

防治技术

火电厂氮氧化物减排及 SCR 烟气脱硝技术浅析

杨延龙

(玉环县环保局大麦屿环保所,浙江 玉环 317600)

摘要:氮氧化物对人类和环境的影响巨大,如不加以控制,将带来巨大危害。针对日益严峻的形势,氮氧化物减排已刻不容缓。而火电厂作为氮氧化物排放大户,且全国火电装机容量仍在不断增加,首当其冲。国家在 2010 年、2011 年陆续出台针对控制火电厂氮氧化物排放的新政策。而后国内火电厂 SCR 烟气脱硝项目陆续上马,且 SCR 烟气脱硝机组容量不断增大,火电厂氮氧化物排放量迅速下降,全国氮氧化物排放量在 2011 年达到顶峰后也逐年下降。本文简要介绍了火电厂氮氧化物控制技术,着重介绍了其中应用最广的 SCR 烟气脱硝技术研究进展、工艺原理、系统工艺流程,强调了火电厂 SCR 烟气脱硝是当前氮氧化物减排的主力军。

关键词:氮氧化物 危害 减排 火电厂 SCR 烟气脱硝

中图分类号:X701 文献标识码:B 文章编号:1006-8759(2017)02-0031-05

EMISSIONS REDUCTION OF NOX IN COAL-FIRED POWER PLANT AND SIMPLE ANALYSIS OF SCR FLUE GAS DENITRATION TECHNOLOGY

YANG Yan-long

(Damaiyu Environmental Protection Institute, Yuhuan County Environmental Protection
Bureau, Yuhuan 317600 China.)

Abstract: NOx has huge impact on human beings and the environment, if it's not controlled properly, it would be truly harmful. Due to the increasingly serious situation, it's imperative to reduce the NOx emission. Coal-fired power plants are the dominant source of NOx emission, and the capacity of these plants is still increasing. Fortunately, in the year 2010 and 2011, our country has issued a series of new policy to control the NOx emission from the coal-fired power plants. Since then, some SCR flue gas denitration projects have been fulfilled, and their capacity is increasing continuously. As a result, the NOx emissions were reduced dramatically, and in fact, the nationwide emission has been gradually decreased every year since 2011 when the total emission amount reached its peak. In this paper, several different kinds of NOx control technology that are used in coal-fired power plants are briefly introduced, with the emphasis on the relatively detailed introduction to the most widely-used SCR flue gas denitration technology progress, process principle, and system process. Finally, the paper emphasized that the SCR flue gas denitration technology is the dominant approach to reduce the NOx emission from the coal-fired power plants.

Key words: nox; harm; emission reduction; coal-fired power plants; scr flue gas denitration.

近三十年来中国经济的高速发展,也直接造成了环境污染加剧、生态环境日趋恶化、空气质量

严重衰退的不良后果,这一系列问题都直接或间接威胁到人们的身体健康。因此,改善空气质量,提高空气质量指数,以保护人民群众身体健康已成为我国的重要议题。大气污染物种类有很多,其

收稿日期:2016-10-09

作者简介:杨延龙,男,1980年生,本科,工程师,研究方向为环境管理。

中氮氧化物(NO_x)是几种包括二氧化硫(SO_2)在内的最主要的大气污染物之一,空气中存在大量的氮氧化物,对人体和自然环境均会造成不同程度的危害。它主要来源于燃煤火力发电厂、各种工业及民用锅炉、化工企业的工艺废生物质燃烧和汽车尾气等。分行业来看,电力、热力生产和供应业是我国氮氧化物的排放大户,2011年占到全国排放量的66.7%。而由于我国以煤炭为主的一次能源结构,又造成了火力发电成为其中氮氧化物排放主要领域的局面(图1)。2008年全国 NO_x 排放量达到2000万吨,成为世界第一 NO_x 排放国。据专家预测,如果不加以控制,到2020年全国 NO_x 排放量将达到3000万吨,其中火电厂排放的氮氧化物将达到1750万吨,到时将严重威胁人们的身体健康。所以,控制并减少火电厂氮氧化物排放,是全国氮氧化物减排的核心和关键,是改善空气质量的重要途径。

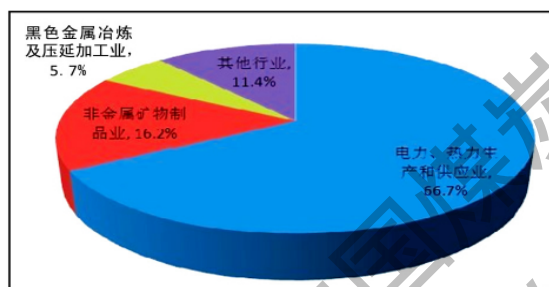


图1 2011年不同行业氮氧化物排放量占比

1 氮氧化物的形成机理

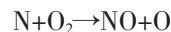
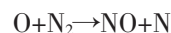
煤炭燃烧过程中产生的 NO_x 主要是一氧化氮和二氧化氮,此外,还有少量一氧化二氮,统称 NO_x 。和燃烧过程中二氧化硫的生成主要取决于燃料的含硫量, NO_x 的产生量与燃烧方式特别是燃烧温度和过剩空气系数等燃烧条件有关。一般情况下,煤炭燃烧过程中产生的NO中,主要是一氧化氮,其含量占氮氧化物产生量的95%,二氧化氮占5%左右,而一氧化二氮很少。

助燃空气中的氮气,以氮氮三键($\text{N}=\text{N}$)的形式存在,其化学键能为945 KJ/mol,在一般情况下比较稳定;燃料中的氮则以碳氮三键($\text{C}=\text{N}$)和碳氮单键($\text{C}-\text{N}$)的形式存在,化学键能分别为791 KJ/mol和450 KJ/mol,燃料受热时,燃料中的氮比较容易分离释放出来。由于氮的化学键不同,在煤燃烧过程中,生成氮氧化物的途径有三种,分别是

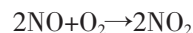
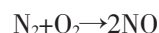
热力型 NO_x 、燃料型 NO_x 和快速型 NO_x 。

1.1 热力型氮氧化物的生成机理

热力型 NO_x 是燃烧时空气中的氮气在高温条件下与氧气反应而生成的 NO_x ,包括一氧化氮和二氧化氮,但主要是一氧化氮,热力型 NO_x 是由氧原子自由基所引起的链式反应,即



总反应式为:



1.2 燃料型氮氧化物的生成机理

燃料型 NO_x 是燃料中含氮化合物在燃烧过程中热分解后氧化生成的 NO_x 。煤炭中氮的含量一般为0.5%~2.5%,以氮-碳的形式结合成氮的环状或链状化合物。煤燃烧时75%~90%的 NO_x 是燃料型 NO_x ,因此,燃料型 NO_x 是煤炭燃烧过程中产生的 NO_x 的主要来源。

1.3 快速型氮氧化物的生成机理

快速型 NO_x 是燃料燃烧时空气中的氮气与燃料中的碳氢离子团反应生成的 NO_x 。

2 氮氧化物的危害

2.1 对人体的危害

存在于大气中的氮氧化物(NO_x)是 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 、 N_2O_4 和 N_2O_5 等多种氮的氧化物的总称,其中绝大部分为 NO 和 NO_2 。 NO_x 对人的眼睛和上呼吸道粘膜刺激性不大,主要是通过侵入呼吸道深部的细支气管和肺泡造成危害,当 NO_x 进入肺泡后,因肺泡表面湿度大,约有80%阻留在肺泡内,一部分变为 N_2O_4 , N_2O_4 和 NO_2 均能与呼吸道粘膜上的水份反应生成 HNO_3 和 HNO_2 ,会对肺部组织产生强烈的刺激和腐蚀作用,从而增加了毛细血管肺泡壁的通透性,进而引起水肿,亚硝酸盐进入人体血液后还有可能引起血管扩张,血压下降,还会与血红蛋白反应生成高铁血红蛋白,导致组织缺氧。

2.2 对环境的危害

NO_x 对植物的危害主要是抑制植物生长的慢性伤害,通过植物的气孔进入植物体内。其症状表现为产生叶斑,在叶脉间或叶边缘出现形状不很规则的水渍斑,慢慢干枯变成灰黄色或黄褐色斑点,逐步扩展到整个叶片,最后整个叶片坏死。另

外,排入大气的 NO_x 通过干沉降和湿沉降到地面,引起土壤酸化,造成土壤板结,降低了土壤的透气性和渗水性,破坏了土壤生态系统,影响作物从土壤中吸收营养和水分,进而直接影响农作物的生长,导致农作物生长缓慢,从而减产。 NO_x 与空气中的水结合最终会转化成硝酸和硝酸盐,硝酸是酸雨的成因之一,酸雨不仅会造成重大经济损失,更会危及人类生存和发展。除了对人类的影响外,还可使农作物大幅度减产,可使大豆、蔬菜蛋白质含量和产量下降。酸雨对森林和其他植物危害也较大,常使森林和其他植物叶子枯黄、病虫害加重,最终造成大面积死亡。酸雨还会杀死水体中的浮游生物,减少鱼类食物的来源,破坏水生生态系统。酸雨对金属、石料、水泥、木材等建筑材料均有很强的腐蚀性,损坏电线、铁轨、桥梁、房屋、名胜古迹等。大气中的 NO_x 和碳氢化合物(HC)在太阳紫外光照射下会发生一系列光化学反应,生成二次污染物,这种在阳光照射下产生的烟雾,称为光化学烟雾。光化学烟雾会对大气污染、农作物、建筑材料、人和动物造成影响,并且还会降低能见度影响出行。

3 全国火电厂装机容量发展及氮氧化物排放情况

近三十年来,随着改革开放的持续深入,我国经济也随之快速发展,GDP从1978年的3467亿元迅速增加到2015年的676708亿元,成为世界第二大经济体。全国电力的需求也水涨船高,其中1978年我国火电装机容量仅为3984万KW,1990年突破1亿KW,2000年达到2.3754亿KW,2015年底全国火电装机容量已达到9.9亿KW,预计2020年将达到12亿KW(图2)。

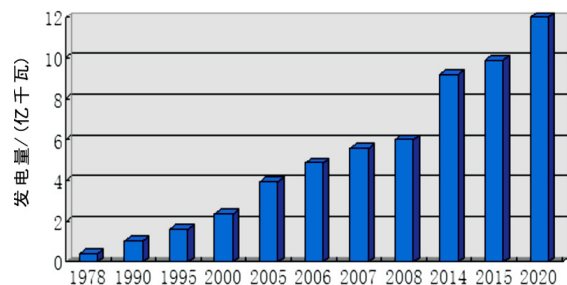


图2 1978年-2020年中国火电装机容量及预测

中国火电装机容量的增大,煤炭消耗量也随之攀升。2000年全国消耗煤炭12.3亿t,2010年消耗煤炭32亿t,2015年消耗煤炭达到惊人的39.65亿t。火电厂煤炭消耗约占全国煤炭消耗的一半。火电厂作为煤炭消耗大户,其 NO_x 排放量占全国 NO_x 排放量的一半以上。经测算,如未采取措施,一吨标准煤未加控制燃烧发电约产生氮氧化物7.4 kg。因此,火电厂 NO_x 减排已经刻不容缓。目前,虽然我国绝大部分燃煤电厂锅炉已配有低氮燃烧技术,但脱硝效率较低,电厂烟气中经过该技术处理后,氮氧化物排放浓度仍高达300~400 mg/m^3 。面对严峻的形势,国家层面也高度重视,2010年和2011年相继出台相关旨在控制火电厂氮氧化物排放的政策,对 NO_x 排放限值做了进一步的规定,以遏制咄咄逼人的氮氧化物排放增长量(图3、图4)。

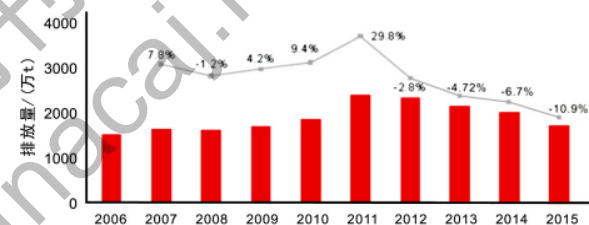


图3 2006-2015年全国氮氧化物排放趋势

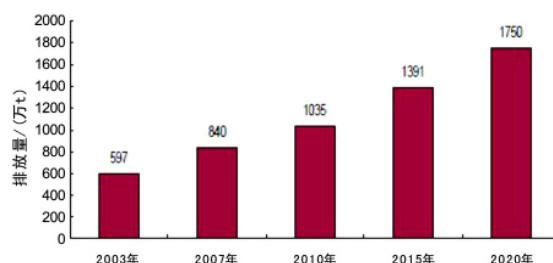


图4 火电厂氮氧化物排放量及预测

4 火电厂 NO_x 控制技术

对火电厂燃烧过程中生成的 NO_x 进行控制是一项较为复杂的技术,为了控制燃煤电厂烟气排放中氮氧化物对生态环境和人类健康的危害,国外从20世纪50年代就开始进行锅炉燃烧过程中氮氧化物生成机理的研究和氮氧化物控制技术的研发,开发了一批控制氮氧化物排放的实用技术,基本可分为两大类,即低氮燃烧技术和尾部烟气脱硝技术。

4.1 低氮燃烧技术

低氮燃烧技术一直是应用最广泛最经济实用

的措施。它通过改变燃烧设备的燃烧条件来降低氮氧化物的形成,具体来说,是通过调节燃烧温度、烟气中氧的浓度、烟气在高温区的停留时间等方法来抑制氮氧化物的生成或破坏已生成的氮氧化物。低氮燃烧技术可降低 25~40% 的 NO_x 排放。该技术有多种,概括起来分两类,即改善运行条件和改进燃烧方法。

4.2 尾部烟气脱硝技术

尾部烟气脱硝技术是还原或吸附尾部烟气中生成的 NO_x ,从而降低 NO_x 排放。该技术可分为干法、湿法和干-湿结合法三大类。但考虑到技术的可靠性、工程的投资、运行的费用、脱硝的效率等因素,目前只有干法中的选择性催化还原技术(SCR)和选择性非催化还原技术(SNCR)两种烟气脱硝技术相对较为成熟,在工程实际应用中大规模应用,其他技术还处于实验室研究、小型试验或中试研究阶段。

4.2.1 SCR 烟气脱硝技术

选择性催化还原技术(SCR)是指烟气中的 NO_x 在催化剂的作用下,与还原剂(NH_3 或者尿素)发生反应并生产无毒无污染的 N_2 和 H_2O 的一种技术。从而达到净化烟气的目的,反应生成的 N_2 和 H_2O 随着烟气排入大气。

4.2.2 SNCR 烟气脱硝技术

选择性非催化还原技术(SNCR)是一种不用催化剂,在 850~1100 摄氏度的高温下,用还原剂 NH_3 或者尿素,还原 NO_x 的方法。

4.2.3 SNCR-SCR 混合法烟气脱硝技术

混合 SNCR-SCR 烟气脱硝技术不是 SCR 工艺和 SNCR 工艺的简单组合,它是结合了 SCR 技术高效、SNCR 技术投资省的特点而发展起来的一种新型工艺。混合 SNCR-SCR 工艺最主要的改进就是省去了 SCR 设置在烟道里复杂的氨喷射系统。

5 几种主要氮氧化物控制技术的性价比较

国外从 20 世纪 50 年代就开始了低氮燃烧过程研究,到了 70、80 年代,低 NO_x 燃烧技术已经工艺成熟,投资和运行费用也低。但是,随着烟气排放标准越来越严格,仅仅依靠低 NO_x 燃烧技术已经不能满足环保要求,在对 NO_x 排放要求非常严格的国家(如德国和日本),开始建设烟气脱硝

装置,以达到更低 NO_x 排放浓度的目的(表 1)。

表 1 几种主要氮氧化物控制技术的性价比较

所采用的技术	脱硝效率(%)	工程造价	运行费用
低氮燃烧技术	25-40	较低	低
尾部 烟气 脱硝 技术	SNCR 技术	25-40	低 中等
	SCR 技术	80-90	高 中等
	SNCR-SCR 技术	40-80	中等 中等

由于其控制过程受各方面条件的制约,低氮燃烧技术的脱硝效率仅有 25%~40%,所以排放口烟气中 NO_x 浓度也相对较高,一般还高达 300 mg/m^3 ~400 mg/m^3 。已经远不能满足新的排放标准。“十二五”期间,我国执行新的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011),即氮氧化物执行 100 mg/m^3 的排放限值,所以在我国燃煤电厂广泛推行并付诸实践烟气脱硝技术已势在必行,而目前 SCR 烟气脱硝技术具有最成熟、运行可靠、便于维护、脱硝效率高等特点,是国际上普遍采用的烟气脱硝技术。

6 选择性催化还原(SCR)烟气脱硝技术

SCR 烟气脱硝技术作为目前最成熟、应用最为广泛的烟气脱硝技术,非常适合我国火电厂烟气脱硝的实际要求,是目前脱硝改造及新建电厂配套脱硝工程的首选方案。2012 年新投运火电厂烟气脱硝机组容量约 9000 万 KW,其中采用选择性催化还原(SCR)工艺的脱硝机组容量占投运脱硝机组总容量的 98%。据有关专家估计,待烟气脱硝技术政策全面实施落实后,全国火电厂每年可减排氮氧化物 477~609 万 t(表 2)。如华能玉环电厂就在国家关于火电厂氮氧化物控制的新政策出台之前,于 2008 年 6 月份启动对四台机组的脱硝装置改造工程,在原有采用低氮燃烧技术的基础上,进一步增加 SCR 烟气脱硝工艺,并于 2009 年 8 月份开工建设,2011 年 3 月份竣工投产。目前该电厂氮氧化物排放浓度均低于 100 mg/m^3 新的国家排放标准(其中一、二、三号机组通过改造,执行氮氧化物 50 mg/m^3 的超低排放标准)。该电厂自 SCR 烟气脱硝工艺投产至今,年均减排氮氧化物 1.3 万多 t。

表 2 十二五期间全国火电厂发电量及 SCR 脱硝机组容量情况

年 份	2011	2012	2013	2014	2015
火电厂发电量	38337 亿 kw·h	38928 亿 kw·h	42470 亿 kw·h	43616 亿 kw·h	42102 亿 kw·h
新增 SCR 脱硝机组容量	4952 万 kw·h	9670 万 kw·h	2.05 亿 kw·h	2.6 亿 kw·h	1.6 亿 kw·h
累计 SCR 脱硝机组容量	1.293 亿 kw	2.26 亿 kw	4.31 亿 kw	6.91 亿 kw	8.51 亿 kw
SCR 脱硝机组容量占火电装机容量比例	16.9 %	27.6 %	50 %	75 %	85.9 %

6.1 SCR 烟气脱硝技术研究进展

SCR 的发明权属于美国,是美国人在 20 世纪 50 年代首先提出,美国 Egelhard 公司于 1959 年申请了发明专利,1972 年在日本开始正式研究和开发,并于 1978 年实现了工业化应用。经过多年的过程应用和不断的完善,SCR 技术是目前工程实际中应用最广泛的一种烟气脱硝技术,可应用于火电厂锅炉、工业锅炉,脱硝效率可高达 90 %。

6.2 SCR 烟气脱硝技术原理

选择性催化还原法(SCR)是指在一定的温度(280~420 摄氏度)及在催化剂存在的条件下,利用还原剂(NH₃ 或尿素)“有选择性”地与烟气中的 NO_x 反应并生成无毒无污染的 N₂ 和 H₂O 的一种烟气脱硝技术。选择性是指在烟气脱硝过程中烟气脱硝催化剂选择性地将 NO_x 还原为 N₂,而烟气中的 SO₂ 极少地被氧化成 SO₃ (图 5)。

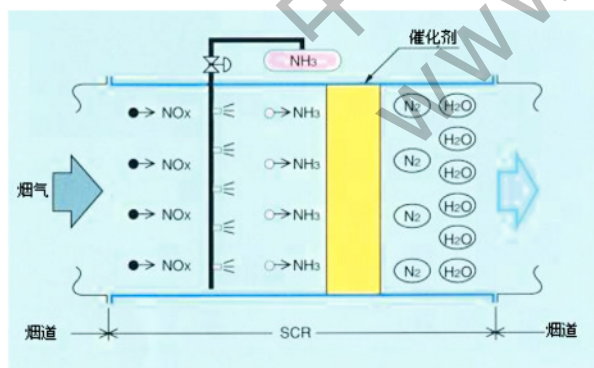
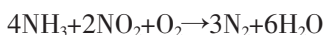
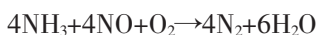


图 5 SCR 烟气脱硝反应机理

SCR 烟气脱硝技术的主要化学反应式为:



6.3 SCR 工艺流程

还原剂是 SCR 工艺中重要的反应物之一,目前火电厂 SCR 烟气脱硝工艺中直接参加化学反应的是作为还原剂(液氨或者尿素)的氨气,氨气

在催化剂的参与下与 NO_x 发生反应最终生成 N₂ 和 H₂O(图 6)。

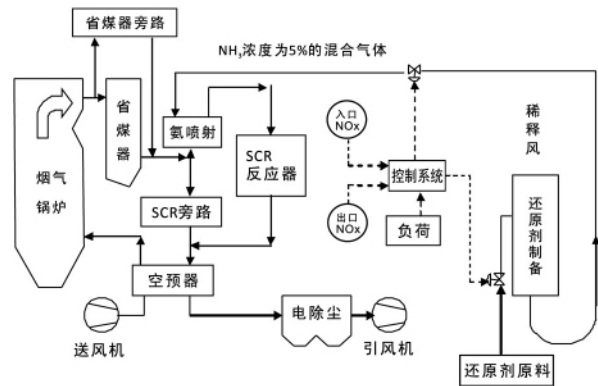


图 6 典型 SCR 脱硝工艺流程

7 火电厂氮氧化物减排效果显著

近几十年,中国的火电厂发电量呈爆发式增长,如果按照 2003 年火电厂单位发电量氧化物的排放水平,2015 年全年火电厂发电 42 102 亿 kw·h,排放氮氧化物将高达 1 591.46 万 t。但据统计,2015 年火电厂排放氮氧化物仅为 180 万 t。中国火电厂氮氧化物排放量在 2010 年、2011 年前随火电装机容量的增加而不断增加,但在之后的时间里,随着《火电厂氮氧化物防治技术政策》(环发[2010]10 号)和《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011)等新政的实施,火电厂烟气脱硝项目的上马,火电厂氮氧化物排放量迅速直线下降,单位发电量氮氧化物排放量从 2003 年的 3.78g/kw·h 下降到 2015 年的 0.43 g/kw·h。如华能玉环电厂,该电厂现装机容量为 4x100 万 kw,年发电量 200 亿 kw·h,2015 年消耗原煤高达 7 087 088 t,但当年排放氮氧化物仅为 3 473 t,减排 1.1 万多 t。

8 结论

未来几十年内,国内燃煤火电厂仍将在电力企业占据很大的比重,如何采取有效措施,降低燃煤火电厂烟气排放中氮氧化物等有害物质的浓度,控制其排放量,以降低其对环境、对人体等危害,是广大电力及环保工作者的重要职责。面对严峻的形势,国家果断出击组合拳,继 2010 年 1 月 27 日发布《火电厂氮氧化物防治技术政策》(环发

(下转第 39 页)

要件：(1) 排污单位的排污行为；(2) 污染损害事实或结果；(3) 排污行为与损害事实之间有一定的因果联系。排污单位有无过错以及污染物的排放是否超过标准，均非排污单位是否承担赔偿责任的法定要件。

3.3 关于举证责任

对于环境污染举证原则，存在两个不同论点：

第一，民事侵权一般适用民法通则的过错责任原则，民法通则第 124 条规定：“违反国家保护环境防止污染的规定，污染环境造成他人损害的，应当依法承担民事责任，及‘谁主张谁举证’的原则”。第二，现代法学理论更认可如下观点“因污染环境侵害他人人身、财产的，有关单位或者个人应当承担侵权责任，但法律规定有免责情形的，依照其规定”。“排污符合规定的标准，但给他人造成明显损害的，有关单位或者个人应当承担侵权责任”。“导致污染的单位或者个人不能证明污染行为与损害后果之间没有因果关系的，视为因果关系存在。”实行举证责任倒置，即由导致污染的行为人举证。环境污染侵权适用推定过错责任原则：“因污染环境对他人造成损害，不能确定具体加害人的，由与损害后果具有联系的排污单位或者个人根据其排放量的比例承担相应的侵权责任。”

污染环境适用无过错责任原则，是各国立法

的通例，采用这一立法通例，有利于我国民法与其他国家的法律接轨。其次，有利于使社会关系参加者增强环境意识，强化污染环境者的法律责任，履行环保义务，严格控制和积极治理污染。再者，加重了行为人的举证责任，更有利于受害人主张权利，体现了保护受害人合法权益的立法精神。

4 结语

环境污染造成他人人身、财产侵害后果的，无论排污是否符合规定的标准，只要给他人造成明显损害的，有关单位或者个人应当承担侵权责任（但法律规定有免责情形的，依照其规定免除责任），受害人将据此得到应有的救济，这充分体现了现代环境法制的公平合理精神。导致污染的单位或者个人不能证明污染行为与损害后果之间没有因果关系的，视为因果关系存在。这实质上体现了环境污染损害纠纷中的因果关系推定制度和举证责任由受害人向排污者的倒置规则。

无过失责任原则的采用，对于因污染环境对他人造成损害，不能确定具体加害人的，就可由与损害后果具有联系的排污单位或者个人根据其排放量的比例承担相应的侵权责任。这将为有关机关处理那些因为众多排污单位共同造成的环境污染纠纷提供有力的法律手段，从而有利于更合理地保护受害人的合法权益。

(上接第 35 页)

[2010]10 号)文件后,2011 年 7 月 29 日又发布《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011)。而后火电厂纷纷进行氮氧化物控制工程改造,相比其他几种氮氧化物控制技术,SCR 烟气脱硝技术具有稳定、成熟、效率高等特点,成了火电厂控制氮氧化物的首选。火电厂 SCR 烟气脱硝机组容量不断增加,所占比重由 2011 年占火电装机容量的 16.9% 迅速攀升至 2015 年的 85.9%。全国火电厂也因此每年减排氮氧化物数百吨,单位发电量氮氧化物排放量亦从 2003 年的 3.78 g/kw·h 下降到 2015 年的 0.43 g/kw·h。火电厂氮氧化物排放量也

从 2011 年的 1 000 万吨直线下降到 2015 年的 180 万 t,火电厂的 SCR 烟气脱硝项目成了当前氮氧化物减排的主力军。这在一定程度上遏制了空气质量恶化的趋势,为打造中国蓝奠定了坚实的基础,为保障人民群众身体健康保驾护航。

参考文献

- [1]胡将军,李丽.燃煤电厂烟气脱硝催化剂.北京:中国电力出版社,2014(1):1-41
- [2]李丽,盘思伟,赵宁,等.燃煤电厂 SCR 脱硝催化剂评价与再生.北京:中国电力出版社,2015(7):1-34
- [3]内蒙古电力科学研究院.SCR 烟气脱硝技术及工程应用.北京:中国电力出版社,2014(1):1-22