

生物质锅炉脱硝技术及工程应用

周建强, 高攀, 董长青, 杨勇平

(华北电力大学生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京102206)

摘要: 生物质是未来不可或缺的可再生能源, 但由于其氮元素含量相对较高, 在燃烧过程中会生成大量的氮氧化物, 造成环境污染。通过分析生物质氮氧化物产生的机理和工程实践发现: 生物质在锅炉燃烧时, 其氮氧化物的生成及脱除过程受燃料类型、燃烧温度、过量空气系数影响较大; 选择性非催化还原法是适合生物质锅炉的一种脱硝的技术, 还原剂的类型、喷射点及喷射方式是影响脱硝效率的关键; 控制好脱硝技术的关键点, 选择性非催化还原法在生物质锅炉脱硝中就可以获得较高的效率, 但要达到稳定的脱硝效率, 还需要锅炉具备良好的运行控制。

化石能源的日益枯竭及其在使用过程中所带来的环境污染问题, 使得大规模开发利用可再生能源显得尤为紧迫。生物质能源作

为唯一可大规模存储、

运输的可再生能源, 在未来的能源互联网中起

着供能和调峰的双重作用^[1-4]

。我国生物质资源丰富, 用于供热、发

电等方面的生物质锅炉已具有很大规模^[1]

而且

容量较小

、形式多样。但由

于生物质中所含氮元素相对较高, 在

燃烧过程中燃料氮会转化为氮氧化物(NO_x)造成雾霾、酸雨等严重的环境污染^[5-6]。

生物质中氮的赋存状态复杂, 人们对其燃烧生成 NO_x

的机理还不清楚, 因此难以控制 NO_x

排放。目前, 生物质锅炉主要通过烟气脱硝的方式减少N

O_x

排放。原有燃煤锅炉的脱硝技术不适用于生物质锅炉, 因此开展适合我国生物质锅炉的烟气脱硝技术显得极其迫切。

1 生物质燃料 NO_x 生成机理

燃烧过程中产生的 NO_x 有热力型、快速型和燃料型3种^[7]

。生物质锅炉燃烧温度一般低于1000, 燃料型 NO_x 是生物质锅炉燃烧过程中 NO_x 的主要来源。

煤中氮主要以吡啶氮(N-6)、吡咯氮(N-5)、季氮(Q-N)形式存在, 而生物质中氮主要以蛋白质、游离的氨基酸形式存在, 另外还有少量的核酸、叶绿素、生物碱等形式。在生物质燃料燃烧过程中, 燃料氮的转化可分为蛋白质等大分子热解生成 NO_x 前驱物和前驱物燃烧生成 NO_x 2个阶段^[8-10]。生物质燃料中氮向 NO_x 转化路径如图1所示。

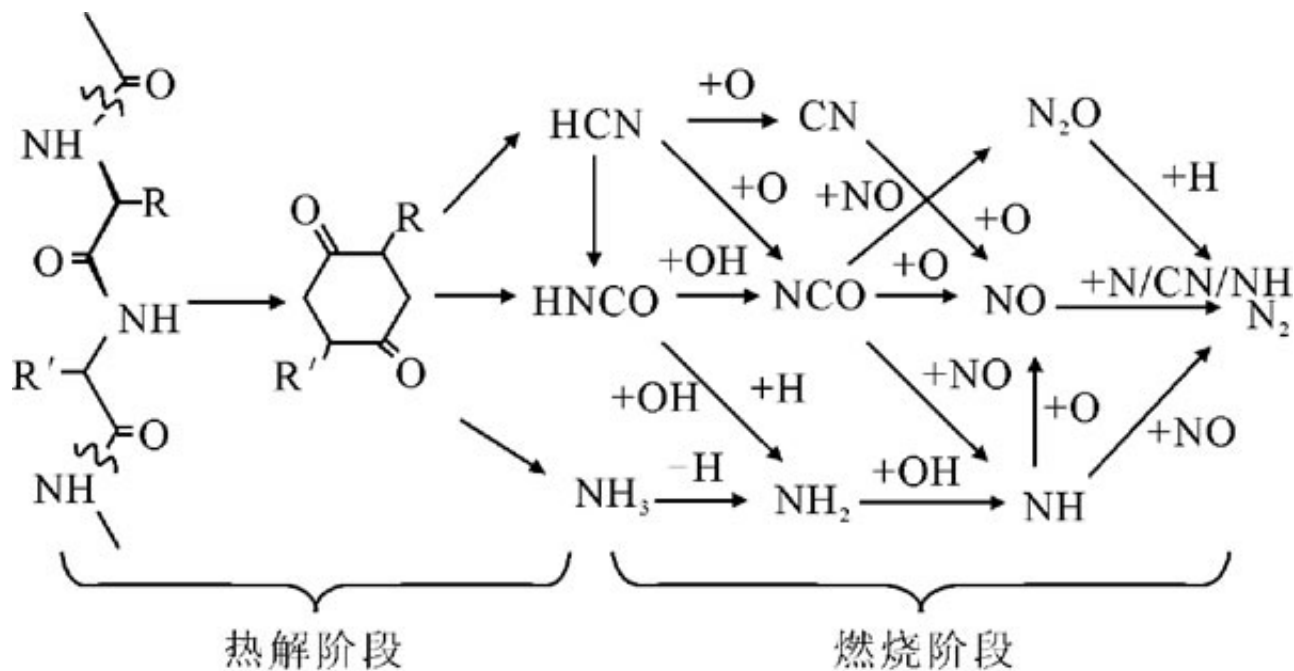


图 1 生物质燃料中氮向 NO_x 转化路径

Fig.1 The conversion routes from biomass fuel-N to NO_x

由图1可见, 生物质燃料燃烧过程分为热解和燃烧2个阶段。热解阶段蛋白质无规则断裂成大分子片段, 然后再断裂成小分子挥发性气体

, 其中环二肽是蛋白质主要的初级热解产

物, 其进一步热解生成HCN、 NH_3 、HNCO等 NO_x

前驱物; 燃烧阶段前驱物在空气中燃烧生成 NO_x 。有学者认为^[9], NH_3

是NO的前驱物, HCN和HNCO是 N_2O 的前驱物, 而且 NH_3 、HCN、HNCO和NO、 N_2O 、 N_2 之间可以相互转化。

燃料的含氮量是影响生物质燃烧时 NO_x

生成量的主要因素, 含氮量越高, 其生成

量越高, 排放量也越高。燃烧温度^[7]和过量空气系数^[11]也是影响 NO_x

生成量的关键。随着温度的升高, 生物质燃料燃烧时 NO_x

生成量略微增大, 但如果有脱硝反应进行

, 脱硝效率将会提高, 所以总 NO_x 排放量会下降, 但不同生物质表现也不尽相同。

大部分 NO_x

是

在燃

烧阶段生

成的, 燃烧阶段氧

化还原气氛对氮的转化有较大影响。在还原性气氛下, 大部分燃料氮转化成了 N_2 , 但也增加了CO的生成量。

目前, 尚未开发出可实现燃料氮在燃烧过程中定向转

化为 N_2 无害气体的技术, 但可以根据 NO_x

的转化机理及影响因素, 调节锅炉运行, 减少 NO_x 的产生量, 提高脱硝效率。

2 生物质锅炉脱硝关键技术

2.1 脱硝方案

目前，在锅炉中最常用的脱硝技术主要有选择性非催化还原（SNCR）技术和选择性催化还原（SCR）技术2种。尽管SCR脱硝效率高，但系统结构复杂，运行成本高，受生物质锅炉造价成本的限制，不宜使用SCR脱硝系统。SNCR脱硝系统结构简单，投资和运行成本低，尽管脱硝效率较低，但生物质锅炉 NO_x 排放质量浓度一般低于 $450\text{mg}/\text{m}^3$ ，所以SNCR脱硝技术是生物质锅炉控制 NO_x 排放的首选[12]。

2.2 脱硝还原剂

SNCR脱硝技术常用的还原剂有氨水和尿素2种。根据工程经验，氨水的脱硝效率可达70%~80%，而尿素的脱硝效率一般在50%~60%。还原剂的选择还需根据获取的方便性、锅炉 NO_x 排放质量浓度以及锅炉的燃烧温度决定。燃烧温度低于800℃时，应尽量选择氨水做还原剂。一般选用质量分数20%的氨水溶液，喷射前与去离子水混合成质量分数为10%的溶液。还原剂选用尿素时，可选择直接配制成质量分数为10%的溶液^[13]。

2.3 还原剂喷射位置

还原剂喷射位置是影响锅炉SNCR脱硝效率的关键。还原剂喷射位置的选择主要根据温度场和烟气与还原剂混合均匀性，另外还要兼顾喷枪安装维修的方便性。

目前，生物质锅炉常见有炉排燃烧锅炉、流化床锅炉和循环流化床锅炉。炉排锅炉一般选择在炉膛的中上部喷射还原剂，这里温度场适合，氧浓度较低。流化床锅炉没有旋风分离器，其还原剂喷射位置只能选在炉膛过热器下部。循环流化床锅炉还原剂喷射点一般布置在旋风分离器入口位置。旋风分离器内温度一般在800~1000℃，温度场均匀，且入口截面积小，易于烟气与还原剂充分混合。

2.4 还原剂喷射方式

工程上常用的

喷枪形式有墙式喷枪和伸入式喷

枪，其中墙式喷枪有气体雾化喷枪、高压细水雾喷枪^[14]和双雾化喷枪^[13]

等。循环流化床锅炉一般选择气体雾化或双雾化墙式喷枪即可，喷射出的还原剂液滴有一定的穿透力。炉排锅炉炉膛较小，烟气出炉膛后温度下降很快，所以选择雾化颗粒更细的高压细水雾喷枪。流化床锅炉炉膛截面积较大，普通的墙式喷枪不易穿透，而应选择射程更远的墙式喷枪。生物质锅炉一般不选择伸入式喷枪，这是因为生物质中含有碱金属较多，灰熔点较低，炉膛中下部很容易结焦，易造成喷枪不能拔出和损坏。

3 应用实例

3.1 锅炉及脱硝系统基本参数

利用上述SNCR技术，分别在河北、山东3个电厂3种不同型号共6台锅炉上进行了实际运行。3个电厂的锅炉及SNCR脱硝主要参数见表1。

表 1 锅炉及 SNCR 脱硝系统主要参数
Table 1 Main parameters of the boiler and SNCR
denitrification systems

参数	案例 1	案例 2	案例 3
燃烧方式	振动炉排	循环流化床	流化床
锅炉容量/(t·h ⁻¹)	75	75	75
烟气流量/ (×10 ⁴ m ³ ·h ⁻¹)	1.35	1.35	1.35
燃料类型	秸秆、树枝	垃圾、秸秆	建筑废模板
NO _x 原始质量浓度/ (mg·m ⁻³)	200~350	150~200	300~400
还原剂	尿素	尿素	氨水
还原剂质量分数/%	10	10	10
喷嘴形式	高压细水雾	气体雾化	气体雾化
安装位置	燃烧室两侧	分离器入口	炉膛中下部
喷射区温度/℃	800	750	720
单个喷嘴流量/(L·h ⁻¹)	150	20	30
喷嘴数量	2	6	10
氨氮比	1.7	1.4	1.4
NO _x 控制质量浓度/ (mg·m ⁻³)	150	100	150

3.2 SNCR脱硝效率测试

在 SNCR 脱硝系统安装完毕, 通过 168 h 试运行后, 对其脱硝效率进行测试。测试位置选择在空气预热器后, 除尘器之前的烟道上。采用 Testo340 烟气分析仪, 主要测量 NO_x 和 O_2 的体积分数。 NO_x 体积分数用 NO 体积分数表征 (NO_x 中主要成分为 NO), 量程为 $0 \sim 5 \times 10^{-4}$, 分辨率 0.1×10^{-6} ; O_2 体积分数量程为 $0 \sim 25\%$ 。在测试之前, 利用标气对仪器进行校准。用《火电厂大气污染物排放标准》的方法^[15]把测量值转换为标准值:

$$C = C' \times \frac{21 - \varphi}{21 - \varphi'} \quad (1)$$

式中: C 为 NO_x 在基准氧含量下的排放质量浓度, mg/m^3 ; C' 为仪器测量 NO_x 的质量浓度; φ 为基准氧含量, 取 6%; φ' 为仪器测量氧含量, %。

在锅炉稳定运行工况时, 对比喷氨前后的烟气 NO_x 质量浓度, 可以得到脱硝效率。每台锅炉进行 2 次测试, 每次 30 min, 并按式(2)计算脱氨效率:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_1 为喷氨前锅炉 NO_x 排放质量浓度, C_2 为喷氨后 NO_x 排放质量浓度。

3 个案例锅炉实际测试数据如图 2 所示。由图 2 可见, 3 个案例锅炉的脱硝效率都在 60% 以上, 其中还原剂使用氨水的案例 3 锅炉脱硝效率最高, 达到了 75% 以上, 循环流化床锅炉的脱硝效率也达到了近 70%, 炉排锅炉的效率相对较低, 但也在 62% 以上。这主要是因为案例 1 采用的还原剂为尿素, 尿素热解生成 NH_3 才具有还原性。另外, 炉排锅炉满足 SNCR 脱硝反应温度的炉膛空间较小, 脱硝反应时间较短, 所以需要雾化效果更好的喷枪。

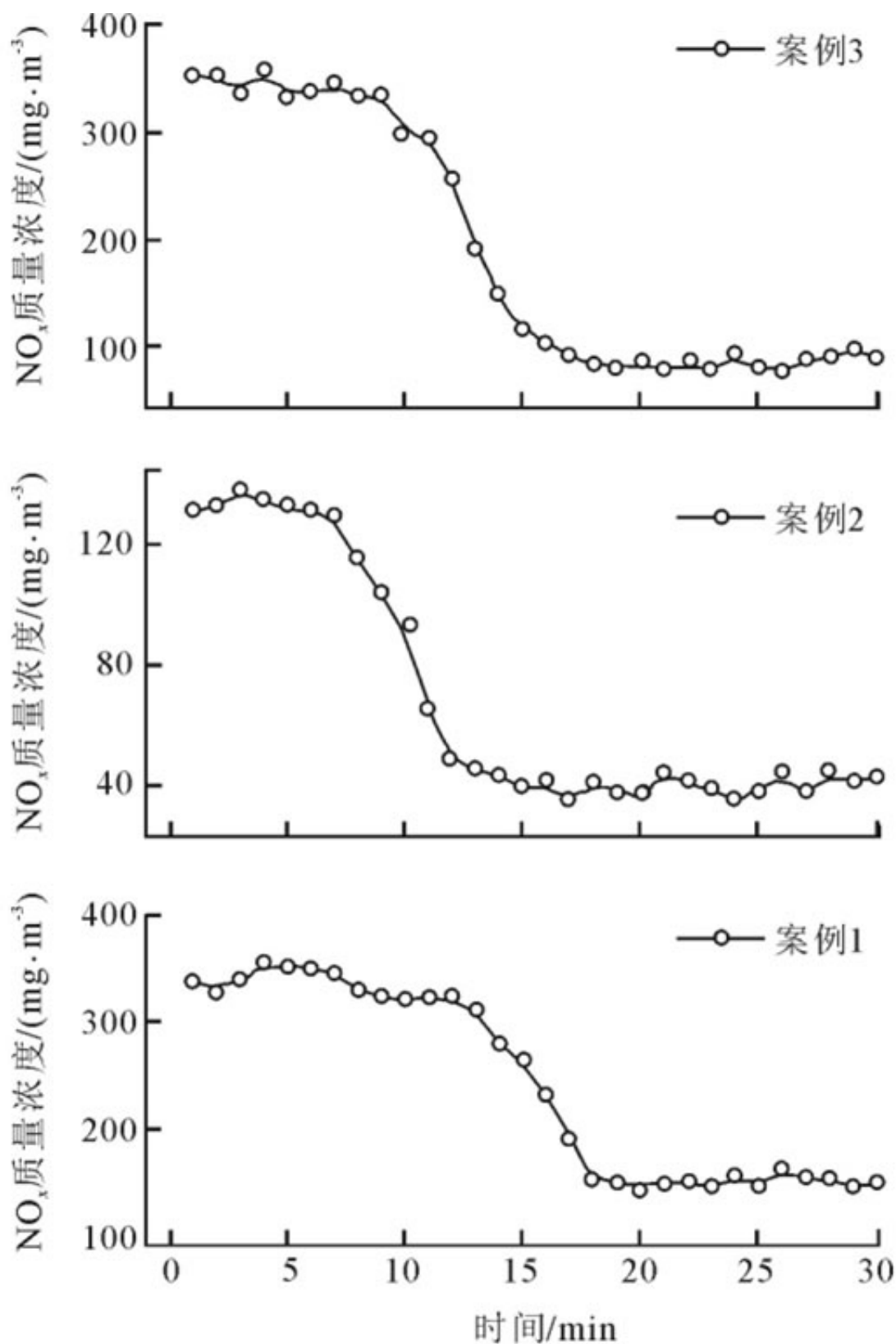


图 2 3 个案例锅炉喷氨前后 NO_x 质量浓度变化

Fig.2 Changes of NO_x concentration in three boilers before and after ammonia injection

3.3正常运行工况脱硝效率测试

生物质锅炉日常运行期间，燃料成分变化较大，锅炉负荷也有较大波动。为了检验脱硝系统运行的稳定性，本文对案例1中振动炉排锅炉及其SNCR脱硝系统进行了连续24h跟踪测试。

NO_x

测点安装在除尘器前的烟道上，采用非分光红外NDIR气体分析CEMS设备进行测量。炉膛温度采用K型热电偶测量，炉膛出口氧含量采用氧化锆氧量计测量。

在SNCR脱硝系统处于自动运行状态，进行锅炉正常运行负荷测试。锅炉正常运行时，负荷变动比稳态测试时大，受燃料的变动影响也较大。图3为锅炉出力和炉膛出口氧含量的变化。由图3可见，锅炉出力与炉膛出口氧含量的变化趋势相反，锅炉出力变大，氧含量下降，锅炉出力变小，氧含量增大。这是除机组负荷变动外，更多是由于燃料进料不均匀和燃料性质不稳定造成的。当燃料进量减少，且进风量没有随着燃料量改变，导致空气量过剩。

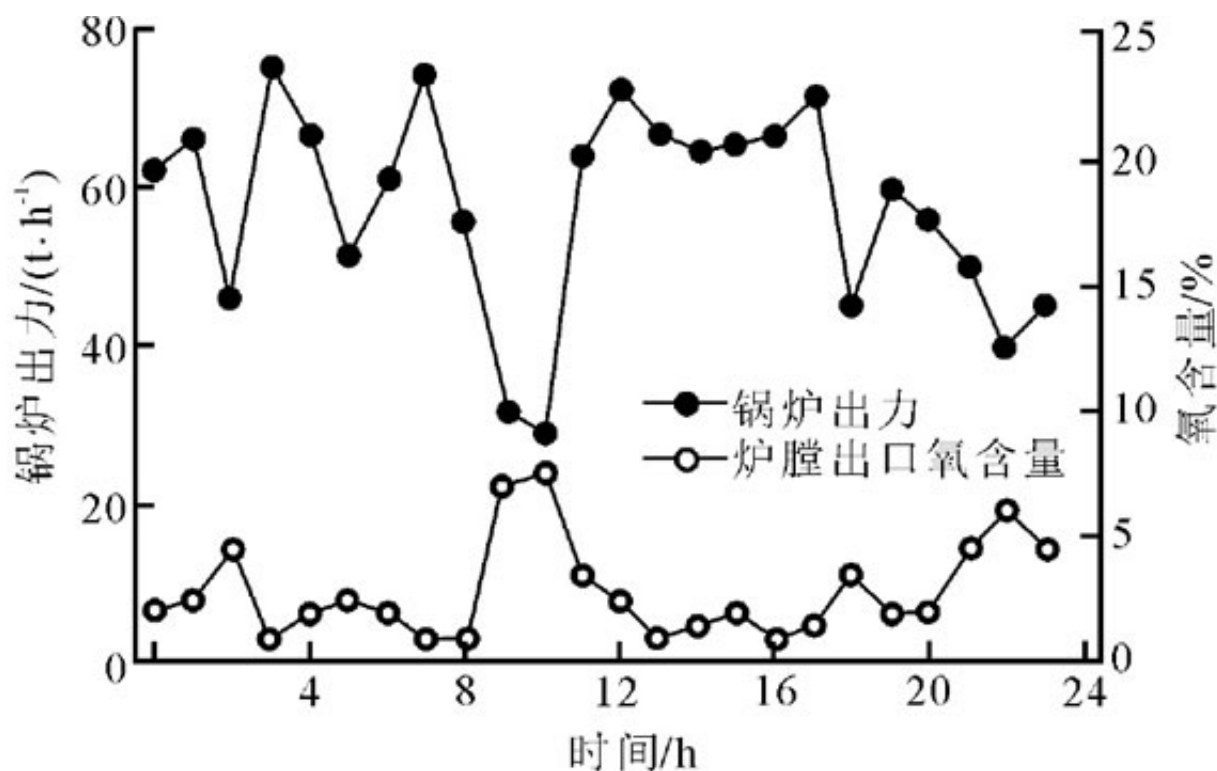


图 3 锅炉出力与炉膛出口氧含量随时间的变化曲线

Fig.3 The change curves of boiler output and the furnace outlet oxygen concentration with time

图4为 NO_x

排放质量浓度随炉膛温度的变化情况。

由图4可见，随着炉膛温度的升高， NO_x

排放质量浓度减少。这主要有两方面原因：一是生

物质锅炉的 NO_x 主要来源于燃料氮，炉膛温度升高不会增加 NO_x

排放量，反而有利于脱硝反应的进行，所以 NO_x

排放质量浓度减少

；另外，炉膛温度升高，减少了炉膛内的氧含量，还原性气氛增加，不利于 NO_x 生成，而有利于 NO_x 脱除。

图5表示炉膛出口氧含量与 NO_x

排放质量浓度的关系。由图5可见，氧含量是影响生物质锅炉中 NO_x 生成和脱除的重要影响因素。

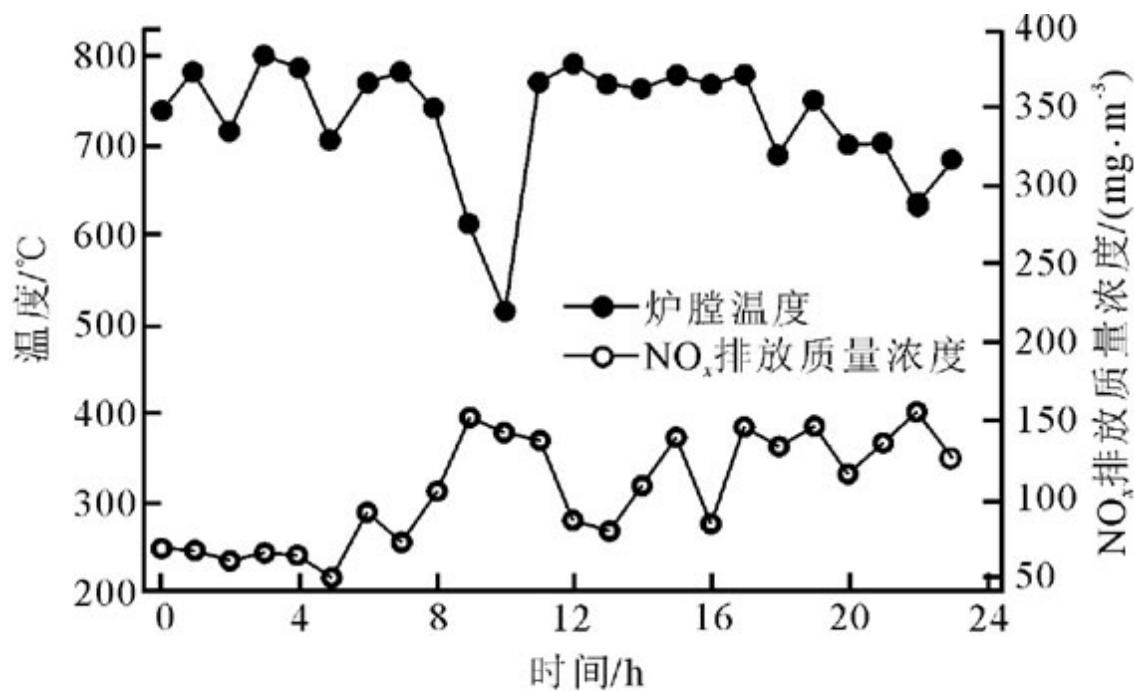


图 4 NO_x排放质量浓度与炉膛温度随时间的变化曲线

Fig.4 The change curves of NO_x emission concentration and the furnace temperature with time

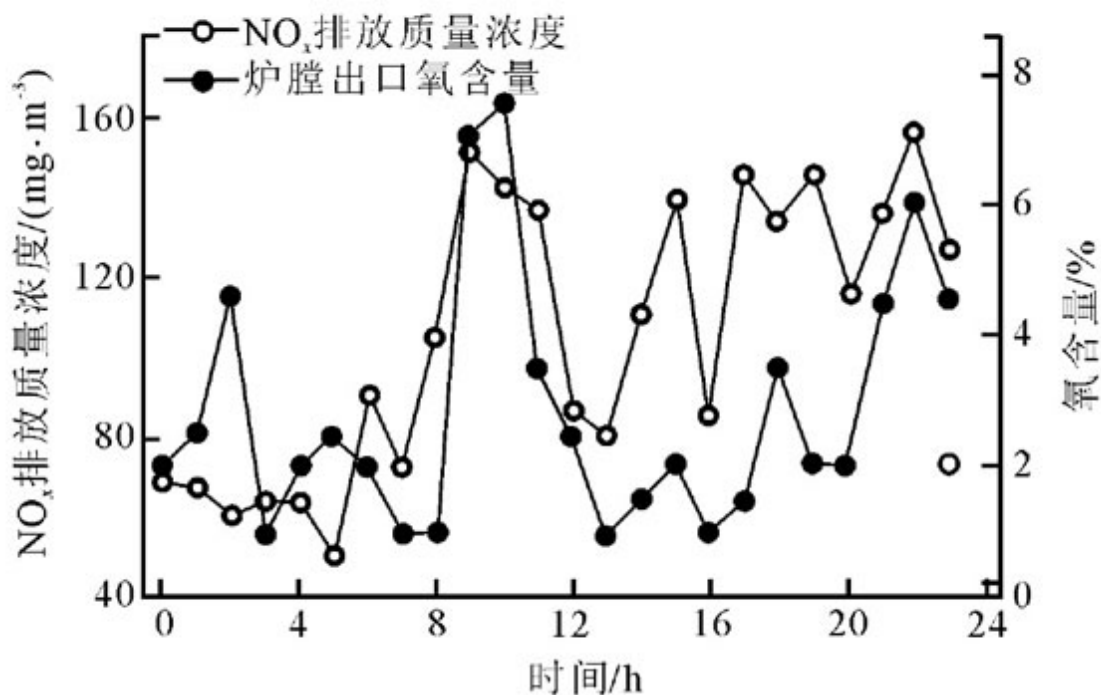


图 5 NO_x排放质量浓度与炉膛出口氧含量
随时间的变化曲线

Fig.5 The change curves of NO_x emission concentration and the furnace oxygen concentration with time

SNCR脱硝系统还原剂流量根据尾部烟道所测 NO_x 排放质量浓度设定, 其控制是一个负反馈系统

。由于生物质锅炉中 NO_x

生成量的影响因素较多

, 变化剧烈, 还原剂流量变化比较滞后, 因此

单依靠脱硝系统控制 NO_x

减排比较困难, 还需要在锅炉运行时对燃烧过程进行控制。 NO_x 排放质量浓度与还原剂流量的关系如图6所示。

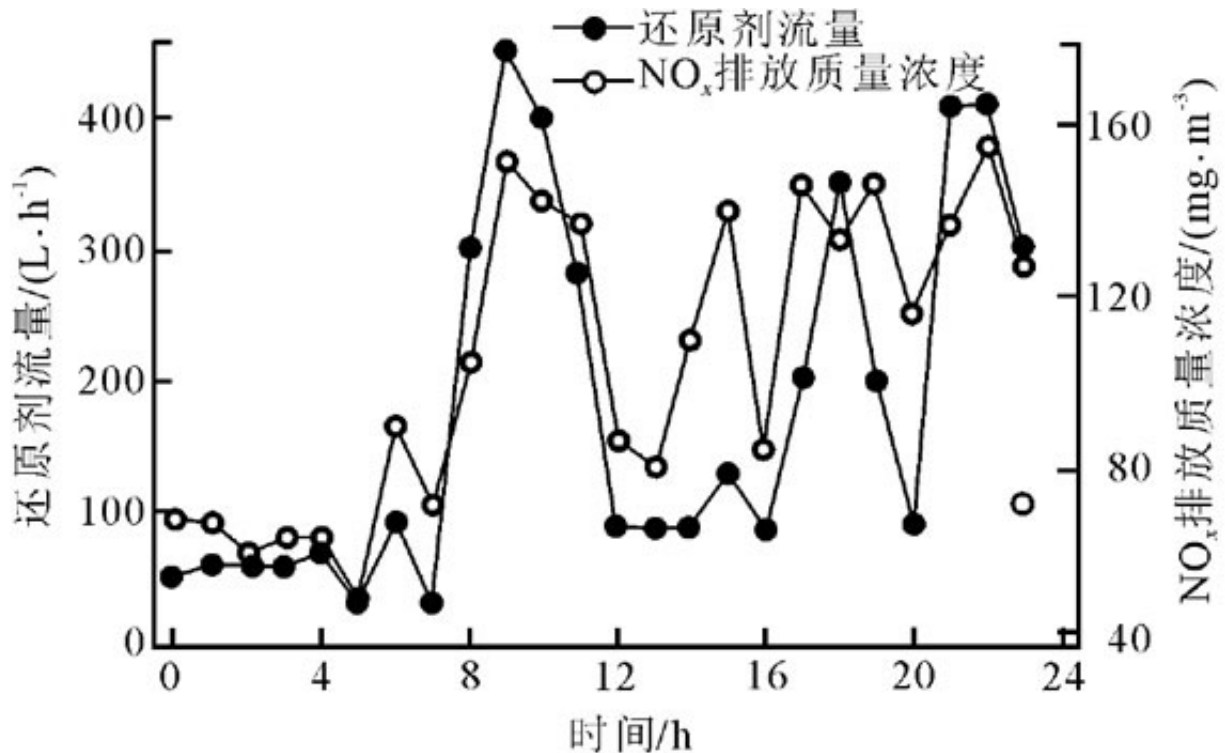


图 6 NO_x 排放质量浓度与还原剂流量的关系

Fig.6 The relationship between NO_x emission concentration and flow rate of reductant

4结论

1) 生物质锅炉在燃烧过程中生成的 NO_x 主要是燃料型 NO_x

。影响生物质燃料转化的主要因素包括生物质的种类、燃烧温度、过量空气系数等。

2) 生物质锅炉多样, SNCR脱硝系统是当前

比较适合生物质锅炉 NO_x

脱除的烟气净化技术。具体应用时需根据锅炉的具体结构形式选择合适的还原剂、还原剂喷射点及喷射方式等。

3) 由于影响生物质锅炉 NO_x

排放的因素较多, 变化速度也较快, 目前的S

NCR脱硝技术还不能把 NO_x

排放质量浓度控制在一个较窄的范围内, 甚至有时会超标排放, 因此必须结合锅炉运行调整, 才能实现 NO_x 减排。

[参考文献]

- [1] LIN B, HE J. Is biomass power a good choice for governments in China?[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 73: 1218-1230.
- [2] MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass[J]. Bioresource Technology, 2002, 83(1): 37-46.
- [3] JONES J M, LEA-LANGTON A R, MA L, et al. Pollutants generated by the combustion of solid biomass fuels[M]. London: Springer, 2014: 57-63.
- [4] GLARBORG P, JENSEN A D, JOHNSON J E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003; 29(2): 89-113.
- [5] WILLIAMS A, JONES J M, MA L, et al. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(2): 113-137.
- [6] WINTER F, WARTHA C, HOFBAUER H. NO and N₂O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat[J]. Bioresource Technology, 1999, 70(1): 39-49.
- [7] 岑可法, 姚强, 骆仲泐, 等. 高等燃烧学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002: 563-572.
CEN Kefa, YAO Qiang, LUO Zhongyang, et al. Advanced combustion science[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2002: 563-572.
- [8] KILPINEN P, HUPA M. Homogeneous N₂O chemistry at fluidized bed combustion conditions: A kinetic modeling study[J]. Combustion and Flame, 1991, 85(1/2): 94-104.
- [9] HÄMÄLÄINEN J P, AHO M J. Effect of fuel composition on the conversion of volatile solid fuel-N to N₂O and NO[J]. Fuel, 1995, 74(12): 1922-1924.
- [10] HÄMÄLÄINEN J P, AHO M J, TUMMAVUORI J L. Formation of nitrogen oxides from fuel-N through HCN and NH₃: a model-compound study[J]. Fuel, 1994, 73(12): 1894-1898.
- [11] OTHAMAN M F, SABUDIN S, BATCHA M F M. Emission studies from combustion of empty fruit bunch pellets in a fluidized bed combustor[C]//Proceedings of 2017 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Melaka: IPO, 2017, 226(1): 1-9.
- [12] 段传和, 夏怀祥. 选择性非催化还原法(SNCR)烟气脱硝[M]. 北京: 中国电力出版社, 2012: 13-14.
DUAN Chuanhe, XIA Huaixiang. Selective non-catalytic reduction flue gas denitrification technology[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2012: 13-14.
- [13] 屈卫东, 周建强, 杨建华, 等. 循环流化床锅炉 SNCR脱硝系统优化及应用[J]. 热力发电, 2014, 43(1): 133-136.
QU Weidong, ZHOU Jianqiang, YANG Jianhua, et al. SNCR denitrification system in CFB boiler: optimization and application[J]. Thermal Power Generation, 2014, 43(1): 133-136.
- [14] 谢安桓. 闭式高压细水雾喷头的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 53-76.
XIE Anheng. Research on high pressure water mist sprinkler[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011: 53-76.
- [15] 火电厂大气污染物排放标准: GB 13223—2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
Emission standard of air pollutants for thermal power plants: GB 13223—2011[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2011.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/145466.html>