

300MW 燃煤电厂氮氧化物排放控制技术研究

顾兴俊

(江苏方天电力技术有限公司, 江苏 南京 211102)

摘 要: 本文介绍了燃煤电厂氮氧化物(NO_x)的生成机理及几种降低氮氧化物排放的控制技术, 系统分析了几种降低氮氧化物排放技术的优缺点, 提出了符合新标准要求、切实可行且经济效益最大化的降低氮氧化物排放的技术措施。

关键词: 氮氧化物; 标准; 措施

0 引言

氮氧化物(NO_x)活性高、氧化性强, 是造成我国复合型大气污染的关键污染物。随着国民经济持续快速发展和能源消费总量大幅攀升, 我国 NO_x 排放量迅速增长。“十一五”期间, 我国 NO_x 排放量逐年增长, 2010 年, 氮氧化物排放量为 1852.4 万吨, 比上年增加 9.4%。其中, 工业氮氧化物排放量为 1465.6 万吨, 比上年增加 14.1%, 占全国氮氧化物排放量的 79.1%; 生活氮氧化物排放量为 386.8 万吨, 比上年减少 5.2%, 占全国氮氧化物排放量的 20.9%; 其中交通源氮氧化物排放量为 290.6 万吨, 占全国氮氧化物排放量的 15.7%。 NO_x 排放量的迅速增加导致了一系列的城市和区域环境问题。北京到上海之间的工业密集区已成为对流层二氧化氮污染较为严重的地区, “十一五”期间全国降水中硝酸根离子平均浓度较 2005 年有较大幅度增长^[1]。由 NO_x 等污染物引起的臭氧和细粒子污染问题日益突出, 威胁人民群众的身体健康, 成为当前迫切需要解决的环境问题。

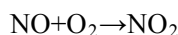
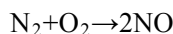
从 2012 年 1 月 1 日开始, 我国开始执行新的火电厂大气污染物排放标准, NO_x 的排放标准非常严格。这就要求在“十二五”期间, 除淘汰的小火电机组外, 必须全面推进现役机组低氮燃烧技术改造及脱硝设施的建设, 提高 NO_x 减排能力。

1 燃煤锅炉 NO_x 的生成机理

煤燃烧过程中产生的氮氧化物主要是一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2), 在煤燃烧过程中 NO_x 的生成量和排放量与煤的燃烧方式, 特别是燃烧温度和过量空气系数等燃烧条件有关。研究表明, 在煤的燃烧过程中生成 NO_x 的主要途径有三个:

1.1 热力型 NO_x

热力型 NO_x 是空气中的氧(O_2)和氮(N_2)在燃料燃烧时所形成的高温环境下生成的 NO 和 NO_2 的总和, 其总反应式为:



当燃烧区域的温度低于 1000℃时, NO 的生成量很小, 而温度在 1300~1500℃时, NO 的浓度大约为 500~1000ppm, 而且随着温度的升高, NO_x 的生成速度按指数规律增加。因此, 温度对热力型 NO_x 的生成具有决定作用。

1.2 快速型 NO_x

快速型 NO_x 主要是指燃料中的碳氢化合物在燃料浓度较高区域燃烧时所产生的烃与燃烧空气中的 N_2 分子发生反应, 形成的 CN 、 HCN , 继续氧化而生成的 NO_x 。

1.3 燃料型 NO_x

燃料型 NO_x 的生成是燃料中的氮化合物在燃烧过程中氧化反应而生成的 NO_x , 称为燃料型 NO_x 。

这三种类型的 NO_x , 其各自的生成量和煤的燃烧温度有关, 在电厂锅炉中燃料型 NO_x 是最主要的, 其占 NO_x 总量的 60~80%, 热力型其次, 快速型最少。因此, 研究燃料型 NO_x 的生成和破坏机理, 对于控制燃烧过程中 NO_x 的生成和排放, 具有重要的意义。

2 氮氧化物排放控制技术

目前控制 NO_x 排放的措施大致分为三类, 一类是低 NO_x 燃烧技术, 通过各种技术手段, 抑制或还原燃烧过程中生成的 NO_x , 来降低 NO_x 排放; 另一类是炉膛喷射脱硝技术; 第三类是烟气脱硝技术。

2.1 低 NO_x 燃烧技术

由 NO_x 的形成条件可知,对 NO_x 的形成起决定作用的是燃烧区域的温度和过量空气量。因此,低 NO_x 燃烧技术就是通过控制燃烧区域的温度和空气量,以达到阻止 NO_x 生成及降低其排放的目的。对低 NO_x 燃烧技术的要求是,在降低 NO_x 的同时,使锅炉燃烧稳定,且飞灰含碳量不能超标。目前常用的低 NO_x 燃烧技术有如下几种:

2.1.1 燃烧优化

燃烧优化是通过调整锅炉燃烧配风,控制 NO_x 排放的一种实用方法。它采取的措施是通过控制燃烧空气量、保持每只燃烧器的风粉(煤粉)比相对平衡即进行燃烧调整,使燃料型 NO_x 的生成降到最低,从而达到控制 NO_x 排放的目的。

2.1.2 空气分级燃烧技术

空气分级燃烧技术是目前应用较为广泛的低 NO_x 燃烧技术,它的主要原理是将燃料的燃烧过程分段进行。该技术是将燃烧用风分为一、二次风,减少煤粉燃烧区域的空气量(一次风),提高燃烧区域的煤粉浓度,推迟一、二次风混合时间,这样煤粉进入炉膛时就形成了一个富燃料区,使燃料在富燃料区进行缺氧燃烧,以降低燃料型 NO_x 的生成。缺氧燃烧产生的烟气再与二次风混合,使燃料完全燃烧。

2.1.3 燃料分级燃烧技术

该技术是将锅炉的燃烧分为两个区域进行,将85%左右的燃料送入第一级燃烧区进行富氧燃烧,生成大量的 NO_x ,在第二级燃烧区送入15%的燃料,进行缺氧燃烧,将第一区生成的 NO_x 进行还原,同时抑制 NO_x 的生成,可降低 NO_x 的排放。

2.1.4 烟气再循环技术

该技术是将锅炉尾部的低温烟气直接送入炉膛或与一次风、二次风混合后送入炉内,降低了燃烧区域的温度,同时降低了燃烧区域的氧的浓度,所以降低了 NO_x 的生成量。该技术的关键是烟气再循环率的选择和煤种的变化。

2.1.5 低 NO_x 燃烧器

将前述的空气分级及燃料分级的原理应用于燃烧器的设计,尽可能的降低着火区的氧浓度和温度,从而达到控制 NO_x 生成量的目的,这类特殊设计的燃烧器就是低 NO_x 燃烧器,一般可以降低 NO_x 排放浓度的30~60%。

2.1.5.1 空气分级型低 NO_x 燃烧器

设计原则类似于炉膛空气分级燃烧,使燃烧器

喷口附近着火区形成过量空气系数小于1的富燃料区,设计要点在于燃烧器二次风与一次风粉气流的混合位置,使喷口附近最早的煤粉着火区形成强烈的还原性气氛,以大幅度降低 NO_x 的生成量。

2.1.5.2 燃料分级型低 NO_x 燃烧器

该燃烧器基于燃料分级原理,旨在提高着火过程稳定性和进一步降低 NO_x 浓度,由德国Steinmuller公司开发而成,型号为MSM型。

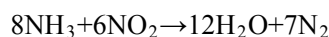
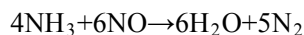
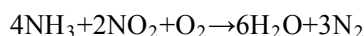
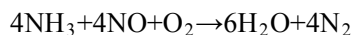
2.1.5.3 烟气再循环型低 NO_x 燃烧器

其原理是再循环烟气不经过混合直接引入到一次风外面的区域,用以降低火焰温度峰值和冲淡火焰中心的氧浓度,以抑制热力和燃料型 NO_x 的生成。烟气区外的内二次风起着控制空气和燃料的混合以及调节火焰的形状及 NO_x 浓度的作用。

2.2 炉膛喷射脱硝技术

炉膛喷射脱硝实际上是在炉膛上部喷射某种物质,使其在一定的温度条件下还原已生成的 NO_x ,以降低 NO_x 的排放量。它包括喷水、喷二次燃料和喷氨等。但喷水和二次燃料的方法,尚存在着如何将 NO 氧化为 NO_2 和解决非选择性反应的问题,因此,目前还不成熟。下面着重介绍喷氨(或尿素)法。

喷氨法是一种选择性降低 NO_x 排放量的方法(因喷入的氨只与烟气中的 NO_x 发生反应,而不与烟气中的其他成分反应),当不采用催化剂时, NH_3 还原 NO_x 的反应只能在950~1050℃这一狭窄的温度范围内进行。因此这种方法又称为非选择性催化脱硝法。氨的喷入地点一般在炉膛上部烟气温度在950~1050℃范围内的区域。当氨和烟气中 NO_x 接触时,会发生下面的还原反应:



采用该方法要解决好两个问题:一是氨的喷射点选择,要保证在锅炉负荷变动的情况下,喷入的氨均能在950~1050℃范围内与烟气反应。因此,一般在炉墙上开设多层氨喷射口。二是喷氨量的选择要适当,少则无法达到预期的脱除 NO_x 的效果,但氨量过大,将在尾部受热产生硫酸铵,从而堵塞并腐蚀空气预热器,因此要求尾部烟气中允许的氨的泄露量应小于5ppm,在这一条件限制下,非催化烟气喷氨脱硝法的 NO_x 降低率为30%~70%。

非催化烟气喷氨脱硝法投资少，运行费用也低，但反应温度范围狭窄，目前在欧洲和美国的 330MW 燃煤电站锅炉上已有采用该法运行经验，但市场占有率非常低。

2.3 烟气脱硝技术

由于低 NO_x 燃烧技术降低 NO_x 的排放是比较低的（一般在 50% 以下），因此，当 NO_x 的排放标准要求比较严格时，就必须考虑采用燃烧后的烟气处理技术来降低 NO_x 的排放量。应用在燃煤电站锅炉上的成熟烟气脱硝技术主要有选择性催化还原技术（Selective Catalytic Reduction，简称 SCR）、选择性非催化还原技术（Selective Non-Catalytic Reduction，简称 SNCR）以及 SNCR/SCR 混合烟气脱硝技术。

2.3.1 选择性催化脱硝法（SCR）

选择性催化还原（SCR）技术是目前应用最多而且最有成效的烟气脱硝技术。SCR 技术是在金属催化剂作用下，以 NH_3 作为还原剂，将 NO_x 还原成 N_2 和 H_2O 。 NH_3 不和烟气中的残余的 O_2 反应，而如果采用 H_2 、 CO 、 CH_4 等还原剂，它们在还原 NO_x 的同时会与 O_2 作用，因此称这种方法为“选择性”。工作原理如图 1 所示，主要反应方程式为：

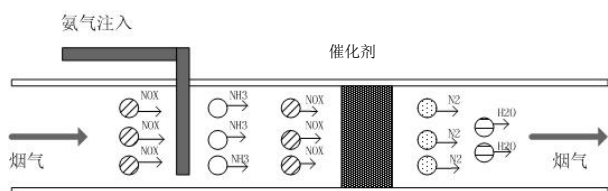
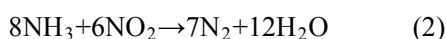
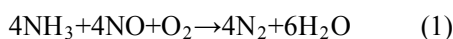


图 1 SCR 工作原理图

选择适当的催化剂上述反应可以在 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度范围内有效进行。在 $\text{NH}_3/\text{NO}_x=1$ 的条件下，可以得到 80%~90% 的 NO_x 脱除率。

采用该法脱硝的反应温度取决于催化剂的种类，因此，催化剂室应布置在尾部烟道中相应的位置。该方法能达到 80%~90% 的 NO_x 降低率，因此，对于环保要求日益严格的地区，有相当好的应用前景。选择性催化剂脱硝法的系统主要由催化剂反应器、催化剂和氨储存和喷射系统所组成。催化剂反应器在锅炉烟道中的布置有三种可能方案：

(1) 锅炉省煤器后、空气预热器前温度约为 350°C 左右的位置（以下简称前置式布置）

优点：温度范围适合于大多数催化剂的工作温度。

缺点：催化剂宜中毒，催化剂反应器宜受飞灰磨损，反应器蜂窝状通道宜堵塞，催化剂宜烧结，不适合于高活性催化剂。

(2) 布置在静电除尘器和空气预热器之间

该法由于静电除尘器无法在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 温度下正常工作，因此很少采用。

(3) 布置在 FGD 之后（以下简称后置式布置）

当锅炉尾部烟道装有湿法脱硫装置（FGD）时，可将催化剂反应器装于 FGD 之后，使催化剂工作在无尘、无 SO_2 的烟气中，故可采用高活性催化剂，并使反应器布置紧凑，但由于烟气温度低（ $50 \sim 60^\circ\text{C}$ ），难以达到催化剂的工作温度，因此，须在烟道内加装燃油或燃气的燃烧器，或蒸汽加热器来加热烟气，从而增加了能源消耗和运行费用。

典型的前置式 SCR 装置（高温高尘布置）如图 2 所示，装于炉后与空气预热器之间的烟道。主要包括三部分，即空气系统、供氨系统及催化反应器。烟气与来自氨/空气混合器的氨在催化剂的作用下反应， NO_x 转化为 N_2 和 H_2O ，处理后的烟气进入空气预热器。

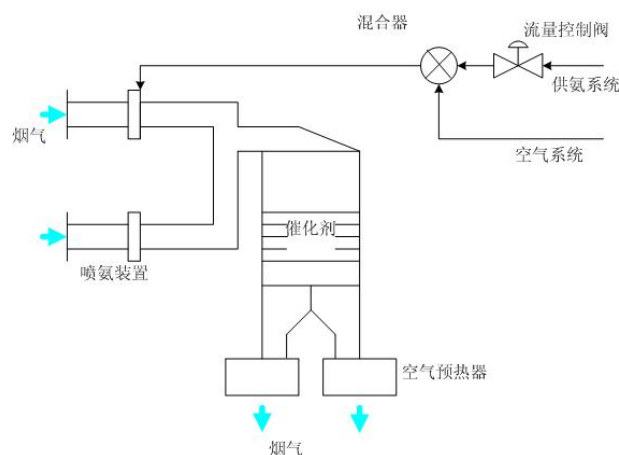


图 2 典型 SCR 高温高尘布置示意图

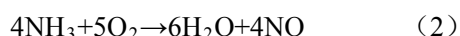
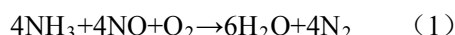
由于高温高尘布置时，烟气温度满足脱硝化学反应的要求，氨则被喷射于省煤器与 SCR 反应器间烟道内的适当位置，使其与烟气充分混合后在反应器内与氮氧化物反应，SCR 系统商业运行业绩的脱硝效率约为 80~90%。同时不需要额外设备，国外工程多采用这种布置方式，国内已有嵩屿、协鑫太仓、国华太仓、国电铜陵、外高桥三期、国电北仑三期等电厂燃煤锅炉机组上成功运行，新建的机组也多采用 SCR 技术。

SCR 技术对锅炉烟气 NO_x 控制效果十分显著，占地面积小、技术成熟、易于操作。同时 SCR 技术

消耗NH₃和催化剂,也存在运行费用高,设备投资大的缺点。

2.3.2 选择性非催化脱硝法(SNCR)

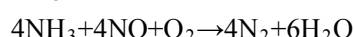
SNCR法又称高热脱硝法,它是利用注入的NH₃与NO反应生成N₂和H₂O,该反应必需在高温下进行,反应式如下:



反应式(1)发生的反应温度为1070~1270℃
反应式(2)发生的反应温度为1370℃以上,因此SNCR法的反应温度必须控制在1200~1400℃之间。

该技术是用NH₃、尿素等还原剂喷入炉内与NO_x进行选择反应,不用催化剂。还原剂喷入炉膛温度为850~1100℃的区域,该还原剂(尿素)迅速热分解成NH₃并与烟气中的NO_x进行SNCR反应生成N₂,该方法是以炉膛为反应器。

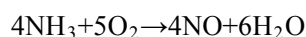
NH₃为还原剂的主要反应为:



尿素为还原剂的主要反应为:



当温度高于1100℃时,NH₃则会被氧化为NO,即:



不同还原剂有不同的反应温度范围。NH₃的反应最佳温度区为850~1100℃。当反应温度过高时,由于氨的分解会使NO_x还原率降低,另一方面,反应温度过低时,氨的逃逸增加,也会使NO_x还原率降低。NH₃是高挥发性和有毒物质,氨的逃逸会造成新的环境污染。

SNCR烟气脱硝技术的脱硝效率一般为25%~50%,受锅炉结构尺寸影响很大,多用作低NO_x燃烧技术的补充处理手段。采用SNCR技术,目前的趋势是用尿素代替氨作为还原剂,值得注意的是,近年的研究表明,用尿素作为还原剂时,NO_x会转化为N₂O,N₂O会破坏大气平流层中的臭氧,除此之外,N₂O还被认为会产生温室效应,因此产生N₂O问题已引起人们的重视。

2.3.3 SNCR/SCR混合烟气脱硝技术

SNCR/SCR混合烟气脱硝技术是把SNCR工艺的还原剂喷入炉膛技术同SCR工艺利用逃逸氨进行催化反应的技术结合起来,进一步脱除NO_x。它是把SNCR工艺的低费用特点同SCR工艺的高效率及

低的氨逃逸率进行有效结合。该联合工艺于20世纪70年代首次在日本的一座燃油装置上进行试验,试验表明了该技术的可行性。理论上,SNCR工艺在脱除部分NO_x的同时也为后面的催化法脱硝提供所需要的氨。SNCR体系可向SCR催化剂提供充足的氨,但是控制好氨的分布以适应NO_x的分布的改变却是非常困难的。为了克服这一难点,混合工艺需要在SCR反应器中安装一个辅助氨喷射系统。通过试验和调节辅助氨喷射可以改善氨气在反应器中的分布效果。SNCR/SCR混合工艺的运行特性参数可以达到40%~80%的脱硝效率,氨的逃逸小于3~10ppm。

2.3.4 几种烟气脱硝技术的比较分析

对上述几种不同的烟气脱硝技术进行比较分析,比较结果见表1。

表1 烟气脱硝技术参数比较

项目	SCR	SNCR/SCR 混合型	SNCR
还原剂	以NH ₃ 为主	可使用NH ₃ 或尿素	用NH ₃ 或尿素
反应温度	320~400℃	前段: 850~1100℃, 后段: 320~400℃	850~1100℃
催化剂	成份主要为TiO ₂ , V ₂ O ₅ , WO ₃	后段加装少量催化剂(成份主要为TiO ₂ , V ₂ O ₅ , WO ₃)	不使用催化剂
脱硝效率	70%~90%	40%~80%	25%~50%
还原剂喷射位置	多选择于省煤器与SCR反应器间烟道内	锅炉负荷不同喷射位置也不同,通常位于一次过热器或二次过热器后端	通常在炉膛内喷射,但需与锅炉厂家配合
SO ₂ /SO ₃ 氧化	会导致SO ₂ /SO ₃ 氧化	SO ₂ /SO ₃ 氧化较SCR低	不导致SO ₂ /SO ₃ 氧化
NH ₃ 逃逸	3~5ppm	3~10ppm	10~15ppm
对空气预热器影响	NH ₃ 与SO ₃ 易形成NH ₄ HSO ₄ 造成堵塞或腐蚀	SO ₂ /SO ₃ 氧化率较SCR低,造成堵塞或腐蚀的机会较SCR低	不导致SO ₂ /SO ₃ 的氧化,造成堵塞或腐蚀的机会为三者最低
系统压力损失	催化剂会造成压力损失	催化剂用量较SCR小,产生的压力损失相对较低	没有压力损失
燃料的影响	高灰分会磨损催化剂,碱金属氧化物会使催化剂钝化	影响与SCR相同	无影响
锅炉的影响	受省煤器出口烟气温度的影响	受炉膛内烟气流速及温度分布的影响	与SNCR/SCR混合系统影响相同

3 脱硝工艺的方案选择原则

针对300MW燃煤机组,脱硝工艺方案的选择应考虑以下几方面因素:

(1)NO_x排放浓度和排放量必须满足国家和当地政府环保要求;

(2)脱硝工艺要适用于工程已确定的煤种条件,并考虑燃煤来源的变化可能性;

(3)脱硝工艺要做到技术成熟、设备运行可靠,并有较多成功的运行业绩;

(4)根据工程的实际情况尽量减少脱硝装置的建设投资;

(5)脱硝装置应布置合理;

(6)脱硝还原剂要有稳定可靠的来源;

(7)脱硝工艺还原剂、水和能源等消耗少,尽量减少运行费用;

(8)检修和维护费用小。

根据上述因素,结合表 1 的脱硝工艺分析,如采用选择性非催化烟气喷氨脱硝法(SNCR)投资少,运行费用也低,但此方法反应温度范围狭窄,对炉膛温度要求比较高,对于煤种和负荷变化的适应性很差,运行困难,在全世界范围内采用此方法的也很少,选择性非催化烟气喷氨脱硝法(SNCR)的脱硝效率较低,难以满足国家环保政策要求。

300MW燃煤机组由于NO_x的排放浓度较高,建议采用低氮燃烧技术+选择性催化还原法(SCR),目前低氮燃烧技术已比较成熟,脱硝效率达 50%以上,选择性催化还原法(SCR)脱硝效率可以达到 90%以上^[2],工艺成熟,在全世界脱硝方法中占主导地位。布置方式为前置布置方式,即反应器布置在锅炉省煤器和空气预热器之间。

4 系统脱硝效率的确定

根据《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011),选取相对严格的氮氧化物排放标准,即 300MW燃煤机组烟气NO_x排放浓度为小于 100 mg/Nm³。

一般情况下,300MW燃煤机组锅炉采用低氮燃烧技术脱硝效率可达 50%,即出口NO_x浓度为 350mg/Nm³左右。

在进行锅炉低氮燃烧技术改造后,省煤器出口NO_x浓度为 350mg/Nm³左右,考虑锅炉燃烧工况的变化会引起省煤器出口NO_x浓度的波动,SCR脱硝装置的入口NO_x设计浓度可以取为 400mg/Nm³,SCR脱硝装置出口NO_x排放浓度为 100mg/Nm³,SCR脱硝效率为 75%;能够满足《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011)的环保要求。考虑到燃煤来源变化的可能性,为了留有适当的适应空间,300MW燃煤机组在SCR入口NO_x设计浓度为 400 mg/Nm³,脱硝效率应该按不小于 80%设计,SCR脱硝装置出口NO_x排放浓度为 80mg/Nm³,能够满足环保标准。

5 工程实践

某 300MW燃煤机组于 2011 年 6 月开始进行脱硝改造,采用低氮燃烧技术+选择性催化还原法(SCR)脱硝工艺,并于 2011 年 10 月完成改造工程,改造后烟气NO_x及脱硝效率结果见表 2。

表 2 脱硝系统测试结果

机组负荷/MW	反应器	入口NO _x 浓度/(mg/m ³)	出口NO _x 浓度/(mg/m ³)	氨逃逸率/ppm	脱硝效率/%
299	A	188	32.7	0.78	82.6
	B	175	28.2	0.50	83.9

表 2 数据表明,A、B反应器出口浓度均低于 100 mg/m³,可以满足环保排放要求,脱硝效率和氨逃逸率也能够满足设计值。

6 结论

新的火电厂大气污染物排放标准已经开始实施,“十二五”期间,燃煤电厂NO_x的控制将成为电力环保的重中之重,必将掀起脱硝设施建设的高潮。在电厂现有条件的约束下,合理采用先进成熟的低氮燃烧技术和选择性催化还原法(SCR)脱硝技术,可以满足NO_x排放标准,同时可以实现经济效益和社会效益最大化。

参考文献:

- [1] 严刚蒋. “十二五”氮氧化物减排思路与技术路线[N]. 中国环境报, 2011 年 5 月 12 日(第 2 版).
- [2] 陈进生. 火电厂烟气脱硝技术-选择性催化还原法[M]. 北京:中国电力出版社, 2008.
- [3] 朱法华, 刘大钧, 王圣. 火电厂 NO_x 排放及控制对策审视[J]. 环境保护, 2009(21): 40-41.
- [4] 王志轩. 我国燃煤电厂烟气脱硝产业化发展的思考[J]. 中国电力, 2009, 42(Supplement 1):1-6.
- [5] 孙克勤, 钟秦. 火电厂烟气脱硝技术及工程运用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

作者简介:

顾兴俊(1970—), 男, 江苏海安人, 高级工程师, 长期从事火电厂环境保护技术监督及污染物减排技术研究, E-mail: ft6902@163.com.