

火电厂氮氧化物控制技术探讨

秦胜, 张剑, 田莉雅

(兖矿集团有限公司 环保节能处 环保节能处, 山东 邹城 273500)

摘要:氮氧化物是“十二五”期间国家污染物总量控制对象之一。本文在概述国内火电厂氮氧化物控制法规的基础上,详细论述了目前火电行业烟气中氮氧化物的主要控制技术、研究及应用现状、优缺点,并简要总结了我国火电行业氮氧化物控制存在的问题,最后对国内火电行业氮氧化物的污染控制提出了建议。

关键词:氮氧化物;火电厂;烟气脱硝技术

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8159(2012)04-0044-04

THE CONTROLLING MEASURES OF NITROGEN OXIDES IN THERMAL POWER PLANTS

QIN Shen ZHANG Jian TIAN Liya

(*Environmental Protection and Energy Conservation Department, Yankuang Group Co., LTD, Zhoucheng 273500, China*)

Abstract: Based on summarizing the control regulations of nitrogen oxides from thermal power plant, this article discussed of the current NO_x control technology and its application, merit and demerit. Finally, it makes suggestions on the NO_x control of domestic thermal power industry.

Keywords: Nitrogen oxide; thermal power plant; flue gas denitrogen

近年来,随着社会经济的快速稳定发展,氮氧化物(NO_x,包括NO和NO₂)污染物的排放量不断增加,由此引发了一系列的环境问题。有研究表明,氮氧化物是生成臭氧的重要前体物之一,也是形成区域细粒子污染和灰霾的重要原因,从而使我国珠江三角洲等经济发达地区大气能见度日趋下降,灰霾天数不断增加;硝酸根离子在酸雨中所占的比例从上世纪80年代的1/10逐步上升到近年来的1/3,可能会显著抵消二氧化硫减排带来的环境效益。因此,NO_x污染所带来的环境形势已相当严峻,如不及时采取有效措施,将严重影响到我国经济和社会的健康发展。

火电厂作为氮氧化物的主要来源之一,因其排放量大、相对集中、较其他分散源容易控制,成为国家“十二五”期间控制NO_x排放的首选目标^[1]。本论文通过对火电行业最新控制标准、政策及技术措施全面回顾,并分析NO_x控制所存在问题,从而简单提出燃煤电厂氮氧化物控制思路,以为有关企业制定“十二五”环保规划提供参考。

1 火电厂氮氧化物控制法规

2010年9月,环境保护部明确提出将NO_x列入“十二五”总量控制指标,氮氧化物排放量减少10%,脱硝是企业特别是火电企业“十二五”期间必须完成的节能减排工作。2011年1月14日,国家环境保护部发布了比欧盟相关规定要求更高的《火电厂大气污染物排放标准(二次征求意见

稿)》,计划 2012 年 1 月 1 日开始实施。其中规定从 2012 年 1 月 1 日开始,要求所有新建火电机组 NO_x 排放量达到 100 mg/m³。从 2014 年 1 月 1 日开始,要求重点地区所有火电投运机组 NO_x 排放量达到 100 mg/m³,而非重点地区 2003 年以前投产的机组达到 200 mg/m³。与环保部 2009 年 7 月份的第一次征求意见稿相比,新标准脱硝目标实现计划提前了一年,排放标准提高了整整一倍。氮氧化物的控制已成为国家经济可持续发展和环境保护的紧迫客观要求。

2 氮氧化物控制技术

目前,燃煤电厂锅炉一般采用煤粉锅炉及循环流化床锅炉。作为低温分段燃烧^[2]的炉膛温度为 800~900 °C 的循环流化床锅炉 NO_x 排放浓度一般为 150~280 mg/m³,而相同烟气量情况下,煤粉炉 NO_x 实际排放量是循环流化床锅炉的 2 倍左右,约为 450~600 mg/m³^[3]。因此,无论是煤粉锅炉,还是已采用过低氮燃烧技术的循环流化床锅炉,均无法达到氮氧化物控制新标准,即燃煤电厂必须对锅炉实施 NO_x 控制。

控制 NO_x 排放的技术措施一般包括降低燃烧过程中 NO_x 生成量或将已经生成的 NO_x 通过某种技术手段从烟气中脱除掉。由此,发展起了低 NO_x 燃烧技术和烟气脱硝技术。

2.1 低氮燃烧技术

低氮燃烧技术是根据燃料在燃烧过程中氮氧化物的生成机理,通过改进燃烧技术来降低氮氧化物生成和排放的技术,如低 NO_x 燃烧器、分级燃烧及再燃烧(燃料分级燃烧)等,尤其适用于燃用烟煤和褐煤的锅炉。一般情况下,采用低氮燃烧技术比不采用低氮燃烧技术的锅炉 NO_x 排放量低 20%~40%^[4]。

该类技术工艺成熟,投资与运行费用较低。从“八五”开始,新建的 30 万 kW 及以上火电机组基本都采用了低 NO_x 燃烧器^[5]。“十五”以来,新建燃煤机组全部按要求同步采用了低 NO_x 燃烧方式,一批现有机组结合技术改造也加装了低 NO_x 燃烧器^[6]。截至 2008 年,我国火电机组中采用低氮燃烧技术的约占 76.70%^[7]。

2.2 烟气脱硝技术

2010 年 1 月 27 日,环保部发布了《火电厂氮氧化物防治技术政策》,提出氮氧化物防治技术路

线为:低氮燃烧技术应作为燃煤电厂氮氧化物控制的首选技术;当采用低氮燃烧技术后,氮氧化物排放浓度不达标或不满足总量控制要求时,应建设烟气脱硝设施。目前火电机组大多已进行了低氮燃烧技术改造,但随着 NO_x 排放新标准的执行,实施烟气脱硝成为必然发展趋势。目前国内应用的主要是 SCR、SNCR 及 SNCR-SCR 联合烟气脱硝技术。

2.2.1 选择性还原脱硝原理

选择性还原脱硝原理是在一定的温度作用下,还原剂有选择性地使烟气中的 NO_x 还原为无毒无污染的 N₂ 和 H₂O。

还原剂可以是碳氢化合物(如甲烷、丙烯等)、氨、尿素等,工业应用的还原剂主要是氨,其次是尿素。以氨为还原剂的 SCR 反应式如下:



上面第一个反应是主要的,因为烟气中几乎 95% 的 NO_x 以 NO 的形式存在。在没有催化剂的情况下,上述化学反应只在很窄的温度范围内(980 °C 左右)进行,即选择性非催化还原(SNCR)。通过选择合适的催化剂,反应温度可以降低,并且可以扩展到适合电厂实际使用的 290 °C~430 °C 范围,即选择性催化还原(SCR)。

2.2.2 选择性非催化还原法

在不采用催化剂的条件下,将还原剂从 800 °C~1 000 °C 烟气高温区喷入,还原烟气中的氮氧化物的一种脱硝方法。图 1-1 为 SNCR 系统工艺流程示意图,整个系统由还原剂储槽、还原剂喷入装置和控制仪表构成。

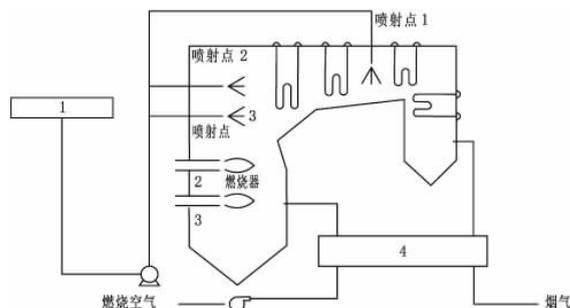


图 1 SNCR 工艺流程示意

1-氨或尿素储槽; 2-燃烧器; 3-锅炉; 4-空气加热器

影响 SNCR 系统脱硝效率的运行参数主要包括反应温度、在最佳温度区域的停留时间、还原剂

和烟气的混合程度、NO_x 排放浓度、还原剂和氨泄漏量等。以氨为还原剂时,最佳操作范围为 870 ℃~1 100 ℃,以尿素为还原剂时,最佳操作温度范围为 900~1 150 ℃;停留时间一般为 0.001~10 s,大小取决于锅炉气路的尺寸和烟气流经锅炉气路的气速;还原剂和烟气的混合程度取决于锅炉的形状和气流通过锅炉的方式,主要通过增加喷入液滴的动量、增多喷嘴的数量、增加喷入区的数量和对喷嘴进行优化设计的途径来提高;由于未反应的氨将与系统中 SO₃ 反应生成硫酸氨而在空气预热器上沉积,导致其堵塞和腐蚀,SNCR 工艺一般要求氨溢出量不超过 5×10^{-6} 或更低;Irons 等发现,添加甲烷可使 NH₃-SNCR 系统操作温度从 1 030 ℃降到 916 ℃,但 NO_x 脱除率从 68 % 降到 60 %,在尿素中添加有机烃类,在增强对 NO 的还原的同时,还可以使操作温度降低 20 ℃左右,酚也可以改进 NO 的还原,并且自身也可在燃烧过程中裂解,可以达到以废治废的目的。

该方法投资相对较低,施工期短,可通过对锅炉进行改造实现,尤其适用于对在役机组的改造^[8]。但脱硝效率较低,一般 30 %~50 %,还原剂耗量大,温度窗口的选择和控制在不同的锅炉形式和负荷状态须采用不同的工艺设计和控制策略,设计难度较大。目前,世界上燃煤电厂 SNCR 系统的总装机容量在 2 GW 以上。

2.2.3 选择性催化还原法

在有催化剂存在的条件下,将还原剂从 300 ℃~400 ℃烟温处喷入,还原烟气中氮氧化物的一种脱硝方法。图 2 为以液氨为还原剂的 SCR 系统工艺流程示意图,整个系统由催化反应器、氨储存及供应系统、氨喷射系统及控制系统构成。该技术适合在煤质多变、机组负荷变动频繁以及对空气质量要求较高的区域的新建燃煤机组上使用。

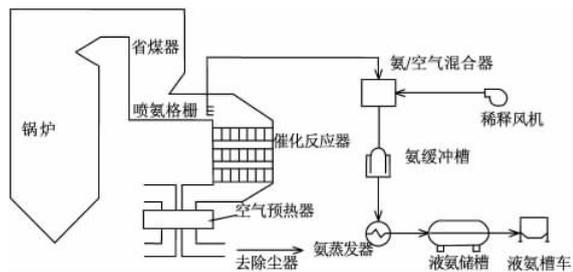


图2 液氨为还原剂的SCR脱硝工艺流程

该法一般首选高尘布置工艺,即 SCR 反应器位于空气预热器与省煤器之间(温度 300~430 ℃);氨

易泄露,且易形成(NH₄)₂SO₄附着在空气预热器表面和飞灰颗粒物表面,对预热器造成堵塞腐蚀,使飞灰化学性质改变,无法作为建材原料使用,因此,一般 NH₃/NO_x 摩尔比控制在 1.2 以下,NH₃ 的排放量控制在 2×10^{-6} 以下;催化剂的选择应根据烟气具体工况、飞灰特性、反应器形状、脱硝效率、NH₃ 逃逸率、SO₂ 转化率、系统压降、使用寿命及业主要求来考虑,煤质含硫量高时,避免选择促进 SO₂ 转化的催化剂,粉尘含量高时,选择具有高耐磨性的催化剂,工业常用的催化剂为 V₂O₅/TiO₂。但因催化剂价格昂贵,且烟气成份复杂,某些污染物可使催化剂中毒,高分散的粉尘微粒可覆盖催化剂的表面,使其活性下降,催化剂的使用在 SCR 工艺投资与运行费用中占有近 30 % 的比例。因此,催化剂失效和尾气中残留 NH₃ 是 SCR 系统存在的两大关键问题,探究更好的催化剂是今后研究的重点。

SCR 法是目前世界上应用最多、最为成熟且最有成效的一种烟气脱硝技术,脱硝效率可高达 80 %~90 %,氮氧化物排放浓度可降至 100 mg/m³ 左右^[9]。据中电联统计,截至 2009 年,全国约有 5 000 万千瓦的烟气脱硝机组投运,正在规划及在建的烟气脱硝机组超过 1 亿千瓦,其中 90% 以上的机组采用的是 SCR 烟气脱硝技术^[10]。

2.2.4 选择性非催化还原与选择性催化还原联合法

SNCR-SCR 法结合了两者的优势,将 SNCR 工艺的还原剂喷入炉膛,用 SCR 工艺使溢出的 NH₃ 和未脱除的 NO_x 进行催化还原反应。其最主要的优点是省去了 SCR 工艺设置在烟道里的复杂的氨喷射格栅系统;大幅度减少了催化剂的用量;净化效率可调,达 25 %~70 %。但 SNCR 体系在保证向 SCR 催化剂提供充足的氨的同时,却不能保证氨和未脱除的 NO_x 能充分混合,对于这种潜在的不均,目前理论上还没有好的解决办法,可通过在 SCR 反应器中安装一个辅助氨喷射系统,以准确试验和调节辅助氨喷射,减少催化剂中的缺氨区域。

该联合工艺在美国有较多的工程应用^[11]。国内江苏阚山电厂的 660 MW 机组拟应用该工艺,目前 SNCR 工程已投入应用,SCR 工程尚在建设之中。

3 结论

火电厂对大气造成的污染、对人类生活造成

的影响已十分严重,控制 NO_x 的排放成为国家经济可持续发展和环境保护亟需解决的课题。但我国对 NO_x 的控制研究起步较晚,对各种 NO_x 排放控制技术使用时间不长,目前国内外常用的烟气脱硝技术都各自有其优势、特点、适用条件、防治效果,而且技术可靠性、一次性投入及运行成本也不同。因此,火电厂是否能够根据自身实际状况,制定可行的氮氧化物控制方案十分必要。对此,笔者提出以下建议:

(1) 综合考虑电力企业的承受能力,结合实际,对不同锅炉所处位置区别对待,对新老机组区别对待,突出重点,以有限投入得到最佳环保效益。

(2) 低氮燃烧技术工艺成熟,投资与运行费用较低,其应作为燃煤电厂在役机组和新建机组氮氧化物控制的首选技术。

(3) SCR 技术氮氧化物去除率高、应用成熟,但投资费用与运行费用高,适合在煤质多变、机组负荷变动频繁以及对空气质量要求较高的区域的新建燃煤机组上使用。

(4) SNCR 技术投资与运行费用较低,但氮氧化物去除率有限,适用于对采用了低氮燃烧技术的在役机组的改造。

(5) SCR-SNCR 技术弥补了 SCR 与 SNCR 两

(上接第 60 页)

之下,因此,针对不同纺织品或皮革制品,可依据其类别通过 ICP-MS 测定来快速筛选:婴幼儿用品的测定值在 0.5 mg/kg 之下,其他类的测定值在 1.0 mg/kg 之下,可认为符合产品质量安全要求。

3 结论

Oeko-TEX Standard 100 标准及我国国家标准 GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》均对纺织品中有机锡化合物的含量提出了严格的要求,针对目前出台的国标方法中存在的问题,本文提出用模拟酸性汗液进行提取,ICP-MS 法测定锡元素的含量以达到快速筛选的目的,方法简便、快速、灵敏度高,方法检出限为 0.01 mg/kg,精密度高于 4.1%,加标回收率在 90.22~101.80% 之间,可满足测定要求。根据 ICP-MS 测定结果,如果婴幼儿用品的测定值在 0.5 mg/kg 之下,其他类别样品的测定值在 1.0 mg/kg 之下,可直接判定符合产

品质量安全要求。

参考文献

- [1] 吴晓青.我国大气氮氧化物污染控制现状存在的问题与对策建议[J].中国科技产业,2009(8):13-16.
- [2] 路春美,程世庆,王永征,等.循环流化床锅炉设备与运行[M].2 版.北京:中国电力出版社,2008:1-6.
- [3] 孟志浩,俞保云.燃煤锅炉烟气量及 NO_x 排放量计算方法的探讨[J].环境污染与防治,2009,31(11):107-109.
- [4] 王学栋,栾涛,程林.大容量燃煤锅炉性能与氮氧化物排放浓度试验研究[J].发电设备,2008,22(6):267-472.
- [5] 徐沛,周凤,孙军.浅析污染物排放量的计算方法[J].云南环境科学,2005,24(增刊):211-212.
- [6] 王志轩,潘荔,张晶杰,等.我国燃煤电厂“十二”五大气污染物控制规划的思考[J].环境工程技术学报,2011,1(1):63-71.
- [7] 朱法华,刘太钧,王圣.火电厂 NO_x 排放及控制对策审视[J].环境保护,2009,21(18):40-41.
- [8] 罗朝晖.选择性非催化还原烟气脱硝技术(SNCR)在循环流化床锅炉上的工程应用[D].2007:14-15.
- [9] J.A.Miller,C.T.B.,Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion,Progress in Energy and Combustion Science,1989.15:287-338.
- [10] 王志轩.论我国火电厂氮氧化物控制[J].中国电力企业管理,2009,(8):16-19.
- [11] 张敏,陈军.国内燃煤电厂氮氧化物的控制现状及其发展[J].四川化工,2009,12(5):44-52.

品质量安全要求。

参考文献

- [1] Ebdon L, Hill S J, Rivas C. Organotin compounds in solid waste: a review of their properties and determination using high-performance liquid chromatography [J]. Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17(5): 277-288.
- [2] 李红莉,高红,徐晓玲.有机锡化合物在中国环境行为的研究状况[J].环境科学动态,2003,(2):15-17.
- [3] 王永芳.有机锡化合物的污染及其毒性[J].中国食品卫生杂志,2003,15(3):244-247.
- [4] 梁淑轩,孙汉文.有机锡的环境污染及监测方法研究进展[J].环境与健康杂志,2004,21(6):425-427.
- [5] 牛增元,袁玲玲,叶曦雯等.气相色谱-质谱法测定纺织品中的有机锡[J].纺织学报,2006,27(11):22-27.
- [6] 李湘,余晶晶,李冰等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析海洋沉积物中有机锡的形态[J].分析化学研究简报,2011,39(9):1400-1405.
- [7] 许锦华,杨桂娣,郑进平等.CE 与 ICP-MS 联用分析测定不同形态的三有机锡化合物[J].分析化学,2009,37(10):F186.
- [8] 王欣,幸苑娜,陈泽勇. ICP-MS 法测定纺织品中 9 种可迁移重金属元素[J].质谱学报,2011,32(4):246-251.