

环保发电机组 SNCR 脱硝失效研究及对策

王金宝

(上电江苏阚山发电有限公司, 江苏徐州 221134)

摘 要: 简要介绍燃煤电厂选择性非催化还原 (SNCR) 脱硝原理, 针对脱硝投运后出现的常见的氨分布不均匀, 水冷壁腐蚀泄漏, 喷射器蒸汽雾化不佳、冷灰斗积渣等失效问题进行研究, 并提出了严控氨气的逃逸率、提高工艺水质及改进喷枪工艺、防泄漏等控制策略。

关键词: 尿素; SNCR; 腐蚀; 积渣

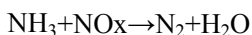
0 引言

随着环保要求的日益提高, 我国对 NO_x 的排放量的控制将越来越严格, 这也意味着继烟气脱硫装置以后, 烟气脱硝装置也会成为我国火电机组的基本配置。就烟气脱硝技术而言, 我国火力发电厂没有较为成熟的经验, 大多数电厂投运脱硝后会出现这样或那样的问题, 严重时造成机组的多次非停。本文结合生产实际情况, 用事例分析与研究 SNCR 脱硝常见的失效机理与应对措施, 确保火力发电机组效益最大化, 也便于火电厂从事烟气脱硝系统的技术人员借鉴。

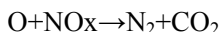
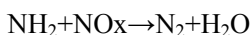
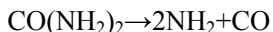
1 SNCR 脱硝原理

选择性非催化还原技术 (SNCR) 是一种不用催化剂, 在 $950\sim 1100^\circ\text{C}$ 范围内, 在烟气中直接还原 NO_x 的工艺。SNCR 技术是把还原剂如氨气、尿素稀溶液等喷入炉膛温度为 $850\sim 1100^\circ\text{C}$ 的区域, 该还原剂迅速热分解出 NH_3 并与烟气中的 NO_x 进行反应生成 N_2 和 H_2O 。该方法以炉膛为反应器, 可通过对锅炉进行改造实现。在炉膛 $850\sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 在无催化剂作用下, 氨或尿素等氨基还原剂可选择性地还原烟气中的 NO_x , 基本上不与烟气中的 O_2 反应, 主要反应为:

(1) 氨为还原剂:

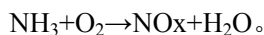


(2) 尿素为还原剂:



(3) 当温度过高时, 超过反应温度窗口时, 氨

就会被氧化成 NO_x :



SNCR 脱硝效率主要取决于温度窗口、高温区停留时间、氨氮当量比、还原剂与氮的当量比、混合效率、脱硝剂量、含氧量等因素。

2 SNCR 脱硝常见失效问题的研究及采取的应对措施

2.1 锅炉尾部受热面, 空气预热器腐蚀

2.1.1 锅炉尾部受热面, 空气预热器腐蚀机理

造成锅炉尾部受热面, 空气预热器腐蚀的主要原因是氨逃逸率偏大, 其腐蚀机理是烟气中逃逸出来的 NH_3 遇到 SO_3 会产生酸性 NH_4HSO_4 和 NH_4HSO_3 物质。在此分析一下氨逃逸率相关内容, 由于锅炉空间所限, 存在氨分布不均匀问题。通常每支喷射器均有一手动尿素溶液流量控制阀, 每层喷射器只有 1 个可远控的尿素溶液流量调节总阀。在 SNCR 装置调试过后各尿素溶液喷射器的流量阀门开度均被设定好, 在投运期间不再变动, 而只调节各层的尿素溶液总流量。当实际运行工况与调试工况存在差异时, 这种相对固定的尿素溶液喷射器控制方式可能会造成 SNCR 装置区域内的尿素溶液与 NO_x 反应程度不一致, 并导致装置下游烟气中的氨逃逸浓度分布不均匀。在实际生产中, 当机组负荷较低时, 投运第 1 层与第 2 层喷射器尿素溶液有较长的蒸发、热解与反应时间, 尿素利用比较充分, 在尿素溶液喷射量较高的情况下, 各取样点的氨逃逸浓度较小, 通常小于 $2.1\mu\text{L/L}$, 且比较均匀; 当机组负荷高时, 因炉膛出口温度较高, 只能投运位置偏高的第 3 层与第 4 层喷射器, 缩短了尿素溶液的蒸

发、热解与反应时间,致使部分尿素的反应不够充分。SNCR 装置脱硝效率约为32%~40%时,各取样点的氨逃逸浓度不均匀,后侧竖井烟道内的氨逃逸浓度约1.5~4.3 $\mu\text{L/L}$,而前侧竖井烟道内的氨逃逸浓度约10.2~19.8 $\mu\text{L/L}$ 。基于测点位置与数量有限,无法判断整个烟道截面上的氨逃逸浓度分布,但可以推论,如果进一步通过增加尿素溶液的喷射量来提高 SNCR 装置的脱硝效率,则氨逃逸量将增加且浓度分布更加趋于不均匀。

2.1.2 防止锅炉尾部受热面,空气预热器腐蚀策略

通过以上分析可以看出造成锅炉尾部受热面,空气预热器腐蚀主要逃逸出来的氨,为防止氨逃逸率偏大。可采取了加装蒸汽扰动装置的措施,即在锅炉转向室入口右侧包墙过热器竖向开5个孔。安装蒸汽喷嘴。用蒸汽扰动烟气而使氨分布变得均匀,充分与氮氧化物反应,延长还原剂在温度窗口下的停留时间脱硝反应就会更加充分。

2.2 喷射器蒸汽雾化不良

2.2.1 管道管径偏小

某厂喷射器雾化蒸汽管道采用 $\text{d}57\text{mm}$ 不锈钢管,经分析认为该管路较细,沿程阻力损失较大造成喷射器前雾化蒸汽压力低,且同层喷射器压力递减较多,致使雾化效果不好。为此,将蒸汽雾化母管管道更换为 $\text{d}89\text{mm}$ 不锈钢管,保证了蒸汽压力,使喷射器的雾化效果达到设计要求。

2.2.2 喷射器喷嘴结垢堵塞

某电厂尿素溶液稀释用水采用工业水,在温度较高时析出碳酸钙,造成喷嘴结垢堵塞,使喷射器雾化效果不良。为此,将尿素的稀释用水改为反渗透产水或除盐水,实践证明,将除盐水作为尿素稀释用水后,未发生过喷射器喷嘴结垢堵塞问题。

2.3 冷灰斗积渣

2.3.1 冷灰斗积渣原因分析

以某电厂为例,SNCR 运行三个月后,冷灰斗出现渣垢堵塞现象,比没投运 SNCR 严重。冷灰斗渣垢状态:最下层渣垢致密牢固呈灰白色、层状,较硬;中间层呈灰色,最上层呈灰黑色,自上而下越来越坚硬、致密。分析认为:随着 SNCR 的运行,水分进入炉膛,增大了炉膛内的湿度,为 SO_2 气体与煤粉燃烧生成的游离 CaO 反应提供了更为有利的条件,并生成易结晶析出的 $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和

CaSO_4 ,冷灰斗结垢量随喷入炉膛尿素溶液的增多而提高造成积渣。

2.3.2 防止冷灰斗堵塞技术措施

(1)改进运行工况。在保证脱硝效果的同时适当降低稀释水流量。

(2)对喷射器系统进行改造,提高雾化效果,使尿素液滴大小和分布区域更均匀,液滴蒸发时间缩短。

(3)对冷灰斗进行水封改造,使灰渣与水接触面减小,避免生成板结的 $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaSO_4 。

(4)对冷灰斗每15天检查1次,发现积灰情况立即处理。

2.4 水冷壁的腐蚀研究与对策

2.4.1 某厂水冷壁因脱硝失效引起泄漏

江苏某厂 SNCR 系统于2012年初开始正式投运,运行中降低 NO_x 效果明显,其运行指标参数均没有发现异常。但是在运行约2个月,锅炉水冷壁的泄漏,造成被动停炉,严重影响了安全生产。进入炉膛检查,发现位于#1炉水冷壁前墙的 II 区和 III 区的多只脱硝喷枪开孔处的水冷壁管泄漏,II 区右侧数第1~5只脱硝喷枪开孔处水冷壁管严重泄漏,泄漏部位及表面形貌基本相同,均位于脱硝喷枪开孔两侧及脱硝喷枪开孔下方的水冷壁管;III 区右侧数第1、2、5、6只脱硝喷枪开孔周围有水迹,且脱硝喷枪开孔套管周边的水冷壁鳍片及水冷壁管存在明显腐蚀现象;II 区和 III 区其余无泄漏痕迹的脱硝喷枪开孔套管端部也存在不同程度腐蚀现象。现场检查发现 II 区1号喷枪套管与密封盒角焊缝处有渗漏迹象;脱硝加药喷枪伸入炉膛的长度在10cm 左右,由于炉外喷枪长度较长,且端部连接块较重,因此大部分伸入炉膛的喷枪端部呈现轻微上扬角度。冷壁腐蚀泄漏呈现如下特征:金属表面没有有的呈椭圆形等。另外一个显著的特征是腐蚀多发生在喷孔的水冷壁弯管位置。见图1:腐蚀产物,而是呈或大或小的溃疡状态,腐蚀管段经常出现不规则的腐蚀坑,有的呈贝壳状、

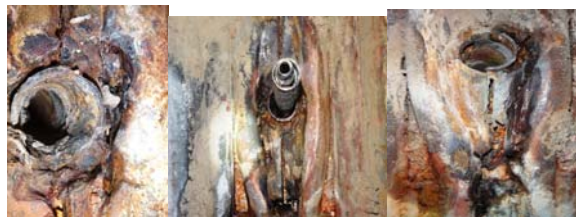


图1 喷枪口处水冷壁腐蚀泄漏外状

2.4.2 腐蚀机理的研究

因锅炉水冷壁泄漏处均在 SNCR 喷孔处且喷孔处都出现原料的泄漏, 所以推断喷孔周围水冷壁管的腐蚀跟滴落的尿素溶液有关。根据尿素的化学性质, 泄漏出的尿素会与 SNCR 喷孔周围的炉灰、烟气、空气以及水蒸汽、渗漏的水滴产生了一系列化学反应。按照腐蚀过程的机理, 可以把这种腐蚀分成两类: 化学腐蚀和电化学腐蚀。从水冷壁的腐蚀情况来看, 两种腐蚀都存在, 但是以电化学腐蚀为主。电化学腐蚀是由于金属与作为导电体的电解质相互作用, 引起电流自金属的一部分流向另一部分, 而发生金属的破坏。锅炉水冷壁管与喷枪滴落的尿素溶液相接触, 尿素溶液是一种电解质并具有极性, 在水的极性分子的吸引下, 钢材表面的一部分铁原子, 开始移入溶液中而形成带正电荷的铁离子, 而钢材上保留多余的电子, 并带有负电荷。如果铁离子不断地进入滴落的尿素溶液中, 水冷管就会逐渐出现坑洞, 造成腐蚀破坏。然而, 正常情况下, 在一段时间后钢材表面会出现双电层的现象。由于钢材表面带负电荷, 钢材上的负电荷吸引尿素液中带正电荷的铁离子, 使钢材表面形成双电层。这时可阻碍铁离子进一步溶解腐蚀, 有利于防止腐蚀的进一步发生。但是, 由于尿素溶液不断地滴落蒸发(且尿素溶液中溶解了其他可以溶解铁离子的阴离子), 不断地从阴极吸引电子, 从而使阳极不断有电子向阴极移动, 而阳极上的铁离子也就不断移入液滴中, 腐蚀不断加剧, 产生了去极化现象。

2.4.3 SNCR 喷孔周围水冷壁腐蚀的研究

2.4.3.1 水冷壁受氯离子、硫酸根和亚硫酸根离子腐蚀

氯离子 (Cl^-): 其中氯离子的危害是最严重的。因为氯离子很容易取代金属表面保护膜中的氧离子, 四氧化三铁变成可溶性的氯化铁。氧化膜破坏后, 金属就会进一步产生电化学腐蚀。SNCR 尿素的溶解使用的虽然是锅炉疏水, 但是由于尿素本身存在含有氯离子的杂质, 再加上烟气及飞灰中氯化物的溶解, 使滴落在水冷壁上的尿素溶液中氯离子含量升高再加上水冷壁管运行中承受较大的应力, 所以及易发生水冷壁产生应力腐蚀破裂。硫酸根和亚硫酸根离子 (SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-}): 虽然尿素溶液本身不含有硫酸根和亚硫酸根离子, 但尿素液滴在炉膛内还是会吸收烟气中的 SO_2 、 SO_3 形成离子, 造成硫

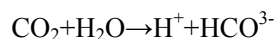
酸根腐蚀, 破坏水冷壁钢材上的保护膜进一步加剧电化学腐蚀。

2.4.3.2 材料承受的应力超过材料的屈服极限

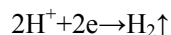
在局部超过屈服极限的部位, 容易产生电化学腐蚀。水冷壁弯管部位在弯管制作过程中产生形变, 多少总会引起一定的应力集中, 容易造成电位差。钢材变形程度大、内应力大的部位, 其电极电位低于变形小、内应力小的部位, 成为阳极, 发生腐蚀。在停炉检查中发现, 水冷壁泄露部位主要也是发生在弯管处, 腐蚀现象也与应力腐蚀现象接近: 经常出现不规则的腐蚀坑, 有的呈贝壳状、有的呈三角形、有的呈椭圆形等。可见, 由于弯管处残存应力的存在, 使尿素溶液的腐蚀找到了突破口, 加速了水冷壁腐蚀现象的发生。可以判断残余应力腐蚀是我厂 SNCR 水冷壁腐蚀的主要原因之一。

2.4.3.3 游离二氧化碳腐蚀

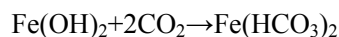
尿素溶液高温时分解产生二氧化碳气体, 当水中有游离 CO_2 存在时, 会使水呈酸性反应:



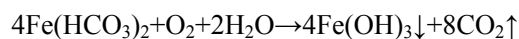
这样, 由于水中 H^+ 的数量增多, 就会产生氢的去极化腐蚀:



若给水中同时存在 O_2 和 CO_2 , 则腐蚀作用就会加剧。腐蚀的初步产物氢氧化亚铁先与二氧化碳作用, 生成溶解于水的重碳酸亚铁:



当有氧存在时, 再氧化成氢氧化铁:



这种腐蚀特征往往是金属表面没有腐蚀产物, 而是呈或大或小的溃疡状态。游离出来的 CO_2 可再循环投入腐蚀反应, 直到氧完全消耗完为止。而该厂的 SNCR 喷口在微负压条件下, 空气中的氧将源源不断地补充到液滴周围, 引起腐蚀的持续进行。除此, 锅炉烟气中富集的 CO_2 也会溶解于液滴中形成源源不断的游离 CO_2 , 在 CO_2 和 O_2 充足的条件下, 腐蚀持续加剧进行。

2.4.3.4 温度和热负荷

SNCR 喷枪位置主要位于炉膛内烟气温度约为 $1100 \sim 1150^\circ\text{C}$ 处, 此处水冷壁钢材表面温度高, 使铁离子在水溶液中的扩散速度加快, 电解质水溶液的电阻降低, 因而加速电化学腐蚀。在高热负荷下, 由于热应力的影响, 以及滴落在水冷壁金属表面蒸

汽泡对保护膜机械作用,使保护膜容易遭到破坏。

2.4.3.5 与尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶液本身有关的腐蚀

在喷枪喷入尿素溶液时,由于雾化的不完全性,将有液滴在喷枪上逐渐形成,通过浇注料进而滴落在水冷壁管上,滴落在水冷壁管上的尿素液滴,在高温下与烟气一起形成复杂的物理化学腐蚀过程。尿素液滴分解产生的 NH_3 和烟气中的 CO_2 (包括尿素本身分解产生的 CO_2) 在高温下因异构化而生成氰酸铵,后者分解成游离氰酸:



氰酸根(CNO_2)是一种还原性酸根,对金属表面的钝化膜能产生活化腐蚀。

2.4.4 SNCR 喷孔周围水冷壁腐蚀泄漏对策

通过上述分析,水冷壁泄漏的重要原因主要是应力腐蚀、游离 CO_2 腐蚀和尿素溶液本身腐蚀。要想彻底解决水冷壁的腐蚀问题,必须解决喷孔周围尿素溶液的泄露问题。

(1) 在脱硝喷枪投入之前,首先应在炉外做雾化试验,只有雾化良好的喷枪才能插入炉内,否则禁止使用。在进行喷枪雾化试验的同时,应检查喷枪头部是否有漏流现象,如有不得投用;投运的喷枪应定期抽出炉外检查雾化效果以及是否漏流,从而可以有效降低三种腐蚀的发生几率。

(2) 改变喷枪与水冷壁面的夹角,使喷枪下倾7度角,同时在保证喷枪不被烧损的条件下增加喷枪伸进炉膛的深度。

(3) 在喷孔下部水冷壁弯管部位加装不锈钢护板,外部敷耐火所料,防止起停系统时候的漏流与水冷壁管直接接触。

(4) 改进喷射器结构,将喷射器混合部分设置在炉外,优化喷射器的雾化形式,克服其漏流的缺陷。在混合器后加装套筒来放大混合空间。投运时将套筒伸入炉膛内,而混合的部分置于炉外,避免因高温和系统起停造成混合器的冷热偏差,增加了

系统的稳定性。

(5) 脱硝工艺水采用氯离子含量小于20ug/l水质,防止发生氯离子的应力腐蚀。

3 结论

燃煤锅炉 SNCR 脱硝系统投运后,烟气中的氨分布不均匀,且在负荷较高时尤为明显,如进一步提高氨分布的均匀性,降低氨的逃逸率,对提高 SNCR 系统的脱硝效率及防止锅炉尾部受热面,空气预热器腐蚀会有更积极的意义,通过对稀释水品质、雾化蒸汽压力的控制,能够保证良好的喷射器雾化效。尿素溶液本身具有较强的腐蚀性,与烟气中的其它离子结合对锅炉腐蚀性增加数倍,为防止喷射器泄漏的尿素溶液引起的水冷壁管腐蚀,运行中应采取必要的措施,杜绝尿素喷射枪漏液情况的发生。通过本文提出的相关应对策略会大提 SNCR 脱硝安全可靠,可供兄弟电厂借鉴。

参考文献:

- [1] 项文裕,罗学英.尿素设备腐蚀原因分析及预防措施[Z]. 宁波:宁波远东化工.
- [2] 胡浩毅.以尿素为还原剂的 SNCR 脱硝技术在电厂的应用[J].电力技术,2009(3).
- [3] 杨直.尿素生产中的腐蚀及防护[J].科技情报开发与经济,1999,9(3):25-26.
- [4] SHI Y, LITTLEJOHN D. Removal of Nitric Oxide from Gas with Iron Thiocelate Aqueous Solution in a Turbulent Contact Absorber [J].Environ Progr,1996(3):153-158.

作者简介:

王金宝(1975-),男,山东人,工程师,主要从事超超临界机组防腐处理技术研究和化学运行质量管理工作,
E-mail: wangjinbao1111@126.com。