫酸化反应, 从而使得大部分被捕获的硫能以硫酸盐的形式存在于底灰中, 具体反应见式 (1); 但当燃烧温度超过 800 °C 时, Ca、K 等碱性物质会优先与 Si 发生硅酸化反应, 具体反应见式 (2) - 式 (5) 而不是与 S 发生硫酸盐化反应, 导致吸附硫的保留率出现明显的降低。



从上面的分析可以看出, 糠醛渣中的硫元素主要以硫酸形态存在, 约占全硫分的 90% 以上, 因此, 可以根据硫酸的物理和化学特性, 开展糠醛渣燃烧前脱硫试验研究, 可能会找到糠醛生产企业 SO₂ 减排的新途径。

图 3 给出了过量空气系数为 1.6 时, 床温对 NO 和 N₂O 排放的影响。可以发现床温与 NO 和 N₂O 的排放密切相关, 且对两者的作用效果正好相反。

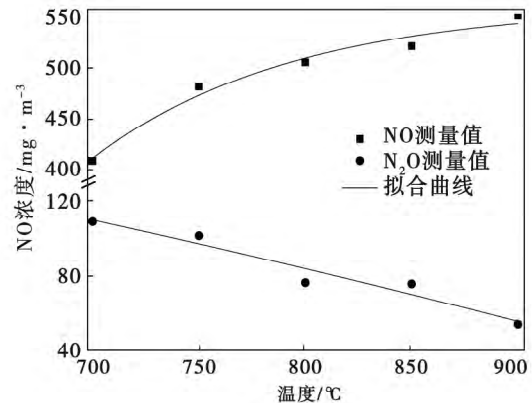
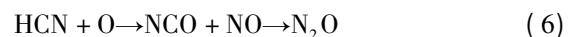


图 3 烟气中 NO 和 N₂O 排放浓度随床温变化

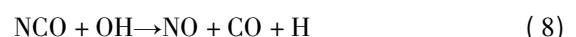
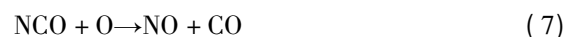
Fig. 3 Changes of NO and N₂O emission mass concentration in flue gases with the bed temperature

NO 的排放浓度随床温的升高而显著增加, 但当床温高于 850 °C 时, 增长开始变得有些平缓。生物质燃烧过程中 NO 的生成取决于正反两个方面^[16]: 一方面燃料氮发生氧化反应形成 NO; 另一方面 NO 能被床内的还原物质 (C_xH_y、CO、氮氧化物前驱物及焦炭) 还原为 N₂, 其中焦炭还能作为 CO 还原 NO 提供催化表面。当炉内燃烧温度升高时, 一方面烟气中的自由基 O、H、OH 等浓度增加, 使得生成 NO 的均相反应加强; 另一方面, 温度升高燃烧速率增大, 燃烧较为完全, 不仅会降低 CO 浓度, 同样会加速焦炭的氧化过程, 不利于 NO 的还原^[17]。上述两方面原因最终导致 NO 排放浓度的增加。但当温度较高时, 虽然还原剂的量减少, 炉内的固体颗粒 (特别是焦炭) 和还原气体对 NO 的还原活性却大大增强, 从而使得当床温高于 850 °C 时增长变得平缓。

高温工况 N₂O 排放浓度小于低温工况, 一般认为 HCN 是形成 N₂O 作用最大的中间产物, 其转换路径为:



研究表明, 当燃烧温度升高时, 自由基浓度增加, 导致 NCO 更倾向于发生以下反应生成 NO:



同时, 高温条件下 N₂O 容易发生分解反应:





综上所述, N_2O 在高温工况下排放浓度较低。

图 4 为过量空气系数 1.6 时, HCl 排放浓度随床温的变化曲线。可以看出 HCl 的排放浓度随床温的升高呈先增加后减小的变化趋势, 在 750 °C 时排放最大。生物质中的 Cl 元素无论是在固相还是在气相, 一般优先与 K 元素结合在一起。研究表明: 生物质 Cl 的析出过程主要分为低温段 (≤ 750 °C) 和高温段 (> 750 °C) [15], 低温段主要以 HCl 的形式析出, 这是因为低温下无机成分 (KCl) 中 Cl 与某些有机官能团发生离子交换反应形成了 HCl 气体, 具体反应如式 (11) 所示, 温度越高该反应速度越快; 高温下 Cl 主要以气态碱金属氯化物 KCl 形式析出 (KCl 的熔融温度为 770 °C)。因此, 高温下气相 HCl 析出量的减少主要是源于 KCl 析出量的增加。从图中还可以看出, 在床温大于 800 °C 后, HCl 的排放质量浓度的降低速度减缓, 这是因为高温下 KCl 与 SiO_2 和生物质内水分发生了反应, 具体如式 (2) 所示, 所以在一定程度上减少了气相中 KCl 的含量, 增加了 HCl 的量。

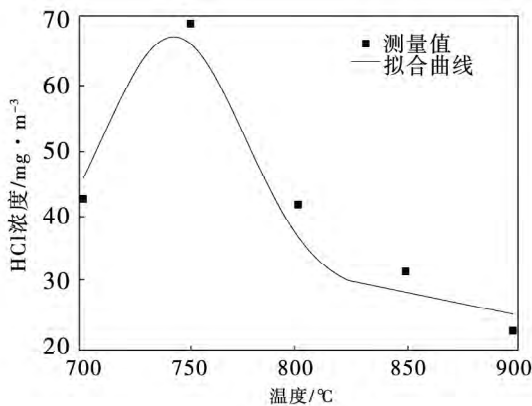
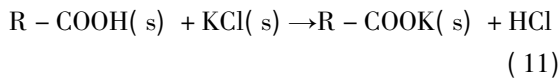


图 4 烟气中 HCl 排放质量浓度随床温变化
Fig. 4 Changes of HCl emission mass concentration in flue gases with the bed temperature

2.2 过量空气系数的影响

图 5 给出了在床温为 800 °C 时, 过量空气系数对 SO_2 、 N_2O 、NO 以及 HCl 排放的影响。可以看出, 随着过量空气系数的增加, SO_2 排放质量浓度减小。由上面的分析可知, 烟气中的 SO_2 主要来源于 SO_3 的分解 (该分解反应是可逆的), 一般 SO_3 在高温和缺氧条件下可大量转化为 SO_2 。因此, 过量空气系数

增加, 烟气中氧浓度升高导致 SO_3 分解为 SO_2 的反应向逆向进行, 从而使得 SO_2 的排放质量浓度减小 [17]。

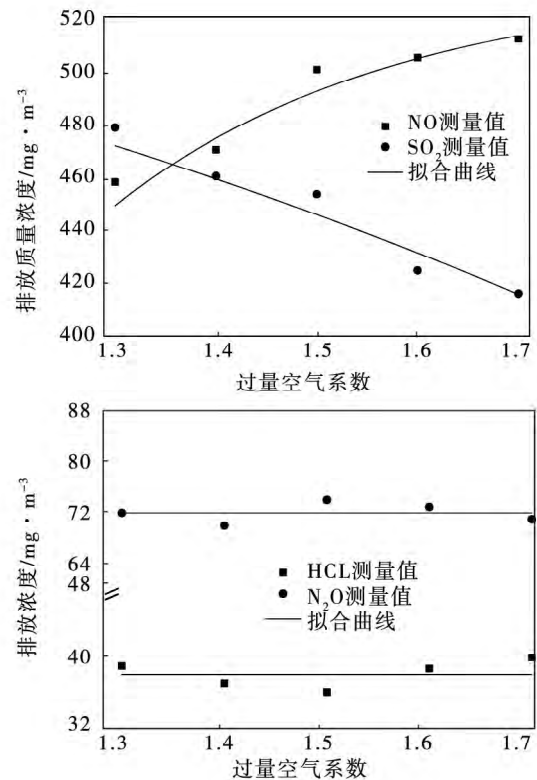


图 5 烟气中污染物排放浓度随床温变化
Fig. 5 Changes of pollutant emission mass concentration in flue gases with the bed temperature

NO 的排放浓度随过量空气系数的增加而显著增加。与床温的影响类似, 上述现象同样可以用 NO 的生成与还原机理来解释, 在床温一定时, 随着过量空气系数的增加, 过高的氧浓度不仅会加速氮氧化物前驱物的氧化过程, 而且会使焦炭和 CO 很快被氧化, 不利于将已形成的 NO 还原成 N_2 , 从而使得 NO 排放质量浓度增大 [18]。

实验过程中发现, N_2O 和 HCl 的排放随过量空气系数变化并不明显, N_2O 的生成主要源于两个方面: 均相反应式 (6) 和焦炭中 N 燃烧生成 N_2O 的异相反应, 其中随过量空气系数的增加, 更容易通过均相反应生成 N_2O , 但过量空气系数的增加降低了床内焦炭浓度, 削弱了异相反应, 所以导致 N_2O 随过量空气系数变化并不明显。从上面分析影响 HCl 排放的影响因素中可以发现, 烟气中氧浓度基本对生成 HCl 的反应没有影响, 所以烟气中 HCl 的排放浓

度基本不随过量空气系数的变化而变化。

3 结 论

利用电加热鼓泡流化床实验装置,对糠醛渣在不同床温和过量空气系数下燃烧 SO_2 、 N_2O 、 NO 以及 HCl 的排放特性进行了试验研究,得出以下结论:

(1) 在实验所研究的床温(700–900 °C)和过量空气系数(1.3–1.7)范围内, SO_2 的排放浓度一直较高,浓度最大值约 625.8 mg/m^3 ,烟气中 SO_2 的排放浓度随床温的升高呈先减少后增加的变化趋势,随过量空气系数的增加呈单调减小的变化趋势,由于糠醛渣燃烧后烟气中 SO_2 的主要来源于硫酸的分解,因此,开展燃烧前脱硫研究,可能会找到糠醛渣燃烧减排 SO_2 的新途径;

(2) 提高床温能有效降低 N_2O 的排放,但同时会导致 NO 排放的升高,随着过量空气系数的增加, NO 的排放几乎成线性增加,但对 N_2O 的排放影响却较小,因此在保证糠醛渣充分燃烧的情况下,应尽量减小过量空气系数以减少 NO 的排放;

(3) 烟气中 HCl 的排放质量浓度随床温的升高而增加,达到峰值后开始下降,最大值约为 68.5 mg/m^3 ,这是因为高温下 Cl 元素多以 KCl 的形式析出到气相,过量空气系数在 1.3–1.7 范围内,烟气中 HCl 浓度基本保持不变。

参考文献:

- [1] 滕海鹏. 生物质流态化燃烧粘结失流特性研究[D]. 北京: 中国科学院工程热物理研究所, 2010.
TENG Hai-peng. Experimental study of the agglomeration and defluidization characteristics of biomass in the process of fluidized combustion[D]. Beijing: Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, 2010.
- [2] 宁新宇, 李诗媛, 吕清刚, 等. 秸秆类生物质与石煤在流化床中的混烧与黏结机理[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(29): 105–110.
NING Xin-yu, LI Shi-yuan, LU Qing-gang, et al. Mechanism governing the blended combustion of stalk biomass and stone coal and agglomeration in a fluidized bed[J]. Proceedings of China Electric Machinery Engineering, 2008, 28(29): 105–110.
- [3] 李诗媛, 吕清刚, 矫维红, 等. 生物质成型燃料循环流化床燃烧试验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2009, 15(1): 54–58.
LI Shi-yuan, LU Qing-gang, JIAO Wei-hong, et al. Experimental study of the combustion of biomass briquette fuels in a circulating fluidized bed[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2009, 15(1): 54–58.
- [4] Jacob N K, Peter A J, Weigang L. Sulfur transformations during thermal conversion of herbaceous biomass[J]. Energy and Fuels, 2004, 18(3): 810–819.
- [5] Qingqing R, Changsui Z, Lunbo D et al. NO formation during agricultural straw combustion[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(14): 7211–7217.
- [6] Li Dong, Shiqiu Gao, Wenli Song et al. Experimental study of NO reduction over biomass char[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(7): 707–715.
- [7] 柏继松. 生物质燃烧过程氮和硫的迁移、转化特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
BAI Ji-song. Migration and conversion characteristics of nitrogen and sulfur during the biomass combustion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [8] Matsuda H, Ozawa S, Naruse K. Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(2): 545–552.
- [9] 刘建国, 姜秀民, 王辉, 等. 流化床内石英砂的热破碎及其灰色预测模型[J]. 化工学报, 2008, 59(2): 328–334.
LIU Jian-guo, JIANG Xiu-min, WANG Hui, et al. Model for thermal fragmentation of quartz sands in a fluidized bed and its grey prediction[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(2): 328–334.
- [10] 史辉, 刘立平, 郝莉. 浅析燃料性质对生物质锅炉负荷的影响及控制措施[J]. 可再生能源, 2010, 28(5): 48–51.
SHI Hui, LIU Li-ping, HAO Li. Exploratory analysis of the influence of the fuel properties on the load of a biomass-fired boiler and control measures[J]. Renewable Energy Sources, 2010, 28(5): 48–51.
- [11] Leckner B, Karlsson M. Gaseous emissions from circulating fluidized bed combustion of wood[J]. Biomass and Bioenergy, 1993, 4(5): 379–389.
- [12] Wolf K J, Smed M, Muller K H. Investigations on the influence of additives for SO_2 reduction during high alkaline biomass combustion[J]. Energy and Fuels, 2005, 19(3): 820–824.
- [13] 李文斌, 王增长, 葛晓华. 硫酸催化法糠醛生产工艺中的硫平衡研究[J]. 山西化工, 2010, 30(2): 13–15.
LI Wen-bin, WANG Zeng-zhang, GE Xiao-hua. Study of the sulfur balance in the furfural production process by using the sulfuric acid catalytic method[J]. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(2): 13–15.
- [14] 聂虎, 余春江, 韦威, 等. 生物质燃烧硫迁移规律试验[J]. 太阳能学报, 2011, 32(11): 1671–1676.
NIE Hu, YU Chun-jiang, WEI Wei, et al. Experiment of the law governing the migration of sulfur produced in the combustion of biomass[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2011, 32(11): 1671–1676.
- [15] Stubenberger G, Scharler S, Zahirovic I. Experimental investigation of nitrogen species release from different solid biomass fuels as a basis for release models[J]. Fuel, 2008, 87(6): 793–806.
- [16] 吴鹏, 余春江, 柏继松, 等. 生物质热解氯的析出机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(11): 75–81.
WU Peng, YU Chun-jiang, BAI Ji-song, et al. Study of the mechanism governing the precipitation of chlorine pyrolyzed from biomass[J]. Proceedings of China Electric Machinery Engineering, 2013, 33(11): 75–81.
- [17] Jacob N K, Peter A J, Kim D J. Transformation and release to the gas phase of Cl, K and S during combustion of annual biomass[J]. Energy and Fuels, 2004, 18(5): 1385–1399.
- [18] Ehsan H, Oyvind S, Terese L et al. Effect of excess air ratio and temperature on NO_x emission from grate combustion of biomass in the staged air combustion scenario[J]. Energy and Fuels, 2011, 25(10): 4643–4654.

(姜雪梅 编辑)

be between 5 and 6 mm. The auxiliary electrode should choose pure silver materials with their surface area being around 2 200 mm². The selective oxygen penetration membrane should choose polytetrafluoroethylene material with the thickness being between 15 μm and 25 μm. **Key Words:** dissolved oxygen sensor, electrode, oxygen penetration membrane

糠醛渣流化床燃烧污染物排放特性试验研究 = Experimental Study of the Pollutant Emissions Characteristics of Furfural Residue During Its Combustion in a Fluidized Bed [刊 汉] LI Hao-yu, LI Shi-yuan, XU Ming-xin (Engineering Thermophysics Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100190) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2015, 30(2) . - 292 - 286

On a small-scale bubbling fluidized bed test rig a combustion experiment was conducted of furfural residue to study the law governing the influence of the bed temperature and excess air coefficient on SO₂, N₂O, NO and HCl emissions. It has been found that in the range of the bed temperature (700 - 900 °C) being tested, the emission mass concentration of SO₂ is relatively high and its maximal value is about 625. 8 mg/m³. With an increase of the bed temperature, the N₂O emissions can be down effectively, however, in the meantime, an increase of the NO emissions may result. The SO₂ emissions will assume a variation tendency of first decrease and then increase. When the bed temperature exceeds 800 °C, the SO₂ emissions will increase relatively quickly, however, the HCl emissions will assume a variation tendency of first increase and then decrease and when the bed temperature reaches 750 °C, the HCl emissions arrives at its maximum value. With an increase of the excess air coefficient, the SO₂ emissions will increase, however, the HCl and N₂O emissions will basically keep unchanged. **Key Words:** furfural residue, fluidized bed, combustion, pollutant emissions

压水堆核电厂安全壳喷淋环管水锤效应的分析 = Analysis of the Water Hammer Effect of the Sprinkling Annular Tube in the Containment Dome of a Pressurized Water Reactor In a Nuclear Power Plant [刊 汉] ZHAO Dan-ni, YANG Peng, LI Juan, LIU Yu (Reactor and Safety Analysis Department, Center for Nuclear and Radiation Safety, Ministry of Environmental Protection, Beijing, China, Post Code: 100082) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2015, 30(2) . - 287 - 290

A method for evaluating the water hammer effect in the sprinkling system of a pressurized water reactor nuclear power plant was described and with the sprinkling system in an improved type (M310) nuclear power plant in China in