



第五章 脱硝技术

5.1 NO_x 的危害及目前排放情况

5.2 低 NO_x 燃烧技术

5.3 炉内喷射脱硝技术

5.4 烟气处理降低 NO_x 排放技术



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

- 1952年，洛杉矶上空笼罩在浅蓝色的烟雾之中，这是在强烈阳光照射下，污染物发生的化学反应，400多名老人因此丧失了生命。美国光化学烟雾对农业和林业的危害曾波及27个州。
- 之后，日本、英国、德国、澳大利亚先后出现过光化学污染，我国兰州、上海也发生过类似的光化学烟雾事件。

氮氧化物 (NO_x) 是造成光化学烟雾的罪魁祸首，它还会造成大气层中臭氧含量减少、引发硝酸雨，致使人们感染气喘病、肺水肿、鼻炎、头痛等疾病。

据测算，每燃烧一吨煤，就要产生5~30kg氮氧化物。煤炭高温燃烧成为我国排放氮氧化物的主要来源之一。



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

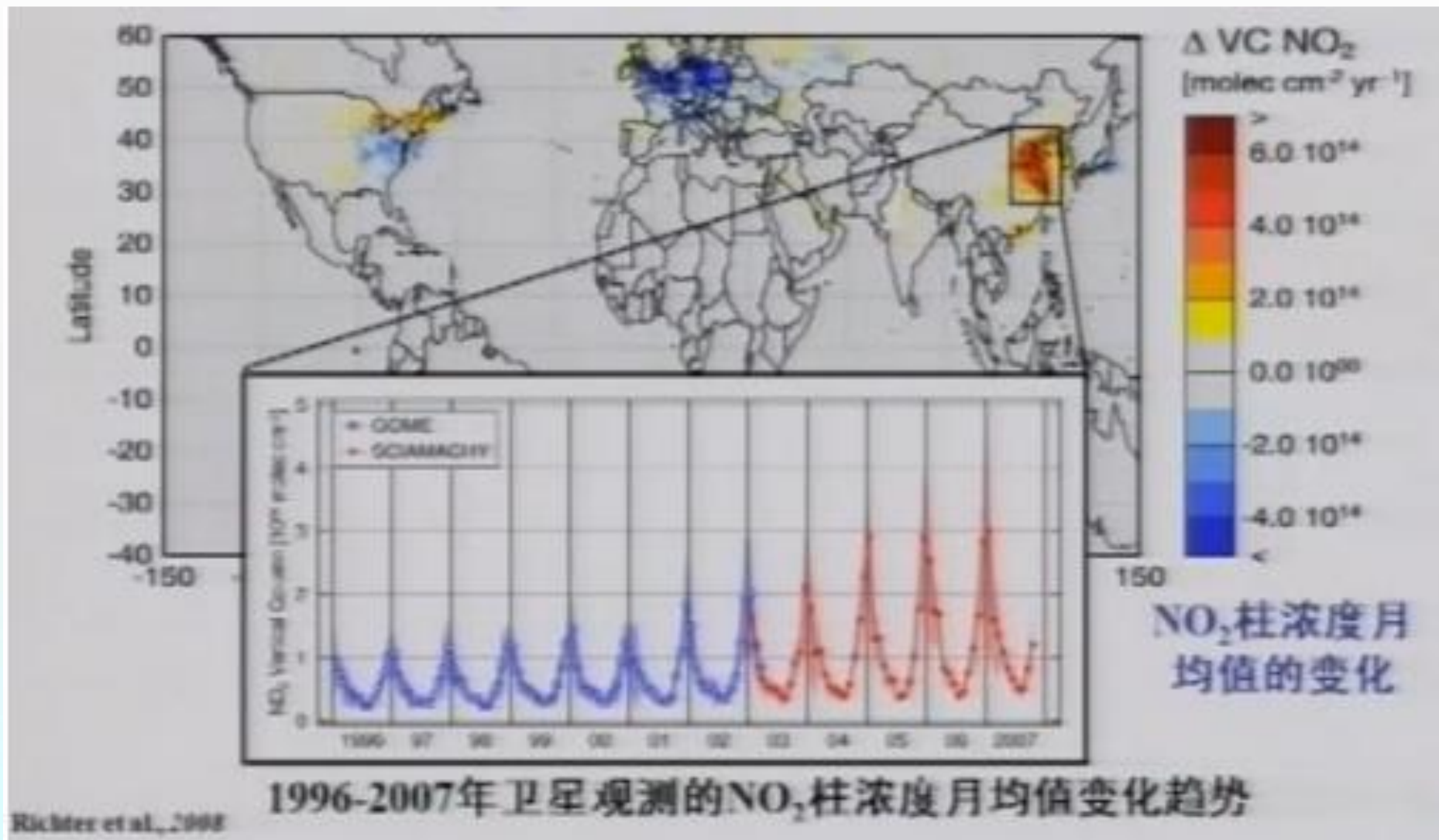
- 氮氧化物是化石燃料与空气在高温燃烧时产生的，包括一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)和氧化二氮(N_2O)，还有其他的 N_xO_y 。

➤ NO 、 NO_2

性质	NO	NO_2
外观	无色无臭气体	褐色、有刺鼻臭气
密度(g/L)	1.340	2.057
临界温度($^{\circ}\text{C}$)	-93	157.8
临界压力(MPa)	6.4	10
凝固点($^{\circ}\text{C}$)	-163.6	-11.2
沸点($^{\circ}\text{C}$)	-151.7	21.2
溶解度(20 $^{\circ}\text{C}$, ml/100ml 水)	4.7	易溶
氧化还原性	易氧化为 NO_2	较强氧化剂，弱还原剂
毒性	小	眼、呼吸道损伤



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况





5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

✓ 在氮氧化物中，NO占有90%以上，二氧化氮占5%~10%，
产生机理一般分为如下三种：

➤ 热力型NO

- 高温下 N_2 与 O_2 反应生成的NO

➤ 燃料型NO

- 燃料中的固定氮生成的NO

➤ 瞬时NO

- 低温火焰下由于含碳自由基的存在生成的NO



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

一 氮氧化物的产生机理

a. 热力型

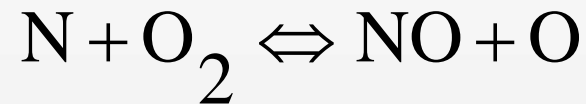
燃烧时，空气中氮在高温下氧化产生，它是空气中的氮气在高温下氧化而生成的。

当 $T < 1500^{\circ}\text{C}$ 时，NO的生成量很少，而当 $T > 1500^{\circ}\text{C}$ 时，T每增加 100°C ，反应速率增大6~7倍。热力型氮氧化合形成的主要影响因素是**温度和氧浓度**。

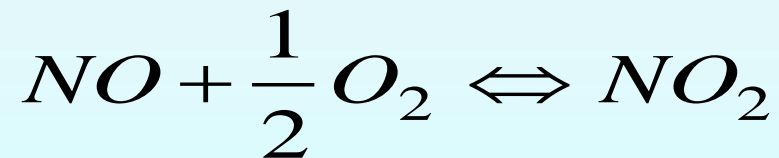
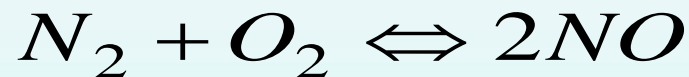


5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

热力型氮氧化物生成机理 (Zeldovich反应式)



在高温下总生成式为

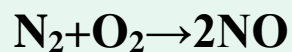




5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

热力型 NO_x 的生成浓度与温度的关系

O_2 和 N_2 生成 NO 的平衡常数



T/K

K_P

300

10^{-30}

1000

7.5×10^{-9}

1200

2.8×10^{-7}

1500

1.1×10^{-5}

2000

4.0×10^{-4}

2500

3.5×10^{-3}

$$K_P = \frac{(P_{\text{NO}})}{(P_{\text{O}_2})(P_{\text{N}_2})}$$



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

热力型 NO_x 的生成浓度与氧浓度的关系

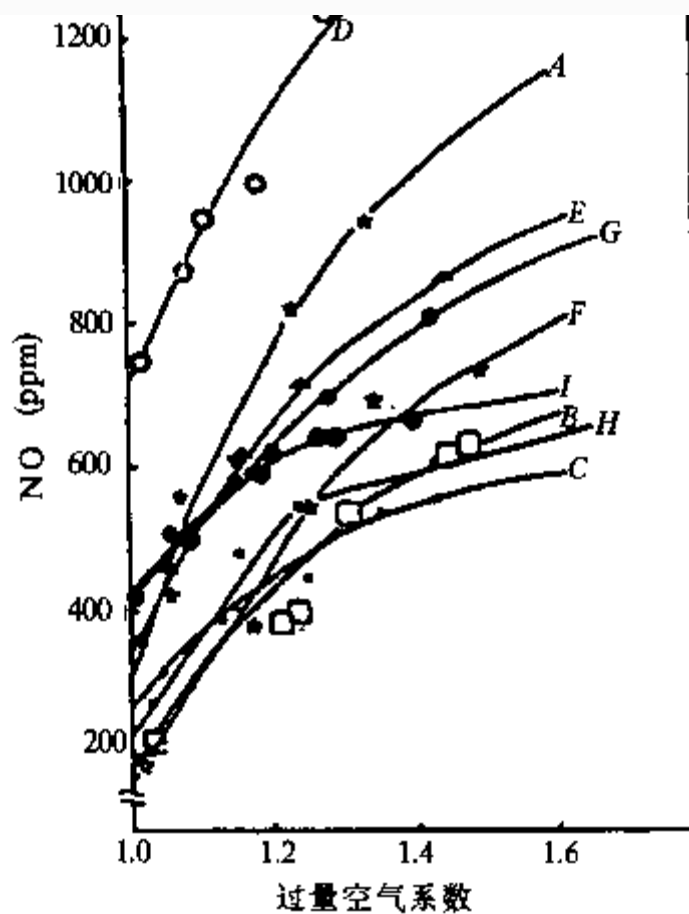
温度和 N₂/O₂ 初始浓度比对 NO 平衡浓度的影响

T/K	NO 平衡浓度/ 10^{-6}	
	N ₂ /O ₂ = 4	N ₂ /O ₂ = 40
1 200	210	80
1 500	1 300	500
1 800	4 400	1 650
2 000	8 000	2 950
2 200	13 100	4 800
2 400	19 800	7 000



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

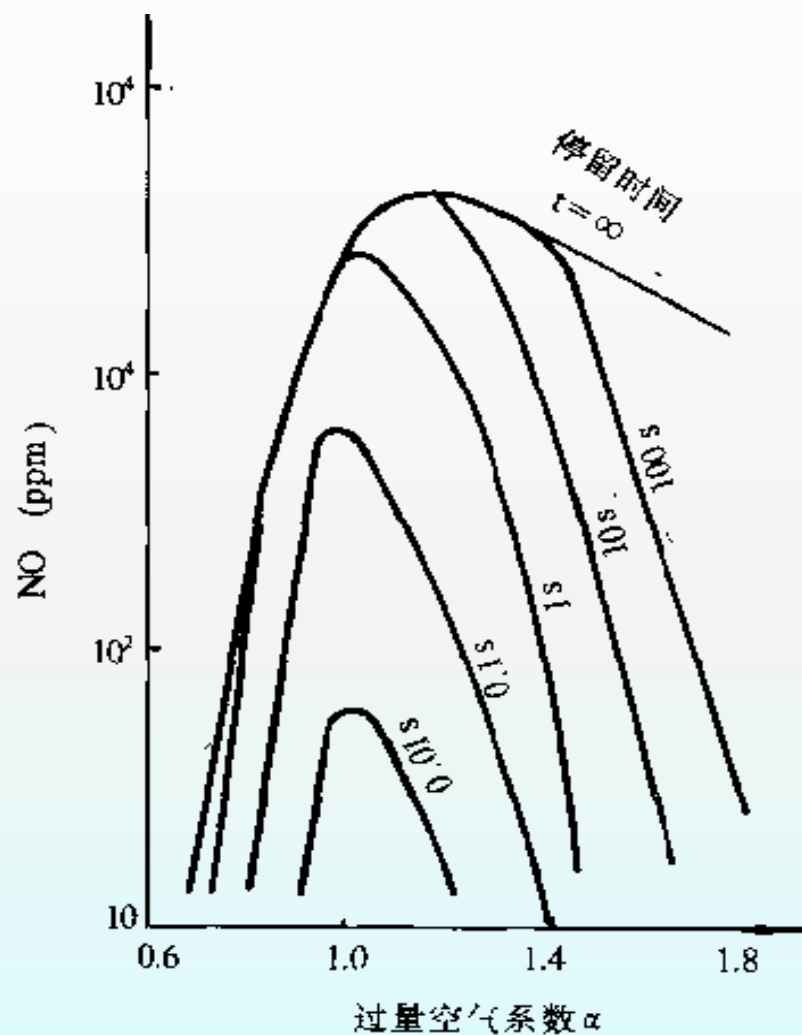
过量空气系数NO浓度的影响



过量空气系数对 NO_x 生成浓度的影响



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况



热力型 NO_x 的生成浓度与过量空气系数和烟气停留时间关系的计算值



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

b. 瞬时反应型(快速型)

快速型 NO_x 是1971年 Fenimore 通过实验发现的：碳氢化合物

燃料燃烧在燃料过浓时，在反应区附近会快速生成 NO_x 。

由于燃料挥发物中碳氢化合物高温分解生成的CH 自由基可以

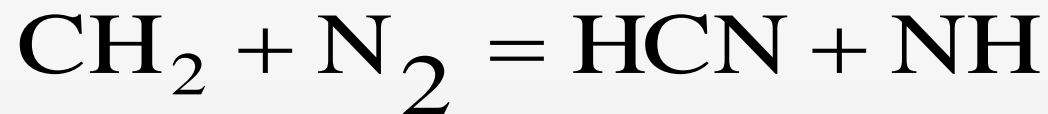
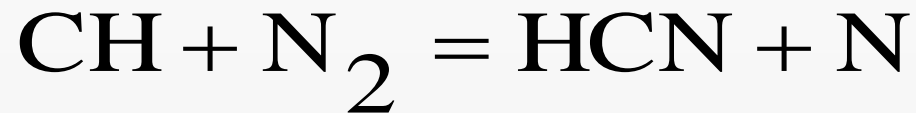
和空气中氮气反应生成HCN(氰化氢)和N，再进一步与氧气作用以

极快的速度生成，其形成时间只需要60ms。



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

快速型 NO_x 的简化反应



快速型 NO_x 对温度的依赖性低，过量空气系数对其影响比较大，快速型 NO_x 是碳氢类燃料在**富燃料条件**下快速反应生成，要求有较多的CH自由基，在挥发分的燃烧过程会产生快速型的 NO_x 。



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

c. 燃料型 NO_x

由于燃料中氮的热分解温度低于煤粉燃烧温度，在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 时就会生成燃料型 NO_x ，煤粉燃烧 NO_x 产物中占 $60 \sim 80\%$ 。

在生成燃料型 NO_x 过程中：

首先是含有氮的有机化合物热裂解产生 N 、 CN 、 HCN 和等中间产物基团，然后再氧化成 NO_x 。

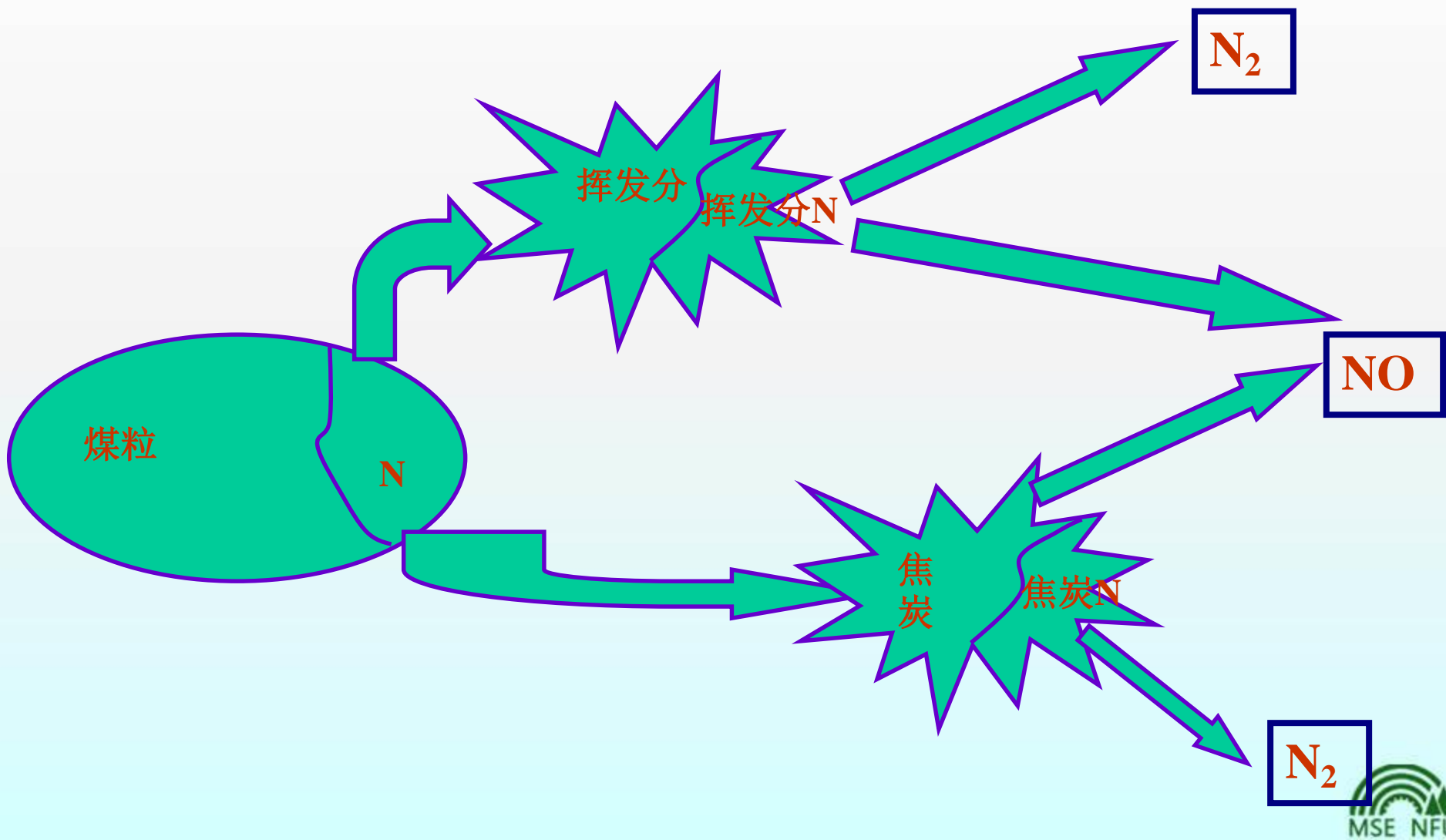
煤的燃烧过程由挥发分燃烧和焦炭燃烧两个阶段组成，燃料型也由气相氮的氧化（挥发分）和焦炭中剩余氮的氧化（焦炭）两部分组成。





5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

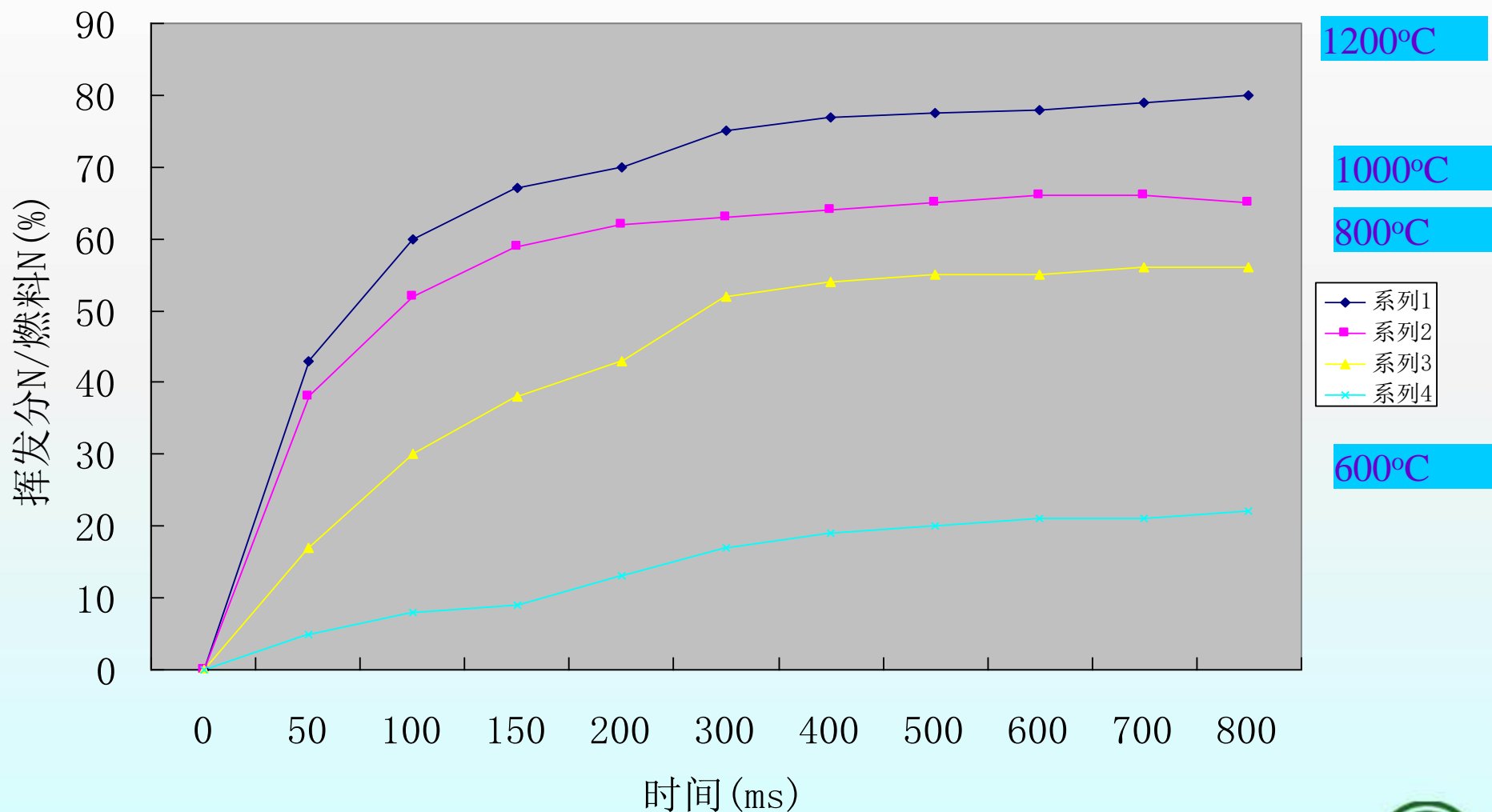
燃料中氮分解为挥发分N和焦炭N的示意图





5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

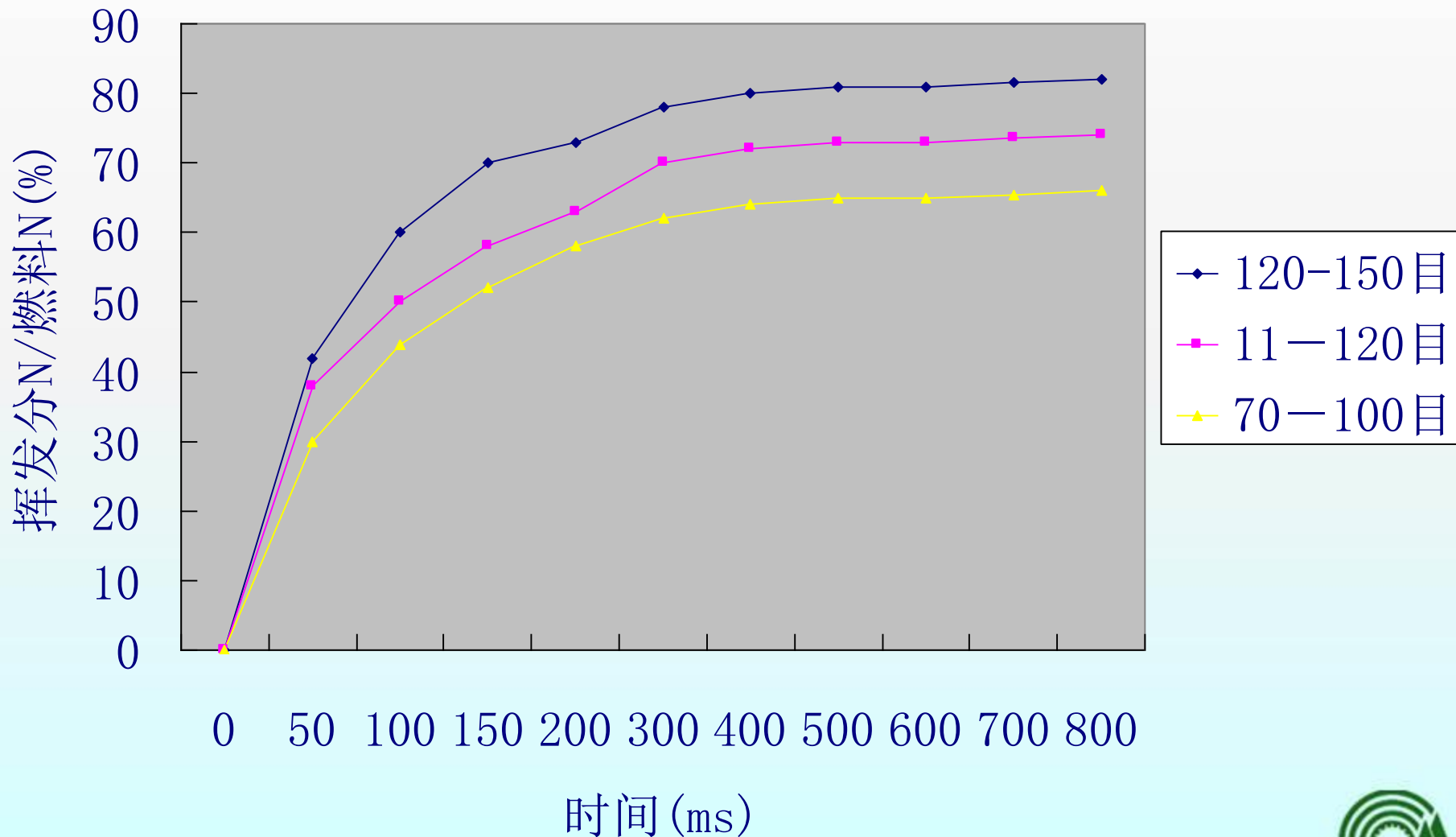
热解温度对燃料N转化为挥发分N 比例的影响





5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

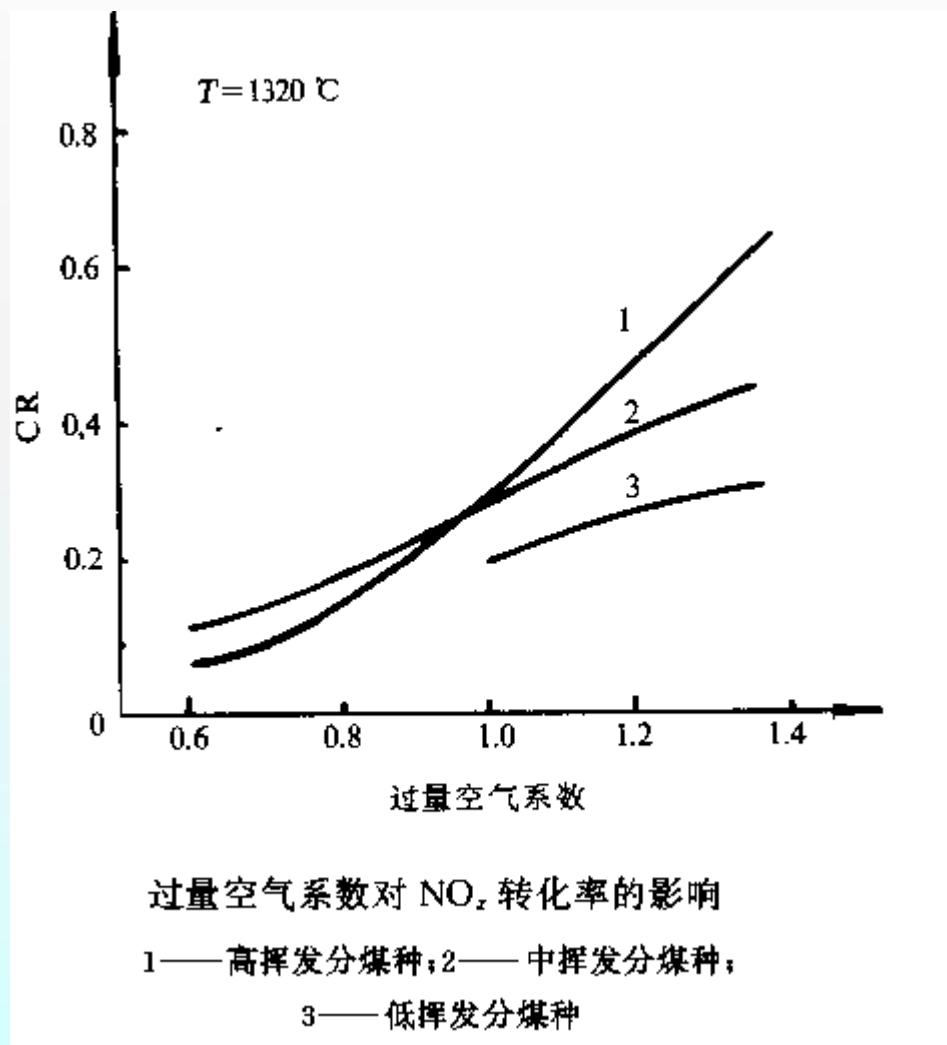
煤粉细粒对燃料N转化为挥发分N比例的影响





5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

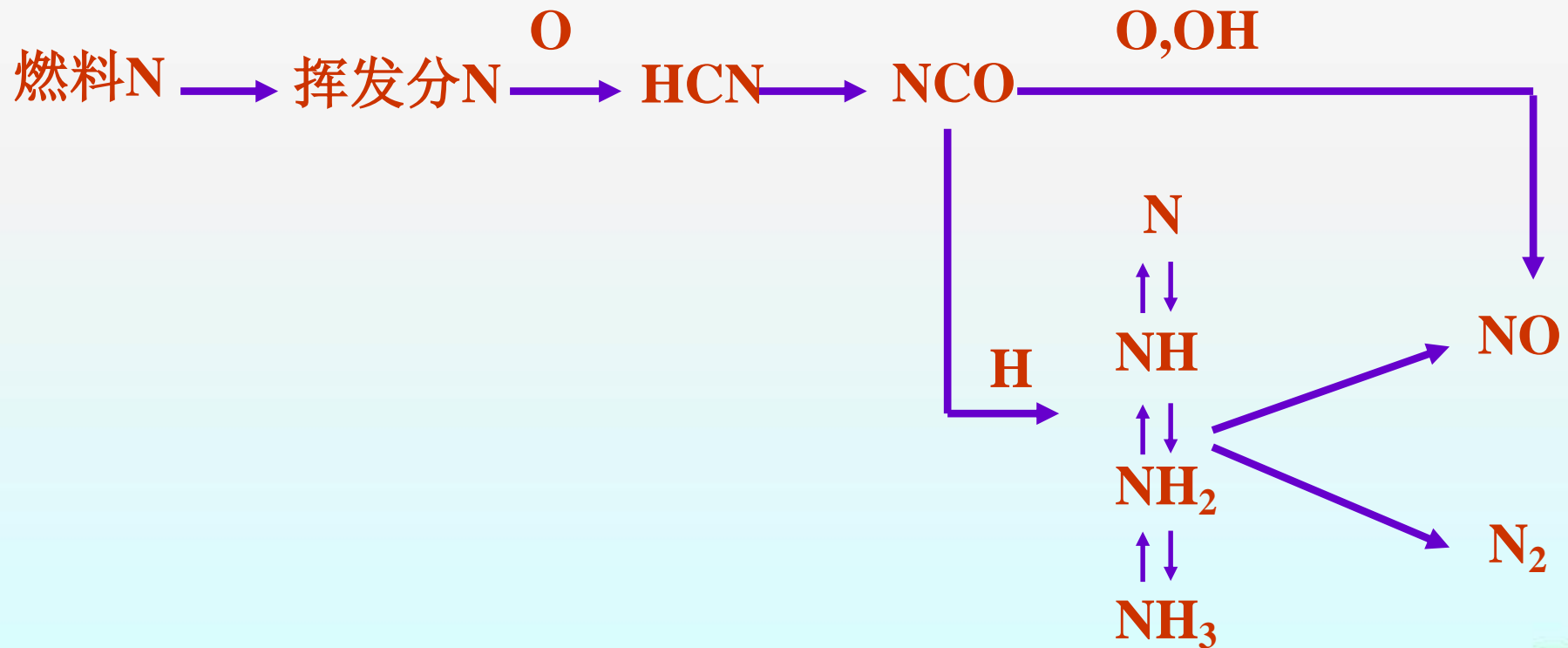
过量空气系数对燃料N转化为挥发分N比例的影响





5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

挥发分N中最主要的氮化合物是HCN和 NH_3 ，HCN氧化的主要反应途径为：





5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

燃料型NO_x的转化率CR

定义燃烧过程中最终生成的NO浓度和燃料中氮全部转化成NO时的浓度比为燃料型NO_x的转化率CR

$$CR = \text{【最终生成的NO浓度】} \div \text{【燃料全部转化成NO的浓度】}$$

试验研究表明，影响CR的主要因素是煤种以及炉内的燃烧条件。



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

NO_x 的生成和破坏规律十分复杂，而影响 NO_x 转化率的因素又很多，所以对燃料型 NO_x 的转化率进行理论计算非常困难；但目前已建立数百个与 NO_x 生成规律及其破坏有关的化学反应在内的数学模型。

日本丰桥大学在试验研究的基础上得出燃料型 NO_x 的转化率CR和燃料中含氮量N(干基)、挥发分含量V(干基)、过量空气系数 α 、燃烧时的最高温度 T_{\max} (°C)和燃烧时氧的浓度 R_{O_2} 的经验公式：

$$\begin{aligned} \text{CR} = & 4.07 \times 10^{-1} - 1.28 \times 10^{-1} N + 3.34 \times 10^{-4} V^2 (\alpha - 1) \\ & + 5.55 \times 10^{-4} T_{\max} + 3.50 \times 10^{-3} R_{\text{O}_2} \end{aligned}$$



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

- 燃煤产生 NO_x 的方式

- $<1600\text{K}$: 基本全来自“燃料” NO ;
- $\sim 1700\text{K}$: 75%来源于“燃料” NO ;
- $\sim 1873\text{K}$: “热力” NO 占(25~30)%。

燃料中的氮化合物分解产生 HCN , CN , NH_i , 键能比 N_2 小, 低温分解。



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

二、煤燃烧氮氧化物的控制机理

1、热力型NO_x的控制

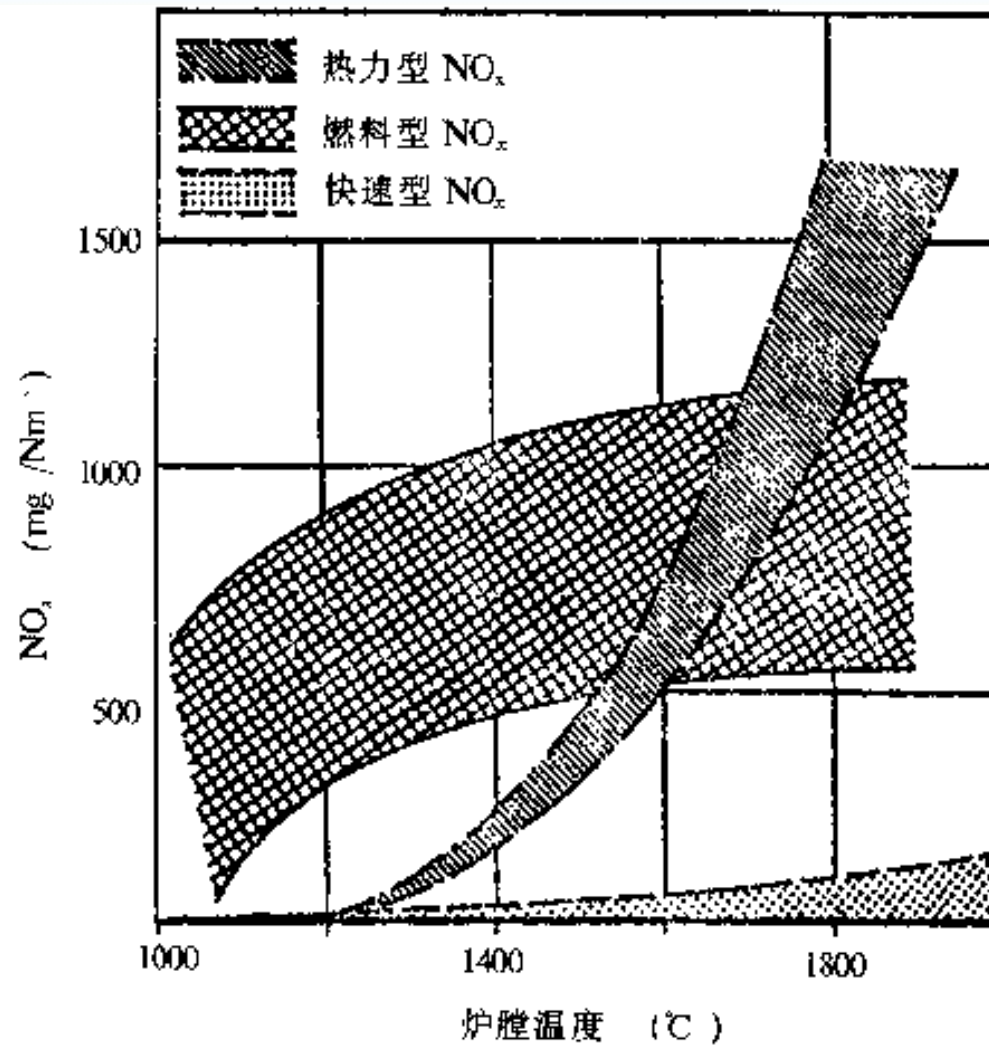
热力型主要来源是空气中氮在高温下氧化产生，控制热力型的主要思路包括：

- (1) 降低燃烧温度，避免其生成所需的高温环境；
- (2) 降低分子氧的浓度；
- (3) 降低分子氮的浓度；
- (4) 缩短在热力型生成区的停留时间。

工业上主要通过富氧或纯氧燃烧来降低氮浓度；通过火焰喷水或水蒸气来降低燃烧温度。通过烟气循环降低氧浓度。



5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况



煤粉燃烧中各种类型 NO_x 的生成量
和炉膛温度的关系

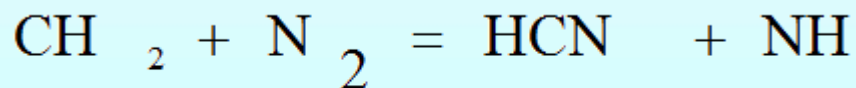
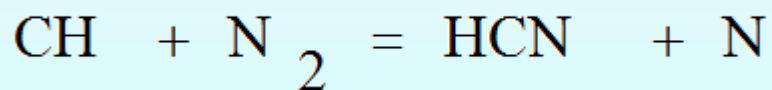


5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

2、快速型NO_x的控制

由于燃料挥发物中碳氢化合物高温分解生成的**CH自由基**可以和空气中**氮气**反应生成HCN和N，然后进一步生成NO_x：

- (1) **喷水或水蒸气**，CH自由基和OH的反应可以抑制它与氮气的反应；
- (2) **纯氧燃烧**，没有氮分子；
- (3) **预混燃烧**，在燃烧前将燃料和氧化剂已经预先混合好。





5.1 氮氧化合物的危害性及排放情况

3、燃料型NO_x的控制

- (1) 改变燃烧条件：低过量空气燃烧、空气分级燃烧、燃料分级燃烧，烟气再循环；
- (2) 炉内喷射脱硝，喷入水蒸气，喷氨或尿素，喷二次燃料；
- (3) 烟气脱硝，烟气催化脱硝，湿法烟气脱硝，电子束照射脱硝。



5.2 低 NO_x 燃烧技术

凡通过改变燃烧条件来控制燃烧关键参数，以抑制生成或破坏已生成的达到减少排放的技术称为低 NO_x 燃烧技术。

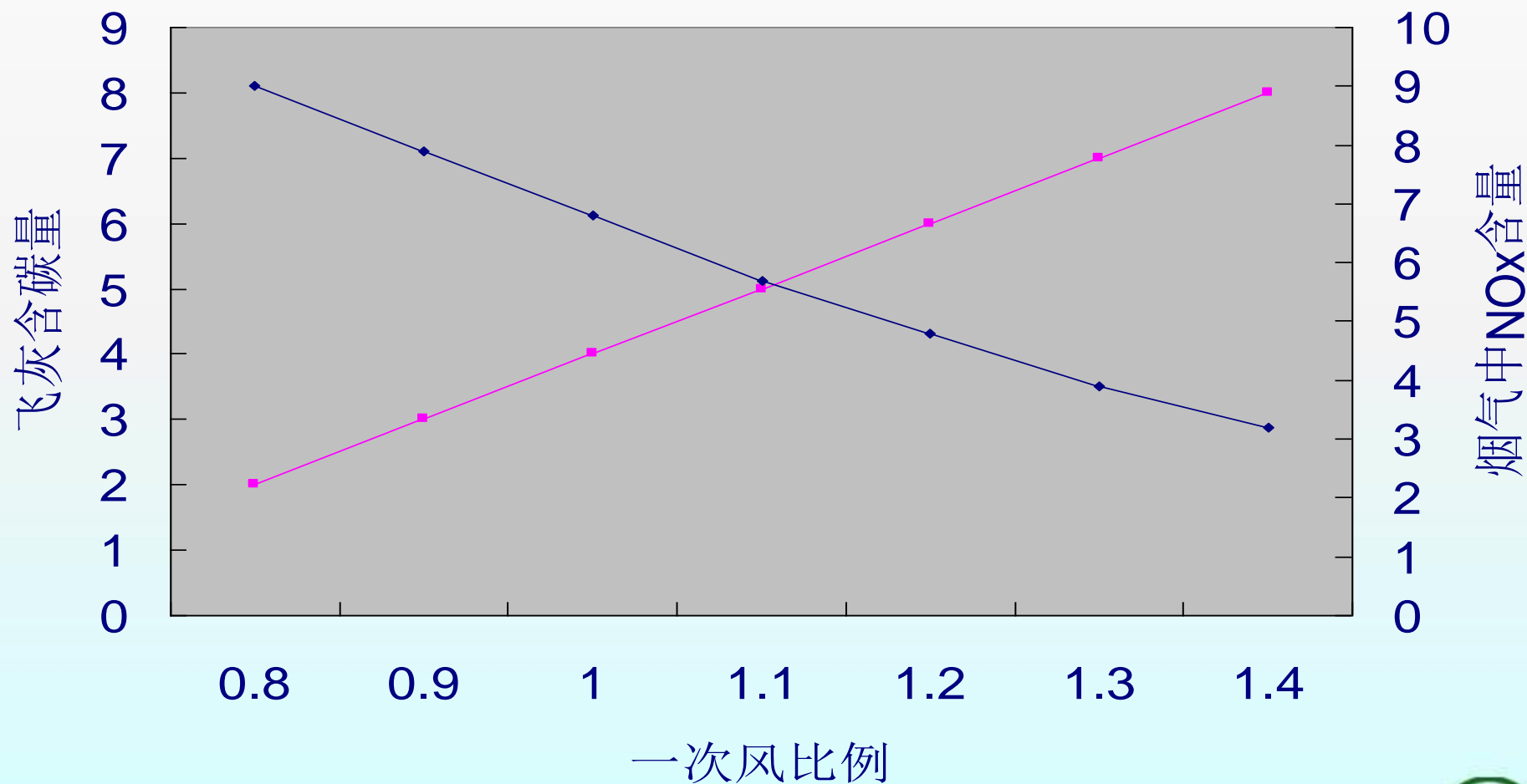
一、低过量空气燃烧

使燃烧过程在尽可能接近理论空气量的条件下进行。但如果氧含量（浓度） $<3\%$ 时，会使 CO 浓度剧增，使热效率降低。此外，低氧浓度会使炉膛内的某些地区成为还原性气氛，从而降低灰熔点引起炉壁结渣与腐蚀。



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

一次风比例和烟气中飞灰含碳量与 NO_x 含量的关系





5.2 低氮氧化合物燃烧技术

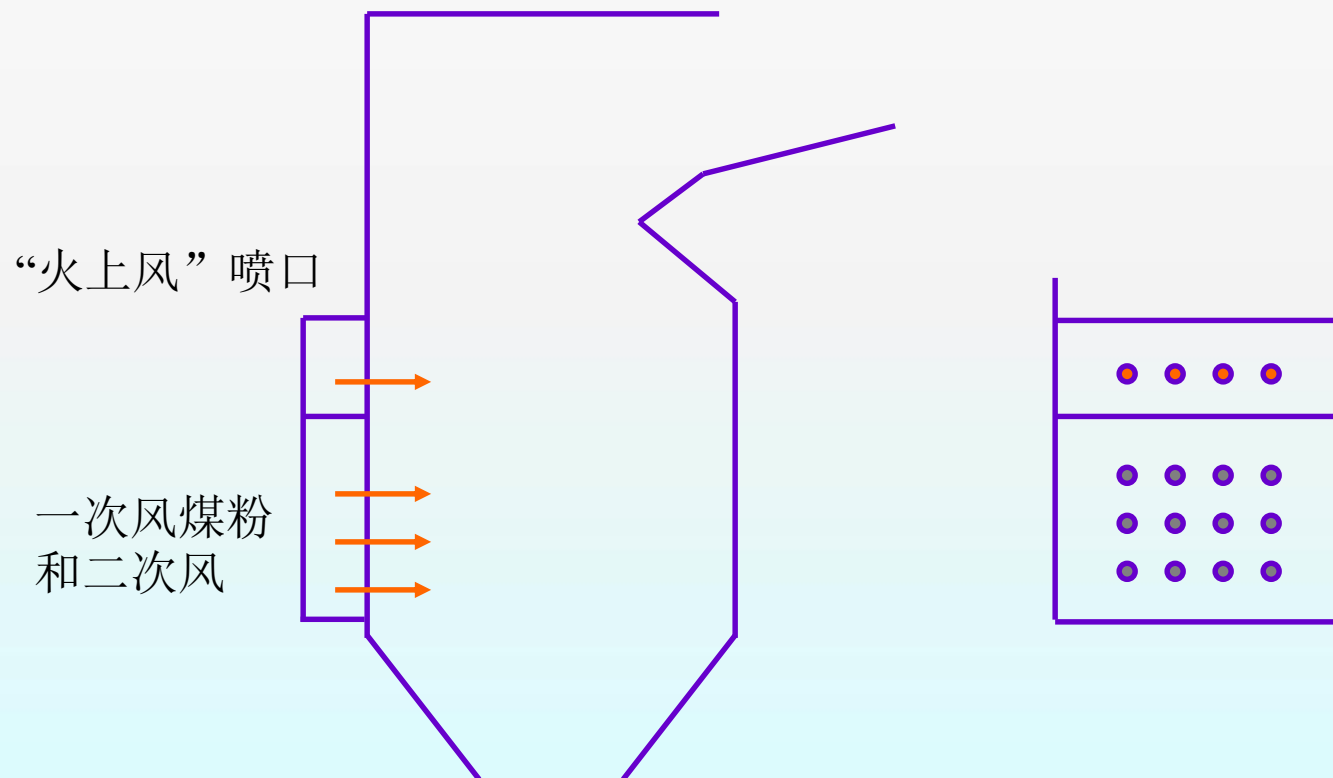
二、空气分级燃烧

将燃料的燃烧过程分阶段完成。第一阶段减少供气量到70%~75%；第二阶段将完全燃烧所需的其余空气通过布置在主燃烧器上方的专门空气喷口OFA（Over Fire Air）“火上风”喷入炉膛。为了保证既能减少排放，又能保证锅炉燃烧的经济、可靠性，必须正确组织空气分级燃烧过程。



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

煤粉炉燃烧器前墙布置时“火上风”(OFA)喷口在炉膛布置示意图





5.2 低氮氧化物燃烧技术

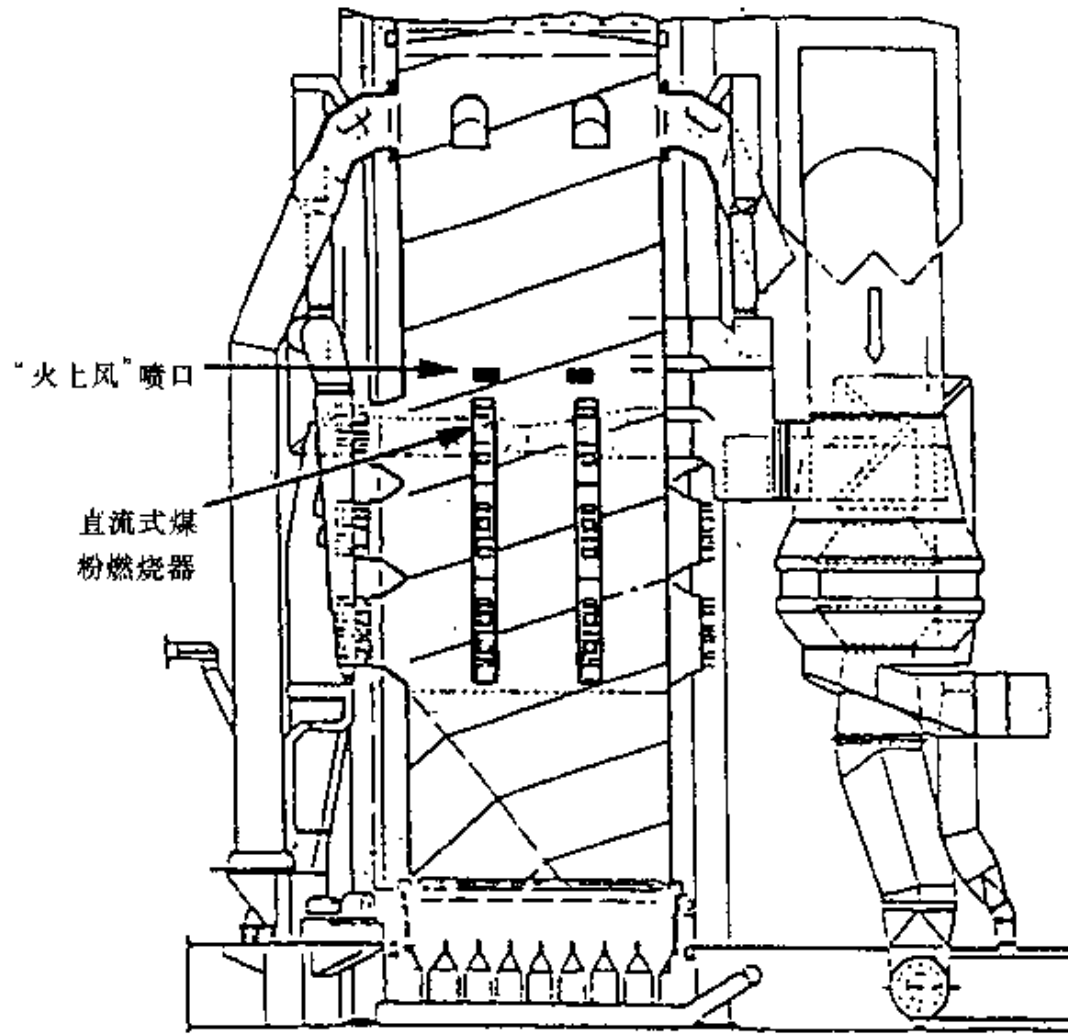
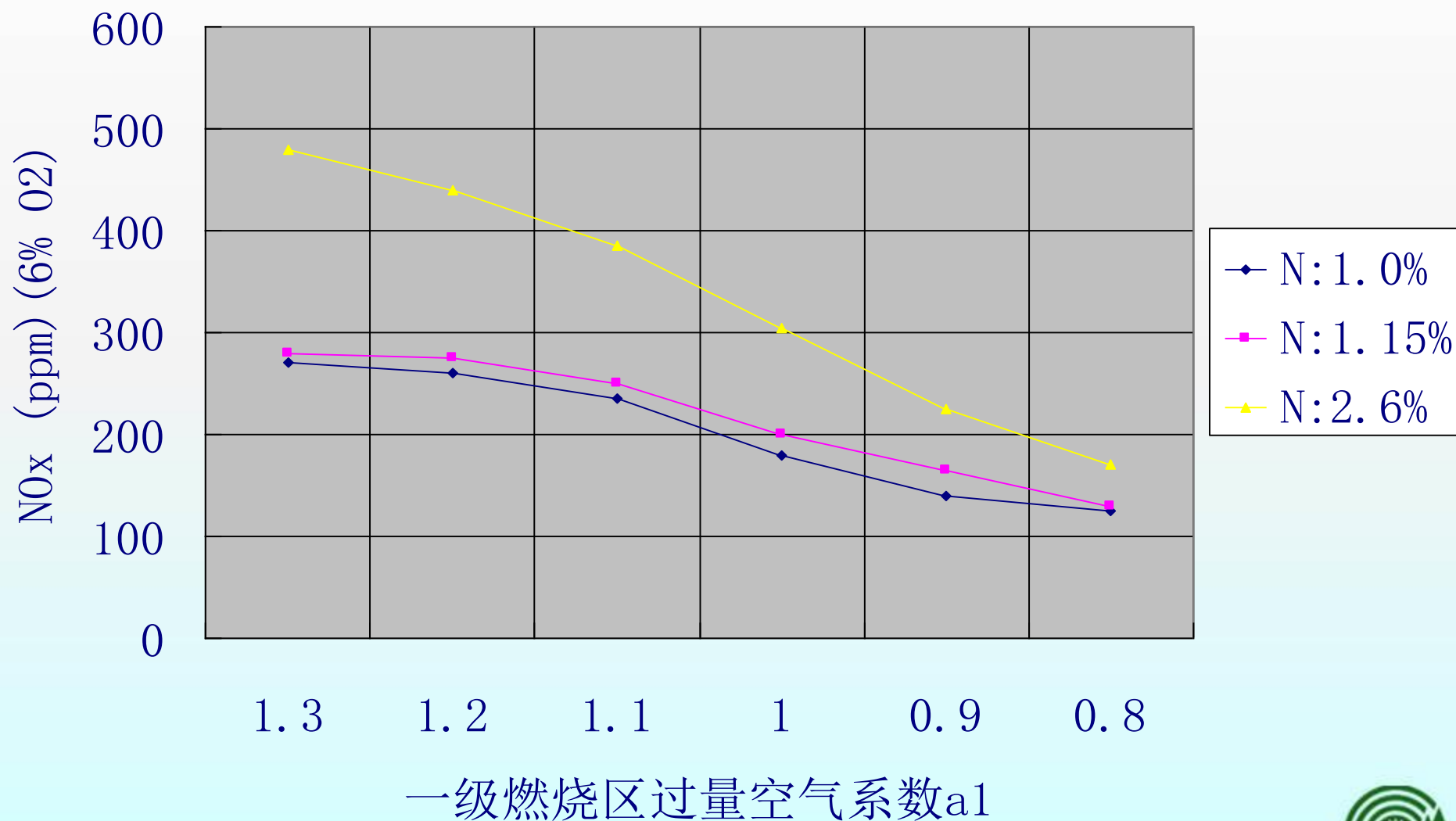


图 5-44 一台 600MW 燃烧褐煤、带有直流煤粉燃烧器切向燃烧的煤粉炉，其“火上风”喷口的位置



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

一级燃烧区内过量空气系数、燃料中氮含量与 NO_x 生成量的关系





5.2 低氮氧化合物燃烧技术

在第一级燃烧区内的过量空气系数一般**不宜低于0.7**。对于具体的燃烧设备和煤种，最佳的过量空气系数要由试验确定。

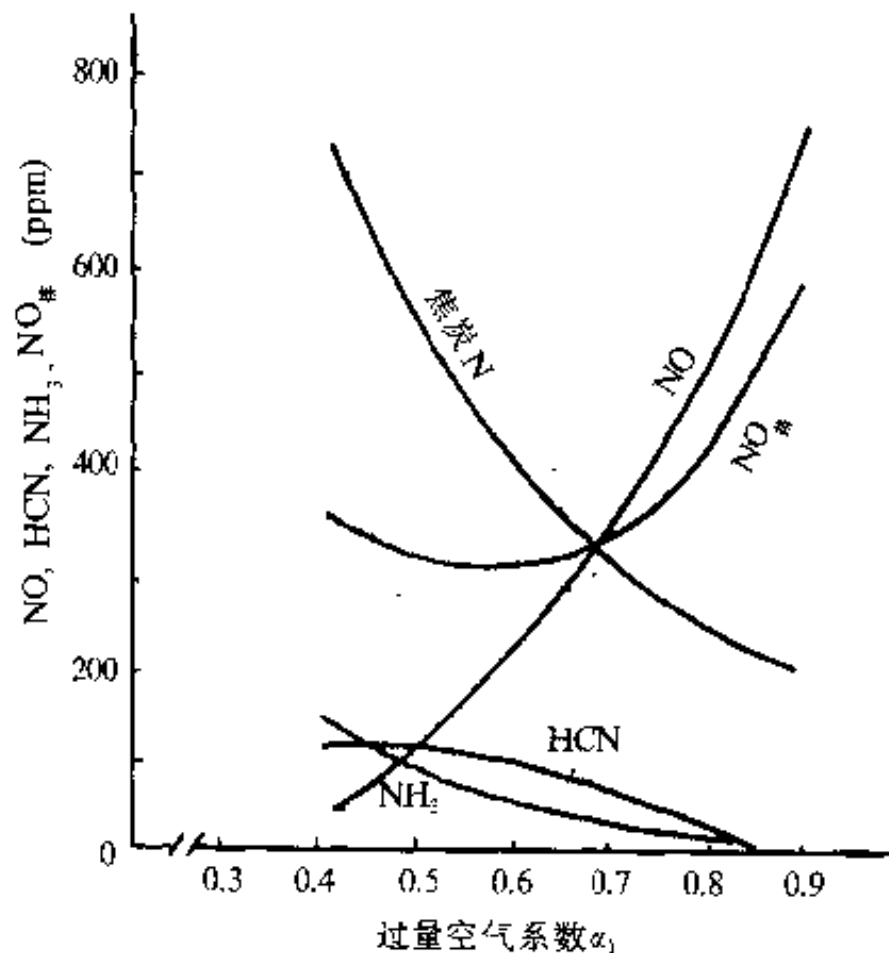
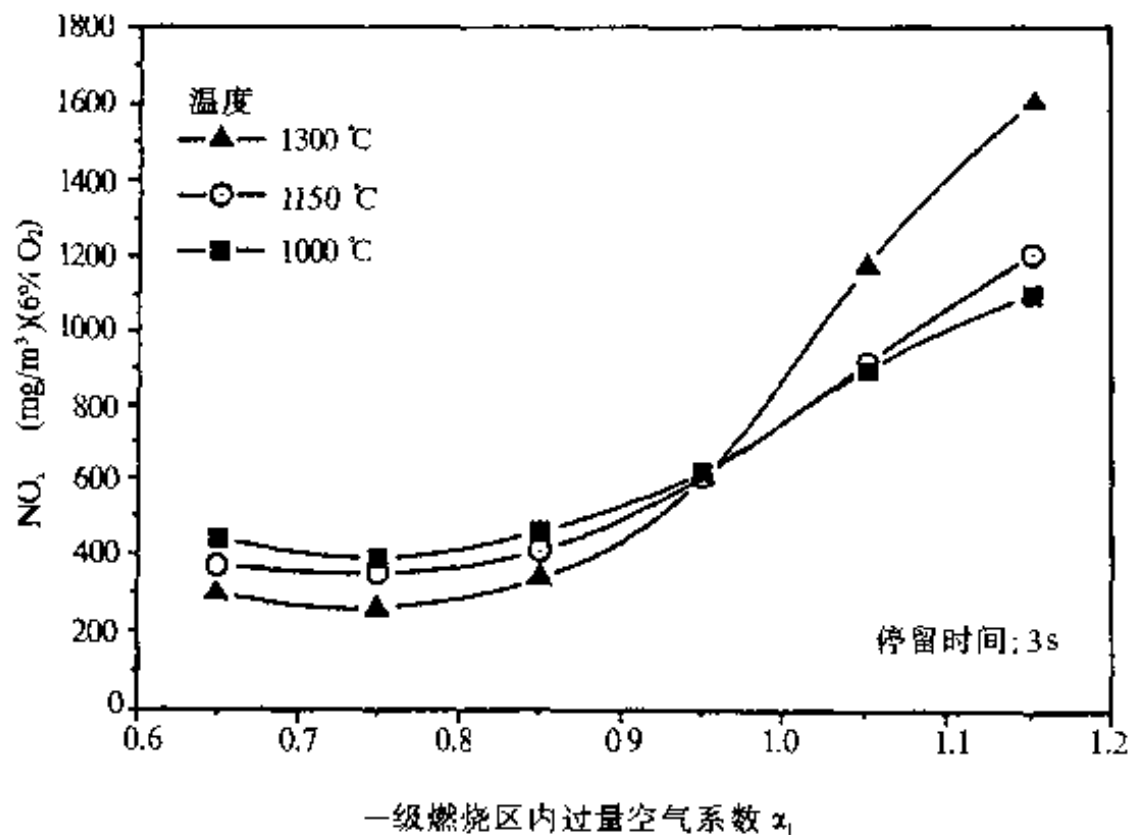


图 5-46 空气分级燃烧时第一级燃烧区内各种气体的浓度与过量空气系数的关系



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

一级燃烧区内温度与 NO_x 生成量的关系

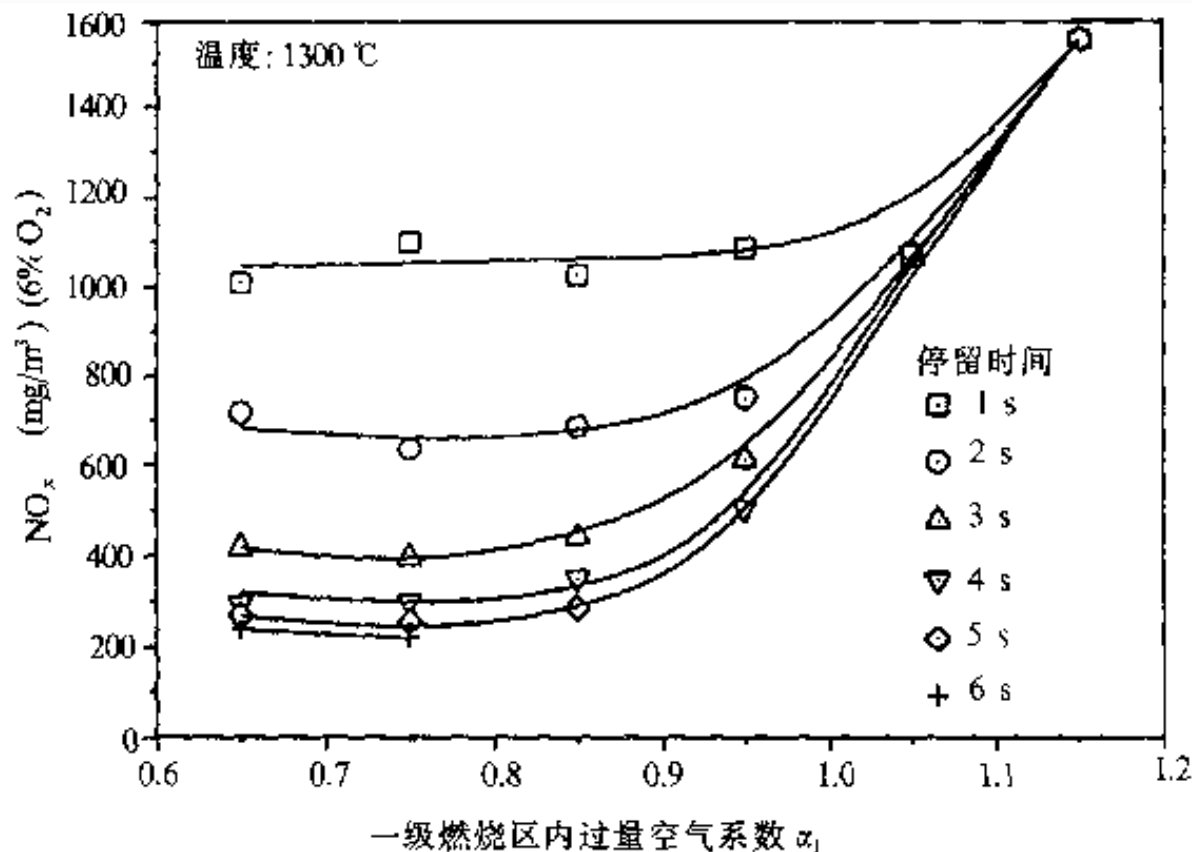


在燃烧烟煤时 ($V=32.4\%$, $N=1.4\%$, $\text{FC}/V=1.78$) 一级燃烧区内
温度、过量空气系数和 NO_x 排放浓度的关系



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

一级燃烧区内停留时间与 NO_x 生成量的关系



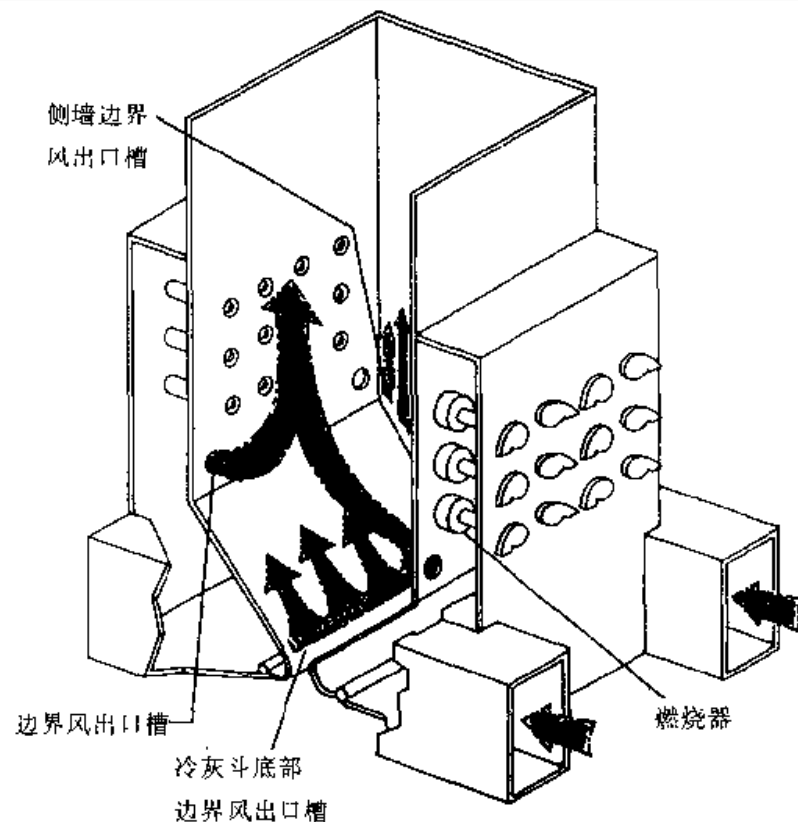
燃烧低挥发分烟煤 ($V=23.8\%$, $N=1.8\%$, $\text{FC}/V=2.57$) 时一级反应区内停留时间、过量空气系数和 NO_x 排放值的关系



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

防结渣和腐蚀

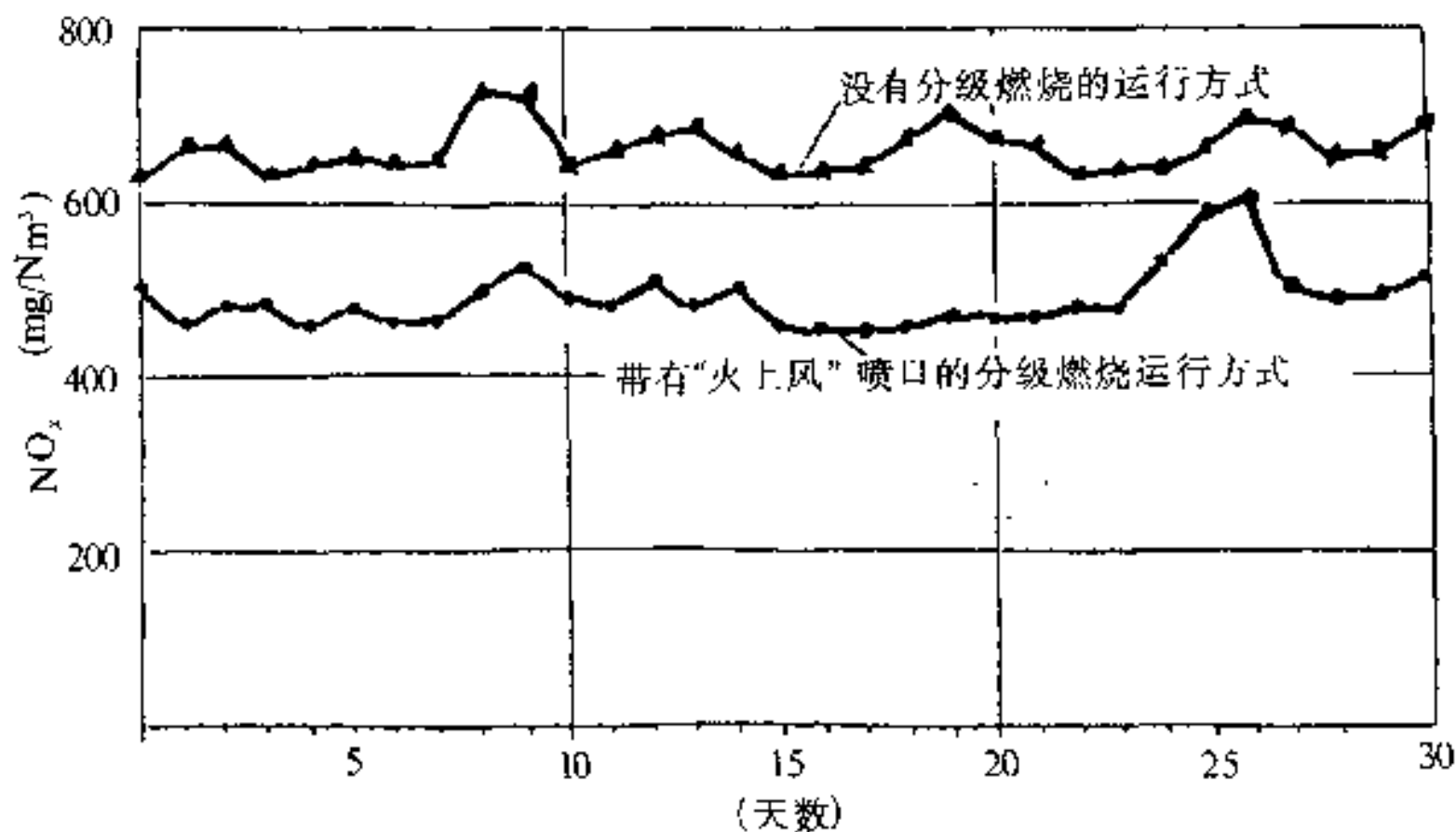
在煤粉炉底冷灰斗和侧墙上布置许多空气槽口，以很低的流速通过这些槽口向炉内送入一层称为“**边界风**”的空气流，“边界风”的总流量约占燃烧所需总空气量的5%，“边界风”进入炉内后沿着炉墙四壁上升，使水冷壁表面保持氧化性气氛。



边界风系统示意图



5.2 低氮氧化合物燃烧技术



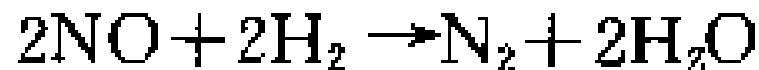
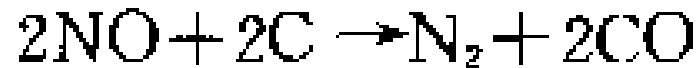
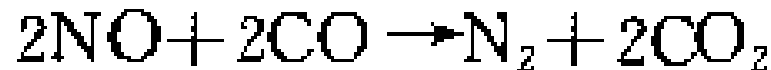
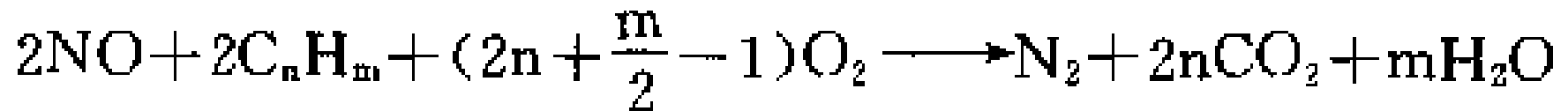
两台 600MW 燃烧褐煤的煤粉炉, 在采用带有“火上风”喷口的空气分级燃烧和没有“火上风”喷口、不进行分级燃烧时, 30 天内日平均 NO_x 排放值比较



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

三 燃料分级燃烧

已生成的NO在遇到烃根和其它未完全燃烧产物时，会发生NO的还原反应。总反应式为：





5.2 低氮氧化合物燃烧技术

利用这一原理，将80%~85%燃料送入一级燃烧区，在 >1 条件下燃烧

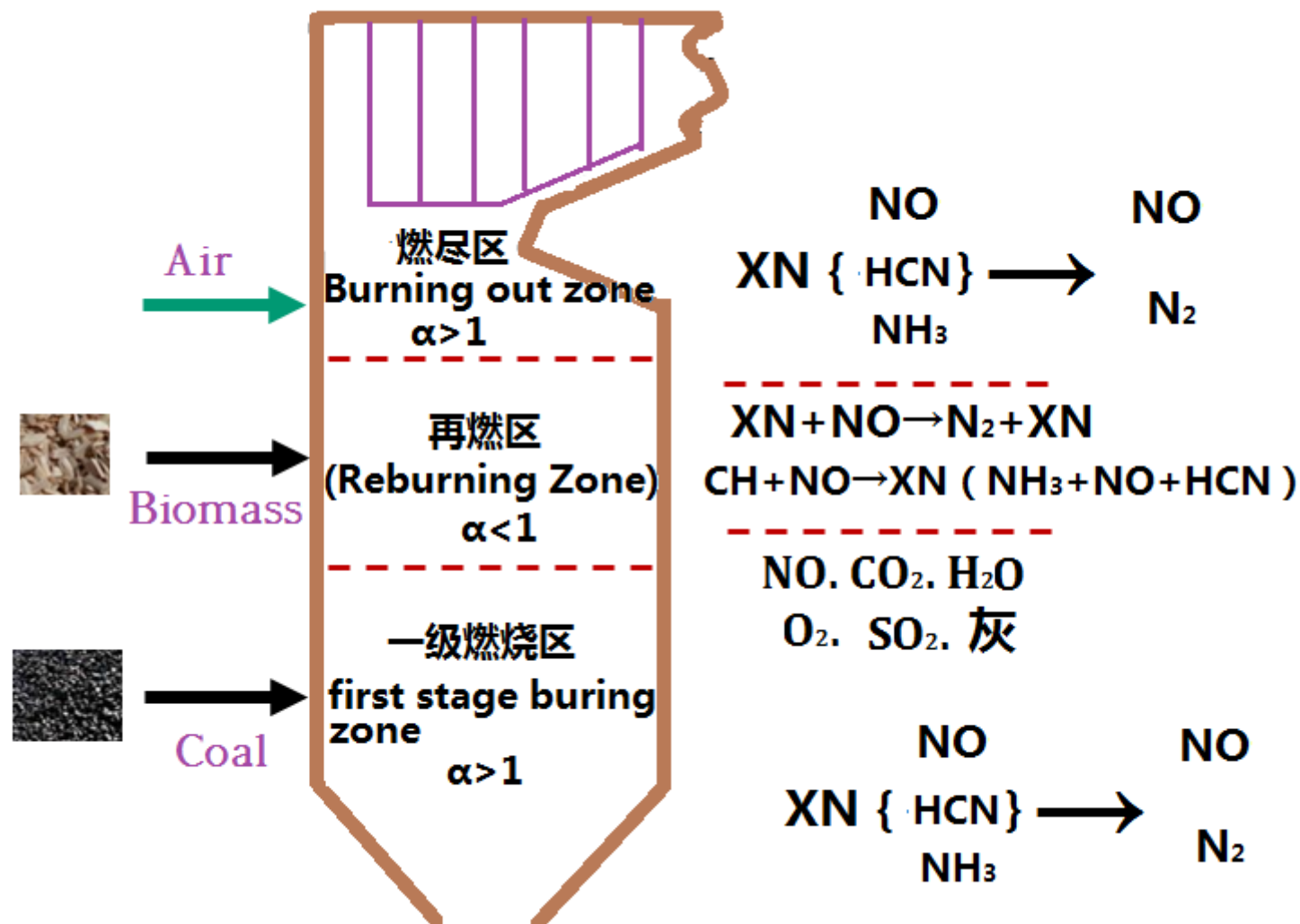
NO_x ，送入一级区的燃料称为一级燃料；其余15%~20%则在主燃烧器上部

入二级燃烧区，在 <1 条件下形成还原性气氛，使NO还原。

二级燃烧区又称再燃区：同时还抑制了新的 NO_x 的生成，可使 NO_x 的排放浓度进一步降低。一般情况下，采用燃料分级的方法均可以使 NO_x 的排放浓度降低50%以上。在再燃区的上面还需布置“火上风”喷口以形成第三级燃烧区(燃尽区)，以保证在再燃区中生成的未完全燃烧产物的燃尽。



5.2 低氮氧化合物燃烧技术





5.2 低氮氧化合物燃烧技术

再燃区过量空气系数对NO排放的影响

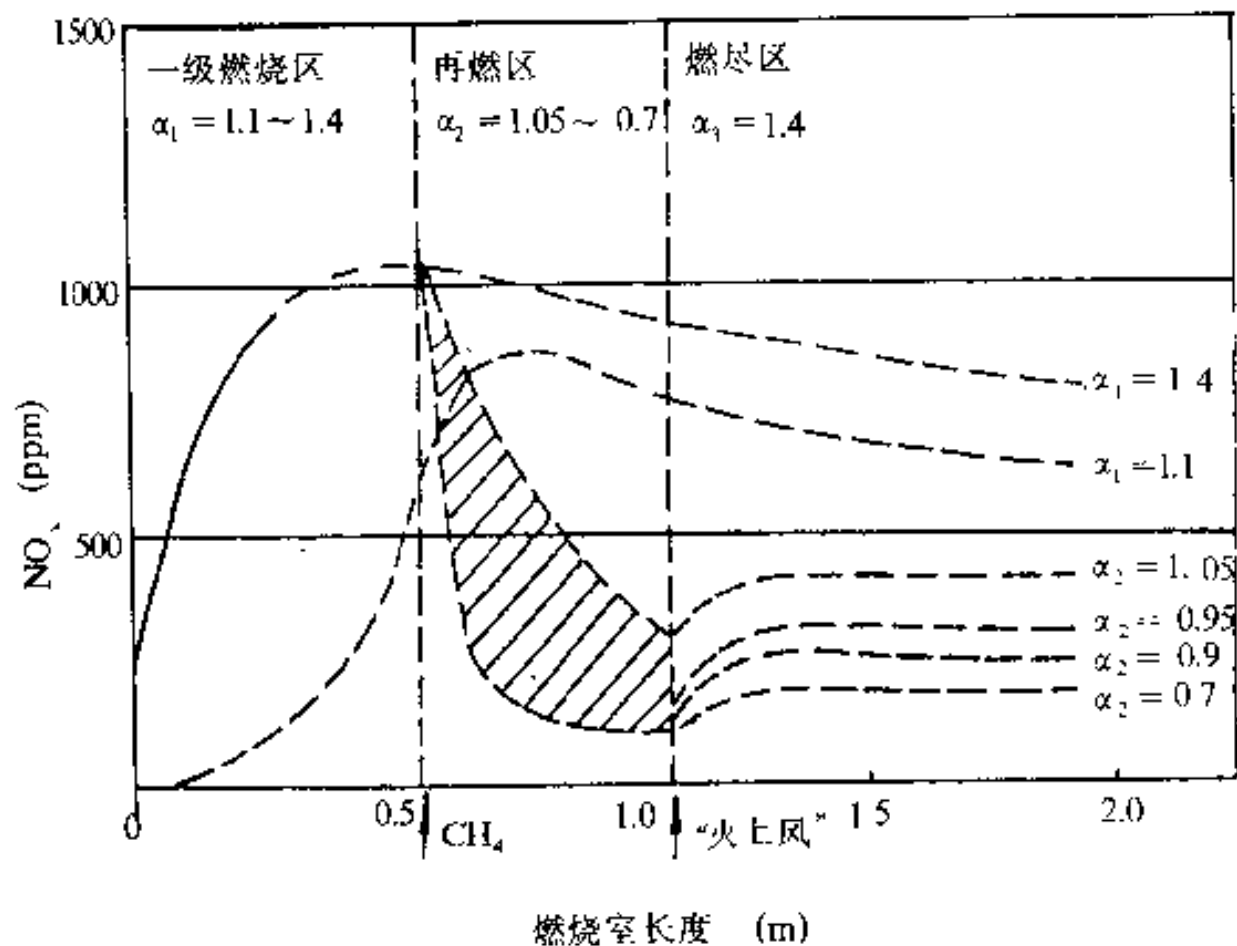
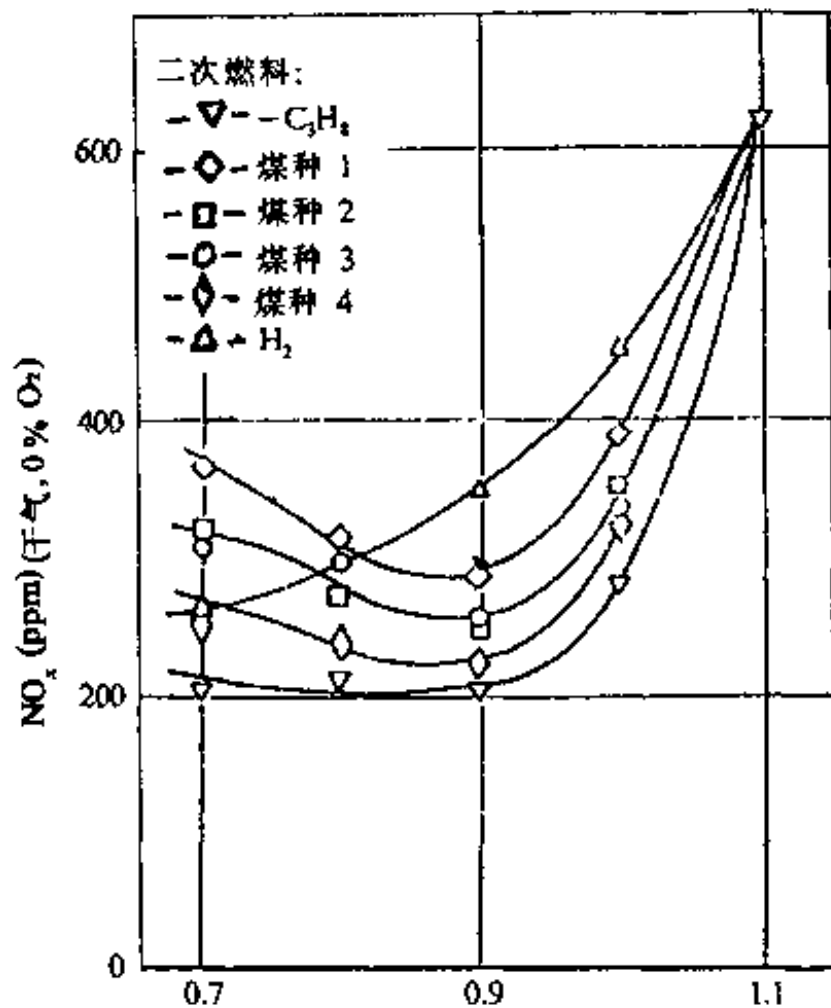


图 5-56 在采用燃料分级燃烧的试验炉内 NO_x 浓度沿燃烧室长度的分布



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

再燃区燃料对NO排放的影响





5.2 低氮氧化合物燃烧技术

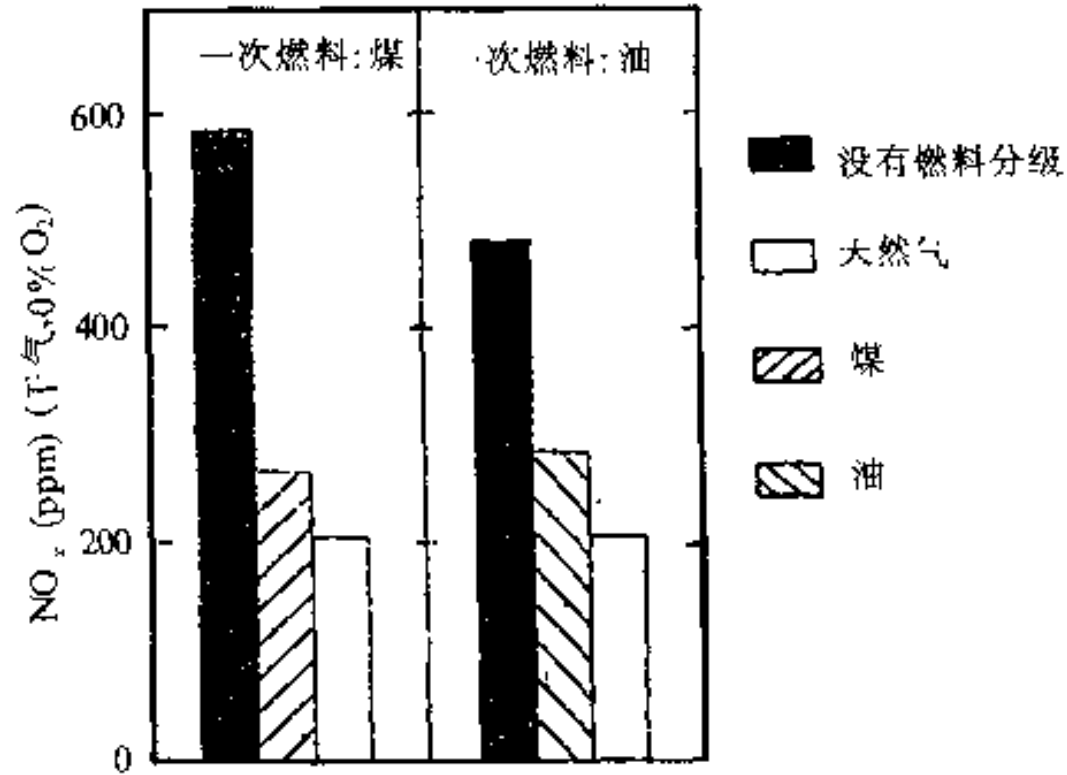
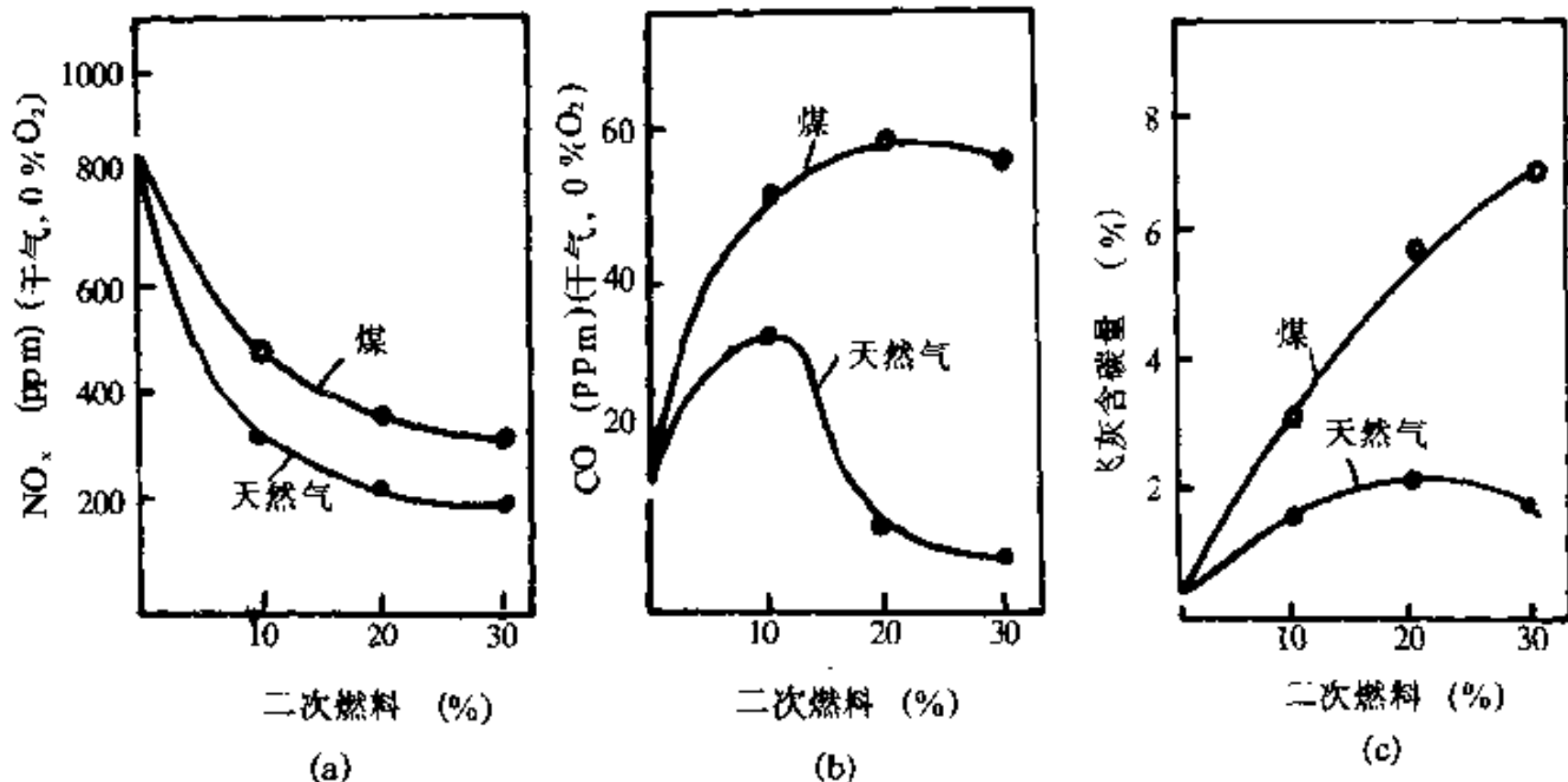


图 5-58 天然气、油和煤作为二次燃料时它们降低 NO_x 浓度效果的比较



5.2 低氮氧化合物燃烧技术



二次燃料比例对再燃区内 NO_x 浓度、CO 浓度及飞灰含碳量的影响

(a) —— NO_x , (b) —— CO, (c) —— 飞灰含碳量

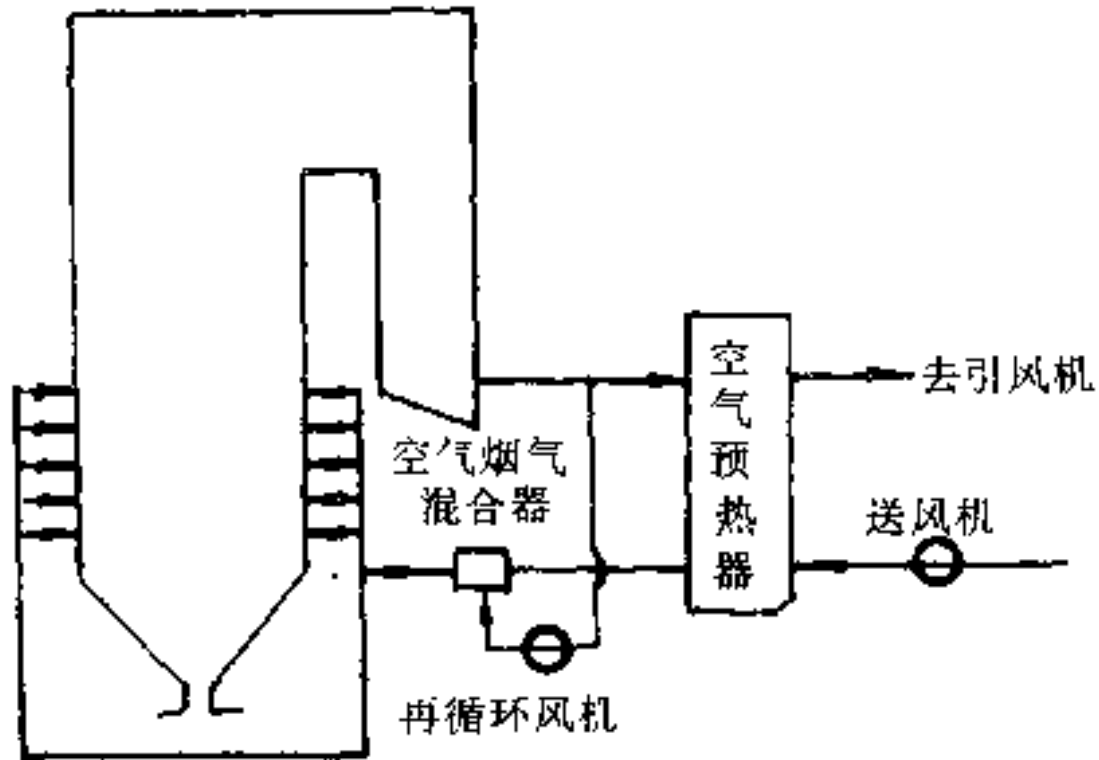


四、烟气再循环技术

除了空气和燃料分级燃烧法降低 NO_x 的排放值之外，目前使用较多的还有烟气再循环法。它是在锅炉的空气预热器前抽取一部分低温烟气或直接送入炉内，或与一次风或二次风混合后送入炉内，这样不但可降低燃烧温度，而且也降低了氧气浓度，因而可以降低 NO_x 的排放浓度。



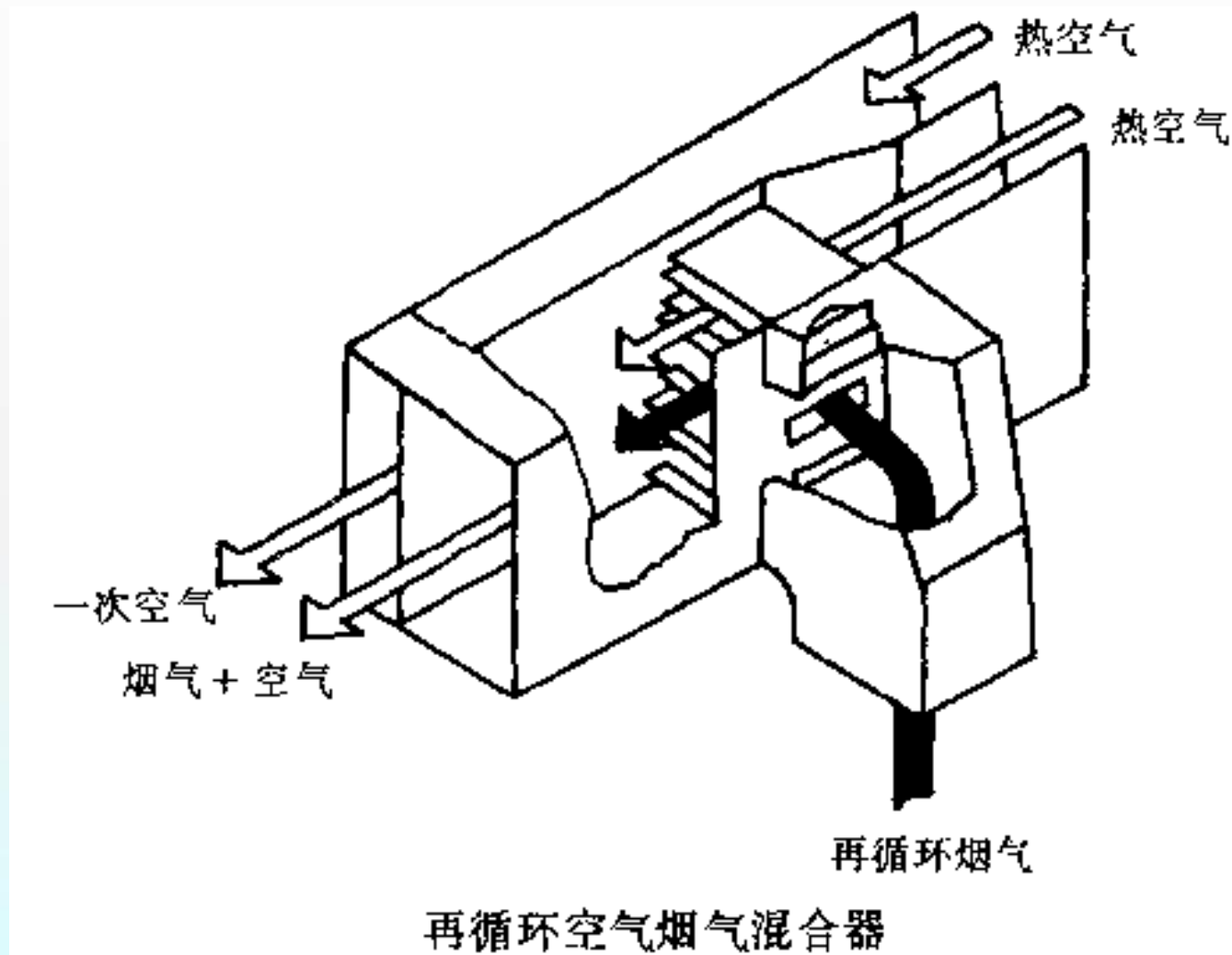
5.2 低氮氧化合物燃烧技术



锅炉烟气再循环系统示意图

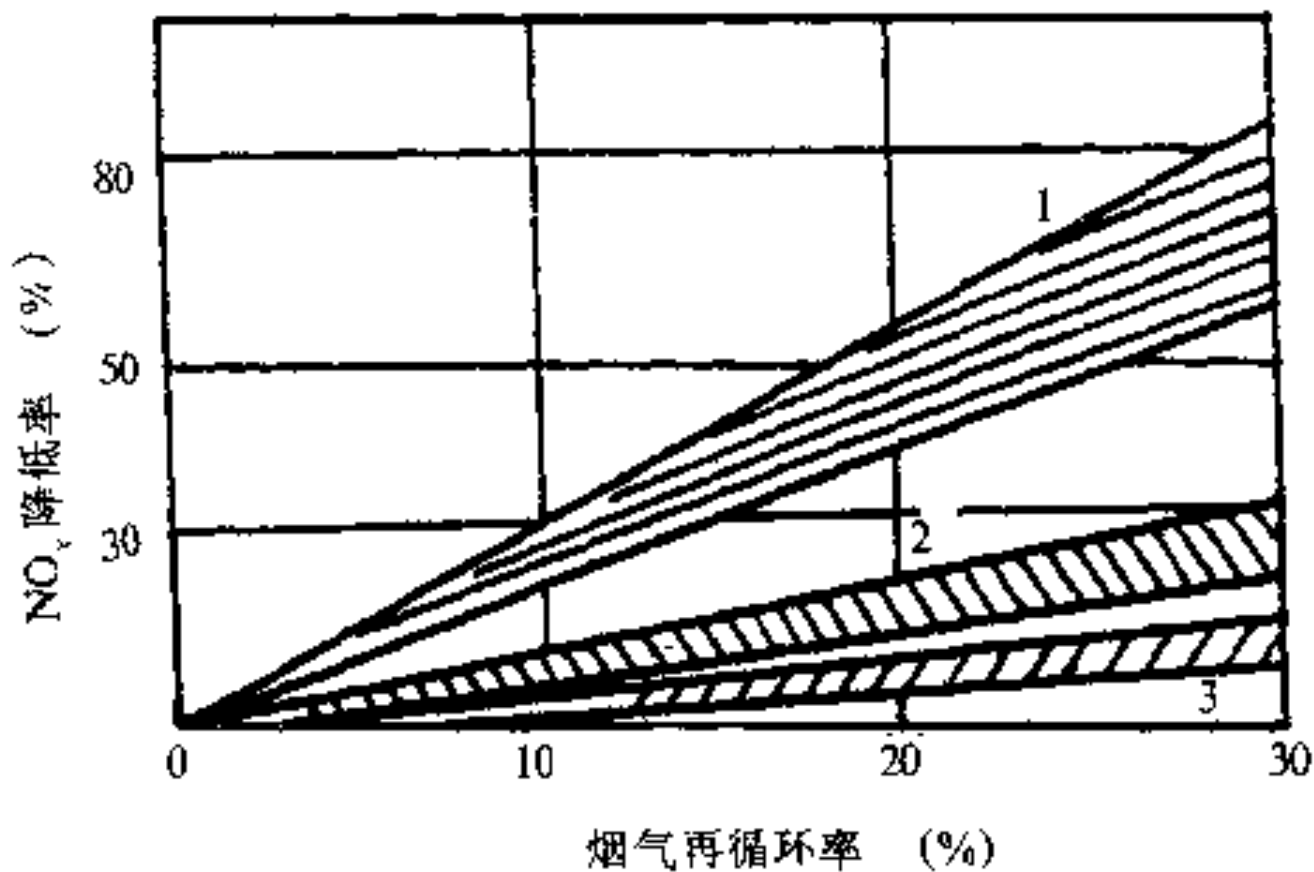


5.2 低氮氧化物燃烧技术





5.2 低氮氧化合物燃烧技术



烟气再循环率与 NO_x 降低率的关系

- 1——燃料为煤气或轻油；2——重油锅炉和液态排渣煤粉炉；
3——固态排渣煤粉炉



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

• 烟气再循环

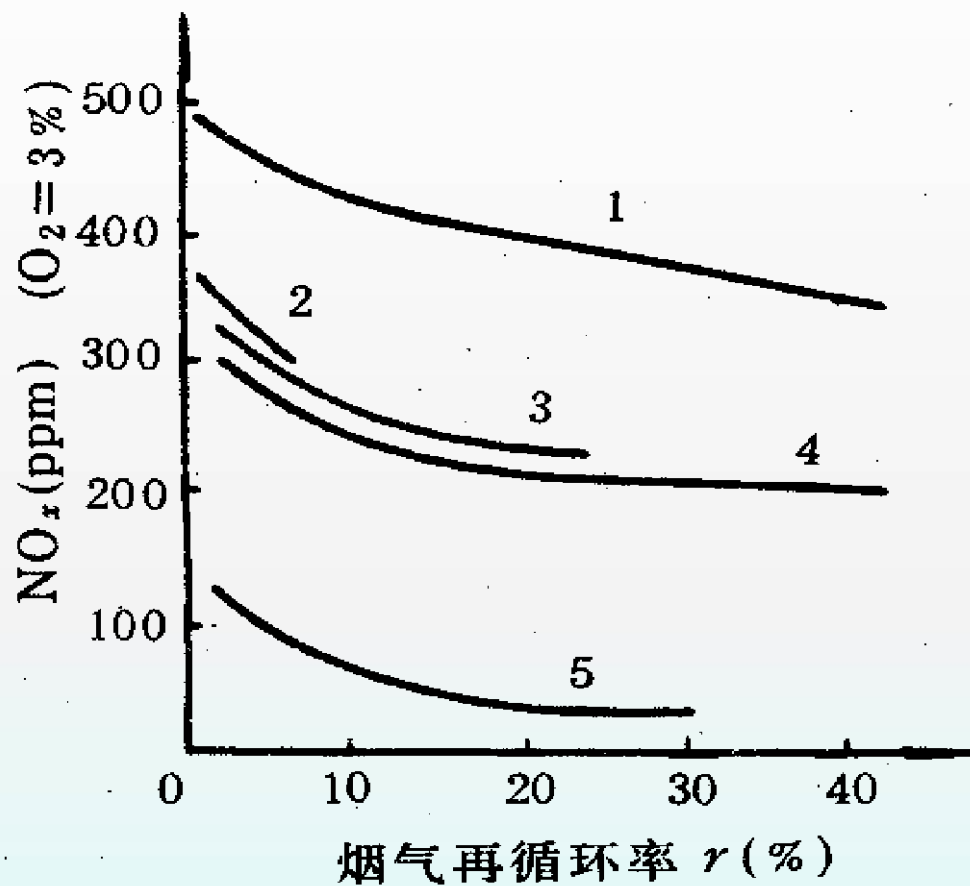


图 3.22 燃油炉再循环率对 NO_x 的影响

1——N=0.77%，2——N=0.31%，

3——N=0.226%，4——N=0.25%，

5——N=0.030%



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

在采用烟气再循环法时，烟气再循环率的增加是有限度的。当采用更高的再循环率时，由于循环烟气量的增加，燃烧会趋于不稳定，而且末完全燃烧热损失会增加。

因此，电站锅炉的烟气再循环率一般控制在10%~20%左右。另外，采用烟气再循环时要加装再循环风机、烟道，还需要场地，从而增大了投资，其系统也较复杂。同时，对原有设备进行改装时还会受到场地条件的限制。



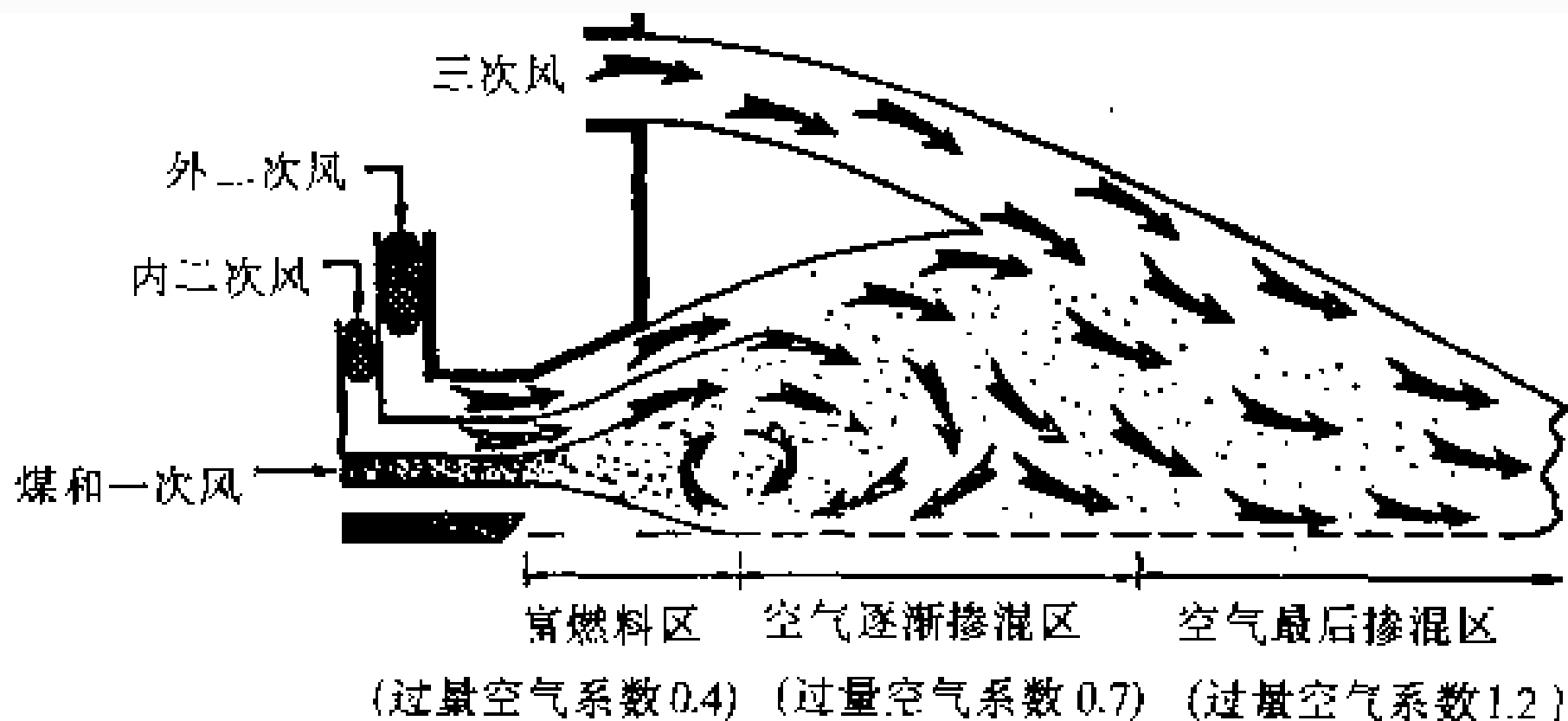
5.2 低氮氧化合物燃烧技术

五、低 NO_x 燃烧器

从 NO_x 的生成机理看，占 NO_x 绝大部分的燃料型 NO_x 是在煤粉的着火阶段生成的。因此，通过特殊设计的燃烧器结构，以及通过改变燃烧器的风煤比例，可以将前述的**空气分级、燃料分级和烟气再循环降低 NO_x 浓度**的原理用于燃烧器，以尽可能地降低着火区氧的浓度，适当降低着火区的温度，达到最大限度地抑制 NO_x 生成的目的。



5.2 低氮氧化物燃烧技术



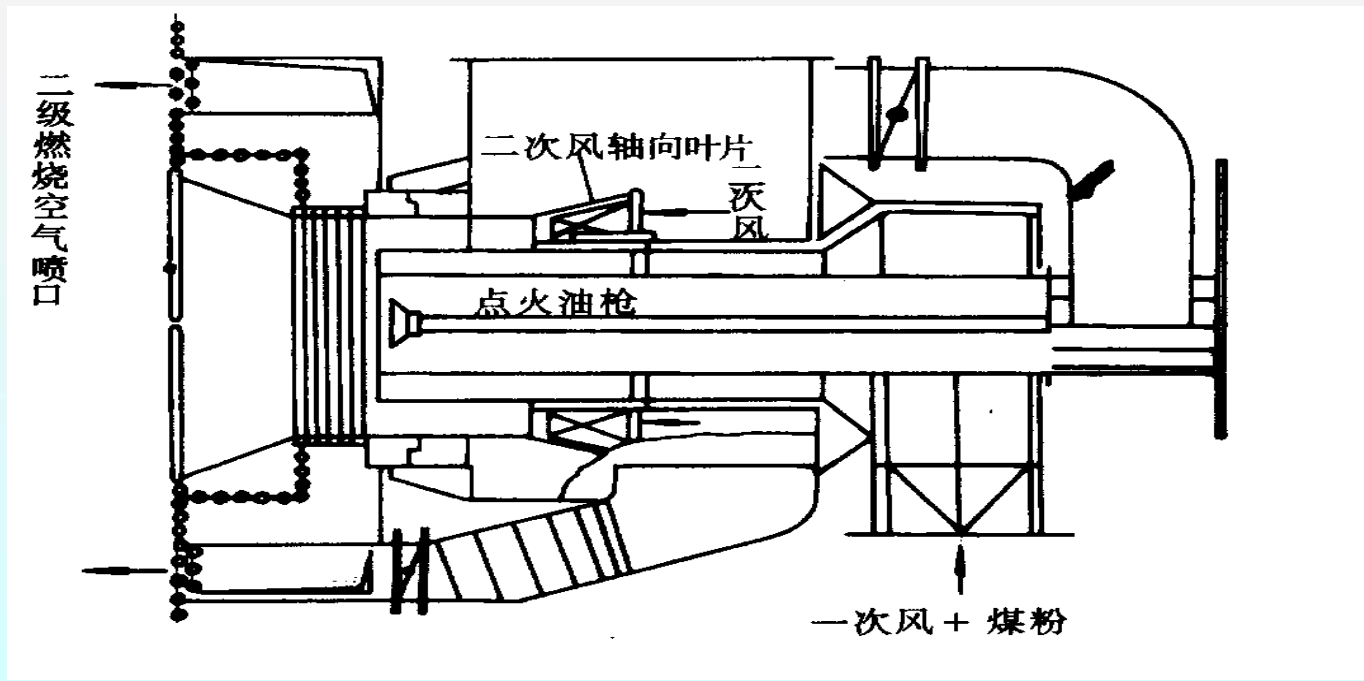
空气分级低 NO_x 燃烧器原理示意图



5.2 低氮氧化物燃烧技术

德国斯坦谬勒（Steinmuller）公司SM型低NO_x燃烧器

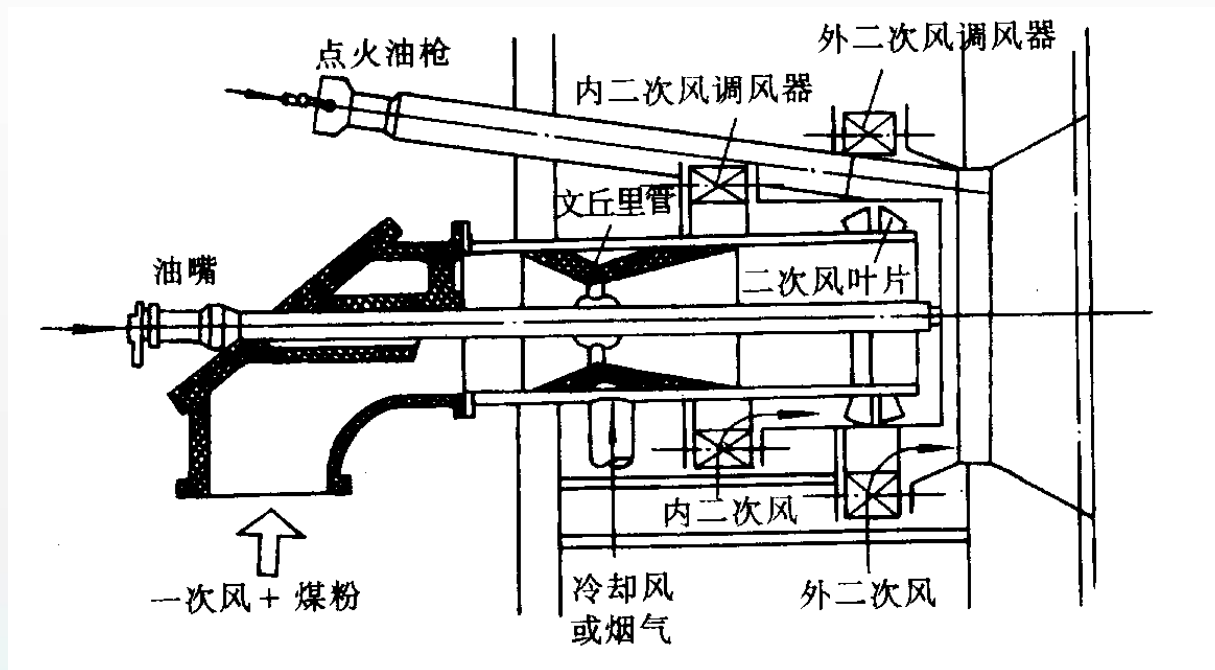
- ✓ 一次风—煤粉混合物不旋转；
- ✓ 二次风通过轴向叶片形成旋转气流，一次/二次风的风量占燃烧总风量的80%左右。
- ✓ 二次风掺混到一次风气流以后，仍然维持着富燃料工况，抑制NO的生成。
- ✓ 燃料完全燃烧所需的其余空气，则从燃烧器喷口周边外一定距离处对称布置的四个二级燃烧空气喷口送入炉膛。





5.2 低氮氧化合物燃烧技术

美国巴威公司低NO_x燃烧器



二次风分为内、外二次风两部分，有三个同心的环形喷口，中心为一次风喷口，一次风量占总风量的15%~20%。外面是内外层双调风器喷口，内二次风的风量占总风量的35%~45%，外二次风量占总风量的55%~65%。此外，在一次风喷口周围还有一股冷空气或烟气，它对抑制在挥发分析出和着火阶段NO的生成也起着较大作用。



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

- 自身再循环型

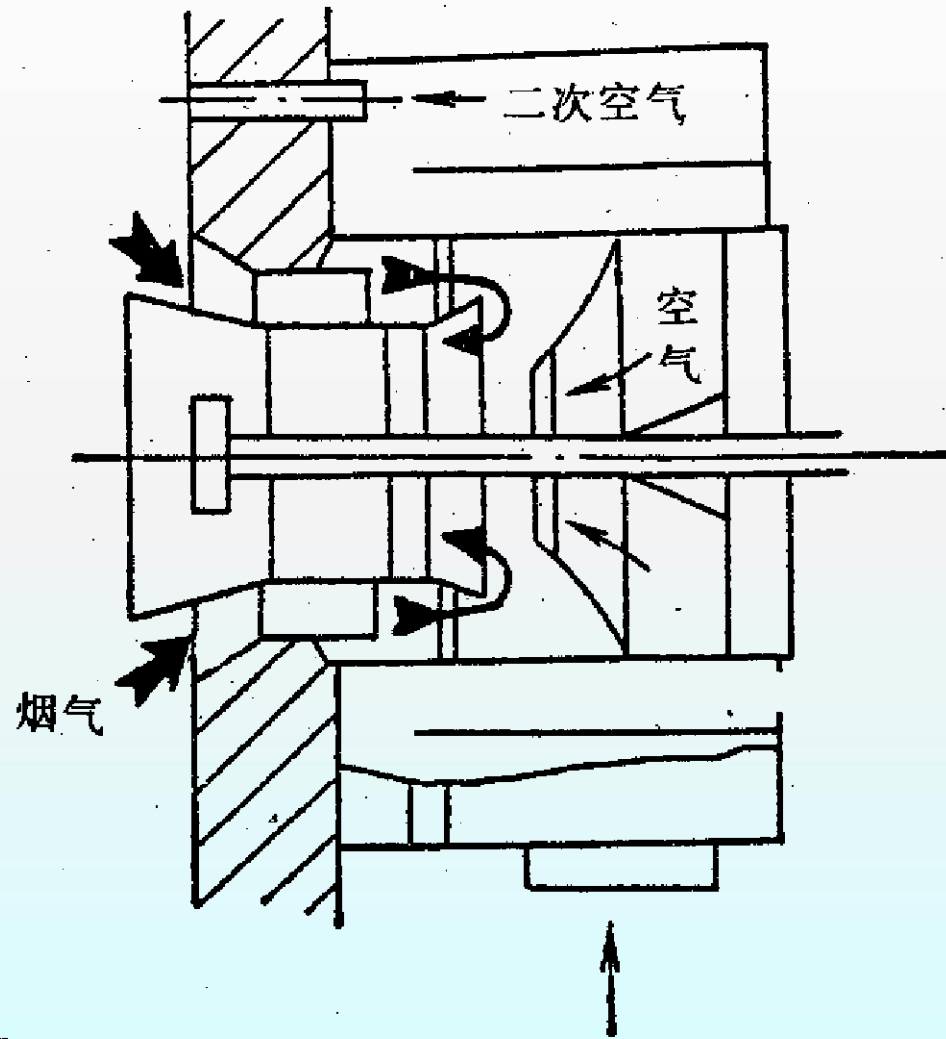


图 3.28 自身再循环型燃烧器



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

• 浓淡燃烧器

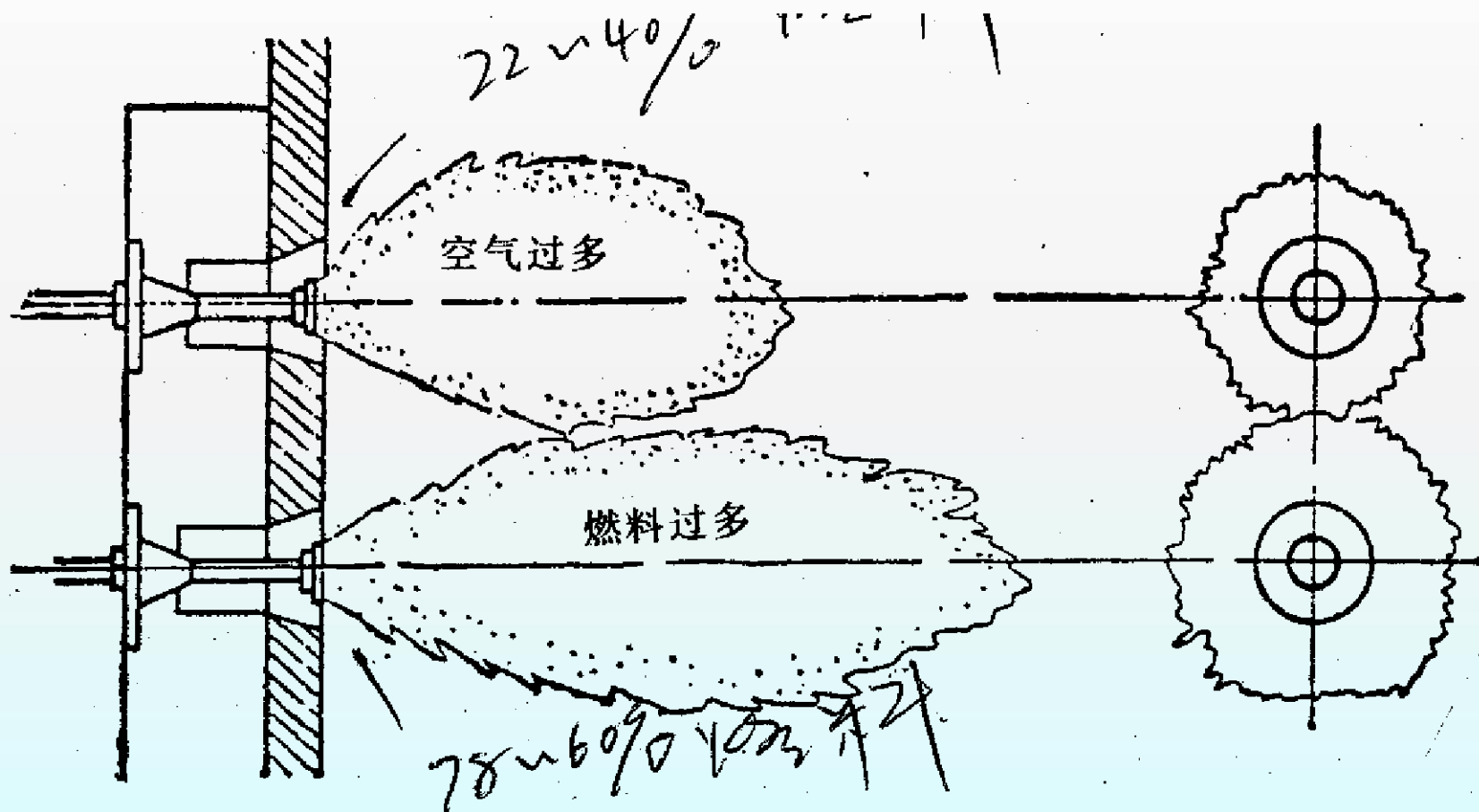


图 3.30 浓淡燃烧器



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

- 分割火焰型

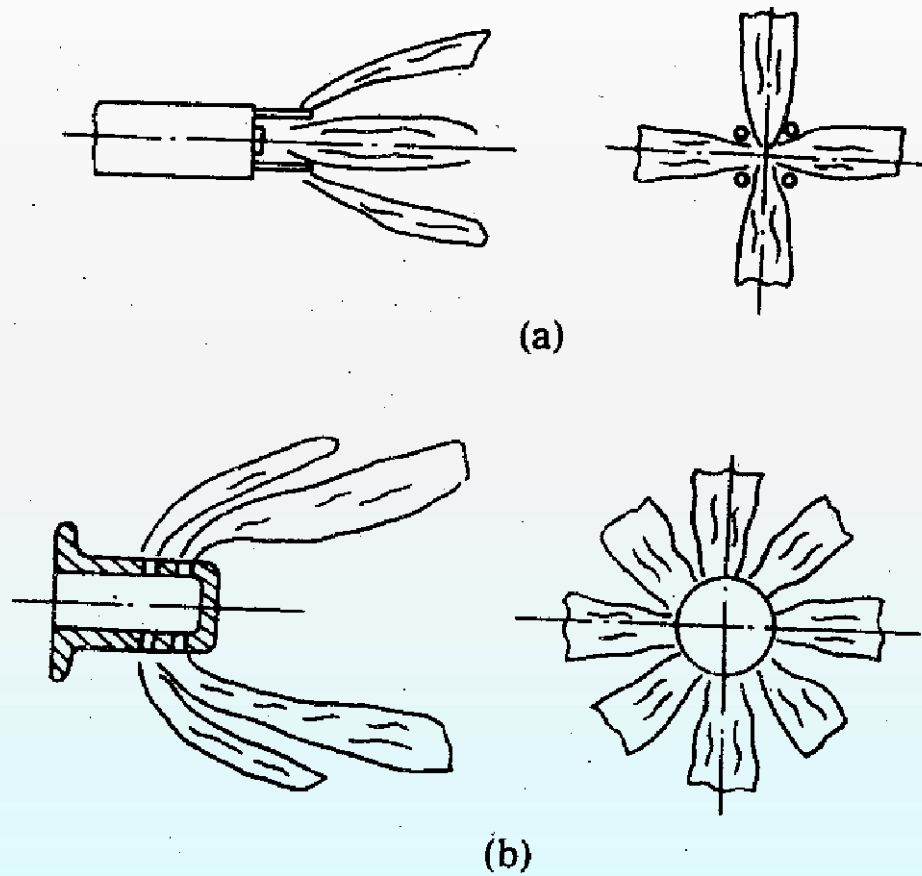


图 3.32 分割型低 NO_x 燃烧器火焰



5.2 低氮氧化物燃烧技术

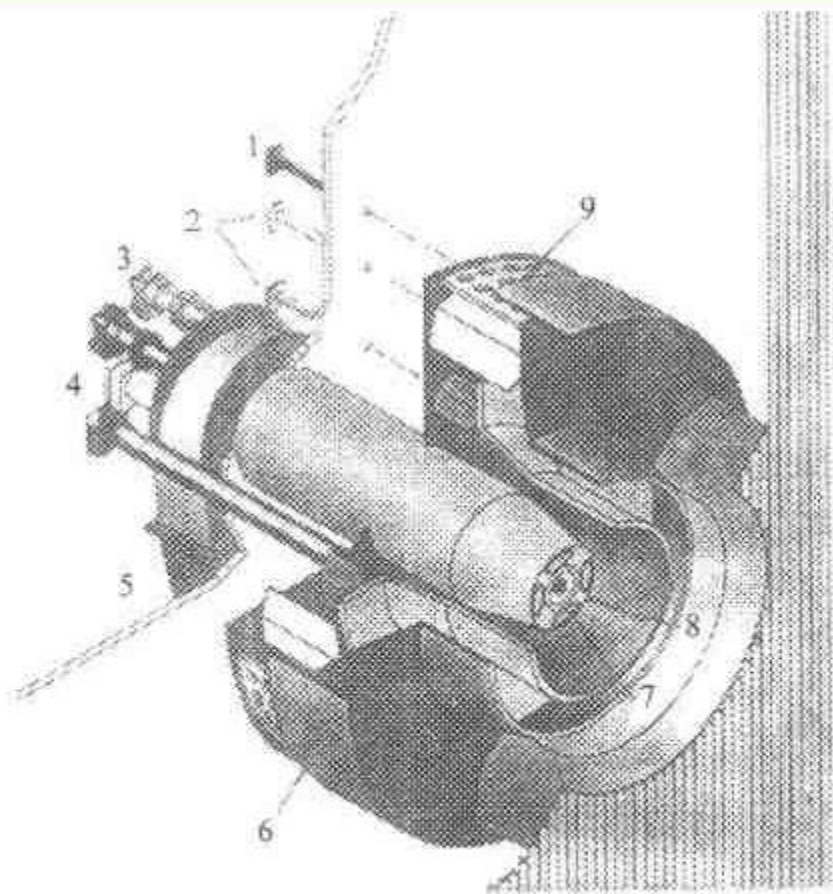


图 5-75 美国福斯特惠勒公司的
CF/SF 低 NO_x 燃烧器

- 1——套筒风门电驱动装置；2——手动调风器传动装置；
3——点火器；4——火焰监测器；5——切向煤入口；
6——移动式套筒风门；7——火焰分离煤粉喷口；
8——可调内套筒；9——孔板风罩

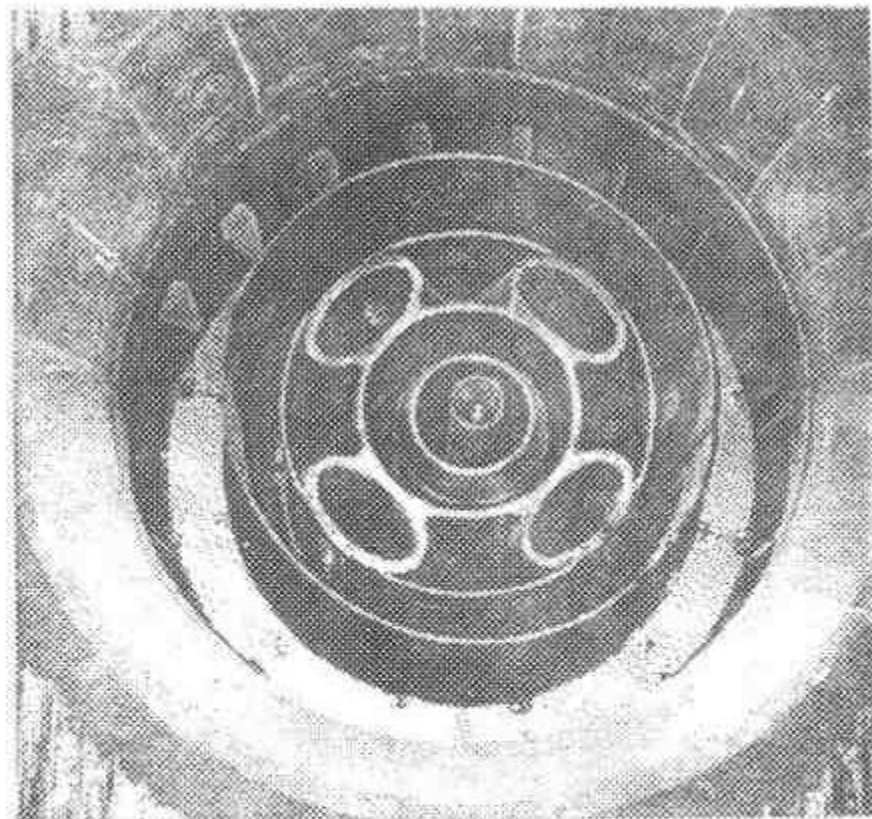
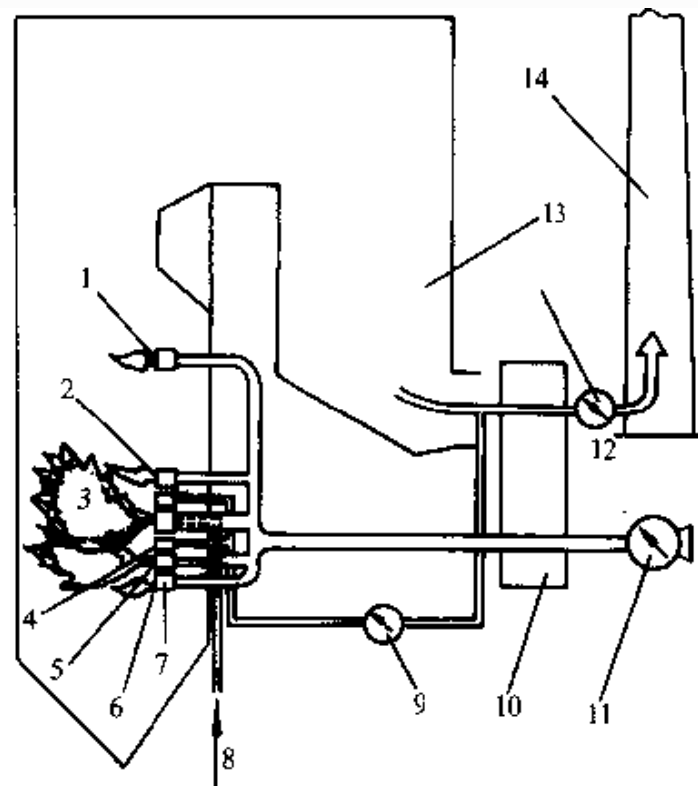


图 5-76 福斯特惠勒公司的 CF/SF 低 NO_x
燃烧器喷口的照片



5.2 低氮氧化合物燃烧技术

(Mitsubishi Advanced
combustion technology)
MACT

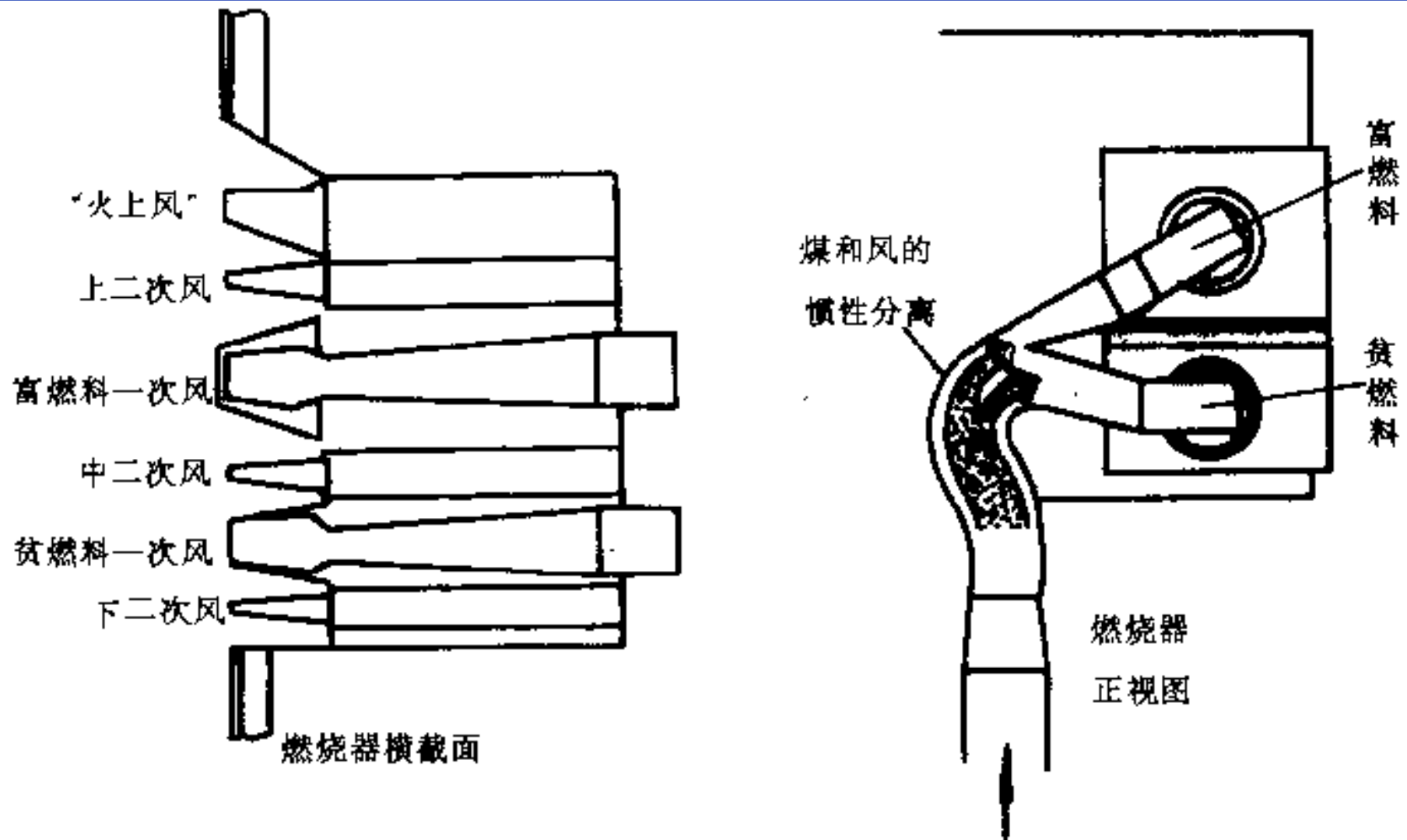


日本三菱公司具有 PM 型燃烧器的
煤粉炉低 NO_x 燃烧系统

- “火上风”(OFA)喷口; 2——富燃料喷口; 3——富燃料火焰;
4——贫燃料火焰; 5——再循环烟气喷口; 6——贫燃料喷口;
7——二次风喷口; 8——煤粉空气混合物(来自磨煤机);
9——烟气再循环风机; 10——空气预热器; 11——送风机;
12——引风机; 13——省煤器; 14——烟囱



5.2 低氮氧化合物燃烧技术



日本三菱公司的 PM 型低 NO_x 燃烧器



5.2 低氮氧化物燃烧技术

不同煤燃烧设备的低 NO_x 燃烧技术比较

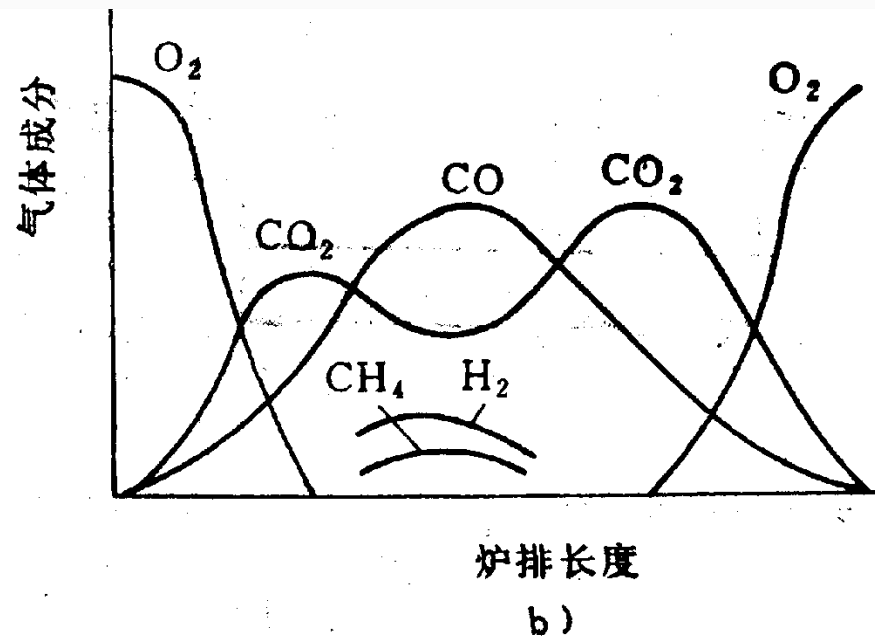
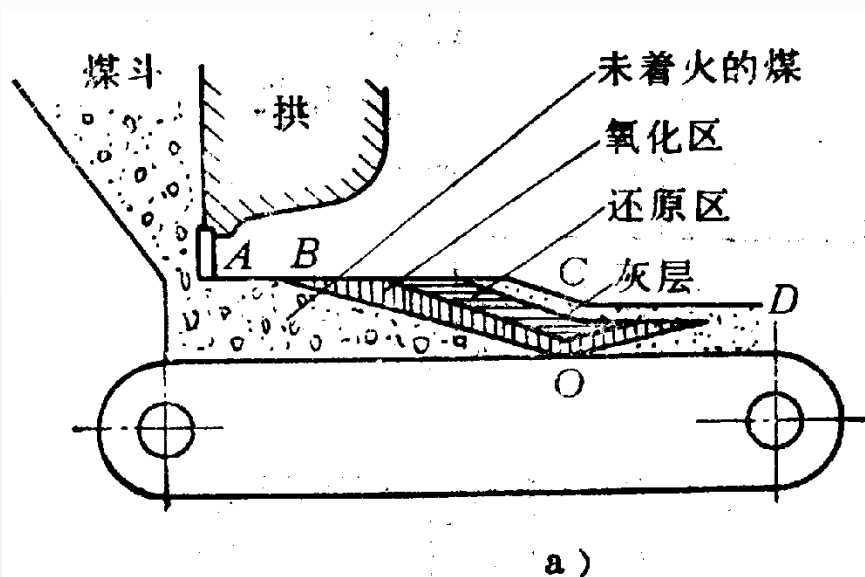
低 NO_x 燃烧技术		降低 NO_x 排放的 百分数	优 点	缺 点
煤 粉 炉	低过量空气系数	根据原来的运行条件,最多降低 20%	投资最少,有运行经验	导致飞灰含碳量增加
	降低投入运行的燃烧器数目	15~30%	投资低,易于锅炉改装,有运行经验	有引起炉内腐蚀和结渣的可能,并导致飞灰含碳量增加
	空气分级燃烧 (OFA)	最多 30%	投资低,有运行经验	并不对所有已有锅炉都适用,有可能引起炉膛腐蚀和结渣,并降低燃烧效率
	低 NO_x 燃烧器	与 OFA 合用时可达 60%	适用于新的和改装的锅炉,中等投资,有运行经验	结构比常规燃烧器复杂,有可能引起炉膛腐蚀和结渣,并降低燃烧效率
	烟气再循环 (FGR)	最多 20%	能改善混合和燃烧,中等投资	增加再循环风机,使用不广泛
	燃料分级燃烧 (再燃)	最多 50%	适用于新的和现有的锅炉改装,可减少已形成的 NO_x ,中等投资	可能需第二种燃料,运行控制要求高,没有工业运行经验





5.2 低氮氧化合物燃烧技术

六 链条炉 NO_x 的排放



链条炉排上燃烧区分布

链条炉条燃料层燃烧过程本身存在着类似于空气分级燃烧的特点。因而，一般情况下链条炉的 NO_x 的排放值比煤粉炉的低得多。



5.2 低氮氧化物燃烧技术

欲进一步降低链条炉的NO排放值。介绍的适用于煤粉炉的低NO燃烧技术也可以用于链条炉。如采用低过量空气系数运行，最多可降低NO排放值20%。如在除尘器后将再循环烟气引入炉膛内，以降低炉膛中氧的浓度和燃烧温度。可降低NO的排放值20%，链条炉燃料分级燃烧可降低50%。



5.3 炉内喷射脱硝技术

一、喷氨法（尿素等氨基还原剂）

由于氨只和烟气中N反应，而一般不和氧反应，这种方法

亦称**选择性非催化还原脱硝**，**SNCR**（**Selective Non Catalytic**

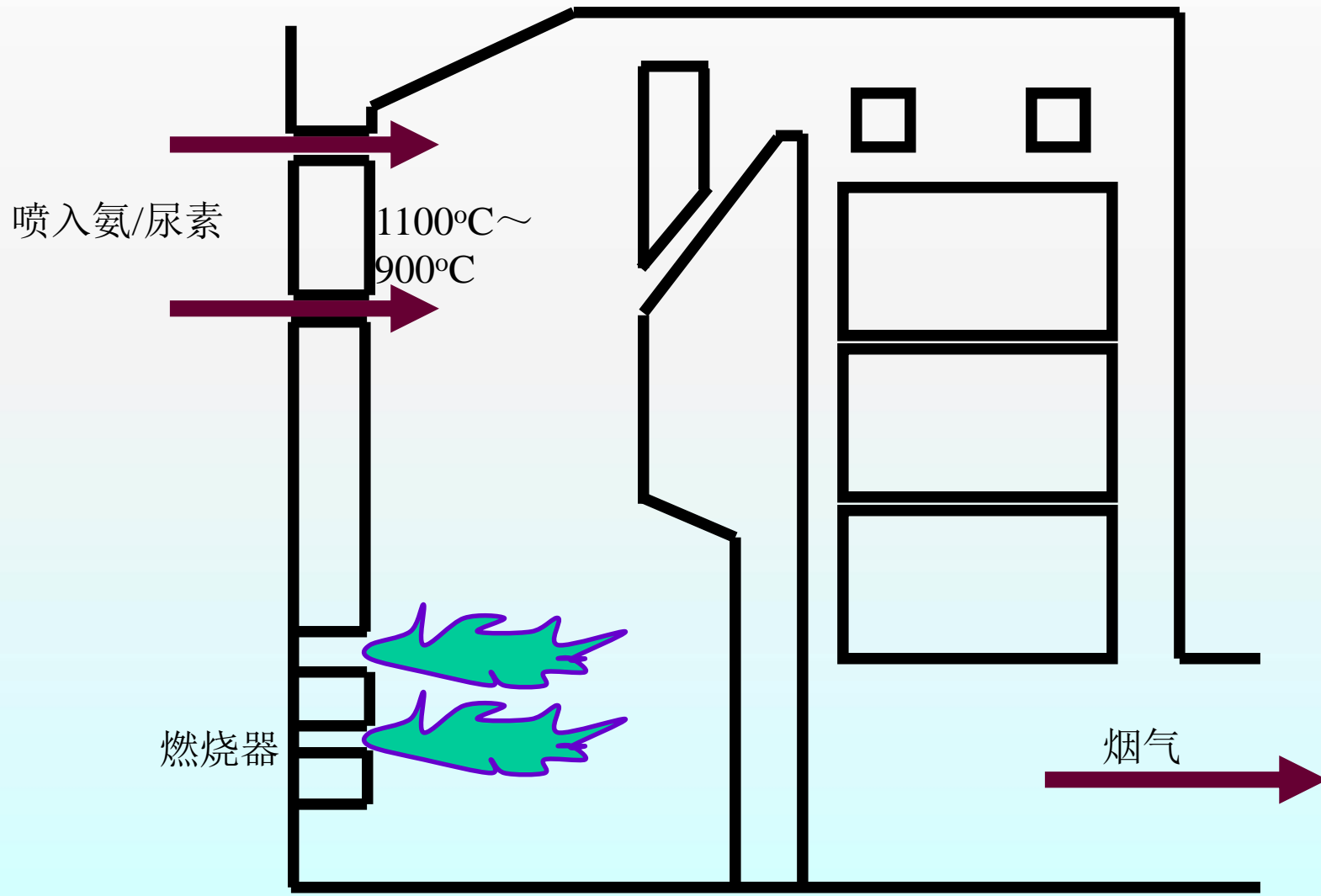
Reduction）法。不用催化剂，**氨还原NO仅在900~1100℃**狭

窄范围内进行，故喷氨点应选择在炉膛上部对应位置。



5.3 炉内喷射脱硝技术

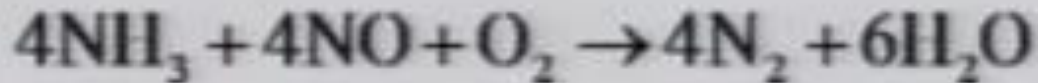
选择性非催化脱硝法(SNCR)炉墙上多层氨喷口位置



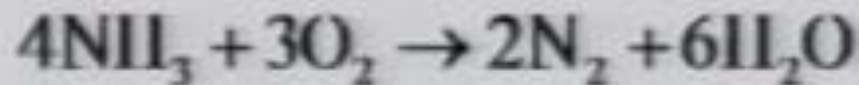
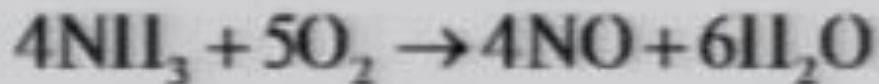


5.3 炉内喷射脱硝技术

- 主化学反应



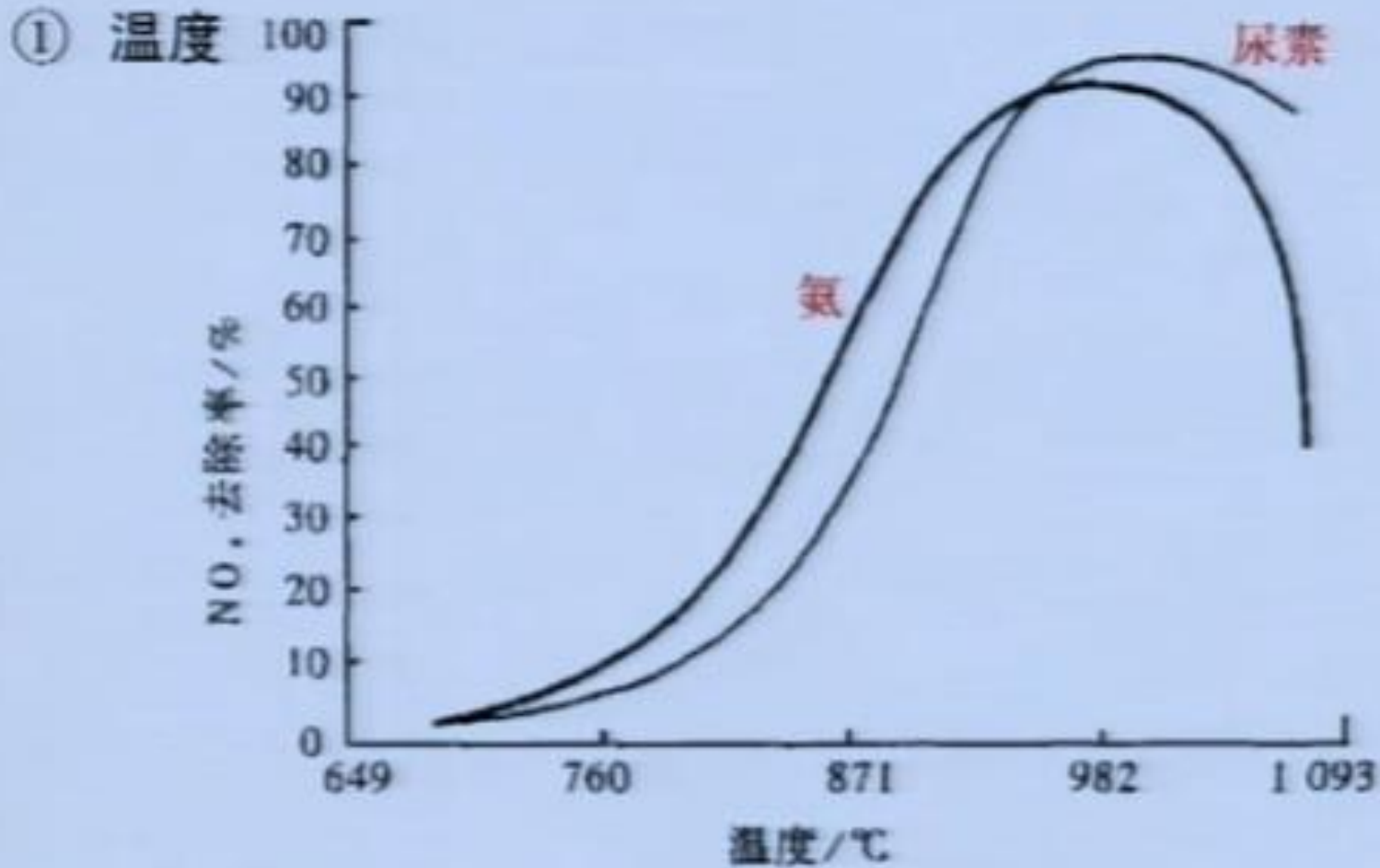
- 需要控制温度避免潜在氧化反应发生





5.3 炉内喷射脱硝技术

➤ SNCR脱硝效率的影响因素

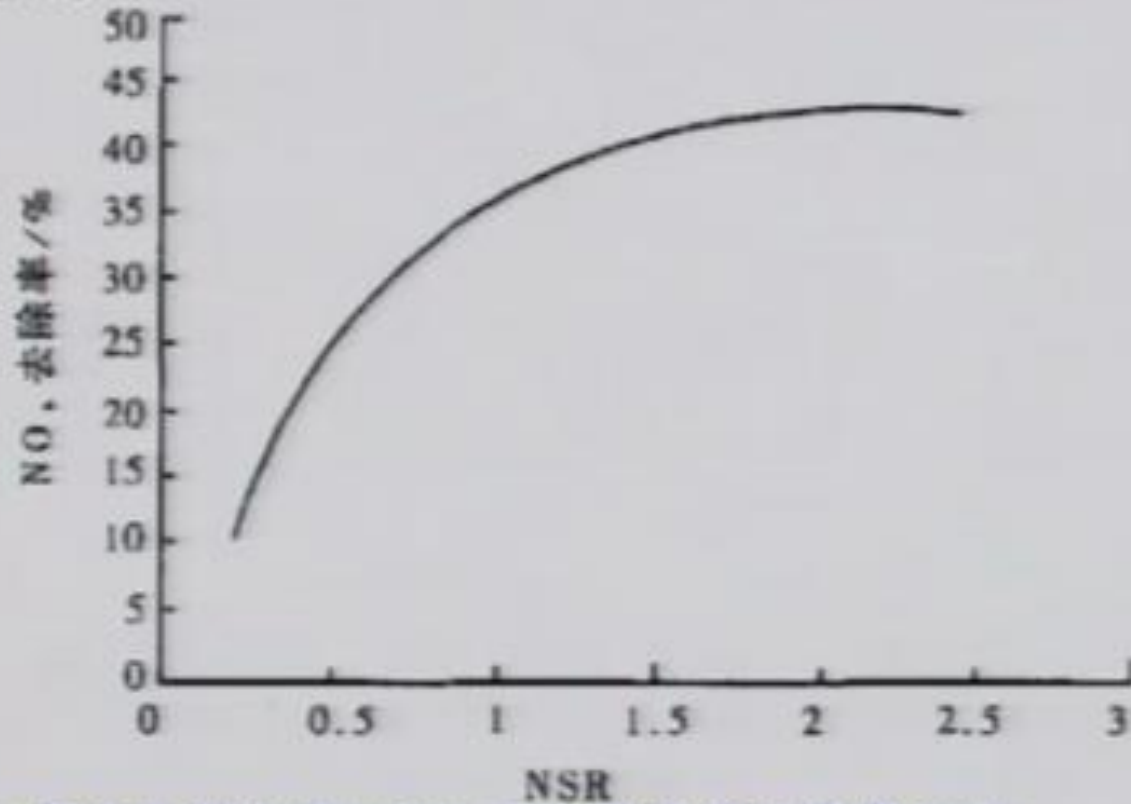




5.3 炉内喷射脱硝技术

➤ SNCR脱硝效率的影响因素

② 氨氮摩尔比



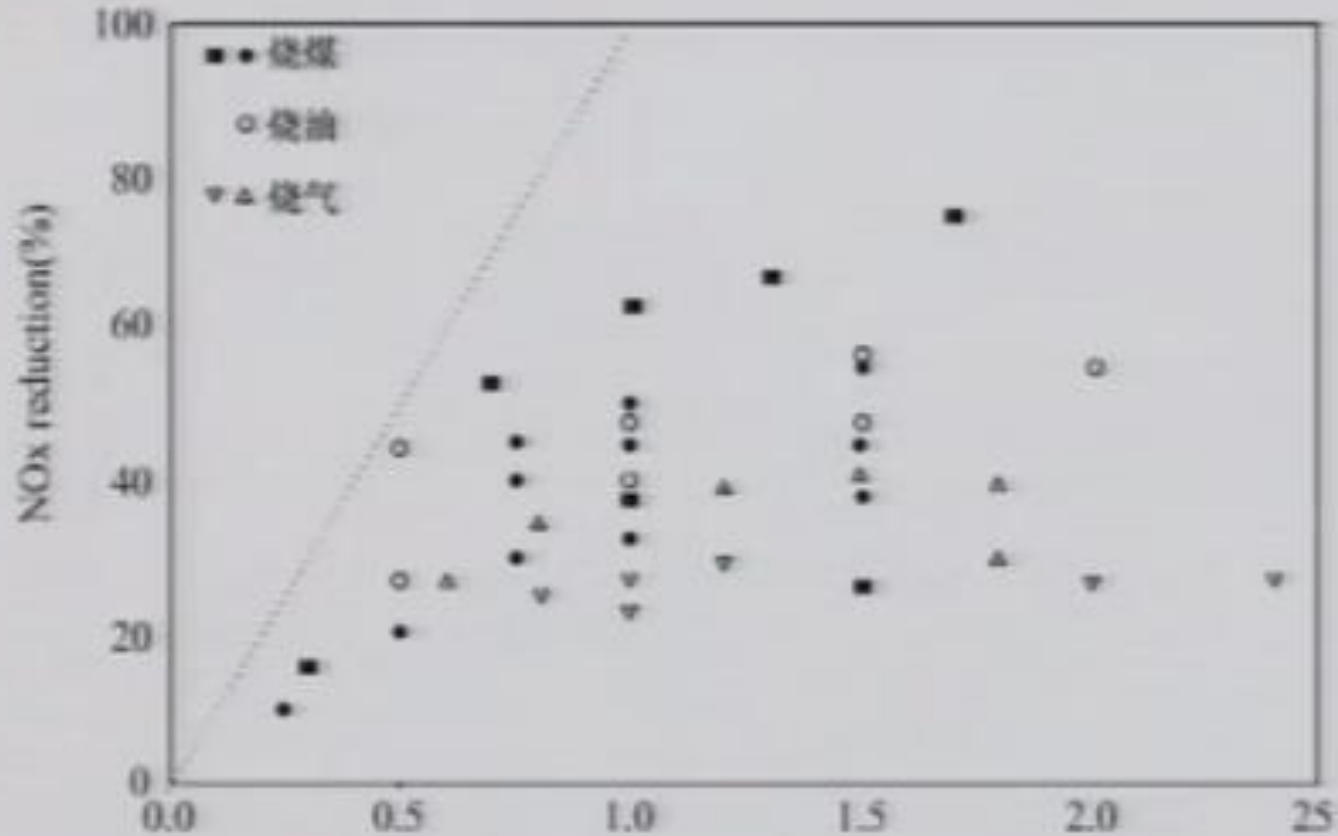
$$\text{NSR} = (\text{NH}_3/\text{NO}_x \text{ 的实际摩尔比}) / (\text{NH}_3/\text{NO}_x \text{ 的化学计量摩尔比})$$



5.3 炉内喷射脱硝技术

➤ SNCR脱硝效率的影响因素

② 氨氮摩尔比



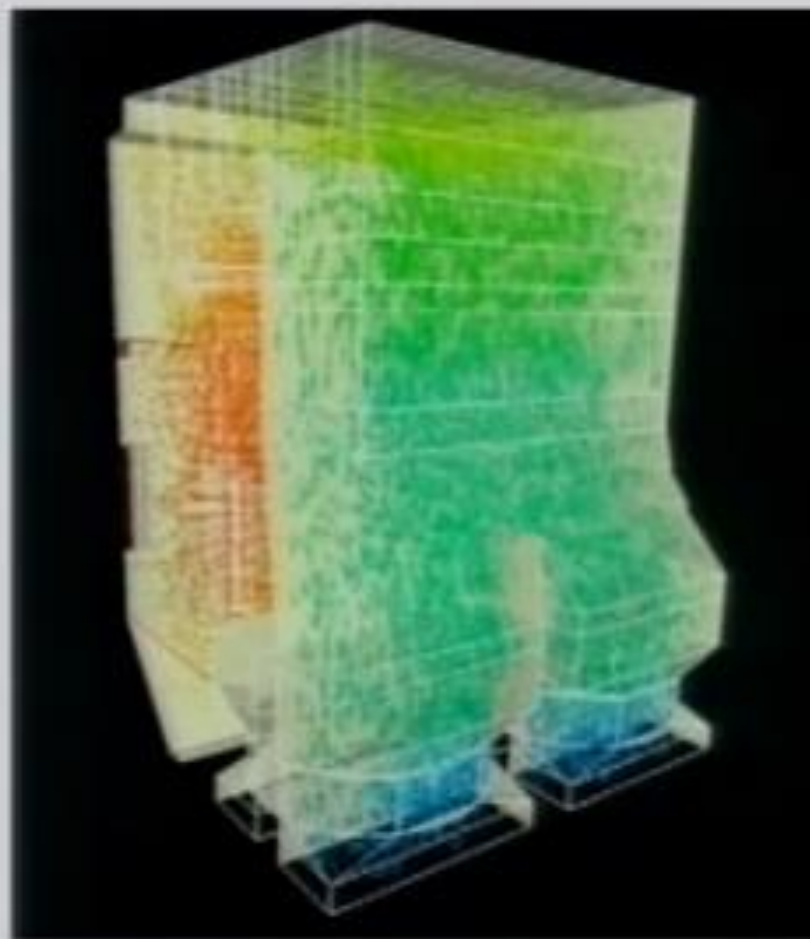


5.3 炉内喷射脱硝技术

➤ SNCR脱硝效率的影响因素

③ 混合程度

- 增加传给液滴的能量；
- 增加喷嘴的个数；
- 增加喷射区的数量；
- 改进雾化喷嘴的设计以改善液滴的大小、分布、喷雾角度和方向

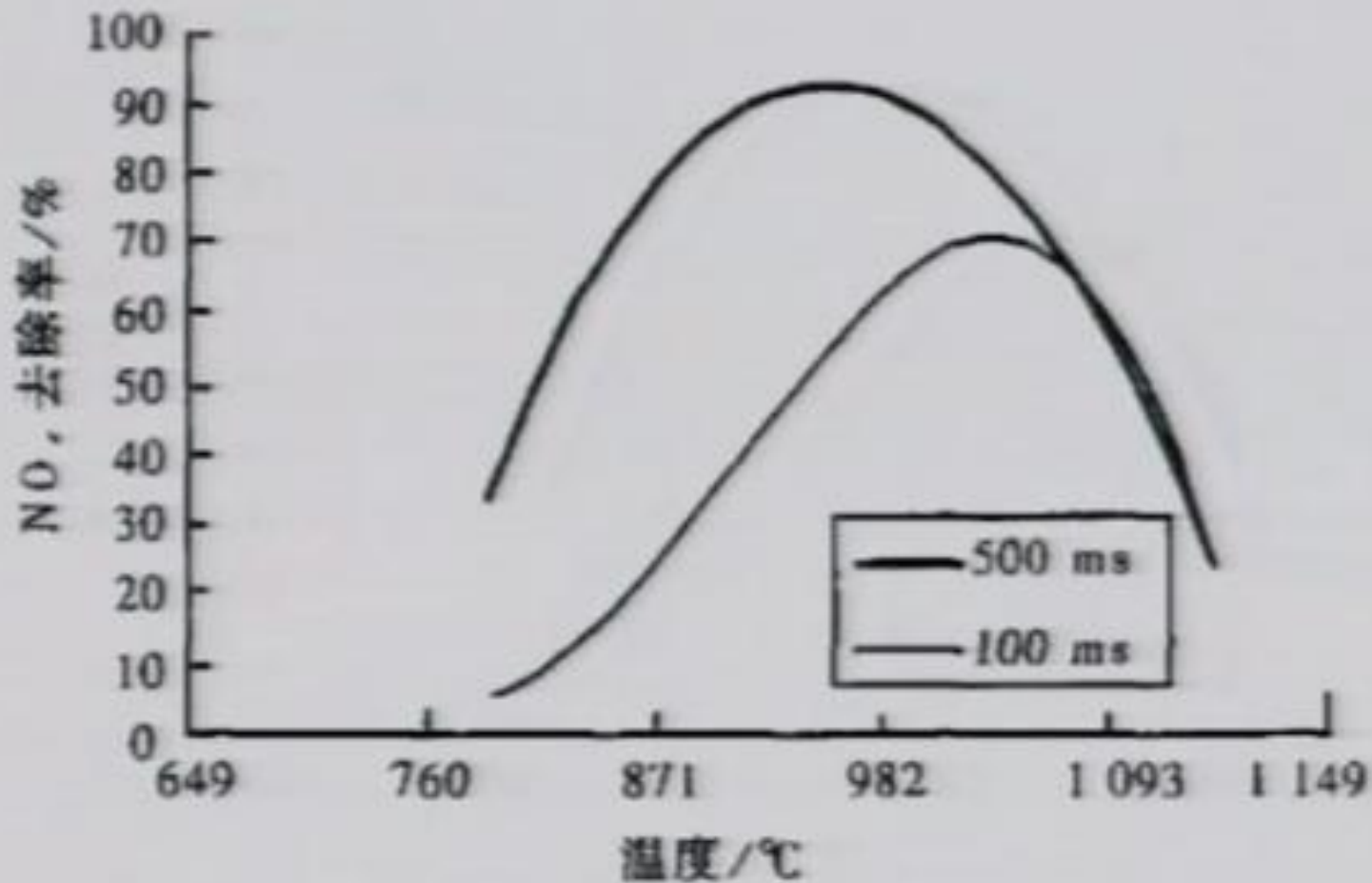




5.3 炉内喷射脱硝技术

➤ SNCR脱硝效率的影响因素

④ 停留时间(>0.5s)

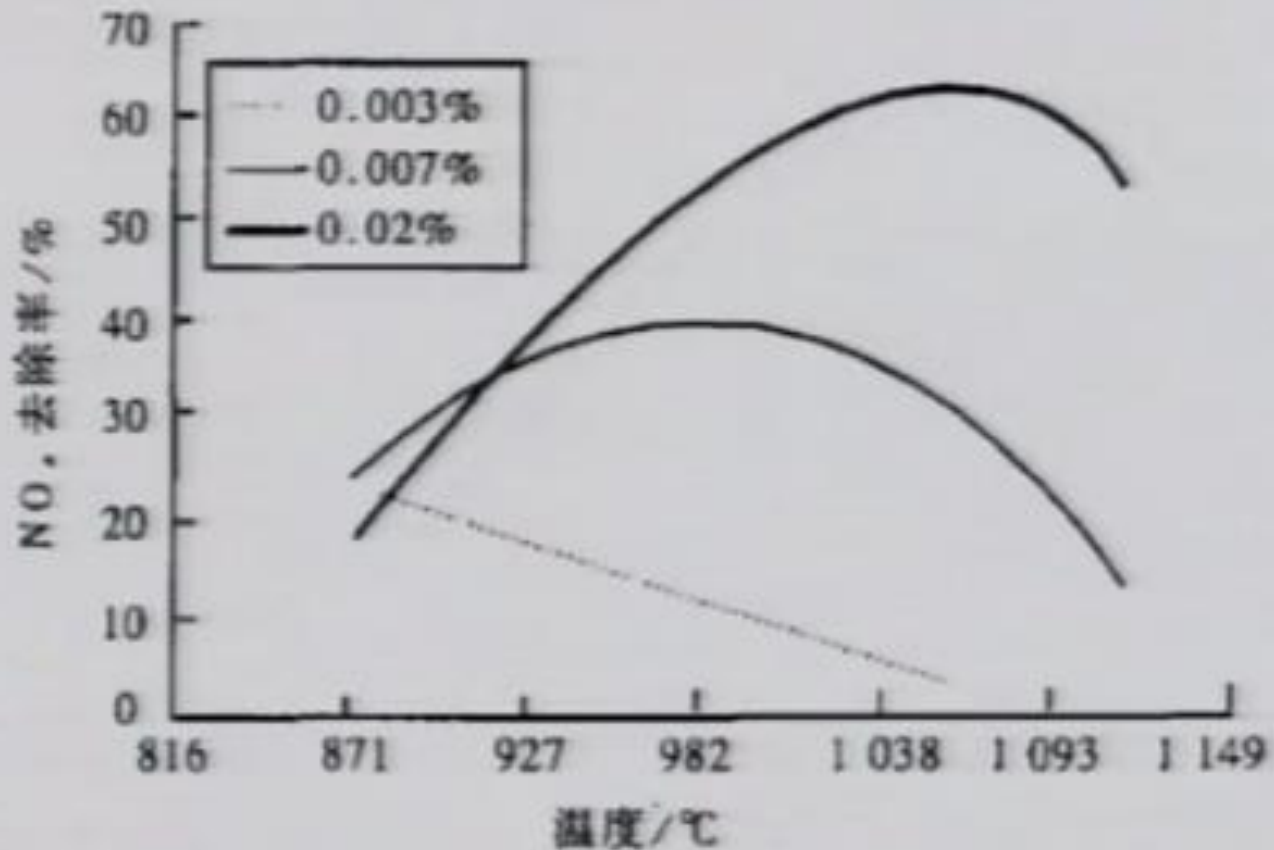




5.3 炉内喷射脱硝技术

➤ SNCR脱硝效率的影响因素

⑥ 烟气中初始NO_x浓度



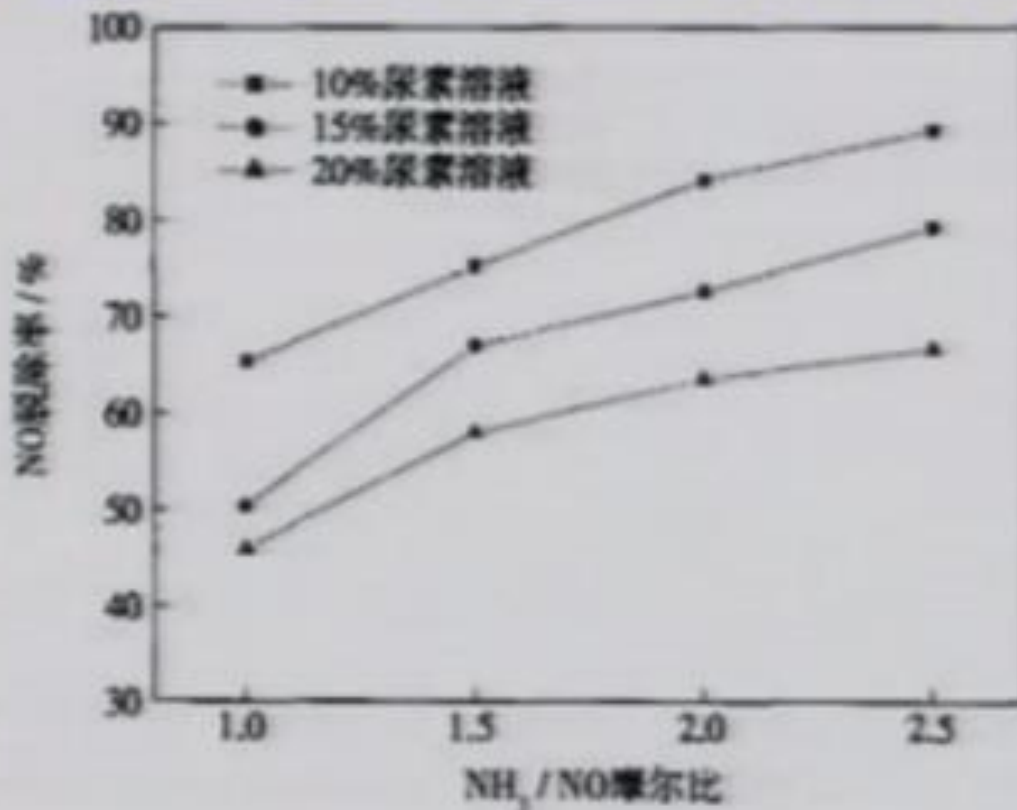


5.3 炉内喷射脱硝技术

➤ SNCR脱硝效率的影响因素

⑤ 还原剂的种类和浓度

使用 NH_3 的 NO_x 脱除率比使用尿素的高10~20%





5.3 炉内喷射脱硝技术

若喷入的氨未充分反应，则泄漏的氨会到锅炉炉尾部受热面，不仅使烟气飞灰容易沉积在受热面，且烟气中氨遇到三氧化硫会生成硫酸氨（粘性，易堵塞空气预热器，并有腐蚀危险）。



SNCR喷氨法投资少，费用低，但适用范围窄，要有良好的混合及反应空间、时间条件。当要求较高的脱除率时，会造成氨泄漏过大。建议在尾部烟气中允许的 NH_3 泄漏量小于5ppm。在这一限制条件下，非催化喷氨脱硝法能够达到的NO降低率为30%~70%。





5.4 烟气处理脱硝技术

5.4 烟气处理脱硝技术

各种低燃烧技术是降低燃煤锅炉排放值最主要亦较经济的技术。但一般只降低排放50%左右。按环保法对排放的要求，故应考虑燃烧后的烟气脱硝处理技术。



5.4 烟气处理脱硝技术

1、选择性催化还原脱硝法 (Selective Catalytic Reduction)

SCR是由美国Egelhard 公司发明并于1959年申请了专利，而日本率先在20世纪70年代对该方法实现了工业化。

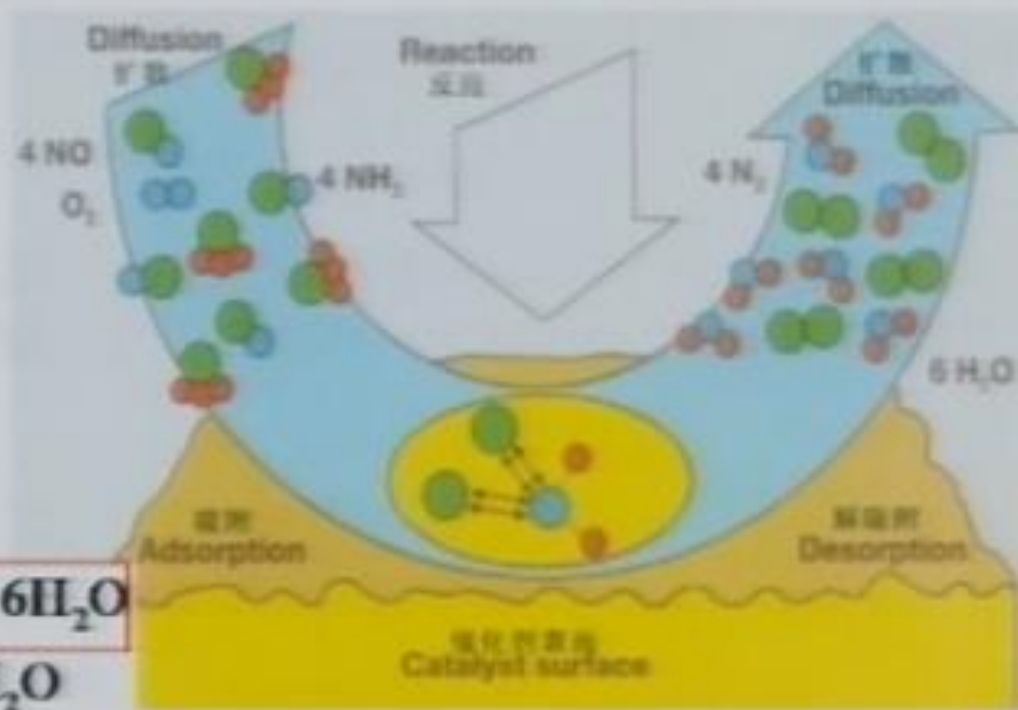
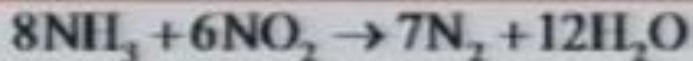
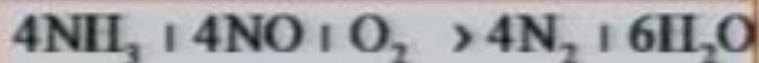
SCR脱硝原理是利用 NH_3 和催化剂（铁、钒、铬、钴或钼等碱金属）在温度为 $200\sim 450^\circ\text{C}$ 时将 NO_x 还原为 N_2 。 NH_3 具有选择性，只与 NO_x 发生反应，基本上不与 O_2 反应，所以称为选择性催化还原脱硝。



1、选择性催化脱硝法 (Slective Catalytic Reduction)

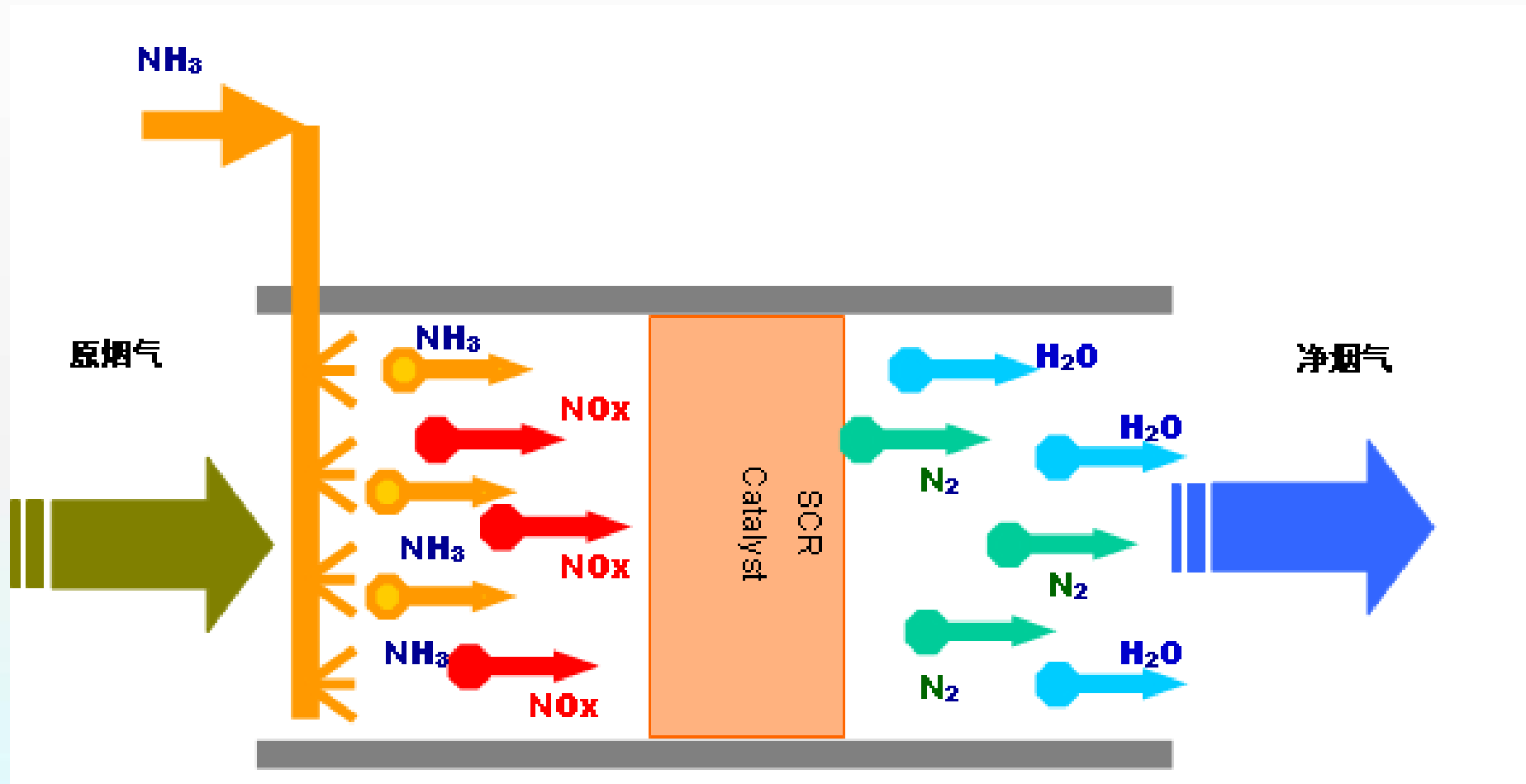
➤ SCR催化反应原理

- 温度：290~430℃
- 还原剂：氨、尿素
- 催化剂：贵金属、金属氧化物、炭基催化剂、分子筛
- 主反应





5.4 烟气处理脱硝技术





5.4 烟气处理脱硝技术

1、选择性催化脱硝法 (SCR)

➤ SCR催化剂的化学组成

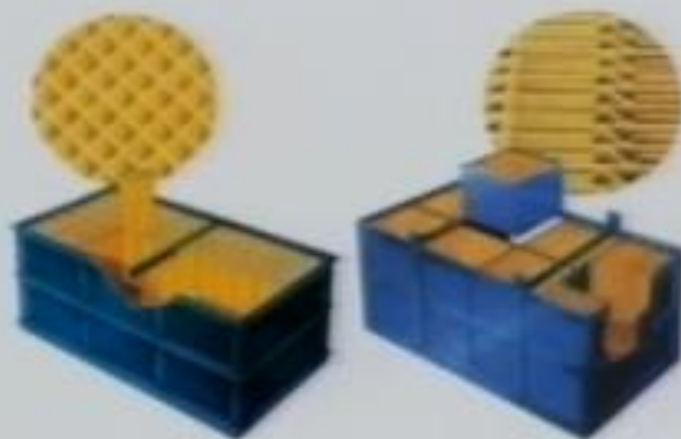
- 催化剂载体—— TiO_2
- 活性组分—— V_2O_5 ; $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$; $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$

类型	WO_3	MoO_3	类型	WO_3	MoO_3
SiO_2	5.1	3.4	Na_2O	0.01	0.01
Al_2O_3	0.65	3.9	K_2O	0.02	0.02
Fe_2O_3	0.01	0.14	SeO_2	1.1	3.4
TiO_2	79.7	73.3	P_2O_5	0.01	0.01
CaO	0.79	0.01	V_2O_5	0.59	1.6
MgO	0.01	0.01	MoO_3		12.9
BaO	0.01	0.01	WO_3	11.0	



5.4 烟气处理脱硝技术

➤ SCR催化剂的结构形式

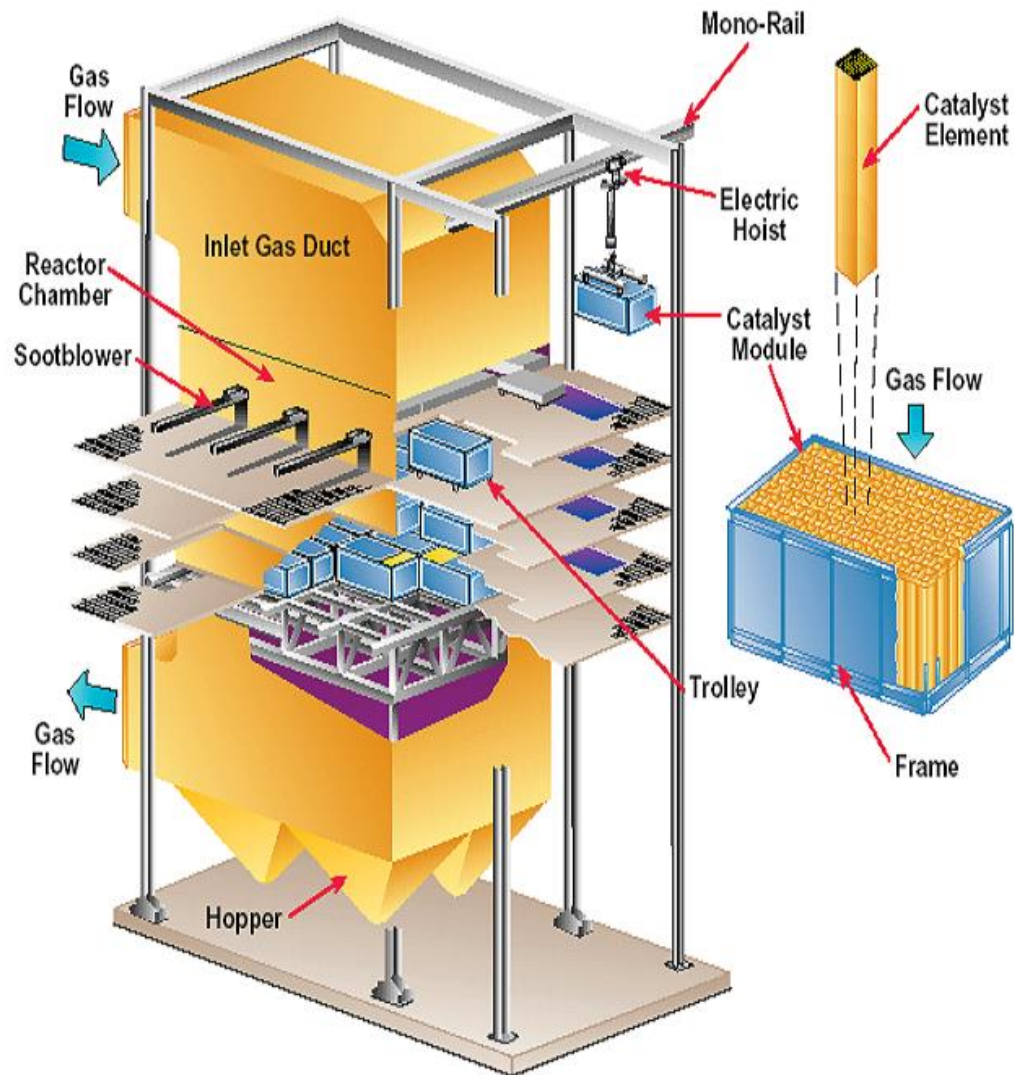


一般组合成 $2 \times 1 \times 1 \text{ m}^3$
的模块，其比表面积
为 $500 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$

	板式	蜂窝式	说明
抗飞灰磨损能力	优	一般	板式不锈钢作为基料
抗堵塞能力	优	一般	板式几何形状弯角较少
烟气阻力	良	一般	蜂窝式与烟气接触面积大
催化剂体积	一般	优	蜂窝式比表面积大，体积小
机械强度	优	一般	
抗热冲击能力	一般	优	板式多层结构
催化剂可再生性	差	优	



5.4 烟气处理脱硝技术



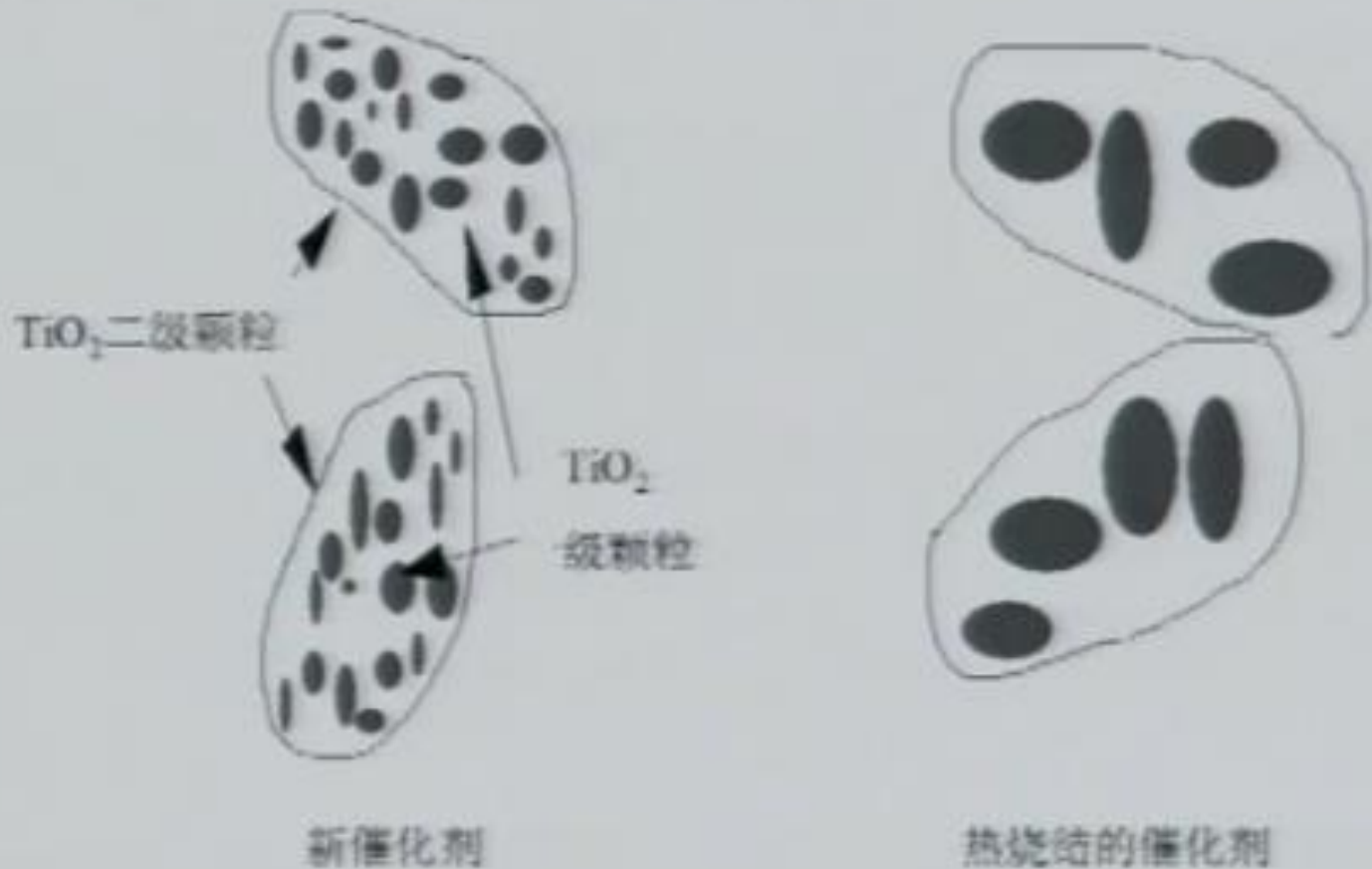
Vertical-flow fixed-bed type reactor chamber



5.4 烟气处理脱硝技术

➤ SCR催化剂的烧结、中毒和结垢

- 催化剂烧结：通过加入钨解决





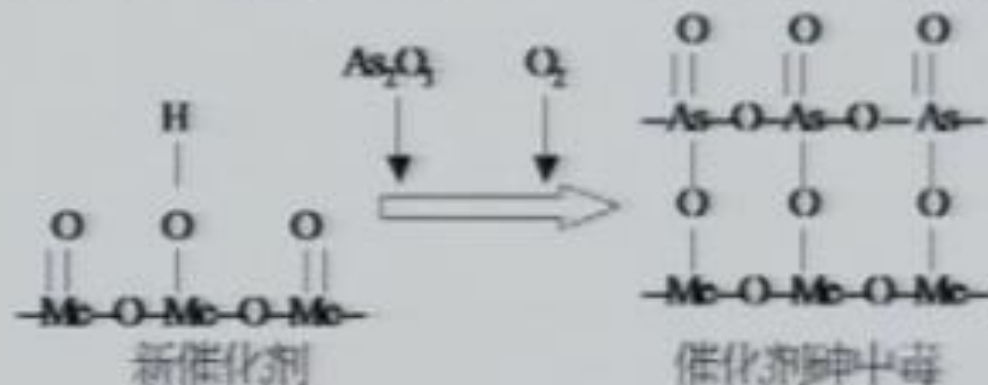
5.4 烟气处理脱硝技术

➤ SCR催化剂的烧结、中毒和结垢

- 碱金属中毒：要求灰分中 $\text{Na}_2\text{O} < 1.0\%$, $\text{K}_2\text{O} < 3.0\%$



- 砷中毒：要求煤中砷浓度低于 5mg/kg





5.4 烟气处理脱硝技术

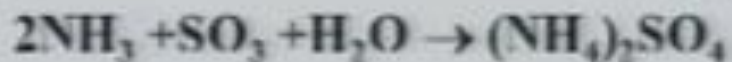
➤ SCR催化剂的烧结、中毒和结垢

- 结垢：非金属氧化物的沉积



新催化剂

结垢的催化剂





5.4 烟气处理脱硝技术

➤ SCR催化剂的烧结、中毒和结垢

煤中微量元素最高允许含量

元素	F	Cl	As	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Ni	Hg
允许含量, mg/kg	62	1000	5.6	26	8	20	50	1	21	0.3

各种因素对催化剂活性的影响

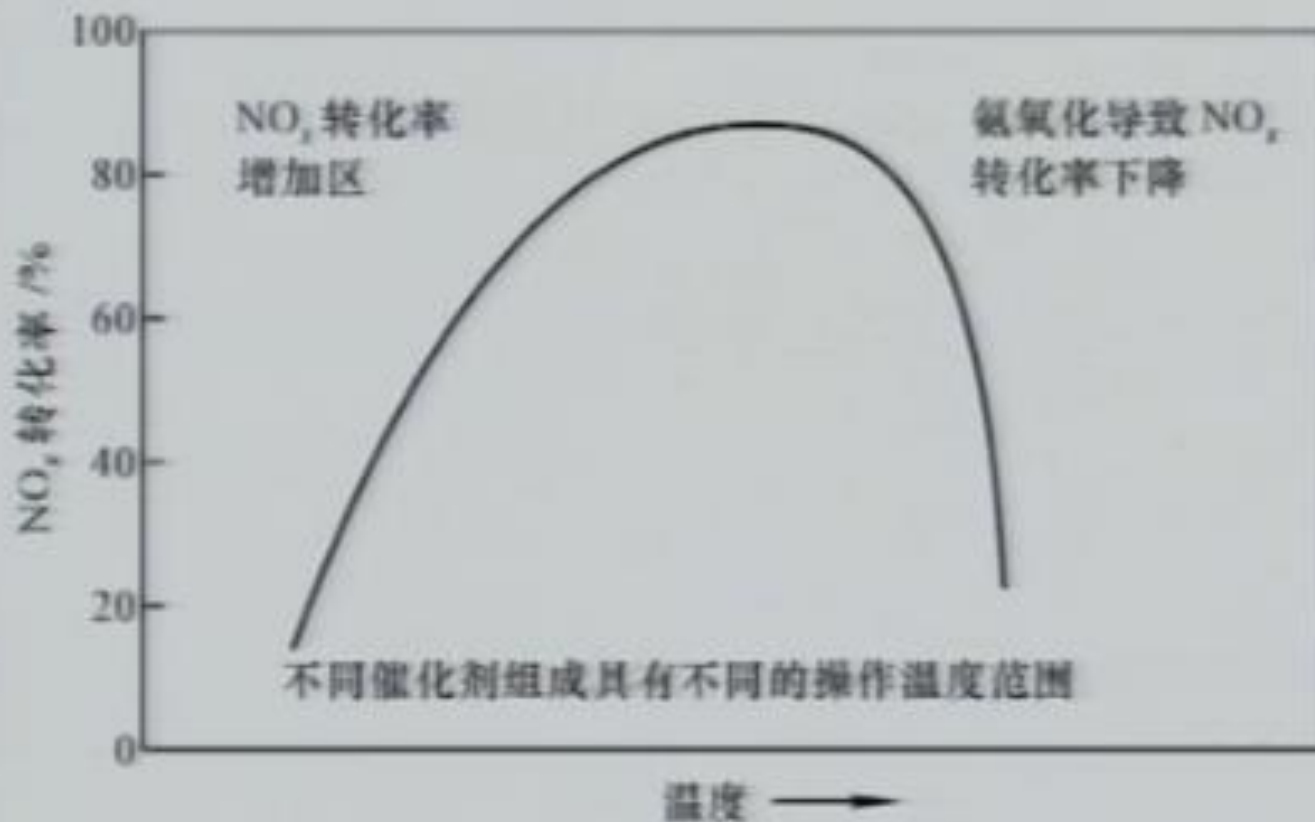
锅炉类型	湿式排渣	干式排渣
烧结	可忽略	可忽略
碱金属	小	小
非金属氧化物	大	大
氧化砷	飞灰再循环的情况下较大	中等
积灰	小	小



5.4 烟气处理脱硝技术

➤ 影响SCR脱硝效率的主要工艺参数

① 温度



铂、钯等贵金属：
175~290℃

金属氧化物：
260~450℃

沸石：
345~590℃

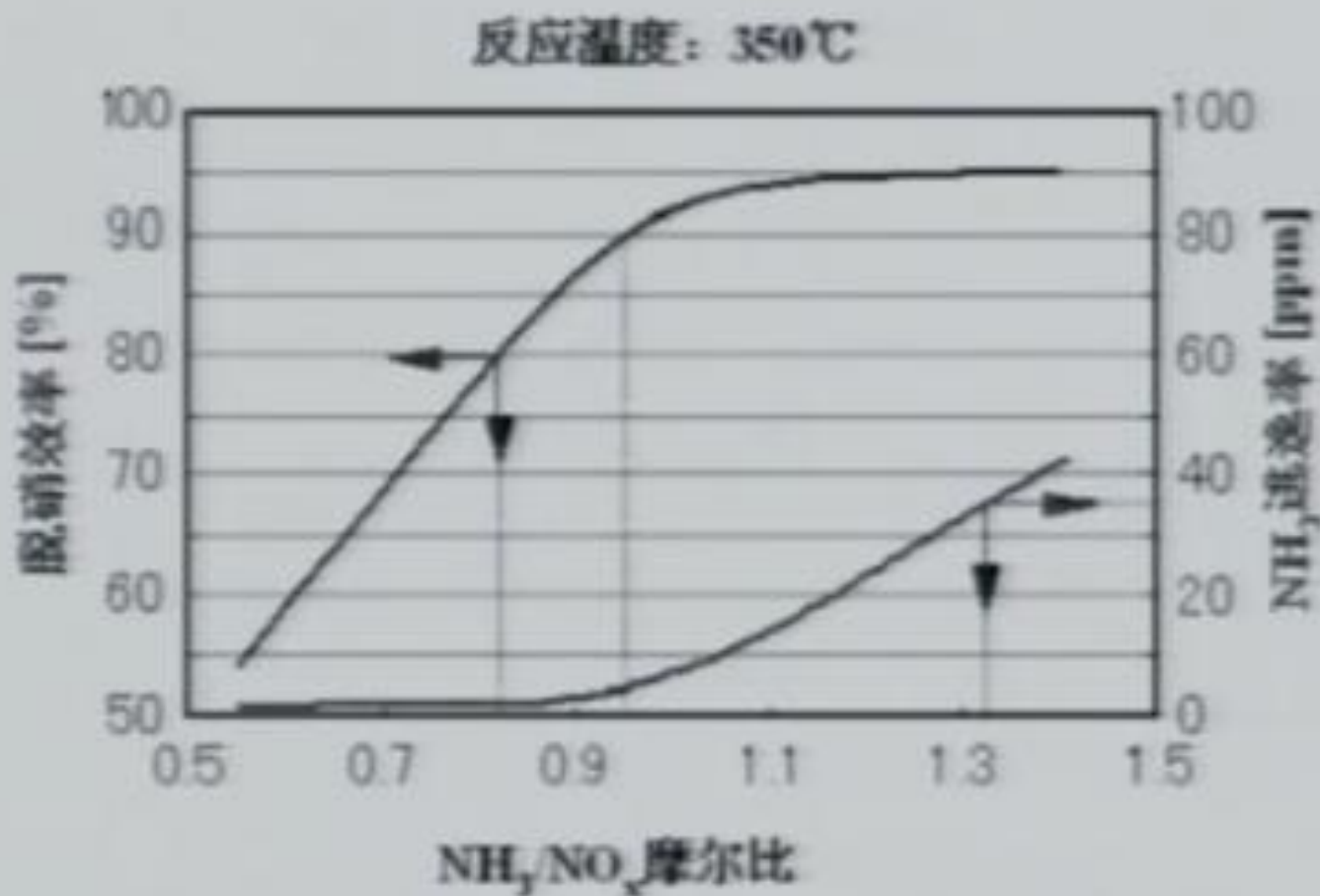
活性炭：
100~150℃



5.4 烟气处理脱硝技术

➤ 影响SCR脱硝效率的主要工艺参数

② NH_3/NO_x 摩尔比

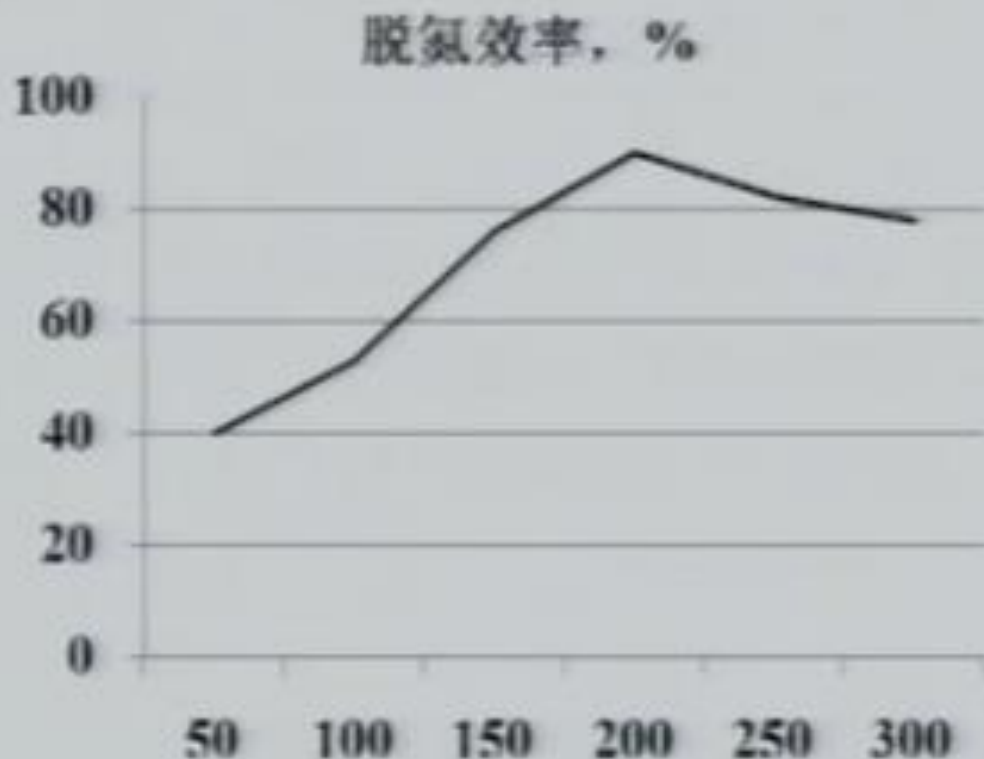




5.4 烟气处理脱硝技术

➤ 影响SCR脱硝效率的主要工艺参数

③ 停留时间



当停留时间 t 较短时, NO_x 去除效率 η 随 t 增加而增加, 当 t 大于 200ms, η 逐渐下降



5.4 烟气处理脱硝技术

烟气SCR脱硝法采用催化剂促进氨与还原反应。若使用钛和铁氧化物类催化剂，其反应温度为300 °C至400°C，当采用活性焦炭时，其反应温度为100°C至150 °C。

- 根据CATA反应器在锅炉尾部烟道的位置, 有三种方案:

- (1) 在空气预热器前350°C位置

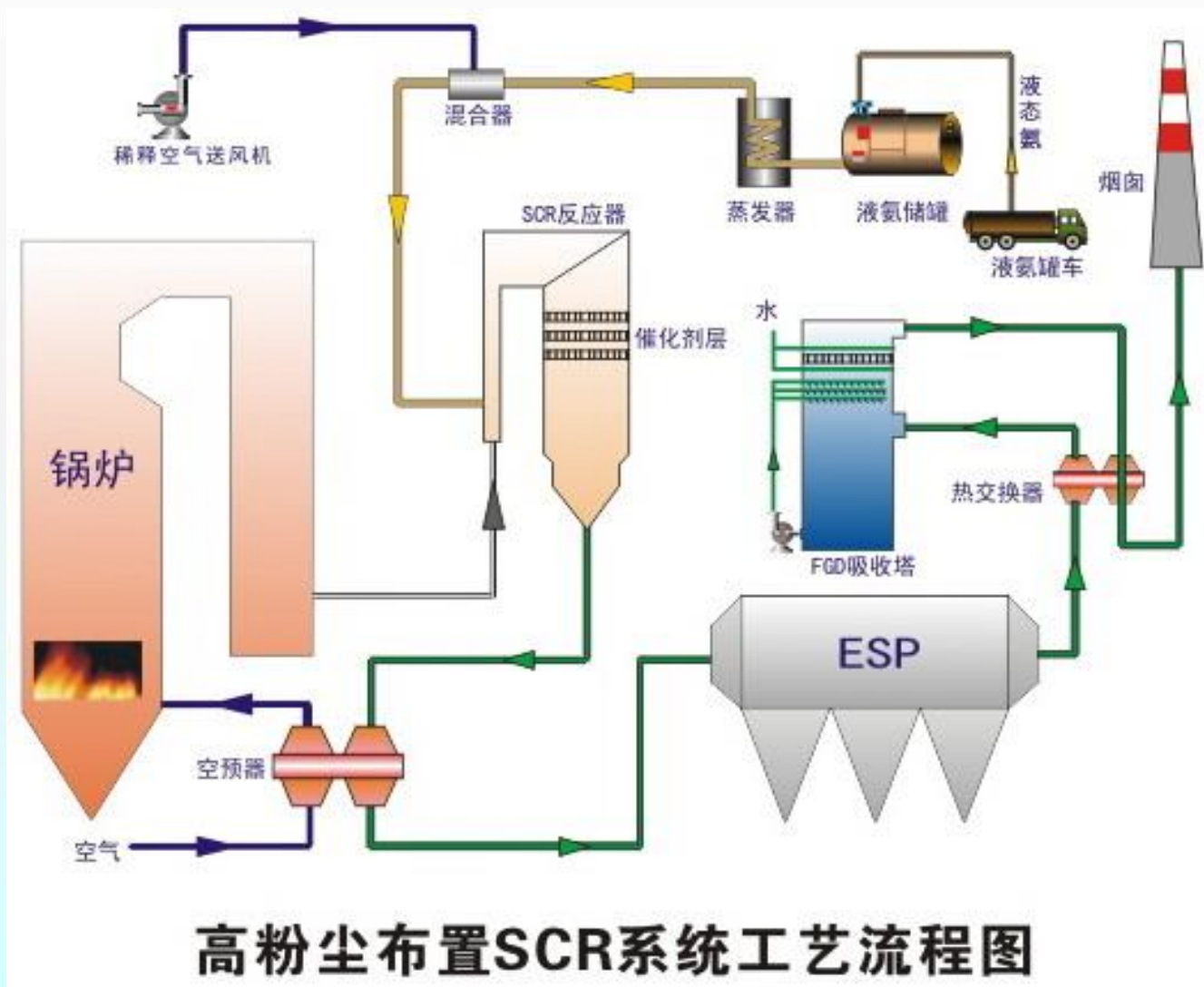
- (2) 在空气预热器和静电除尘器之后

- (3) 布置在FGD (湿法烟气脱硫装置) 之后



5.4 烟气处理脱硝技术

(1) 置于空气预热器前的高尘烟气中





5.4 烟气处理脱硝技术

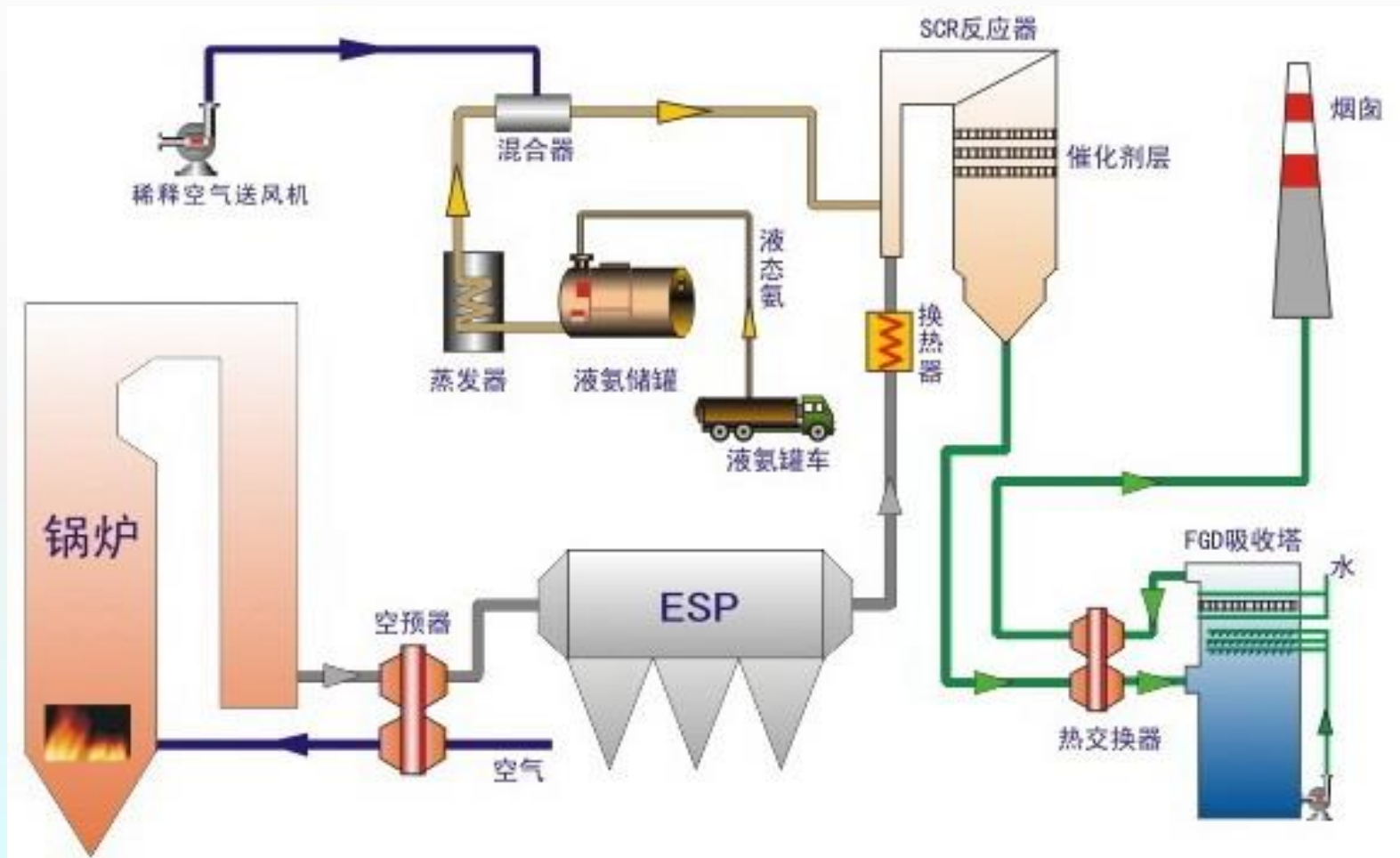
此时, 烟气中含有飞灰, 二氧化硫, 故反应器在“不干净”的高尘烟气中, 但此处温度在300–500 °C之间, 适用于多数催化剂, 寿命受下列因素影响:

- 烟气飞灰中Na, K, Ca, Si, As会使催化剂中毒或污染。
- 飞灰对催化剂反应器的磨损和使催化剂反应器蜂窝堵塞。
- 如烟气温度的升高, 会使CATA烧结或使之再结晶失效。
- 高活性CATA, 会使二氧化硫氧化成三氧化硫, 如烟气温度降低, 氨会和三氧化硫生成硫酸氢铵, 堵塞烟道。



5.4 烟气处理脱硝技术

(2) 反应器置于空气预热器与静电除尘器之后

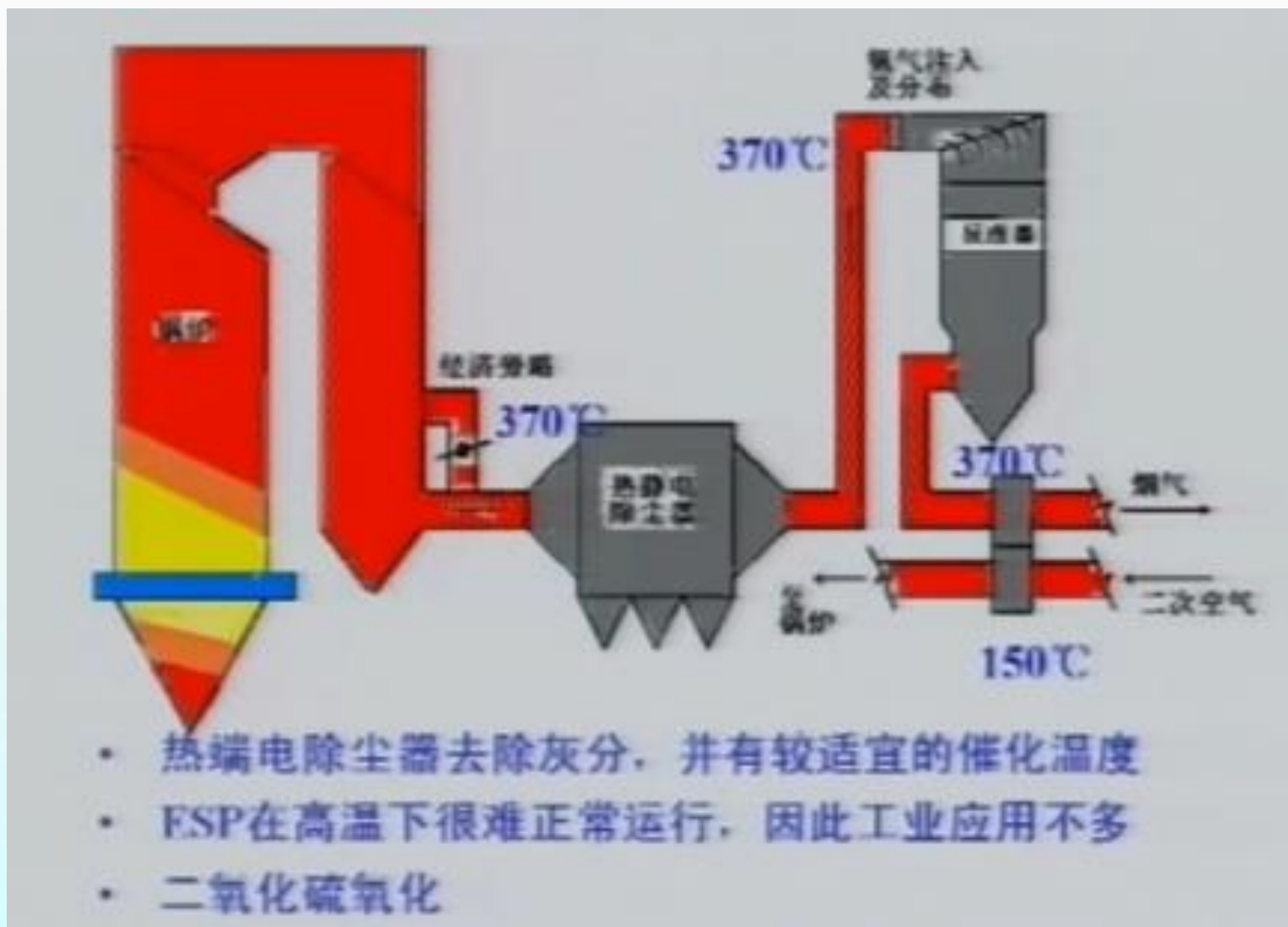


低粉尘布置SCR系统工艺流程图



5.4 烟气处理脱硝技术

(2) 反应器置于空气预热器与静电除尘器之后





5.4 烟气处理脱硝技术

➤ 布置在静电除尘器和空气预热器之后

烟气中的二氧化硫始终存在，因此烟气中的生成硫酸铵而发生堵塞的可能性仍然存在。采用这一方案的最大问题是，静电除尘器无法在 $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下正常运行。

➤ 布置在FGD(湿法烟气脱硫装置)之后其优点显而易见，

此时可使用高活性CATA。且结构紧凑, 其寿命较长。问题:

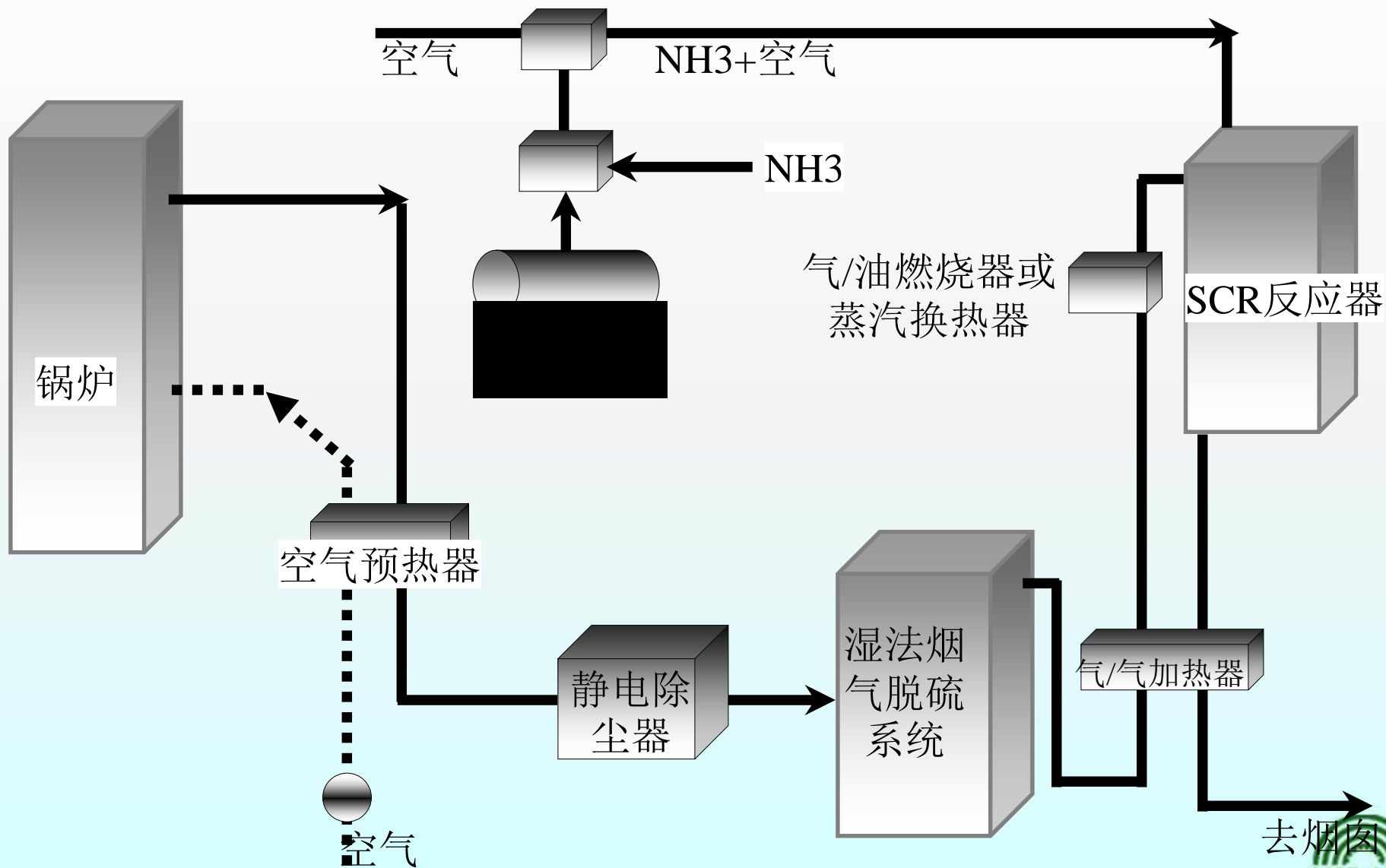
反应器在FGD之后, 温度仅有 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$, 故需加热升温。

- 与SNCR一样, SCR也应注意喷氨量的控制。



5.4 烟气处理脱硝技术

(3) 反应器布置在FGD(湿法烟气脱硫装置)之后





5.4 烟气处理脱硝技术

采用催化剂法(SCR)时,
 NH_3 的消耗量也要十分注意。
喷入烟气中的 NH_3 过少,达不
到预期的降低 NO_x 的要求,喷
入量过多,也会造成 NH_3 泄漏
。根据经验,一般以 NH_3
/ NO_x 的摩尔比为1.0为宜。

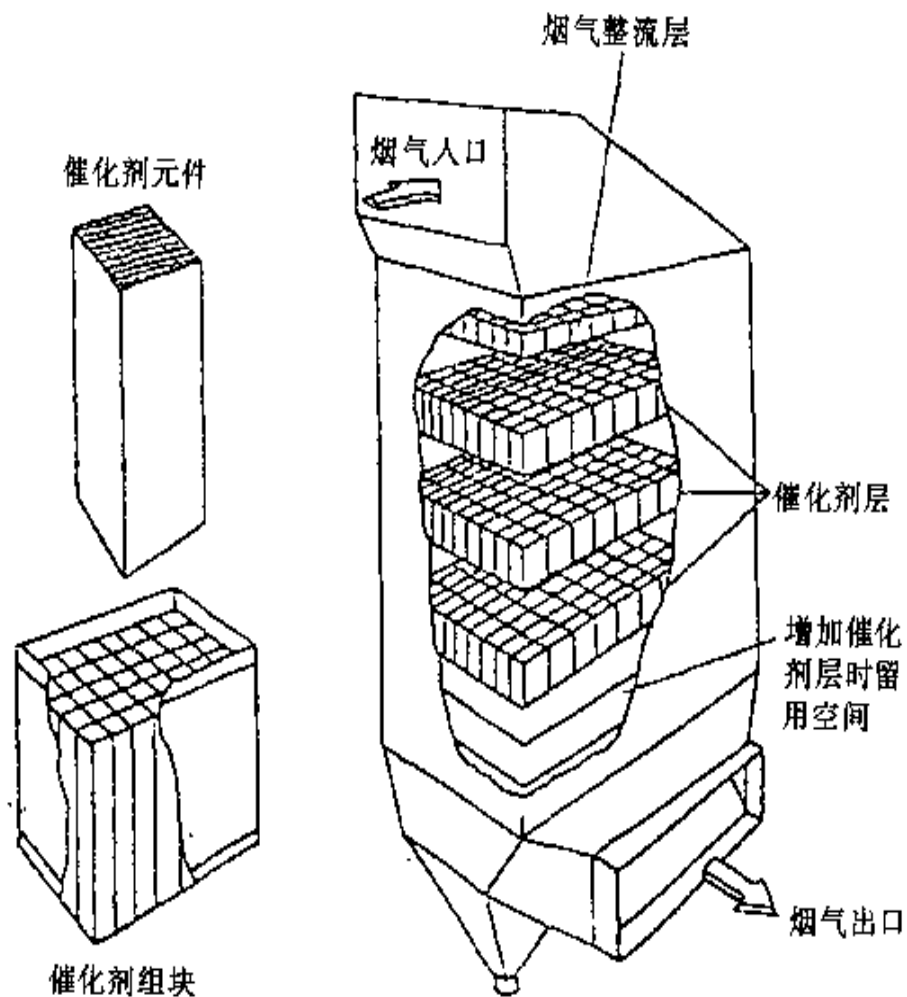


图 5-117 催化剂反应器内的催化剂层布置图