



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903503 B

(45) 授权公告日 2013.05.01

(21) 申请号 200880119584.7

(22) 申请日 2008.11.27

(30) 优先权数据

MI2007A002292 2007.12.06 IT

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.06.07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/010095 2008.11.27

(87) PCT申请的公布数据

W02009/071238 EN 2009.06.11

(73) 专利权人 伊蒂股份有限公司

地址 意大利博洛尼亚

(72) 发明人 马斯莫·马拉瓦斯 格拉泽·萨尔瓦

艾杜尔杜·罗瑟蒂

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 杨海荣 穆德骏

(51) Int. Cl.

C10L 1/12(2006.01)

C10L 1/24(2006.01)

C10L 10/04(2006.01)

审查员 方瑞

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

燃烧方法

(57) 摘要

本发明提供了一种燃烧方法,其中进料助燃物、燃料和如下成分:i)成分B):硫或含硫化合物,其量具有摩尔比 $B^I/C^I \geq 0.5$ ,其中 $B^I$ 是成分B)中存在的硫的总量+燃料中包含的硫的总量(成分 $B^{II}$ )的摩尔总和, $C^I$ 是燃料中包含的碱金属和/或碱土金属的总量(成分 $C^{II}$ )+成分B)中包含的盐和/或氧化物形式的碱金属和/或碱土金属的量(成分C)的摩尔总和;ii)成分A),其包含熔化温度 $< 1450K$ 的低熔点盐和/或氧化物或它们的混合物,其中重量比 $A'/(A''-A') \geq 1:100$ ,其中 $A'$ 是成分A)中的低熔点盐和/或氧化物或它们的低熔点混合物形式的金属与燃料中包含的低熔点盐和/或氧化物的金属的量的摩尔总和, $A''$ 是燃料中包含的所有金属的量与成分A)中包含的所有金属的量的总和,其中燃烧室是等温和无焰的。

CN 101903503 B

1. 一种燃烧方法, 其中将助燃物、燃料和如下成分进料至燃烧室:
  - i) 成分 B) : 硫或含硫化合物, 其量具有摩尔比  $B^I/C^I \geq 0.5$ , 其中
    - $B^I$  是成分 B) 中存在的硫的总量 + 燃料中包含的硫的总量的摩尔总和,
    - $C^I$  是燃料中包含的碱金属和 / 或碱土金属的总量 + 成分 B) 中包含的盐和 / 或氧化物形式的碱金属和 / 或碱土金属的量的摩尔总和,
  - ii) 成分 A), 其包含熔化温度  $\leq 1450K$  的低熔点盐和 / 或氧化物, 其中摩尔比  $A' / (A'' - A')$   $\geq 0.01$ ,  
条件是
    - $A'$  是成分 A) 中的低熔点盐和 / 或氧化物形式的金属与燃料中包含的低熔点盐和 / 或氧化物的金属的量的摩尔总和,
    - $A''$  是燃料中包含的所有金属的量与成分 A) 中包含的所有金属的量的总和,其中
    - 燃烧室是等温和无焰的。
2. 权利要求 1 的方法, 其中在燃烧室中, 压力包括在 101.3kPa 以上与最高达 2000kPa 的值之间, 温度包括在 1500K 与最高达 2100K 之间。
3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中助燃物是氧气并相对于燃料过量使用。
4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中在燃烧室出口处的燃烧气体在 1100K 以下的温度下冷却。
5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中燃料在燃烧室中的停留时间为 0.5 秒直至 30 分钟。
6. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中助燃物与再循环烟预先混合, 烟量高于 10 体积%。
7. 权利要求 6 的方法, 其中再循环烟含有蒸气形式的水, 水量基于再循环烟的总体积计算大于 10 体积%。
8. 权利要求 7 的方法, 其中进料的燃料含有或添加有水, 水量以重量百分数表示最高达 80%。
9. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中摩尔比  $B^I/C^I$  至少是 0.7。
10. 权利要求 9 的方法, 其中摩尔比  $B^I/C^I$  至少是 1。
11. 权利要求 9 的方法, 其中摩尔比  $B^I/C^I$  至少是 2。
12. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中成分 B) 向燃烧室的添加是通过将成分 B) 与燃料分开进料或与燃料混合进料来实施。
13. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中当成分 B) 是硫时, 以含有表面活性剂的水分散体进料。
14. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中成分 B) 的进料量使得燃烧烟中  $SO_2$  的分压高于 40 巴。
15. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中重量比  $A' / (A'' - A')$  至少是 0.01, 最高达 1000000。
16. 权利要求 15 的方法, 其中重量比  $A' / (A'' - A')$  至少是 0.1。
17. 权利要求 15 的方法, 其中重量比  $A' / (A'' - A')$  至少是 0.2。
18. 权利要求 15 的方法, 其中重量比  $A' / (A'' - A')$  至少是 100。
19. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中成分 A) 向燃烧室的添加是通过将成分 A) 与燃料分开进料或与燃料混合进料来实施。
20. 权利要求 19 的方法, 其中成分 A) 以水溶液或悬浮液形式与燃料分开进料。

- 
21. 权利要求 1 或 2 的方法,其中向燃烧室添加成分 A) 和 B) 的混合物,并与燃料分开进料。
  22. 根据权利要求 1 或 2 的方法可获得的烟。

## 燃烧方法

[0001] 本发明涉及一种燃烧方法,其显著降低从燃烧室出来的烟中的细粉尘,从而显著降低对环境和对人类与动物的影响,其中使用常规燃料和低级燃料,如生物质或废料。所述燃烧方法使燃料、特别是低级燃料中包含的碱性灰分(碱灰)转变成在燃烧温度下对燃烧室和位于燃烧室下游的热回收设备的燃烧材料均没有腐蚀性的化合物。

[0002] 更具体地,本发明的方法显示对环境和人类与动物健康的影响均低,并且还允许在利用常规材料(非高合金化)建造的具有高热回收收率和高的热能至电能的转化收率的设备中,也使用低级燃料如生物质和废料。

[0003] 粉尘从燃烧设备的排放受到法规管理。迄今,在欧洲,最严格的法规是CE 2000/76法规,尽管粉尘以无差别的方式(总重量)被表征。该规定确定了对于粒度低于 $10\mu\text{m}$ 或PM 10的粉尘的限制和对于重金属浓度的限制。通过烟道气的等动力取样而得到的重金属浓度,被称为干气(脱水)体积。在该法规中,所述浓度与利用空气燃烧的干烟道气有关,并通过将烟道气中氧气浓度确定为11体积%,从而明确地与排放的质量平衡标准相关联。该法规还规定,在利用不同于空气的助燃物、例如富氧空气或氧气燃烧的情况下,根据质量平衡标准应用校正系数。例如,在利用氧气使氧气全部转化的燃烧情况下,校正系数(归一化因子)随着燃料类型变化,并可以低至0.085。质量平衡标准已被广泛接受。例如,排放的BAT分类(最佳可用技术)使用该质量平衡。

[0004] 目前,对于有燃烧室的烟道气,不存在基于粉尘的粒度对其危害性进行分类的规则,因此对于粒度没有参考性限制。在不久的将来可能通过对粒径低于 $2.5\mu\text{m}$ (PM 2.5)的粉尘含量确定若干限制而产生所述规则。为此,足以预见在世界的诸城市中越来越受限制的关于粉尘进入空气的法规。例如,欧盟指令的一项新提案正在讨论中,用于克服仅将PM 10量限制为不超过 $40\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 的96-62-CE规则。所述新指令将引入对于空气中PM 2.5限于 $20\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 的新限制。此外,必须考虑依照EPA(国家空气质量标准)的PM 2.5限度是 $15\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ,并且OMS(世界卫生组织)建议的值更低,即 $10\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。因此,对于粉尘的PM 2.5的值将在技术层面上给予考虑。

[0005] 现有技术中已知,所有的工业使用方法的烟道气中都含有细粉尘。细粉尘由粒径低于2.5微米(PM 2.5)直至若干纳米级大小的固体微粒形成。它们由有机分子例如氢和氧含量不定的碳质裂化物(cracking)(被称为煤烟或柴油粒子)的聚集体,及由无机分子例如来源于进料的燃料中包含的不燃性灰分的碱金属和碱土金属和重金属的盐和/或氧化物的聚集体构成。

[0006] 有机来源的细粉尘根据形状分类为空心微珠和子母微珠。

[0007] 众所周知,细粉尘总是存在于任何产生火焰前锋的燃烧中。事实上,通过仪器或肉眼检测,可见区域的火焰发射是由于火焰中存在固体,因为只有固体可以在可见区域发光,直至火焰的最高温度(3000K)。

[0008] 还已知,细粉尘不能通过已知的烟道气工业后处理方法消除,所述方法如在套管过滤器(冲击过滤)、电过滤器(静电场中迁移)或使用pH不同的水溶液或有机溶液的涤气器上过滤。已知的方法在去除相对粗的粒子(平均粒径大于2.5微米)方面有效,但是

在去除细微粒、特别是粒度低于 2.5 微米、更特别是粒度低于 1 微米的部分方面完全无效。后面的粒度代表对人类和动物健康最有危害的微粒部分。事实上,这些粒子留在肺泡中,导致严重的疾病。

[0009] 不燃性灰分,特别是重(非挥发性的)灰和飞灰两者,长时间以来代表了燃烧设备中的技术问题。事实上,它们决定了从天然气至石油至煤炭的化石燃料的历史/经济学分类。

[0010] 现有技术中,用于熔化不燃性灰分和用于降低烟中飞灰的、利用高温火焰前锋运行的燃烧室(炉渣-燃烧室)也是已知的。以这种方法,降低了热烟道气体携带的粉尘对能量回收设备的效率的负面影响。这些燃烧室的缺点是没有除去飞灰,由于灰分熔化从未定量,所以至多除去了燃料中包含的 70 ~ 80% 的飞灰。

[0011] 为了克服这个缺点,使用低灰分含量的燃料。然而,这些燃料无法大量使用。众所周知,燃料纯化方法是非常昂贵的。

[0012] 在自然界中,含有大量灰分的燃料是非常丰富的。此外,世界燃料消耗的过度增加和控制它们对环境和人体健康影响的上升需求,要求有有效的燃烧方法,其中可以使用常用燃料,甚至含有极高量的灰分同时降低来自燃烧室的烟中的细粉尘排放的燃料。

[0013] 至于碱性灰分对燃烧室和对燃烧室下游设备的腐蚀作用,观察结果如下。

[0014] 碱性灰分通常由碱金属和/或碱土金属的氧化物和/或其盐形成,并被归入不燃性灰分(ISO 1171)。在化石燃料、生物质和废料的灰分中发现的所述灰分的碱性部分,亦称为碱性灰分,特别是来源于钠和钾化合物的碱性部分,在火焰前锋燃烧中导致形成氧化物和盐,有时部分熔化,并且在高燃烧温度下对于燃烧室和热回收设备的壁材料特别有腐蚀性。所述壁覆盖有耐火材料,所述耐火材料通常由铝化合物和/或硅-铝化合物制成,任选含有铬和锆或其它金属材料,例如钢、合金。在热回收设备中,特别使用钢和合金。如上所述,碱性灰分能够通过熔化耐火材料而腐蚀它们。现有技术中,为了增加耐火材料对所述腐蚀剂的耐性,建议将 99.8% 板状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  用于耐火材料,从而将二氧化硅含量降至极低值,或者在耐火材料组成中添加氧化锆。然而,这些改性的耐火材料也未解决燃烧室壁由于碱性灰分所致的腐蚀问题。

[0015] 现有技术中也已知,将铬合金钢、铬和镍合金钢,例如 AISI 304H,直至高合金镍铬,如 Inconel<sup>®</sup> 用于制造热回收设备的壁。后者更耐碱性灰分的腐蚀。然而,使用 Inconel 材料的缺点是设备的建造成本显著增加。

[0016] 此外,观察到形成碱性灰分的若干化合物在燃烧温度下产生蒸气,然后当烟冷却时,所述蒸气固化。这导致热回收设备的壁腐蚀。此外,在管和设备中形成结块/沉积物,这时其能够阻塞所述设备。例如,在碱性灰分含有氯化物盐形式的钠或钾时,它们在相对低温下 (< 1100K) 熔化,从而侵蚀燃烧室壁,它们因在相对低温下 (< 1300K) 显著的分压而蒸发,并且在位于燃烧室下游的表面上重结晶。因此,装备不可挽回地受损。从工业观点看,这代表了明显的缺点。

[0017] 燃料可含有大量碱性灰分是现有技术中公知的,例如,低级煤、石油来源的重级分和沥青、地沥青。然而,通常所有的燃料都含有不定量的碱性灰分。

[0018] 为了降低碱性灰分的腐蚀作用,现有技术中提议在燃烧室中采用低燃烧温度,通常在 650°C 和 800°C 之间。优点是降低烟中的碱性灰分。这使得能克服上述缺点。然而,在

这些条件下,燃烧室中产生大量有毒的未燃烧的化合物,如二噁英、呋喃、聚芳烃等。

[0019] 在工业中,为了降低由于燃烧室中碱性灰分所引起的不便,建议低温下将固体燃料、沥青质页岩和 / 或碳质页岩气化。然而,这些方法的缺点在于需要用于气化的额外设备。任何情况下,碱性灰分都存在于气化器中得到的合成气中。因此,所述问题并没有解决,而是移向下游设备。还已知,可通过热气清洁过程来纯化合成气。然而,这需要昂贵的并且此外使用寿命极低的专门装置。当气体清洁处理在低于使用合成气的设备中所采用的温度下进行,存在热效率降低的缺点。

[0020] 现有技术中,另外还建议从燃烧之前的固体或液体中除去碱性灰分的前体。这从工业的观点来看是不能实现的,因为燃料中存在为数众多的化合物。即便假定这种除去是可能的,然而也需要非常昂贵和多步骤的清洁过程。因而,通常的实践是,通过使用碱金属和 / 或碱土金属含量低的化石燃料来进料热功率设备,由此导致使用极有价值且昂贵的煤。然而,这些燃料的可用量不高。

[0021] 人们已经感到需要一种可用的工业方法,其用于降低和 / 或基本消除碱性灰分对燃烧室壁和对燃烧室下游的热回收设备表面的腐蚀作用,同时降低燃烧室无论使用何种燃料都排放的细粉尘 (PM 2.5) 对环境和对人类健康的影响。

[0022] 本申请人出乎意料地和令人惊讶地发现了解决上述技术问题的方法。

[0023] 本发明的目的是一种燃烧方法,其中向燃烧室中进料助燃物、燃料和如下成分:

[0024] i) 成分 B): 硫或含硫化合物,其量具有摩尔比  $B^I/C^I \geq 0.5$ , 其中

[0025]  $-B^I$  是成分 B) 中存在的硫量 + 燃料中包含的硫 (成分  $B^{II}$ ) 量的摩尔总和,

[0026]  $-C^I$  是进料燃料中包含的碱金属和 / 或碱土金属 (成分  $C^{II}$ ) 量 + 成分 B) 中包含的碱金属和 / 或碱土金属 (成分 C) 量的摩尔总和,

[0027] ii) 成分 A), 其包含熔化温度  $\leq 1450K$  的低熔点盐和 / 或氧化物或它们的混合物, 其中摩尔比  $A' / (A'' - A') \geq 0.01$ ,

[0028] 条件是

[0029]  $-A'$  是成分 A) 的低熔点盐和 / 或氧化物或其混合物形式的金属的量和燃料中包含的低熔点盐和 / 或氧化物形式的金属的量的摩尔总和,

[0030]  $-A''$  是燃料中包含的所有金属的量和成分 A) 中包含的所有金属的量的摩尔总和,

[0031] 其中燃烧室是等温和无焰的。

[0032] 优选地,燃烧室温度包括在  $1500K (1223^\circ C)$  与最高达  $2100K (1827^\circ C)$  之间。

[0033] 在本发明的方法中,燃烧室压力优选为  $101.3kPa$  以上至最高达约  $2000kPa$ 。

[0034] 本发明方法的助燃物优选是氧气。例如可以使用高纯氧 (98.5 体积%)。通常还可以使用滴定度为 88 ~ 92% VSA (真空变动吸附) 和 88 ~ 92% VPSA (真空变压吸附) 的氧气。优选氧气滴定度的下限是 70 体积%, 补足 100% 的余物由惰性气体和 / 或氮气构成。相对于与燃料的反应需要的化学计量的量,本发明方法中的助燃物优选以摩尔过量使用。然而,它还可以相对于化学计量的量以不足量使用。

[0035] 在本发明的方法中,燃料在燃烧室中的停留时间为 0.5 秒直至 30 分钟以上,优选为 2 秒 ~ 10 秒。也可以使用更长的停留时间,然而不会获得结果的实质变化。

[0036] 优选燃烧室出口处的燃烧气体在  $1100K$  以下的温度下冷却,总之低于熔融灰分的

冷凝蒸气的固化温度。这是有利的,因为可以使用由常规材料制成的热回收设备。

[0037] 作为燃料,可以提及生物质,例如源于如下的生物质:糖,动物膳食,碳,来自中和反应的工业废料,高沸点的精炼级分,地沥青和油页岩,焦油砂的加工废料,泥煤,废溶剂,沥青,包括来自城市废物的剩余部分、任选包含 CDR(来自废物的燃料)的一般工业过程废料和废物。还可以使用石油来源的液态水-沥青乳液。所述的所有这些燃料含有通常呈氧化物和/或盐形式的碱性灰分。

[0038] 按照所述,本发明方法中使用的燃烧室是等温和无焰的,因为它在优选高于 1700K 的温度下和优选高于 200kPa、还更优选高于 600kPa 至最高达 2026kPa 的压力下运行。

[0039] 本发明方法中使用的等温燃烧室记载于本申请人名下的专利申请 WO 2004/094904 中,在此通过参考并入。

[0040] 当燃料与水和/或蒸气混合导入等温燃烧室中时,燃烧室按照专利申请 WO 2005/108867 所述运行。

[0041] 优选进料的助燃物与再循环烟预先混合,烟量通常高于 10 体积%,优选高于 50 体积%。再循环烟优选还含有蒸气形式的水,其量基于再循环烟的总体积计算,通常高于 10 体积%,优选高于 20 体积%,还更优选高于 30 体积%。

[0042] 进料的助燃物还可以与蒸汽混合,蒸气可以部分或全部代替再循环烟。

[0043] 进料的燃料还可以含有水/蒸汽,其量取决于所用的燃料类型。以重量百分比表示的燃料中水的百分比,也可以高达 80% 甚至更高,条件是进料的混合物的低热功率值 (LHV) > 6500 千焦/Kg。

[0044] 通过将燃烧室出口处的气体在混合器中与再循环气体混合而使其冷却,直至达到低于 1100K 的最终温度。所述烟可以传送至热交换器中,在所述热交换器中水被进料以产生蒸汽。已经提供至传热步骤的烟被再次部分压缩,以备再循环至燃烧室和燃烧室出口的混合器。所述烟一部分在大气压力下分层 (laminated),用于进行烟后处理。优选将燃烧净产生的烟所对应的烟部分膨胀直至大气压,以得到机械功,然后送至烟后处理单元中。待膨胀的烟被纳入相应的混合器出口。

[0045] 膨胀可以使用涡轮膨胀机完成,因为所述烟基本上没有飞灰。

[0046] 在燃烧室的下部,设有熔融灰分的收集容器。收集的灰分然后例如在水浴中冷却,并以固体玻璃化状态转移到静态沉降器中。

[0047] 对于成分 i), 观察结果如下

[0048] 在燃料中,硫成分  $B^{II}$  能够以元素硫或者含硫的有机和/或无机化合物的形式存在。

[0049] 在燃料中,碱金属和/或碱土金属成分  $C^{II}$  通常以盐、混合盐、氧化物或混合氧化物的形式存在。

[0050] 优选摩尔比  $B^I/C^I$  至少是 0.7,更优选至少是 1,还更优选至少是 2。

[0051] 当燃料碱性灰分中存在的金属仅是单价金属时,  $B^I/C^I$  比值优选高于 0.5,当存在的金属仅是二价金属时,  $B^I/A^I$  比值至少是 1。

[0052] 上限可以是任何值,例如也可以使用摩尔比 10 或 100。然而,应当注意,优选不使用高硫量,因为在所述情况中,在燃烧室下游需要用于除去过量硫的设备。

[0053] 可以通过将成分 B) 与燃料分开进料、优选与燃料混合进料,来实现向燃烧室中添

加成分 B)。

[0054] 当成分 B) 是元素硫时,它可以作为含有表面活性剂的水分散体进料。合适的表面活性剂是芳烷基 - 或烷芳基 - 磺酸酯、聚乙氧基化物等。

[0055] 优选成分 B) 的用量是这样的,即燃烧烟中,形成的  $\text{SO}_2$  的分压高于 0.0004 巴 (40Pa), 优选最高达 0.003 巴 (300Pa)。成分 B) 例如硫按照燃烧烟中的  $\text{SO}_2$  配料。过程控制优选通过使用需要约 10 秒特征响应时间的代码 (控制软件) 进行。为此,燃烧室出口处的烟通过多气体分析器, NDIR 型 (非分散红外线) /NDUV (非分散紫外线) 进行监测,所述分析器经改动而给出响应时间  $T_{95}$  为 1.5 秒。

[0056] 作为代替硫的成分 B), 可以使用含硫的有机和 / 或无机化合物。例如,可以使用亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫化氢、硫酸盐、硫醇等。

[0057] 此外,本申请人出乎意料地和令人惊讶地发现,即使当使用极高的  $B'/A^I$  比,因此硫量极高时,也没有观察到燃烧室壁和燃烧室下游的热回收设备壁腐蚀。

[0058] 本申请人令人惊讶地和出乎意料地发现,通过在上述条件下操作,从燃烧室出来的烟基本不含腐蚀性的碱性灰分,所述烟是对构造材料没有腐蚀性的化合物。已发现,燃烧室和热回收设备的壁保持基本上未受影响。它们既没有受到碱性灰分侵蚀,也没有受到碱性灰分与燃料中存在的其它成分例如钒的组合侵蚀。事实上,令人惊讶地和出乎意料地发现,碱性灰分通过本发明的方法被转化成为惰性化合物,主要是硫酸盐,所述惰性化合物既不侵蚀燃烧室壁的耐火材料,也不侵蚀金属材料,特别是如所述形成燃烧室下游设备的壁的钢和金属合金。本申请人令人惊讶地和出乎意料地发现,可在燃烧室下游的设备、例如热回收设备在更高的温度下运行的那些部分中,使用金属合金例如 AISI 304H 钢,其中在现有技术中使用了高合金钢如 Inconel 或 Hastelloy。由于能够节省成本,因而这是有利的。

[0059] 通过等离子体技术,例如 ICP-OES, 对燃料灰分进行燃料中的金属测定。燃料灰分例如按照 ISO 1171 试验得到或作为在 600°C 温度下热解之后的残余物得到。

[0060] 作为成分 ii), 观察结果如下

[0061] 为了测定低熔点级分,使燃料灰分熔化至最高达 1450K 的温度,对回收的熔融部分进行金属测定。

[0062] 可使用各种方法来测定灰分熔化温度,例如 ASTM D1857-87 试验。燃料灰分的低熔点级分通过使用例如 5mm 直径的坩埚,在 1450K 下加热至少 2 小时,从而进行分离。

[0063] 如上所述,摩尔比  $A'/(A''-A')$  至少是 0.01, 优选至少是 0.1, 还更优选至少是 0.2。上限可以非常高。例如,它可以高达 1000000, 通常高达 100。当  $(A''-A')=0$  时,它还可以达到无穷值。在燃料中存在的金属的全部化合物都是低熔点化合物,即所述化合物在低于 1450K 的温度下熔化时,发生这种情况。换句话说,在高于上面指出的温度下熔化的具有金属的化合物或混合物,在这种情况下是不存在的。

[0064] 在本发明的方法中,可能有其中  $(A''-A') \neq 0$  的情况或其中  $(A''-A')=0$  的情况。本申请人还令人惊讶地和出乎意料地发现,在后一种情况下  $(A''-A')=0$ , 燃烧室出口处烟中的细粉尘 (PM 2.5) 急剧降低。发现,在燃烧室下游的设备中,没有形成固化灰分的显著沉积物。

[0065] 作为成分 A), 也可以使用一种以上化合物 A) 与熔化温度超过 1450K 的高熔点盐和 / 或高熔点氧化物的混合物,条件是所述混合物的熔化温度  $\leq 1450\text{K}$ 。所述一种以上化合物

A) 的用量优选高于 5 重量%，更优选最高达 30 重量%。高熔点化合物的例子是膨润土。

[0066] 因此，本发明中可以使用低共熔组合物或类低共熔组合物，条件是它们的熔点低于 1450K。

[0067] 作为成分 A) 的低熔点盐和 / 或氧化物，可以使用钠和 / 或钾氧化物和 / 或盐，例如硫酸盐、磷酸盐和氯化物；碱金属和碱土金属的铝硅酸盐等。本领域技术人员能够容易地得到如上所述的低熔点混合物。参见例如“CRC Handbook of Chemistry and Physics”，1996-1887 版，或“[The American Ceramics Society, www.ceramics.org/phase](http://www.ceramics.org/phase)”。

[0068] 可将其它的任选成分、粘土、二氧化硅、氧化铝等添加到燃烧室中。

[0069] 向燃烧室中添加成分 A)，可以通过将它与燃料分开进料、优选与燃料混合进料而进行。

[0070] 当成分 A) 与燃料分开进料时，它可以是例如水溶液或悬浮液的形式。

[0071] 也可以将成分 A) 和 B) 的混合物进料，其中与燃料分开进料。

[0072] 本申请人令人惊讶地和出乎意料地发现，在从按照本发明方法运行的燃烧室出来的烟中，粉尘量急剧降低，特别是粒度  $2.5 \mu\text{m}$  以下、更具体地低于  $1 \mu\text{m}$ 、还更具体地低于  $0.4 \mu\text{m}$  的灰分级分的量急剧降低。

[0073] 本申请人出乎意料地和令人惊讶地发现，在本发明的方法中，成分 A) 中存在的金属和燃料中存在的金属都在燃烧室中保持在液体状态下，然后如上所述从燃烧室的底部除去。此外，按照 EC 2000/76 标准，PM 2.5 的烟囱排放值 (emission value stack) 降至低于  $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  的值。

[0074] 对粒径  $< 2.5$  微米的粒子的过程控制通过使用位于燃烧室出口处的烟中的传感器来进行。例如，可以使用暗度计。特别是，可以使用 ELPI 仪器（电低压冲击器）。其通过以 10 分钟频率连续扫描通常具有  $2.5 \sim 0.01 \mu\text{m}$  粒度的 PUF（超细微粒）来操作。它提供了所需的燃烧室中化合物 A) 剂量的信息，以便保持总 PUF 含量充分低于上述浓度，比现有技术例如 BAT 中报告的浓度低若干数量级。

[0075] 如上所述，本申请人令人惊讶地和出乎意料地发现，本发明方法特别有效地将正常以细粉尘形式大量存在于烟中的那些重金属在燃烧室中也维持在熔融状态下。例如，在现有技术中众所周知，CdO 氧化物形式的镉在现有技术燃烧方法中挥发并被发现全部在烟中作为超细的细微粒，并且实际上无变化地通过烟后处理设备。相反，在本发明方法使用的条件下，氧化镉几乎完全从排放到大气的烟中除去。

[0076] 利用本发明的方法，其它重金属，例如锰、铜、铬、钒、铅也可以几乎定量地被除去。

[0077] 在所述燃烧条件中发现锰和铜分别呈  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO}$  形式，所属氧化物是高熔点氧化物。利用本发明的方法，有可能保持这些氧化物在细粉尘 PM 2.5 中的总的归一化浓度低于  $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ，因而浓度充分低于上述标准和现有技术例如 BAT 的限度。

[0078] 灰分中发现铬呈亚铬酸盐或铬 III（三价铬）形式，它是有毒的。还发现铬呈铬酸盐和重铬酸盐或铬 VI（六价铬）形式，它是高毒性的。已知在碱和酸的存在下，或在碱性亚铬酸盐的形式下，通过在相对低温（700K）下加热长于一小时的时间，大部分铬 III 转化成铬 VI。上述的温度条件和时间段是例如现有技术的气化方法中所用的。还已知在强碱存在下，亚铬酸盐可以在高于 1450K 的温度下转化成铬 VI，即便在燃烧室中使用短停留时间也如此。在化石燃料和废料的所有燃烧过程的飞灰中，发现不定量的铬 VI。

[0079] 令人惊讶地发现,利用本发明的方法,铬几乎定量地保留在熔融灰分中。在细粉尘中发现的铬 VI 低于所用分析方法的灵敏限 ( $0.01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ -NIOSH 7600)。因此,本发明方法有效地将该金属从燃烧烟中除去。这使得本发明的方法同样可用于那些铬含量非常高的燃料。例如,含量为 40000ppm 数量级的铬 III 的鞣革浆料也可以用于本发明的方法以产生能量。鞣革浆料含有碱性亚铬酸盐形式的铬 III,其对人类健康有危害。发现,通过使用本发明的燃烧方法,燃烧烟的细粉尘中的铬 VI 量低于  $0.1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。

[0080] 钒存在于原油中,特别是它以高浓度存在于重质原油中、地沥青中、页岩和焦油砂中,以及石油加工的重级分废料中。钒是有毒的重金属。在燃烧过程中使用的温度下,钒呈  $\text{V}_2\text{O}_5$  氧化物形式,它是高熔点固体。在高于 1670K 的温度下,  $\text{V}_2\text{O}_5$  转化成易挥发的  $\text{VO}_2$ 。另外,  $\text{V}_2\text{O}_5$  催化  $\text{SO}_2$  向  $\text{SO}_3$  的转化。在热回收设备运行的温度下,  $\text{SO}_3$  由于形成硫酸沉积在燃烧室下游设备的壁上,因此这种化合物是特别腐蚀性的气体。

[0081] 令人惊讶地发现,利用本发明的方法,通过在 1500K 至最高 < 1670K 的燃烧温度下运行,可显著降低烟中钒的量。因而如上所述,尽管有相当多的不便,但是利用本发明的方法还可使用低级燃料,所述低级燃料本来不能利用现有技术的燃烧室使用,除非在由专门材料制成的设备中。此外,可例如在 1000kPa 下加压,将 Joule-Bryton 循环与本发明的燃烧室组合,然后对净产生的烟进行涡轮膨胀,并对从热气体回收的热进行 Rankine 循环,然后将它们再循环至燃烧室或混合器-冷却器。以这种方法,可以达到从热能向电能高于 57% 的转化收率。

[0082] 如下实施例以非限制性目的举例说明本发明。

## 实施例

[0083] 实施例 1

[0084] 粉尘的表征

[0085] 由 Andersen Mark III 型冲击器收集燃烧烟中包含的微粒,所述冲击器配备有通过使用 14 升/分钟取样流能够除去空气动力学直径大于  $10 \mu\text{m}$  的粒子并分离 PM 10 的预分离器,和用于具有如下空气动力学直径的粒子级分的过滤器,所述空气动力学直径在下述范围:  $10 \sim 9 \mu\text{m}$ ;  $9 \sim 5.8 \mu\text{m}$ ;  $5.8 \sim 4.7 \mu\text{m}$ ;  $4.7 \sim 3.3 \mu\text{m}$ ;  $3.3 \sim 2.1 \mu\text{m}$ ;  $2.1 \sim 1.1 \mu\text{m}$ ;  $1.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ ;  $0.7 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。

[0086] 取样步骤结束时,对收集的微粒级分进行 X-射线分析和通过扫描电子显微镜技术 (SEM) 实现的化学-物理分析。

[0087] 利用 SEM Philips XL 30 显微镜,通过使用在超过预定阈值时能够自动检测粒子的自动系统,进行粒子的化学分析,所述显微镜装备有通过能量色散光谱法进行微量分析的薄窗 EDX 系统。

[0088] 通过测量 X-射线谱的特征线的强度,对每种鉴定的粒子测定了形态学参数和组成,然后将其转化成相应的原子浓度。从 Andersen 冲击器的最后级逸出的粒度小于  $0.4 \mu\text{m}$  的微粒,已经通过气动致动器收集在云母载体上,以备原子力显微镜进行分析,所述气动致动器能够通过热泳作用收集足够的和统计学显著量的粒子。从冲击器出来的气流然后被送至燃烧蒸汽的冷凝系统。然后对冷凝相进行光谱分析,以测定 <  $0.4 \mu\text{m}$  的纳米微粒的浓度。

- [0089] 金属分析通过使用热电公司 (Thermo Electron Corporation) 的 ICP-OES 仪器, 用等离子体感应光谱进行。
- [0090] 硫或硫酸盐通过化学分析测定。
- [0091] 燃料中的灰分按照 ISO 1171 试验测定。
- [0092] 灰分融化温度按照 ASTM D1857-87 试验测定。
- [0093] 通过使用在底部有 5mm 直径孔的坩埚, 在 1450K 下加热坩埚中的灰分样品并保持该温度至少 2 小时, 从而测定燃料灰分的低熔点级分。测定从坩埚底部流出的熔融级分的重量。其中包含的金属用上面报告的方法测定。
- [0094] 水分按照常规分析步骤, 例如通过使用卡尔费休 (Karl Fischer) 仪器, 进行测定。
- [0095] 实施例 2
- [0096] 在 1750K 和 400kPa 下, 运行等温和无焰的 5MW 燃烧室。
- [0097] 助燃物由滴定度为 92 体积%的氧气构成, 并基于化学计量的量过量进料。
- [0098] 以 7.3 升 / 分钟速度进料的燃料是市售重质油, 其具有如下分析特性 (重量%) :
- [0099] - 沥青烯和碳质材料的含量 16%
- [0100] - 硫 0.9%
- [0101] - 灰分 0.2%
- [0102] 所述灰分不含任何在  $\leq 1450\text{K}$  的温度下熔化的级分。通过 ICP-OES 测定的石油中的总金属量等于 0.08 重量%。
- [0103] 大部分的金属量是钙 (基于石油的 0.014 重量%)。还发现了铝和硅。
- [0104] 将硫酸钾 (融化温度 1340K) 的 6% w/w 水溶液, 以 0.1 升 / 分钟的速度单独进料至燃烧室。
- [0105] 在对燃料和硫酸钾都进行的金属的光学 ICP 分析的基础上, 发现摩尔比  $A''/A'$  是 0.3。
- [0106] 还发现摩尔比  $B^1/C^1$  是约 10。
- [0107] 利用 Andersen 冲击器进行的分析给出如下结果 :
- [0108] - 不存在 (即低于分析方法的灵敏限) 具有有机来源的细粉尘 (含有碳、氢和氧的空心微球和子母微球), 也被称为煤烟。
- [0109] - 含量低于  $1\text{mg}/\text{Nm}^3$  (归一化值) 的无机粉尘。
- [0110] 烟过滤之后, PM 2.5 是  $3\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (归一化值)。
- [0111] 烟道粉尘中存在的金属主要是钾和钙以及作为少量成分的铝、铁和锌。
- [0112] 方法结束时, 检查燃烧室和热回收设备的壁。没有看到腐蚀。
- [0113] 实施例 3 (比较例)
- [0114] 使用预热空气 (1300K, 大气压) 的现有技术的非无焰的 6MW 热燃烧室, 以 7.3 升 / 分钟的速度进料实施例 2 的重质油, 但是不进料硫酸钾的水溶液。
- [0115] 氧气按照实施例 2 进料。
- [0116] 在套管过滤器上过滤烟之后, 进行燃烧烟中粉尘的分析。发现过滤的烟含有大量的有机粒子 (空心微球和子母微球)。
- [0117] 此外, 发现 PM 10 (包含有机和无机粒子) 是  $6\text{mg}/\text{Nm}^3$  和 PM 2.5 是  $4\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。因此, PM 2.5 形成 PM 10 的大部分。

[0118] 通过将实施例 2 得到的结果与实施例 3 比较例的结果进行比较,发现来自本发明的燃烧过程的烟中 PM 2.5 比实施例 3 比较例的燃烧室的烟中低约 3 个数量级。

[0119] 实施例 4

[0120] 在 1650K 和 500kPa 下,运行等温和无焰的 5MW 燃烧室。

[0121] 助燃物是滴定度为 92 体积%的氧气,并基于化学计量的量过量进料。

[0122] 为了在原料含有大量的有毒金属如铬时研究本发明方法的性能,通过用市售石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉淀市售鞣革盐(亚铬酸盐形式)的水溶液,制备水性浆料。

[0123] 浆料中包含的固体的分析(重量%)得到如下结果:

[0124]  $\text{CaSO}_4$  70%

[0125]  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  26%

[0126] 按照 ICP-OES 分析,与 100%的差值是其它金属,主要是钠和锌。

[0127] 水性浆料的滴定度用水调节至固体的 45 重量%。

[0128] 然后,向浆料中添加硫(25g/升浆料)和非离子型表面活性剂(聚乙氧基化物)(3g/升浆料)。

[0129] 向燃烧室中以 5 升/分钟的速度进料轻质油(柴油)。

[0130] 对应于 Cr(III) 约 2kg/小时的进料速度,浆料以 0.5 升/分钟的速度与柴油分开进料。

[0131] 还向燃烧室中以 0.3 升/小时进料 9 重量%硫酸钾(熔化温度 1340K)水溶液,其包含悬浮态的 25 重量%市售膨润土( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , 熔化温度 1590K)和 4 重量%焦磷酸钾(熔化温度 1363K)。

[0132] 基于对浆料、石油、膨润土、硫酸钾和焦磷酸钾进行的 ICP-OES 分析,发现摩尔比  $A' / (A'' - A')$  是 0.13。

[0133] 还发现摩尔比  $B^1/C^1$  是 1.1。

[0134] 对燃烧室出口处取样的燃烧烟进行分析。

[0135] 烟中总无机粉尘的量是约  $4\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。对所述粉尘进行的金属分析显示如下金属: Na、Ca、K、S、Fe 是主要成分。

[0136] 特别是发现,铬 III 的量低于  $0.1\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。铬 VI 反而不存在(NIOSH 方法)。

[0137] 在排放到空气中的烟中,PM 2.5(归一化值)是  $19\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。铬 III 低于  $1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , 铬 VI 不存在。

[0138] 方法结束时,检查燃烧室和热回收设备的壁。没有发现腐蚀。

[0139] 对从沉降器排出的玻璃化炉渣进行有机物和重金属的浸出试验。炉渣在分类为惰性的限度内。参见 UNI EN 12457 标准,1~4 部分。

[0140] 所述炉渣的分析显示,它们含有含量与利用水性浆料  $\text{CaSO}_4/\text{Cr}(\text{OH})_3$  进料的量相对应的铬。

[0141] 实施例 5(比较例)

[0142] 在实施例 4 的条件下运行燃烧室,不同在于不进料硫和包含悬浮态的膨润土和焦磷酸盐的硫酸钾溶液。

[0143] 燃烧室出口处烟中的粉尘量高于  $1\text{g}/\text{Nm}^3$ 。所述粉尘的金属分析显示它们含有大量的铬 III。

[0144] 目测检查位于燃烧室出口处、Andersen 冲击器上游的分离用旋风分离器的壁。发现厚的黄绿色灰尘层覆盖所述壁。通过比色试验 (EPA7196), 发现所述层含有大量的铬 VI。

[0145] 通过将实施例 4 得到的结果与实施例 5 比较例的结果进行比较, 结果是在本发明的方法中, 燃烧室出口处铬 III 量极低, 铬 VI 不存在, 而在实施例 5 比较例的方法中, 铬 III 和铬 VI 都存在, 前者的量大。

#### [0146] 实施例 6

[0147] 在等温和无焰的 5MW 燃烧室中, 进料含有碱性灰分的橄榄壳作为燃料, 所述橄榄壳呈水中浆料的形式, 基于干产物, 水量为 62 重量%。助燃物是滴定度为 92 体积%的氧气, 并相对于化学计量值过量进料至燃烧室, 使得燃烧室出来的烟中氧浓度包括在 1%~3 体积%之间。

[0148] 橄榄壳具有如下的硫、总灰分和水分的含量 (重量%) :

[0149] 硫 0.1

[0150] 总灰分 (600°C 下残余物) 7

[0151] 水分 9

[0152] 通过 ICP-OES 分析, 测定灰分中存在的金属。发现, 最丰富的金属是 Ca 13.0% 和 K 18.0%, 其以重量%计。

[0153] 所述灰分显示出低于 1450K 的熔点。

[0154] 在搅拌下, 于罐中混合固体与水, 使得基于干产物计算水量为 62 重量%, 从而制备橄榄壳浆料。每次制备 3m<sup>3</sup> 的载荷批料。

[0155] 在搅拌下, 向所述浆料中添加粉尘形式的硫和烷芳基磺酸钠表面活性剂, 使得具有如下浓度:

[0156] 硫 :9kg/3m<sup>3</sup> 浆料,

[0157] 表面活性剂 :60g/3m<sup>3</sup> 浆料。

[0158] 基于干橄榄壳计算, 橄榄壳水性浆料以 1200kg/ 小时的速度进料至燃烧室。

[0159] 发现摩尔比 B<sup>I</sup>/C<sup>I</sup> 是 0.9。

[0160] 燃烧室总共运行 120 小时。

[0161] 燃烧室出口处燃烧烟含有浓度为 600ppv 的 SO<sub>2</sub> 和浓度为 65ppv 的盐酸。

[0162] 对排放到空气中的烟的分析显示不存在有机粉尘。PM 2.5 是 25 μg/Nm<sup>3</sup>。

[0163] 每隔 8 小时, 从沉降器卸出约 700kg 的湿玻璃化炉渣。

[0164] 对玻璃化炉渣进行浸出试验, 以进行有机化合物和重金属测定。炉渣在分类为惰性的限度内。参见 UNI EN 12457 标准, 1~4 部分。

[0165] 方法结束时, 检查燃烧室和热回收设备的壁。没有看到腐蚀。