

开发工业用锅炉的高效助燃剂及重油
分散剂的降尘效能研发报告

2003. 5. 14.

- 研 究 部 门 : 韩国能源技术研究院
- 研究参加企业 : TECHNOBIO (株)

目 录

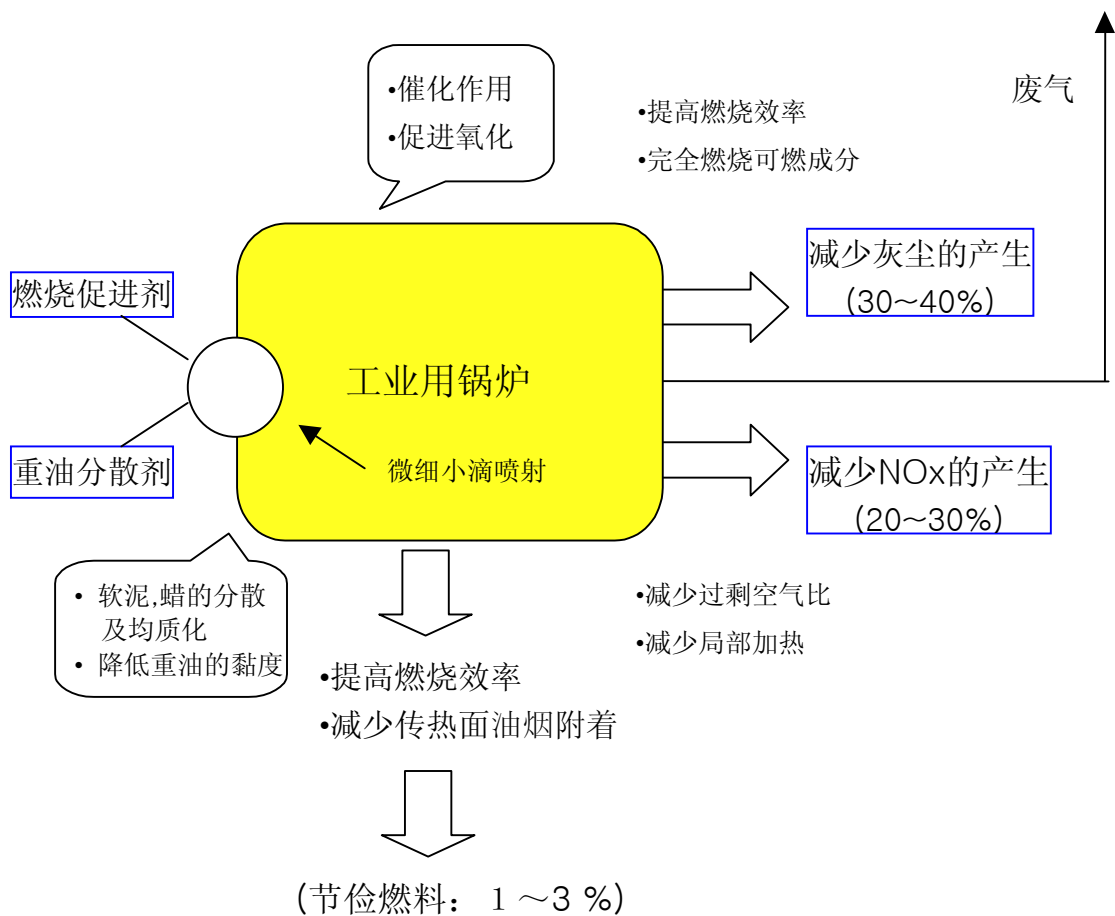
1. 研发的必要性及目标
2. 降低重油锅炉的烟尘和NOx及节油机理的研究分析
3. 国内外同类技术开发现况
4. 研发的最终目标及分年度开发计划
5. 本研发的环保性，经济性期望效果
6. 研究负责人在本课题研究中的主要成果(掌握的技术)
7. 第一年度结论(简要结果)及下一步计划
8. 燃油添加剂(Z)的烟尘降低效果实验

1. 研究开发的必要性及目标

1) 灰尘 (Dust) 排放量98年达到420千吨

- ① 其中发电灰尘占44%、产业占35%、 输送业占19%、 供热占2%
- ② 总灰尘 /PM10 /PM2.5 引起呼吸道疾病、视力障碍，甚至致癌。
- ③ 使用化石燃料的燃烧设备是灰尘的主要发生源, 其中重油燃烧锅炉排放的灰尘占居相当部分。
- ④ 对所产生灰尘的后处理技术 (End of Pipe Technology) 水平相当高，但没有理想的在燃烧设备内为降低灰尘发生的技术。

2) 研究开发的目标



2. 降低重油锅炉的烟尘和NOx及节油机理的研究分析

1) 燃油锅炉的灰尘排放标准

① 重油锅炉烟气中粉尘排放量 : $120 \sim 170 \text{mg/Nm}^3$

〈燃油锅炉的灰尘排放许可标准〉

锅炉容量 (排放量: m^3/h)	到2004.12.31为止	2005.1.1.以后	全国锅炉数
6,000~30,000 (现存, 新)	100(4) mg/Sm^3 以下	80(4) mg/Sm^3 以下	8,231台
6,000以下(新)	150(4) mg/Sm^3 以下	100(4) mg/Sm^3 以下	31,187台

※ 锅炉数以能量管理工业区检验对象的所有锅炉(油类, 瓦斯)数为标准。

- ② 要达到上述标准, 需增设除尘设备如Multi-cyclone, Bagfilter, EP等。
- ③ 增加设置所带来的副作用: 增加设置费用及运转维修费(By pass运转), 占用场地, 降低锅炉燃烧效率及热效率的。
- ④ 如采用在燃烧炉内自身减少Dust, NOx的技术, 可节省处理费, 并在环保和经济性方面大有益处。

2) 重油锅炉排放灰尘的成分

采取点	成分(wt%)					发热量 (Kcal/kg)
	固定碳素	汽油	灰分	水分	硫磺分	
Cyclone bottom	63.7	16.6	12.6	3.9	3.2	6,700
Cyclone后端	35.5	22.2	22.4	12.0	7.9	5,200

- ① 可燃性成分(挥发分, 固定碳)完全燃烧时, 可将灰尘发生量减少到一半以下。
- ② 锅炉灰尘发生量(浓度)与燃烧效率有直接的关联, 而与锅炉热效率无关。 所以为减少灰尘, 开发锅炉自身是错误的。

3) 重油燃烧时多产生灰尘的原因及成分

- ① 分解残留碳，柏油，蜡，制造重油时所产生的游离碳：形成软泥
- ② 软泥的成分：柏油质软泥，蜡质软泥，水及参杂物软泥
- ③ 柏油接触结合，成大粒子沉淀
- ④ 长时间放置重油时或高温加热时在加热器的传热面引起氧化，中合作用产生软泥

4) 火炉喷嘴的燃料油喷射性 (Atomizing)

- ① 喷射小滴粒径越小，反应表面积越大，增强与空气的混合效果
- ② 喷嘴喷射小滴大小：燃料油的黏度及表面张力越低，喷射粒径越小，软泥分的含量成为增大喷射小滴粒径的原因

5) 小滴 (Droplet) 的燃烧阶段

- ① Pre-Combustion Stage (挥发分的燃烧) : 小滴受热→挥发分的蒸发及燃烧
- ② 炭化氢的裂解反应 : C/H比的增加，形成焦炭
- ③ 焦炭燃烧阶段：
 - 由各种表面反应引起的缺氧 (oxygen poor) 气氛
(燃烧反应引起的烧尽速度比氧的扩散速度快)
 - 为促进焦炭的燃烧，需要增大与氧的反应，增加氧气

6) 减少燃油锅炉灰尘的因素：提高燃烧效率

- ① 提高火炉喷嘴的喷射性能：喷射小滴分布的微细化及喷射小滴和燃烧空气的空气力学性改善
- ② 燃料油的改质: 分解软泥分, 抑制软泥的生成, 减少燃料油的黏度及表面张力
- ③ 促使喷射小滴的二次微细爆发 (micro-explosion)：添加低沸点的液态添加物或添加剂，促使小滴微细化
- ④ 燃烧促进剂促进燃烧：
 - a. 降低燃点温度
 - b. 增大与氧的反应力
 - c. 发生HO, HO₂ radical, 促进氧化反应

7) 重油分散剂, 燃烧促进剂的效果

- ① 分散重油的软泥及抑制产生软泥 : 提高火炉喷雾性, 燃烧性
- ② 降低点火降低温度
- ③ 增大与氧的反应性
- ④ 给缺氧燃烧气氛提供氧供应源

8) 本技术减少NOx的产生并提高热效率

◇ 降低NOx的产生

- ① 因改善燃料油的质量, 降低过剩空气比
- ② 防止油滴(droplet)的局部加热

◇ 提高热效率, 因而节约燃料

- ① 减少了炉内烟灰的发生, 从而减少附着在传热面的烟灰, 提高传热效果
- ② 减少过剩空气比
- ③ 有0.8mm的烟灰附着在传热面时, 约增加2%的燃料使用量 (参考Fig.)

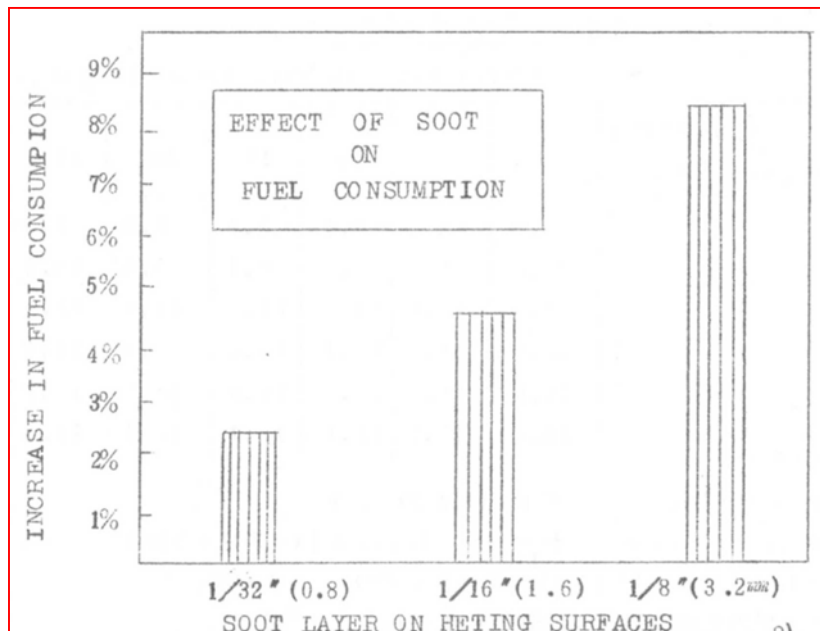


Fig. 因烟灰附着在传热面引起的燃料消耗增加率

3. 国内外同类技术开发现况

(国 内)

1) 现在的技术

- ① 燃料油的前处理：由排管滤网(strainer)除掉软泥等参杂物.
- ② 改善火炉的喷雾喷嘴及空气力学性燃烧性能.
- ③ 用增加燃烧用空气比的方法, 降低粉尘(参考 Fig.)
- ④ 产业用供热锅炉的热效率为80-90%水平, 而燃烧效率则为99.5%以上, 以现有技术
及锅炉设计技术几乎达到顶峰.

2) 燃料添加剂技术

- ① 降低燃烧炉内发生粉尘的燃烧促进剂及重油分散剂的技术开发, 据了解还无先例.
- ② 降低乳剂燃料粉尘的试验结果：因微细爆发(micro-explosion)现象提高燃烧效率, 从而减少粉尘, 但同时降低了热效率.
- ③ 引进及模仿国外的燃料添加剂(Fuel Additive)技术：成分、规格不明, 燃料添加剂主要以节约燃料为目的, 但对各种锅炉的效果信赖度小.

(国外研究事例)

1) 日本, 竹仁染化(株)公布的资料

〈使用重油前后的燃烧性能, NOx, 烟尘的排放比较〉

项 目	使用前	使用后
燃料及燃烧状态 - 燃料排管的strena清洁周期 - 火炉污染现象 - 燃烧状态 - 传热面烟尘的附着	一个星期 喷射喷嘴, 炉壁上积碳 火焰有所不稳定 附着碳及烟尘	1~2个月 积碳的周期延长 2~3倍 火焰稳定, 燃烧完全 减少碳及烟尘的附着
锅炉效率	84%	86%
有害物质 - NOx - 烟尘	250ppm 140mg/Nm ³	196ppm 110mg/Nm ³

资料：燃烧工学 Guide, 燃烧社(日本), 1995.

2) 有关论文 (Fuel杂志)

<Table> Influence of additive on particulate emission and particle properties

Table 2 Influence of additive on particulate emission and particle properties					
Additive		C	Al	B	A2
Active material	None	Ce	Fe	Ca	Fe
Particulates reduction in 1.16 MW boiler (%)	-	14	29	57	62
Cenospheres					
Cenosphere formation ratio (%)	8.0	8.3	7.6	8.5	8.8
Apparent activation energy (kJ mol^{-1})	185	178	189	182	196
Ignition temperature (K)	715	711	709	706	704
Retention of active material (%)	-	8	18	57	96
Conradson carbon residue					
Apparent activation energy (kJ mol^{-1})	136	131	132	150	134
Ignition temperature (K)	722	694	693	693	708

Fuel. Vol. 74, No. 12, 1995

- ◇ 根据使用为Additive的active material，烟尘的降低率为14~62%
- ◇ 即使是同样的active material，根据分散剂(solvent)，烟尘降低率的差异很大(29~62%)
- ◇ Active material显示降低点火温度的效果

4. 研发的最终目标及分年度开发计划

1) 本研究要解决的主要课题

- ① 开发软泥分散剂:软泥分的均质分散及抑制软泥的生成,防止碳粒子的凝聚.
- ② 开发燃烧促进剂:促进Dust的主成分Coke等未燃分的燃烧,降低Dust的发生.
- ③ 根据分散剂,燃烧促进剂的各种类型及各种锅炉形态的实验来开发实用技术.

2) 详细开发内容

- ① 开发软泥分散剂 / 抑制生成剂
- ② 开发燃烧促进剂

开发因素		可行性 Additive
改善燃料油的质量 - 分散软泥 - 抑制软泥的产生 - 降低黏度及表面张力	分散剂 防止氧化剂 降低黏度剂	各种界面活性剂 聚丙烯乙二醇等 各种界面活性剂
Soot, Cokes, 多环性-有机物质的再燃烧	燃烧促进剂 -促进氧化 -降低Ignition温度	- 油溶性有机金属盐 - Metal oxide
燃烧反应上的缺氧	氧气供应剂	C ₃ ~ C ₄ 的低级酒精类

- ③ 根据类种,锅炉的各形态开发适用技术 :减少灰尘, NO_x, 节约燃料
 - 在小规模燃烧实验炉实验
 - 通过不同锅炉种类的现场适用实验得出最适条件

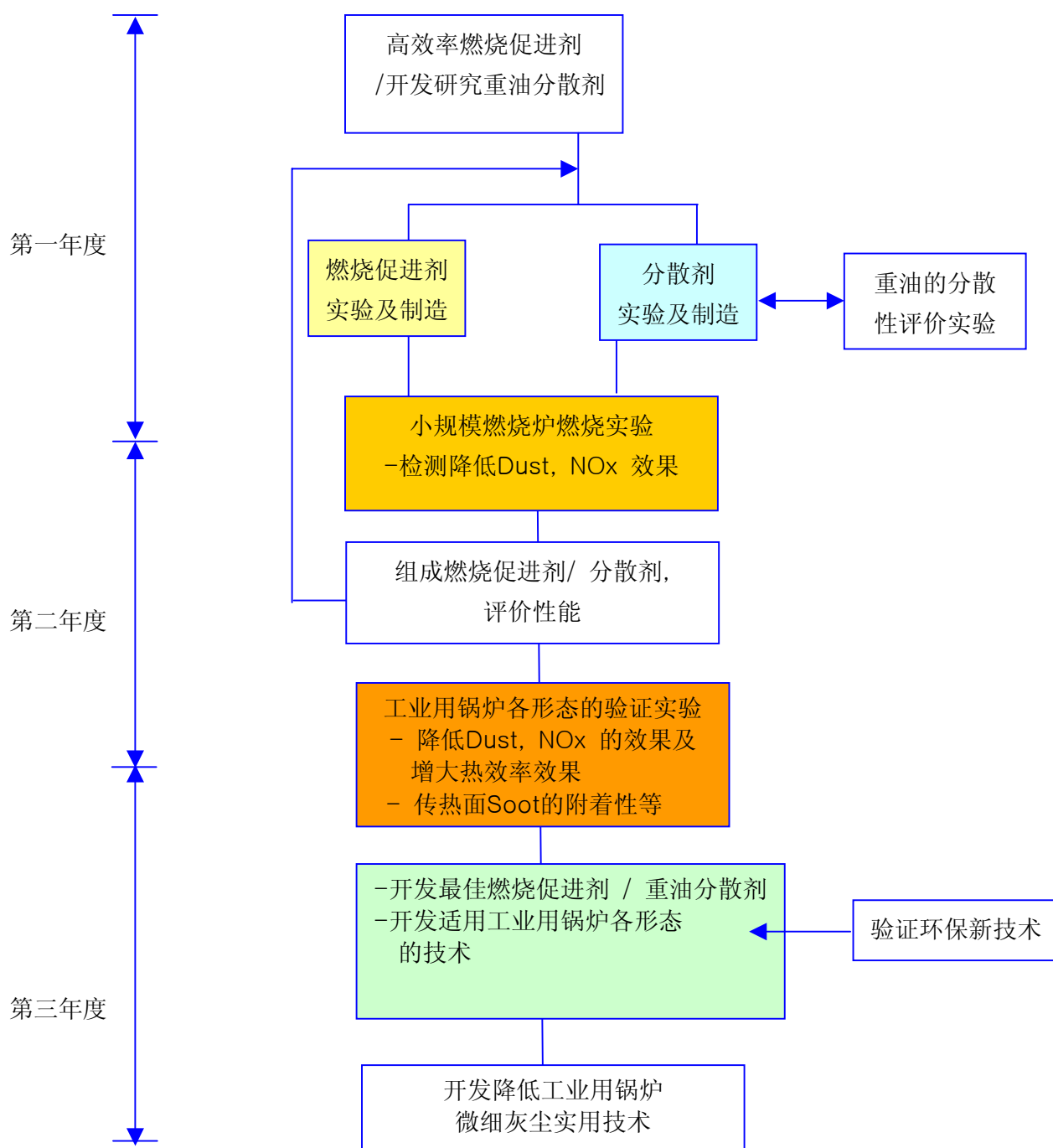
3) 研究开发的最终目标

- ① 高效率燃烧促进剂及重油分散剂的开发,将工业用锅炉的微细灰尘的发生降低30 ~ 40% (达到从2005年开始强化执行的燃油锅炉灰尘排放许可标准以下)
- ② 降低工业用锅炉的微细灰尘的同时降低NO_x含量20 ~ 30%
- ③ 以锅炉热效率的提高,达到节约燃料1 ~ 3%

4) 分年度开发计划

第一年	A. 分析国内外同类燃料添加剂的性能和工业用锅炉的实用效果并掌握特性 B. 分析重油中不完全燃烧的物质，即易于产生dust的成分特性 :对含有残留碳，柏油，Wax分，及产生软泥沉淀现象的分析 C. 高效率的燃烧促进剂，重油分散剂的开发实验 · 燃烧促进剂：油溶性有机金属盐等 · 重油分散剂：界面活性剂类等 D. 根据重油性状，提高分散性实验 E. 重油分散剂引起的黏度变化实验 F. 设置为评价燃烧促进剂提高燃烧性的小规模试验燃烧炉，并执行预备实验
第二年	A. 小规模燃烧试验炉的实验：使用燃烧促进剂，重油分散剂时降低灰尘，NOx的实验 B. 分析炉内产生烟尘的机理和烟尘在传热面上的附着对传热的影响 C. 通过小型燃油锅炉实验，分析降低灰尘，NOx和提高热效率的效果的途径
第三年	A. 工业用锅炉各类的现场验证实验：得出降低灰尘，NOx和提高热效率的最适条件 B. 增大高效率燃烧促进剂，重油分散剂的性能及得出为商业化产品的最适实验结果 C. 获得开发产品的环境新技术，确立为商业化的技术

5) 研究开发实施体系



5. 本研发的环保性，经济性期望效果

- 1) 提高燃烧效率，从而将工业用燃油锅炉的灰尘排放量降低30 ~ 40%
- 2) 降低过剩空气比，减轻局部过热，降低NO_x的产生20 ~ 30%
- 3) 降低炉内烟尘的产生及烟尘附着在传热面上的现象：
提高传热效率和降低过剩空气比来可节约燃料1 ~ 3%
(节约燃料达1.0%以上时，分散剂，燃烧促进剂的使用具有经济效果)

6. 研究负责人在本课题研究中的主要成果(掌握的技术)

研究课题名	开发内容	支援机关
○ 开发研究COM(Coal Oil Mixture)燃料的分散稳定剂 ○ 石炭-水软泥(CMW)的高浓度化及稳定化方法 ○ 为增大CMW燃料的燃烧效率，开发火炉喷雾技术 ○ 有关乳剂燃料对工业用锅炉的适用效果的实验研究 ○ 有关燃料添加剂Pyrium效果的实验研究 ○ 利用选择性非触媒还原法(SNCR)开发炉内脱质技术 ○ 利用轮胎/废油的复合处理开发回收油的工艺	- 燃料油分散剂 - 分散剂/稳定剂 - 喷射喷嘴及燃烧火炉 - 乳剂燃料降低Dust及热效率提高效果实验 - 锅炉热效率提高效果实验SNCR技术开发 - 得出乳化废轮胎，废塑胶适当条件及设计资料	产业资源部 " " 受企业之托 " 产业资源部 环境部

※进行了开发燃料油的分散剂、添加剂的燃烧性能实验和锅炉燃烧等在燃烧设备内降低灰尘，NO_x的实验等，积累了多年经验和技术。

7. 第一年度结论(简要结果)及下一步计划

- 1) 生成重油烟尘的物质成分的分析及评价。
 - 各试样重油的Asphaltene含量分析及监测添加剂(Z)对Asphaltene的分解效果。
- 2) 确定具有分解Asphaltene和淤泥并促进燃烧功能的添加剂的范畴。
- 3) 构建燃烧试验用锅炉系统及粉尘监测装置: 1.5Ton/Hr 蒸汽锅炉系统
- 4) 添加剂(Z)可降低粉尘约25%。
- 5) 热效率提高约2% : 需进一步进行试验, 探明传热面烟尘附着及热效率上升机理.
- 6) 通过今后的分散剂、燃烧促进剂的开发试验及重油燃烧锅炉的适用性试验, 有望达到降低粉尘30~40%、NOx 20%、节约燃料1~3%的目标。

● 下一步计划(第二年度)

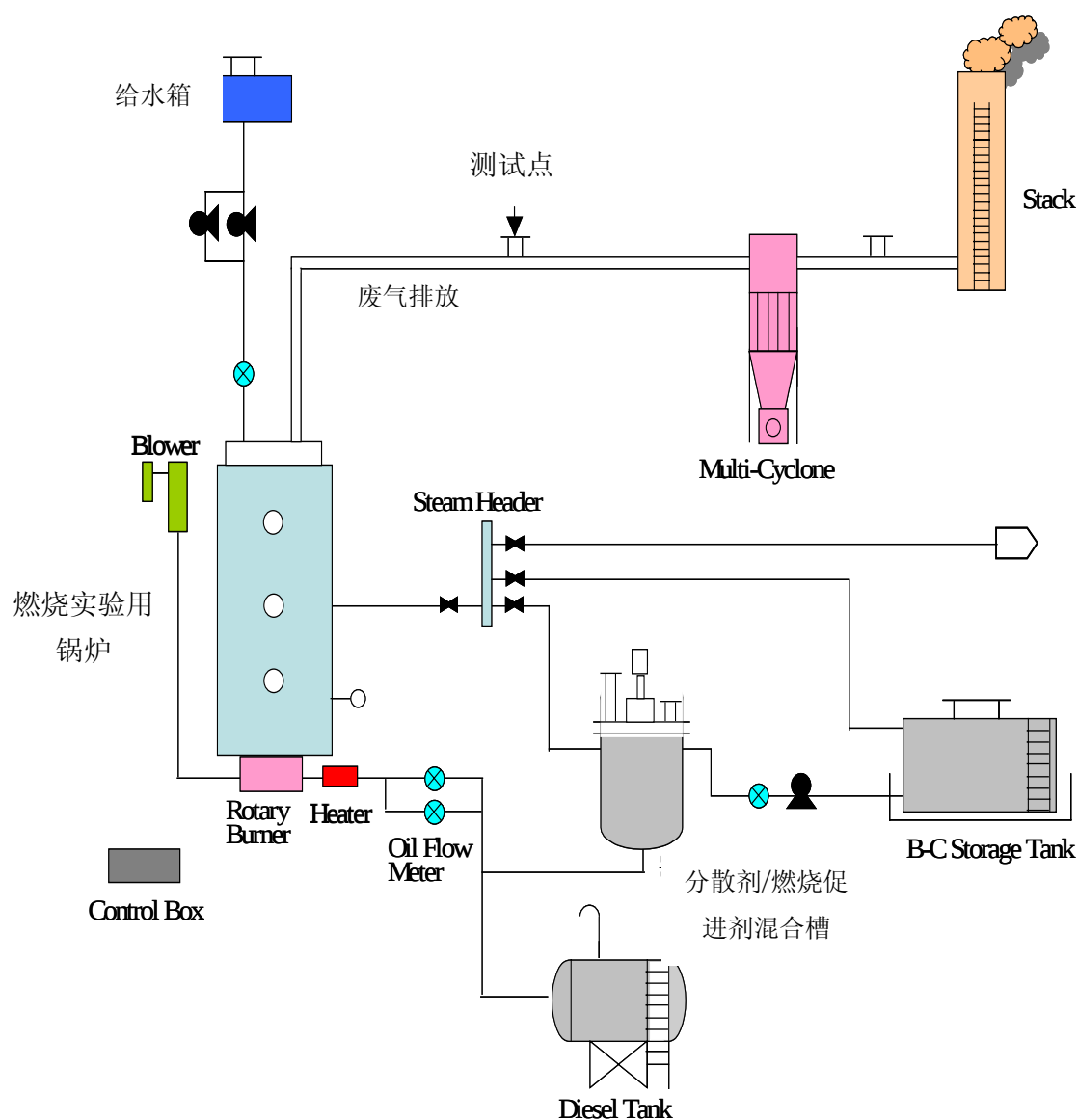
- 1) 继续进行适用分散剂选择试验。
 - 继续进行各类重油的沥青及淤泥的分散性评价。
 - 考虑性能及价格条件下的适用分散剂选择试验。
- 2) 适用燃烧促进剂、供氧剂(Oxygenate)的选择试验。
 - 在第一年度安装的重油锅炉中进行燃烧试验。
(企业的生产用锅炉适合做适用性试验, 但不适合做开发燃烧促进剂的标准化试验)
 - 通过提高燃烧效率降低粉尘的试验, 选择适用燃烧促进剂及供氧剂
- 3) 进行分散剂、燃烧促进剂、供氧剂的使用中NOx的生成特点及抑制生成试验。
- 4) 锅炉热效率上升效果分析试验。
 - 传热面烟尘的附着现象
 - 过剩空气比, 排放废气温度变化
 - 热效率上升效果

8. 燃油添加剂(Z)的烟尘降低效果实验

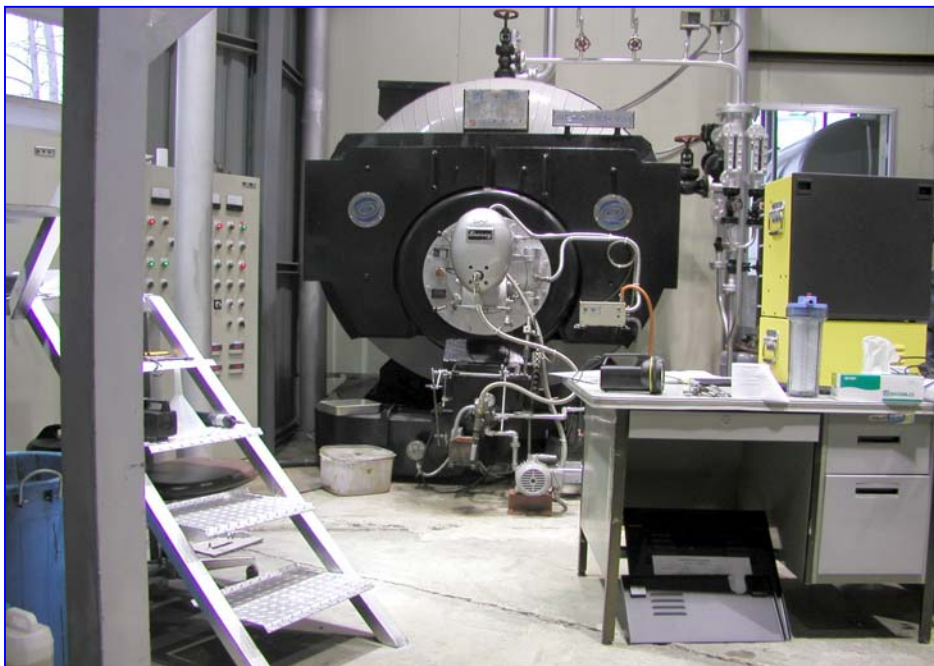
- 安装燃烧实验用锅炉系统

蒸汽产量: 1.5Ton/Hr (重油 Max. 约 120Kg/Hr)

燃烧实验装置工艺图



◇ 重油燃烧实验用锅炉



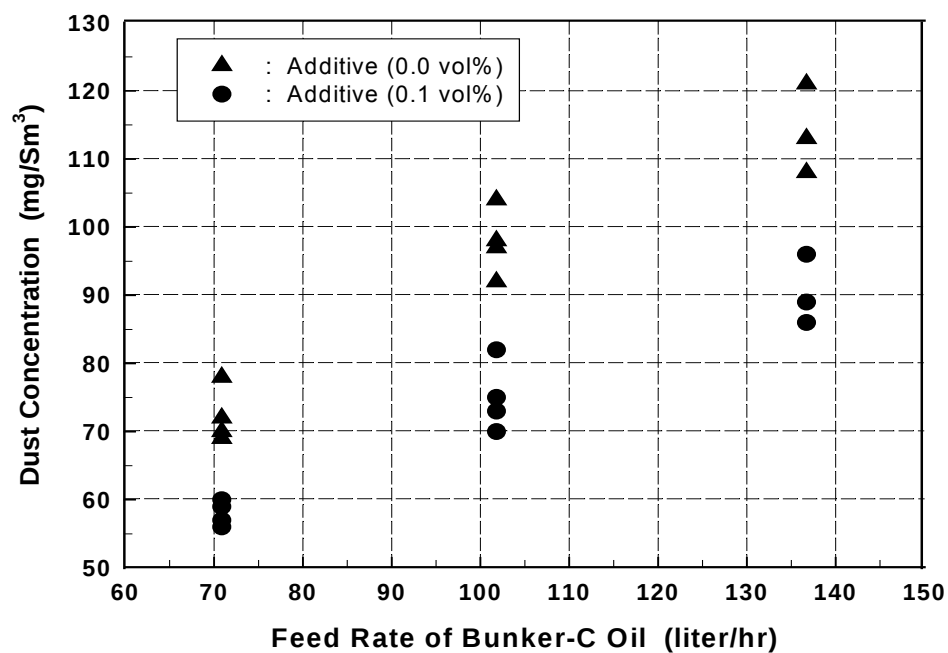
◇ 重油添加剂混合用槽



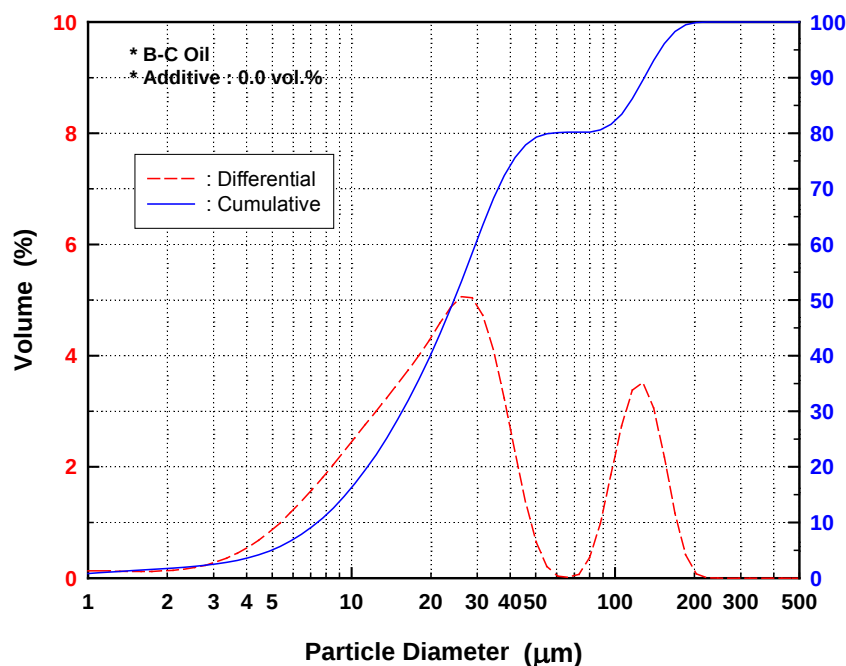
◇ 微细烟尘 (DUST) 排放浓度测试点



- 燃油添加剂 (Z) 的降低灰尘排放浓度效果 重油燃烧时 Dust 排放浓度: 70~120mg/Sm³
- 重油+添加剂燃烧时Dust排放浓度55~95mg/Sm³
 - 灰尘降低率: 20~25%



○ 灰尘的分布 1 (重油)



添加剂加入量: 0.0 Vol%

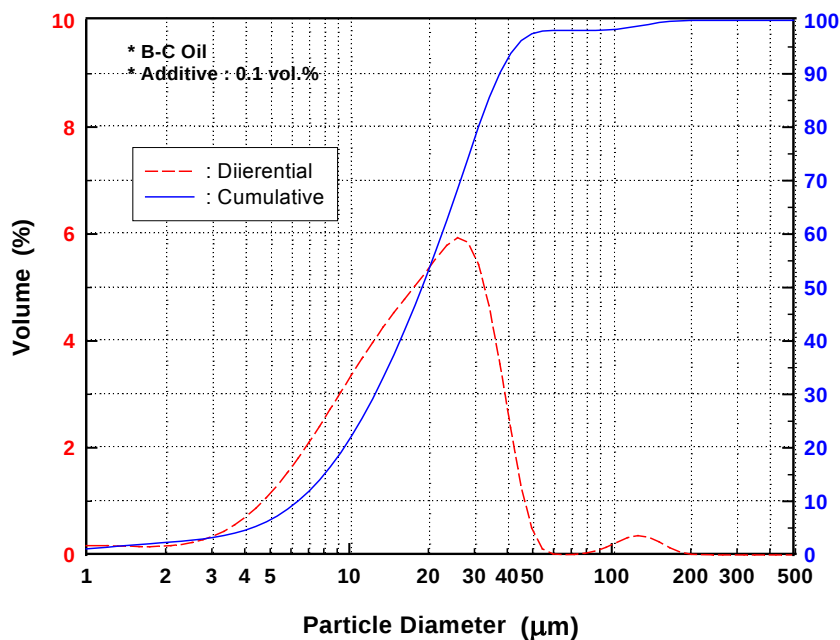
O₂浓度: 4.0%

Mean Diameter : 41.10 μm ,
Medium Diameter : 23.38 μm

S.D.(Standard Deviation):
44.56 μm

C.V.(Coefficient of Variation): 108%

○ 灰尘的分布 2 (重油 + 添加剂)



添加剂加入量: 0.1 Vol%

O₂浓度: 4.0%

Mean Diameter : 21.42 μm ,
Medium Diameter : 18.27 μm

S.D.(Standard Deviation):
18.80 μm

C.V.(Coefficient of Variation): 87.80%

○ 灰尘分析结果

项目	工业分析 (wt%)				元素分析 (wt%)					发热量 (Kcal/kg)
	水分	挥发分	灰分	固定碳素	碳	氢气	氮气	硫磺分	氧气	
Dust 1 (不加添加剂)	13.36	16.28	5.97	64.39	89.30	1.25	1.94	1.10	1.54	7, 370
Dust 2 (加入添加剂)	20.10	12.03	2.40	65.47	88.35	1.27	1.93	1.43	4.62	6, 340

- 可见加入添加剂 (Dust2) 时, 提高燃烧性效果 (挥发性, 发热量减少)

○ 锅炉的热效率实验结果

项目	重油(S 0.3wt%)	重油+添加剂(Z)	锅炉负载率
热效率	84.1%	86.4%	90%