

生物质燃料在燃煤锅炉脱硝中的应用

丁徐红, 赵增立, 常胜, 李海滨

(中国科学院广州能源研究所中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东广州510640)

摘要：脱硝技术是减少氮氧化物(NO_x)排放的重要措施, 近年来生物质燃烧脱硝作为一种高效低成本的脱硝技术受到了广泛关注。详细叙述了生物质燃烧脱硝的基本原理, 将传统的选择性非催化还原法(SNCR)和选择性催化还原法(SCR)进行了对比; 结合国内外生物质及其衍生燃料应用于燃煤锅炉脱硝的研究进展; 给出了生物质及其衍生燃料燃烧均能达到较好的脱硝效果.成本相对较低传统脱硝低的建议; 最后总结了不同生物质燃烧脱硝方式的优缺点, 为其进一步研究和应用提供参考。

引言

NO_x 是主要大气污染物之一, 近年来 NO_x 的大量排放引起了酸雨、光化学烟雾等环境问题, 严重危害了人类的生活及动植物的生存。据预测, 到2030年, 基准情景下中国 NO_x 排放量将达到 $35.4 \times 10^6 \text{t}$ 。因此, 对 NO_x 的控制势在必行。

目前工业上应用较多的脱硝技术有SNCR和SCR技术, SNCR效率低, 约为25%~40%; SCR使用催化剂, 成本高。由于SNCR和SCR中只有 NH_3 参与还原 NO_x , 温度过低氨不发生反应, 过高则被氧化为 NO_x , 因此最佳温度区间较窄, 低温部分脱硝效率极低。研究表明, 适当添加 CH_4 、 CO 、 H_2 及其混合气可提高低温条件下SNCR反应的脱硝效率。另外, 氨剂还原剂的使用导致氨逃逸。生物质燃料燃烧脱硝可避免SNCR / SCR技术存在的问题, 一方面, 因为生物质挥发分含量高, 挥发出气体的均能起到还原 NO_x 的作用, 有利于 NO_x 还原, 脱硝效率可达60%以上; 另一方面, 无氨的使用避免了氨逃逸造成的二次污染; 同时, 生物质燃烧可提供热量, 有利于减少燃料成本, 是一种高效清洁的脱硝方式。本文综述了近年来国内外生物质及其衍生燃料脱硝的研究进展, 以为生物质燃料脱硝的进一步研究提供思路和参考。

1 生物质燃烧脱硝机理

SNCR和SCR技术的原理是将还原剂(主要是氨或尿素)喷入烟气中, 在高温作用下迅速产生 NH_3 , 可高度选择地与 NO_x 反应, 最终将 NO_x 还原为 N_2 , 即使在氧化性气氛中也是如此。

生物质燃料脱硝主要包括均相还原和异相还原作用两部分, 其中均相还原作用最为有效。均相还原是挥发分气体还原 NO_x 的过程, 起重要作用的挥发分主要有 CH_4 、 HCN 、 NH_3 ; 其次挥发分中含量较高的 CO 和 H_2 起到了一定的促进作用。异相还原是生物质焦还原 NO_x 的过程, 有关异相还原机理的研究甚少。SNCR、SCR及生物质燃料脱硝的机理反应式如表1所示。

表 1 SNCR、SCR 技术和生物质燃料脱硝技术的机理^[2-7]

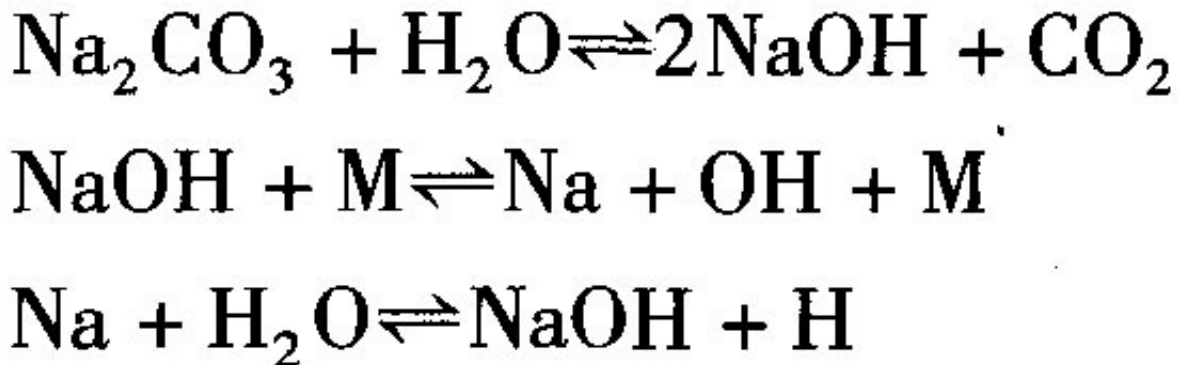
Tab. 1 Mechanism governing the SNCR and SCR technology and bio-mass fuel denitration technology

脱硝方式	机理
SNCR 和 SCR 技术	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{NCO}$
	$\text{NH}_3 + \text{OH}, \text{O} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
CH_4 (均相)	$\text{CH}_4 + \text{H}, \text{O}, \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_i + \text{M}$
	$\text{CH}_i + \text{NO}_x \rightarrow \text{HCN} + \text{M}$
	$\text{HCN}/\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{H}, \text{OH}} \text{NH}_i$
均相还原反应	$\text{NH}_i + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{M}$
生物质燃料	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$
	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$
	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$
	$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$
异相还原反应	$2\text{NO} + 2\text{C} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}$
	$\text{C} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$
	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$
	$2\text{CO} + 2\text{NO} \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$

注: 以下反应方程式中的 M 指代其它产物

生物质中含有的金属盐对还原 NO_x

具有促进的作用，生物质再燃过程中，灰分中含有的碱金属通过生成自由基OH、H强化NH₃和CH₄、HCN等对NO_x的还原作用。反应方程式如下：



2 生物质燃料在脱硝中的研究进展

生物质燃料脱硝是在燃煤锅炉中不同部位添加生物质以还原NO的过程，分为生物质燃料直接脱硝和生物质衍生燃料脱硝。生物质燃料直接脱硝是将未经化学处理的生物质用于燃烧脱硝，分为生物质与煤共燃脱硝和生物质作为再燃燃料脱硝，后者的脱硝效果较前者好。生物质不仅可直接用于脱硝，其衍生燃料燃烧也具有有良好的脱硝效果，包括生物质可燃气脱硝和生物质液体燃料脱硝，将生物质转化为衍生燃料，能量密度增大，便于储存和运输。

2.1 生物质燃料直接脱硝

2.1.1 生物质与煤共燃脱硝

有关生物质与煤共燃的研究主要是对生物质和煤单独热解与共热解特性的试验分析，一些研究者也考察了生物质与煤共燃过程中，污染物排放、共燃灰污、结渣和腐蚀性等问题。有关生物质与煤共燃脱硝的研究极少，与煤单独燃烧相比，生物质与煤共燃可降低NO_x的排放，煤炭与甘蔗渣共燃可减少25%的NO_x量。生物质与煤共燃可提高煤的使用效率，减少CO₂、SO₂和NO_x的排放，同时降低燃烧成本，但生物质的加入增大了结渣和腐蚀设备的风险。

生物质与煤共燃降低NO_x排放的主要原因为：(1)生物质自身含氮量低；(2)生物质燃烧和热解速率快，一方面形成局部还原性气氛，另一方面导致形成多孔性焦炭；(3)生物质在较低温度下析出挥发分并剧烈燃烧导致煤粉挥发分析出和燃烧提前，燃烧更集中，有利于脱硝。

生物质与煤共燃包含了气相、颗粒相的流动，且生物质中存在碱金属，使得共燃模型的建立更为困难，但不少研究者在此方面进行了大量努力，并建立了生物质与煤共燃的机制模型，详细分析了子模型的选择和处理模拟实际生物质与煤共燃系统的方法，为共燃模型的进一步发展提出了建议。

2.1.2 生物质再燃脱硝

近年来，生物质因挥发分含量高，燃烧易生成还原性的C_xH_y、H₂、CO，灰分中含有碱金属盐等特点，成为了一种脱硝效果好、经济性较高的再燃燃料。生物质再燃脱硝目前分为生物质直接再燃和生物质先进再燃，后者是在前者的基础上添加氨剂还原剂进行脱硝，脱硝过程分别如图1、图2所示。

生物质直接再燃脱硝是向再燃区送入约占锅炉燃料10%~20%的再燃燃料，在还原性气氛下，将来自于主燃区的NO_x还原成N₂的过程，脱硝率一般能达55%~70%；而生物质先进再燃则是在直接再燃的基础上，向再燃区尾部或燃尽区喷入氨基还原剂的一种脱硝方式，具有双重脱硝作用，效率可达80%~90%，能够满足更高的脱硝要求，但影响因素更多，不仅包括再燃区的影响因素，如再燃比、过量空气系数等，还包括喷氨时的影响因素，如氨氮比等，操作也更为复杂。

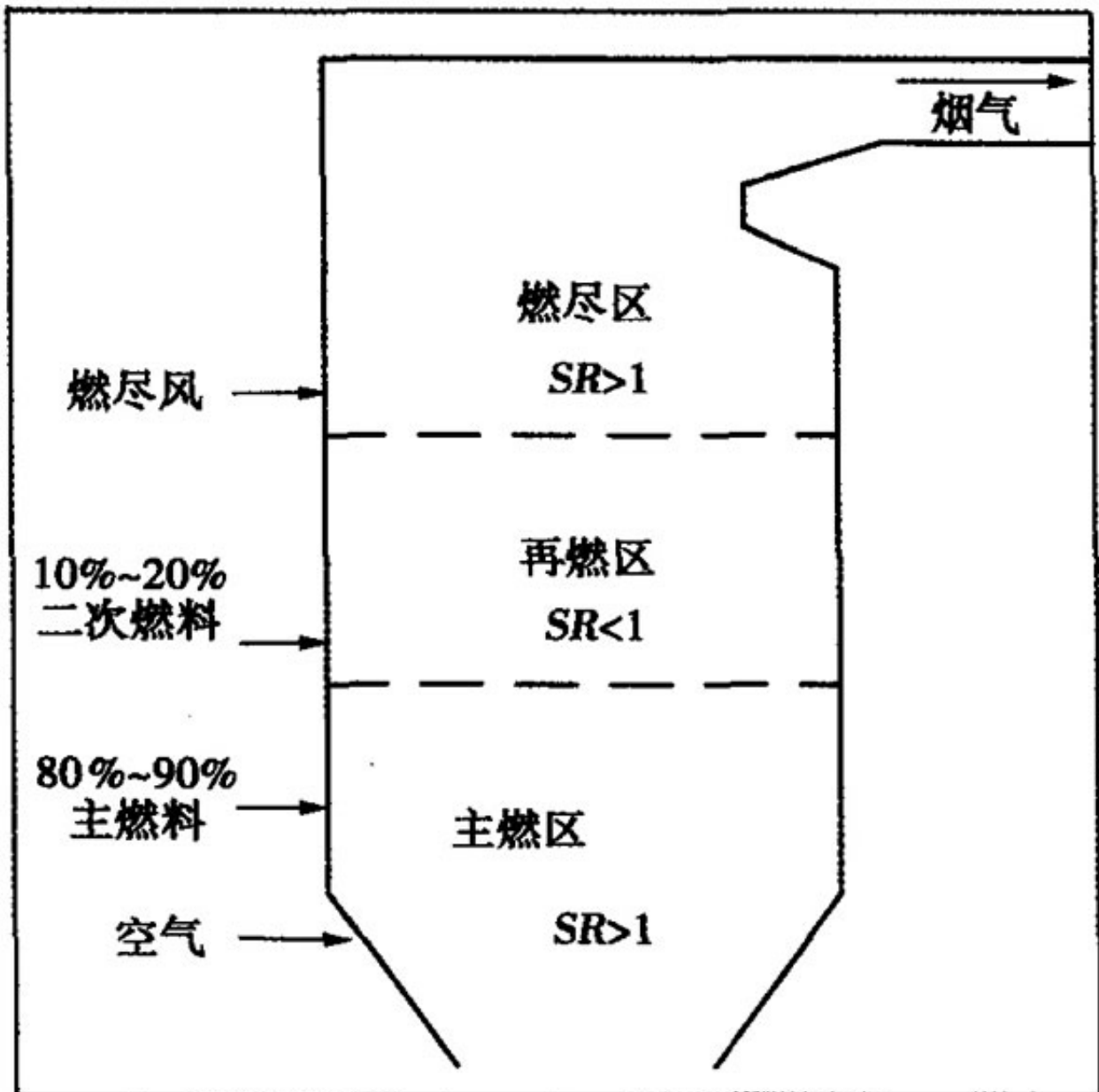


图 1 再燃脱硝过程^[13]

Fig. 1 Reburning denitration process

2.1.2.1 生物质直接再燃脱硝

与传统燃煤锅炉工况相比，生物质再燃工况下炉内 C_xH_y 、HCN及 NH_3 的浓度显著提高，表现出了与NO浓度分布极强的相关性。韩奎华等人采用锅炉燃烧模拟研究了4种生物质燃料再燃脱硝，得出了最佳再燃条件：再燃温度 $950 \sim 1050$ ，再燃比 $15\% \sim 25\%$ ，再燃过量空气系数 $0.6 \sim 0.8$ ，停留时间 $1s$ 左右，再燃比为 15% 的典型试验条件下，生物质再燃脱硝效率为 $54\% \sim 67\%$ 。

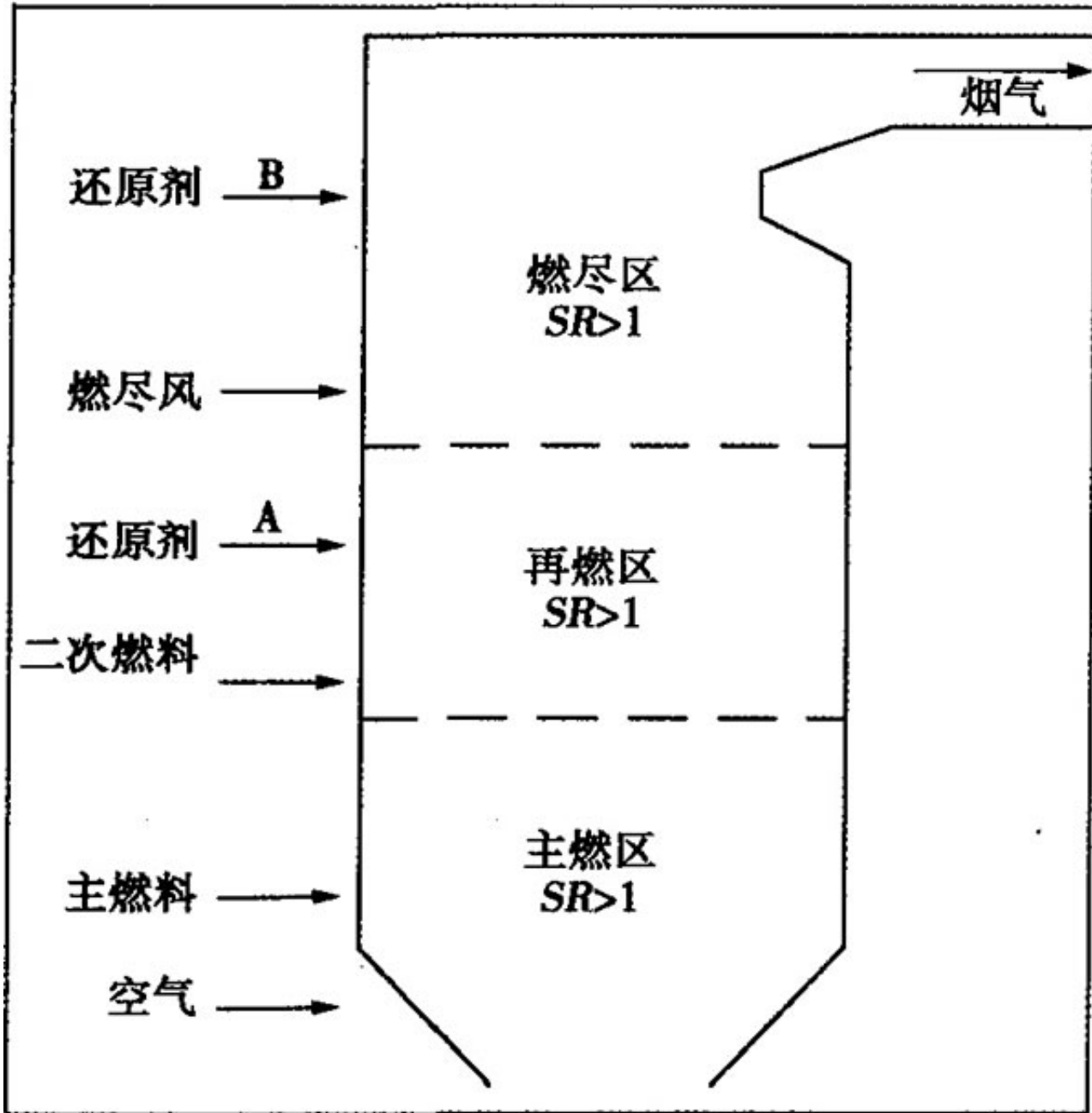


图 2 先进再燃过程^[14]

Fig. 2 Advanced reburning process

生物质再燃脱硝中的主要因素有原料种类、再燃比、过量空气系数、再燃温度。

(1)原料种类

在相同条件下

，具有较高挥发分和较高N含量的

生物质的脱硝效果较好，这是因为形成了较多 CH_4 、 NH_3

、HCN，促进了NO的还原。另外，生物质焦具有更高的比表面积和孔容积，异相还原作用较煤焦更强。混合生物质同样是较好的再燃燃料，但不同生物质燃料特性变化较大，会对锅炉运行造成不利影响。生物质与煤混合的再燃燃料可通过改变煤和生物质的比例削弱生物质的季节性和地域性波动性等对锅炉运行造成的负面影响。

(2)再燃比

再燃燃料过少不能保证再燃区内对还原NO_x所必需的烃根浓度，再燃燃料过多则会引起生物质资源浪费、燃烧不完全等问题。玉米秸和麦秸的最佳再燃比为20%，花生壳的最佳再燃比为15%，考虑到生物质作为再燃燃料脱硝的经济性，适宜的再燃比为15%~25%。

(3)再燃区过量空气系数

再燃区过量空气系数SR是影响脱硝效率的重要因素，只有SR<1的情况下，才可以发生还原NO_x的反应。当再燃区过量空气系数SR=0.85时，NO_x去除率达到最大，0.9<SR<0.95时，NO_x去除率降为40%~50%，而当SR接近1时，NO_x去除率降为30%。过量空气系数过低会影响燃料的燃烧，影响飞灰的综合利用。综合分析得出生物质再燃区最佳过量空气系数为0.7~0.8。

(4)再燃温度

提高再燃温度使得同一时间内脱硝的有效成分增多，挥发分快速释放使得生物质表面形成更发达的孔隙结构，活性点位增多，有利于NO_x的还原；温度过高CH₄基团的氧化速度加快，温度达到1300℃还会生成热力型NO_x。

除以上因素外，停留时间、携带气、初始NO_x浓度等也会影响脱硝效率。程中杰通过试验表明棉秆最佳再燃区停留时间在0.7s~0.8s。空气、氮气和模拟烟气(含3% O₂、97% N₂)作为携带气，当SR>0.97时，携带气为空气时的脱硝效果最好。苏胜等人的研究则表明以循环烟气替代空气作为载气有助于提高脱硝效率。初始NO_x浓度高有利于提高脱硝效率，过高则会导致最终脱硝率下降。生物质颗粒尺寸对再燃脱硝也有一定影响。

2.1.2.2 生物质先进再燃

生物质再燃是脱硝的主体，喷氨是对再燃的完善和优化。如图2所示，氨剂可从A点再燃区或B点燃尽区喷入。巩志强将氨剂直接喷入再燃区，脱硝率可达81%~90%，所得先进再燃的最佳操作条件为：再燃区温度为1000℃，过量空气系数为0.7~0.8，氨氮比为1.5~2。牛胜利等人同样考察了氨剂喷入再燃区的先进再燃脱硝情况。在过量空气系数为0.7~0.9、氨氮摩尔比为1.5左右时，先进再燃脱硝率均达到88%以上，比基本再燃提高25%~30%。

高攀认为将氨剂喷入燃尽区的先进再燃(AR-lean)效果优于喷入再燃区的先进再燃(AR-rich)。这是由于氨剂脱硝需要适量的氧浓度，而再燃区为还原性气氛，在一定程度限制了氨剂的脱硝反应。燃尽区气氛与氨剂脱硝反应气氛比较接近，氨剂可以充分与NO发生还原反应。

仅将氨剂喷入再燃区尾部(一级喷氨先进再燃)，NO还原率在80%左右。相同条件下，向再燃区尾部和燃尽区同时喷入氨剂(二级喷氨先进再燃)，最高脱硝效率可达91.3%。生物质再燃，一级喷氨脱硝及二级喷氨脱硝，这三部分的脱硝效率是依次递减的，这是由反应区的NO_x浓度及温度决定的。

2.2 生物质衍生燃料脱硝

生物质衍生燃料脱硝包括生物质可燃气脱硝及生物质液体燃料脱硝。生物质可燃气脱硝是利用其中CO、H₂、C_xH_y的还原作用去除NO_x

；生物质液体燃料主要是生物油及其衍生液体燃料，原理是利用液体燃料中某些物质高温下分解为有利于脱硝的气体及自由基，从而达到脱硝的目的。

2.2.1 生物质可燃气脱硝

生物质可燃气再燃的研究主要是反应动力学及其机理的研究，实验研究目前一般采用人工模拟可燃气代替真实可燃气。Glarborg等人研究了CO、H₂等非烃类气体再燃还原NO的能力，可去除再燃区中20%~30%NO的量。Dagaut和Lecomte等人考察了多种混合气体的再燃脱硝反应，研究表明较高的温度和适宜的还原性气氛有利于NO的还原。

不少研究者对生物质热解气及其成分再燃还原NO的过程进行了机制分析和数值模拟，分析了可燃气再燃过程中反应条件对脱硝效果的影响。徐莹等人采用Chemkin4.1化学动力学软件，基于柱塞流反应模型进行了模拟；刘春元等人整合GRI—Mech3.0机制模型和AA(2005)机制模型，提出了一套适合生物质可燃气再燃的机制模型，并对稻秆气化气的再燃进行模拟与分析，得出稻秆气气化气再燃的最佳当量比 $\phi=1.1—1.5$ ($\phi>1$ 表示富燃料状态， $\phi<1$ 表示贫燃料状态)，最佳温度范围在1300K以上。

研究表明，生物质焦油有助

于提高可燃气还原NO的效率，焦油可生成反应活性比CH₄高的HC-CO、C₂H等自由基。将生物质气化成气体燃料，其中生成的焦油以气态形式与可燃气一同作为再燃燃料进入再燃区进行脱硝，如图3所示。高焦油含量时，NO还原效率存在温度窗口，因为存在着焦油裂解和聚合两种反应间的竞争，温度过高导致聚合反应加剧，消耗简单烃类分子和自由基，从而降低NO还原效率。该方法省略了生物质气的清洗和冷却步骤，只需加装生物质气化系统即可，不影响锅炉灰的回收利用。另外，该方法还解决了生物质气化中焦油不易去除及其带来的问题，实现了焦油的资源化利用。

生物质可燃气及其成分作SNCR的添加剂可拓宽烟气的脱硝温度范围，降低SNCR有效反应温度，加快脱硝反应速率，从而对SNCR脱除NO_x的过程起到促进作用。SNCR的最高脱硝率对应的温度为900℃，向还原剂中添加H₂、CH₄、CO后，最佳温度分别向低温移动了125、100和25℃，若同时添加三种气体则向低温移动了150℃，最佳反应温度为750℃；并且添加剂的加入对脱硝率均无重大影响。

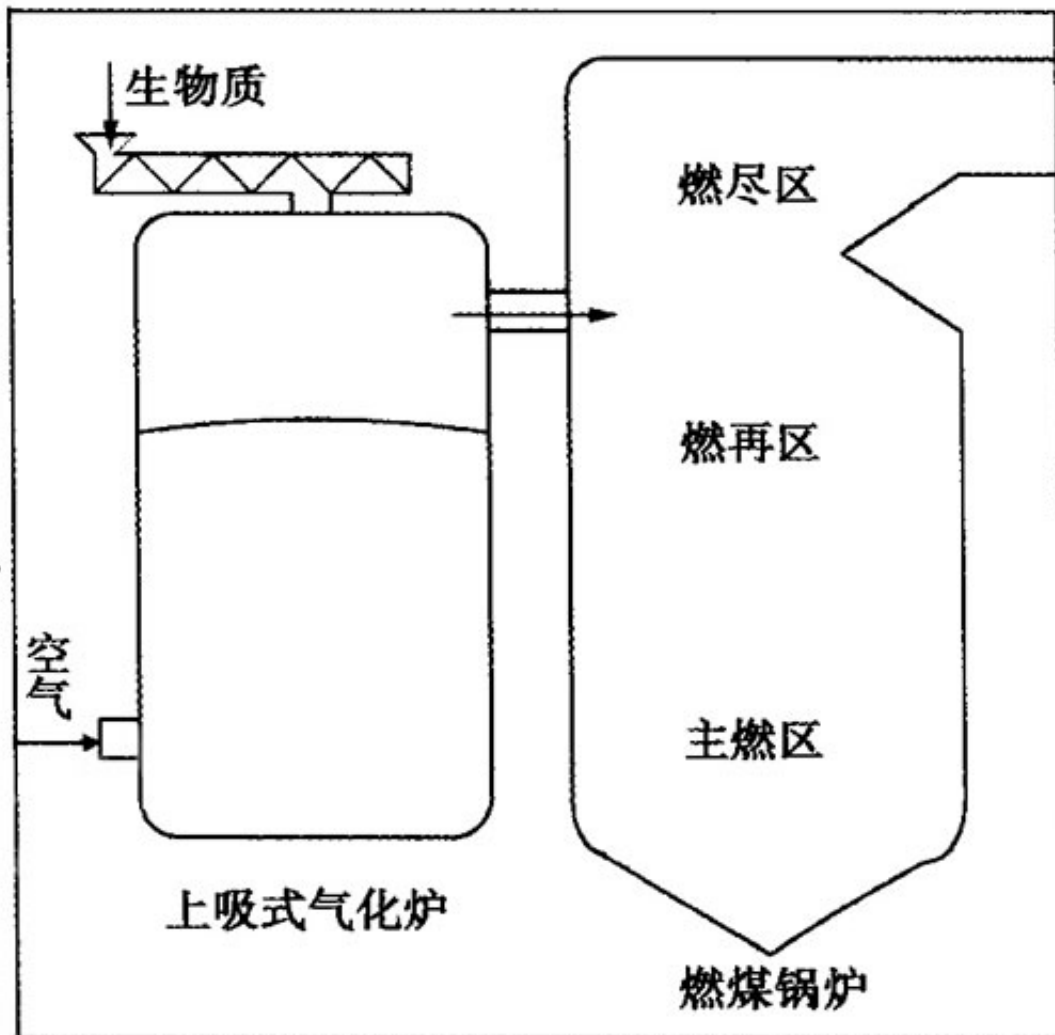


图3 生物质气化再燃工艺流程图^[26]

Fig. 3 Flow diagram of the bio-mass gasification reburning process

2.2.2 生物质液体燃料脱硝

生物油再燃脱硝的效率很低，一般不用于脱硝。生物油中较高含量的羧基羰基化合物使得生物油具有较强的腐蚀性 & 化学不稳定性，向生物油中添加氨基化合物或钙基化合物可改善以上性质，同时制得富氮生物油和富钙生物油，将其用作燃料燃烧脱硝具有很高的脱硫脱硝效率，但国内外相关研究极少。富氮生物油与富钙生物油的制备及其脱硝原理如表2所示。

富氮生物油(NO_x oil)中的含氮化合物及有机化合物(胺、亚胺、酰胺等)能够在高温下分解为一些有利于 NO 去除的自由基及还原性气体。将25%富氮生物油(NO_x oil)与75%水分混合喷入含有800ppm NO @900 的烟气中

oil: NO_x=4.5 ~ 1; 液体流率NO流率的150倍, NO的去除率为90%。而在相同脱硝条件下, 向高温烟气中喷入25%生物油与75%水分混合, NO去除率仅为24.5%。由此可见, 富氮生物油的脱硝效果十分显著, 可达到深度脱硝。

表 2 富氮生物油与富钙生物油的制备与脱硝的反应机理^[28,29]

Tab. 2 Reaction mechanism governing the preparation and denitration of the nitrogen-enriched and calcium-enriched bio-oil

生物质液体燃料	制备反应方程式	脱硝机理
富氮生物油	$R - CO - OR^* + NH_3 \rightarrow$	$R - CO - NH_2 + heat \rightarrow R + CO + NH_2$
	$R - CO - NH_2 + R^* - OH$	$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O$
	$R - CO - R^* + NH_3 \rightarrow$	$CO + NO \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$
	$R - CR^* = NH + H_2O$	$RCOOH + heat \rightarrow R + CO + OH$
		$R + N_2O \rightarrow RO + N_2$
富钙生物油	$O_2 + R - CHO \rightarrow RCOOH$	$Ca(CH_3COO)_2 \rightarrow CaO + CO(CH_3)_2 + CO_2$
	$CaO/CaCO_3/Ca(OH)_2 +$	$(CH_3COO)_2Ca \rightarrow CH_3CO + CaO + CO_2 + CH_3$
	$RCOOH \rightarrow (RCOO)_2Ca$	$CH_3/OCH. + NO_x + O_2 \rightarrow N_2 + CO_2 + H_2O$

注: R* 为 H 原子或者任意基团

与富氮生物油相比, 富钙生物油不仅能脱硝, 还能大大降低SO₂的排放。目前富钙生物油主要作为再燃燃料喷入再燃区进行脱硝, 将其喷入烟气中, 也能得到了较好的脱硫脱硝效果。由上表看出, 甲基与甲酸基(CH₃/OCH.)还原NO_x的热力驱动力大于SNCR中氨水还原NO_x, 该反应在比较大温度范围内发生, 因此富钙生物油脱硝效果比SNCR技术的脱硝效果更好。将富钙生物油注射到燃烧高硫含量煤炭的燃烧室时, 可同时清除高达95% ~ 99%的SO_x和60% ~ 90%的NO_x。富钙生物油热解生成的C_xH_y对NO的去除起了很大的作用, 而CO、H₂对NO的还原作用很小。国外有关生物石灰的研究比较多, 相对比较成熟, DynaMotive公司已成功生产生物石灰10多年, 但国内相关研究还处于起步阶段。

3结果分析

综上所述，将生物质燃料应用于燃煤锅炉能够有效降低NO_x

的排放，同时降低了燃料成本、避免了目前工业脱硝方法中氨使用造成的二次污染，因此生物质燃料脱硝技术具有广阔前景。

目前，采用较多的是生物质再燃与生物质先进再燃，后者增加了氨剂，脱硝效率更高，但由于生物质燃料，尤其是农业废弃物中钠、钾等碱金属含量高，容易导致灰熔点降低，致使燃烧器结垢甚至腐蚀，其次灰分沉积降低传热效率，并且生物质灰与煤灰掺混不利于灰分的二次利用。采取将生物质气化再燃的方式则可将生物质灰和煤灰分离，从而可以解决飞灰难以再利用、受热面积灰、沾污和腐蚀等问题，但需增加生物质气化装置，增加了成本，脱硝工艺更复杂。另外，目前生物油因其腐蚀性、水分含量高特点不易直接用于燃烧设备，因成分复杂而提取化学品困难等问题，将其制备成富氮生物油和富钙生物油并将其用于燃煤锅炉脱硝能拓宽脱硝的反应温度区间，提高脱硝效率，其中富氮生物油脱硝效率可达90%以上，缺点是需要增加前处理设施，增大了成本。

4结语

国内外学者已开展了生物质燃料脱硝的相关研究并取得了一定的进展。分析了生物质燃料再燃或共燃等技术的脱硝过程，其中先进再燃结合了生物质与氨剂还原的双重作用，显著提高了脱硝效率，但需分别喷入，操作复杂。而富氮生物油脱硝技术中，一次性喷入的富氮生物油中富含能使NO_x还原的CH_i，NH₂等自由基，亦具有双重脱硝的作用，但操作较先进再燃更为简单，较SNCR技术则多了CH₄的作用，且无需使用催化剂，无氨逃逸问题，是一种颇具应用前景的脱硝燃料。因此有必要深入研究富氮生物油的燃料特性以及脱硝工艺，对其进行实验和理论研究，探索富氮生物油的制备条件，考察富氮生物油的燃烧特性，为富氮生物油燃烧脱硝机理的研究提供理论基础，促进其实际应用。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/133325.html>