

烟气脱氮技术在氮氧化物总量减排中的应用研究

朱 玲

(天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘 要: 通过对烟气脱氮技术的分析, 分别归纳出电厂锅炉、中小型供热锅炉和综合行业锅炉适用的脱氮方法, 同时以天津市“十一五”氮氧化物排放现状为例, 从工程削减、标准控制及加强监管三个方面提出了氮氧化物排放削减对策, 为总量减排提供参考依据。

关键字: 烟气脱氮技术; 氮氧化物; 总量减排

中图分类号: X132

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-01-0050-04

Research on Application of the Flue Gas de-NO_x Technology in NO_x Total Reduction

ZHU Lin

(Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

ABSTRACT: Through the analysis of the denitrification technology of exhaust gas, the denitrification methods, which are suitable for electric power field, heat supply field of both middle and small scale, and integrated field, were summed up. Taking the discharge of nitrogen dioxide (NO_x) in Tianjin during “The eleventh Five-Years Plan” as an example, controlling strategies in the aspect of project reduction policy, standard control and supervision strengthen were presented, which provided a basis for reduction of total emissions.

KEY WORDS: flue gas de-NO_x technology; nitrogen dioxide; total reduction

目前,氮氧化物(NO_x)已成为大气的主要污染物,其与碳氢化物反应形成的光化学烟雾严重危害人类健康;另外氮氧化物还是造成酸雨的一个主要原因,酸雨的频繁发生给生态环境和国民经济造成极大的影响^[1]。

中国是一个以煤炭为主要能源的国家,煤燃烧释放出大量的NO_x。据中国环境状况公报显示,2005年全国氮氧化物的产量已达到1 700万t左右,而未来20年中国NO_x排放量将继续呈稳步增长的趋势,如果不采取措施,到2020年、2030年,全国能源消费导致的NO_x排放量将分别达到2 363~2 914万t和3 154~4 296万t^[2]。如何利用现有技术因地制宜的做好NO_x减排是环保工作的重要内容。文章重点对烟气脱氮技术进行研究,并以天津市“十一五”氮氧化物排放现状为例,提出了氮氧化物排放削减对策,对流动源NO_x减排不作讨论。

1 烟气脱氮技术

目前,有效的脱氮技术有炉中脱氮技术、尾端脱硝技术^[3]。其中,炉中脱氮技术适合中小型锅

炉,主要是控制燃烧过程中NO_x的生成,包括低温燃烧、低氮燃烧技术^[4]。尾端脱硝技术适合大吨位的电厂锅炉,分为干法脱硝、半干法脱硝和湿法脱硝3种。其中干法包括选择性催化还原法(SCR)、非选择性催化剂还原法(SNCR)、混合SCR-CNCR法等^[5];半干法有活性炭联合脱硫脱硝法;湿法有湿式络合吸收法等^[6]。目前广泛应用的尾端脱氮技术有SCR和SNCR^[7]。

1.1 炉中脱氮技术

1.1.1 低温燃烧技术

循环流化床锅炉是一种洁净燃烧设备,其燃烧方式是在流态化下进行燃烧,即炉内高速运动的气体与其携带的紊流扰动极强的固体颗粒呈悬浮接触,并具有大颗粒返混的流态化燃烧过程。此技术特点是改变了燃烧方式,有效的降低炉膛温度和过氧燃烧现象,其炉膛温度一般控制在830℃~930℃,属于中低温燃烧技术,基本不会产生热力型

收稿日期: 2011-12-02

作者简介: 朱玲(1982—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

NO_x ; 将空气系数降至 1.10 ~ 1.20 之间, 保持 NO_x 低排放效果。 NO_x 排放浓度一般在 50 ~ 200 mg/m^3 , 较层燃炉和煤粉炉排放浓度低 70% ~ 80%。目前该技术已得到逐步推广^[8]。

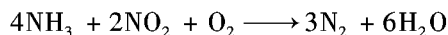
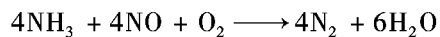
1.1.2 低氮燃烧技术

低氮燃烧技术是通过改变燃煤过程中不同的风煤比例, 产生两种不同的燃烧状况: 煤比例高时为富燃料燃烧, 空气比例高时为富氧燃烧。燃煤过程中通过这样的调节既可以使燃烧的火焰更长且温度较低, 又可以在风煤比例中煤比例较高的燃烧区域形成还原气氛, 使燃料型 NO_x 的产生得以减少^[9]。该技术为成熟实用技术, 但受炉膛结构的制约, 其燃烧温度和对氧化层燃烧控制作用有限, 一般脱氮效率较低, 在 20% ~ 40% 之间, 需要与末端脱氮技术结合应用。目前正在开发研究的全炉排分段燃烧锅炉技术, 主要将煤的燃烧还原过程和氧化过程分段进行, 并将还原过程产生的还原气体引入火床, 将产生的 NO 还原为氮气和水, 该项技术适用于中小型锅炉应用, 其优点是能在节能的基础上减少了氮氧化物的排放。

1.2 末端脱硝技术

1.2.1 SCR 法

SCR 特点是脱氮效率高, 运行稳定, 缺点是设备造价成本高, 因此特别适用于发电厂锅炉脱氮应用。其工作原理是在一定温度下 NH_3 在催化剂 (NH_3 、尿素) 作用下将 NO 和 NO_2 直接还原为氮气和水, 反应式如下:

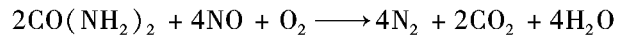
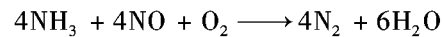


该反应应控制在 250 ~ 427℃ 温度下进行, 当温度过高时将会引起氨与氧的氧化反应, 减少了脱氮效率。常用的催化剂有贵金属型、金属氧化物型及分子筛催化剂, 反应式如下:



1.2.2 SNCR 法

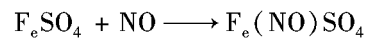
SNCR 为选择性非催化还原法, 该法特点是不需要催化剂, 建造成本较 SCR 低, 其反应温度控制在 930 ~ 1090℃, 因此可直接向炉膛适应温度区喷射氨水或尿素水溶液进行, 在烟道中增加氨气监控设备可以达到理想的脱氮效果。其反应方程式如下:



该法加入添加剂还可以加宽有效工作温度范围, 可在层燃锅炉上运行, 因此可用于开发中大型工业锅炉的脱氮需求。

1.2.3 湿式络合吸收法

湿式络合吸收法是烟气同时脱硫脱氮技术, 其优点是不需要较高的反应温度, 而是通过金属络合剂水溶液直接吸收烟气中 NO, 因此可在原有脱硫吸收液中加入络合剂, 设备稍加改造即可达到同时脱硫和脱硝双重作用, 特别适用于中小型工业锅炉的需求^[10]。以下是以硫酸亚铁为络合剂的吸收反应化学式:



该反应是可逆反应, 低温有利于络合反应进行, 高温和较高的 pH 值条件则发生分解反应, 放出 NO。因此可用于吸收液的再生, 收集 NO 用于制备硝酸。

以上 3 种技术方法对不同行业适用性不同 (具体特点见表 1), 电力行业可选择以 SCR 和 SNCR 为主体; 供热行业可选择以炉体改造、引进新型燃烧设备方式, 同时配合 SCR 和末端吸收优选方案相配合; 综合行业 (针对具有氮氧化物排放的行业综合体) 可利用自身行业特点, 以末端吸收综合利用原则, 应用开发脱硝减排, 同时集合优势统一设计、统一建立吸收液再生综合利用部门, 从而降低脱硝成本, 提高设备运营管理的质量。

表 1 几种烟气脱硝技术比较

项目	SCR	SNCR	混合 SNCR-SCR	活性炭吸附法
适用性及特点	适合排气量大, 连续排放源	适合排气量大, 连续排放源	适合排气量大, 连续排放源	适合排气量小
脱硝率/%	>85	25 ~ 60	40 ~ 80	80 ~ 90
优点	二次污染小; 净化效率高; 技术成熟	不用催化剂, 设备和运行费用少	催化剂用量少, 设备和运行费适中	脱硝同时回收 NO_x 和 SO_2 ; 运行费用低

续表 1

项目	SCR	SNCR	混合 SNCR-SCR	活性炭吸附法
缺点	设备投资高,关键技术含量高	NH ₃ 用量大,二次污染;难以保证反应温度和停留时间	牵涉的系统多,对技术要求高	吸收剂用量多;设备庞大;一次脱硝率低,再生频繁
投资	较高	较低	适中	高

2 天津市氮氧化物排放及削减状况

2.1 氮氧化物排放现状

“十一五”期间,天津市烟尘、二氧化硫和工业粉尘排放总量呈总体下降趋势,但 NO_x排放总量呈总体上升趋势。NO_x排放量由 2006 年的 16.0 万 t 上升到 2010 年的 24.6 万 t,增幅为 53.5%;全市工

业 NO_x排放量有所增加,与 2006 年相比,排放量增长了 55.5%。

“十一五”期间,火电厂 NO_x排放量呈波动上升趋势,由 2006 年的 7.3 万 t 上升到 2010 年的 11.1 万 t,增幅为 52.6%。具体情况见表 2。

表 2 天津市“十一五”期间氮氧化物排放情况

年份	全市 NO _x 排放量/(t·年 ⁻¹)			火电厂 NO _x 排放量/(t·年 ⁻¹)			
	总量/t	工业		生活	排放量/t	占全市总量比例/%	占全市工业比例/%
		排放量/t	占总量比例/%				
2006	159 996	151 759	94.9	8 237	72 828.7	45.5	48.0
2007	200 556	190 253	94.9	10 303	78 049.8	38.9	41.0
2008	193 385	183 344	94.8	10 041	75 511.4	39.0	41.2
2009	214 651	201 406	93.8	13 245	77 596.2	36.1	38.5
2010	245 667	236 040	96.1	9627	111 115.7	45.2	47.1

2.2 天津市火力发电厂烟气脱硝现状

截止到 2010 年,全市共有火电厂 19 家,其中属于火电行业的共有 14 家,企业自备电厂 5 家,自备电厂氮氧化物排放量占火电行业氮氧化物排放量的 19.5%。2010 年,全市火电厂氮氧化物排放量为 11.1 万 t,去除量仅为 1.7 万 t,只占产生量的 13.4%。

截止到 2010 年安装脱硝装置的火电厂只有 2 家,分别为天津东北郊发电厂和天津军电热电有限公司,均采用 SCR 法脱硝,实测脱硝效率分别为 75% 和 77%;有 3 家火电厂采取低氮燃烧器方式初步脱硝,脱硝效率在 10%~40% 之间。其余 14 家火电厂没有采取任何的脱硝方式,氮氧化物排放量很大。

3 氮氧化物排放削减对策

2010 年天津市固定源 NO_x排放总量为 245 667 t,以此为基础“十二五”期间约削减 24 567 t。可通过工程削减、标准控制及加强监管 3 个方面实现

“十二五”NO_x减排。

3.1 工程削减

对于天津市来说,已建成的电厂老机组和小机组较多,企业自备电厂的装机容量小,这些电厂一般没有预留脱硝设备建设空间,可以考虑对机组进行低氮燃烧技术改造。其技术简单,不占地,费用较低。以天津北疆发电厂低氮燃烧器脱除氮氧化物 10% 为例,此类电厂的氮氧化物去除量约为 2 829 t。

对于新建的火电厂,基本上都为 300 MW, 600 MW 的大机组,甚至 1 000 MW 的高参数机组,这些项目一般在设计时预留了场地,经济承受能力比较强,可以考虑效率比较高的 SCR 法脱硝技术,虽然投资较高,但从长远上考虑,可进一步达到日后新环保标准的要求。以 SCR 法脱硝的火电厂(东北郊电厂和军电热电有限公司)的实际脱硝效率可以看出,SCR 法脱硝效率基本能保证在 70% 以上。若在中、大型火电厂中实施 SCR 法脱硝,以 60% 的去除率计大约能去除 48 242 t 的氮氧化物。

天津市 19 家火电厂工程措施静态削减见表 3。

表 3 工程措施静态削减

序号	企业名称	装机容量 /万 kW	新增 NO _x 削减量/t
1	天津北疆发电厂	200	5 317.2
2	天津大港发电厂	131.4	6 016.9
3	天津大唐国际盘山发电厂	120	10 359.0
4	天津华能杨柳青热电厂	120	5 880.0
5	天津国华盘山发电厂	103	10 167.6
6	天津军粮城发电厂	80	4 194.2
7	天津陈塘热电有限公司	76	6 306.7
8	天津军电热电有限公司	70	—
9	天津东北郊发电厂	66	—
10	中国石油化工股份有限公司天津分公司热电部 *	40	1 317.1
11	中国国电集团公司天津第一热电厂	20	461.5
12	天津渤海化工集团有限责任公司天津碱厂	16	289.0
13	静海热电厂	6.2	32.8
14	天津大沽化工股份有限公司 *	5.1	168.0
15	天津市津源热电有限公司	5	17.4
16	天津渤天化工有限责任公司 *	3	307.6
17	天津滨海能源发展有限公司	1.8	111.5
18	天津国华能源发展有限公司	0.8	41.6
19	天津长芦海晶集团有限公司 *	0.6	82.6
合计		1079	51 071

注:东北郊电厂和军电热电有限公司已采用 SCR 法脱硝 70% 以上,暂未计算在削减范围内。
带*为企业自备电厂。

3.2 标准控制

现行《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2003)中氮氧化物排放标准第 3 时段燃煤锅炉($V_{daf} > 20\%$)为 450 mg/m^3 ,新修订的《火电厂大气污染排放标准》(征求意见稿)中某些重点地

区新建和改扩建火电厂的氮氧化物排放标准已经降至 200 mg/m^3 。在大力实行工程削减的基础上,新排放标准的实施有力保障了减排效果,更加督促企业自觉履行减排指标。新标准的实行将使氮氧化物排放总量减少 30% ~ 40%。

3.3 加强监管

在工程削减和结构削减的基础上,推进能源结构持续优化,严格控制新增量。新建项目必须按照先进的生产技术和最严格的环保要求进行控制,大幅度降低污染物排放强度。煤电及水泥行业新建项目要求配套建设烟气脱硝设施。

同时推进以水泥行业为主的其他行业氮氧化物排放控制。大力开展水泥行业新型干法窑降氮脱硝工作,根据水泥窑的现状和特性,推进烟气脱硝工程建设。

钢铁、工业锅炉也是氮氧化物的重要排放源,为拓展氮氧化物减排领域,推进氮氧化物持续减排,“十二五”期间应加快冶金行业、工业锅炉等其他行业氮氧化物控制技术的研发和产业化进程,推进烟气脱硝示范工程建设。

[参考文献]

[1] 苏永. 火力发电厂烟气脱硝技术研究[J]. 热电技术, 2009, 2:40-43.

[2] 王久文, 杨洋. 概述含氮氧化物废气的治理技术[J]. 内蒙古科技与经济, 2011, 5:81-83.

[3] 项昆. 3 种烟气脱硝工艺技术经济比较分析[J]. 热力发电, 2011, 40(6):1-3.

[4] 李敬, 王振国, 陈楠. 燃煤电厂脱硝技术研究[J]. 内蒙古科技与经济, 2011, 10:109-110.

[5] 祝社民, 李伟峰, 陈英文, 等. 烟气脱硝技术研究新进展[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(9):699-703.

[6] 邵明勇, 李飞, 田佳. 先进脱硝技术在大型燃煤发电机组工程中的优化应用[J]. 能源与环境, 2011, 2:78-79.

[7] 孙坚荣. 超临界燃煤机组烟气脱硝技术的应用比较[J]. 上海电力学院学报, 2009, 25(5):478-479.

[8] 卿山, 王华, 马林转. 循环流化床锅炉氮氧化物的生成与脱除[J]. 冶金能源, 2005, 5:60-62.

[9] 武文峰, 王丽红. 火电厂烟气脱硝技术[J]. 应用科学, 2004, 13:17-18.

[10] 蒋文举. 烟气脱硫脱硝技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007:388-408.