

高温预热燃烧模式下污泥/煤粉混合物料 NO 排放和燃尽特性研究

吕钊敏, 熊小鹤, 谭厚章*

西安交通大学 能源与动力工程学院, 西安 陕西 710049;

Study on NO Emission and Burnout Characteristics of Sludge/Pulverized Coal Mixture under High Temperature Combustion Mode

LV Zhaomin, XIONG Xiaohe, TAN Houzhang

School of Energy and Power Engineering, Xian Jiao Tong University, Xian, 710049.

摘要: 为解决污泥挥发分氮含量较高, 直接耦合煤粉燃烧时易导致氮氧化物排放升高的问题, 本文提出利用预热燃烧技术促进污泥氮在预燃区提前转化为氮气从而降低氮氧化物排放。在两段沉降炉上考察了预热温度、燃烧温度、预燃区过量空气系数和污泥掺混比例对混合物料 NO 排放和燃尽的影响。结果表明: 采用预热燃烧技术后, 增加污泥掺混比例有利于降低 NO 排放, 污泥掺混比例 15%时, NO 排放可降低 24.4%; 同时提高预热温度可进一步降低 NO 排放和飞灰含碳量, 与不预热相比最大降氮幅度为 48.3%, 最大改善燃尽幅度为 43.2%; 同时发现存在一最佳预燃区过量空气系数使得 NO 排放最低, 最大降氮幅度为 37.5%, 本研究中该过量空气系数为 0.5; 燃烧温度对 NO 排放的影响与主燃区过量空气系数密切相关, 强还原性气氛下升高燃烧温度可抑制 NO 的生成, 氧化性气氛下则相反, 本研究中该临界过量空气系数为 0.8 附近, 同时提高燃烧温度可进一步改善燃尽。

关键词: 预热燃烧; 污泥掺烧; NO 排放; 燃尽特性

ABSTRACT: Due to the high volatile nitrogen of sludge, co-combustion of coal with sludge can easily lead to high NO emissions. In order to solve the problem, this paper proposes a method that using the preheating combustion technology to promote the advance conversion of sludge nitrogen into N₂ in the preheating zone to reduce finally NO emissions. The effects of preheating temperature, combustion temperature, excess air coefficient in the preheating zone and sludge mixing ratio on the NO emission and burnout of the mixture were investigated on the two-stage drop-tube furnace. The results show that after adopting the preheating combustion technology, increasing the sludge blending ratio is beneficial to reduce NO emissions. When the sludge blending ratio is 15%, NO emissions can be reduced by 24.4%. In addition, increasing the preheating temperature can further reduce NO emissions and the carbon content of fly ash. When the preheating temperature increased from room temperature to 1200°C, the maximum NO reduction in is 48.3%, and the maximum reduction of the carbon content of fly ash is 43.2%. It is found that there is an optimal excess air coefficient in preheating zone that makes the lowest NO emissions. In this study, the excess air coefficient is 0.5. The effect of combustion temperature on NO emissions strongly depends on the stoichiometry parameter. In air-deficient conditions, the NO emission decreased with the increasing temperature, whereas in oxygen-rich conditions the opposite trend occurred. The critical air ratio in this paper is around 0.8. Increasing the combustion temperature can further improve the burnout.

KEY WORD: Preheating combustion; sludge blending; NO emission; burnout characteristic;

1 前言

随着社会经济发展和人口的增加, 世界范围内污水污泥正面临着逐年快速增长的局面。作为世界上人口最多的国家, 根据《中国统计年鉴》最新数据(污水数据仅更新至 2017 年), 从 2010 年到 2017 年, 中国工业污水排放量大约保持在

200 亿吨/年, 生产生活污水自 354 增加到 600 亿吨/年^[1], 导致作为污水处理副产物的污泥体量也逐年庞大。现阶段, 国内污泥的处理方式主要有填埋、堆肥、自然干化和焚烧, 分布占比分别为 65%、15%、6%和 3%^[2]; 尽管填埋和堆肥占据主导地位, 但不得不考虑污泥中富集的重金属和

有毒物质^[3,4]，中国部分地区也逐渐开始禁止污泥的填埋和堆肥利用方式。通过对干化后的污泥进行焚烧，既可以有效破坏其中某些有毒物质及病原体的化学结构，又可以减少污泥体积，并将能量回收利用^[5]；同时目前的燃煤发电厂均具有1500℃左右的高温条件、完整的污染物控制设施和高容纳度的物质能量流，具备协同处置城市固废的直接条件和先天优势，因此，当前污泥协同焚烧技术受到广泛关注。

污泥中通常含有较多的有机氮，因此氮含量总体上高于煤粉，最高可达19.3%^[6]，在实际掺烧过程中极易引起氮氧化物排放增加。实验室规模方面，魏砾宏^[7]等人利用固定床研究了污泥掺混比例和粒径对NO排放的影响，结果表明当掺混比例为40%时，NO排放相较于纯煤粉燃烧增加了约三倍，而燃料的细化可降低污泥和煤单一物料的NO析出量，却会增大二者混合物料的NO析出量，作者认为是混合物料氮总量增加导致的；屈会格^[8]利用一维旋流焚烧炉（给粉量40kg/h）研究了不同煤种掺混污泥NO_x的排放特性，发现平混煤、石炭煤和印尼熔点煤掺烧污泥时NO_x排放增加，而澳洲煤掺混污泥时NO_x排放则降低，原因在于澳洲煤的氮含量本身就高于所采用的污泥，随掺混比例增加，混合物料中氮总量反而降低；Spliethoff^[9]在0.5MW的沉降炉上发现污泥混燃可以降低着火温度，改善着火，掺混比例50%时，NO_x排放相较于纯煤粉增加了约两倍；中国科学院工程热物理所利用0.15MWth循环流化床锅炉对煤粉掺烧城市污泥的NO和N₂O排放进行了研究，结果表明随污泥掺混比例从50%增加至90%，NO排放浓度上升了约4倍，而N₂O则变化不明显^[10]。也有部分学者对实际锅炉掺烧污泥的氮氧化物排放进行了检测，瑞典查尔莫斯工学院和德国汉堡应用技术大学^[11]分别在12MWth循环流化床锅炉上对烟煤掺烧污泥NO排放进行了监测，结果显示掺混比例50%时，NO排放增加了2~4倍；Hu^[12]等人在掺烧印染污泥时发现，炉膛平均温度下降，NO_x排放增加；杨栩聪^[5]在350t/h垃圾焚烧炉进行了污泥掺烧实验，结果表明NO_x生成量和污泥掺混量成正比，上述部分研究的实验结果汇总如

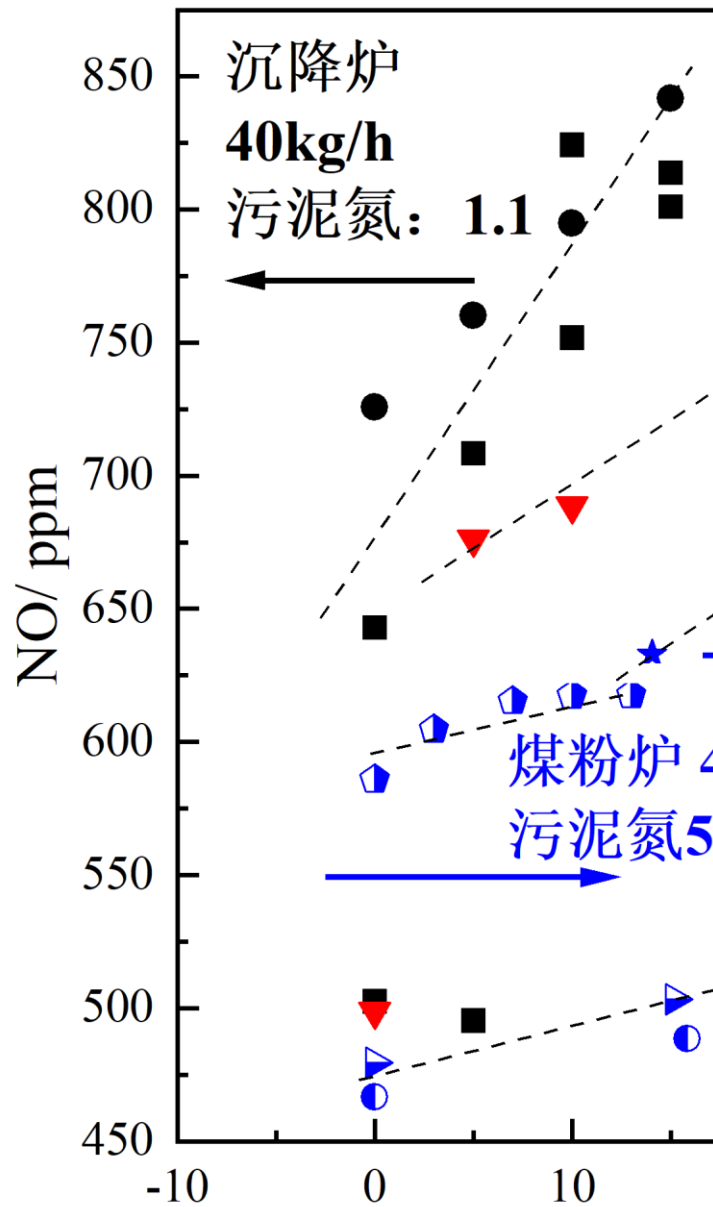


图1。上述研究中氮氧化物排放增加的原因在于污泥固定碳含量极低，燃料氮基本为挥发分氮，燃烧初期以含氮化合物（HCN、NH₃）形式大量析出，而传统常规燃烧方式为高温高氧环境，含氮化合物极易被氧化为NO，因此如何实现低NO_x排放是推广污泥掺烧的关键之一。

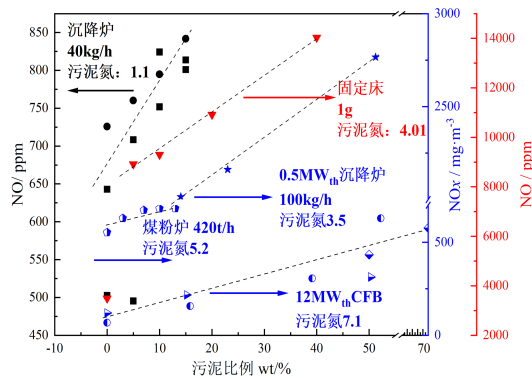


图 1 氮氧化物随污泥掺混比例的变化

Fig 1 Changes of nitrogen oxides with sludge mixing ratio

预热燃烧技术在煤粉和半焦降低氮氧化物排放方面具有较大优势,该技术由全俄热工院最早提出^[13],后由美国燃气所^[13]进一步发展形成较为完整的工艺,可在不采取空气分级措施下实现 NO_x 排放 $153\text{mg}/\text{m}^3$;国内中科院工程热物理所利用流化床作为预热场所分别对半焦、无烟煤和烟煤进行了研究,通过采取调整预热温度

($800\sim 980^\circ\text{C}$)、延长停留时间($\sim 6\text{s}$)、优化配风方式以及多级空气分级可实现三种燃料 NO_x 最低排放 $60\text{mg}/\text{m}^3$ ^[14], $103\text{mg}/\text{m}^3$ ^[15]和 $31\text{mg}/\text{m}^3$ ^[16]($@6\%\text{O}_2$),刘长春利用 35KW 沉降炉上对煤阶、配风方式及燃烧器形式进行了研究,发现烟煤具有更大的降氮潜力,降幅可达 72% ^[17];上述研究表明,预热燃烧模式下,燃用高挥发份煤氮氧化物排放反而更低,这是因为预燃室作为挥发份集中释放的场所,可以使得挥发份释放和焦炭燃烧依次连续进行,避免了挥发份氮析出初期被大量氧化为 NO 。考虑到污泥氮同样以挥发份氮为主,笔者推测将预热燃烧技术应用于煤粉/污泥混合物料中也可实现较低的氮氧化物排放。

基于此,本文自行搭建两段沉降炉,研究了预热温度、燃烧温度、预燃区过量空气系数、污泥掺混比等因素对煤粉/污泥混合物料预热燃烧 NO 排放和燃尽特性的影响规律,为实现煤粉掺烧污泥低氮排放提供一种新思路。

2 实验与方法

2.1 样品制备

污泥采集自山东某电厂,为低温干化后污泥,含水量约为 30% 。将污泥放入 105°C 烘箱中干燥

2小时后放入 DY-1000 型破碎机进行破碎,筛选粒径 $<97\mu\text{m}$ 的污泥粉末。所用煤样为新疆某电厂研磨完毕的烟煤,同样筛选粒径 $<97\mu\text{m}$ 的煤粉粉末。按照污泥比例 5% 、 10% 、 15% 进行掺混。两种样品的工业分析和元素分析如表1所示。

表 1 样品的工业和元素分析

Tab 1 Proximate analysis, elemental analysis of samples

工业分析 wt%					
	M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	FC_{ad}	
烟煤	10.32	8.52	37.63	54.11	
元素分析 wt%					
	C_{d}	H_{d}	O_{d}	N_{d}	$S_{\text{t,d}}$
烟煤	73.8	4.1	12.25	1.01	0.31
	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}
污泥	24.89	3.633	1.92	3.48	0.84

2.2 实验装置和方法

两段串联电加热一维炉实验平台如图2所示,曾在该实验平台对半焦^[18]和热态半焦^[19]的预热燃烧进行研究,主要由电加热系统、螺旋给粉系统、供气系统、水冷系统及取样测量系统组成。实验时,物料由螺旋给粉机给入,给料速率 $0.5\pm 0.01\text{g}/\text{min}$,物料通过水冷给料枪送入上段炉恒温区,以避免物料提前热解。本实验气氛为空气气氛,气源来自于压缩空气泵,气体流量根据过量系数确定,气体通过质量流量计后从上部二次风入口和中间法兰三次风入口给入炉膛,控制过量空气系数 α 为 $0.8\sim 1.2$,运行时通过U型管差压计监测炉内负压为 $-40\sim -100\text{pa}$,烟气成分由MRU红外分析仪测得, NO 结果均折算为 $6\%\text{O}_2$ 标准。

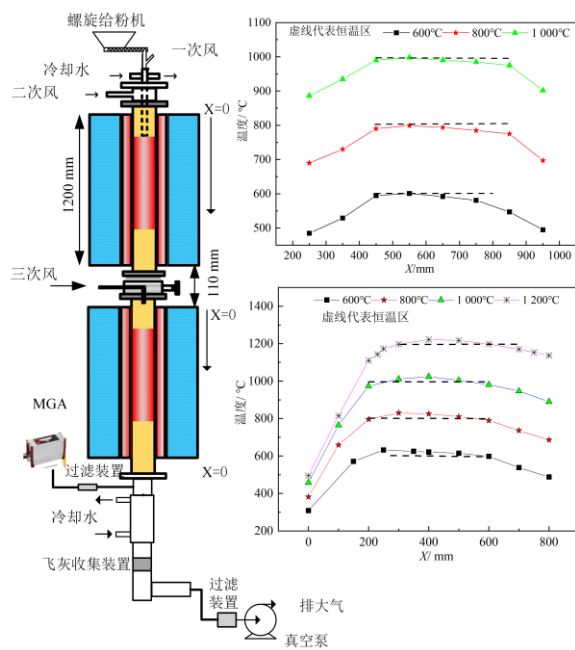


图 2 预热燃烧实验平台

Fig 2 Schematic diagram of preheating combustion experiment platform

3 结果与讨论

3.1 预热温度和过量空气系数对 NO 排放的影响

图 4 为不同预热温度下, 5%污泥掺混比例的混合物料燃烧 NO 释放量随过量空气系数(α)的变化规律, 本研究沉降炉设置温度低于 1400°C , 因此 NO 主要来自于燃料氮。结果表明过量空气系数对混合物料的 NO 的排放影响较大, NO 排放量随过量空气系数增加近似线性迅速升高, 符合燃料型 NO_x 随过量空气系数的变化规律^[20]。预热温度 1000°C 时, 当过量空气系数由 0.8 增加至 1.2 时, NO 浓度由 108mg m^{-3} 增加至 236mg m^{-3} , 增幅 54%。图 4 的结果同时表明提高预热温度有利于降低 NO 排放, 预热温度 1200°C , $\alpha=1.0$ 时, NO 由不预热时的 213mg m^{-3} 降低至 141mg m^{-3} , 降幅 34%。混合物料在快速预热的过程中, 挥发分氮以含氮化合物 (HCN、 NH_3) 大量析出, 主要为 HCN^[21,22], 还有部分氮会以焦油氮形式存在, 而焦油在二次热解过程中会生成碳烟, 其中的焦油氮也会以 HCN 形式析出^[23,24]。HCN 在预热段遇到氧气时可通过反应(1)生成 NO, 生成的 NO 又可被预热的解产生的气态

碳氢化合物 C_iH_j 及固相焦炭、碳烟 (soot) 通过均相反应(2)和异相反应(3)生成 HCN, HCN 进一步通过反应(4)生成氮气, 因此挥发析出的含氮组分将主要以 N_2 和 HCN 形式进入燃烧段; 由于部分挥发分氮已提前转化为 N_2 , 因此进入燃烧段的后续转化为 NO 的燃料氮总量降低, 从而降低了 NO 的排放; 另一方面预热段的存在, 使得混合物料热解生成的 soot 和碳氢化合物有足够的时间均匀弥散在焦炭中间, 进入燃烧段后此类物质将于含氮中间产物、焦炭氮竞争供给的 O_2 , 从而容易形成局部还原区, 进一步降低 NO 的生成。

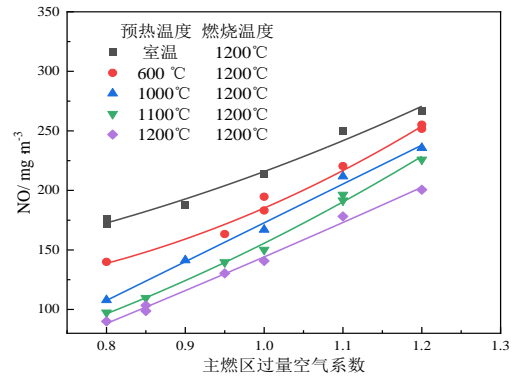
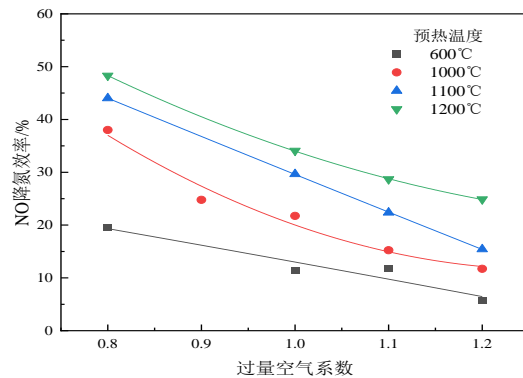
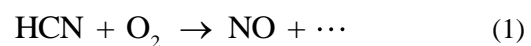
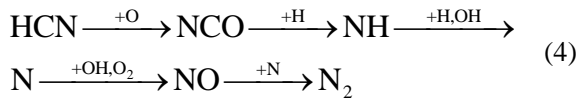
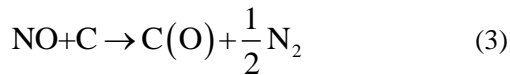

 图 3 预热温度和过量空气系数对 NO 排放的影响
 Fig 3 The influence of preheating temperature and excess air coefficient on NO emissions


图 4 预热温度和过量空气系数对 NO 减排效率的影响

Fig 4 The NO reduction percentage versus the preheating temperature





随预热温度升高,混合物料的一次热解和二次热解程度加深,煤粉和污泥的热解试验均表明随热解温度升高 N_2 和 HCN 的转化率逐渐增大^[21,25];同时,预热温度的升高还会促进碳氢化合物等气态产物的析出,Christian^[26]等人的研究中,热解温度由 600°C 增加至 1200°C 时,由 C_2H_2 、 H_2 和 CO 等组成的气态产物产量增加了 5~6 倍,这些还原性气体的析出一方面促进了预热段 N_2 的生成,另一方面其内向外的析出过程使得焦炭颗粒孔隙率逐渐增大,比表面积迅速增加^[27],这为焦炭颗粒在燃烧段燃烧和还原 NO 创造了良好的条件。考虑到焦炭颗粒粒径较大,与 NO 的还原反应速率较慢,不少学者^[28-30]提出碳烟对 NO 的还原反应是煤粉低温预燃降低 NO_x 排放的关键路径之一,因为碳烟颗粒直径很小,典型颗粒直径约 $10\text{nm}\sim 50\text{nm}$,同时活性比表面积也远远大于焦炭颗粒,与 NO 的反应速率可近似看做均相反应^[31],刘长春^[32]将碳烟引入煤粉热解模型,可以很好地预测燃烧器出口附近 NO 的体积分数变化;而预热温度的提高可以极大地促进碳烟的产率^[33],从而降低 NO 的排放。

以常规燃烧即未预热工况为基准,通过式(5)可以获得不同预热温度下过量空气系数条件对降氮效率的影响,不难发现富燃料条件下预热燃烧技术拥有更大的降氮效率,最高可接近 50%。原因在于较高的过量空气系数一方面会使得预热解产生的气相还原物质和碳烟在进入燃烧段初期被快速消耗掉,降低了其对 NO 的还原作用,另一方面易导致下段炉入口处出现局部富氧区,预热解产生的 HCN 、 NH_3 等含氮化合物和焦炭氮会在此处生成大量 NO ,么遥^[34]在利用流化床进行半焦预热燃烧实验时,发现通过优化二次风喷口结构可增强流场均匀性,避免局部氧化区的出现,减少氮氧化物的生成。因此预热燃烧技术可通过与空气分级联用实现更高的降氮幅度。

$$\eta = \frac{\text{NO}_{\text{室温}} - \text{NO}_a}{\text{NO}_{\text{室温}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中, $\text{NO}_{\text{室温}}$ 代表未采用预热工况的 NO 排放量, NO_a 代表采用预热某工况的 NO 排放量。

3.2 预热温度和过量空气系数对飞灰含碳量的影响

预热温度和过量空气系数对飞灰含碳量的影响如图 6 所示,可以发现采用预热燃烧模式后,燃尽有所改善,与不预热相比,预热温度 1200°C , $\alpha=1.0$ 时,飞灰含碳量由 18% 降低至 10%,降幅 43.5%,文献^[30]也发现采用预燃技术后,飞灰含碳量可降低约 60%,中科院的研究则发现采用预热技术,即使是无烟煤和半焦也可达到 97.5% 和 97.74% 的燃烧效率^[15,34]。混合物料在预热段发生热解反应,挥发分集中析出,生成大量可燃性气态物质,如碳氢化合物、氢气、一氧化碳等,可促进风粉混合物进入燃烧段时的均相着火,经过预热后焦炭颗粒一方面孔隙率增加,为燃烧时空气的传热传质创造了良好的条件,另一方面焦炭颗粒变为携带潜热的高温焦炭颗粒,缩短了着火延迟,相当于延长了焦炭在恒温区的停留时间,从而使得焦炭颗粒更易燃尽。

以未预热工况为基准,通过式(6)可获得不同过量空气系数下,预热温度对飞灰含碳量的降低率,发现贫燃料条件下提高预热温度更有利于改善燃尽,最高可达 43.5%。富燃料条件下,由于氧气严重不足,预热段产生的风粉混合物进入燃烧区时,部分氧气首先被气相可燃物消耗,焦炭无法充分接触氧原子,因此改善效果有限;而贫燃料条件下,氧气是过量的,风粉混合物进入燃烧区域后,不仅气相可燃物能够充分接触到氧气,焦炭也可以充分接触到氧气,因此贫燃料条件下更有利于改善燃尽。

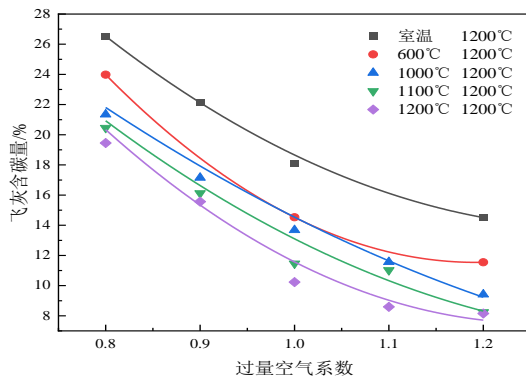


图 5 预热温度和过量空气系数对飞灰含碳量的影响
Fig 5 Influence of preheating temperature and excess air coefficient on carbon content of fly ash

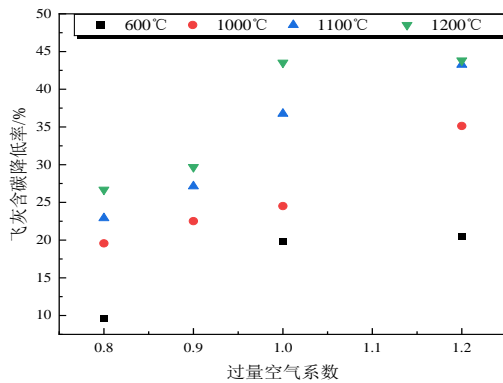


图 6 预热温度和过量空气系数对飞灰含碳量降低率的影响

Fig 6 The carbon content of fly ash reduction percentage versus the preheating temperature

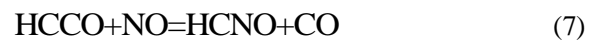
$$\eta = \frac{UC_{\text{室温}} - UC_a}{UC_{\text{室温}}} \times 100\% \quad (6)$$

式中, $UC_{\text{室温}}$ 代表未采用预热工况的飞灰含碳量, UC_a 代表采用预热某工况的飞灰含碳量。

3.3 预燃区过量空气系数和掺混比例对NO排放的影响

实验过程中,控制总过量空气系数为1.2,改变上段炉预热段过量空气系数,设定预热温度和燃烧温分别为1000°C和1200°C,测量结果如图7所示,发现存在一最佳预燃区过量空气系数使得NO排放最低,最大降幅37.5%,在本研究中为0.5。 O_2 具有较强的反应活性,有利于煤大分子网络结构中含氮键及结构环的断裂,从而有更多的燃料氮以挥发份氮的形式析出,如前文所述挥发分氮最先以XN(HCN、 NH_3)的形式析出, O_2 的存在促进了XN被氧化为NO,当预燃

区过量空气系数较低时,HCN相对于 O_2 是过量的,NO又可以和HCN发生反应生成 N_2 ,因此预燃室出口的HCN比例降低, N_2 比例升高,这一点可以从反应动力学机理中HCN的氧化试验得到证实,Miller^[35]在 $H_2/O_2/Ar/HCN$ 组成的低压火焰燃烧系统中,入口HCN浓度为20000ppm,设置燃料当量比 $\phi = (\text{燃料量}/\text{氧气量}) / (\text{燃料量}/\text{氧气量})_{\phi=1}$ 分别为1.5、1、0.5,即从富燃料逐渐过渡到贫燃料工况,发现HCN的消耗量从18000ppm逐渐降低至7000ppm, N_2 的生成量分别为4000ppm、7000ppm和2000ppm,同时NO呈现一直增加的趋势,由此可以发现预燃区过量空气系数对HCN的消耗和 N_2 的生成具有重要作用,但是本文NO存在一最低值与Miller的试验结果不一致,原因在于本文所用燃料为煤粉/污泥混合物,低过量空气系数下预燃区除HCN外还有大量的气相和固相还原性物质,因此未被HCN消耗的NO会被其他还原性物质还原为 N_2 ,其中富燃料条件下 CH_i 对NO具有较为重要的还原作用^[36],其主要还原反应为:



而HCCO自由基的产生主要由(9)反应生成:



因此 O_2 的存在可以加速 C_2H_2 转化生成HCCO从而促进NO的消耗,但 C_2H_2 来自于烃类组分在富燃料条件下的一系列分解和组合反应,当过量空气系数继续增大时烃类会被直接氧化生成CO或 CO_2 ,从而抑制了(9)反应的进行,NO消耗量降低,同时也会促进HCN直接被氧化生成大量NO,本文当预热段过量空气系数大于0.5后NO排放量又逐渐增加和Miller实验均可以很好地印证这一点。综合以上分析正是由于HCN和 CH_i 对氧气的选择特性才导致最佳预燃区过量空气系数的出现。

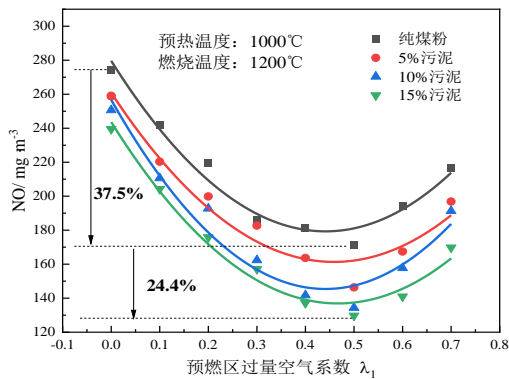


图 7 预燃区过量空气系数和掺混比例对 NO 排放的影响

Fig 7 Influence of excess air coefficient and blending ratio in preheating zone on NO emission

图 7 的结果同时表明, 污泥掺混比例的增加可以降低 NO 的排放, 最大降幅 24.4%。虽然增加污泥掺混比例会导致物料中总氮含量升高, 但污泥氮基本为挥发分氮, 当发生预热的解时, 污泥氮几乎全部以含氮化合物 XN 的形式析出, 部分 XN 随后经过一系列还原反应向 N_2 转化, 研究表明当热解温度超过 800°C 时, 污泥热解气含氮组分中, N_2 比例高于 HCN, 是挥发分氮的主要转化途径^[25]; 因此随着污泥掺混比例的提高, 更多的挥发分氮在预热段提前转化为 N_2 , 反而减少了进入燃烧段的氮总量, 致使 NO 排放降低。

3.4 燃烧温度对 NO 排放和飞灰含碳量的影响

试验过程中控制预热温度为 1200°C , 燃烧温度由 1200°C 逐渐增加至 1400°C , 结果如图 9 所示, 发现燃烧温度对 NO 排放的影响与炉内气氛密切相关。当过量空气系数较大即炉内为氧化性气氛时, NO 排放量随燃烧温度增加而增加, 主要是因为氧化性气氛下, 预热解产生的含氮化合物和焦炭氮会被氧化生成 NO, 而根据阿累尼乌斯定律, 温度是影响反应速率的重要因素, 因此随着燃烧温度增加, 氮氧化物升高; 而当炉内呈现还原性气氛时, 即过量空气系数较低时, 燃烧温度升高反而会降低 NO 排放, 一是因为还原性气氛下, 预热解产生的含氮化合物会更多的生成 N_2 , 另一方面从焦炭氮转化为 NO 及 NO 被焦炭等还原的动态平衡分析, 燃烧温度升高可通过反应(10)促进 NO 的生成, 又可以通过反应(11)、(12)和(13)促进焦炭对 NO 的还原作用, 本文混合物

料粒径低于 $97\mu\text{m}$, 焦炭氮生成 NO 的反应处于过渡燃烧控制, 既受燃烧温度的影响, 也受氧气传质的影响, 低 α 下 O 原子传质缓慢, 是限制 NO 生成的主要因素, 燃烧温度的增加对 NO 生成贡献较小, 与此同时燃烧温度的增加却大大加快了焦炭对 NO 的还原作用, 最终使得一临界过量空气系数的出现, 由于本文最低过量空气系数控制为 0.8, 因此该现象不很明显, 在本人前期对半焦预热燃烧的研究中, 最低 α 为 0.6, 该现象十分明显^[19], 同时过低的 α 下 CO 浓度很高, 会显著改变 NO 的还原动力学反应, 一方面 CO 的存在可以通过反应 $\text{CO} + \text{C}(\text{O}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}^*$ 促进 O 在 C 骨架上的解附, 生成具有更多活性位的 C^* , 进而促进焦炭对 NO 的还原作用, 另一方面 CO 在焦炭的催化作用下也可以对 NO 产生强烈的还原效果, 主要反应为式(14)。

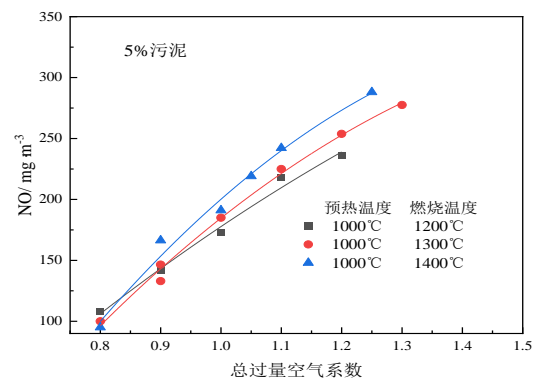


图 8 燃烧温度对 NO 排放的影响

Fig 8 Influence of combustion temperature on NO emissions

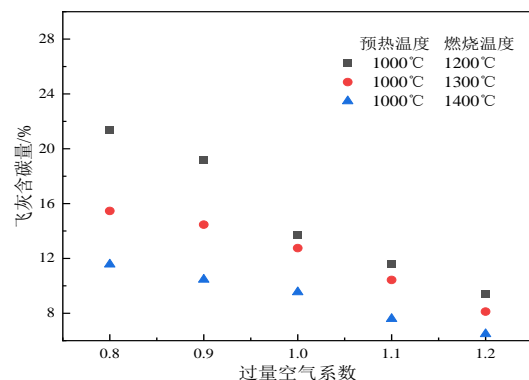
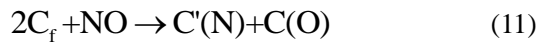


图 9 燃烧温度对飞灰含碳量的影响

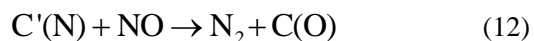
Fig 9 Influence of combustion temperature on carbon content of fly ash



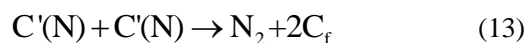
式(1)中, C(N)和 C(O)分别表示碳表面的氮和氧。所形成的 NO 可通过离解化学吸附在碳表面重新吸收:



式(2)中, C_f表示自由碳位, 而 C'(N)是氮表面分子, 与焦炭氮位 C(N)不同。反应(2)导致 N 在碳表面上的积累。气相中的 C'(N)与 NO 之间的反应导致形成游离氮:



反应(3)是形成 N₂的主要步骤, 而两个 C'(N)的固态重组是次要的:



燃烧温度升高可以促进混合物料的燃尽, 过量空气系数 1.0 时, 飞灰含碳量由 13.7%降低至 9.5%, 主要是因为温度升高加快了焦炭颗粒和 O₂的反应速率, 应当指出虽然燃烧温度对于改善燃尽具有重要作用, 但过量空气系数带来的影响更为显著, 以燃烧温度 1200℃工况为例, 当过量空气系数由 0.8 增加至 1.2 时, 飞灰含碳量由 21.34%降低至 9.4%, 降幅达 56%, 主要还是焦炭燃烧处于过渡控制, 氧气的传质占据了主导作用。图 9 的结果同时表明, 燃烧温度对富燃料工况下燃尽的影响更为明显, 原因在于当过量空气系数较大时, 虽然提高燃烧温度一定程度上增加了 C 的消耗反应速率, 但由于炉内停留时间较长, 从整个燃烧周期来看, C 的消耗总量趋于稳定。继续增加燃烧温度带来的收益不再明显。

4 结论

在两段沉降炉上开展了预热温度、燃烧温度、预燃区过量空气系数和污泥掺混比例对污泥/煤粉混合物料 NO 排放及燃尽特性的研究, 具体结论如下:

1) 提高预热温度有利于降低混合物料 NO 排放和飞灰含碳量, 富燃料条件下降氮效果更好, α=0.8 时降氮幅度最高可达 48.3%; 但对于改善燃尽而言, 贫燃料条件下提高预热温度可获得更

高的收益, 与不预热相比, 预热温度 1200℃, α=1.2 时飞灰含碳量可降低 43.2%。

2) 预燃区存在一最佳过量空气系数使得 NO 排放最低, 主要与低过量空气系数下挥发分氮向 HCN 转化率降低, 向 N₂转化比例升高有关, 本研究中为该过量空气系数为 0.5, 降氮幅度为 37.5%; 提高污泥掺混比例可进一步提高混合物料挥发分氮向 N₂的转化率, 进一步降低 NO 排放, 污泥掺混比例为 15%时, 降氮幅度为 24.4%。

3) 燃烧温度对 NO 排放的影响强烈依赖于主燃区过量空气系数, 炉内呈现氧化性气氛时, 燃烧温度越高 NO 排放越高, 强还原气氛时升高燃烧温度反而会抑制 NO 生成, 本研究中该临界过量空气系数为 0.8 附近; 同时燃烧温度升高有利于改善燃尽。

致谢

本文特别感谢国家自然科学基金 NO. 22008192 的支持。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴. 中国统计出版社: 北京, 2020.
- [2] 苏逸峰. 掺烧城市污泥对淮东煤成灰特性的影响[D]: 华北电力大学(北京), 2019.
- [3] Assamoi B, Lawryshyn Y. The environmental comparison of landfilling vs. incineration of MSW accounting for waste diversion[J]. Waste Management, 2012, 32 (5): 1019-1030.
- [4] Rulkens W. Sewage Sludge as a Biomass Resource for the Production of Energy: Overview and Assessment of the Various Options[J]. Energy & Fuels, 2008, 22 (1): 9-15.
- [5] 杨栩聪, 廖艳芬, 林涛, et al. 350t/d 垃圾焚烧炉污泥掺混燃烧与 SNCR 脱硝特性的数值模拟[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40 (21): 6964-6973.
- [6] Liu H, Wang Y, Zhao S, et al. Review on the Current Status of the Co-combustion Technology of Organic Solid Waste (OSW) and Coal in China[J]. Energy & Fuels, 2020, 34 (12): 15448-15487.
- [7] 魏砾宏, 张娜, 李润东, et al. 污泥与煤混烧 NO 排放特性研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33 (05): 1396-1400.
- [8] 屈会格. 污泥与煤粉混合物的燃烧特性与污染物生成规律的实验研究[D]: 浙江大学, 2013.
- [9] Spliethoff H, Hein K. Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 54 (1-3): 189-205.
- [10] 吕清刚, 李志伟, 那永洁, et al. CFBC 混烧城市污泥与煤:N₂O 和 NO 的排放[J]. 工程热物理学报, 2004, (01): 163-166.
- [11] Leckner B, Åmand LE, Lücke K, et al. Gaseous emissions from co-combustion of sewage sludge and coal/wood in a fluidized bed[J]. Fuel, 2004, 83 (4): 477-486.
- [12] Hu Z, Ma X, Chen Y, et al. Co-combustion of coal with

- printing and dyeing sludge: Numerical simulation of the process and related NOx emissions[J]. *Fuel*, 2015, 139: 606-613.
- [13] Rabovitser J, Bryan B, Knight R, et al. Development and testing of a novel coal preheating technology for NOx reduction from pulverized coal-fired boilers[J]. *Gas Separation and Purification*, 2003, 1 (2): 4.
- [14] Yao Y, Zhu J-g, Lu Q-g. Experimental study on nitrogen transformation in combustion of pulverized semi-coke preheated in a circulating fluidized bed[J]. *Energy and Fuels*, 2015, 29 (6): 3985-3991.
- [15] 欧阳子区. 无烟煤粉预热及其燃烧和污染物生成特性实验研究[D]: 中国科学院研究生院(工程热物理研究所), 2014.
- [16] Zhang Y, Zhu J, Lyu Q, et al. The ultra-low NOx emission characteristics of pulverized coal combustion after high temperature preheating[J]. *Fuel*, 2020, 277: 118050.
- [17] 刘长春. 煤粉低温预燃脱硝机理研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2015.
- [18] 吕钊敏, 熊小鹤, 于世林, et al. 预热燃烧模式下半焦 NO 排放和燃尽特性实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2020, 48 (05): 543-550.
- [19] 吕钊敏, 秦大川, 谭厚章, et al. 预热燃烧模式下热态焦炭 NO 排放和燃尽特性实验研究[J]. *热力发电*: 1-9.
- [20] 徐通模, 惠世恩. 燃烧学. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [21] Kambara S, Takarada T, Yamamoto Y, et al. Relation between functional forms of coal nitrogen and formation of nitrogen oxide (NOx) precursors during rapid pyrolysis[J]. *Energy and Fuels*, 1993, 7 (6): 1013-1020.
- [22] Laughlin KM, Gavin DG, Reed GP. Coal and char nitrogen chemistry during pressurized fluidized bed combustion[J]. *Fuel*, 1994, 73 (7): 1027-1033.
- [23] Glarborg P, Jensen A, Johnsson JE. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29 (2): 89-113.
- [24] Niksa S, Liu GS. Incorporating detailed reaction mechanisms into simulations of coal-nitrogen conversion in p.f. flames[J]. *Fuel*, 2002, 81 (18): 2371-2385.
- [25] 王居. 油墨污泥热解特性及氮转化途径实验研究[D]: 华中科技大学, 2019.
- [26] Storm C, Rüdiger H, Spliethoff H, et al. Co-Pyrolysis of Coal/Biomass and Coal/Sewage Sludge Mixtures[C], 1998.
- [27] 丘纪华. 煤粉在热分解过程中比表面积和孔隙结构的变化[J]. *燃料化学学报*, 1994, (03): 316-320.
- [28] Förtsch D, Kluger F, Schnell U, et al. A kinetic model for the prediction of no emissions from staged combustion of pulverized coal[J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1998, 27 (2): 3037-3044.
- [29] Cheng MT, Kirsch MJ, Lester TW. Reaction of nitric oxide with bound carbon at flame temperatures[J]. *Combustion & Flame*, 1989, 77 (2): 213-217.
- [30] Liu C, Hui S, Pan S, et al. The influence of air distribution on gas-fired coal preheating method for NO emissions reduction[J]. *Fuel*, 2015, 139: 206-212.
- [31] A Study of the Early History of Soot Formation in Various Hydrocarbon Diffusion Flames[J]. *Combustion Science & Technology*, 1991, 80 (1): 103-119.
- [32] 刘长春, 惠世恩, 马砺, et al. 考虑碳烟还原 NO 反应的煤粉燃烧仿真模型[J]. *燃烧科学与技术*, 2017, 23 (04): 372-377.
- [33] 李艳, 谭厚章, 王学斌, et al. 生物质高温热解气,液,固三相产物及碳烟生成特性[J].
- [34] 么遥. 细粉半焦预热燃烧及 NOx 生成特性实验研究[D]: 中国科学院研究生院(工程热物理研究所), 2016.
- [35] Miller JA, Branch MC, Mclean WJ, et al. The conversion of HCN to NO and N2 in H2-O2-HCN-Ar flames at low pressure[J]. *Symposium on Combustion*, 1985, 20 (1): 673-684.
- [36] Taniguchi M, Kamikawa Y, Okazaki T, et al. A role of hydrocarbon reaction for NOx formation and reduction in fuel-rich pulverized coal combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157 (8): 1456-1466.

作者简介:

吕钊敏(1996-), 男, 山东高密, 博士研究生, 煤粉高效清洁燃烧; 通信作者: 谭厚章, 男, 教授, 博士生导师, 从事固体燃料燃烧污染物控制研究,