

# 国内外燃烧过程烟气氮氧化物的控制原理和方法

周 昊

浙江大学热能工程研究所

2009 年 2 月

# 第一节 烟气脱硝技术概述

## 1.1 煤燃烧过程中 NO<sub>x</sub> 的生成和控制

### 1.1.1 煤中氮的存在形式和 NO<sub>x</sub> 前驱物 HCN、NH<sub>3</sub> 的生成

煤中的氮来源于植物和细菌中含有的蛋白质、氨基酸、生物碱、叶绿素等。氮在煤中主要以芳香环结构存在，如吡咯（pyrrole, 5 元环）和吡啶（pyridine, 6 元环）。这两种结构的相对含量可以通过 X 射线光电质谱仪（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）确定，吡咯和吡啶的 XPS 束缚能（binding energy）分别为  $(400.3 \pm 0.3)$  eV 和  $(398.7 \pm 0.3)$  eV。吡咯是煤中氮的主要存在形式，从褐煤到无烟煤中均有存在，约占氮总量的 50%~75%。随着煤中碳含量的升高，即煤化程度的升高，吡咯含量逐渐降低，而吡啶的含量逐渐升高，从烟煤的 10% 左右增加到高阶煤的 40% 左右。有研究表明 6 元环吡啶的稳定性要高于 5 元环吡咯，但也有研究人员发现 5 元环吡咯有更高的稳定性。氮官能团不是决定稳定性的惟一因素，稳定性还取决于周围环境，如处于邻近多环芳香体系的吡咯氮的稳定性要高于吡啶氮。

除了这两种含氮结构外，煤中还存在另外两种含氮 6 元环结构：季氮（quaternary nitrogen, N-Q）和吡啶酮（pyridone, N-6(o)）。由于与吡咯的束缚能相似，难以用 XPS 方法测量季氮含量，只有采用近年来发展起来的 X 射线吸收近边缘结构质谱仪（X-ray absorption near-edge structure(XANES) spectroscopy）方法才能获得其含量。随着检测手段的不断进步，研究人员会对煤中氮的存在形式有更清楚的认识。在对氮存在形式获得清楚认识的基础上，就可以建立基于分子结构模型的氮组分析出模型。

也有无机氮存在于无烟煤中，主要是伊利石（illite），占总含氮量的 20%。但无机氮的存在是非常罕见的，通常与煤化后期阶段有关，一般不考虑。

研究表明，煤中的含氮结构相对比较稳定，对于高挥发分煤，主要的氮析出一般在温度高于 950°C 时才会发生，此时煤已失重 10%。在温度低于 700°C 时，基本没有 HCN 和 NH<sub>3</sub> 等前驱产物析出，焦油氮是主要的氮析出物。在高温下脱离挥发分时，氮的释放速率大于其余挥发分，导致焦炭中的 N/C 比小于原煤中的 N/C 比。

在挥发分热解过程中，燃料中的氮一部分随挥发分析出，这部分氮被称为挥发分氮；而另一部分留在焦炭中，被称为焦炭氮。燃料中的氮在挥发分和焦炭中的分配比例受多种因素的影响，主要包括：煤种、温度、加热速率、停留时间、压力和氧气水平。

对于低阶煤，氮组分的析出远慢于挥发分的析出，这主要是由于在低阶煤热解早期水分和小分子热解产物的迅速析出。对于中等煤阶的煤种，氮析出速率基本与挥发分析出速率相同；而对于高阶煤如低挥发分的贫煤和无烟煤，氮的析出

速率反而要快于煤的失重速率。由于煤脱除挥发分的程度随温度升高不断增大，初级脱挥发分放出的焦油等物质，其含氮量与原煤接近；次级脱挥发分放出甲烷、氢气等气体，导致半焦 N/C 比升高；而随热解温度进一步升高，挥发分氮大量析出，导致煤焦 N/C 比趋于下降。大量试验表明，尽管氮的析出率与煤的失重率之间存在差异，但差异往往较小，当一种煤的氮析出曲线未知时，认为氮的析出率与煤的整体失重率相等是可以接受的。

温度严重影响氮在挥发分和焦炭之间的分配比例，温度越高，挥发分氮的比例越高，当温度高于 2 000 K 时，焦炭中的氮会全部释放；而在流化床的热解温度下，超过 60% 的氮留在焦炭中。温度同时影响氮在焦炭中的存在形式，季氮的完全降解温度为 1 218 K；而吡啶氮的降解量随温度升高而增加，1 488 K 时，其降解比例为 50%~80%。吡咯氮随煤种不同其降解量不同，低阶煤的吡咯降解量较高，随温度升高，吡咯氮向吡啶氮转化。

当压力增加时，挥发分的析出速率下降，产量降低，但压力对焦炭的 N/C 比基本无影响。在低加热速率和高的加热速率下提高压力，焦炭的 N/C 比基本不变。在模拟挥发分燃烧条件的氧量下 ( $\alpha = 0.1\sim 0.2$ )，焦炭的 N/C 比要大于无氧热解获得的 N/C 比。这种焦炭中的氮富集现象说明了烃的选择性氧化，不含氮原子的脂肪族结构、边链以及环状官能团容易被氧化，而芳香族烃和含氮的芳香族结构则不易发生反应。

在热解过程中，煤中氮以 HCN、NH<sub>3</sub> 等 NO<sub>x</sub> 前驱物的形式直接释放，或以焦油的形式间接释放。HCN 和 NH<sub>3</sub> 之间的比例关系是一个重要问题，直接影响了后续的 NO 和 N<sub>2</sub>O 相对数量。国外已开展了有关 NO<sub>x</sub> 气相前驱物生成特性的大量试验。Solomon 和 Colket 通过试验发现：煤热解温度低于 973 K 时，没有任何 HCN、NH<sub>3</sub> 形成，焦油氮是主要的含氮挥发物，焦油会发生二次裂解，释放出 HCN、NH<sub>3</sub> 和 HNCO 等物质。在较低温度下，NH<sub>3</sub> 是主要产物，而 HCN 的产量随温度升高而急剧增加，1 123°C 时，HCN 已经成为主要的含氮气相前驱物。还有一些其余的前驱产物，如 HOCN，HNCO 和 N<sub>2</sub>O，但通常它们的浓度都很低。最近有文献报道采用傅立叶红外分析仪测量得到了占总挥发氮 15% 左右的 HNCO，这种可能性是存在的，因为以往分析都采用溶液吸收法测量，HNCO 在水溶液中会转化为 NH<sub>3</sub>。

### 1.1.2 NO<sub>x</sub> 的生成和还原途径

众所周知，燃烧过程中产生的氮氧化物包括 NO、NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O，NO<sub>x</sub> 是 NO 和 NO<sub>2</sub> 的合称。煤粉燃烧锅炉中 NO<sub>x</sub> 的主要成分是 NO，约占 95% 以上，N<sub>2</sub>O 基本可以忽略。NO<sub>x</sub> 的生成途径主要为热力 NO<sub>x</sub>、快速 NO<sub>x</sub> 和燃料 NO<sub>x</sub>。热力 NO<sub>x</sub> 由供燃烧用的空气中的氮气在高温下氧化生成，其生成速率强烈依赖于反应温度，两者呈指数关系，在 1 800 K 以下，热力 NO<sub>x</sub> 的生成量很少，通常采用 Zeldovich 机理来描述热力 NO<sub>x</sub> 的生成过程。快速 NO<sub>x</sub> 由燃料产生的 CH 基团与

氮气分子在富燃条件下发生快速反应生成，在不含氮的碳氢燃料燃烧时，才作为重点考虑，其量远小于热力  $\text{NO}_x$  和燃料  $\text{NO}_x$ 。燃料  $\text{NO}_x$  是含氮燃料，如煤等燃烧过程中最重要的  $\text{NO}_x$  来源。燃料  $\text{NO}_x$  比热力  $\text{NO}_x$  更容易形成，因为燃料中的氮通常以  $\text{N-H}$  和  $\text{N-C}$  键形式存在，其键能小于氮气分子中  $\text{N}\equiv\text{N}$  键能。当燃料中氮质量分数超过 0.1% 时，燃料氮转化的  $\text{NO}_x$  量就占主要地位，煤燃烧时约有 75%~90%  $\text{NO}_x$  来源于燃料氮。

当燃料氮的热解产物主要为  $\text{HCN}$  时，De Soete 提出了一个简单模型来描述挥发分氮的均相转化机理，如图 1.1 所示。该模型认为燃料  $\text{N}$  到  $\text{HCN}$  的过程并不是控制过程。尽管此模型简单，但用它来模拟普通的贫燃燃烧火焰的  $\text{NO}_x$  均相生成过程能获得较好的结果。

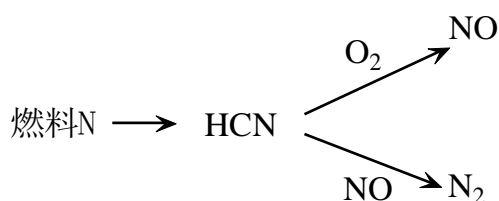


图 1.1 De Soete 提出的挥发分氮均相转化机理

复杂的均相  $\text{NO}_x$  生成机理包含了超过 200 个反应，考虑了  $\text{C-H-O-N}$  体系中的多种反应机理。图 1.2 示出了该体系描述的  $\text{HCN}$  转化为  $\text{NO}$  和  $\text{N}_2$  的途径，图 1.3 则描述了  $\text{NH}_3$  的氧化过程。

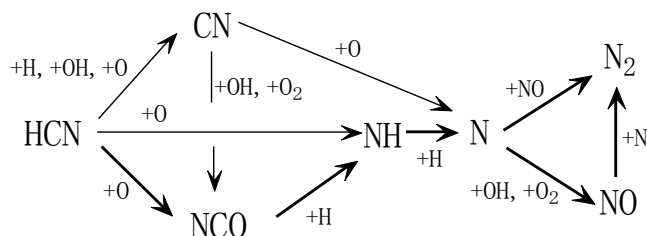


图 1.2  $\text{HCN}$  转化到  $\text{NO}$  和  $\text{N}_2$  的途径

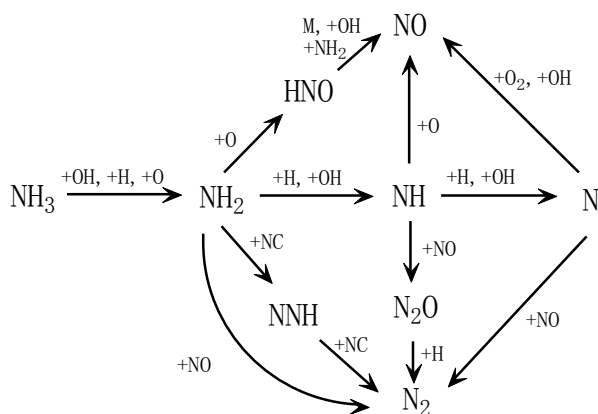


图 1.3  $\text{NH}_3$  的氧化过程

研究表明，焦炭、CO 以及烃基都是有效的 NO<sub>x</sub> 还原剂，NH<sub>3</sub> 和氢气也能与 NO 发生反应。通过对燃烧器内部和烟道中的烟气分析表明：从燃烧器底部向上，NO 浓度趋于减小，烟道气中 NO 浓度更小。NO 和焦炭的反应可以经过以下两种途径进行：



温度低于 953 K 时，式(1.1)为主要反应；温度高于 953 K 时，式(1.2)逐步成为主要反应。

CO 对 NO 也有还原作用，通过如下的反应途径还原 NO：



该反应可能包含包含以下两个反应：



式中：\*表示活化反应表面，如焦炭、石英（流化床中）等颗粒表面。CO 对 NO 的还原反应得以进行的一个先决条件是 CO 的浓度必须足够高，需要 CO 浓度大于 1%，如此高的 CO 浓度通常只在很强的还原性气氛下出现，或在局部混合不良区域。

当采用燃料分级（再燃烧）技术时，即以燃料作为还原剂来还原燃烧产物中的 NO<sub>x</sub> 时，NO 和烃基之间的反应成为 NO<sub>x</sub> 的主要还原机理。图 1.4 示出了再燃过程中烃基还原 NO 的途径。

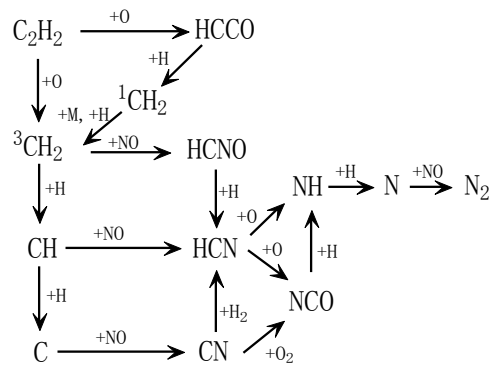


图 1.4 再燃过程中烃基还原 NO 的途径

图 1.5 示出了 NO<sub>x</sub> 生成和破坏的化学途径。考虑热力 NO<sub>x</sub> 的生成、燃料 NO<sub>x</sub> 的转化以及再燃烧机理，根据图 1.5 可以得出 NO<sub>x</sub> 低排放的指导性原则：

- 1) 低火焰最高温度，增大吸热和（或）采用烟气再循环；
- 2) 利用烟气或水蒸气与气体燃料混合以降低反应物浓度，采用烟气再循环与燃烧空气混合；
- 3) 燃烧空气分级，形成富燃—贫燃顺序，使燃料氮向氮气转化；

4) 燃料分级，使前期火焰中形成的  $\text{NO}_x$  被烃基还原（再燃）。

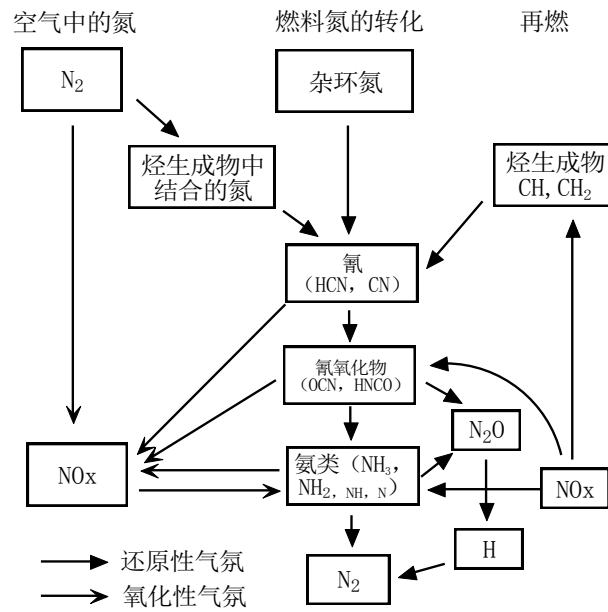


图 1.5  $\text{NO}_x$  生成和破坏的化学途径

表 1.1 对  $\text{NO}_x$  生成和还原机理中各反应途径对最终  $\text{NO}_x$  排放浓度的贡献进行了汇总, 可见  $\text{NO}_x$  的排放浓度主要取决于燃料  $\text{NO}_x$  的反应途径, 热力  $\text{NO}_x$  和  $\text{NO}_x$  异相还原机理对最终  $\text{NO}_x$  浓度贡献较小, 但这两种途径可能会因为大型锅炉内的高温而导致其对  $\text{NO}_x$  排放的影响有所增加。由表同时可见, 低  $\text{NO}_x$  燃烧器降低  $\text{NO}_x$  排放的主要机理在于由燃料富集所形成的均相还原能力大幅提高。

另一方面, 煤热解完成后, 焦炭中仍存在相当比例的氮。焦炭氮随着煤焦的氧化, 逐步转化为  $\text{NO}$  或  $\text{N}_2$ 。煤粒燃烧完全后, 除了部分氮被固定在未燃尽的碳中, 其余燃料氮都被释放出来。对于低挥发分煤, 其焦炭氮所占比例很高。焦炭氮的转化成为限制低  $\text{NO}_x$  排放的一个重要因素。

表 1.1 不同反应途径对  $\text{NO}_x$  最终排放浓度的贡献  $\times 10^{-6}$

机理	途径	普通燃烧器	低 $\text{NO}_x$ 燃烧器
$\text{HCN} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}$	燃料 $\text{NO}_x$ 生成	+2 493	+2 595
$\text{NO} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{N}_2$	燃料 $\text{NO}_x$ 还原	-1 607	-2 297
$\text{NO} \xrightarrow{\text{char}} \text{N}_2$	异相还原	-5	-4
$\text{N}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}$	热力 $\text{NO}_x$	+17	+14
合计		+898	+292

针对焦炭氮的析出和转化问题, 研究表明煤中挥发分的脱除程度严重影响焦炭燃烧过程中  $\text{NO}_x$  的释放,  $\text{NO}$  是焦炭氮转化的主要产物。随焦炭反应活性和氮含量的增加, 以及煤阶的降低, 焦炭氮向  $\text{NO}$  的转化减少; 随氧浓度升高,  $\text{NO}$  浓度降低; 无论在化学控制还是扩散控制燃烧条件下,  $\text{NO}/\text{C}$  比随煤焦燃烧

程度的增加而增加。描述焦炭氮的氧化过程时，最常用的方法是焦炭氮转化为NO的速率正比于碳的消耗速率，其系数为N/C比。但也有一些试验结果并不支持此方法。在足够高的温度下，如碳粒燃烧进入扩散控制阶段，可以假设煤焦中的碳和氮以相同速率消耗。

焦炭氮的研究正日益变得重要起来。随着分级燃烧的广泛使用，挥发分NO<sub>x</sub>被抑制，但由于焦炭在富氧贫燃环境下燃尽，分级燃烧基本对焦炭NO<sub>x</sub>没有影响。而且伴随分级燃烧带来炉内NO<sub>x</sub>浓度降低还有利于焦炭NO<sub>x</sub>的生成。焦炭氮的存在形式与煤焦的生成过程紧密相关，影响着焦炭NO<sub>x</sub>的生成，同时焦炭的比表面积、催化剂含量和孔洞结构都对焦炭NO<sub>x</sub>的生成有影响。在较低温度下，如流化床中，由焦炭氮生成N<sub>2</sub>O的机理尚不清楚，相关模型有待建立；焦炭对NO和N<sub>2</sub>O的还原机理也未了解清楚；而CO和O<sub>2</sub>对NO<sub>x</sub>异相还原有重要影响，起到显著的催化作用。如何建立准确全面的异相还原模型有待研究。

### 1.1.3 各种燃烧参数对NO<sub>x</sub>排放的影响

由于NO<sub>x</sub>生成和破坏机理的复杂性，影响NO<sub>x</sub>排放的燃烧参数多且复杂，概括起来有以下一些主要因素：1) 煤质因素；2) 化学当量和停留时间；3) 温度；4) 水分和灰分；5) 空气动力场和火焰种类；6) 粒径；7) 混煤；8) 燃烧器（室）尺度等。

在没有分级燃烧的条件下，燃烧放出的NO<sub>x</sub>与煤种挥发分以及含氮量之间的关系很清晰，挥发分和含氮量越高，NO<sub>x</sub>排放浓度越高。但采用分级燃烧后，这种关系趋于不明确。由于挥发分NO<sub>x</sub>可以通过分级燃烧得到控制，而焦炭NO<sub>x</sub>不易通过燃烧手段控制，因此在分级燃烧条件下，挥发分高的煤种的NO<sub>x</sub>排放浓度的降低值正比于挥发分含量。同时煤灰分中的某些金属氧化物由于具有催化剂作用也对NO<sub>x</sub>排放产生影响。含氮量对NO<sub>x</sub>排放的影响只有很粗略的趋势，高的含氮量导致高的NO<sub>x</sub>排放，但数据很分散。

导致烟煤低NO<sub>x</sub>排放的最佳化学当量为过量空气系数为0.7左右。高的氧气浓度使HCN氧化成为NO<sub>x</sub>的产量增加。NO<sub>x</sub>的异相还原也是一个重要因素，尽管这是一个慢反应，但富燃区域往往存在颗粒直径很小的碳黑，能在一定程度上还原NO<sub>x</sub>，由于碳黑出现的区域与高NO<sub>x</sub>区域往往不同，因此碳黑的还原作用可能有限。CO对NO<sub>x</sub>的异相还原也有促进作用。对无烟煤进行的分级燃烧试验则表明，在低一级燃烧停留时间为1s时，过量空气系数达到0.45时NO<sub>x</sub>才下降。试验表明在低过量空气系数的一级燃烧区，停留时间越长越有利于降低NO<sub>x</sub>排放。

温度影响挥发分的产量，温度高挥发分量多，在分级燃烧下有利于控制NO<sub>x</sub>排放，非分级燃烧下导致燃料NO<sub>x</sub>产量升高。温度高于1000℃时焦炭NO<sub>x</sub>的生成几乎不受温度影响。几个因素相互作用的结果是温度对燃料NO<sub>x</sub>的影响取决于煤种、化学当量比和富燃区停留时间，温度升高可能会导致燃料NO<sub>x</sub>产量升

高，也有可能降低燃料 NO<sub>x</sub> 产量。热力 NO<sub>x</sub> 均随温度升高而增加，而且增加迅速，因此高温下再升高温度会导致总的 NO<sub>x</sub> 产量提高。

水分可以导致燃烧温度降低以降低热力 NO<sub>x</sub> 排放，挥发分析出减慢，燃料 NO<sub>x</sub> 产量有所增加，但总的来说水分对 NO<sub>x</sub> 排放的影响较小。在普通和分级燃烧条件下，随灰分增加，炉膛出口 NO<sub>x</sub> 浓度和未燃尽碳都增加。随灰分增加，由分级燃烧带来的 NO<sub>x</sub> 降低效果减弱，但飞灰含碳量增加明显。

空气动力场对 NO<sub>x</sub> 的生成影响很大，当煤在富燃状况下热解，随后空气逐步混入火焰中的空气动力场结构有利于获得低的 NO<sub>x</sub> 排放。回流区对 NO<sub>x</sub> 排放也很重要，回流区可强化煤粉着火，燃烧器出口附近煤粉火焰的迅速点燃对降低 NO<sub>x</sub> 排放具有重要意义。有利于在富燃气氛下进行燃料热解的火焰最有利于降低 NO<sub>x</sub> 排放，二次燃烧空气需在挥发分析出后分级混入。分级送风同时降低了燃烧温度，但也带来燃烧不稳和飞灰含碳量增加等问题。将一次风煤粉浓缩也有利于建立低 NO<sub>x</sub> 排放的火焰结构。

粒径对 NO<sub>x</sub> 排放的影响比较复杂。某些试验表明大颗粒导致低的 NO<sub>x</sub> 排放，小颗粒导致高的 NO<sub>x</sub> 排放（约增加 30%）；有些试验表明颗粒粒径对 NO<sub>x</sub> 排放无影响；也有研究表明在某个中间粒径 NO<sub>x</sub> 排放量最大，增加或减小粒径都可使 NO<sub>x</sub> 排放量降低。这些试验的偏差可能与试验设备有关，当所有的燃烧空气都从燃烧器送入时，小颗粒导致 NO<sub>x</sub> 排放量升高，同时由于小颗粒导致射流扩散快，与二次风的混合也快，快速混合导致小颗粒 NO<sub>x</sub> 排放浓度高。对于大颗粒 NO<sub>x</sub> 排放浓度高的试验结果，可能是由于大颗粒在富燃区内停留时间短造成的。而颗粒粒径对 NO<sub>x</sub> 排放无影响的试验中都采用了数倍于二次风速的一次风速，因此一次风都穿过回流区，颗粒的粒径大小就无关紧要了。某些对超细颗粒（粒径 < 20 μm）的燃烧试验表明，由于高的燃烧温度和更强烈的燃烧导致 NO<sub>x</sub> 排放量上升，同样关于超细煤粉的试验结果也与燃烧方式以及燃烧设备有关。

混煤对 NO<sub>x</sub> 的排放也有影响。在不分级燃烧条件下，挥发分最高的煤产生最高的 NO<sub>x</sub>，而在分级燃烧条件下，最低挥发分的煤产生最高的 NO<sub>x</sub> 排放量。混煤燃烧的大部分结果表明，混煤 NO<sub>x</sub> 排放量大致与混煤比和各单煤单独燃烧时放出的 NO<sub>x</sub> 量的乘积呈线性关系，但并不是普遍趋势。在分级燃烧条件下，一种高挥发分煤和低挥发分煤混煤的 NO<sub>x</sub> 排放量并不与两种单煤 NO<sub>x</sub> 排放量的加权平均成正比。两种不同挥发分含量的煤混烧时，各煤种氮的析出并不同时开始，组成混煤的各单煤的燃烧既独立又互相影响，混煤 NO<sub>x</sub> 的释放时间比单煤长，氧量充足时，后期 NO<sub>x</sub> 释放量增加。混煤的 NO<sub>x</sub> 排放特性复杂，还需进行大量工作。

燃烧器和燃烧室的尺度也是影响 NO<sub>x</sub> 排放的一个重要因素。试验室的燃烧器直径和雷诺数通常要比现场小两个数量级，增加燃烧器的尺度会导致 NO<sub>x</sub> 的排放量增加。由于空气动力场对 NO<sub>x</sub> 的排放有重要影响，要保证流动的相似性，雷诺数应大于 10<sup>5</sup>，同时还要保证在热态模化时颗粒停留时间。由于不同的加热



速率对 NO<sub>x</sub> 排放影响很大，采用缓慢加热的热天平数据往往与现场相差较远，故应采用与现场基本相当的加热速率。

#### 1.1.4 燃煤电站锅炉降低 NO<sub>x</sub> 排放的具体措施和技术经济评估

尽管燃烧后脱硝即烟气脱硝方法是一种有效的脱除氮氧化物的方法，其脱除效率很高，但由于其高昂的投资和运行费用，使燃烧脱硝方法更有吸引力。常规的燃烧脱硝方法主要包括低 NO<sub>x</sub> 燃烧器、空气分级、燃料分级、燃尽风、烟气再循环、天然气再燃和煤粉再燃以及高级再燃方法等。这些控制方法往往组合起来应用以获得更好的效果。上述燃烧控制方法的基本原则都是降低燃烧温度和（或）减少燃料氮与燃烧空气中氧的混合，通过形成富燃区域将燃料 NO<sub>x</sub> 还原成 N<sub>2</sub>，在煤热解完成后，再将二次风分级送入以完成焦炭燃烧。这种分级燃烧方法对降低高挥发分煤的 NO<sub>x</sub> 排放比较有效但对低挥发分煤则不太有效。

通过燃烧优化也可以起到降低 NO<sub>x</sub> 排放的效果，如采用较低的过量空气系数，对于具有多层燃烧器的锅炉可以调整不同层燃烧器的配风形成炉内优化的低 NO<sub>x</sub> 燃烧环境，也可以调整各层燃烧器的燃料量，或直接切除某层燃烧器，实现炉内的浓淡偏差燃烧，从而达到降低 NO<sub>x</sub> 排放的目的。但由于影响 NO<sub>x</sub> 排放的因素众多，对不同的煤种需要有不同的优化运行方案。

有两种最常用的燃烧后脱硝方法，即选择性催化还原法（SCR）和选择性非催化还原法（SNCR）。SCR 通过在催化剂作用下的喷氨还原 NO<sub>x</sub> 方法，可以获得 90% 左右的还原 NO<sub>x</sub> 效果，但由于催化剂费用高导致此方法非常昂贵。典型的使用贵金属钒/二氧化钛催化剂的 SCR 只在 575~800 F 的温度范围内有效。而 SNCR 方法将氨或尿素喷到炉膛内温度较高区域，无需催化剂，通过热化学反应（Thermal Reaction）还原 NO<sub>x</sub>，如图 1.7 所示，但仅在一个非常狭小的窗口温度范围（900~1100℃）内有效，实际应用中有 50% 左右的脱硝效果。但氨也是一种污染气体，其排放限一般不高于  $5 \times 10^{-6}$ ，由于炉内混合不均等问题，往往导致 SNCR 方法排放出过高浓度的氨，限制了其应用。

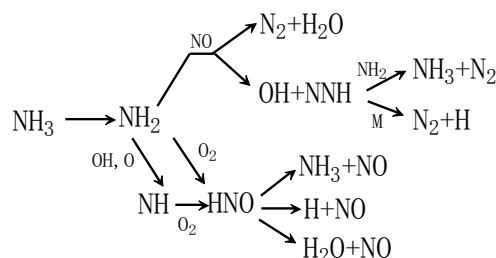


图 1.7 喷氨脱除 NO<sub>x</sub> 的热化学反应途径

各种氮氧化物控制措施的效果和改造费用列于表 1.2。由表可知，炉内方法改造费用较低，燃烧调整方法基本无改造费用，SCR 费用高昂，但其效果最好。

表 1.2 各种 NO<sub>x</sub> 控制措施的改造费用和效果

方法	改造费用（\$/kW）	NO <sub>x</sub> 下降率（%）
----	-------------	------------------------

燃烧调整	范围： 0—10， 平均： 3.2	范围： 10—25， 平均： 22.5
燃尽风	范围： 5—15， 平均： 8.2	范围： 10—30， 平均： 23.0
低 NO <sub>x</sub> 燃烧器	范围： 6—40， 平均： 16.1	范围： 20—60， 平均： 51.0
天然气再燃	范围： 14—50， 平均： 32.0	范围： 40—60， 平均： 51.0
SNCR	范围： 5—50， 平均： 19.6	范围： 20—70， 平均： 43.1
SCR	范围： 80—180， 平均： 123.5	范围： 60—90， 平均： 77.5

还有两种 NO<sub>x</sub> 控制方法未列于表 1.2，即煤粉再燃方法和高级再燃方法。煤粉再燃方法采用煤粉作为再燃燃料，由于煤的燃尽速率远小于天然气，因此需要将煤磨细以降低飞灰含碳量，大量的改造实例说明煤粉再燃方法也能取得 50% 左右的 NO<sub>x</sub> 排放降低率。由于煤粉便于获得而且省去了天然气再燃改造需要铺设管道等大量初期投资，且运行费用低廉，煤粉再燃方法越来越得到重视。以往存在这样的疑虑：由于煤中含有氮，煤可能不适宜作为再燃燃料。但大量试验表明，这种担心没有必要。利用同位素标志的 N<sup>15</sup>O 研究煤中析出的燃料氮与 NO 在模拟再燃环境中的相互作用，结果表明再燃燃料中析出的 HCN 和 NH<sub>3</sub> 转化成 NO 的比例极小，HCN 和 NH<sub>3</sub> 却在再燃区贫氧环境下 NO<sub>x</sub> 的均相还原起到了很大作用。煤再燃对一次燃烧区出口的 NO<sub>x</sub> 浓度有一定要求，NO<sub>x</sub> 浓度太低会导致煤再燃效果变差，但采用不含氮的天然气再燃就不存在这样的问题。

高级再燃方法采用燃料再燃与 SNCR 相结合的方法，再燃区为富燃区有利于提高 SNCR 效果；CO 的存在可使 SNCR 窗口温度降低 100℃；高级再燃可以达到 70%~90% 的脱硝效果，是一种很有前途的脱硝方法。第二代高级再燃方法也在发展中，无机盐如钠盐等被加入到氨中，可以提高脱硝效果。

低 NO<sub>x</sub> 燃烧器和燃尽风方法作为常用的炉内燃烧脱硝方法，得到了广泛的研究和应用。美国能源部的洁净煤示范项目示范了 ABB-CE 的低 NO<sub>x</sub> 同心反切系统 (LNCFS)、紧密布置型燃尽风 (CCOFA) 和分离布置型燃尽风 (SOFA)。通过三个阶段的改进，获得了较好的切圆燃烧锅炉降低 NO<sub>x</sub> 排放的效果。而低 NO<sub>x</sub> 燃烧器由于运行费用低和降 NO<sub>x</sub> 排放效果较明显等优点，也广受关注，大量旋流和直流低 NO<sub>x</sub> 燃烧器被开发出来。一般都采用分级配风、燃烧器出口燃料再燃、分割火焰、浓淡燃烧等方法。

图 1.8 示出了采用炉内方法对烟煤燃烧锅炉降低 NO<sub>x</sub> 排放的发展历程和趋势。可见要达到低于 200 mg/Nm<sup>3</sup> 的排放标准，需要采用炉内方法和选择性还原方法相结合的办法，如高级再燃方法等比较有把握，特别是对于燃用低挥发分煤种的锅炉。

2003 年 12 月颁布的新的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223—2003) 取代了 1996 年颁布的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223—1996)，对我国火电厂机组的 NO<sub>x</sub> 排放标准作出了新的规定，对新老机组的 NO<sub>x</sub> 最高允许排放浓度都作出了详细的规定。某些城市如北京等则提出了更高的排放要求。而

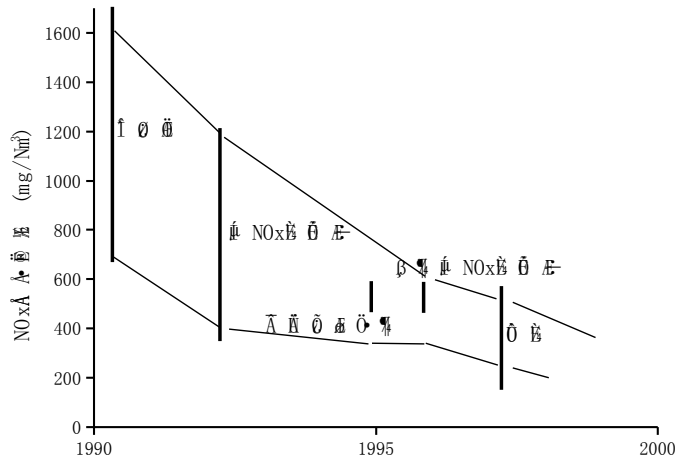


图 1.8 采用炉内方法对烟煤燃烧锅炉降低 NO<sub>x</sub> 排放的发展历程和趋势

通过调查获得我国燃煤电站锅炉 NO<sub>x</sub> 排放范围为：固态排渣煤粉炉 600~1 200 mg/Nm<sup>3</sup>；烟煤锅炉采用分级配风，低 NO<sub>x</sub> 燃烧器后约为 460~800 mg/Nm<sup>3</sup>；采用低 NO<sub>x</sub> 控制后燃用贫煤的锅炉 NO<sub>x</sub> 排放量仍有 750~1 000 mg/Nm<sup>3</sup>；无烟煤锅炉由于考虑燃烧稳定和燃尽问题，NO<sub>x</sub> 排放更难控制。但我国无烟煤和贫煤储量多，如何降低燃用低挥发分煤的 NO<sub>x</sub> 排放问题值得关注。新的《火电厂大气污染物排放标准》对新设计的燃用 V<sub>daf</sub> > 20% 煤种的固态排渣燃煤锅炉，要求其 NO<sub>x</sub> 最高允许排放浓度要低于 450 mg/Nm<sup>3</sup>，因此对燃用烟煤的锅炉，如何尽量降低其 NO<sub>x</sub> 排放浓度也值得关注。

根据不同 NO<sub>x</sub> 控制手段的技术经济比较，并结合我国国情，应以炉内燃烧脱硝为我国低 NO<sub>x</sub> 排放的主攻方向。对于较容易控制 NO<sub>x</sub> 的烟煤锅炉，应以燃烧优化、燃尽风和低 NO<sub>x</sub> 燃烧器改造为主要手段；对于无烟煤、贫煤锅炉，应采用燃烧优化、低 NO<sub>x</sub> 燃烧器等方法，并结合再燃等手段。对于更高 NO<sub>x</sub> 排放要求，则应充分利用煤粉再燃、高级再燃等方法。由于 SCR 和天然气再燃等运行费用昂贵，应作充分的技术经济比较。

### 1.1.5 低 NO<sub>x</sub> 排放技术带来的其他问题

采用 NO<sub>x</sub> 控制措施在降低煤燃烧过程中释放的 NO<sub>x</sub> 的同时，也带来了一系列的问题。采用燃烧脱硝方法主要带来以下问题：1) 碳的燃尽率下降，降低了锅炉效率；2) CO 排放量升高；3) 低 NO<sub>x</sub> 燃烧导致飞灰特性变化，使飞灰再利用困难；4) 低 NO<sub>x</sub> 燃烧造成炉内局部强的还原性气氛，导致炉膛结渣的可能性增加。5) 低 NO<sub>x</sub> 燃烧造成的还原性气氛使炉膛水冷壁发生高温腐蚀的趋势增加。当采用烟气脱硝方法时，可能会带来氨的泄漏问题以及储氨系统的腐蚀问题。

采用低 NO<sub>x</sub> 燃烧方法引起飞灰含碳量升高是一个比较普遍的问题，也是一个低 NO<sub>x</sub> 控制技术能否获得成功的重要因素。采用煤粉再燃技术时，由于再燃煤

粉的可燃烧时间更短，因此燃尽问题非常突出，必须采用超细煤粉来保证飞灰含碳量不超标，而低  $\text{NO}_x$  燃烧导致飞灰含碳量过高也会影响飞灰的再利用。低  $\text{NO}_x$  燃烧造成的局部还原性气氛使炉膛结渣和腐蚀的可能性增加，应考虑合适的空气动力场以抑制结渣和腐蚀。

采用低  $\text{NO}_x$  燃烧技术时，锅炉燃烧的优化控制成为关键问题，燃烧要同时实现低  $\text{NO}_x$  排放和低的飞灰含碳量，由于  $\text{NO}_x$  排放特性的复杂以及与煤种的密切关系，锅炉的燃烧控制系统应进行改进以满足低  $\text{NO}_x$  燃烧的需要。

解决好低  $\text{NO}_x$  燃烧与高的锅炉效率之间矛盾的另一个办法是先进的燃烧器技术和先进的炉内燃烧组织技术，由于四角切圆燃烧锅炉通过多层燃烧器共同组织燃烧，如何获得好的炉内空气动力结构及燃烧形式，在保证燃烧安全和高效的前提下获得低的  $\text{NO}_x$  排放。

低  $\text{NO}_x$  燃烧还对精确的风量测量和煤粉浓度测量技术提出要求，应为低  $\text{NO}_x$  燃烧建立在控制燃烧化学当量比的基础上，对单个燃烧器的风量和粉量进行精确控制，并维持各角的燃烧均衡，不出现局部的高  $\text{NO}_x$  排放区域。

## 第二节 低 NO<sub>x</sub> 燃烧器降低 NO<sub>x</sub> 排放

煤粉燃烧器是锅炉燃烧系统中的关键设备。从 NO<sub>x</sub> 的生成机理看，占 NO<sub>x</sub> 绝大部分的燃料型 NO<sub>x</sub> 是在煤粉着火阶段生成的。因此，通过特殊设计的燃烧器结构及改变通过燃烧器的风煤比例。使在燃烧器的着火区的燃烧过程达到空气分级、燃料分级或烟气再循环法的效果即尽可能降低着火区的湿度和降低着火区的氧的浓度以最大限度地抑制 NO<sub>x</sub> 生成，使燃烧器不仅能保证煤粉着火和燃烧的需要。而且能有效地抑制 NO<sub>x</sub> 的生成。

### 2.1 旋流低 NO<sub>x</sub> 燃烧器

在燃煤锅炉中，旋流燃烧器的应用较为广泛。传统旋流燃烧器的特点是一次风煤粉气流以直流或旋流的方式进入炉膛，二次风从煤粉气流的外侧强烈旋转进入炉膛。射流的强烈旋转使两股气流进入炉膛后立即强烈混合，卷吸大量易着火的高温烟气，在着火端形成氧气过量的燃烧区域，而且火焰短，放热集中，易出现局部的火焰峰值区，NO<sub>x</sub> 排放量高。经研究发现改善燃烧降低 NO<sub>x</sub> 主要有以下两个途径：一是形成贫氧区域，最大限度地限制 NO<sub>x</sub> 的生成量；二是在富燃料燃烧下选择最佳的停留时间和温度，以使“N”最大限度地转化成“N<sub>2</sub>”，但又不影响燃烧损失。

#### 2.1.1 双调风燃烧器(Dual Register Burner)

美国 B&W 公司于 1971 年研制了双调风煤粉燃烧器。图 2.1 为典型的 DRB 燃烧器。该燃烧器一次风管内文丘里装置，使一次风粉流中的煤粉分布均匀。一次风管内设有可调的内二次风和外二次风管，风管中设有轴向可动叶片，用于改变内、外二次风的比例和旋流强度，以调节一二次风的混合。双调风燃烧器主要通过控制煤粉与空气的混合，延迟燃烧过程，降低燃烧强度和火焰最高温度来降低 NO<sub>x</sub> 的生成量。当它燃用烟煤时，一次风量约为 20 %，内二次风量约为 20 %~25 %，其余空气为外二次风，并以较高的旋流强度送入炉膛，一方面保证燃料燃尽；另一方面在火焰周围形成氧化性气氛，对防止结渣和高温腐蚀十分有利。

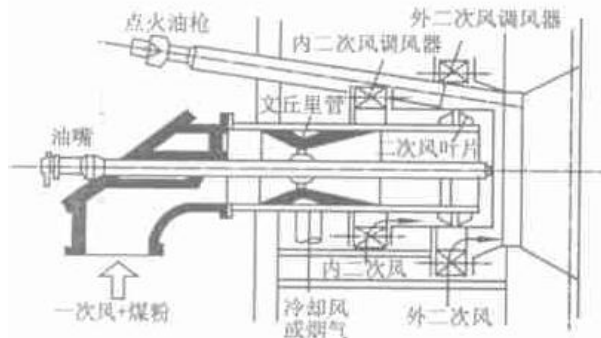


图 2.1 美国 B&W 公司的 DRB 型燃烧器

### 1) DRB-XCL 燃烧器

DRB - XCL 型燃烧器，分别由一次风喷嘴、内、外二次风环型喷嘴、一根 FPS 固定式油枪和高能点火器以及油、煤火焰检测器组成。一次风管内装有节流孔板，以均衡不同长度风管之间的阻力损失，达到一次风量的平衡，同时在进入炉膛前的一次风管弯头内还装有导流器，在其后又装有锥型扩散器，其目的是：均衡由于风粉混合物改变流向而产生的粉量偏差(上浓下淡)；在一次风喷嘴出口产生外圈煤粉浓、中心煤粉淡的风粉气流，改善着火条件。一次风喷嘴出口部装有齿形稳焰环，其作用是增加出口处变浓度煤粉环的局部湍流强度，以加速传热、着火和煤粉气化。进入每只燃烧器的二次风经风量测量装置后分内、外两部分进入炉膛，外二次风环型通道内设置有固定导向叶片；内、外二次风环型通道内还同时设置有可调导向叶片，可以根据不同煤种变化其角度，根据环型二次风量测量装置的动压差，均衡不同燃烧器的二次风量。XCL 燃烧器最重要的优点是它可以通过选用合适的叶轮使火焰形状适应炉型，对深度有限的炉窑(如单置墙式炉)， 可让火焰长度减短。

### 2) DRB-4Z 燃烧器

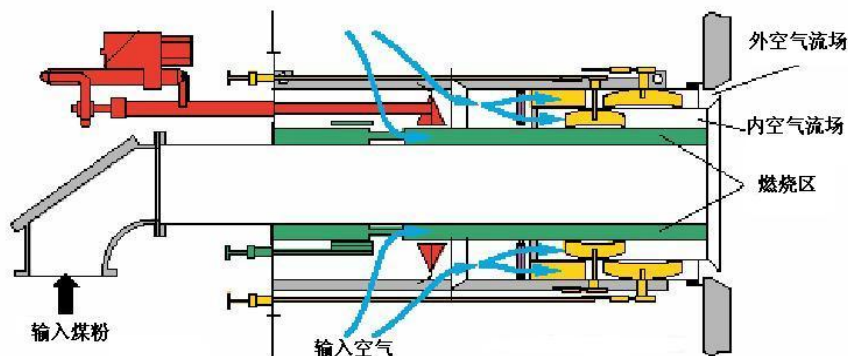


图 2.2 DRB-4Z 结构示意图

图 2.2 为 DRB-4Z 的结构示意图。DRB-4Z 有 3 个截然不同的空气区。九十年代的低  $\text{NO}_x$  燃烧器使用单空气区或双空气区。DRB-4Z 通过增加第三空气区将这一设计理念推进了一步。第三空气区，即过渡区，其位置临近煤喷嘴。过渡区充当富燃料的火焰核心与内、外二级空气流场的缓冲区。过渡区产生的流场将外部烟气向内引入火焰核心。在这一过程中，降低富氧的外层火焰区形成的  $\text{NO}_x$ ，还原成氮。

#### 2.1.2 ABT 公司的梅花形燃烧器

ABT 公司的梅花形燃烧器即 OPTI-FLOW 燃烧器(见图 2.3)。OPTI-FLOW 燃烧器包括燃料喷嘴和 OPTI-FLOW 双调风器。该燃烧器的燃料喷嘴为梅花状煤粉喷

嘴，采用燃料内分级设计，开口的横截面从进口的圆形逐渐连续变化道出口的梅花状。煤粉通过喷嘴后形成浓缩的煤粉气流，有利于降低飞灰含碳量。OPTI-FLOW 双调风器的组成有：套筒挡板，控制二次风量；内二次风量分流器，可调节的改变内二次风和外二次风的比例；外部通道旋流叶片，可从燃烧器前端手动调节，优化外二次风的旋流数；内部二次风通道固定的旋流叶片；侧面点火装置安装在煤粉喷嘴的外部，外二次风调风器内。该燃烧器的特点有以下几方面：采用低NO<sub>x</sub> 燃烧器降低 NO<sub>x</sub> 排放而不影响锅炉性能；不论燃料类型如何，在燃烧器喉口内部可以保证明亮稳定的火焰；主要 NO<sub>x</sub> 控制单元是稳定高效的低 NO<sub>x</sub> 燃料喷嘴。

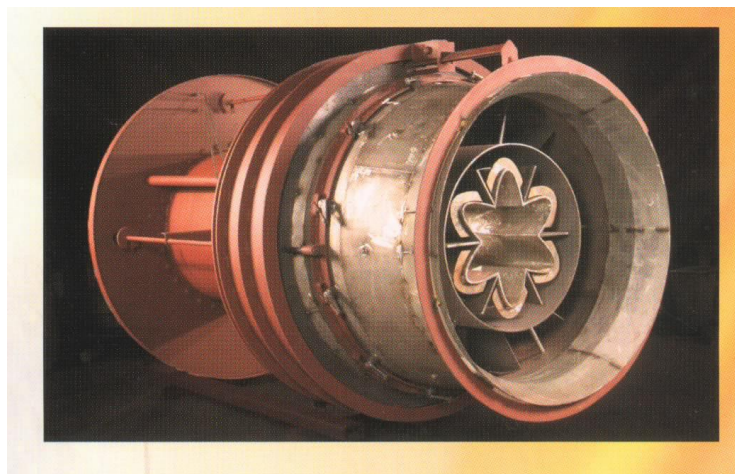


图 2.3 ABT 公司的梅花形燃烧器

### 2.1.3 FW 公司分离火焰燃烧器

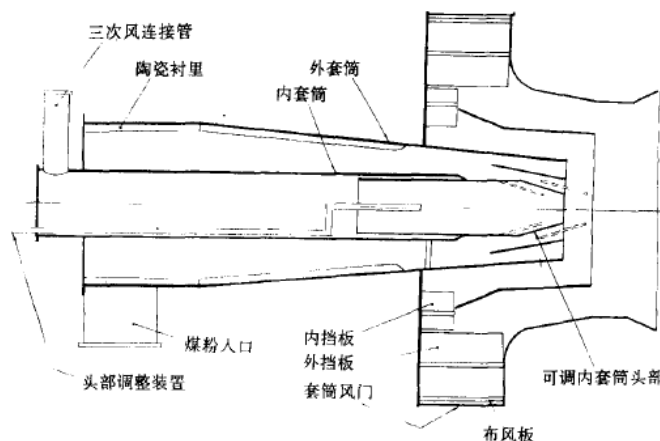


图 2.4 FW 公司的分离火焰燃烧器

FW 公司在 W 型火焰锅炉上采用旋风分离式旋流燃烧器实现浓淡燃烧。一次风粉气流经过分配器后分为两股进入两个并列的旋风分离器，由于离心力的分离作用而形成高浓度的气粉流和低浓度的气粉流。高浓度气粉流经过旋流叶片后形成旋流低速向下喷入炉膛，低浓度气粉流从旋风分离器上部引出，由乏气喷口喷入炉膛。低浓度气粉流靠高浓度火焰点燃并维持燃烧，而下部火焰又有助于 W 型火焰的形成，防止高浓度火焰熄灭。该燃烧器主要用在燃烧无烟煤和低挥发份混

煤的锅炉上。运行实践表明，当燃煤的挥发份含量较低时，应使一次风粉气流中的煤粉浓缩并降低风速，以保证煤粉气流稳定着火；当燃煤的挥发份  $V_{daf} > 12 \sim 14\%$  时，则可不必要对一次风粉气流中的煤粉进行浓缩，而不从旋风分离器上部引出乏气。

#### 2.1.4 Hitachi 低 $NO_x$ 燃烧器

日本的燃煤锅炉也多采用旋流燃烧器，在低  $NO_x$  旋流燃烧器的研究方面也取得了进展，开发出了 IHI 双旋流燃烧器、IHI - FW 卧式分离器旋流燃烧器和 HT - NR 燃烧器。

##### 1) IHI 双旋流燃烧器

该燃烧器的二次风道分为内外两个风道，由调风器和内叶轮控制二次风的进入；热三次风由中心管引入；一次风粉混物流经内外筒形成的环型通道切向进入炉膛，环型通道末端向内收缩使煤粉向中心集中，从而形成局部浓缩燃烧。这样在着火区就形成局部的富燃料区，从而达到降低  $NO_x$  的目的。

##### 2) IHI - FW 卧式分离器旋流燃烧器

这种燃烧器是在 IHI 双旋流燃烧器的基础上加了一个卧式旋风分离器。从磨煤机来的一次风粉流先导入旋风分离器，分离器的导流板可处于高、低负荷的位置。燃用劣质煤或低负荷燃烧时，导流板置于低负荷位置，被分离出的高浓度风粉流被送入燃烧器中心的低负荷喷嘴（高浓度喷嘴），在出口着火区形成高浓度燃烧。被分离出的低浓度风粉流从另一低浓度风粉管由高浓度喷嘴周围的低浓度喷嘴口进入炉膛，与高浓度火焰形成浓淡燃烧。燃用优质煤或高负荷燃烧时，导流板置于高负荷位置，一次风粉流可不经分离器直接进入低浓度喷嘴进行正常燃烧。这种卧式分离器的作用相当于浓缩器。这种燃烧器具有优良的降低  $NO_x$  的能力和低负荷稳燃性能。

##### 3) HT - NR 型燃烧器（见图 2-5）

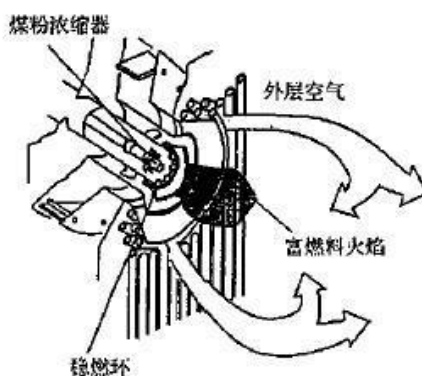


图 2-5 HT-NR 型燃烧器



为进一步降低  $\text{NO}_x$  以及改善飞灰中的未燃炭，在双调风燃烧器的基础上，日本 Babcock - Hitachi 推出了 HT - NR 型燃烧器。HT - NR 的原理即火焰内高温还原  $\text{NO}_x$ 。与双调风燃烧器不同的是，它在喷嘴出口处装有陶瓷火焰稳定环，从而在喷嘴附近形成回流区，使煤粉离开燃料喷嘴后迅速着火，加速了脱挥发分期间的燃烧速率。它还采用滑动套阀进行风分级，在控制火焰形状方面较为有效。HT - NR 燃烧器  $\text{NO}_x$  排放水平比双调风燃烧器的还低 30 %~50 %。实验还表明，在火焰稳定环前采用圆锥形扩压器更有利于降低  $\text{NO}_x$ 。

#### 4) NR2 燃烧器

日立在 HT - NR 燃烧器的基础上，独立研制低  $\text{NO}_x$  NR 燃烧器，再进一步发展为日立 NR2 燃烧器。结构上的改变主要是 NR2 在中心油枪处设置浓度调节器，可以更进一步地提高燃烧火焰富燃烧区的煤粉浓度。此外在喷嘴外围增加了燃烧空气分离器，强化了外围空气的分离效果，扩大了火焰的脱  $\text{NO}_x$  区域。在炉膛出口  $\text{O}_2$  含量为 3 %~3.5 %，过量空气系数为 0.9 时， $\text{NO}_x$  排放量为  $145 \text{ mg/m}^3$ 。

## 2.2 直流低 $\text{NO}_x$ 燃烧器

### 2.2.1 PM (Pollution Minimum) 燃烧器

日本三菱重工 1981 年研制的 PM 型低  $\text{NO}_x$  燃烧器是将分级燃烧法和浓淡燃烧法相结合的新型燃烧器。典型的 PM 燃烧器布置如图 2.6 所示。所谓 PM 型燃烧器是污染最小型(Pollution Minimum) 燃烧器的简称。PM 型直流燃烧器的关键部件是煤粉分配器，它由一次风管弯头、浓煤粉喷口和淡煤粉喷口组成，一次风粉气流流经弯头时在离心力的作用下进行惯性分离，浓粉气流进入上喷口，淡粉气流进入下喷口，从而实现浓淡偏差燃烧。该燃烧器还包括了再循环烟气和燃尽风喷口，所以它是集烟气再循环、分级燃烧和浓淡燃烧为一体的燃烧装置。

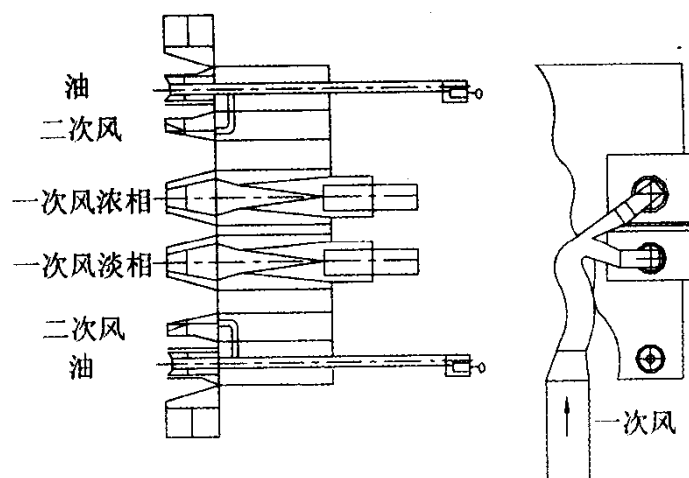


图 2.6 PM 燃烧器

这种燃烧器具有如下技术特点:浓侧和淡侧的煤粉偏差比可达 9:1, 燃烧中形成的 NO<sub>x</sub> 量比常规燃烧器的 NO<sub>x</sub> 生成量减少了 60%; 具有明显的低负荷稳燃性能, 能在 40% 负荷不投油稳定燃烧; 它可与中速磨煤直吹式制粉系统联用, 适于燃用可燃基挥发份 V<sub>daf</sub> > 24 % 的烟煤。通过采用取消烟气再循环、改进分配器结构等技术措施后, PM 型直流燃烧器也可较好的燃用劣质烟煤、贫煤等。

### 2.2.2 水平浓淡燃烧器

国内对水平浓淡燃烧器的研究甚多。浙江大学开发了流线型撞击式惯性煤粉浓淡分离燃烧技术。该浓淡分离装置的基本设计思想是利用挡块对煤粉颗粒的惯性导向作用, 实现煤粉气流的浓缩和分流, 达到煤粉浓淡分离目的。如图 2.7 所示。该分离装置由一次风管道、撞击块、弯曲板及分隔板组成。撞击块安装在一次风管道壁面上, 当煤粉气流流经时, 由于挡块的导向作用, 一部分煤粉气流改变流动方向, 在这部分气流中, 由于煤粒颗粒的运动惯性远大于空气的惯性, 经与挡块碰撞后大部分反弹至浓侧气流通道, 同时, 由于导流作用在挡块后形成一个低压区, 小部分煤粉颗粒随空气在压差作用下绕流挡块进入淡侧气流通道。这样, 在挡块作用下, 煤粉气流被浓缩, 形成了浓淡分离。就浓淡燃烧技术而言, 光实现了煤粉浓淡分离还是不够的, 必须把这两股浓淡偏差气流保持到燃烧器出口, 因此, 在撞击块后面还设置了分离隔板。煤粉浓度的连续可调是通过改变挡块高度来实现的。调节挡块高度变化时, 可达到煤粉浓度连续可调目的。

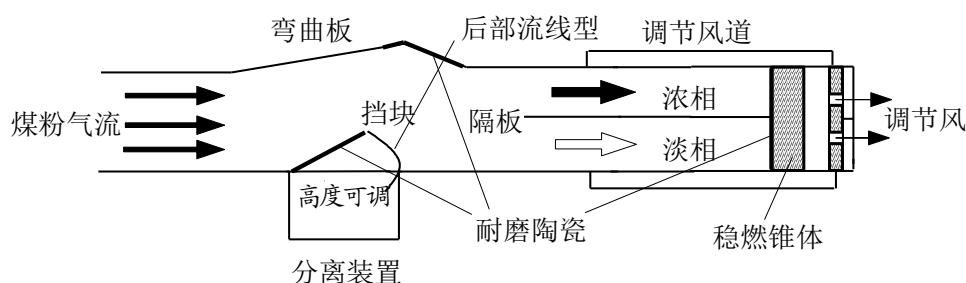


图 2-7 撞击式煤粉浓淡分流器示意图

撞击式煤粉浓缩器使一次风粉混合物分为浓淡两股, 这两股气流在水平方向上以一定的夹角喷入炉膛, 浓粉流在向火侧喷入炉膛, 形成内假想切圆; 淡粉流在背火侧喷入炉膛, 形成外假想切圆。向火侧浓粉流中的煤粉浓度高, 可以保证煤粉的及时着火和稳燃, 背火侧淡粉流在炉膛水冷壁附件区域形成强氧化性气氛, 有利于防止结渣。运行考核试验表明, 该燃烧器是一个稳燃、防结渣、低 NO<sub>x</sub> 燃烧器。

## 2.3 燃烧器改造工程实例

日本苦东厚真电厂 600MW 燃煤锅炉使用 IHI - FW 卧式分离器旋流燃烧器后,

其最低稳燃负荷达到 15 % ， 在 100 %~15 %负荷范围，NO<sub>x</sub> 排放量< 165mg/ L ， 飞灰可燃物含量也很低，燃烧性能非常好。

Reliant 的 W.A. 教区电厂于 2000 年将 6 号机组将原来燃烧器换为 56 台 DRB-4Z 低 NO<sub>x</sub> 燃烧器。32 台燃烧器分 3 排位于炉前墙，24 台燃烧器分 3 排位于炉后墙。56 台中燃烧器有 40 台为双燃料设计，可在需要时燃烧天然气。在前后墙顶排燃烧器上方共有 12 个双通道 OFA 装置。经测试表明，该低 NO<sub>x</sub> 燃烧系统改建并未削弱机组运行的灵活性或影响其控制，实现了降低至少 40%的 NO<sub>x</sub> 排放量控制的目标。

## 第三节 空气分级燃烧降低NO<sub>x</sub>排放技术

### 3.1 空气分级燃烧机理和影响因素

空气分级燃烧利用一级富燃区燃料在缺氧条件下燃烧,燃烧速度和燃烧温度降低,热力NO<sub>x</sub>减少,同时燃料中释放的含氮中间产物HCN,NH<sub>3</sub>等会将NO还原分解成N<sub>2</sub>,因而抑制燃料氮氧化物的生成。到了燃尽区,燃料在富氧条件下燃尽,不可避免的有一部分残留的氮会氧化成NO。但由于火焰温度较低,NO生成有限,总的生成量降低。空气分级燃烧既可以在燃烧器出口实现(燃烧器分级),也可以在炉膛内实现(炉内分级)。

空气分级燃烧有两种主要形式:

1) 轴向空气分级燃烧:即在燃烧器上方一定位置处开设一层或多层燃尽风喷口,将助燃空气沿炉膛轴向(即烟气流动方向)分级送入炉内,使燃料的燃烧过程沿炉膛轴向分级分阶段进行。在第一阶段,将从燃烧器供入炉膛的空气量减少到总燃烧空气量的70%~75%相当于理论空气量的80%左右),燃料先在贫氧条件下燃烧,此时,第一燃烧区内过剩空气系数 $\alpha < 1$ ,降低了燃烧区内的燃烧速度和温度水平,这不但延迟了燃烧过程,使燃料中的N在还原性气氛中转化成NO<sub>x</sub>的量减少,而且将已生成NO<sub>x</sub>部分还原,使NO<sub>x</sub>排放量减少。在燃尽风喷口附近的第二燃烧区内,喷入的空气与第一燃烧区内生成的烟气混合,剩余燃料在 $\alpha > 1$ 的富氧条件下完成燃烧过程。

2) 径向空气分级燃烧:如图3.1所示,将二次风射流轴线向水冷壁偏转一定角度,形成一次风煤粉气流在内,二次风在外的径向分级燃烧,在一次风和炉膛水冷壁之间形成一层风膜,达到风包粉的效果,实现炉内防结渣的目的。此时,沿炉膛水平径向把煤粉的燃烧区域分成位于炉膛中心的贫氧区和水冷壁附近的富氧区。由于二次风射流向水冷壁偏转,推迟了二次风与一次风的混合,降低了燃烧中心氧气浓度,使燃烧中心 $\alpha < 1$ ,煤粉在缺氧条件下燃烧,抑制了NO<sub>x</sub>的生成,NO<sub>x</sub>的排放浓度降低。由于在水冷壁附近形成氧化性气氛,可防止或减轻水冷壁的高温腐蚀和结焦。同时,在一次风和炉膛水冷壁之间形成一层风膜,达到风包粉的效果,同样起到了防止炉内防结渣的目的。

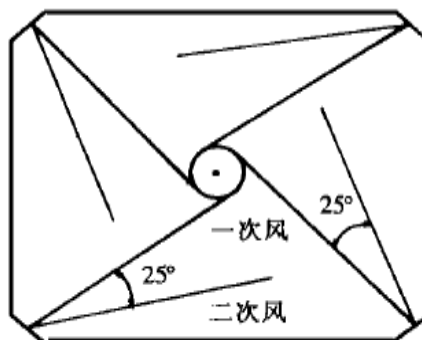


图3.1 径向空气分级燃烧

研究表明，分级燃烧条件下，富燃区的一次风过剩系数 $\lambda_1$ 和停留时间 $\tau_1$ 是影响 $\text{NO}_x$ 和燃烧效率和飞灰含碳量 $C_m$ 的主要因素。当煤粉在富燃区的停留时间较长时， $\text{HCN}$ 、 $\text{NH}_3$ 等含氮产物的还原分解存在一个极限值。换句话说，富燃区空气系数 $\lambda_1$ 存在一个最佳值。如图3.2所示，三种不同含氮量的煤的空气分级燃烧 $\text{NO}_x$ 排放量随 $\lambda_1$ 的减小增加，当 $\lambda_1$ 示减小到0.8~0.9之间时 $\text{NO}_x$ 的排放量不再变化。

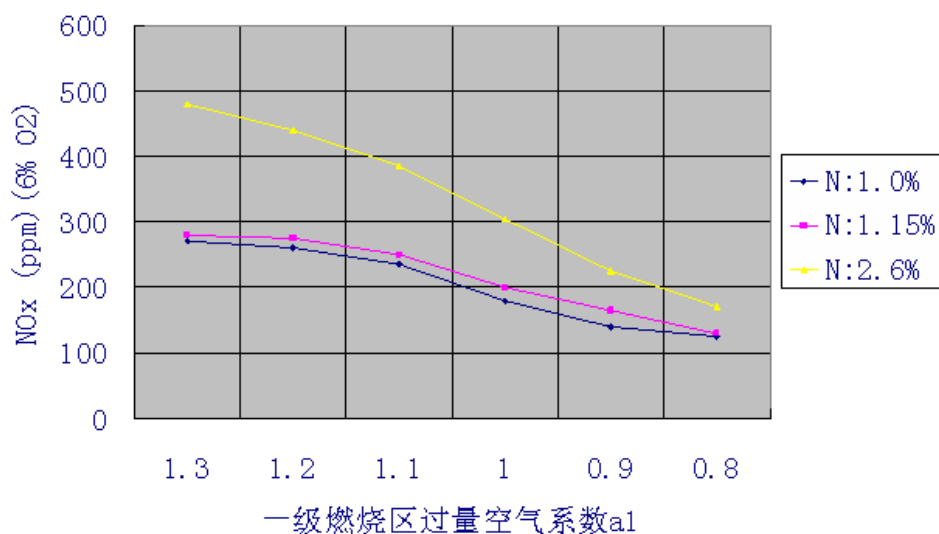


图3.2 过量空气系数和煤含氮量对脱硝效率的影响

无论烟煤还是贫煤，其飞灰含碳量 $C_m$ 均随着 $\lambda_1$ 的减少和 $\tau_1$ 的增加而增加。这是因为 $\lambda_1$ 的减少使得煤粉与空气的混合更差，燃烧延迟，而 $\tau_1$ 的增加使燃尽区高度缩短的缘故。综合高效低 $\text{NO}_x$ 的两方面因素，对于烟煤 $\lambda_1$ 在0.8~0.9之间的值比较合适，对于贫煤， $\lambda_1$ 在0.85~0.95之间取值比较合适。分级燃烧对挥发分较高的煤种的 $\text{NO}_x$ 排放浓度的影响越明显。

### 3.2 空气分级燃烧的主要形式

我国目前电站锅炉采用的空气分级燃烧的主要形式有：

1、整体炉膛分级燃烧系统即OFA系统，整体炉膛分级燃烧系统以轴向空气分级燃烧为基础，在煤粉燃烧器顶部设置了一层或两层燃尽风喷口OFA，将入炉总风量的约20%的空气经此喷口送入炉膛，借以减少主燃烧区的氧浓度，抑NO<sub>x</sub>的生成。燃尽风口提供燃尽所需的其余空气，保证燃料的完全燃烧。这种燃烧系统的技术关键是：

(1) 合理确定燃尽风喷口与燃烧器最上层一次风喷口的距离H。距离大，分级效果好，NO<sub>x</sub> 下降幅度大，但飞灰可燃物会增加。合适的距离与炉膛结构、燃料种类有关。根据前全苏热工研究所试验经验，

$$H=1.5(V_{daf}/10)^{0.5} \quad (3.1)$$

根据H的大小，将燃尽风分为紧靠最上层一次风煤粉喷口的紧凑布置燃（CCOFA）和远离一次风煤粉喷口的分离燃尽风（SOFA）。

(2) 燃尽风量要适量。风量大，分级效果好，但可能引起燃烧器区域严重缺氧而出现受热面结焦和高温腐蚀。对于煤粉炉，合理的燃尽风占锅炉总风量的15%~20% 左右，燃油、燃气炉可高一些。

(3) 燃尽风要有足够高的流速，以保证与烟气的良好混合。燃尽风速约为>45 m/s合适。

(4) 合理的燃尽风喷口布置方式。常见的是角置式OFA 喷口，也有采用墙置式结构，即OFA喷口沿炉膛四面墙布置。

我国电厂采用OFA系统的有国外进口机组：大连电厂1号和2号炉、福州电厂1号和2号炉、宝钢自备电厂1号和2号炉和北仑电厂等；我国自行设计制造机组有石横电厂1号和2号炉、平圩电厂1号和2号炉、黄台电厂7号和8号炉、珠江电厂、汉川电厂1号和2 号炉等；改造机组有元宝山电厂3号炉等。

2、同轴燃烧系统CFS以径向空气分级燃烧技术为基础，主要有两种形式：二次风射流向水冷壁偏转一定角度，在炉内形成一次风煤粉气流在内，二次风在外的同轴同向双切圆燃烧方式—CFS I；一次风煤粉气流与二次风射流方向相反的同轴反向双切圆燃烧方式—CFS II。

CFS I 的开发主要是为了降低NO<sub>x</sub>的排放。二次风射流向水冷壁偏转后，推迟了二次风与一次风煤粉气流的混合，有效降低了燃烧中心氧气浓度，使燃烧中心 $\alpha < 1$ ，煤粉在缺氧条件下燃烧，抑制了NO<sub>x</sub>的生成，NO<sub>x</sub> 的排放浓度降低。同时，由于在水冷壁附近形成氧化性气氛，可防止或减轻水冷壁的高温腐蚀和结焦。它的技术关键在于二次风的偏转角度，偏转角度大，NO<sub>x</sub>排放量下降幅度大，但飞灰可燃物也会增多，合适的偏转角度因煤种而异。

CFS II 是一次风反切送入炉膛，二次风射流方向与炉内主气流旋转方向一致切向送入的同轴反向双切圆燃烧方式。它是CE公司在1984~1985年间进行了详细的试验室空气动力模拟后，对CFS I 所做的重大改进。由于CFS II 燃烧系统的一次风煤粉气流受上游混合气流冲击时，先是被推向火焰中心，然后它在二次风

的引射作用下，跟随二次风旋转，一次风射流实际切圆比CFS I的要小，这样，不仅推迟了一、二次风过早混合，降低燃烧中心氧气浓度，使炉内径向分级效果更好，脱NO<sub>x</sub>效果优于CFS I；同时还具有以下优点：（1）提高一次风煤粉气流在炉内穿透能力，并使其远离下方水冷壁，减轻炉内结焦和高温腐蚀；（2）由于一、二次风切圆方向相反，使炉内煤粉与空气的混合极为强烈，同时反向二次风将上游一次风煤粉射流推向炉膛中心高温区，有利于稳燃和燃尽，因而可减小炉内过剩空气系数，进一步降低NO<sub>x</sub>排放；（3）一次风煤粉气流受上游混合气流冲击的作用点距一次风喷口距离较远，一次风偏转得比较迟，因而燃烧器附近不易结焦；（4）改善炉膛出口气流均匀性，可降低烟气温度的偏差等，这一点在我国为减少300 MW、600 MW机组再热器超温爆管而进行的锅炉改造中得到广泛应用。

3、低NO<sub>x</sub>同轴燃烧系统LNCFS，是整体炉膛空气分级和CFS I的组合形式—OFA+ CFS I。这种系统的优点在于：（1）不仅在炉膛轴向，同时在燃烧器区域的炉膛径向实现分级燃烧，分级效果好，锅炉NO<sub>x</sub>排放量进一步降低；（2）偏置二次风改善了水冷壁附近的气氛，有利于防止水冷壁的高温腐蚀和结焦；（3）一次风煤粉射流处于向火侧高温区，有利于稳燃和燃尽，因而锅炉可采用低过剩空气系数运行方式。LNCFS II — OFA+ CFS II，可认为这是变异的LNCFS系统。这种系统兼有OFA和CFS II的优点。LNCFS II由于分级燃烧效果好，NO<sub>x</sub>排放量减少30%左右。国内采用这种系统的机组有：吴泾电厂11号和12号炉、妈湾电厂2号炉、外高桥电厂5号和6号炉、渭河电厂3号和4号炉、沙角电厂4号和5号炉、秦皇岛热电厂3号和4号炉、哈三热电厂、嘉兴电厂1号炉等。

4、TFS2000燃烧系统，采用紧靠最上层一次风煤粉喷口的紧凑布置燃尽（CCOFA）和远离最上层一次风煤粉喷口的多层分离燃尽风（SOFA）的多级OFA与CFS I的组合形式—多OFA+CFS I。此系统不仅具有优良的分级效果，脱NO<sub>x</sub>效率显著，可达50%~60%，偏转二次风使炉内结渣和腐蚀减到最轻，同时能够保证锅炉在整个运行负荷范围内具有灵活的分级能力。

空气分级燃烧作为一种投资少，运行简单，脱硝效率可达20%~50%的NO<sub>x</sub>控制技术手段，在NO排放要求不太严格的情况下，非常适合国内电厂的改造。

### 3.3 结合轴向和径向空气分级的锅炉分级燃烧改造降低NO<sub>x</sub>方法

由于轴向空气分级技术容易在炉膛下部区域形成还原性气氛，导致下炉膛容易发生结渣，高温腐蚀等问题，因此采用轴向空气分级改造一般与径向空气分级改造技术相结合，在炉膛下部形成风包粉的燃烧模式。这样一方面可以进一步强化降低NO<sub>x</sub>排放的效果，另一方面也有利于防止下炉膛的结渣，高温腐蚀等问题。以下介绍浙江大学热能工程研究所进行的广东黄埔电厂2台300MW锅炉的低NO<sub>x</sub>燃烧改造实例，该锅炉通过空气分级低NO<sub>x</sub>燃烧改造，使NO<sub>x</sub>排放水平下降了48%左右，而改造后锅炉飞灰含碳量也有所下降，从2.5%左右降低到1.5%，炉内没有结

渣，高温腐蚀等现象发生，锅炉燃烧稳定。

改造的总体方案介绍如下：

- 1、 炉内燃烧布置大格局方面，采用深度空气分级技术，拟采用二种燃尽风布置，即紧靠型燃尽风（CCOFA），分离燃尽风（SOFA）通过深度空气分级形成下部富燃缺氧燃烧控制NO<sub>x</sub>，上部富氧燃烧控制飞灰含碳量的燃烧格局，大幅降低NO<sub>x</sub>排放。
- 2、 为防止由于炉膛下部由于处于强还原性气氛引起炉膛水冷壁高温腐蚀和结渣事故的发生，下部燃烧器组采用径向空气分级系统，将部分二次风流道折向水冷壁方向，可在炉内的水平方向形成分级燃烧，中心区域为高燃烧强度区，水冷壁周围为具有较高氧浓度，较低温度，低的CO含量和低的颗粒浓度，从而起到防止结渣和高温腐蚀的作用。
- 3、 分离布置燃尽风喷口设计为具有上下和水平摆动功能，从而可以调整燃尽风穿透深度和混合效果，并有效防止炉膛出口过大的扭转残余。
- 4、 空气分级改造方案中，下部主燃烧区基本格局不变，即各一次风标高，二次风标高，三次风标高均不改变。一次风按风率和出口风速重新设计改造，并加装浓淡分离器。二次风喷口面积根据设计进行现场改造。在燃烧器组上部区域增加分离布置燃尽风（SOFA）。一次风切角保持不变。
- 5、 部分二次风改造为偏转二次风，其目的是为了在下部主燃烧区缺氧条件下，通过偏转二次风在水冷壁面附近形成一层风膜，以防止水冷壁结渣和高温腐蚀事故的发生，并且在横截面方向形成空气分级，以降低NO<sub>x</sub>排放。典型的偏转二次风系统炉内布置见图3.3，而燃烧器组件见图3.4所示。



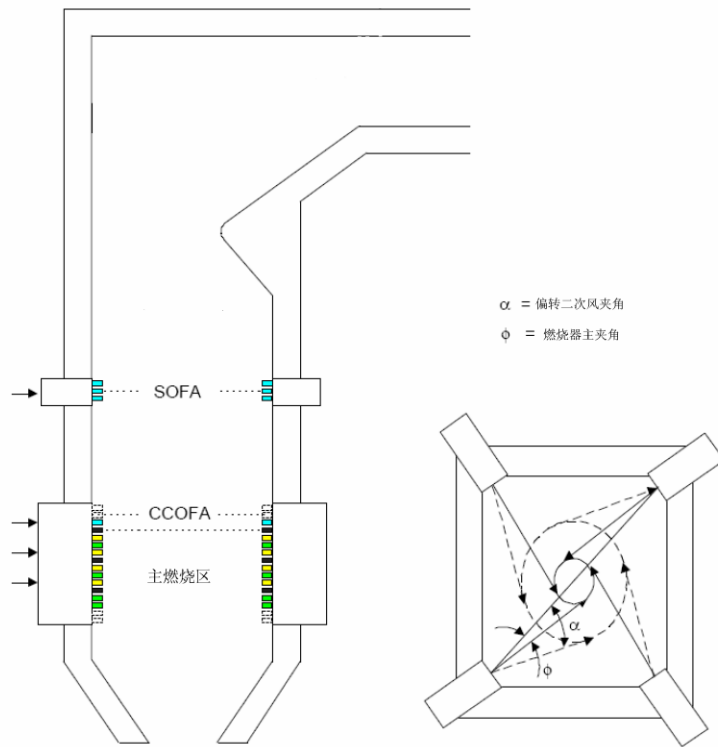


图 3.3 典型的偏转二次风系统炉内布置

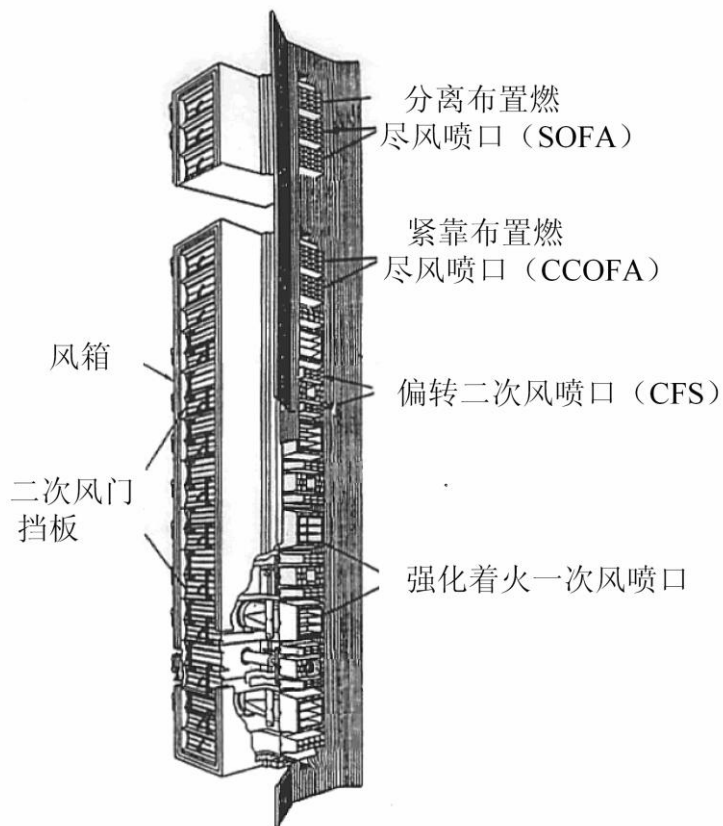


图 3.4 典型的偏转二次风系统燃烧器组件

300MWUP 型直流锅炉采用 SOFA 低 NO<sub>x</sub> 燃烧改造取得了较好的效果:

- 1) 锅炉 NO<sub>x</sub> 排放浓度大幅降低, NO<sub>x</sub> 质量浓度降低了 48.55%, 广州市环境监测中心站的监测报告数据表明本项目成果应用后锅炉 NO<sub>x</sub> 排放浓度可低至 302 mg/Nm<sup>3</sup>。
- 2) UP 炉具有三次风, 对于具有三次风的锅炉应用低 NO<sub>x</sub> 燃烧技术具有较大难度, 原因在于三次风往往布置在炉膛上部, 同时三次风中煤粉含量较少, 属于贫燃富氧射流, 三次风的投入会使空气分级的 NO<sub>x</sub> 控制难度增加。
- 3) UP 炉由于先天设计不足, 水冷壁热负荷分配及水动力分配要求严格, 对炉内切圆大小及位置等非常敏感, 因此本项目研究了不等切圆燃烧系统在大容量燃煤 UP 型直流锅炉上的应用开发, 一次风反切, 各二次风都采用不同的正切或反切角, 并提出了有效的计算标准来计算各次风切角的布置角度。在正确的布置下, 炉内形成有效的风包粉模式, 并进行了炉内空气动力场及水动力场的研究和试验调整, 防止了炉内结渣、高温腐蚀、火焰偏斜引起的水冷壁爆管等问题。
- 4) 在大容量燃煤 UP 型直流锅炉上采用深度空气分级低 NO<sub>x</sub> 燃烧技术的研究和应用, 整体改造工作量小, 节约费用而且降低 NO<sub>x</sub> 效果很好。
- 5) UP 型直流锅炉因设计等原因, 投入运行后锅炉爆管频繁, 被业界称为“礼拜炉”, 锅炉频繁爆管成为困扰电厂的一大顽疾, 同类型的兄弟电厂有的干脆花巨资(约 1 亿元以上)将其整体改为汽包炉。由于采用了自主研发的复合性低 NO<sub>x</sub> 燃烧系统, 并结合水动力学和空气动力学的知识, 使锅炉的水冷壁安全保护能力大大增强。改造后锅炉“四管”爆漏次数年均减少 9 次。
- 6) 改造后锅炉效率有所升高。从改造前后锅炉热力试验测试结果得知, 改造后锅炉热效率达到 92.00% (修正后), 比改造前提高了 0.6 %。炉内无明显结渣、高温腐蚀, 炉膛水冷壁没有超温现象, 炉膛出口烟温偏差 30℃ 以下, 锅炉汽温汽压出力均达设计值。

## 第四节 利用燃料分级方法降低 NO<sub>x</sub> 排放

再燃烧技术是指在炉膛内设置二次燃料贫氧燃烧的 NO<sub>x</sub> 还原区段，以控制 NO<sub>x</sub> 的最终生成量的一种炉内燃料分级(区)燃烧技术。它首先由德国在 80 年代末期提出，称为 IFNR 技术(In Furnace NO<sub>x</sub> Reduction)。这一技术很快引起欧洲、北美和日本的普遍关注，投入研究开发力量，取得了很大的成就，使再燃技术很快商业化。燃料再燃实际上是把炉内燃烧过程沿炉膛高度分为如图 4.1 所示的三个燃烧区。

(1) 主燃区，大部分燃料在该区燃烧，其化学当量比(SR)大于 1。由于该区氧气充足，火焰温度较高，因此将形成较多的 NO<sub>x</sub>。此外，会有一些量的未完全燃烧产物和 NO<sub>x</sub>，一起进入再燃区。

(2) 再燃区，再燃燃料在空气不足的条件下喷射到主燃区的下游，形成还原性气氛( $\alpha < 1$ )，有利于主燃烧区生成的 NO<sub>x</sub> 进行还原反应，最终生成 N<sub>2</sub>。

(3) 燃尽区，在该区加入其余空气，形成富氧燃烧区( $\alpha > 1$ )使未完全燃烧产物燃尽。

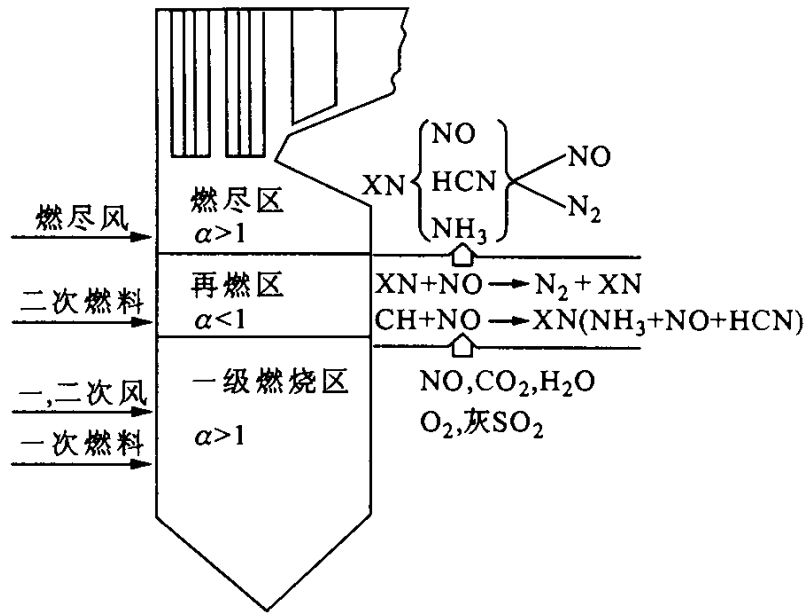


图 4.1 再燃原理图

再燃燃料多种多样，可以是油、天然气、液化气、煤粉、生物质、废弃可燃物、水煤浆等等。一般地说，煤粉再燃对 NO<sub>x</sub> 还原效果要略差于天然气再燃。煤粉再燃中，挥发份高的煤如褐煤，再燃的脱硝效果比其他煤种好一些。再燃技术中关键参数包括：再燃比例、再燃区停留时间、再燃区的化学当量比等。对于不同性质和粒度的再燃燃料，这三个参数是不同。另外，其他参数，如燃尽区过量空气系数、炉内温度场和流场等也会不同程度地影响再燃脱硝效果。

采用再燃技术控制锅炉 NO<sub>x</sub> 排放，能够满足不同地区的不同环保要求，具

有很好的适应性。目前应用再燃技术的锅炉脱硝率在 30~70%之间，而试验室第二代高级再燃的脱硝效果可达 95%以上。对于 NO<sub>x</sub> 排放要求严格的地区，采用燃料再燃加喷氨和促进剂，通过调节再燃比例、喷氨量来控制 NO<sub>x</sub> 排放浓度，可以满足严格的环保标准。再燃技术主要的优点有：

1、设备简单，安装、改造工作量小，适用范围广。现有锅炉应用再燃技术，只需主燃烧器上方增加再燃燃料喷嘴和燃尽风喷嘴即可，若是高级再燃，则需增加喷氨系统。相对于其他 NO<sub>x</sub> 控制技术，如选择性催化还原 SCR 技术和低 NO<sub>x</sub> 燃烧器技术，再燃技术设备简单，安装、改造工作量小，适用于各种燃料的各种炉型，如四角燃烧炉、对冲炉、旋风炉。

2、成本低。与选择性催化还原 SCR 技术和低 NO<sub>x</sub> 燃烧器技术相比，再燃技术因其设备简单，改造工作量小而初期投资成本小。而且，因无须催化剂再燃技术的运行成本更是比 SCR 技术低很多。美国能源部经济分析预测，对于同样高效 NO<sub>x</sub> 控制技术，再燃技术比 SCR 便宜 2~3 倍。

3、对机组运行的影响小。应用再燃技术控制 NO<sub>x</sub>，对机组运行影响小。运行方式灵活，可以随主燃烧器一起投运，增加机组带负荷能力，也可以作为低负荷燃烧器，增加机组的低负荷能力。再燃可能带给机组运行不利的影 响是结渣加重和飞灰含碳量增加，但通过运行调节如配风和煤粉细度可以较好地解决问题。

## 4.1 燃料分级中各种关键参数的选取方法

### 4.1.1 再燃比例

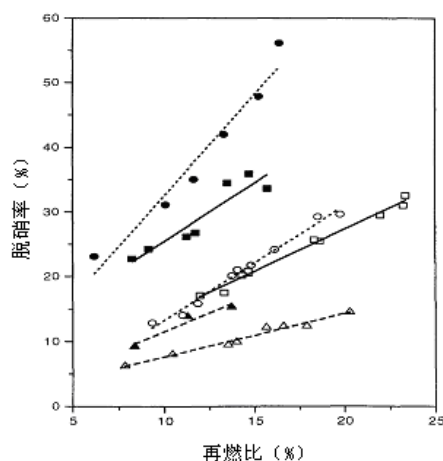


图 4.1 再燃比的影响

由图 4.1 可知，随着再燃燃料份额增加，NO<sub>x</sub> 排放降低，但降低幅度减小。再燃燃料在炉内的停留时间较短，再燃燃料份额的增加势必增加燃烧损失，对于选用固体燃料作为再燃燃料更明显。应针对不同再燃燃料和锅炉的不同条件选用适宜的再燃燃料份额，经验表明再燃燃料的份额一般为 10%~20%。

### 4.1.2 再燃区停留时间

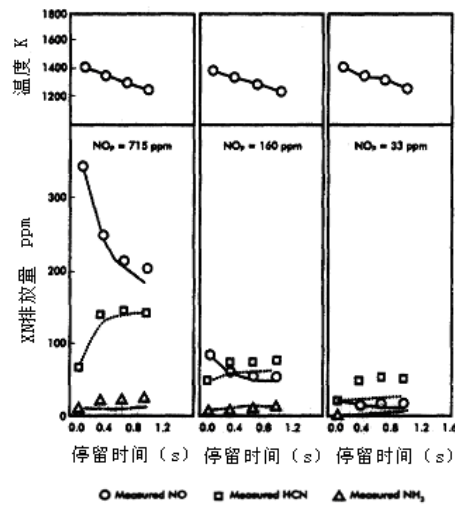


图 4.2 再燃区停留时间的影响

还原区的温度越高，停留时间越长，则还原反应越充分，NO<sub>x</sub> 降低效果也越显著。因此，主燃烧区燃烧一结束就应立即喷入再燃燃料。但再燃燃料的送入位置不能太靠近一次燃烧区，否则，不仅会降低燃料燃尽率，而且会有较多的过剩氧进入还原区，使还原区内过量空气系数增加，对还原不利。对不同的燃烧设备，最佳的停留时间要由试验确定。再燃区内烟气和燃料的停留时间应该在 (0.4~1.5) s，但实际应用中，由于条件限制，不可能给出太长的停留时间。因为再燃区位于再燃燃料入口和燃尽风入口之间，再燃区过长的停留时间会使燃料在主燃区或燃尽区的停留时间减少。主燃区停留时间减少会影响主燃区燃料的燃烧，同时较多的过剩氧进入再燃区还会降低再燃区 NO<sub>x</sub> 的还原效果；燃尽区停留时间减少，会降低燃料的燃尽率。

### 4.1.3 再燃区过量空气系数

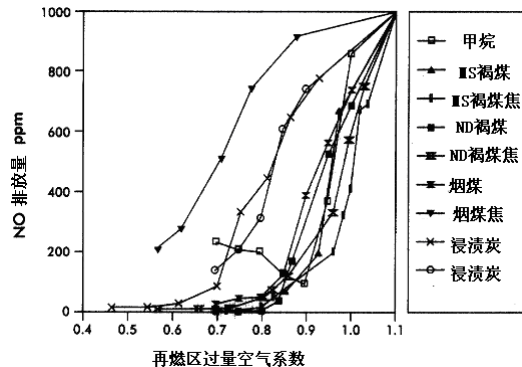


图 4.3 再燃区过量空气系数的影响

再燃区中过量空气系数对 NO<sub>x</sub> 的浓度影响很大。在一定的条件下(如一定的温度和停留时间)，有一个最佳的过量空气系数，此时 NO<sub>x</sub> 的浓度值最低。一般来说，再燃区过量空气系数 $\alpha$  选在 0.8~1 之间，其最佳值应根据煤种、再燃

燃料、温度和停留时间等通过实验来确定。再燃区过量空气系数的减小虽有利于NO<sub>x</sub>的降低，但同时引起飞灰含碳量的增加。当 $\alpha$ 小于0.8时，飞灰含碳量急剧增加。因此，从提高燃烧效率和飞灰的综合利用来考虑，再燃区过量空气系数不宜选择过低。另外，再燃区过量空气系数越低，其还原性气氛越强，容易造成炉膛水冷壁的高温腐蚀；当炉内气流出现刷墙时，由于灰熔点的降低，加剧水冷壁的结渣，危及锅炉的安全运行。因此，在满足NO<sub>x</sub>的排放水平前提下，再燃区内尽量选取较高的空气过量系数(化学当量比)，以同时降低飞灰含碳量、减轻炉内高温腐蚀和结渣程度。

#### 4.1.4 再燃燃料选择原则

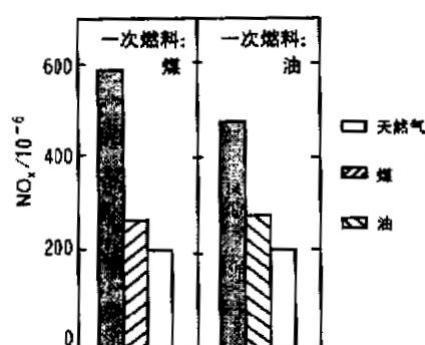


图 4.4 天然气，煤，油作二次燃料时的NO 排放量

二次燃料的品质对还原过程的质量影响很大，由于二次燃料是从炉子上部引入，一般停留时间比较短，所以宜燃用易着火的燃料。此外，由于二次燃料含有燃料氮，会降低还原效率，故要求其含N量低，以减少NO<sub>x</sub>排放。虽然天然气、油和煤都可以作为二次燃料，但从提高炉内再燃烧还原NO<sub>x</sub>的效果来看，天然气最好，因天然气中不含燃料氮。天然气和油的反应能力强，其生成XN(NO、HCN、NH<sub>3</sub>等)基团的反应时间极短暂，有利于还原过程速率的提高和NO还原反应的进行深度。与天然气比较，油在欠氧燃烧时易析出炭，难于燃尽。煤也可以作为二次燃料，但煤中的焦炭氮会使NO的还原效果降低，因此应尽量使用高挥发分煤种。而使用超细煤粉，可加快挥发分完全燃烧和产生活性基团的速率，也有利于在该段极其短暂停留时间内维持高燃尽度。二次燃料的选择受制于资源条件、技术经济性比较、产业及环保政策。

#### 4.1.5 再燃燃料喷入位置和喷入量

为了保证再燃燃料在还原区内的停留时间，最大程度地降低NO<sub>x</sub>排放量，就必须使再燃燃料能快速、充分地地与从一次燃烧区上来的主烟气混合。为此，在再燃燃料的送入方式上要精心设计，如送入位置、布置方式、送入速度等。再燃燃料投入位置的选择对NO<sub>x</sub>的消减效果和锅炉燃烧效率影响较大。不同的喷入位置所形成的燃烧环境不同，燃料在炉内的停留时间不同，所取得的效果也不同。

通常所选择的位置应该温度相对比较高，可以形成微还原性气氛，并且能够保证有足够的反应停留时间；另外，再燃燃料喷入量控制不当，也达不到预期目的。当喷入燃料量过多时，可能与烟气中的剩余氧量不匹配，会造成再燃燃料的不完全燃烧，产生新的排放问题，并且还会发生再燃部位局部高温，损坏设备等问题。

#### 4.1.6 后续燃尽风喷入位置

再燃系统的最上部是燃尽风，它可以使未燃烧完全的燃料在这里得以完全燃烧。燃尽风喷口的位置、尺寸以及形状是非常重要的设计参数。燃尽风喷口位置距再燃喷口的距离必须足够远，以使再燃区内有足够的停留时间发生  $\text{NO}_x$  的还原反应。但是，燃尽风喷口位置又不能距再燃喷口太远，否则不能保证炉膛内的完全燃烧，设计改造时可通过模拟改变燃尽风喷口位置和再燃喷口位置，以使在不降低锅炉热负荷或燃烧效率的情况下，使  $\text{NO}_x$  的生成达到最小值。

#### 4.1.7 再燃燃料和燃尽风与烟气的混合

再燃区的混合状况对  $\text{NO}_x$  的消减效果及锅炉燃烧效率影响也较大。再燃燃料与含  $\text{NO}_x$  的烟气混合越充分越有利于  $\text{NO}_x$  的分解，且能保证燃料的燃烧效率。当向炉内喷射再燃燃料时，再燃燃料与含有  $\text{NO}_x$  的烟气主流在再燃区形成交叉射流，由于喷入的射流和烟气主流的温度、速度、成分均有所不同，因此所形成的交叉射流是一个复杂的三维流动。

燃尽风喷口采用双同心设计。设计时保证很好的喷射穿透和沿深度宽度方向的扩散。每个喷口装有一个节气阀和旋流设备，以保证不同负荷时的喷射速度和最佳混合。

## 4.2 再燃燃料的制备和输送方法

### 4.2.1 超细化煤粉的制备

超细化煤粉再燃低  $\text{NO}_x$  技术将再燃燃料的煤粉进行超细化处理，随着煤粉粒径减小，煤粉颗粒着火初期的升温速率增加，比表面积的大量增加，使颗粒燃烧特性及污染物排放特性有明显的改善，煤粉着火提前，也更易燃尽。超细化降低了再燃煤粉的不完全燃烧损失，同时超细化煤粉燃烧初期比常规粒度煤粉更易形成还原气氛，还原气氛下  $\text{NO}_x$  还原反应加强，超细化后煤粉比表面积的增加也使焦炭还原  $\text{NO}_x$  的异相反应加强。超细化煤粉着火的提前还增加了再燃煤粉在还原区的停留时间，这些因素都将提高煤粉再燃还原  $\text{NO}_x$  的效率。在我国目前的科技文献和工程实践活动中，人们习惯于将极细的粉体如  $10\mu\text{m}$  以下直到亚微米的粉体称为“超细”粉体。在电站煤粉锅炉燃烧方面，我们把超细化煤粉定义为  $20\mu\text{m}$  以下的煤粉。

#### 4.2.2 再燃燃料的输送方法

在煤粉再燃系统中一般使用再循环烟气作为其输送介质。使用再循环烟气作为二次燃料的输送介质可以保证燃料混合物中氧量较低，减缓二次燃料煤中氮的氧化反应速率，有利于 NO<sub>x</sub> 分解。

在第二代天然气再燃系统中一般采用天然气直送方案。该方案不仅节省了炉烟风机，节省了成本，也提高了管道的安全性。采用天然气直送方案需要考虑天然气与炉膛内炉烟的混合问题，如采用天然气在四面墙上布置，则要求天然气最好能冲到炉膛的一般深度以便在其送入的炉膛断面形成一层天然气屏障，能够与炉烟比较充分的混合；而采用特殊的天然气喷口以及合适的天然气的母管压力可以保证天然气获得理想的高速度。



## 第五节 利用 SNCR 和富化学剂喷射降低 NO<sub>x</sub> 排放

Selective Non-Catalytic Reduction (选择性非催化还原, 以下简称为 SNCR) 技术是一种成熟的商业性 NO<sub>x</sub> 控制处理技术。SNCR 方法主要使用含氮的药剂在温度区域 870~1200 °C 喷入含 NO 的燃烧产物中, 发生还原反应, 脱除 NO, 生成氮气和水, 其概念见图 5.1。由于在一定温度范围, 有氧气的情况下, 氮剂对 NO<sub>x</sub> 的还原, 在所有其他的化学反应中占主导, 表现出选择性, 因此称之为选择性非催化还原。SNCR 在实验室内的试验中可以达到 90% 以上的 NO 脱除率。SNCR 应用在大型锅炉上, 选择短期示范期间能达到 75% 的脱硝效率, 典型的长期现场应用能达到 30%~50% 的 NO<sub>x</sub> 脱除率。在大型的锅炉(大于 300MW 发电功率)上运行, 通常由于混合的限制, 脱硝率小于 40%。SNCR 技术的工业应用是在 20 世纪 70 年代中期日本的一些燃油、燃气电厂开始的, 在欧盟国家从 80 年代末一些燃煤电厂也开始 SNCR 技术的工业应用。

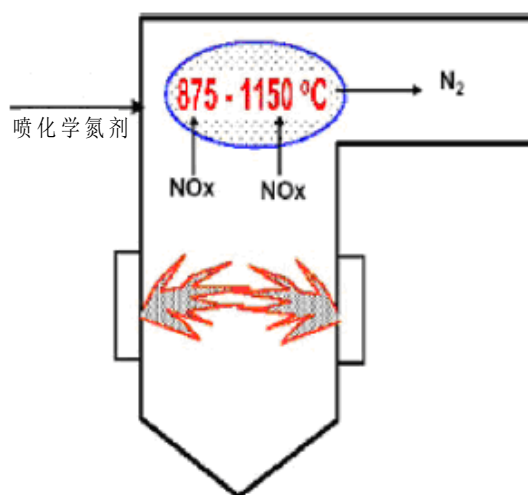


图 5.1 SNCR 过程还原 NO<sub>x</sub> 的概念

SNCR 相对低 NO<sub>x</sub> 燃烧器和 SCR 的初投资低, 停工安装期短, 原理简单, 硬件工艺成熟。

### 5.1 典型 SNCR 各种关键参数的选择

在 SNCR 技术设计和应用中, 影响脱硝效果的主要因素包括:

1. 温度范围
2. 合适的温度范围内可以停留的时间
3. 反应剂和烟气混合的程度
4. 未控制的 NO<sub>x</sub> 浓度水平
5. 喷入的反应剂与未控制的 NO<sub>x</sub> 的摩尔比—NH<sub>3</sub>/NO 摩尔比 NSR

6. 气氛（氧量、一氧化碳浓度）的影响
7. 氮剂类型和状态
8. 添加剂的作用

### 5.1.1 温度范围的选择

实验表明，SNCR还原NO的反应对于温度条件非常敏感，温度窗口的选择是SNCR还原NO效率高低的關鍵，图5.2给出了NO<sub>x</sub>残留浓度与反应温度的关系曲线。温度窗口取决于烟气组成、烟气速度梯度、炉型结构等系统参数。文献中报道的温度窗口差别很大，下限最低有427℃，上限最高达1150℃，最佳温度差别也很大。一般认为理想的温度范围为700℃~1000℃，温度高，还原剂被氧化成NO<sub>x</sub>，烟气中的NO<sub>x</sub>含量不减少反而增加；温度低，反应不充分，造成还原剂流失，对下游设备产生不利的影响甚至造成新的污染。由于炉内的温度分布受到负荷、煤种等多种因素的影响，温度窗口随着锅炉负荷的变化而变动。根据锅炉特性和运行经验，最佳的温度窗口通常出现在折焰角附近的屏式过、再热器处及水平烟道的末级过、再热器所在的区域。

研究发现加入其他的有些添加剂可以使NH<sub>3</sub>/NO反应的温度窗口向低温方向移动，如图5.3所示。目前报道的添加剂包括氢气，引入的氢气变成OH使得温度窗口朝低温方向移动；过氧化氢；一氧化碳；碳氢化合物如甲烷、甲醇、乙醇、苯酚；钠盐如NaOH、HCOONa、CH<sub>3</sub>COONa、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。

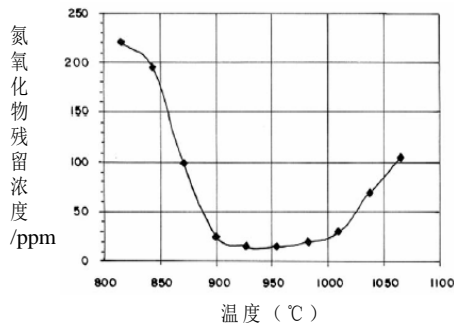


图5.2 NO<sub>x</sub>残留浓度与反应温度的关系曲线

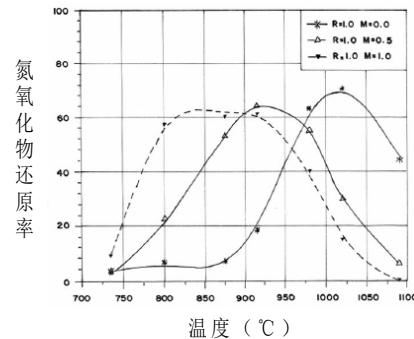


图5.3 氨中CH<sub>4</sub>添加量对温度窗口的影响

### 5.1.2 合适的停留时间

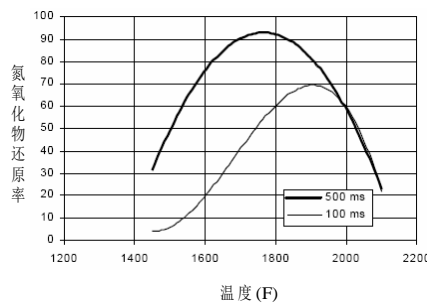


图5.4 停留时间对SNCR脱硝率的影响

还原剂必须和NO<sub>x</sub>在合适的温度区域内有足够的停留时间，这样才能保证

烟气中的NO<sub>x</sub>还原率。还原剂在最佳温度窗口的停留时间越长，则脱除NO<sub>x</sub>的效果越好。NH<sub>3</sub>的停留时间超过1s则可以出现最佳NO<sub>x</sub>脱除率。尿素和氨水需要0.3s-0.4s的停留时间以达到有效的脱除NO<sub>x</sub>的效果。图4说明了停留时间对SNCR脱硝率的影响。

### 5.1.3 SNCR 工艺所用的还原剂类型

SNCR工艺所用的两种最基本的还原剂是无水液氨和尿素。除此之外，文献中报道的含氮的药剂还有monomethylamine, dimethylamine, trimethylamine和氰尿酸。从图5.5可以看出不同氮剂对NO<sub>x</sub>还原率的影响，在这些NH<sub>x</sub>基还原剂中，尿素表现出最高的NO和NO<sub>2</sub>脱除效率，其次是碳酸氢铵、氯化铵、醋酸铵、草酸铵和柠檬酸铵。液氨是易燃易爆有毒的化学危险品，氨水挥发性强且输运不便；尿素运输贮存方便，在使用上比氨气和液氨安全，是良好的NO<sub>x</sub>基还原剂，国际上SNCR常选用它。值得注意的是，近年的研究表明，用尿素作为还原剂时，NO<sub>x</sub>会转化为N<sub>2</sub>O，N<sub>2</sub>O会破坏大气平流层中的臭氧，除此之外，N<sub>2</sub>O还被认为会产生温室效应，因此产生N<sub>2</sub>O问题已引起人们的重视。与尿素相比，碳酸氢铵来源广，易得价低，更适合我国国情。

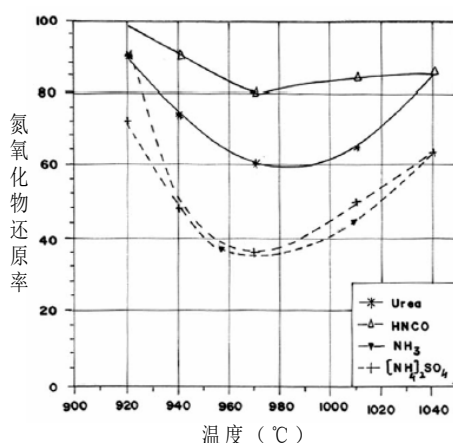


图5.5 不同氮剂对NO<sub>x</sub>还原率的影响

### 5.1.4 适当的 NH<sub>3</sub>/NO 摩尔比 NSR

根据化学反应方程，NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>摩尔比应该为1，但实际上都要比1大才能达到较理想的NO<sub>x</sub>还原率，已有的运行经验显示，NH<sub>3</sub>/NO摩尔比一般控制在1.0~2.0之间，超过2.5对NO<sub>x</sub>还原率已无大的影响（见图5.6），NH<sub>3</sub>/NO摩尔比过大，虽然有利于NO<sub>x</sub>还原率增大，但氨逃逸加大又会造成新的问题，同时还增加了运行费用。但是如何更有效地控制NH<sub>3</sub>的泄漏，仍然有待于更进一步的研究。随着氨水喷入量的增加，氨水与烟气的混合情况有所好转，因此在高NH<sub>3</sub>/NO摩尔比值情况下取得了好的效果。在实际应用中考虑到NH<sub>3</sub>的泄漏问题，应选尽可能小的NH<sub>3</sub>/NO摩尔比值，同时为了保证NO还原率，要求必须采取措施强化氨水与烟气的混合过程。

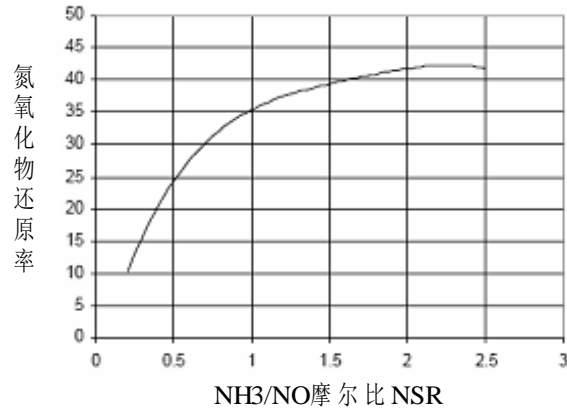


图5.6 NH<sub>3</sub>/NO摩尔比NSR对NO<sub>x</sub>还原率的影响

### 5.1.5 还原剂和烟气的充分混合

还原剂和烟气的充分混合是保证充分反应的又一个技术关键，是保证在适当的NH<sub>3</sub>/NO摩尔比是得到较高的NO<sub>x</sub>还原率的基本条件之一。大量研究表明，烟气与还原剂快速而良好混合对于改善NO<sub>x</sub>的还原率是很必要的。

### 5.1.6 气氛的影响

合适的氧量也是保证NH<sub>3</sub>与NO还原反应正常进行的制约因素。随着氧量的增加NO还原率不断下降。这是因为存在大量的O<sub>2</sub>使NH<sub>3</sub>与O<sub>2</sub>的接触机会增多，从而促进了NH<sub>3</sub>氧化反应的进行。烟气中的O<sub>2</sub>在数量级上远大于NO，在还原反应中微量的氧可大大满足反应的需求，因此从氧量对于NO还原率的影响来看，氧量越小越有利于NO的还原，见图5.7。

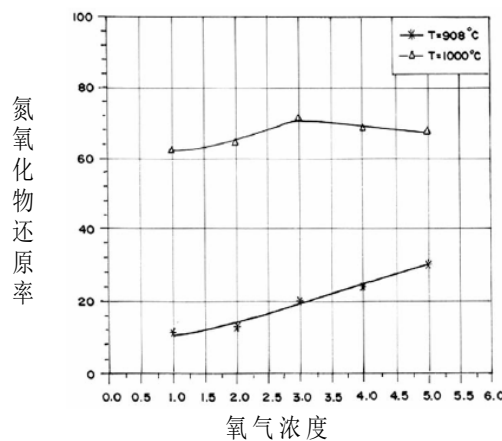


图5.7 NO<sub>x</sub>还原率随烟气中的氧气浓度变化

为了提高SNCR对NO<sub>x</sub>的还原效率，降低氨的泄漏量，必须在设计阶段重点考虑以下几个关键的工艺参数：燃料类型、锅炉负荷、炉膛结构、受热面布置、过量空气量、NO浓度、炉膛温度分布、炉膛气流分布以及CO浓度等。

## 5.2 氨储存输送系统，氨系统的安全

图 5.8 是简化的 SNCR 工艺工程示意图，一个典型的 SNCR 系统是由还原药剂的储藏、计量仪表、稀释、混合、输送和喷射装置组成，主要包括还原药剂储藏罐（图 5.9）、泵、管道、喷射器与之相关的控制系统以及 NO 在线监测系统。还原剂的喷入系统必须将还原剂喷到锅炉内最有效的部位——炉膛上部温度适宜还原反应的区域，并保证与烟气充分混合。为节约成本，系统采用模块化设计思想。氨储存方式可分为氨水溶液和无水氨，气态氨需高压储存，因此设计时需考虑安全性问题。

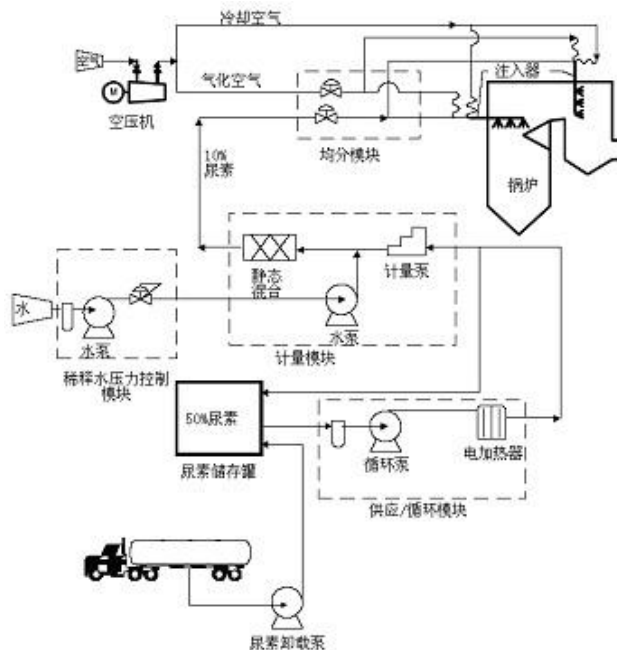


图 5.8 SNCR 工艺流程



图 5.9 还原药剂的输送和控制装置

## 5.3 SNCR 的系统优化以及与锅炉负荷，锅炉炉型的匹配问题

从概念上说，SNCR 过程就是将还原剂喷入到一个合适的位置，选择性地将 NO<sub>x</sub> 还原成无害的氮气。现在常用的氮剂喷射技术有两种：①使用压力或者风力雾化器，在喷入炉膛之前雾化好；②用高速的携带流送入炉膛（常用空气），

喷入后靠高温的烟气冲击雾化。在实际应用中，还原剂喷入位置处的速度和温度都存在严重的不均匀性，为了适应锅炉负荷的变化，要求布置多层还原剂喷口。布置多层喷口也能提高还原剂的利用率。



图 5.10 墙式喷嘴现场应用图

根据炉膛尺寸选择合理尿素溶液喷入位置，也是影响脱硝效果的关键。在流化床锅炉上的实验也表明，优化  $\text{NH}_3$  喷入的位置，不但能提高  $\text{NO}_x$  还原率，而且能降低  $\text{CO}$  的排放。

美国 NEP(New England Power)电力公司所属 Salem Harbore 热电厂实验表明：在 NO.1 炉上除装用新型燃烧器外，装用了在炉膛不同标高处注入尿素溶液的 SNCR 系统。试验表明：在高负荷(60MW—88MW)时，从上部两层喷咀注入；低负荷(30MW—40MW)时，通过下部喷嘴注入；在 40MW—60MW 负荷时，从中部喷咀注入脱硝效果为佳。

值得指出的是，随着计算机模型的发展，用计算流体力学模型 (CFD) 和化学动力学模型 (CKM) 来确定每台锅炉的特性及实现最佳化学反应所需的喷燃器安装位置、数量及喷燃器性能，绘制每台锅炉的烟气温度和排放分布图，确定还原剂喷入点，以评价 SNCR 在大型燃煤锅炉上的应用效果。

#### 5.4 SNCR 和 RRI 的应用实例

SNCR 是一项成熟的技术。1974 年在日本首次投入商业应用。在美国，SNCR 的首次商业应用是 1988 年南加州的一家石油精炼厂的锅炉。到今天，SNCR 的商业应用以及全尺度的示范工程已经运用于燃用各种燃料的所有类型的锅炉中，其中有 30 个电站锅炉应用了 SNCR 技术，容量总共约为 7100MW，其中有 5 个机组的容量超过了 600MW，最大容量达到了 640MW，在德国，SNCR 主要应用于市政废物焚烧炉上。此外 20 多个燃烧重油的快装锅炉也使用了 SNCR。在瑞典，Linkoping P1 地区的供热站的燃煤锅炉使用 SNCR，烟气中的  $\text{NO}$  含量为

300-350 $\times 10^{-6}$ 时可降低 65%的排放。在捷克, 1992 年以来, 为了满足新的环境标准的要求, 5 个燃煤锅炉安装了 SNCR 系统。在韩国, 1999 年 9 月韩国电力公司的 250MW 的 B&W 对冲燃烧燃煤锅炉上安装了 SNCR, 在烟气中的 NO 含量为 400 $\times 10^{-6}$  时, 还原率为 40%, 氨逃逸率为 15 $\times 10^{-6}$ 。在中国台湾, 中钢公司动力工厂的一个 55MW 的美国 CE 公司燃煤锅炉安装了 SNCR, 在烟气中 NO 含量为 300 $\times 10^{-6}$ , 时可得到 43%的还原率, 同时氨的逃逸小于 10 $\times 10^{-6}$ 。

RRI 技术和常规 SNCR 不同之处在于 RRI 将氨还原剂喷入富燃区域, 因此一般和 OFA 分级燃烧技术结合使用。喷入温度大大超过常规 SNCR 合适的温度范围。但由于缺少氧气, 因此, 并不会引起氨还原剂氧化成 NO 的情况。RRI 技术的氨还原剂消耗量比较大, 氨氮比一般为 2~4。随着喷入区域过量空气系数减少和停留时间的延长, 脱硝效果会增加, 其显著优点是 NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O 的排放小。

在美国能源部 DOE 和美国电力研究所 EPRI 的资助下, RJM 公司首先在 England 电站 1 号炉 (旋风炉) 进行了实验研究和示范: RRI 结合 OFA 可以取得 66%的脱硝率, 氨泄露量小于 1ppm。如果再结合 SNCR, 则能达到 78%的脱硝率, 这时氨泄露量小于 5ppm。

Sioux 电站 1 号炉 (500MW 旋风炉) 上使用 RRI, 喷入氨氮比为 3 的时候, 取得与在 England Unit 1 上同样的 30%左右的脱硝效果, 在基础的 OFA 工况下, 前者从 260ppm 下降到 163ppm, 后者从 329ppm 下降到 230ppm, 脱硝率分别有 37%和 30%。

同时, REI 公司总结了前面两台锅炉应用 RRI 技术的情况, 对 Edgewater 1 号机组 (330MW 前墙燃烧) 进行了模拟计算, 在原有 270ppm 的 NO<sub>x</sub> 排放浓度下能取得 52%的脱硝率, NO<sub>x</sub> 排放浓度下降了 132ppm, 同时氨逃逸浓度小于 1ppm。

## 5.5 SNCR 与其他脱硝技术的联用

由于电站锅炉炉膛尺寸大及负荷变化, 造成单独使用 SNCR 的 NO<sub>x</sub> 脱除效率低 (<50%), 而氨的逃逸却较高 (>10 $\times 10^{-6}$ ), 所以目前国外大型电站锅炉单独使用 SNCR 的不多, 绝大部分是 SNCR 技术和其他脱硝技术的联合应用。

SNCR 和低 NO<sub>x</sub> 燃烧器的联合应用。2001 年的美国的一份政府科技报告称: B&W 公司和其他两个研究机构正联合开发一种适用于大多数煤种的超低 NO<sub>x</sub> 燃烧器和 SNCR 的联合脱硝技术, 它的运行和建设成本约为 SCR 的一半, 但 NO<sub>x</sub> 的排放可达到 SCR 的标准。

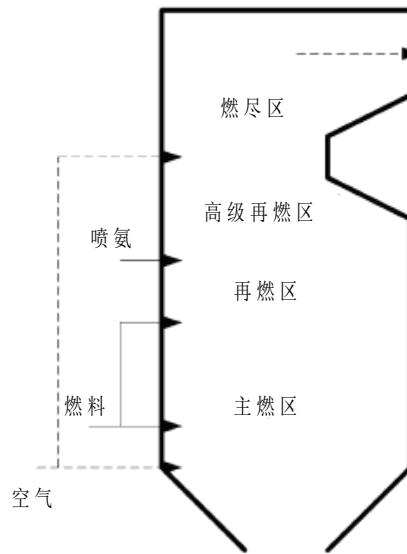


图 5.11 高级再燃原理图

SNCR 和再燃烧技术的联合应用。原理见图 5.11，在燃料富集的条件下再燃烧，可造成还原气氛还原烟气中的  $\text{NO}_x$ 。在再燃烧的燃尽过程中，燃烧温度低于正常的燃烧温度，可使相当的一部分  $\text{NO}$ ，还原成  $\text{N}_2$ 。在美国威斯康星州电力公司的 620MW 的燃煤锅炉上应用 SNCR 和再燃烧技术，达到了 56% 的  $\text{NO}_x$  还原率。在 PSE&G Mercer Station 的两个 320MW 的煤粉锅炉使用该技术达到了 60% 的  $\text{NO}_x$  还原率。

SNCR 和 SCR 的联合应用，示意图见图 5.12。氨逃逸率的要求限制了 SNCR 的脱硝效率，但在 SNCR/SCR 系统里，SNCR 所产生的氨可以作为下游 SCR 的还原剂，由 SCR 进一步脱除  $\text{NO}$ ，同时减少了 SCR 的催化剂使用量，从而得到较高的  $\text{NO}_x$  脱除率，较低的氨气泄漏，而且其安装费和投资费用比 SCR 更低，降低了成本。在美国南加州使用该系统的燃煤锅炉的  $\text{NO}_x$  脱除率可达到 70—92%，在新泽西州液态排渣燃煤锅炉可达到 90%，氨逃逸在  $2 \times 10^{-6}$  以下。

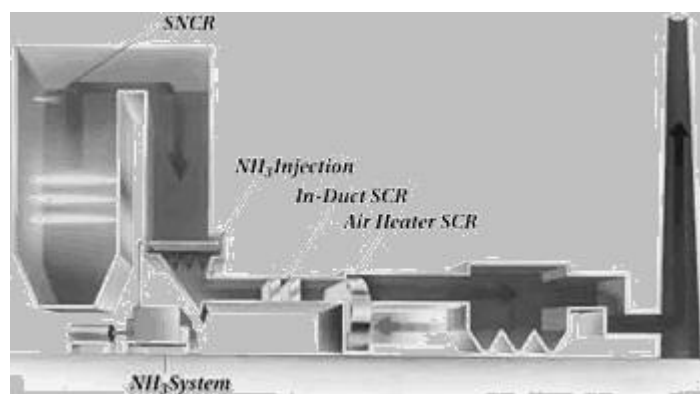


图 5.12 SNCR 和 SCR 联合系统示意图

近年来，为了提高 SNCR 脱硝效率，电子束或辐射辅助 SNCR 和等离子体辅助 SNCR 也受到很大关注，后端安装  $\text{NO}$  氧化装置可将  $\text{N}_2\text{O}$  氧化成  $\text{NO}_2$ ，通过化学洗涤的方式除去  $\text{NO}_x$ ，但这些技术还处于研究之中。



## 第六节 催化选择性还原脱硝（SCR）

### 6.1 SCR 技术和工艺流程

选择性催化还原(SCR: Selective Catalytic Reduction)技术是一项降低NO<sub>x</sub>排放量的高效脱硝技术。欧洲、日本、美国是当今世界上对燃煤电厂NO<sub>x</sub>排放控制最为严格的地区和国家，大量使用SCR烟气脱硝技术。SCR法的发明源于美国，而日本率先于20世纪70年代实现了商业化，到2002年日本共有折合总容量为23.1 GW的61座电厂采用了SCR 脱硝技术。德国于20 世纪80年代引进SCR 技术，并在多座电厂试验采用不同的方法脱硝，结果表明SCR 法是最好的方法，到了90年代在德国有140多座电厂使用了SCR法，总容量达到30GW。截至2002年，欧洲总共有大约55GW容量的电力系统应用了SCR设备。1998 年美国环保总署颁布 SIP (State Implementation Plan) 法令，预计将安装75 GW的SCR系统，到2003年已有超过10GW安装了SCR系统。到2004 年底，美国预计要有100GW容量的电站使用SCR设备，大约占美国燃煤电站总容量的33%。随着我国《火电厂大气污染物排放标准的公布》的颁布，NO<sub>x</sub>的排放要求越来越严格，SCR技术在我国广泛采用势在必行。

### 6.2 基本原理

低温下 NO<sub>x</sub> 的简单分解在热力学角度上是可行的并且反应能够进行，但是反应非常缓慢，为了使 NO<sub>x</sub> 转化为 N<sub>2</sub>，需要在反应过程中加入还原剂。还原剂有 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO 和 NH<sub>3</sub> 等。其中 NH<sub>3</sub> 是当今电厂 SCR 脱硝中广泛采用的还原剂，现在几乎所有的研究都一致认为在典型 SCR 反应条件下的化学反应式为：



通过使用适当的催化剂，上述反应可以在200~450℃的温度范围内有效进行。反应时，排放气体中的NO<sub>x</sub>和注入的NH<sub>3</sub>几乎是以1:1的物质的量之比进行反应，可以得到80%~90%的脱硝率。在反应过程中，NH<sub>3</sub>可以选择性地和NO<sub>x</sub>反应生成N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O，而不是被O<sub>2</sub>所氧化，因此反应又被称为“选择性”。基本原理如图6.1所示。

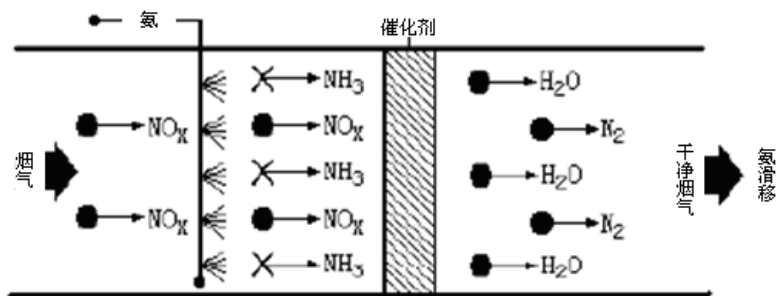


图6.1 SCR的反应原理

### 6.3 SCR 系统的布置形式

根据SCR 反应器在锅炉之后的不同位置, SCR 系统大致有3种工艺流程。高粉尘SCR (High Dust SCR) , 低粉尘SCR (Low Dust SCR) 和尾部SCR (Tail End SCR)

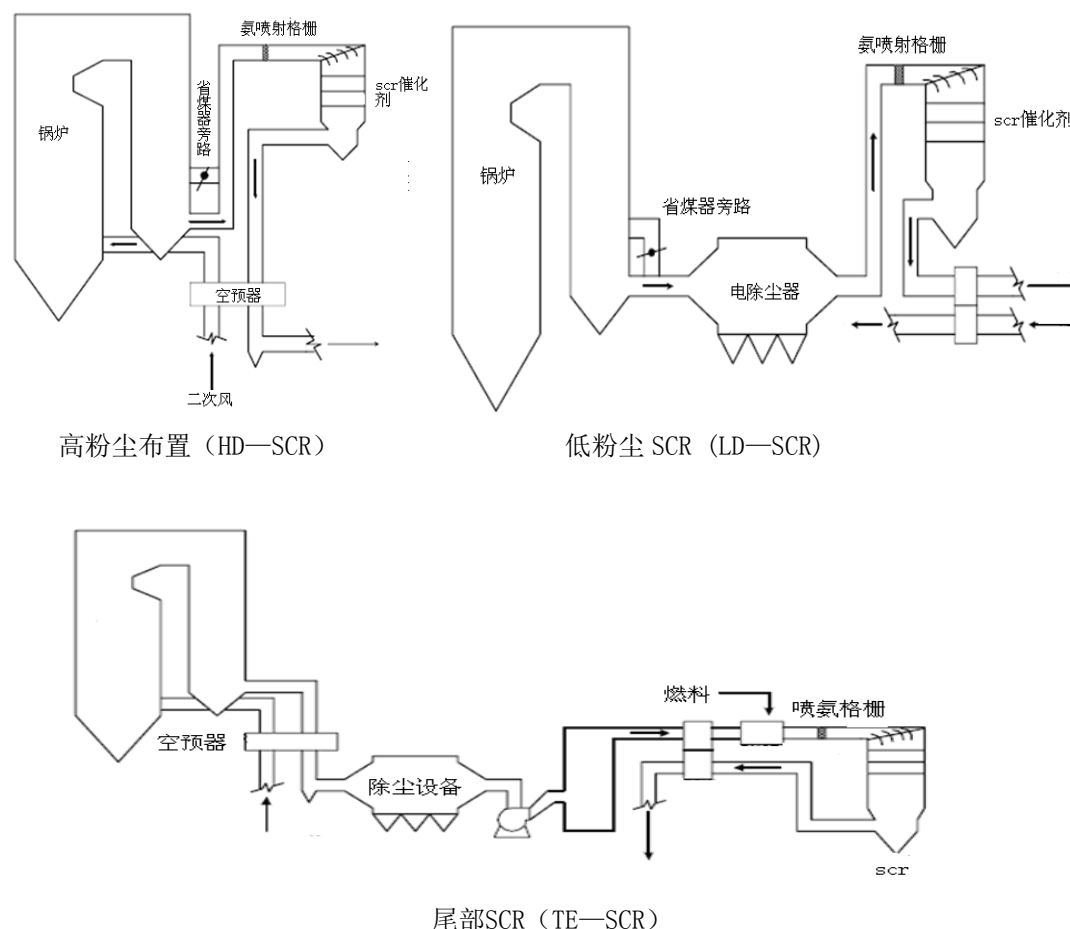


图6.2 SCR的各种布置形式

高温高飞灰烟气段布置, 反应塔直接安装在省煤器与空气预热器之间, 静电除尘器前面。其优点是进入反应塔的烟温为 $320\sim 430^{\circ}\text{C}$ , 适合大多数催化剂所要求的工作温度。由于烟温很高, 不需要再加热。这种布置初投资及运行费用较低, 技术成熟, 性价比最高, 在新建及改造电厂中应用最为广泛。其缺点是此段烟气飞灰含量高, 易引起催化剂表面磨损, 催化剂孔径易被飞灰颗粒和硫酸氢氨晶体堵塞, 且飞灰当中的重金属(镉、砷)易引起催化剂中毒, 表面失去活性。克服的办法是需要时对催化剂进行硬化处理, 并为反应塔配备过热蒸汽吹灰器, 对催化剂表面进行定期吹扫。高温低飞灰烟气段布置, 反应塔安装在静电除尘器与空气预热器之间。其优点是进入反应塔的烟气温度高, 含尘量低。缺点是 $\text{SO}_3$ 含量仍较高; 飞灰颗粒较细, 虽磨损减轻, 但易导致催化剂堵塞, 使催化剂表面粘污积灰, 影响换热效率。低温低飞灰烟气段布置, 反应塔安装在空气预热器及脱硫装置的下游。优点是进入反应塔的烟气含尘及 $\text{SO}_3$ 量极低, 催化剂被磨损和堵塞的几率小, 可采用比表面积较大的细孔径催化剂, 烟气流速可设计得高一些。因

此，催化剂体积用量少，使用寿命长。缺点是烟气经过FGD后进入反应塔的温度较低（55~70℃），需采用昂贵的汽一气加热器对烟气再加热，同时氨水作为还原剂，虽然运输、储存方便，但需要另增设备和热能，并需要特殊的喷嘴，综合经济性差。

## 6.4 还原剂

SCR 反应采用不同的还原剂，如氨或碳氢化合物时，其反应过程中的吸附以及脱附机理完全不同。碳氢化合物能够在SCR 反应中比氨提供更多的电子。氨是吸附最强烈的还原剂，这是由于它的碱性以及大多数催化剂表面的酸性性质所决定的。如果以碳氢化合物作为还原剂，则由于其极性很小，比氧化剂更难吸附于催化剂表面上。因此，在氨作为还原剂的时候，是催化剂吸附氨，然后与气相的NO 发生反应；而当还原剂是碳氢化合物的时候，是催化剂活化NO，再同气相中的还原剂发生反应。因此，这两种反应机理是完全不同的。

对于SCR 工艺，选择的还原剂有尿素、氨水和纯氨。尿素法是将尿素固体颗粒在容器中完全溶解，然后将溶液泵送到水解槽中，通过热交换器将溶液加热至反应温度后与水反应生成氨气；氨水法，是将25%的含氨水溶液通过加热装置使其蒸发，形成氨气和水蒸汽；纯氨法是将液氨在蒸发器中加热成氨气，然后与稀释风机的空气混合成氨气体积含量为5%的混合气体后送入烟气系统。表6.1 为不同还原剂的性能比较。

表6.1 不同还原剂比较

项目	液氨	氨水	尿素
反应剂费用	便宜	贵	便宜
运输费用	便宜	贵	便宜
安全性	有毒	有害	无害
存储条件	高压	常压	常压，干态
储存方式	液态	液态	微粒
初投资费用	便宜	贵	贵
运行费用	便宜	贵	贵
设备安全要求	有法律规定	需要	基本上不需要

## 6.5 工艺流程

SCR反应器高粉尘布置时，省煤器出口烟气温度的正好在催化剂所需温度范围之内，但烟气的含尘量较高，影响催化剂使用寿命。目前的SCR工艺以此种布置方式为主。下就高粉尘布置为例说明一下SCR的工艺流程：

### (1) 氨的存贮和汽化

通常,液氨贮罐装入总容积85%的液氨,以便留有适当的汽化空间。氨被泵送到汽化器里与热空气混合发生汽化。离开汽化器的氨和空气的混合物约为150℃。

## (2) 氨的喷射

氨和空气的混合物通过一个流动平衡装置送到氨喷射网格。流动平衡装置由流量计和阀组成,用来调节氨喷射网格各部分的流量。氨喷射网格由管道、平行支管以及其上的小孔或喷嘴组成,支管呈网状布置在烟道截面的纵向和横向上,支管和孔的尺寸应保证氨能够均匀喷入烟气中,喷射角和速度则控制氨的喷射轨迹。喷射器应能适应高温和烟气冲击引起的磨损、腐蚀以及整体结构的损坏。为了把氨均匀喷射到烟气中,通常设计多个氨喷射区域。氨喷射网格的另一个重要部分是氨喷射控制系统。锅炉负荷,入口NO<sub>x</sub>浓度和入口烟气温度作为前馈控制信号建立基本的氨喷射量参数;出口NO<sub>x</sub>浓度作为反馈控制信号对该参数进行修正。

## (3) 催化剂和SCR旁路

烟气顺着烟道向下游扩散进入装有催化剂的SCR反应器,通常的催化剂布置有3层或4层,可以根据实际情况和需要保证的脱硝率进行具体设计。由于锅炉在低负荷运行时会降低SCR系统入口烟气温度,锅炉启、停时会导致烟气温度大幅度波动,一般采取设SCR旁路的措施使烟气绕过SCR反应器。在SCR系统停运期间,旁路可以防止催化剂中毒和污垢沉积。

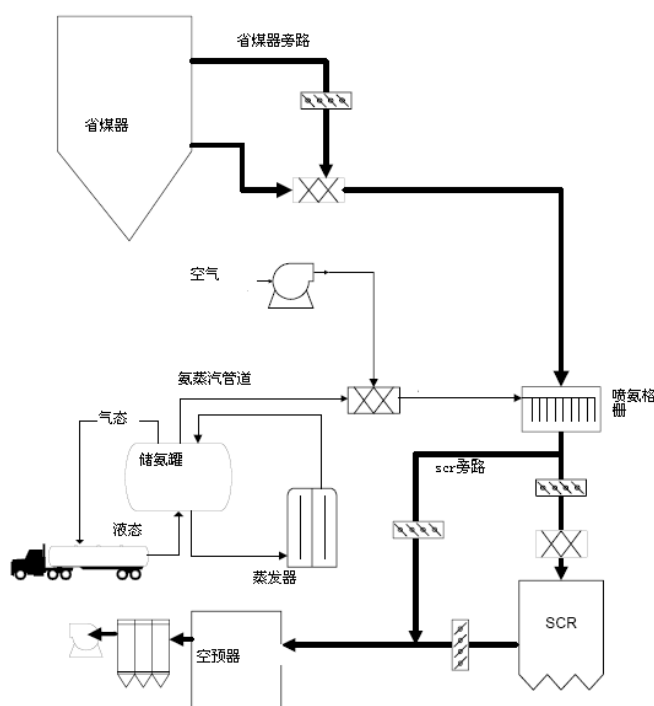


图6.3 高尘布置的SCR工艺流程

## (4) 吹灰器

燃煤机组的烟气中飞灰含量较高,通常在SCR反应器中安装吹灰器,以除去可能遮盖催化剂活性表面及堵塞气流通道的颗粒物,从而使反应器的压降保持在较低的水平。吹灰器还能够保持空预器通道畅通,从而降低系统的压降。吹灰器通常为可伸缩的耙形结构,采用蒸汽或空气进行吹扫,且每层催化剂的上面都设置吹灰器。在欧洲的SCR装置中,吹灰器大约每周启动1~2次,完成一次对所有催化剂层的吹灰过程在0.5min~2h之间。

#### (5) 省煤器旁路

当锅炉低负荷运行时,省煤器出口烟气温度下降,而SCR反应的最佳温度范围为320~400℃,这时可以采用省煤器旁路来提升SCR入口烟气温度。省煤器旁路烟道通常使用一个可调节的挡板来调整经过旁路的热烟气与省煤器出口的冷烟气比率。锅炉负荷越低,挡板的开度就越大,旁路的热烟气就越多。

#### (6) 引风机

SCR系统的烟道和催化剂层均有一定的压力损失,系统需要的压力增大。为了保持安装SCR系统前后的烟气压力相同,需要改造现有引风机或安装新的引风机,同时也需要调整现有风机和电机的基础。风机增加的电耗是SCR系统运行的主要能耗之一,在大多数情况下,约占机组电功率的0.3%。

## 6.2 SCR 催化剂

SCR 系统中的重要组成部分就是催化剂,其成本是整个SCR系统的主要方面,深入了解催化剂对改进催化剂性能和降低成本有很重大的意义。

为了使电站安全经济运行,对所使用的催化剂有下列要求:(1)在一定温度范围具有较高的活性,并能克服强烈温度波动的稳定性;(2)高选择性( $\text{SO}_2$ 向 $\text{SO}_3$ 转换率和其他方面作用低,即副反应少);(3)对 $\text{SO}_2$ 、卤族酸(如 $\text{HCl}$ )、碱金属(如 $\text{Na}_2\text{O}$ )和重金属(如As)具有化学稳定性,即抗中毒性强;(4)所施加的烟气压力损失小;(5)寿命长、成本低。

### 6.2.1 催化剂的活性成份

用SCR 法脱硝的催化剂有多种,按活性组分不同可分为金属氧化物、碳基催化剂、离子交换分子筛、贵金属和钙钛矿复合氧化物。其中,前两类已实现商业应用;离子交换分子筛对 $\text{NO}_x$  的催化还原和催化分解活性都很高,是研究比较活跃的领域。燃煤电厂中多数是以金属氧化物催化剂为主,碳基催化剂用于烟气同时脱硫脱氮技术也得到发展。

#### (1) 金属氧化物催化剂

电厂装配的SCR 系统大多数采用以 $\text{V}_2\text{O}_5$ 为活性成分的催化剂。现在应用的—般是 $\text{V}_2\text{O}_5$ 催化剂负载于 $\text{TiO}_2$ 上,其他也有负载于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ · $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ · $\text{SiO}_2$ 等氧化物上的。 $\text{V}_2\text{O}_5$ 作为SCR催化剂的活性成分具有以下优点:①催化剂的表面呈酸性,容易将碱性的氨捕捉到催化剂表面进行反应;②其特定

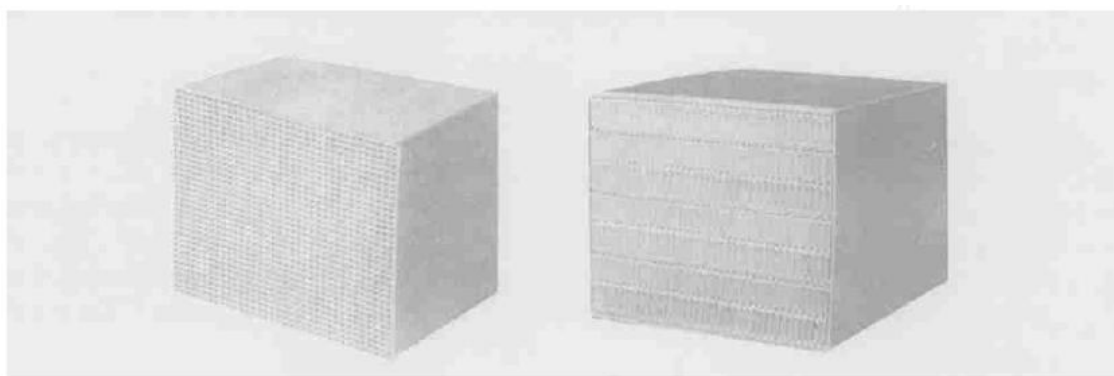
的氧化势有利于将氨和NO<sub>x</sub> 转化为氮气和水；③抗SO<sub>2</sub> 中毒能力较强；④工作温度较低，约为350~450℃。温度过低(低于230℃)时，烟气中的SO<sub>3</sub>会与氨结合生成硫酸氢铵，而硫酸氢铵是一种粘性极大的物质，会附着在催化剂上，吸附飞灰，阻止催化剂与烟气接触，使得催化剂失效；温度过高(420~450℃)，导致催化剂“烧结”而失效。但是V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>具有催化氧化SO<sub>2</sub>的能力，能使烟气中SO<sub>2</sub> 转化成SO<sub>3</sub>，进而与氨反应生成硫酸氢氨等固体颗粒而引起SCR 反应器及下游设备的磨损和堵塞，所以，催化剂中的活性成分有着严格限制。除了V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>外，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、Cr<sub>2</sub>O 等过渡金属氧化物也表现出一定的催化还原活性，这也引起了国内外的广泛关注，其中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO研究得较多。

## (2) 碳基催化剂

活性(焦)炭用于发电厂烟气同时脱硫脱氮的技术已经在德国得到开发和应用。活性炭以其特殊的孔结构和大的比表面积成为一种优良的固体吸附剂，用于空气或工业废气的净化由来已久。活性炭还可以在SCR技术中做催化剂，在低温(90~200℃)和NH<sub>3</sub>、CO 或H<sub>2</sub>的存在下选择还原NO<sub>x</sub>，所以活性炭在固定源NO<sub>x</sub>治理中有较高的应用价值。其最大优势在于来源丰富，价格低廉，易于再生，适用于温度较低的环境，这是使用其他催化剂所不能实现的。但是活性炭做催化剂活性很低，特别是空速较高的情况下。在实际应用中，常常需要经过预活化处理，或负载一些活性组分以改善其催化性能。

## 6.2.2 催化剂的形式和选择

市场上主要的催化剂类型可分为平板式和蜂巢式两种，平板状催化剂一般是以不锈钢金属网格为基材负载上含有活性成分的载体压制成板状；蜂窝状催化剂是由蜂窝陶瓷基材、金属载体和分散在蜂窝表面的活性组分组成，或金属载体负载活性成分直接挤压成蜂窝状的催化剂。其外形见图6.4：



蜂巢式催化剂

平板式式催化剂

图6.4 催化剂形式

平板式催化剂最大的优点是容易堵灰。由于SCR 一般安装在空预器之前，其飞灰质量浓度高达15~20g/m<sup>3</sup>(本文烟气量均指标准状态值)，如果催化剂间隙过小，就会造成飞灰堵塞、磨损加重，系统阻力增大。一般来说，在催化剂间隙内，

烟气速度并不均匀,平均速度约为8m/s。在速度低于3m/s 的区域,飞灰就有可能附着在催化剂上,阻止催化剂与烟气接触。根据BHK的一项研究表明,平板式催化剂区域中流速低于3m/s 的约占13%,而蜂巢式催化剂区域流速低于3m/s 的约占22%,所以,蜂巢式堵灰情况要比平板式严重,解决的办法是加大催化剂单元格长度。在燃煤机组上,蜂巢式催化剂的单元格长度一般应在6mm以上,其长度越大,催化剂比表面积越小,需要的催化剂量就越多。燃煤机组若使用蜂巢式催化剂,用量可比平板式节省20%左右,但其单价又比平板式高约20%,两者的总体价格差不多。但是,在燃气、燃油机组中,因飞灰含量极低,可减小蜂巢式催化剂单元格长度以增大比表面积,节省催化剂用量。

### 6.3 影响 SCR 脱硝的主要影响因素

对催化剂性能影响较大的因素有反应温度、催化剂量、氨的注入量等。

#### 6.3.1 温度的影响

在250~450℃(最好350~400℃), 催化剂有最佳活性, 通常脱硝反应设定在这个温度范围内。当反应温度不在这个温度范围内时, 催化剂的性能将降低, 尤其是在高温区域使用时, 由于过热促使催化剂的表面被烧结, 使催化剂寿命降低。但是, 最近随着脱硝装置适用范围的扩大, 同时也要求催化剂的使用温度范围扩大。催化剂反应温度的依赖特性是由催化剂的各种活性成分的含有浓度以及比例所决定的。通过适当地选择活性金属的组成, 可以制造适合于各种用途且具有最佳特性的催化剂。

#### 6.3.2 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>比和氨泄露

NH<sub>3</sub>量的注入指标用注入的NH<sub>3</sub>和处理气体中的NO<sub>x</sub> 的物质的量之比(NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>)表示, 一般根据所要求的脱硝装置性能来设定NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>。排放气体中的NO<sub>x</sub>和注入作为反应还原剂的NH<sub>3</sub>几乎是以1:1 的物质的量之比进行反应。增加NH<sub>3</sub>的量可以提高脱硝率, 同时也会使NH<sub>3</sub> 的泄漏量增加, 对于特定的锅炉, SCR反应器入口烟气NO<sub>x</sub>逃逸的氨会与烟气中的SO<sub>3</sub>生成铵盐, 粘污锅炉空气预热器, 氨逃逸过高影响锅炉安全经济运行。此外, 氨逃逸过高会增加氨消耗从而增加运行费化都会使反应器入口烟气NO<sub>x</sub>浓度发生变化。因此, 对氨逃逸应该加以SCR反应器的设计, 都要规定一个基准的入口烟气严格限制, 国际上通行的做法是将氨逃逸作为一个重要设计指标, 根据经验对氨逃逸设定一个限值, 氨逃逸的典型限值是 2.28mg/m<sup>3</sup> 或3.79mg/m<sup>3</sup>

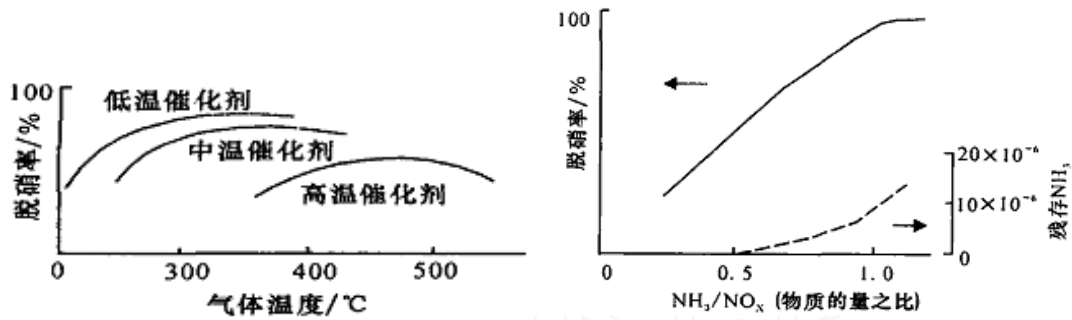


图6.5 温度和NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>比对脱硝效率的影响

### 6.3.3 混合程度

只有气流在反应器中速度分布均匀,流动方向调整得当,NO<sub>x</sub>的转化率、氨逃逸率和催化剂的寿命才能得到保证。采用合理的喷嘴格栅,并为氨和烟气提供足够长的混合烟道是使氨和烟气均匀混合的有效措施,可以避免由于氨和烟气的混合不均所引起的一系列问题。

### 6.3.4 催化剂量和反应物的停留时间

催化剂的量是根据脱硝装置的设计能力和操作要求来决定的,增加催化剂量可以提高脱硝性能,在实际应用中,催化剂的初期充填量是设计要求的最适量和使用期间的损失量之和。

反应物在催化剂内的停留时间越长,NO<sub>x</sub>的脱除效率越高,当烟气温度达到催化剂活性的最佳温度时,所需要的停留时间最短。停留时间通常用空间速度(烟气体积流速与催化剂体积之比)的倒数来表示。空间速度大,烟气在反应器内的停留时间短,将导致NO<sub>x</sub>与NH<sub>3</sub>的反应不充分,氨的逃逸量大,同时烟气对催化剂骨架的冲刷也大。但若烟气流速过小,所需的SCR反应器的空间增大,催化剂和设备不能得到充分利用,不经济。空间速度在某种程度上决定反应是否完全,同时也决定着反应器的沿程阻力。

## 6.4 SCR 系统设备及辅助设备

氨和烟气的混合在烟气侧,尽量避免湍流的出现,在其前要保证一定的直段长度,在转弯的地方设置导流板,也可以在适当的地方安装多孔板,保证温度速度场均匀,在其后保证也要一定的直段(混合段)长度。导流板一般布置在变截面和弯头的地方,作用是让烟气流速均匀,并减少流动阻力,把流动归整。氨和烟气混合后进入静态混合器,充分混和。





图6.6 喷嘴和静态混合器

氨的喷射由喷氨隔栅上的喷嘴的完成，一般为圆形。在导管上面开孔或者加装喷嘴皆可。具体的尺寸和样式要看喷射隔栅的种类以及具体项目的设计参数。

喷射隔栅主要有三种，一为配合涡流式静态混合器使用的喷射技术，喷嘴个数和静态混合器的片数一样，总量一般只有几个，因此喷嘴直径会很大。第二个流派是线性控制式喷射隔栅，沿着烟道的两个相互垂直的方向或者其中一个方向分别引若干个管子，每根管子上又设置若干喷嘴，每个管子的流量可以单独调节，以匹配烟气中 $\text{NO}_x$ 的含量。第三个流派就是分区控制式喷射隔栅。一般把烟道截面分成20~30个大小相同的区域，每个区域有若干个喷射孔，每个分区的流量单独可调，以匹配烟气中 $\text{NO}_x$ 的分布。

喷射隔栅一个重要作用是要让每个喷口喷入的氨能够在设计的混合段长度内，和每个喷嘴区域内的烟气均匀混合，另外一个很重要的作用就是，要让喷入的氨的分布和烟气中 $\text{NO}_x$ 的分布尽量的匹配，使得氨氮摩尔比的分布尽量均匀。

在以上三种喷射隔栅配置中，在氨喷入的初始，分区控制的技术容易获得最均匀的氨氮摩尔比分布。第一种技术，氨在喷入的初始，氨和烟气的混合最差，氨氮摩尔比的分布也是最粗的。其中第一种技术必须和静态混合器配合使用，而其余两种，在脱硝效率比较低，对氨氮摩尔比分布要求不是很高的情况下，可以不用静态混合器。

在使用静态混合器的情况下，要达到要求的氨氮摩尔比均匀分布，那么，通过氨的喷射格栅达到的氨氮摩尔比分布越均匀，那么，静态混合器所要求的混合段长度和静态混合器的阻力就越小。

氨的喷射格栅和静态混合器的技术，是SCR设计的关键，不同厂家的采用的技术不同。而喷嘴的个数以及尺寸，要根据氨的流量，混合段长度，静态混合器的情况等进行设计计算。

## 6.5 SCR 工程实例

国内目前使用 SCR 技术的燃煤电站较早的是福建漳州的后石电厂，后石电厂 600 MW 机组脱硝采用炉内脱硝和烟气脱硝相结合的方法。炉内脱硝的方式采用 PM 型低 NO<sub>x</sub> 燃烧器加分级燃烧(三菱 MACT 炉内低 NO<sub>x</sub> 燃烧系统)脱硝法,脱硝效率可达 65 %以上,锅炉出口 NO<sub>x</sub> 浓度在 180 ppm 左右。烟气脱硝方式采用日立公司的选择性触媒还原烟气脱硝系统(SCR 法)。液氨从液氨槽车由卸料压缩机送入液氨储罐,再经过蒸发槽蒸发为氨气后通过氨缓冲槽和输送管道进入锅炉区,通过与空气均匀混合后由分布导阀进入 SCR 反应器内部反应,SCR 反应器设置于空气预热器前,氨气在 SCR 反应器的上方,通过一种特殊的喷雾装置和烟气均匀分布混合,混合后烟气通过反应器内触媒层进行还原反应过程。脱硝后烟气经过空气预热器热回收后进入静电除尘器。每套锅炉配有一套 SCR 反应器,每两台锅炉公用一套液氨储存和供应系统。该系统工艺流程如下:

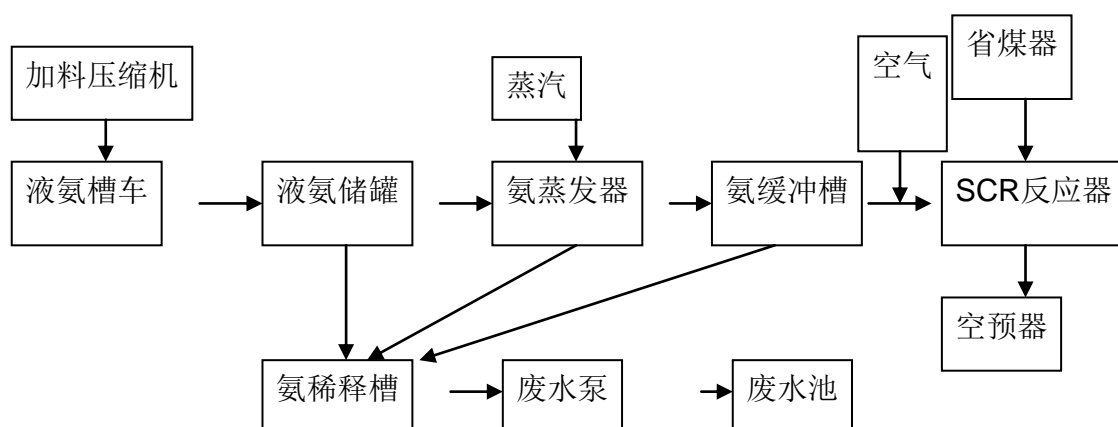


图 6.7 福建漳州的后石电厂 SCR 系统工艺流程

表 6.2 福建漳州的后石电厂 SCR 系统技术指标

项目	规范
工艺	干式催化剂脱硝
燃料	煤
SCR	1套/炉
催化剂类型	BHK公司板式
烟气流量/ $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	177900
烟气温度/ $^{\circ}\text{C}$	370 (max 420)
入口NO <sub>x</sub> 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (ppm)	308 (150)
出口NO <sub>x</sub> 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (ppm)	82~185 (<50)

NH <sub>3</sub> 滑移/ppm	5
NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub> 反应摩尔比	0.77
内部压降/mmH <sub>2</sub> O	26
脱硝效率/%	40.0~73.3

由于SCR脱硝行业在国内是刚刚起步,所以在技术上和经验上还要依靠国际成熟的主要DENOX工艺技术供应商。我国最近上脱硝的几个电站,如浙江国华宁海电厂,江苏徐州阚山2×600MW燃煤发电厂、江苏国华太仓环保2×600MW燃煤发电厂、大唐浙江乌沙山1×600MW燃煤发电厂、大唐北京高井发电厂等都采用低NO<sub>x</sub>燃烧技术配合SCR法脱硝技术。