

有机废弃物气化焚烧的 NO_x 和 SO₂ 排放试验研究

高宁博¹, 李爱民¹, 李延吉²

1. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024

2. 沈阳航空工业学院, 辽宁 沈阳 110034

[摘要] 在小型气化焚烧试验台上对有机固体废弃物进行气化与焚烧, 研究了气化温度、气化剂种类、气化剂流量以及空气过量系数对 NO_x 和 SO₂ 排放的影响。试验结果表明, 气化产气经过高温焚烧后, NO_x 和 SO₂ 的排放浓度均比较低, NO_x 最高排放浓度为 76.66 μL/L, SO₂ 的排放浓度为 97.87 μL/L, 远低于国家规定的垃圾焚烧排放浓度, 焚烧减污效果明显。

[关键词] 有机固体废弃物; 气化; 焚烧; NO_x; SO₂; 污染物排放

[中图分类号] X701

[文献标识码] A

[文章编号] 1002-3364(2008)08-0021-05

直接焚烧有机固体废弃物是一种比较有效的垃圾处理方法, 具有显著的减容化和资源化效果, 是处理固体废弃物的传统方法之一。但是, 焚烧法处理固体废弃物容易对环境造成二次污染, 而这种二次污染所带来的严重后果却远比垃圾本身给人类带来的危害大得多^[1,2]。气化焚烧两段处理工艺处理有机固体废弃物具有比焚烧技术更显著的无害化、减量化效果和更低的二恶英排放, 是垃圾热化学处理的方向之一。

1 气化焚烧技术

气化技术能够实现有机废物的资源化, 实现有机垃圾向能源方向的转化。气化过程是在气化介质, 如空气、氧气、水蒸气三者或三者的混合物的参与下, 有机固体燃料吸收热量后通过部分氧化将有机原料转化成为载能气体的转化过程。气化反应的产物包括: 一氧化碳、二氧化碳、氢气、甲烷、微量多碳

氢化合物(乙烯、乙烷)、水、氮气(当气化介质为空气时)和其它污染物, 如微小的炭粒子、灰、焦油、含多碳氢的化合物和油类。本文在气化焚烧装置上进行了有机固体废弃物的气化焚烧试验, 结合气化和焚烧各自的优点, 将气化得到的可燃气体引入另一单独的燃烧室进行洁净燃烧, 研究气化—焚烧过程中 SO₂ 和 NO_x 的排放特性。

有机固体废弃物直接送入气化炉进行气化处理, 在这个过程中, 垃圾大致要经历热解、气化和熔融 3 个阶段, 有机固体废弃物中的挥发分在气化炉的热解阶段被部分分解, 剩余的固定碳和灰分进入气化炉的气化阶段; 焦炭在气化过程中与气化剂发生气化反应, 炉体温度迅速升高, 在一定条件下, 有机固体废弃物的热值基本能够满足维持反应所需的温度, 甚至能够使灰渣熔融; 反应中生成的可燃混合气体直接输送到二次焚烧室中进行高温焚烧, 焚烧温度一般维持在 1 000 °C 左右, 这样处理的结果将使气化产气中的可燃、有毒或有害气体组分被燃烧或分

基金项目: 985 工程二期资助项目(1000-872A01)

作者简介: 高宁博(1978-), 男, 陕西礼泉人, 大连理工大学环境与生命学院博士研究生, 研读方向为固体废弃物热化学处理及资源化利用。

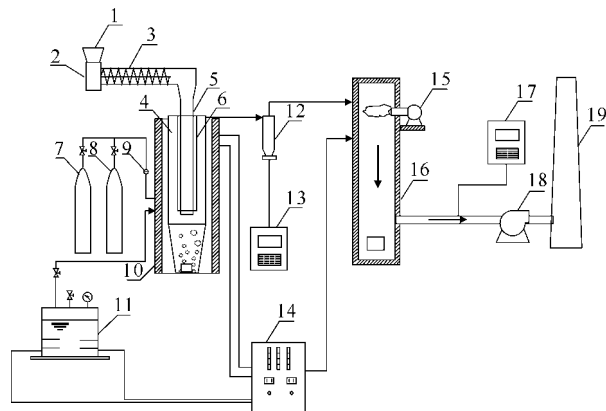
E-mail: nbogao@gmail.com

解,从而使最终尾气达到清洁排放,满足国家垃圾焚烧排放标准要求^[3,4]。

2 试验装置及步骤

试验台(图1)由气化剂发生装置、气化炉、二次焚烧室、检测控制系统构成。气化剂发生装置为气化过程提供流量稳定、成分可控、供应量可调的气化剂。气化炉炉膛由两矩形(195 mm×115 mm×60 mm)碳化硅制品构成,其内衬有5 mm厚的钢板,外围为耐火砖,并以耐火水泥填充,最外部为铁板炉身。二次焚烧室呈矩形结构,外层有高温耐火砖,最外层是普通砖,上部装有功率为6.97 kW的燃烧器(使用0号柴油),气化反应生成的可燃混合气体从上部进入焚烧炉体,通过燃烧器完全燃烧后产生的烟气从下部排出。为了使烟气顺利排出,在烟道末端装有引风机,使系统处于负压状态。试验中所用的气化剂主要是空气和氧气。气化炉和二次焚烧室是主反应炉体,外接温度控制柜。温度由K型热电偶测定。气化剂从气化炉的底部吹入,与气化炉中的碳进行反应,产生的热量可使灰渣熔融,产生的炉渣可从底部的炉门排出。二次焚烧后最终排出的气

体用Teto350XL型烟气分析仪进行在线测量。



1—进料口 2—变速器 3—绞笼 4—陶瓷管 5—进料管
6—反应器 7—氧气瓶 8—氮气瓶 9—流量计 10—加热元件
11—水蒸气发生器 12—集气袋 13—产气分析仪 14—电控箱
15—燃烧器 16—二次焚烧室 17—烟气分析仪 18—引风机
19—尾气排放管

图1 试验装置示意

本文以废木屑、稻壳、内胎和废橡胶作为试验物料。试验物料用SM-2000型粉碎机进行破碎,加工后生物质的粒度尺寸在(1~3)cm³以下,橡胶的破碎采用人工方法剪成不大于2 cm×5 cm方形条状。各种物料的工业及元素分析结果见表1。

表1 有机固体废物工业及元素分析结果

项目	水分	挥发分	灰分	固定碳	%				
					C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}
木屑	12.00	75.05	0.54	12.41	50.40	5.97	42.37	0.15	0.05
稻壳	17.18	38.98	17.38	26.46	46.18	5.96	36.43	4.46	0.42
内胎	1.02	64.92	6.55	27.51	49.10	6.80	5.90	0.10	1.50
橡胶	1.15	67.03	29.74	2.08	53.22	7.09	7.76	0.50	1.34

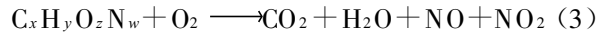
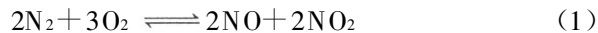
试验时,首先向气化炉内通入一定流量的气化剂,使系统中的其它气体排出,待各项参数稳定后,打开燃烧器,间歇送入待测的固体废物,并记录各项试验数据。试验过程中用集气袋收集气化产气,用气相色谱质谱联用仪进行成分分析;用烟道分析仪对二次焚烧室排放物进行现场测量。

2 试验机理

2.1 氮氧化物的生成过程

在高温条件下,氮氧化物来源于生活垃圾焚烧过程中N₂和O₂的氧化反应。另外,含氮有机物的燃烧也可以生成NO_x。其中NO浓度在氮氧化物中达90%以上,NO₂浓度较低。NO_x的生成过程可用反

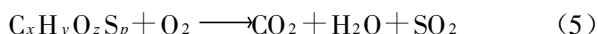
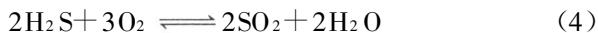
应式(1)~(3)表示。



混合垃圾燃烧时所生成的NO_x有燃料型NO_x和热力型NO_x。燃料型NO_x由燃料中的N转化而来,由于燃料中氮的热分解温度较低,在600℃~800℃就会形成,故它在垃圾焚烧生成的NO_x中占60%~80%。热力型NO_x是空气中的N₂和O₂在高温下直接反应的生成物。在1300℃以下,热力型NO_x含量很少,主要是燃料型NO_x。随着温度的升高、过量空气系数的增大,上述方程均向右移动,烟气中NO_x的浓度呈增加趋势。

2.2 SO₂ 的产生过程

高温焚烧时,有机垃圾中所含硫分经氧化生成硫氧化物。燃料中的硫根据其存在形态分为无机硫和有机硫。有机固体废弃物中,硫主要是以有机硫的结构存在。由于有机硫的组成极为复杂,至今对其认识不够充分。有机物料中大体存在6种含硫官能团:硫化物、硫醇类、硫酸类、噻吩类、硫醚类以及硫蒽类,其中以噻吩类硫结构最为稳定^[5]。以含硫有机物为例,SO_x宏观的产生机理可用式(4)~式(6)表示。



有机硫在氧化性气氛中可直接氧化成SO₂,而在还原性气氛中它们首先分解成H₂S和COS,然后再氧化形成SO₂。在物料加热过程中,侧链硫(-SH)和环硫链(-S-)首先破裂,产生最早的挥发硫。随着温度的升高,氧化反应更为完全,烟气中呈现H₂S浓度减少、SO_x增加的趋势。随着过量空气系数增大,反应式(4)~式(6)向右移动,烟气中呈现H₂S、SO_x浓度减少的趋势。有些无机硫比较稳定,分解温度很高,并不能转变成SO_x,最终与有机质缩聚成高分子硫化物存在于炉渣中^[5~8]。

3 试验结果及分析

3.1 燃烧器空料时NO_x和SO₂的生成

图2是气化炉内不添加任何物料,只单独打开燃烧器时(焚烧室内温度为1000℃)NO_x排放曲线。排气中NO_x最高浓度为62μL/L(标准状态,下同),NO_x主要是燃烧器燃用0号柴油所产生;SO₂未检出。

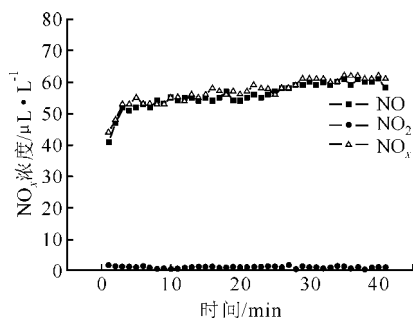


图2 燃烧器空料状态下NO_x的排放量

由于在线测试,NO_x的浓度显示处于烟气分析仪的后部,监测时存在很小的时间滞后,故图2中出现个

别时刻NO稍大于NO_x的现象,其为试验误差所致。

3.2 气化温度对NO_x和SO₂生成的影响

温度是影响NO_x和SO₂排放的关键因素。为了考察温度的影响,在氧气流量为3m³/h时,进行不同温度的试验,测定结果见图3。从图3可见,NO和NO₂排放浓度在两种不同温度下显著不同,温度较高时氮氧化物的浓度值较高,温度降低时氮氧化物的浓度也降低。NO₂在试验开始时段出现了较小的峰值,这是由于反应开始时刻,反应炉的下部为氧气浓相区,氧化反应比较充分,底部燃料既处于氧气氛围中,又能很快达到合适的温度,燃料中的氮即会迅速发生氧化反应;反应炉上部稀相区的物料还未来得及热解,未生成大量的OH、CH等还原基,NO_x没有合适的还原条件,从而导致了NO₂在短时间内生成量较大。从图3可以推测,较高温度有利于NO_x的形成,较低温度则可抑制NO_x的生成。而二氧化硫在两种情况下的反应曲线则非常接近,变化非常微弱,但不能证明温度对SO₂的生成没有影响。温度升高,气化反应更加充分,一些无机硫和含硫链更易被O₂氧化而生成更多的SO₂^[9]。

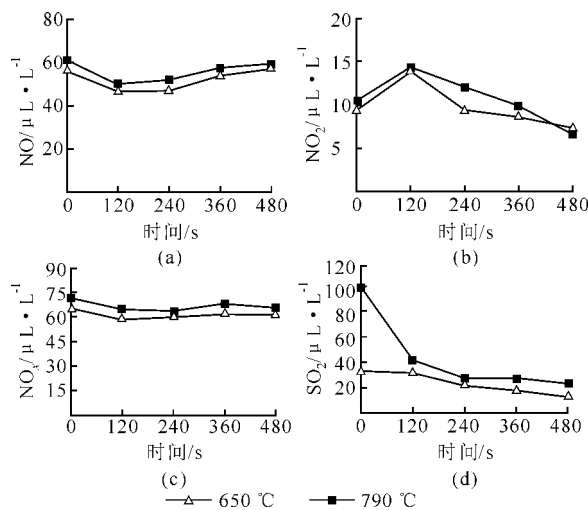


图3 不同气化温度下的试验结果

3.3 气化介质对NO_x和SO₂生成的影响

3.3.1 气化介质不同但流量相同

试验中使用空气和氧气作为气化剂,流量为3m³/h及反应温度为750℃时的试验结果见图4。气化介质为氧气时,产生的NO_x和SO₂的浓度较高。在高浓度氧环境下,有机固体废弃物进行充分燃烧,形成CO₂,部分生成CO,系统温度急剧升高,可达1500℃,

使燃料型氮的形成更加容易, 气化生成可燃气品质下降, 形成低热值燃气, 不利于焚烧段的焚烧。以空气为气化剂时, 由于物料中的硫与氮的不完全氧化, 使气化过程中 NO 、 SO_2 的浓度较低。在相同流量下, 空气中氧气浓度低于纯氧的浓度, 而且含有大量的氮气, 气化焚烧过程中的氧要先与还原性较强的 C 元素发生反应, 在有限量氧气的环境中, 还原反应得以加强, 燃料中的有机氮元素向 N_2 转化, 在这种弱氧化环境下, 原本就很难被氧化的无机硫就更难被氧化。从而导致了气化阶段 N_2 的增加和 S 元素的流失。相应地, 在焚烧室中 NO_x 和 SO_2 的浓度就减少了^[8~10]。

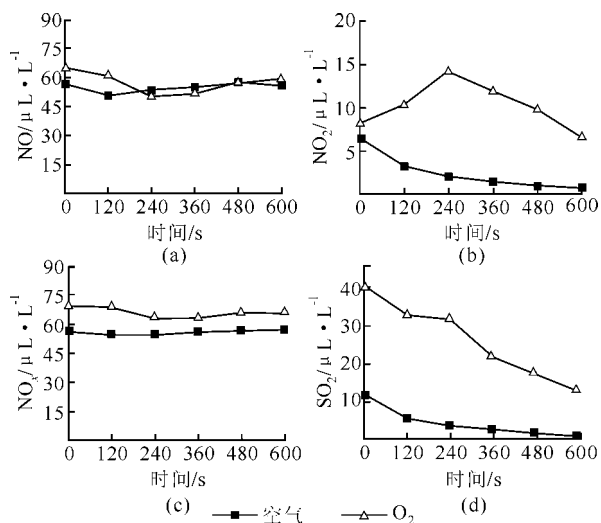


图4 不同气化介质下的试验结果

3.3.2 气化介质相同但流量不同

试验选择氧气流量依次为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 $3 \text{ m}^3/\text{h}$ 和 $6 \text{ m}^3/\text{h}$, 反应温度为 $750 \text{ }^\circ\text{C}$, 结果见图5。从图5可以看出, NO_x 随着 O_2 输入量的增大而增大。因为在较低氧条件下, 中间产物 HCN 、 NH_i 等更容易向 N_2 转化, 而氧浓度增大后, 它们又易转化成 NO_x 。在氧气流量增大过程中, NO 有明显的增大趋势; NO_2 随流量的增大, 呈现出下降的趋势。根据泽尔多维奇反应机理, NO_2 是 NO 经进一步氧化而形成的, 但 NO_2 在高温条件下不稳定, 有一部分又还原成 NO , 其含量始终比较低。在低氧浓度条件下 SO_2 浓度变化不大, 而在较高的氧浓度下, 其浓度显著增大。由于在低氧条件下, 有些无机硫元素相对较为稳定, 而当氧浓度增大时, 其变得更易与氧反应生成 SO_2 。

3.4 空气过量系数对 NO_x 和 SO_2 生成的影响

以空气为气化剂, 反应温度为 $750 \text{ }^\circ\text{C}$, 通过改变焚

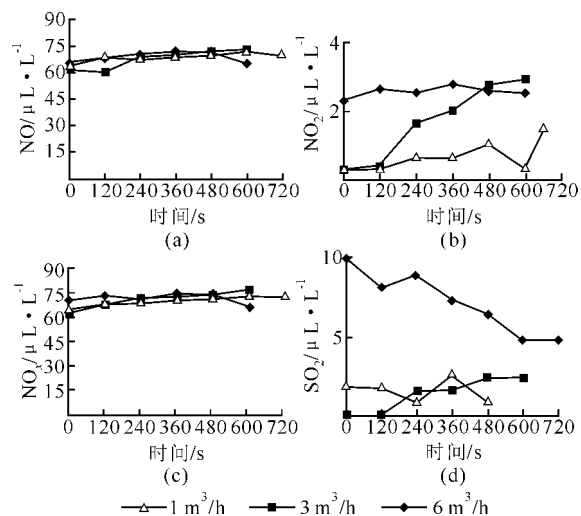


图5 不同 O_2 流量下的试验结果

烧室内燃烧器的风量大小, 使空气过量系数从 1.2 增大到 1.6, 试验结果见图6。空气过量系数与炉内反应温度密切相关, 在一定程度上, 较高的空气过量系数对应着较高的气化温度。一方面, 在高空气过量系数下, 炉体反应温度升高, 反应速率加快, 气化产气质量提高; 另一方面, 较高的空气过量系数造成了氧化反应的增加, 在高温下, 就容易生成更多的 NO_x 和 SO_2 。所以, 合理的空气过量系数对气化焚烧过程非常重要。

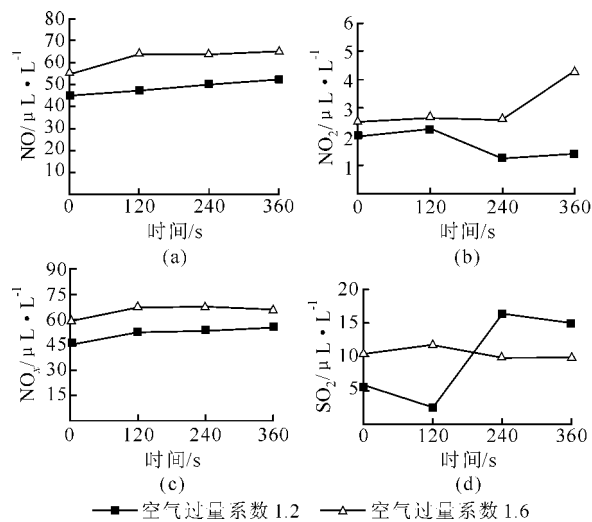


图6 不同空气过量系数下的试验结果

由图6可明显看出, 当空气过量系数增大到 1.6 时, NO_x 的平均生成量是空气过量系数为 1.2 时的 1.25 倍, 但总体 NO_x 的生成量依然不大, 最大为 $65.81 \mu\text{L}/\text{L}$ 。这是因为适度过量的空气会提供更多的 O_2 , 而燃烧器的温度较高, 为氮元素的氧化提供了很好的条件。由于焚烧室内温度较高, 空气在通过燃烧器进

入焚烧室的过程中得到了良好的预热^[11~13]。来自气化炉的可燃气体首先与氧气发生反应,只有当氧气有剩余时才进行氧原子和氮原子的反应,生成 NO_x 。故适量调整燃烧器的给风量可使气化产气的焚烧更加充分。

4 结 论

(1) 在温度较高的情况下, NO 的生成速率有明显增大,而 SO_2 的产生量随温度变化不大。

(2) 不同试验工况对 NO_x 和 SO_2 的生成有很大影响。气化温度、气化剂种类、气化剂流量、空气过量系数等因素对控制 NO_x 和 SO_2 的生成有重要影响。

(3) 有机固体废弃物经焚烧排出的气体中 NO_x 的最高排放浓度为 $76.66 \mu\text{L/L}$, SO_2 的最高排放浓度为 $97.87 \mu\text{L/L}$,均远低于国家污染物排放标准。由此可见,燃烧器焚烧减污效果明显。

[参 考 文 献]

- [1] Larry L Anderson, David A Tillman. 废物与燃料[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1984.
- [2] 李军, 李媛, H G Hohnecker. 流化床焚烧炉污泥焚烧工艺特性研究[J]. 环境工程, 2004, 22(3): 76—79.
- [3] 李爱民, 高宁博, 李润东, 等. NO_x 和 SO_2 在污泥气化焚烧处理中的排放特性[J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10(4): 289—294.
- [4] Martin A Elliott. 煤利用化学[M], 北京: 化学工业出版社, 1991: 13—20.
- [5] Kojima T, Assavadakorn P, Furusawa T. Measurement

and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidized bed[J]. Fuel Processing Technology, 1993, 36: 201—207.

- [6] Fu Jun Tian, Hongwei Wu, Jiang long yu, et al. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VIII. Effects of pressure on the formation of NH_3 and HCN during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal in steam[J]. Fuel, 2005, 84(16): 2102—2108.
- [7] 岑可法, 姚强, 骆仲决, 等. 燃烧理论与污染控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [8] 李忠林, 梁焯琼, 蔡明招, 等. 城市模化垃圾焚烧烟气中二氧化硫的生成特性[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(3): 37—39.
- [9] 朱彤, 饶文涛, 刘敏飞, 等. 低 NO_x 高温空气燃烧技术[J]. 热能动力工程, 2001, 16: 328—321.
- [10] J L Ontiveros, T L Clapp, D S Kosson. Physical Properties and Chemical Species Distributions Within Municipal Waste Combuster Ashes[J]. Environment Progress, 1989, 8: 200—206.
- [11] X Li, J R Grace, A P Watkinson, et al. Equilibrium Modeling of Gasification: A Free Energy Minimization Approach and Its Application to A Circulating Fluidized Bed Coal Gasifier[J]. Fuel, 2001, 80: 195—207.
- [12] C C Lee, L Huffmann G. Incineration of solid waste[J]. Environmental Progress, 1989, 8: 144—150.
- [13] Charls A Wentz, Terry R Galloway. Public Impact on Technical Research: The Dissimilar Fates of Two Waste Gasification Projects[J]. Environment Progress, 1989, 8: 186—189.

TEST STUDY ON EMISSION OF NO_x AND SO_2 FROM GASIFIED INCINERATION OF ORGANIC SOLID WASTES

GAO Ning-bo¹, LI Ai-min¹, LI Yan-ji²

1. Dalian University of Science and Engineering, Dalian 116024, Liaoning Province, PRC

2. Shenyang Institute of Aeronautical Industry, Shenyang 110034, Liaoning Province, PRC

Abstract: The gasification and incineration of organic solid wastes have been carried out on a small gasification and incineration test stand, the influence of gasification temperature, kind of gasification agent, flow rate of gasification agent, and excess air coefficient upon emission of NO_x and SO_2 being studied. Results of test show that the emission concentration of NO_x and SO_2 is comparatively low after high-temperature incineration of produced gas from gasification, the maximum emission concentration of NO_x and SO_2 being $76.66 \mu\text{L/L}$ and $97.87 \mu\text{L/L}$ respectively, far below the emission concentration from waste incineration specified in National Standard, having remarkable effectiveness of pollutant-reducing through incineration.

Key words: organic solid waste; gasification; incineration; NO_x ; SO_2 ; pollutant emission