

污泥燃烧过程中 NO_x 排放特性的实验研究

张盈文, 金晶, 张号, 刘妮, 赵庆庆, 刘磊

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 在立式管式炉上进行了石化污泥和市政污泥的燃烧实验, 研究了含水率、燃烧温度和污泥类型对于 NO_x 排放特性的影响. 通过控制干燥时间得到了不同含水率的污泥. 研究表明, 在含水率为 5%~35% 的范围内, 石化污泥和市政污泥燃烧过程中的 NO_x 排放量均随着含水率的升高而降低; 在温度为 700~900 °C 的范围内, 两种污泥燃烧过程中的 NO_x 排放量则随着温度的升高而增加; 石化污泥的金属氧化物含量更高, 使得在燃烧过程中的 NO_x 排放量更大. 并从 NO_x 的生成机理上对这些结论作了具体的分析, 解释了不同因素对 NO_x 排放量的影响.

关键词: 石化污泥; 市政污泥; NO_x ; 含水率

中图分类号: TK 16 **文献标志码:** A

Experimental Study on Property of NO_x Emission During Combustion of Sludge

ZHANG Yingwen, JIN Jing, ZHANG Hao, LIU Wei, ZHAO Qingqing, LIU Lei

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The test of combustion of chemical sludge and municipal sewage sludge were conducted in a tubular furnace focusing on the influences of moisture content, combustion temperature and sludge type on the emission of NO_x . The way to get the sludge with specified moisture content was illustrated in detail and specific steps were listed. The results indicate that with the increase of moisture content from 5% to 35%, the emission of NO_x decreases significantly during the combustion of chemical sludge and municipal sewage sludge. Increasing the combustion temperature from 700 °C to 900 °C can also increase the emission of NO_x . The emission of NO_x during the combustion of chemical sludge is higher because the metal oxides contents in the chemical sludge are higher than those in the municipal sewage sludge. Depending on the generating mechanism of NO_x , a detailed analysis of these conclusions was made, and these results will provide a positive guidance to the control of NO_x emission in the boiler.

Key words: chemical sludge; municipal sewage sludge; NO_x ; moisture content

收稿日期: 2014-03-25

基金项目: 上海市教委科研创新重点资助项目(12ZZ141); 上海市基础研究重点资助项目(14JC1404800); 上海理工大学国家级项目培育基金资助项目(13XGM09)

第一作者: 张盈文(1988-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 清洁燃烧技术. E-mail: zhyw103@126.com

通信作者: 金晶(1963-), 女, 教授. 研究方向: 清洁燃烧技术. E-mail: alicejin001@163.com

随着经济的发展和工业生产规模的迅速扩大,工业废水和生活污水的排放量也急剧增加.文献[1]显示仅我国污水处理厂产生的含水量 80% 的污泥已突破 2 000 万 t,而且还在继续增加. 我国的污泥处理形式主要包括土地填埋、农用、焚烧和其它处理方法. 其中,农约占 44.83%,填埋约占 31.03%,焚烧约占 3.45%,其它处理占 6.9%. 但是,填埋会占用大量的土地,而且造成二次污染,农用虽然达到了资源化利用的目的,却面临农作物的安全问题. 而焚烧法可以快速化、减容化、无害化、能源化地利用污泥^[2],但是,污泥高水分、低热值的特征以及污染物的排放影响了其推广和应用.

文献[3-4]在流化床上对污泥燃烧的实验研究表明,干污泥燃烧后 NO_x 排放浓度在 $800 \sim 1\,200 \text{ mg/m}^3$,而湿污泥的 NO_x 排放浓度小于 200 mg/m^3 ,甚至还远低于燃煤过程中的 NO_x 排放浓度. Shimizu 等^[5-6]的研究结果表明,污泥焚烧灰中的金属氧化物(如 Fe_2O_3 , MgO 等)对 NO_x 的形成有促进作用. 侯海盟等^[7]在流化床的实验台上对市政污泥进行了燃烧实验研究,并且考虑了含水率、燃烧温度和过量空气系数等因素对 NO_x 排放的影响,结果表明,当含水率从 4.5% 增加到 17.5% 时, NO 的排放浓度明显降低,相反 N_2O 排放浓度则明显升高;而随着燃烧温度的升高, NO 排放浓度呈明显的上升趋势, N_2O 排放浓度却呈下降趋势. 上述研究均表明,含水率、燃烧温度以及污泥种类对于污泥燃烧过程中 NO_x 的排放特性有着重要的影响,因此,本文将在立式管式炉上研究这 3 个因素对污泥燃烧过程中 NO_x 排放的影响,并进行深入的理论分析,这对于污泥焚烧处理中的污染物排放控制将会有指导意义.

表 1 石化污泥和市政污泥的工业分析和元素分析

Tab.1 Results of industrial analysis and elemental analysis (%)

试样	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}
石化污泥	2.78	24.37	68.54	4.31	32.98	5.89	24.25	6.50	3.23
市政污泥	4.32	23.65	63.23	8.80	37.46	5.47	21.58	6.48	1.04

需要.

1.3 实验方法

实验中污泥样品质量均以干污泥含量 1 g 为基准,在各工况条件下,实验均在相同的气体流量下进行,保证污泥燃烧完全. 由于污泥中挥发分含量较

1 实验样品和实验条件

1.1 实验装置

考虑到热重分析仪中所能使用的样品质量极小,因此,本实验将在立式管式炉上进行,其装置如图 1 所示. 该装置的反应器主体由石英管制成,内径 30 mm,高度 750 mm,布风板距离顶端出气口为 500 mm,加热段长度为 500 mm,炉膛温度及烟气出口温度均由热电偶测量. 出口的烟气成分采用德国 MRU 公司生产的 Delta2000 烟气分析仪进行实时测量.

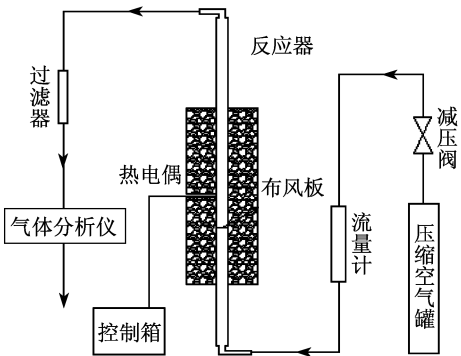


图 1 立式管式炉装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of tubular furnace

1.2 实验样品

实验中所选用的污泥样品为南京扬子石化的化工污泥和上海曲阳污水处理厂的脱水污泥(简称为石化污泥和市政污泥),其工业分析和元素分析的结果如表 1 所示. M 为水分, A 为灰分, V 为挥发分, FC 为固定碳,下标 ad 表示空干基.

实验前先对污泥样品进行干燥处理^[8],使含水率分别为 5%, 15%, 25% 和 35%,以备后续实验

高,极易燃烧,为了避免在加料过程中,污泥样品出现爆燃现象,实验前将污泥样品用锡纸包裹.

在图 1 所示的实验装置上分别对 700, 800, 900 $^{\circ}\text{C}$ 下不同含水率的两种污泥进行实验研究,得到两种污泥在不同燃烧温度和含水率情况下的

NO_x 体积分数随时间的变化曲线,然后利用公式计算 NO_x 的平均体积分数.

$$\bar{\eta} = \frac{\int_0^T L\eta(t)dt}{LT} = \frac{\int_0^T \eta(t)dt}{T}$$

式中, $\bar{\eta}$ 为 NO_x 的平均体积分数; T 为实验总时间; $\eta(t)$ 为不同时刻的 NO_x 体积分数; L 为气体流量.

2 两种污泥燃烧排放的 NO_x 特性

在立式管式炉上对不同含水率的石化污泥和市政污泥进行 NO_x 排放特性的实验研究,立式管式炉的温度分别置为 700,800,900 °C,分别得到两种污泥燃烧的 NO_x 体积分数,如图 2 所示. x 为含水率.由图 2 可以看出,不同含水率的石化污泥和市政污泥在 700,800,900 °C 的条件下进行燃烧实验所得到的 NO_x 体积分数曲线有着相近的变化趋势.

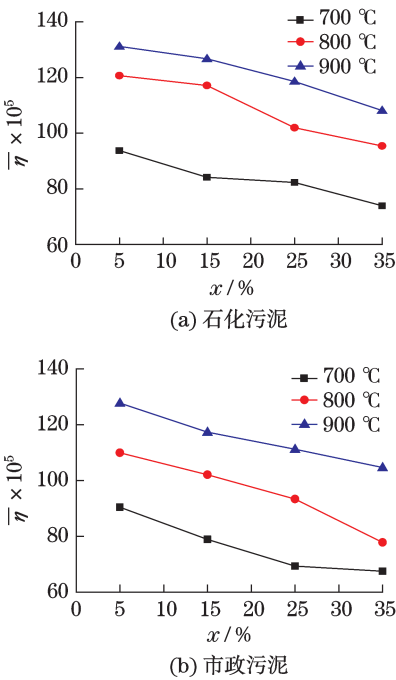


图2 不同工况下污泥燃烧的 NO_x 体积分数
Fig.2 Concentration of NO_x generated by sludge combustion under different conditions

在 700~900 °C 的燃烧范围内,污泥燃烧所生成的 NO_x 可以认为全部是燃料型 NO_x,因此,污泥燃烧过程中的 NO_x 主要来源为燃料本身中的 N. 污泥中 N 的挥发形式主要包括 NH₃ 和 HCN,其中,NH₃ 可以分解为 NH₂ 和 NH 基团,它们既可以被氧化为 NO,也可以与 NO 和 OH 基团反应生成 N₂,这取决于外部的具体环境;而 HCN 在游离态的氧原子作用

下可能分解为 NCO,然后 NCO 会与 O 原子结合生成 NO,同时 NCO 与 NO 反应可以生成 N₂O^[9].

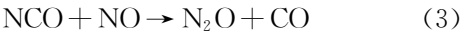
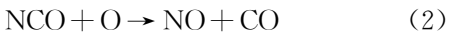
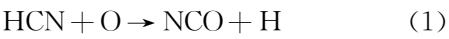
2.1 含水率对污泥 NO_x 排放特性的影响

在 700,800,900 °C 这 3 个温度下,随着含水率的增加,石化污泥和市政污泥的 NO_x 排放均有下降的趋势,这与文献[10-12]的研究结果相一致.这主要是因为:a. 水分的蒸发会使炉内水蒸气含量增加,大量存在的水蒸气极易发生气化和还原反应,进而抑制 NO_x 的产生^[13];b. 水分含量的增大会使烟气中的水分增加,进而促进水煤气反应,会产生比较多的 CO,进而又促进了 NO 的还原反应;c. 湿污泥在燃烧过程中会产生较高浓度的 NH₃,使得燃烧过程前期出现类似于 SNCR(选择性非催化还原)的过程^[14].这 3 个方面的原因都表明,在一定范围内随着含水率的增加,NO_x 排放量会减少.

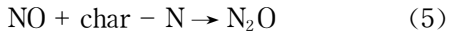
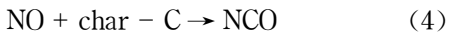
2.2 燃烧温度对污泥 NO_x 排放特性的影响

从图 2 中还可以看出,随着温度的增加,不同含水率的石化污泥和市政污泥的 NO_x 体积分数逐渐增加,并且两种污泥的排放量也有所不同,这表明 NO_x 的排放特性与污泥自身特性有着密切的关系.

在污泥燃烧的过程中污泥挥发物 HCN 主要的生成反应为^[7]

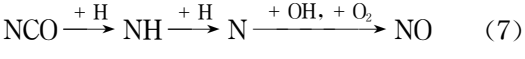
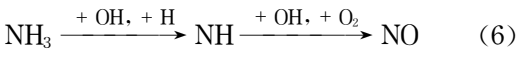


当温度逐渐升高时,由 N 转化而来的 HCN 将主要进行式(1)的反应,NO_x 的排放量将会增加,而 N₂O 的排放量则会降低;另外,温度的提高会降低反应中半焦和 CO 的浓度,这样会减弱 NO 的异相还原反应.



从式(4)和式(5)的反应可以看出,温度的提升使得 NO 的反应减弱,这样使得污泥燃烧的 NO_x 排放量增加.

而相关文献表明^[13],温度降低则 NO 均相反应所需的自由基 O,OH,H 的质量浓度减少,就使得反应式(6)和式(7)减弱,进而使污泥燃烧后的 NO_x 排放量减少.



因此,温度降低,会使 NH₃ 向 NO_x 的转化率降低,这会抑制 NO_x 的生成,同时抑制 N 的主要挥发

物 NH_3 和 HCN 向 NO_x 的转变,即 NO_x 的排放量会减小.

由上述分析可知,在不影响污泥维持自身燃烧的基础上,相应降低燃烧温度可以有效地控制污泥燃烧过程中 NO_x 的生成.

2.3 石化污泥和市政污泥燃烧过程中 NO_x 的排放特性比较

由表 1 中元素分析的结果可知,石化污泥和市政污泥的 N 含量非常接近.但是,从图 2 的实验结果可以看出,两种污泥在相同燃烧温度和含水率的情况下 NO_x 的排放量有所不同,这说明污泥自身的特性是影响其 NO_x 排放量的一个重要因素.因此,有必要对不同污泥的 NO_x 排放量进行对比研究.

图 3 将不同含水率下的两种污泥在不同温度燃烧时生成的 NO_x 排放量进行了对比.

量相当,但在相同的工况下,石化污泥燃烧后 NO_x 的排放量要明显高于市政污泥的,这可能是由于石化污泥的主要来源为化工企业的排放物,与市政污泥相比其中所含金属氧化物的含量较高,而文献 [15-16] 的研究结果表明,污泥中的金属氧化物,如 CaO , MgO 等,可以促进烟气中的 NH_3 向 NO 转变,使得烟气中的 NO_x 含量升高,因而石化污泥对 NO_x 生成的促进作用更加明显.

3 结 论

a. 石化污泥和市政污泥在不同含水率和燃烧温度条件下得到的 NO_x 排放特性表现出一定的相似性.在实验研究中含水率所选取的 5%~35% 的范围内,随着含水率的升高,两种污泥燃烧后的 NO_x 排放量均表现出下降趋势.

b. 立式管式炉中 700~900 $^{\circ}\text{C}$ 的温度相对较低,污泥燃烧后产生的 NO_x 主要以污泥燃烧过程中的燃料型 NO_x 为主.对于同一种含水率的污泥,随着立式管式炉的温度的升高,其烟气中的 NO_x 含量也相应的上升.

c. 石化污泥和市政污泥的 N 含量相当,但由于石化污泥所含的金属氧化物含量较高,使得燃烧过程中生成的 NO_x 体积分数明显高于市政污泥的.

参考文献:

[1] 韩朝,常智慧.城镇生活污水污泥对绿地植物生长和生理的影响[J].草业科学,2014,31(4):641-649.

[2] 王美清,郁鸿凌,陈梦洁,等.城市污水污泥热解和燃烧的实验研究[J].上海理工大学学报,2014,36(2):185-188.

[3] Werther J, Ogada T. Sewage sludge combustion[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1999, 25(1):55-116.

[4] Ogada T, Werther J. Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed: release and combustion of the volatiles[J]. Fuel, 1996, 75(5):617-626.

[5] Shimizu T, Toyono M, Ohsawa H, et al. Emissions of NO_x and N_2O during co-combustion of dried sewage sludge with coal in a bubbling fluidized bed combustor [J]. Fuel, 2007, 86(7/8):957-964.

[6] Shimizu T, Toyono M. Emissions of NO_x and N_2O during co-combustion of dried sewage sludge with coal in a circulating fluidized bed combustor [J]. Fuel, 2007, 86(15):2308-2315.

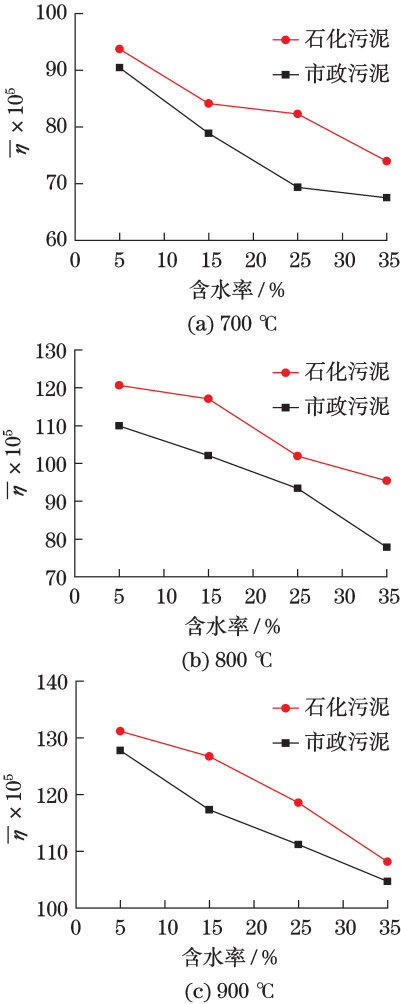


图 3 不同污泥 NO_x 体积分数比较

Fig.3 Comparison of concentration of NO_x generated by different sludge

图 3 的对比结果表明,虽然两种污泥中的 N 含

[7] 侯海盟,李诗媛,吕清刚,等. 城市干化污泥循环流化床燃烧过程中 NO 和 N₂O 的排放特性[J]. 工程热物理学报,2012,33(12):2197-2201.

[8] 郭熙,张守玉,董爱霞,等. 高温烟气中单颗粒褐煤干燥特性实验研究[J]. 上海理工大学学报,2014,36(6):516-521.

[9] 刘亮. 污泥燃烧热解特性及其焚烧技术[M]. 长沙:中南大学出版社,2006:160-170.

[10] 钟北京,傅维标. 乳化重油含水量对锅炉 NO_x 和 SO₂ 排放的影响[J]. 燃烧科学与技术,1998,4(4):333-341.

[11] Mahmoudi S, Baeyens J, Seville J P K, et al. NO_x formation and selective non-catalytic reduction(SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass[J]. Biomass and Bioenergy,2010,34(9):1393-1409.

[12] Maller J, Munk B, Crillesen K, et al. Life cycle assessment of selective non-catalytic reduction (SNCR) of nitrous oxides in a full-scale municipal solid waste incinerator[J]. Waste Management,2011,31(6):1184-1193.

[13] 侯祥松,李金平,张海,等. 石灰石脱硫对循环流化床中 NO_x 生成和排放的影响[J]. 电站系统工程,2005,21(1):5-16.

[14] 熊志波,韩奎华,高攀,等. 褐煤再燃/先进再燃脱硝特性[J]. 煤炭学报,2011,36(9):1544-1548.

[15] Khan T, Lee Y Y, Brown R A, et al. Homogeneous phase formation of nitrous oxide from hydrogen cyanide in a circulating fluidized bed combustor [C] // 12th International Conference on Fluidized Bed Combustion. San Diego:ASME,1993:441-446.

[16] 朱葛,赵长遂,林良生,等. 石化污泥与煤流化床混烧 NO_x 的排放特性[J]. 电站系统工程,2008,24(4):22-24.

(编辑:石 瑛)

(上接第 214 页)

[8] Squassina M. Existence of multiple solutions for quasilinear diagonal elliptic systems [J]. Electronic Journal of Differential Equations,1999(14):1-12.

[9] Brezis H, Browder F E. Sur une proprieta des espaces de Sobolev [J]. Comptes Rendus Mathématique Académie des Sciences Paris A-B, 1978, 287 (1): 113-115.

[10] Canino A. Multiplicity of solutions for quasilinear elliptic equations [J]. Topological Methods in Nonlinear Analysis,1995,6(2):357-370.

[11] Douik H. Variational methods in nonsmooth analysis and quasilinear equations[D]. Germany, North Rhine Westphalia:Aachen University,2003.

[12] Ladyaenskaya O A, Uralceva N N. Linear and quasilinear elliptic equations[M]. New York:Academic Press,1968.

[13] Rabinowttz P H. Minimax methods in critical point theory with applications to differential equations[M]. Providence:American Mathematical Society,1986.

(编辑:董 伟)