

半焦在流化床燃烧中 Cl 元素影响 CO 氧化的试验

张静伟^{1,2}, 刘典福^{1,2}, 王 阳^{1,2}, 李要建^{1,2}, 魏小林¹, 盛宏至¹

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 在非均匀布风的流化床燃烧系统中进行了半焦中添加 PVC/NaCl 的混烧试验, 研究了 Cl 元素对燃烧中 CO 氧化的影响以及混烧时 SO_x 等污染物的生成规律. 试验结果表明, 半焦与 PVC/NaCl 混烧在技术上可行, 添加 Cl 元素抑制 CO 氧化, 加入 PVC 增加 SO₂ 排放, 而加入 NaCl 则减少 SO₂ 排放.

关键词: 流化床; 卤族元素; 混烧; CO 氧化; SO_x 生成

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8740(2007)04-0314-06

Effect of Chlorine on CO Oxidation During Semicoke Combustion in a Fluidized Bed

ZHANG Jing-wei^{1,2}, LIU Dian-fu^{1,2}, WANG Yang^{1,2}, LI Yao-jian^{1,2}, WEI Xiao-lin¹, SHENG Hong-zhi¹

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The co-combustion of semi-coke and PVC (polyvinyl chloride)/NaCl was studied experimentally in an internally circulating fluidized bed (ICFB) combustor, which was used to study the effect of chlorine on the oxidation of CO and the formation of SO_x. The results show that the co-combustion of semi-coke with PVC/NaCl is feasible; the addition of chlorine can restrain the oxidation of CO; the addition of PVC can increase the concentration of SO₂, while the addition of NaCl decreases the concentration of SO₂ in flue gas.

Keywords: fluidized bed; halogen; co-combustion; CO oxidation; SO_x formation

我国能源结构以煤为主, 直接燃烧的利用方式导致效率低下且环境污染严重, 急需大力发展洁净煤技术(CCT). 但现存煤的气化技术具有挥发分易气化, 固定碳(半焦)难气化, 需高温、高压和长停留时间, 浪费能源, 投资大, 成本高等缺点, 所以我国正在开发煤的部分气化技术, 先通过热解释放煤中的挥发分, 然后将残余的半焦燃烧掉. 在煤的部分气化燃烧集成优化中, 半焦的燃烧利用成为一个重要的课题.

固体燃料中常含有 F、Cl、Br、I 等卤族元素(简称卤素). 比如在某些煤和生物质中, 氯和溴含量超过 1%^[1-2], 氟含量也超过 0.7%^[3]. 大多数废弃物中也含

有卤素, 甚至在天然气、石油中也可能存在含量较低的氯元素^[4]. 燃料中的卤族元素在燃烧或气化中释放出的酸性气体 HX (X 代表 F、Cl、Br、I 等卤素), 会阻碍 CO 的氧化, 可能会增加尾气中的 CO 排放值, 也会影响 NO 和 SO₂ 的生成与排放.

研究表明, 卤素对于碳氢燃料具有阻燃作用. 在燃烧造成的高温环境中, HX 类气体可以促进自由基 O、OH 等的复合, 从而减少火焰中自由基的数量, 进而阻碍 CO 的氧化^[4-8].

由于煤中所含卤族元素较少, 高氯和高氟煤仅出现在局部地区, 因此卤素对于燃烧的影响未引起足够

收稿日期: 2006-05-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50376068).

作者简介: 张静伟(1980—), 男, 硕士研究生.

通讯作者: 刘典福, dianfuliu@sohu.com.

的重视。目前,由于利用高卤煤、废弃物和生物质作为燃料受到越来越多的关注^[5],因此,研究卤素对于燃烧和污染物排放的影响变得十分重要。

笔者基于上述背景,设想将废弃物与半焦混合燃烧,由于废弃物中挥发分含量多,可以弥补半焦挥发分含量少不易燃烧的缺点。进行了半焦与 PVC(聚氯乙烯)以及半焦与 NaCl 的流化床混烧试验,研究了 Cl 元素对于半焦燃烧特性和污染物排放的影响。

1 试验方法

试验采用非均匀布风内旋流流化床热态试验台^[6]。图 1 为试验台结构示意图,主要分为自由空间和浓相床区两部分。浓相床区横截面和底部倾斜布风板尺寸相同,均为 500 mm × 240 mm,浓相床区高度 1.0 m;布风板之下的风室被分割为大小相等的两部分,一次风根据风量的大小分为高速风和低速风进入不同的风室;在不同速度的气流作用下,流化床内的床料颗粒形成大尺度的内旋流;高速风上方的颗粒剧烈运动,为流动区,低速风上方的颗粒缓慢下降,为移动区;浓相床区内的床料颗粒是粒径为 0.5 ~ 1 mm 的石英砂;流化床布风装置为风帽式,风帽开孔率平均为 0.6%。试验装置从浓相区向上开始渐扩进入自由空间,自由空

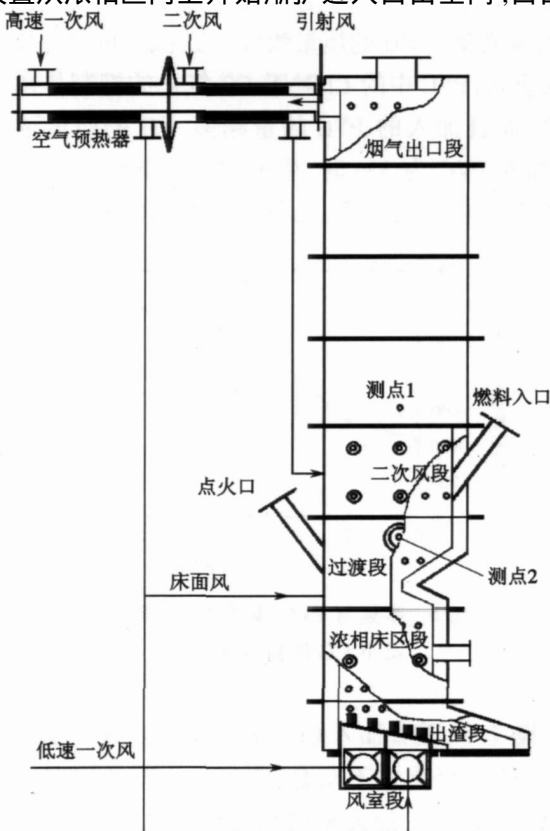


图 1 非均匀布风内旋流流化床结构示意图

间截面尺寸为 800 mm × 280 mm,高度为 3.5 m,在稀相区底部为二次风入口。

试验中,流动区流化速度为 $6.0u_{mf}$ (u_{mf} 为床料的初始流化速度, m/s),移动区流化速度为 $2.0u_{mf}$ 。浓相床区的温度约为 850 ~ 900 °C,自由空间的气体温度为 650 ~ 800 °C。燃料特性分析见表 1。在半焦与 PVC 和聚丙烯的混烧试验中, PVC 和聚丙烯所占的百分比为发热量百分比,两者发热量的总和占总燃料发热量的 10%。燃料的实际加料速率为 5 kg/h。半焦的低位热值为 25.03 MJ/kg,聚丙烯的低位热值为 43.4 MJ/kg, PVC 的低位热值为 19.2 MJ/kg。

试验中,加入的 NaCl 为普通的颗粒状粗盐,经测定其 NaCl 纯度为 79.54%。采用 MADUR GA-40 烟气分析仪和 Land 烟气分析仪测量烟气成分。Land 烟气分析仪测量精度: O₂ 为 1%,其他气体为 4%。

试验中取两个测量点。测量点 2 距离流化床底部 1.25 m,测量点 1 距离流化床底部 2.19 m。

表 1 燃料特性

燃料	工业分析/ %			元素分析/ %						$Q_{net,ar}/$ (MJ kg ⁻¹)
	V_{ar}	M_{ar}	A_{ar}	$w_{C,ar}$	$w_{H,ar}$	$w_{O,ar}$	$w_{N,ar}$	$w_{S,ar}$	$w_{Cl,ar}$	
半焦	1.73	11.0	12.34	74.43	0.32	0.71	0.66	0.54	0.06	25.03
PVC				38.72	4.85		0	0.17	56.20	19.20
聚丙烯				86.42	12.28		0.72	0.17		43.40

2 试验结果

2.1 半焦与 PVC、聚丙烯混烧试验

2.1.1 布风板上方温度

图 2 所示为布风板上方温度随时间的变化曲线。在半焦与 PVC 和聚丙烯的混烧试验中,将温度控制在 850 ~ 1 000 °C,各工况较为稳定;对于纯半焦的燃烧,布风板上方温度多集中在 850 ~ 950 °C 的范围;由于 PVC 和聚丙烯的挥发分较大,燃烧比较迅速,使得混烧的温度范围提高到 850 ~ 1 000 °C。

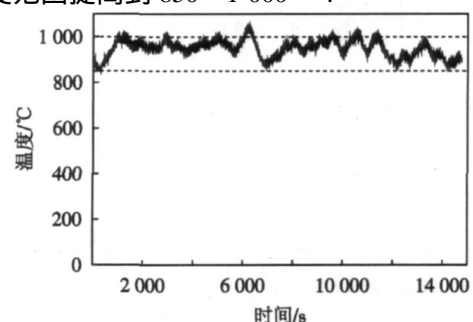


图 2 半焦与 PVC、聚丙烯混烧布风板上方温度分布

2.1.2 CO、CO₂和 SO₂的质量浓度随时间的变化

图3~图5为半焦与PVC和聚丙烯混烧时3种气体的质量浓度(见图1中自由空间,测点1)随时间变化的曲线图。

图3为CO的质量浓度。由图3可见,当加入PVC为0(即没有Cl元素加入)而聚丙烯占10%时,CO的质量浓度最低;但加入2.5%PVC后,CO的质量浓度显著升高,证明PVC中的Cl元素释放出来生成的HCl明显抑制了CO的氧化。当加入的PVC含量增加5%时,生成的CO质量浓度大幅增加,表明大大抑制了CO的氧化。

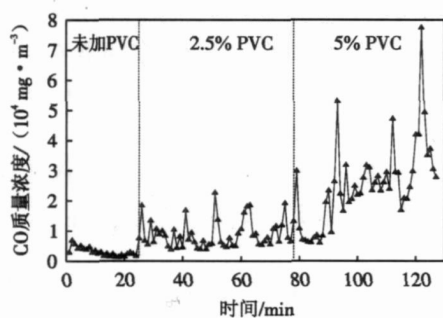


图3 半焦与PVC、聚丙烯混烧CO质量浓度

图4为半焦与PVC、聚丙烯混烧时CO₂的质量浓度。由图可见,混烧时CO₂质量浓度较为稳定,随着加入PVC含量的增加,CO的氧化被抑制,生成的CO₂质量浓度略有下降,但并不明显。图中出现的两个较高值,可能是由于试验过程中人工加料的不均匀或者燃料与PVC和聚丙烯混合不均匀所致,对试验结果在较长时间段内的变化趋势影响并不是很大。

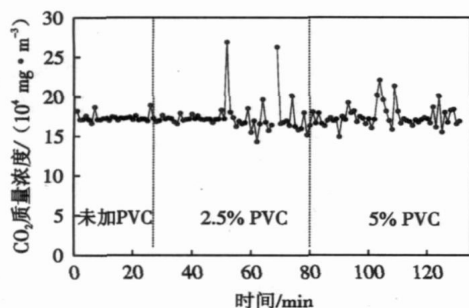


图4 半焦与PVC、聚丙烯混烧时CO₂质量浓度

图5为半焦与PVC聚丙烯混烧时SO₂的质量浓度。由图可见,SO₂质量浓度曲线一直保持上升趋势。随着PVC含量的增加,生成的SO₂质量浓度越来越大,这可能是由于所加塑料在燃烧中促进了半焦中硫的释放,而Cl元素与S元素也可能存在相互作用和影响,

另外在PVC中也含有少量硫分,约为0.17%。

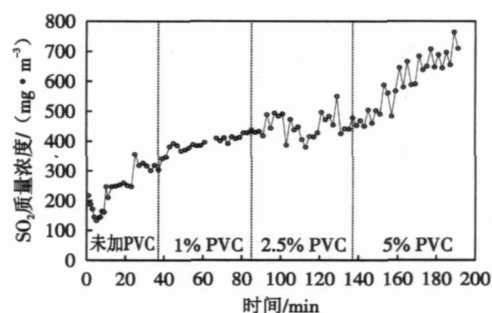


图5 半焦与PVC、聚丙烯混烧时SO₂质量浓度

2.1.3 CO、CO₂和 SO₂的质量浓度在各工况下的比较

图6~图8为各种工况下3种气体的质量浓度(自由空间,测点1)。图中曲线为一次完整试验的结果,其他测点是重复试验的结果。

图6中,随着加入的PVC含量的增加,亦即随着加入的Cl元素的增加,CO质量浓度明显上升,其氧化受到抑制。加入的PVC为2.5%的时候,生成的CO质量浓度为加入PVC为1%时生成的CO质量浓度的2倍,但PVC为5%时与PVC含量2.5%时相比,增加幅度不大,可能是由于PVC的含量增加到一定量时,烟气中的HCl浓度也达到较高的水平,其对于燃烧的影响趋于降低。试验中,在靠近半焦燃烧密相反应区的测点2,也测量了CO的质量浓度(见表2)。可见在接近密相反应处,PVC中的Cl对于CO氧化的抑制作用尤其显著。而且加入的PVC的量越多,CO的质量浓度越大,加入PVC为5%时,生成的CO质量浓度是加入2.5%PVC的大约3倍,是不加PVC时的8倍多。

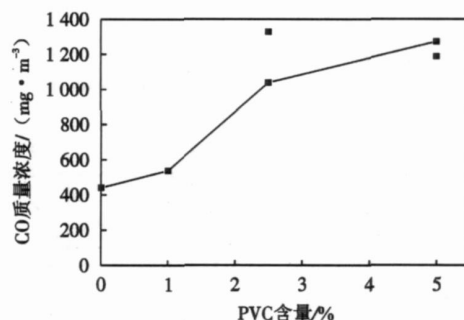


图6 半焦与PVC、聚丙烯混烧时各工况下CO质量浓度

图7中,随着加入Cl元素的增加,CO₂的质量浓度略有下降,变化并不明显;而SO₂的质量浓度明显增加,如图8所示,加入5%PVC时,生成的SO₂质量浓度是不加PVC时质量浓度的2倍多。

表2 测点2处所测CO的生成浓度

PVC的含量/%	0	2.5	5
CO的质量浓度/(mg·m ⁻³)	3 054	8 780	24 996

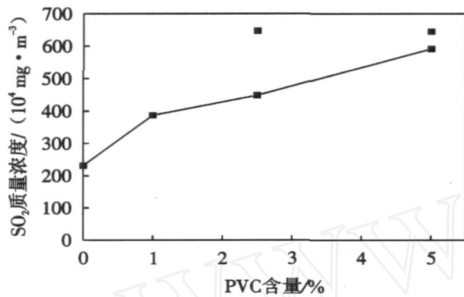


图7 半焦与PVC、聚丙烯混烧时各工况下SO₂的质量浓度

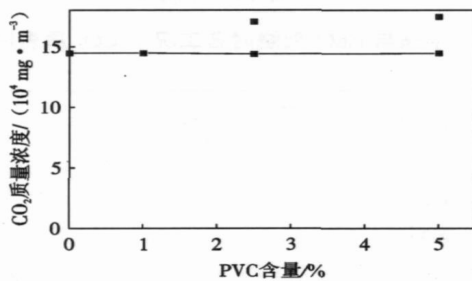


图8 半焦与PVC、聚丙烯混烧时各工况下的CO₂质量浓度

2.2 半焦与NaCl混烧试验

2.2.1 布风板上方温度

如图9,在半焦与粗盐的混烧试验中,布风板上方温度稳定在850~950,随着加入的NaCl含量的增加,温度逐渐稳定在950~1000.这是由于NaCl的加入抑制了半焦的燃烧,但是到了后期,即过了阻燃的滞后期后,半焦的燃烧发热量逐渐积累,导致温度上

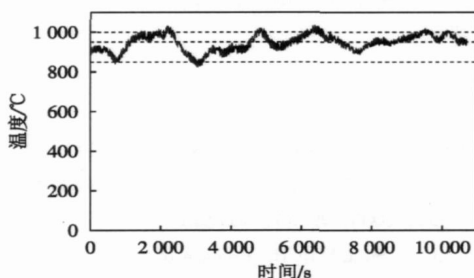


图9 半焦与NaCl混烧试验布风板上方温度

升.从温度分布可见,半焦与NaCl混烧各个工况燃烧相对稳定.

2.2.2 CO、CO₂和SO₂的生成浓度随时间的变化

图10~图12为半焦与NaCl混烧时3种气体的质量浓度随时间变化曲线(测点1).

图10中,CO的质量浓度在没有加入NaCl的时候为5000 mg/m³左右,而当加入2.5%的NaCl时,CO生成浓度增加了7倍多,可见加入的NaCl明显抑制了CO的氧化,但加入5%NaCl时的CO生成浓度与加入2.5%NaCl时相比,增加幅度并不明显,可能是由于这时烟气中的HCl浓度已达到较高的水平,其对于燃烧的影响趋于降低.

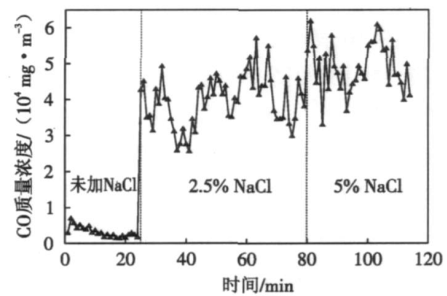


图10 半焦与NaCl混烧时CO质量浓度

图11中,随着加入的NaCl质量分数的增加,由于CO的氧化受到抑制,导致生成的CO₂质量浓度略有下降,与图10相呼应.

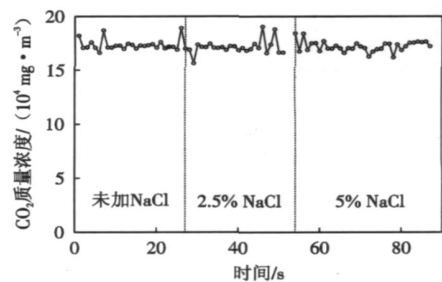
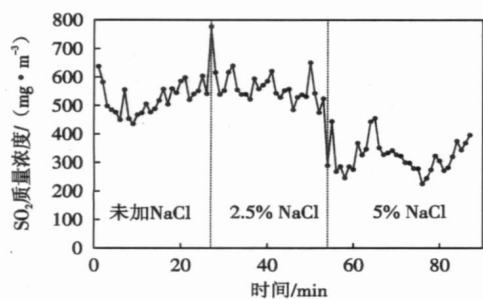


图11 半焦与NaCl混烧时CO₂质量浓度

图12中,总的说来,加入的NaCl降低了SO₂的质量浓度,尤其是当加入的NaCl质量分数为5%的时候,SO₂的质量浓度明显降低,比不加NaCl时减少了将近1/2,这可能是由于部分固体或液体的NaCl与SO₂通过反应式(1)生成了固体或液体的Na₂SO₄,从而减少了SO₂的生成浓度.



图 12 半焦与 NaCl 混烧时 SO₂ 质量浓度

2.2.3 CO、CO₂ 和 SO₂ 的生成浓度在各种工况下的比较

图 13~图 16 表示 3 种气体的质量浓度在各种工况下的比较. 图 13 和图 14 分别是在测点 2 和测点 1 测量的 CO 在各工况下的质量浓度. 由试验结果可见, 加入的 NaCl 显著抑制了 CO 的氧化, 使得 CO 的排放浓度成倍增加. 加入 5% NaCl 时, 测点 2 测得的 CO 质量浓度是不加 NaCl 时的 10 倍多, 而测点 1 测得的为不加 NaCl 时的 6 倍左右. 可见, 在半焦燃烧的密相反应区附近, 加入的 NaCl 释放出来的 HCl 气体对 CO 的氧化抑制作用尤其明显.

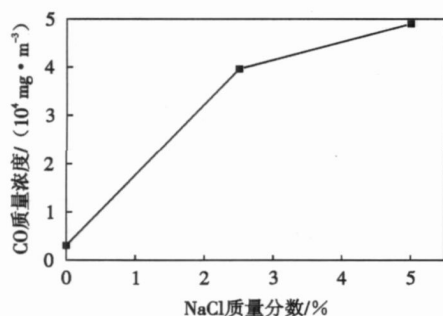


图 13 半焦与 NaCl 混烧时各工况下 CO 质量浓度 (测点 2)

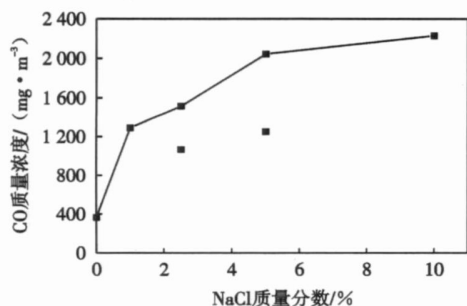
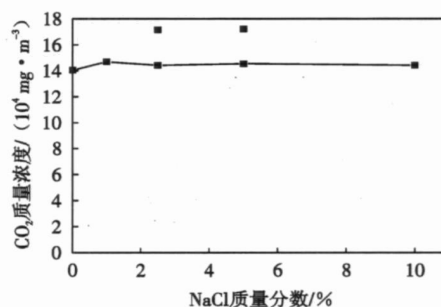
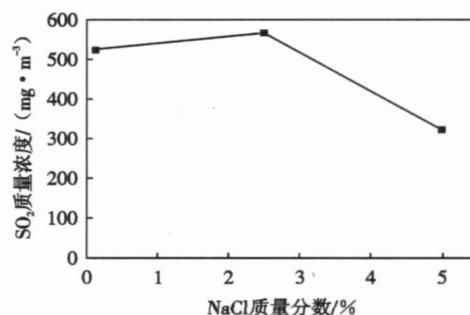


图 14 半焦与 NaCl 混烧时各工况下 CO 质量浓度 (测点 1)

图 15、图 16 分别为半焦与 NaCl 混烧时不同工况下 CO₂ 和 SO₂ 质量浓度的比较 (测点 1). 随着 NaCl 加入量的增加, CO₂ 的生成浓度略有下降, 这正是由于 HCl 对于 CO 氧化的抑制作用所致. 而与半焦、PVC 和聚丙烯混烧试验不同的是, SO₂ 质量浓度在加入少量的 NaCl 时会有暂时的上升, 但是随着加入 NaCl 的增多, 最终质量浓度呈下降趋势. 加入的 NaCl 为 5% 时, 生成的 SO₂ 质量浓度几乎比不加 NaCl 时下降了将近 1/2.

图 15 半焦与 NaCl 混烧时各工况下 CO₂ 质量浓度图 16 半焦与 NaCl 混烧时各工况下 SO₂ 质量浓度

3 结 论

(1) 在非均匀布风内循环流化床系统进行了半焦与 PVC、聚丙烯混烧和半焦与 NaCl 混烧的试验, 试验工况稳定, 可重复性较好.

(2) 燃料中的 Cl 元素影响了半焦的燃烧过程. 加入 PVC 抑制了 CO 的氧化, 增加了 SO₂ 的排放; 加入 NaCl 也同样抑制了 CO 的氧化, 但却一定程度上减少了 SO₂ 的排放.

参考文献:

- [1] Vassilev S V, Eskenazy G M, Vassileva C G. Contents and modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal [J]. *Fuel*, 2000, 79(8): 903-921.
- [2] Björkman E, Strömberg B. Release of chlorine from biomass at pyrolysis and gasification conditions [J]. *Energy and Fuels*,

- 1997, 11(5): 1026-1032.
- [3] 陈鹏. 中国煤炭性质、分类和利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Chen Peng. *The Property, Classification and Utilization of Chinese Coal*[M]. Beijing: Chemical Industry Publisher, 2002 (in Chinese).
- [4] Roesler J F, Yetter R A, Dryer FL. Kinetic Interactions of CO, NO_x, and HCl emissions in postcombustion gases [J]. *Combustion and Flame*, 1995, 100(3): 495-504.
- [5] Sorum L, Skreiberg O, Garborg P, et al. Formation of NO from combustion of volatiles from municipal solid wastes [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 124 (1/2): 195-212.
- [6] 魏小林, 盛宏至, 刘典福, 等. 流化床中 RDF 焚烧时 CO、SO₂和 HCl 的生成[J]. 环境科学学报, 2005, 25 (1): 34-38.
Wei Xiaolin, Sheng Hongzhi, Liu Dianfu, et al. Formation of CO, SO₂ and HCl during RDF incineration in a fluidized bed [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25 (1): 34-38 (in Chinese).
- [7] Chang W D, Karra S B, Senken S M. A computational study of chlorine inhibition of CO flames [J]. *Combustion and Flame*, 1987, 69(1): 113-122.
- [8] Mueller C, Kilpinen P, Hupa M. Influence of HCl on the homogeneous reactions of CO and NO in postcombustion conditions: A kinetic modeling study [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 113(4): 579-588.

新书介绍

《燃气燃烧与瓦斯爆炸 (Combustion, Flames and Explosions of Gases, Third Edition)》(Lewis B 和 von Elbe G 合著, 王方译, 第3版)是一本燃烧理论著作, 已于2007年1月出版. Lewis B 博士是国际燃烧学会的创立者, 《燃气燃烧与瓦斯爆炸》是他一生中与 von Elbe G 合作写成的最重要的著作. 该书的最早版本曾于1938年出版(有1948年的俄译本), 它是最早系统地论述燃烧现象的专著. 这本创造性的著作奠定了论述燃烧现象的学术体系. 经过近70年的时间考验, 它在国际上被评价为权威性的燃烧理论经典著作.

全书内容分四篇14章论述. 气体燃料和氧化剂之间的化学反应动力学篇中讨论理论基础和氢、一氧化碳、烃分别与氧的反应; 火焰传播篇中论述层流和湍流燃烧波、可燃气体的卷吸和燃烧、气体中的爆震波、火焰电离和电场效应与发射光谱及其测量技术; 已燃气体状态篇中涉及已燃气体温度、压力和体积诸热力学函数及其测量; 工程技术燃烧过程篇中阐明工业生产过程中的燃烧及内燃机燃烧问题. 附录列出热化学计数用数据、反应速率系数、可燃极限和火焰温度等有关实用数据和图表.

本书为化学家、物理学家和工程技术人员提供了解燃烧现象的科学基础知识, 可供燃气、动力、国防、航空、环保、安全和消防等领域的科研人员和工程技术人员参考, 也可供相关专业的大专院校师生教学和科研参考.

本中译本的出版得到美国燃气工艺研究院李行恕院长的支持, 支持本书出版的还有中国科学院和工程院两院院士、原天津大学校长史绍熙教授, 中国科学院力学所吴承康院士, 中国工程院院士、清华大学热能工程系徐旭常教授, 曾担任国际燃烧学会中国分组主席、西北工业大学王宏基教授等.

期望本中译本能更广泛地指导我国有关工程建设, 用于设计新型燃烧设备, 提高燃烧设备的效率和减轻环境污染, 以及在消防与安全防爆方面起指导作用.

本书每本邮购价100元, 读者可向(100084)北京清华大学热能工程系王方购买. 另备有《火焰学》, 该书阐述燃烧基本原理, 每本邮购价40元.