

试验研究

污泥和煤混烧过程中 NO 排放规律研究

胡益¹, 李培生²

(1. 慈溪市公用事业管理中心, 浙江慈溪 315300;

2. 武汉大学动力与机械学院, 湖北武汉 430072)

摘要: 本文利用单角炉研究了一种污泥和三种煤混烧时 NO 的排放规律。研究表明, 神府烟煤和四川贫煤的 NO 质量浓度分布曲线呈双峰结构, 印尼褐煤 NO 析出有前移趋势。含氮量和挥发分含量是影响 NO 生成的两个重要因素。三种煤与污泥混烧后 NO 排放规律与各自原煤的相近, 主要体现出煤的特征。随污泥质量分数的增加, 污泥和神府烟煤的混合物 NO 生成量呈现先上升后下降的趋势, 而污泥和印尼褐煤的混合物最 NO 浓度反而逐渐下降。对于高挥发分和高含氮量的煤种, 混烧污泥后有利于减少 NO 的排放。

关键词: 污泥; 煤; 混烧; NO

中图分类号: X70

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)02-0022-04

污泥和煤的混烧由于具备许多其他污泥处置技术所不具有的优点而越来越受到人们的关注^[1,2]。有文献^[3]研究认为, 污泥燃烧过程中氮氧化物的生成排放机理很可能与煤类似。但与煤相比, 污泥具有高含氮量、高水分、高挥发分、高灰分、低固定碳等特点, 其氮氧化物的生成排放机理可能与煤有所区别^[4]。随着人们对环保的重视, 污泥和煤燃烧过程中 NO 的生成排放规律越来越受重视, 许多研究者对此进行了一系列的研究。

Friebel 等^[5]根据热解过程中氮分配的平衡关系, 综合各种反应因素后认为, 煤热解时氮会以不同的化合物形态进入焦油、焦和气相。大约 30%~50% 的氮留在焦中, 10%~20% 释放到气相, 10%~15% 以凝聚相存在于焦油中, 另有 1%~2% 作为 NO 或 N₂O, 仅有少量以氮气存在。Wirsumd 等^[6]在 800℃ 下对污泥进行热解, 发现污泥中 56%~76% 的氮释放到了挥发分中, Rumphorst 等^[7]的实验甚至表明这一比例高达 90%。同时, 由于污泥的灰分含量高, 而灰中含有大量的 Fe₂O₃ 和 CaO, 会对 NO_x 和 N₂O 的减少或增加有较大影响。而污泥的低固定碳含量则说明, 污泥焦对 NO_x 和 N₂O 减少或增加的影响没有煤明显。Shimizu 等^[4,8]采用煤-污泥-煤的燃料投用方式, 研究了干污泥和煤在鼓

泡流化床及循环流化床混烧过程中 NO_x 和 N₂O 的排放特性, 发现改用污泥后, NO_x 的排放量随时间的延长而增加, N₂O 排放量随时间变化不明显, 在将污泥改回煤后, 发现 NO_x 的排放量要比投用污泥前增加了很多, 这可能与污泥灰的催化作用有关。

由上述可知, 这些研究大多集中于污泥或煤单一组分燃烧过程中 NO 的排放规律, 对污泥和煤混烧时 NO 的排放规律涉及较少。考虑到污泥中氮含量及形态和煤存在较大差异, 污泥的燃料特性也与煤有所不同, 因此有必要对污泥和煤混烧时的 NO 排放作进一步的研究。

1 实验

1.1 实验样品与工况

实验原料为一种污泥和三种煤。污泥(SS)来自武汉市二郎庙污水处理厂, 三种煤分别为印尼褐煤(YN)、神府烟煤(SF)、四川贫煤(SC)。煤和污泥样品经干燥后由钢球磨煤机研磨, 筛分至细度 120 目, 放入试样袋中备用。然后将三种煤粉和污泥颗粒按一定比例充分混合后得到污泥质量分数 α 分别为 0, 5%, 10%, 15% 和 20% 的 3 组共 15 个样品。污泥和煤的工业分析和元素分析见表 1。本次混烧实验分为十五个工况, 每个工况时间为半小时。各个工况详见表 2。

收稿日期: 2012-12-12

第一作者简介: 胡益(1982-), 男, 浙江慈溪, 工学博士, 工程师, 现工作于慈溪市公用事业管理中心。

表 1 污泥和煤的工业分析与元素分析 单位:%

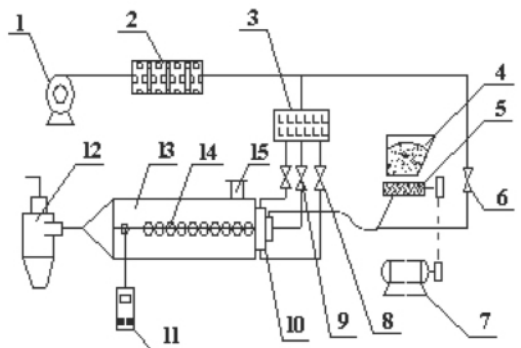
样品	工业分析				元素分析				
	V _{DAF}	M _{AD}	A _D	FC _{DAF}	C _{AD}	H _{AD}	O	N _{AD}	S _{AD}
污泥(SS)	74.47	5.80	54.56	25.53	24.01	1.734	4.541	2.30	0.98
烟煤(SF)	35.44	3.79	2.71	64.56	74.57	4.84	11.87	2.02	0.30
褐煤(YN)	44.77	3.36	31.89	55.23	47.50	2.51	12.11	2.96	0.74
贫煤(SC)	14.80	0.49	23.63	85.20	65.91	3.24	0.20	1.97	4.68

表 2 污泥和煤混烧工况 单位:%

序号	SS	SF	YN	SC
1	0	100	/	/
2	5	95	/	/
3	10	90	/	/
4	15	85	/	/
5	20	80	/	/
6	0	/	100	/
7	5	/	95	/
8	10	/	90	/
9	15	/	85	/
10	20	/	80	/
11	0	/	/	100
12	5	/	/	95
13	10	/	/	90
14	15	/	/	85
15	20	/	/	80

1.2 热态实验系统

热态实验系统如图 1 所示, 实验系统主要由送风系统、给粉系统、旋流燃烧器、卧式单角炉以及烟气净化处理系统组成。实验中采用取样管通过炉膛侧墙壁面测量孔对炉膛内沿程烟气组分进行取样和测量。取样管测点位置位于炉膛中心水平轴线上。烟气组分浓度测量采用英国制造 KM940 型烟气分析仪, 其中 NO 的测量范围为 0~



1.离心鼓风机; 2.空气电加热器; 3.风量分配器; 4.煤粉仓; 5.给粉机; 6.一吹风调节阀; 7.直流电机; 8.二吹风调节阀; 9.中心风调节阀; 10.旋流燃烧器; 11.烟气分析仪; 12.旋风分离器; 13.卧式单角炉; 14.测量孔; 15.观火孔

图 1 卧式单角炉热套实验系统示意图

5000 ppm,分辨率为 1 ppm,精度为±5%;O₂的测量范围为 0~21%,精度为± 0.2%。炉膛内烟气温度通过测量孔采用铠装铂-铑-铂热电偶进行测量,烟气温度分辨率为 1.0 ℃。

2 实验结果和分析

2.1 不同煤种的 NO 排放特性

图 2 为不同煤种在单角炉中燃烧时的 NO 质量浓度轴向分布趋势图, 纵轴为气体浓度 ΦNO, 横轴为测量点距燃烧器喷口距离, 可以看到各个煤种的 NO 分布趋势有所区别。文献^[9-12]研究表明,煤粉在燃烧过程中,氮不断析出,NO 不断生成与破坏, 其中氮的析出可分为挥发分析出和焦炭燃烧析出两个阶段。相应的来讲,燃料氮生成 NO 也可分为挥发分均相生成和焦炭异相生成两个阶段。挥发分析出阶段,氮主要以 HCN 和 NH_i 的形式释放出来,并被氧化成 NO;焦炭燃烧阶段,焦炭氮被氧化成 NO, 同时焦炭对 NO 有催化还原作用,能减少 NO 的生成。挥发分含量越高,进入挥发分的氮越多, 进入焦炭的氮越少, 相应生成的 NO 量越大。

煤中含氮官能团的研究^[13, 14]表明,煤的含氮组分中最最多的是五元环的吡咯氮,随煤阶增大,五元环渐向更稳定的六元环的吡啶氮过渡;吡啶含量随煤阶增大,从烟煤的 20%左右增大到更高阶煤的 40%左右;季氮的含量不受煤阶影响,其成分最多约占 20%。吡啶氮含量在煤的燃烧过程中快速下降,易于分解成为挥发分。

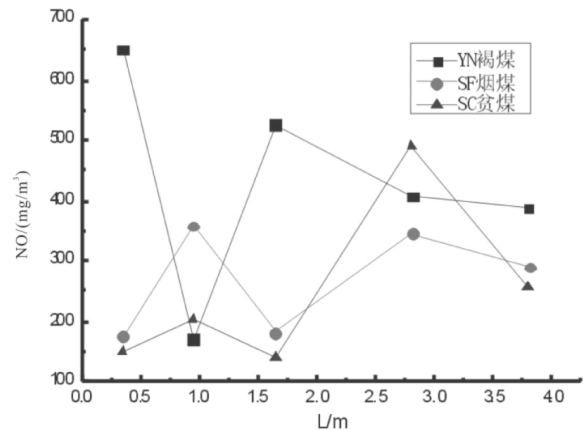


图 2 不同煤种在单角炉中的 NO 质量浓度分布趋势

图 2 中, 神府烟煤的 NO 质量浓度分布曲线上可以观察到两个明显的峰,形成双峰结构,分别对应挥发分的析出燃烧和焦炭的燃烧。进一步观

察发现,两个峰的峰值相近,这是因为烟煤的挥发分和固定碳的含量均较高,使该烟煤在两个阶段均生成了大量的 NO。印尼褐煤的 NO 质量浓度分布曲线上只能观察到一个峰,同时发现在燃烧起始阶段 NO 的浓度较高。这是由于褐煤煤阶较低,吡咯型氮含量较高,氮易随挥发分在燃烧初始阶段快速析出,使 NO 在燃烧初始阶段就达到了较大值,所观察到的一个峰归属于焦炭燃烧所对应的峰。与神府烟煤相比,印尼褐煤的 NO 析出有前移趋势。四川贫煤的 NO 质量浓度分布曲线上也可观察到两个峰,相对来讲,第一个峰比较平坦,第二个峰比较明显。这是由于四川贫煤吡啶氮含量相对较高,且挥发份含量较低,固定碳含量较高所致。第二个峰峰值较大,峰形较陡,是由于挥发分较少,氮大量富集在焦中,在焦燃烧时集中释放所造成的。

印尼褐煤的 NO 质量浓度在整个燃烧过程中的大部分时间里高于其他两种煤,这是由于印尼褐煤的含氮量要远高于其他两种煤,使其相应生成的 NO 含量要高于其他两种煤。神府烟煤和四川贫煤的含氮量相近,但进一步比较发现两者的 NO 质量浓度曲线有所差异,神府烟煤的第一个峰高于四川贫煤,第二个峰则刚好相反。这是由于神府烟煤的挥发分含量大大高于四川贫煤,在含氮量相近的情况下,前者挥发分析出生成的 NO 高于后者,对应来讲,前者焦炭所含的氮低于后者,生成的 NO 含量也低于后者。因此,含氮量和挥发分含量是影响 NO 生成的两个重要因素。

2.2 污泥与煤混烧的 NO 排放规律

图 3、图 4、图 5 分别为污泥和烟煤、褐煤、贫煤混烧的 NO 质量浓度分布趋势图,纵轴、横轴含义与图 2 相同。图中数字 1-15 代表 15 个实验工况。由关于氮的微观元素官能团演化规律的研究^[13, 14]可知,污泥和煤在混烧过程中基本保持了各自的独立性,未发生明显的相互作用,在煤作为主要燃料时(污泥质量分数 20% 以内时),混烧主要体现出煤的特性。褐煤、烟煤、贫煤在混烧污泥后与各自原煤相比,NO 的质量浓度分布在个别点上有所差异,但总体趋势一致,且非常接近,这与氮的微观机理研究所得结论一致。进一步研究发现,随着污泥质量分数的增加,三种煤挥发分析出燃烧生成的 NO 含量增加,焦炭燃烧生成的 NO 量减少。

在挥发分析出燃烧阶段,由于污泥的含氮量和挥发分含量均较高,且污泥中氮主要以铵根、硝基的形态存在,不含或很少含有杂环氮,易于快速析出^[13],因此其质量分数的增加,有利于氮的快速析出,使 NO 生成量增加。在三种煤中,污泥质量分数的增加对褐煤的影响最小,对贫煤的影响最大。这是因为褐煤本身的挥发分含量较高,所含含氮官能团相对易于析出,且其含氮量也是这三种煤中最高的。混烧污泥后,其 NO 的排放量虽也有所增加,但并不明显,说明污泥的高挥发分、高含氮量的性质对于本身高挥发分、高含氮量的燃料影响不大。这可能是由于在挥发分析出阶段,大量挥发分析出,形成了局部的还原性气氛,从而抑止了 NO 的生成,降低了氮的转化率所致。贫煤混烧污泥后,NO 的排放量迅速增加,这是因为贫煤本身挥发分含量很低,相应析出的氮很少,所生成的 NO 也较少,污泥的加入提供了大量的挥发性含氮物质,从而为 NO 的生成提供条件。烟煤的性质处于两者之间。

在焦炭燃烧阶段,随污泥质量分数的增加,NO 排放量反而减少。分析其原因有以下两个方面:一是污泥中固定碳的含量很低,使混合物焦炭的含量下降,相应的焦炭固定的含氮物质减少,从而使该阶段的 NO 生成量减少;二是污泥灰中的某些成分能起到催化剂的作用,还原了生成的 NO^[15, 16]。三种煤中,贫煤混烧生成的 NO 下降最为明显,烟煤其次,褐煤最不明显。这是由于贫煤的固定碳含量最高,混烧相同量的污泥,其固定碳比例下降最快。

2.3 污泥质量分数对 NO 排放规律的影响

三种煤混烧污泥后的单角炉出口 NO 质量浓

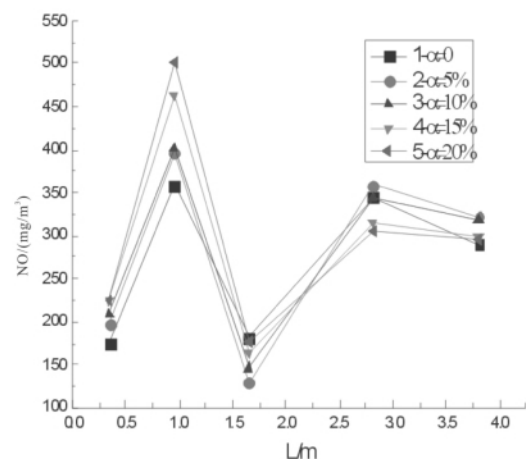


图 3 污泥和烟煤混烧的 NO 质量浓度分布趋势

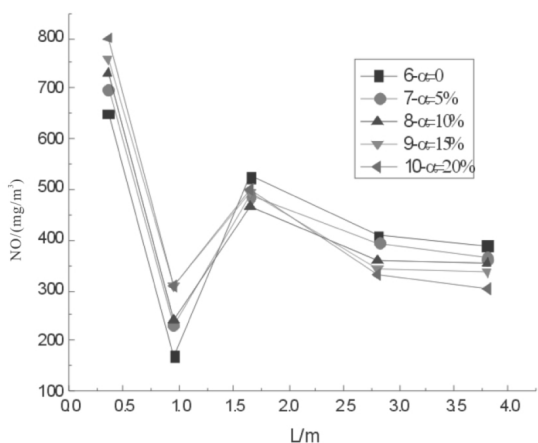


图4 污泥和褐煤混烧的 NO 质量浓度分布趋势

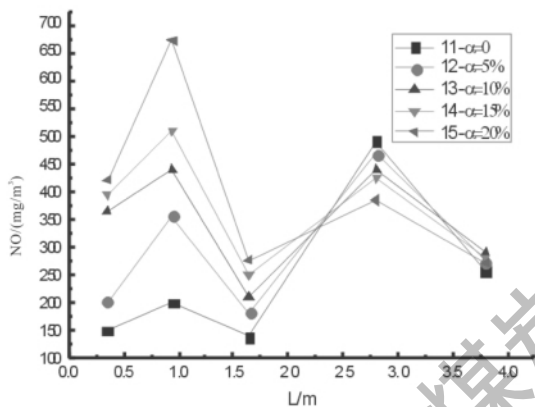


图5 污泥和贫煤混烧的 NO 质量浓度分布趋势

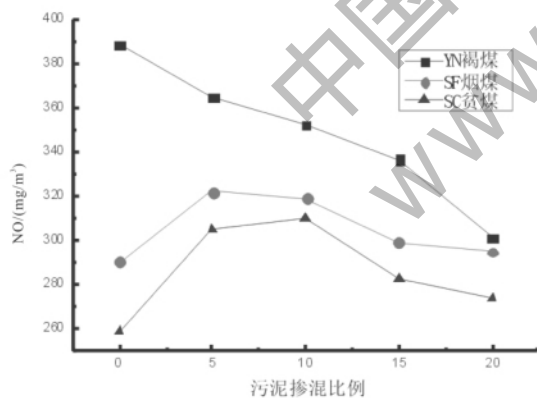


图6 NO 质量浓度与污泥质量分数的关系

度与污泥质量分数的关系见图6。由图可知,混烧污泥对三种煤最终的 NO 排放影响各不相同。

随污泥质量分数的增加,污泥和印尼褐煤的混合物最终的 NO 浓度反而逐渐下降。印尼褐煤本身的挥发分含量和含氮量均较高,混烧污泥后,在燃烧初期,由于污泥高挥发分和高含氮量的特性使其 NO 生成量增加,但在燃烧后期,在焦炭量的减少和污泥灰中催化物质增加的共同作用下,

使最终的 NO 量反而减少。这说明,燃料性质与污泥相近的褐煤混烧污泥后有利于减少 NO 的排放。

污泥和神府烟煤的混合物随污泥质量分数的增加,其 NO 排放量呈现先上升后下降的趋势。污泥的挥发分含量及含氮量均高于神府烟煤。对污泥和煤的混合物而言,在污泥质量分数较低时,挥发分和含氮量的增加使 NO 的生成量增加,挥发分和含氮量的增加占主导地位;当污泥质量分数逐渐增加时,挥发分和含氮量的增加使 NO 的生成量增加,但相应焦炭量的减少和污泥灰中的催化物质的增加使 NO 的排放量减少,并且后一因素逐渐占主导地位。Van Doorn 等^[15]的实验发现随着污泥质量分数的增加,NO_x的排放量反而下降,认为污泥灰中某些成分起到了催化剂的作用,还原了生成的 NO_x。Morgen 和 van de Kamp^[16]研究发现当污泥的质量分数为 50%时,NO_x的排放量达到最大值,污泥的质量分数再增加,NO_x的排放量反而下降。本文中污泥质量分数相对较低时,混合物的 NO 排放量就开始下降,这可能与实验所用的污泥和煤的性质不同有关。四川贫煤和污泥的混合物相应的趋势与神府烟煤类似,但其上升和下降的趋势更加明显,这与其低挥发分、高固定碳的燃料性质有关。对于神府烟煤和四川贫煤与污泥的混烧而言,可能存在某个质量分数,使混烧的 NO 排放量最大,在实际应用时需要尽量远离该比值。在实际的工业应用时,要根据燃料的特性和污泥性质选取最佳的污泥质量分数。

3 结论

本文通过污泥和不同煤种的煤在单角炉上的混烧实验,研究了污泥混烧过程中 NO 的排放规律,得到下列结论:

1、神府烟煤和四川贫煤的 NO 质量浓度分布曲线呈双峰结构,印尼褐煤 NO 析出有前移趋势。含氮量和挥发分含量是影响 NO 生成的两个重要因素。

2、三种煤与污泥混烧后 NO 排放规律与各自原煤的相近,主要体现出煤的特征。混烧后,在挥发分燃烧阶段,污泥质量分数的增加对褐煤的影响最小,对烟煤的影响其次,对贫煤的影响最大;在焦炭燃烧阶段,随污泥质量分数的增加,三种煤泥混合物的 NO 排放量反而减少。(下转第 35 页)

药降解率达到 78.1%，废水中 COD_C 去除率达到 66.2%。

2. 研究发现 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 对菌株生长和降解黄药的均有抑制作用，前者的抑制作用更强。

3. 添加 0.2 g/L 葡萄糖作为外加碳源可大大提高黄药的降解率。不加葡萄糖时，即黄药作为菌株生长的唯一碳源和能源，菌株对黄药溶液的降解率明显小于添加了外在碳源，去除率只有 38.6%，而加了 0.2 g/L 葡萄糖后，去除率升至 82.1%。

4. 经过菌株 2[#] 处理后，黄药在紫外最大吸收峰波长 301 nm 处的波峰降低了，而波长 206.5 nm 处的波峰增加了，经标准谱图对比证明是 CS_2 ，并有油状颗粒双黄药的生成。

参考文献

- [1] 赵玉斌. 黄药、黑药、二号油在水体中的降解实验[J]. 黄金, 1995(7): 47.
 [2] 朱潜力. 黄药废水治理的新工艺研究[J]. 有色矿冶, 1997, 13(1): 53-54, 59.

(上接第 25 页)

3. 污泥和神府烟煤的混合物随污泥质量分数的增加，其 NO 生成量呈现先上升后下降的趋势。污泥和印尼褐煤的混合物随污泥质量分数的增加，其最终的 NO 浓度反而逐渐下降。对于高挥发分和高含氮量的煤种，混烧污泥后有利于减少 NO 的排放。

参考文献

1. 李培生, et al., 基于 DTA 方法的污泥与煤混合物燃烧反应动力学[J]. 华中科技大学学报, 2008. 36(6): p. 91-93.
 2. 李培生, et al., 水处理污泥焦颗粒内部孔结构在燃烧过程中变化[J]. 工程热物理, 2007. 28-29.
 3. Werther, J. and T. Ogada, Sewage sludge combustion. Progress in Energy and Combustion Science, 1999. 25(1): p. 55-116.
 4. Shimizu, T., M. Toyono, and H. Ohsawa, Emissions of NO_x and N_2O during co-combustion of dried sewage sludge with coal in a bubbling fluidized bed combustor. Fuel, 2007. 86(7-8): p. 957-964.
 5. Friebel, J. and R.F.W. Ksel, The fate of nitrogen during pyrolysis of German low rank coals -- a parameter study. Fuel, 1999. 78(8): p. 923-932.
 6. M. Wirsum, Experimental investigation and theoretical description of the combustion of sewage sludge in a bubbling fluidised bed combustor. 1997, University of Siegen: Germany.
 7. M.P. Rumphorst, Investigation of the sludge pyrolysis process and use of pyrolysis char. 1995, RWTH Aachen: Germany.

- [3] 孔荃. 日本矿山废水的治理[J]. 冶金矿山设计与建设, 1998, 30(5): 58-62.
 [4] 史密. RW. 选矿厂的废水和废料的处理 [J]. 国外金属选矿, 1998, 35(12): 2-12.
 [5] Carta, M., Ghiana, M. and Rossi, G. Biochemical Beneficiation Of Mining Industry Wastes. Biochemistry Ancient and Modern Environments. 1980: 669-688.
 [6] Solozhenkin, P.M. and Lyubavina, L. Bacterial Leaching of Antimony and Bismuth Bearing Ores and the Utilization of Sewage Water. Biochemistry Ancient and Modern Environments. 1980: 669-688.
 [7] 张萍, 孙水裕, 徐劲. 一株有机浮选药剂-黄原酸盐降解菌的特性研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 22(2): 53-55.
 [8] 舒生辉, 孙水裕, 温康文. 黄原酸盐高效降解菌的紫外诱变选育[J]. 广西轻工业, 2007, 22(2): 53-55.
 [9] 沈萍, 范秀容等主编. 微生物学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004. 100-114.
 [10] 蔡邦成, 肖琳等. 一株硝基苯高效降解菌的筛选及其降解特性[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(4): 1-3.
 [11] 朱卫, 张瑞福等. 一株杀虫单降解细菌的筛选与生物学特性研究[J]. 南京农业大学学报. 2003, 26(1): 100-103.
 [12] 曹微寰, 徐德强等. 烷烃降解菌的筛选及其降解能力[J]. 中国环境科学. 2003, 23(1): 25-29.

8. Shimizu, T. and M. Toyono, Emissions of NO_x and N_2O during co-combustion of dried sewage sludge with coal in a circulating fluidized bed combustor. Fuel, 2007. 86(15): p. 2308-2315.
 9. 朱珍平, et al., 二种高硫煤中硫氮化学形态的研究[J]. 环境化学, 1995.
 10. 谭厚章, et al., 煤燃烧过程中吡啶型氮迁徙规律的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2004.
 11. 姚明宇, 刘艳华, and 车得福, 宜宾煤中氮的形态及其变迁规律研究[J]. 西安交通大学学报, 2003.
 12. 冯志华, et al., 煤热解过程中氮的分配及存在形态的研究进展[J]. 煤炭转化, 2000.
 13. Hu, Y., et al., Determination of the Forms and Evolution of Nitrogen in Sewage Sludge and Coal and Their Chars with X-Ray Photoelectron Spectroscopy Method. The Proceedings of the 32nd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, 2007: p. 1281-1286.
 14. Hu, Y., et al. The characteristic and evolution of nitrogen functional groups in coal and sewage sludge during their co-combustion. in Proceedings of the 6th International Symposium on Coal Combustion. 2007.
 15. Van Doorn, J., Combined combustion of biomass, municipal sewage sludge and coal in an atmospheric fluidized bed installation. Fuel and Energy Abstracts, 1996. 37(3): p. 204.
 16. D.J. Morgan and W.v.d. Kamp. The co-firing of biomass and municipal sewage sludge with pulverised coals in utility boilers. in Second International Conference Combustion and Emissions Control. 1995. London. UK.