

生物质循环流化床锅炉臭氧脱硝试验研究

张建平², 万凯迪¹, 王荣涛², 徐超群¹, 贾卫卫², 王智化¹

(1. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江杭州310027; 2. 中国光大绿色环保有限公司, 广东深圳518040)

摘要: 为了揭示生物质锅炉中活性分子臭氧脱硝的特点, 在一台应用了活性分子臭氧深度一体化超低排放技术的生物质循环流化床锅炉上, 开展烟气臭氧脱硝试验。采用烟气分析仪测量锅炉尾部烟道活性分子臭氧喷入前和塔顶烟窗处的烟气组分, 重点探究了脱硝前后烟气污染物的排放特性以及臭氧投加量对脱硝效果的影响。结果表明: 由于入炉生物质燃料的水分和热值的变化有较强的随机性, 机组负荷及CO、NO_x等污染物初始浓度均随之波动: 烟气中NO_x初始浓度的平均值为146mg/m³, 最高值可达480mg/m³, 其瞬时值与含氧量有着非常强的线性相关性, 线性回归相关系数(R²)为0.96: 随着臭氧投加量的增加, 脱硝率从臭氧发生器功率为118kW时的24%增至250kW时的95%: 应用活性分子臭氧脱硝技术后, 臭氧发生器功率为250kW时, 烟气中NO_x浓度一直稳定在15mg/m³以下, 满足超低排放标准要求。

[1]

。为此, 许多城市取消燃煤锅炉, 采取“煤改气”等措施减少污染^[2]

。目前, “煤改气”在北京、天津、上海等重点城市得到了补贴和推广应用, 同时在其他城市的推广力度也很大, 烟气污染问题在逐渐改善。但“煤改气”依然存在财政补贴缺口和气源短缺问题^[3-4]。

我国

作为农业大国

, 每年都产生大量的农作物

秸秆及林业废物等生物质资源, 而这些资源尚未得到合理利用^[5]

。采用可再生的生物质能源代替煤炭用作小型锅炉的燃料能够打开双赢的局面, 不但节约了化石燃料, 同时发挥了生物质燃料环境友好、可以再生的优点^[6]。

当前, 随着国家环保要求的日

益严格, 对生物质锅炉污染物减排的需求也愈加迫切^[7]

。国家发展和改革委员会、

国家能源局于2016年12月发布的《能源发展“十三五”规划》^[8]

反复提及对能

源环保、污染物排放的要求

, 部分地区已要求生物质锅炉烟气排放标准按照超低排放标准^[9]

执行。然而, 一方面针对大型电站锅炉开发的超低排放技术工艺过于复杂和昂贵, 对于中小型企业来说投入过大: 另一方面, 对于治理难度较大的NO_x, 由于中小锅炉尾部烟道烟气温度较低(< 200℃), 传统的选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)和非选择性催化还原(selective non-catalytic reduction, SNCR)技术均难以实施^[10]

。因此, 利用臭氧作为氧化剂的低温氧化一体化超低排放技术近年来已成为国内外中小锅炉烟气综合治理领域的研究热点^[10-13]。

笔者针对活性分子臭氧深度一体化超低排放技术在生物质锅炉中的应用展开研究, 重点研究脱硝前后烟气污染物的排放特性以及臭氧投加量对脱硝效果的影响, 旨在揭示生物质锅炉中活性分子臭氧脱硝的特点, 以期为该技术在生物质锅炉行业的进一步推广提供借鉴。

1 试验锅炉及其脱硝工艺

1.1 锅炉概述

试验锅炉为自然循环、循环流化床锅炉，额定蒸发量为130t/h，额定蒸气温度为540℃，额定蒸气压力为9.81MPa，给水温度为210℃。锅炉采用半塔式布置(高温过热器以及低温过热器布置在分离器前)，中温分离。用来产生蒸气的热量来自流化床系统。燃烧产生的高温烟气夹带着物料通过炉膛向上流动，通过水冷吊挂管、高温过热器、中温过热器及炉膛上部后水冷壁两侧的出口，切向进入蜗壳式绝热旋风分离器，粗的物料在旋风分离器内被分离下来后经过与旋风分离器底部相连的回料器，返回位于布风板之上的炉膛密相区，实现循环燃烧。

烟气经位于旋风分离器顶部的出口烟道，通过尾部包墙过热器前包墙进入尾部第一竖井烟道，在竖井烟道内，烟气向下冲刷并向四壁及其内的尾部受热面(依次为低温过热器、省煤器以及空预器)放热，最后流经第二竖井烟道的空气预热器后离开锅炉本体。

1.2 锅炉燃料情况

锅炉燃料由多种生物质组成，包括黄秆(稻秆、麦秆、稻壳)以及灰秆(桑树枝)等。燃料及其灰分化学指标分别见表1和表2。从表1和表2可以看出，该生物质混合燃料的灰分中碱金属K(以 K_2O 计)占比很高，其中桑树枝的灰分中 K_2O 占比可达30%以上。

表 1 生物质混合燃料化学指标

Table 1 Chemical analyses of blended biomass fuel

| 收到基组分占比/% | | | | | | | 收到基低位发热 |
|-----------|------|-------|------|------|-------|------|-----------|
| C | H | O | N | S | 水分 | 灰分 | 量/(kJ/kg) |
| 31.76 | 3.89 | 27.90 | 0.53 | 0.06 | 30.00 | 5.86 | 10 951 |

表 2 灰分化学指标

Table 2 Chemical analyses of burnout ash %

| 指标 | 稻杆 | 麦秆 | 桑树枝 | 稻壳 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 44.62 | 53.58 | 18.58 | 80.88 |
| Al ₂ O ₃ | 1.35 | 1.21 | 3.60 | 1.47 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.32 | 0.35 | 1.32 | 0.22 |
| CaO | 4.74 | 3.53 | 14.61 | 1.77 |
| MgO | 2.75 | 2.00 | 3.94 | 0.54 |
| SO ₃ | 1.75 | 1.55 | 0.90 | 0.55 |
| TiO ₂ | 0.05 | 0.04 | 0.22 | 0.08 |
| K ₂ O | 26.82 | 28.38 | 31.71 | 9.53 |
| Na ₂ O | 1.86 | 1.66 | 1.73 | 0.52 |
| P ₂ O ₅ | 2.40 | 1.60 | 10.80 | 0.75 |
| MnO ₂ | 0.69 | 0.12 | 0.10 | 0.25 |

由于锅炉燃烧的是生物质燃料，热值相对偏低，炉膛出口温度不足800℃，完全没有SNCR的反应温度窗口，导致SNCR脱硝工艺无法实施^[12]。其次生物质燃烧烟气中碱金属K占比较高，对热段/高灰形式布置的SCR系统而言，碱金属进入催化剂孔道与催化剂表面接触能直接与活性位发生作用而导致催化剂钝化继而失活^[14]。因此，生物质锅炉不适合采用热段/高灰形式布置的SCR工艺。

锅炉采用了活性分子臭氧深度一体化超低排放(臭氧脱硝)工艺^[15-16]

，该工艺与燃烧过程无关，适用于各种烟气，具有对锅炉负荷变化不敏感，对炉型和烟气成分不挑剔，调节响应速度快等优点。活性分子与污染物的气相反应为均相反应，反应迅速，而且与固体颗粒物的反应不敏感，脱硝率最高可达95%

%以

上。臭

氧脱硝工艺适

用于60~150℃的锅炉尾部低

温烟气，烟气流速一般需小于20m/s，对锅炉负荷及初始

NO_x

浓度没有要求。臭氧脱硝技术可适用于传统SCR、SNCR难以适用的低温烟气及复杂烟气成分场合，如炭黑干燥窑、生物质电厂、垃圾焚烧炉尾气等难治理场合，对锅炉设备改动量小，运行稳定可靠，在工业锅炉的超低排放治理中具有显著的优势(表3)。

表3 臭氧脱硝与SCR、SNCR+SCR的技术特点对比

Table 3 Comparison of technical characteristics of ozone denitration technology with SCR and SNCR + SCR

| 项目 | 臭氧脱硝 | SCR | SNCR + SCR |
|-----------|----------------------------|--|--|
| 反应剂 | 活性分子臭氧 | NH ₃ 或尿素 | NH ₃ 或尿素 |
| 反应温度/℃ | 60~150 | 300~400 | SNCR:800~1250 SCR:300~400 |
| 脱硝率/% | >95 | >90 | 60~90 |
| 脱硝反应剂储存 | 现用现制,由于生命周期限制不能储存,无重大危险源设备 | 液氨储存量超过40t为重大危险源,须经过安全、环保与消防等机构的评估;尿素需加装尿素热解装置 | 液氨储存量超过40t为重大危险源,须经过安全、环保与消防等机构的评估;尿素需加装尿素热解装置 |
| 系统压力损失/Pa | 100~200(烟道反应器) | 900~1200(催化剂造成的压力损失) | 400~600(催化剂用量较SCR小,产生的压力损失相对较低) |
| 燃料影响 | 无 | 灰分会磨损催化剂;碱金属氧化物使催化剂钝化;As、S等使催化剂失活 | 影响与SCR相同。由于催化剂的体积较小,更换催化剂的总成本较SCR低 |
| 炉侧影响 | 无 | 受锅炉负荷变化影响较大 | 受锅炉负荷变化、炉内流场温度场影响较大 |
| 二次污染 | 逃逸的微量臭氧可自行分解 | 氨逃逸,废催化剂为危险废物,需特殊处理 | 氨逃逸,废催化剂为危险废物,需特殊处理 |
| 运行影响 | 无 | 空预器堵塞,烟道阻力增加,增加引风机能耗 | 空预器堵塞,烟道阻力增加,增加引风机能耗 |
| 停炉改造周期/月 | 0.5~1 | 4~6 | 4~6 |
| 后续检修 | 主要设备10年内无需更换 | 需定期更换催化剂(2~3年),价格约为2万元/m ³ | 需定期更换催化剂(2~3年),价格约为2万元/m ³ |

2试验方法

锅炉烟气活性分子臭氧氧化脱硝超低排放工艺流程如图1所示。从图1可以看出，该工艺主要包括制氧系统、活性分子发生系统、活性分子反应系统、吸收系统等。其中制氧系统采用空分制氧机变压吸附制氧，活性分子发生系统采用活性分子臭氧发生器，吸收系统采用湿法吸收塔。由制氧系统提供的富氧气源(纯度92%)经活性分子臭氧发生器产

生臭氧，
喷入锅炉尾部烟道
中与低温烟气(< 150)进行充分混合
，并在特制的活性分子混合反应器中对 NO_x
进行氧化。经活性分子臭氧氧化后的烟气随后进入湿法吸收塔洗涤，最后经烟囱排放。在试验中，采用烟气分析仪(德国，Testo350)测量锅炉尾部烟道活性分子臭氧喷入前和塔顶烟囱处的烟气组分，测点位置见图1。

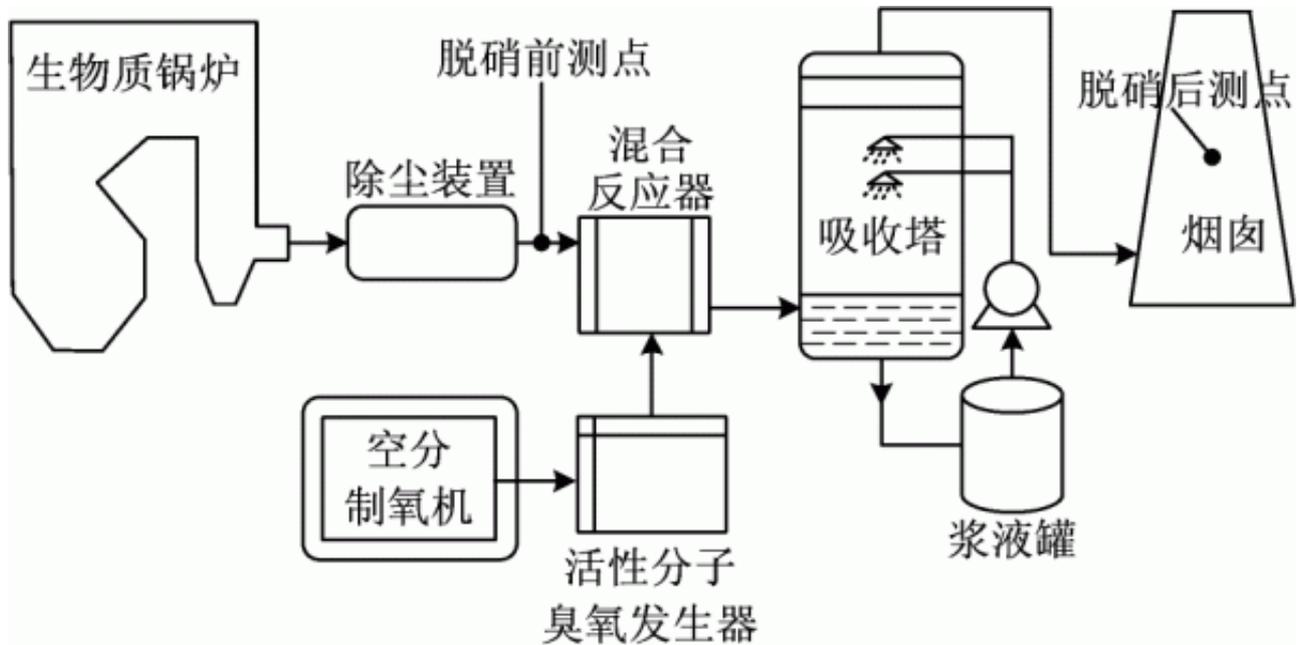


图 1 活性分子臭氧氧化脱硝工艺流程

Fig. 1 Schematic diagram of active molecule ozone oxidation system

烟气中 NO_x 浓度折算到含氧量为6%的干烟气中的浓度计算公式：

$$c_{\text{inlet}, \text{NO}_x} = \frac{21 - 6}{21 - c'_{\text{inlet}, \text{O}_2}} c'_{\text{inlet}, \text{NO}_x}$$
$$c_{\text{outlet}, \text{NO}_x} = \frac{21 - 6}{21 - c'_{\text{outlet}, \text{O}_2}} c'_{\text{outlet}, \text{NO}_x}$$

脱硝率 (η_{NO_x}) 计算公式:

$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{c_{\text{inlet}, \text{NO}_x} - c_{\text{outlet}, \text{NO}_x}}{c_{\text{inlet}, \text{NO}_x}} \times 100$$

式中： $c_{\text{inlet}, \text{NO}_x}$ 、 $c_{\text{outlet}, \text{NO}_x}$ 分别为喷淋塔入口、出口的 NO_x 气体折算到含氧量为 6% 的干烟气中的浓度， mg/m^3 ； $c'_{\text{inlet}, \text{NO}_x}$ 、 $c'_{\text{outlet}, \text{NO}_x}$ 分别为喷淋塔入口、出口的 NO_x 气体浓度的测量值， mg/m^3 ； $c_{\text{inlet}, \text{O}_2}$ 、 $c_{\text{outlet}, \text{O}_2}$ 分别为喷淋塔入口、出口烟气的含氧量，%。本文 NO_x 浓度均为按含氧量 6% 折算后的浓度。

3结果与讨论

3.1生物质锅炉污染物排放特性

通过烟气分析仪测量锅炉尾部烟道活性分子臭氧喷入前位置的烟气组分，获得了该130t/h循环流化床生物质锅炉的初始污染物排放特性。测量时间为连续的130min，每1min记录1个数据。图2为机组负荷随测量时间的波动。从图2可以看出，该机组负荷一直在25~33MW间波动，变化速率较快，难以长时间稳定。这主要是由于入炉生物质燃料的水分和热值的变化有较强的随机性^[17]，机组负荷则随之波动，难以进行精确控制。

图3为活性分子臭氧喷入前烟气中CO和CO₂浓度随测量时间的波动。由于入炉生物质燃料的不稳定性，造成了燃烧需氧量及CO₂生成量的不断波动。另一方面，烟气中

CO浓度非常高，平均浓度为2698mg/m³，瞬时最高浓度甚至超过了10000mg/m³，这反映出锅炉炉膛内燃烧不充分。

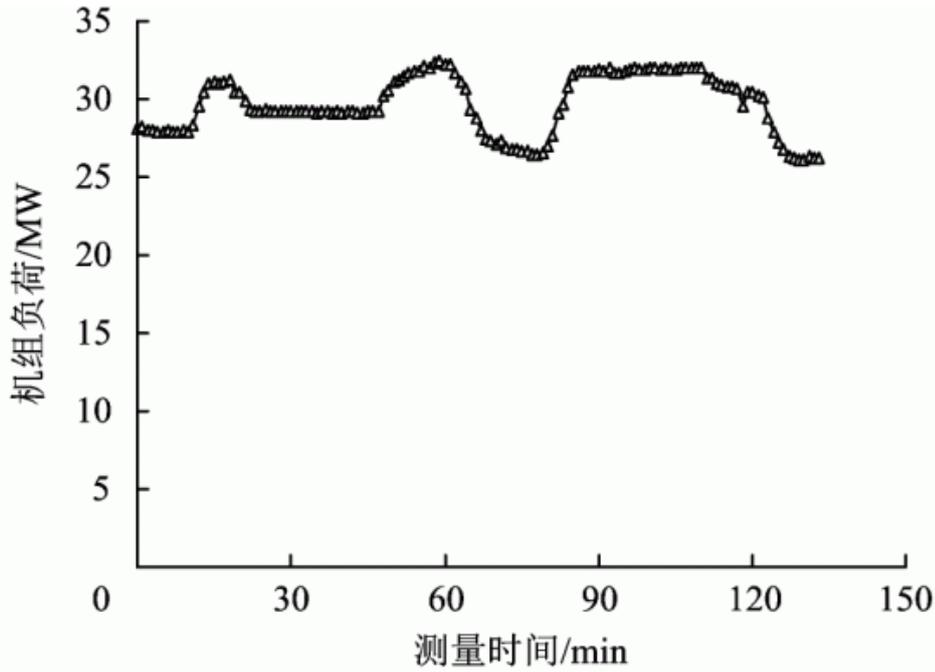


图2 机组负荷波动特性

Fig.2 Characteristics of plant load fluctuation

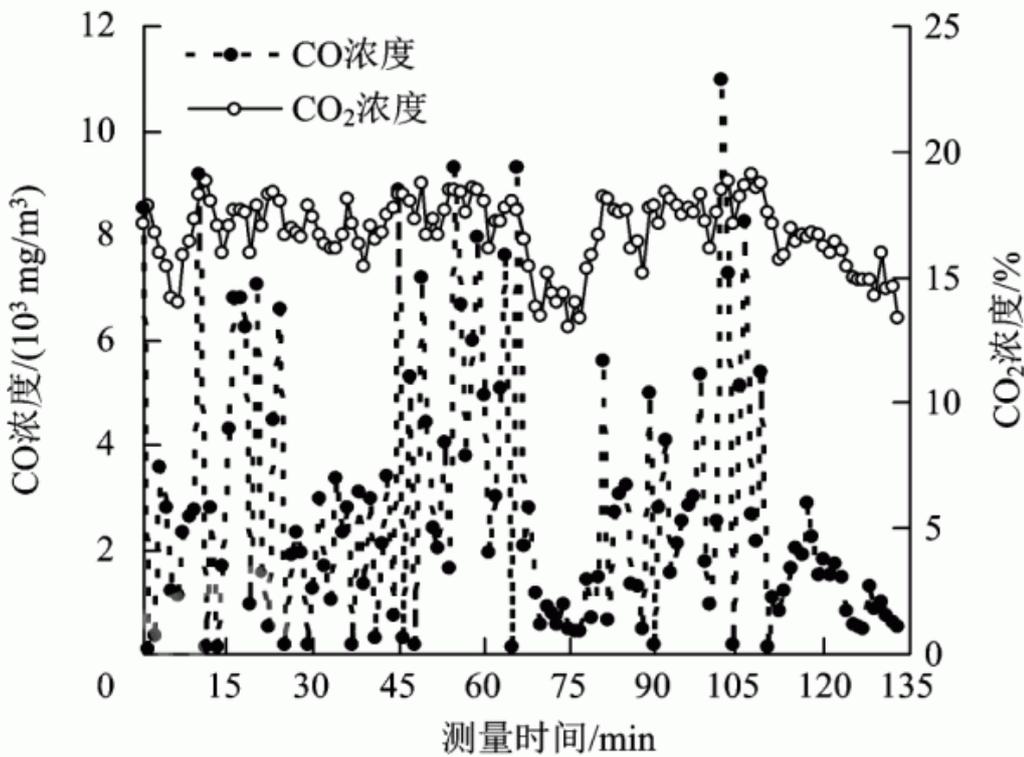


图3 CO和CO₂浓度特性

Fig.3 Characteristics of CO and CO₂ emissions

图4为活性分子臭氧喷入前烟气中原始含氧量及NO_x浓度随测量时间的波动。同样，由于入炉生物质燃料的不稳定性，燃烧消耗氧气量不断波动，造成烟气含氧量也随之波动。测得的烟气平均含氧量为5.19%。类似地，烟气中NO_x浓度也来回波动，平均NO_x浓度为146mg/m³，瞬时最高浓度可达480mg/m³。

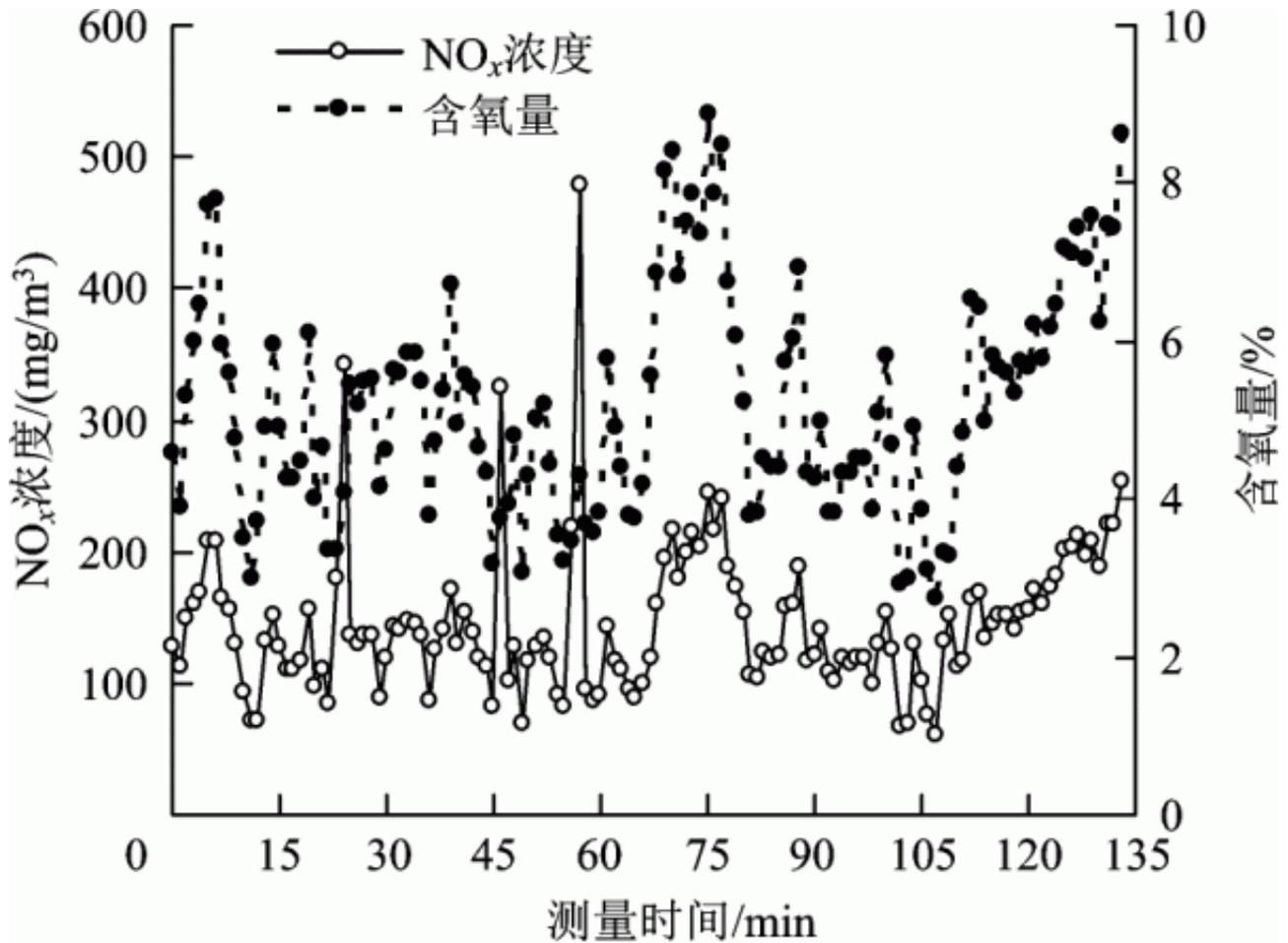


图4 烟气含氧量与NO_x浓度特性

Fig. 4 Characteristics of flue gas oxygen content and NO_x emission

从图4可以看出，烟气中NO_x浓度与含氧量的波动规律有很强的一致性。对二者的相关性进行分析，剔除了3个NO_x浓度大于380mg/m³的数据点后，二者的散点图如图5所示。从图5可以看到，烟气中NO_x浓度与含氧量有非常强的线性相关性，拟合得到关系式为 $C_{outlet, NO_x} = 29.2 \times C_{outlet, O_2} - 14.9$ ， $R^2 = 0.96$ 。由于该生物质混合燃料的含氮量较低(表1)，故燃烧产生的NO_x以热力型NO_x为主。而热力型NO_x的生成受燃烧温度的影响非常大，当烟气含氧量较高时，说明生物质燃烧供给的氧量充足，燃烧温度较高，导致生成的热力型NO_x增多；反之，当烟气含氧量较低时，说明燃烧供给的氧量不足，燃烧温度较低，生成的热力型NO_x减少。

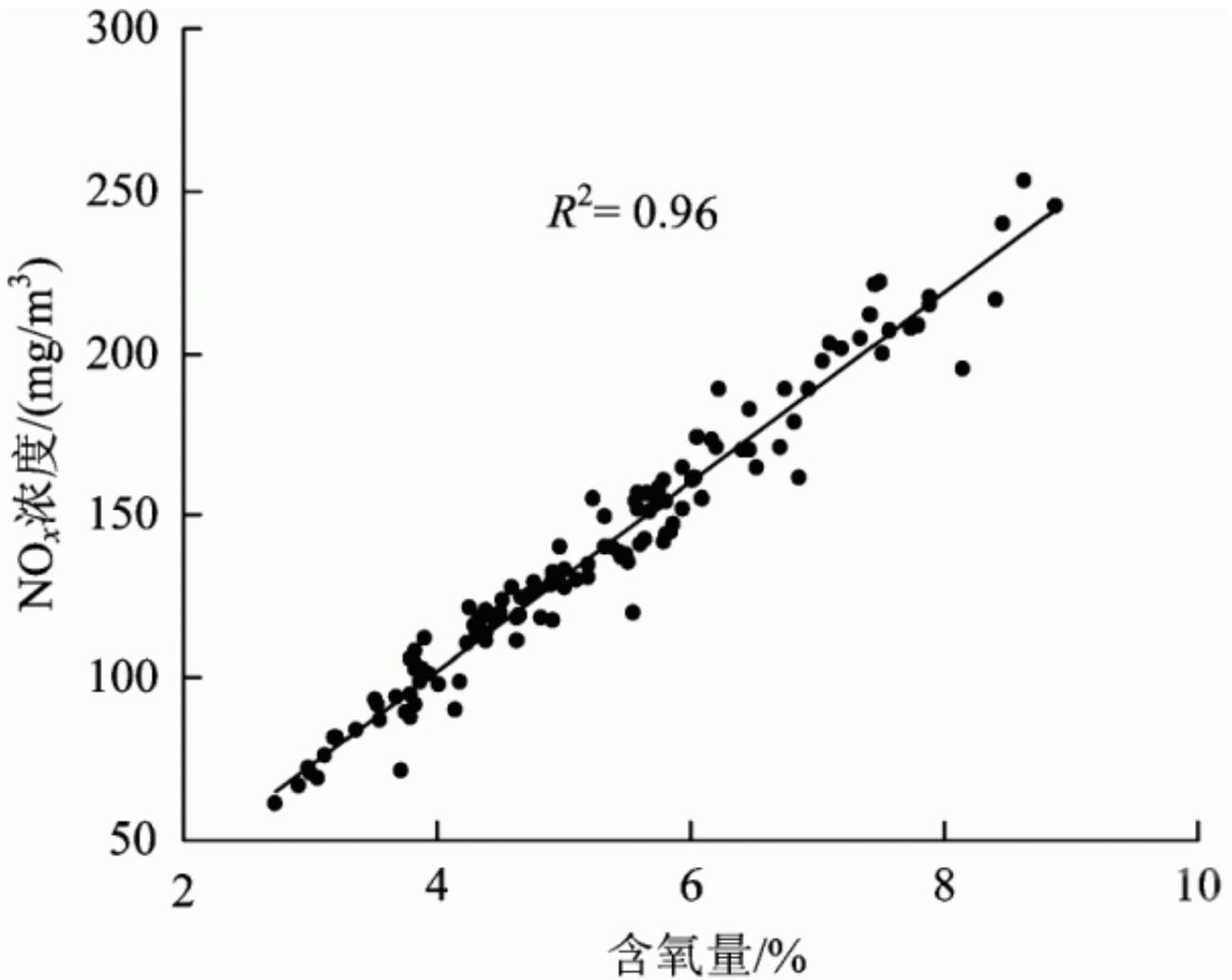


图5 烟气含氧量与 NO_x 排放相关性

Fig. 5 Correlation of flue gas oxygen content and NO_x emission

3.2 臭氧投加量对脱硝效果的影响

锅炉烟道低温段喷入的具有强氧化性的臭氧在与烟气充分混合反应时，烟气中的NO被氧化成为易溶于水的高价态NO₂、NO₃或N₂O₅。随后通过湿法吸收塔洗涤将这些高价态NO_x转移到洗涤液中形成硝酸或硝酸盐溶液，从而实现烟气

中NO_x

的脱除。图6为臭氧投加量及脱硝率随活性分子臭氧发生器功率的变化。从图6可以看出，随着臭氧发生器功率的加大，臭氧的投加量几乎呈线性增加。同时，脱硝率也从臭氧发生器功率为118kW时的24%增至250kW时的95%，这是因为随着臭氧投加量的增加，越来越多的NO

被氧化成易溶于水的高价态NO_x

并被洗涤脱除。臭氧发生器功率从150kW增至200kW时，对脱硝率的提升幅度最大。通过线性拟合，可以得到臭氧投加量(q_{m, O₃})为21 ~ 42kg/h时，脱硝率与q_{m, O₃}的关系式为 NO_x=3.6 × q_{m, O₃} - 53.8, R²=0.97。

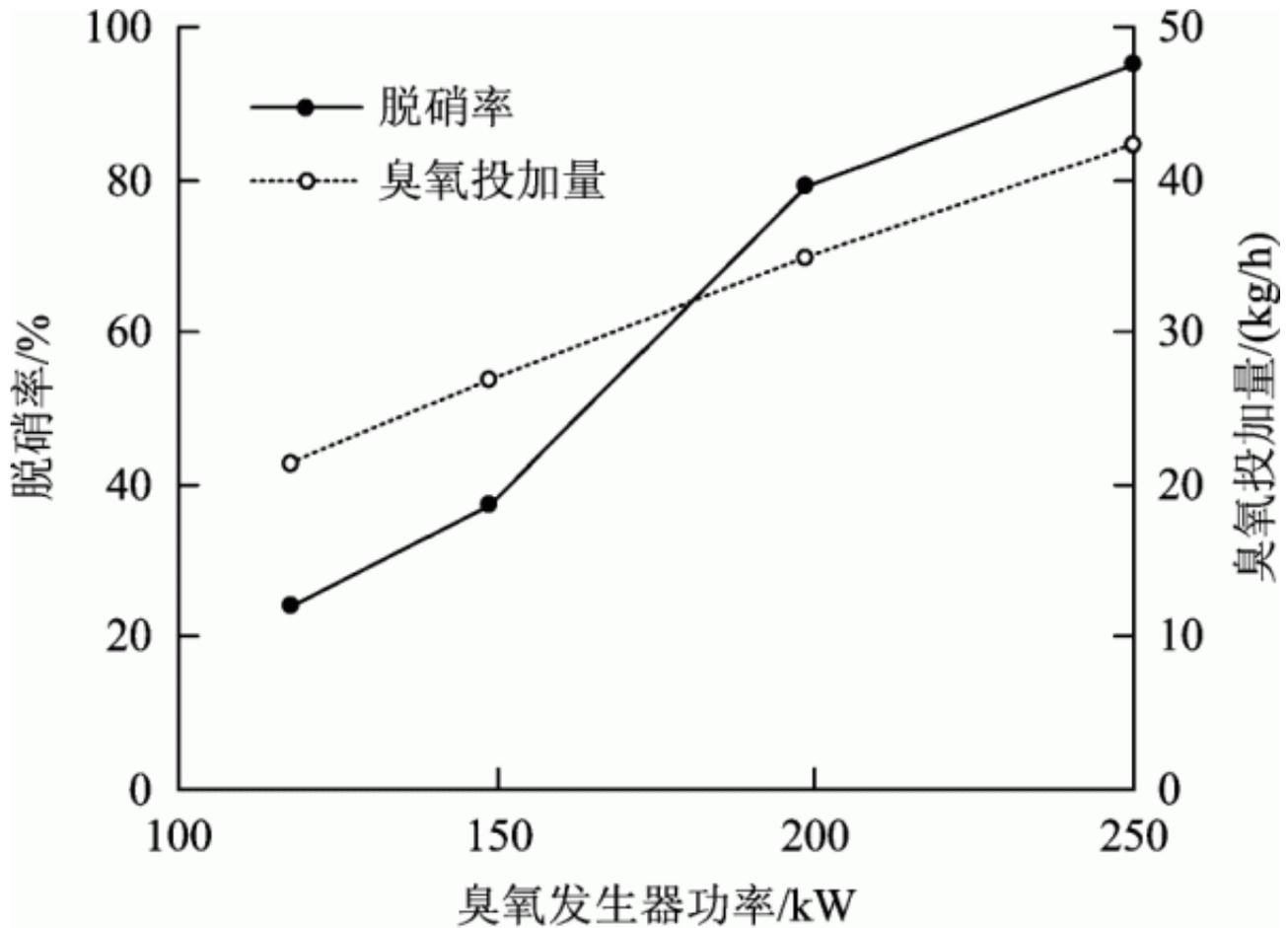


图 6 臭氧投加量及脱硝率随臭氧发生器功率的变化

Fig. 6 Ozone dosage and denitration efficiency at different ozone generator power levels

3.3 臭氧脱硝后NO_x排放特性

图7为臭氧发生器功率为250kW时，

烟气分析仪测得的脱硝后塔顶烟囱烟气中的NO_x

浓度及含氧量。测量时间为连续的30min，每1min记录1个数据点。从图7可以看出，经过活性分子臭氧氧化脱除，烟气中NO_x浓度大幅降低，一直稳定在15mg/m³

以下，满足超低排放标准要求。经臭氧脱硝及湿法吸收塔洗涤后的烟气温度为65℃，满足烟气排放对烟温的要求。

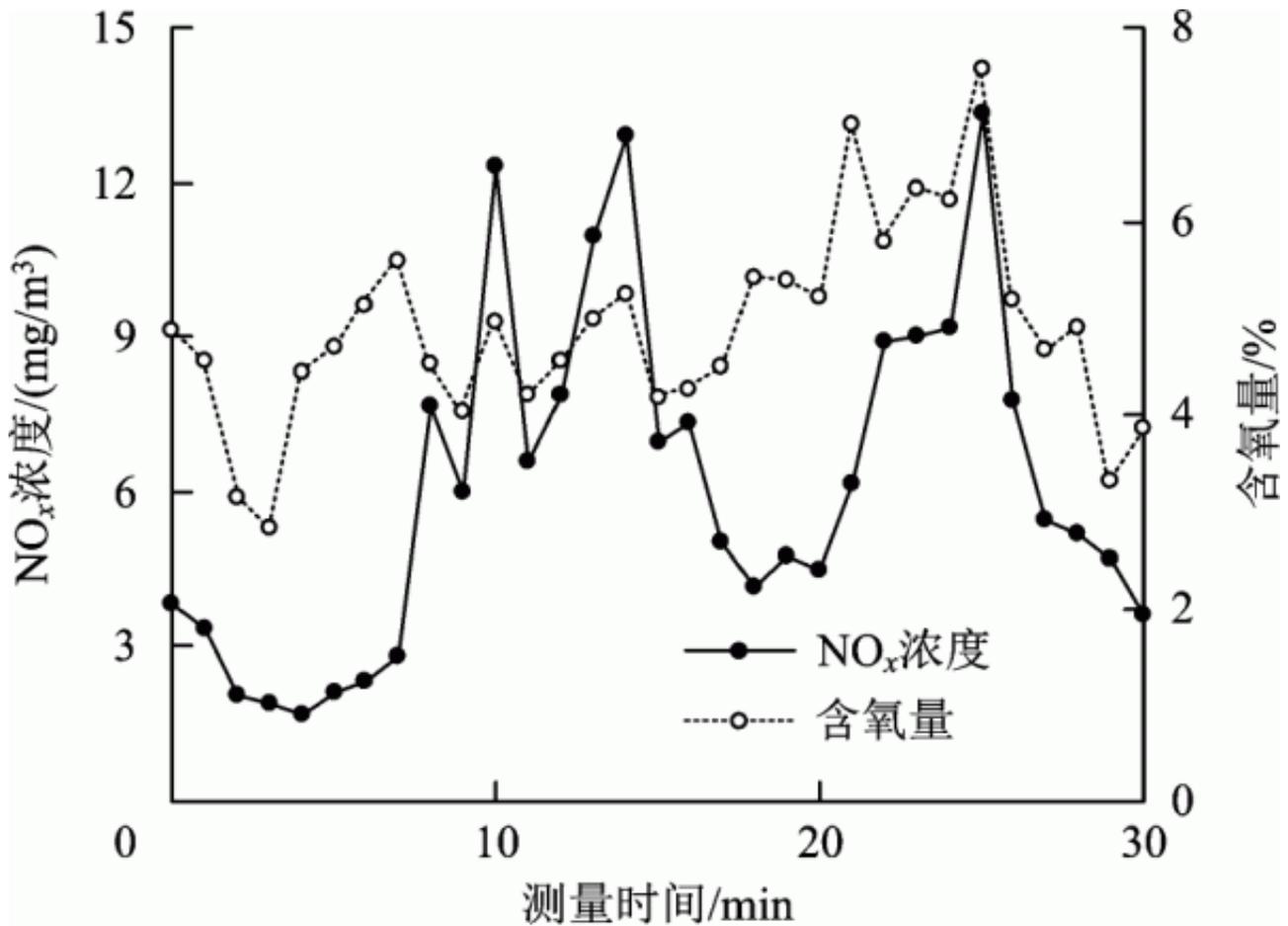


图7 臭氧脱硝后 NO_x 排放特性

Fig. 7 NO_x emission characteristics after ozone denitration

4结论

(1)由于入炉生物质燃料的水分和热值的变化有较强的随机性，机组负荷及CO、NO_x等初始污染物浓度均随之波动，且波动幅度较大。

(2)烟气中NO_x的初始浓度与含氧量有着非常强的线性相关性，拟合得到的二者关系式为 $C_{outlet, NO_x} = 29.2 \times C_{outlet, O_2} - 14.9$ ， $R^2 = 0.96$ 。

(3)随着臭氧投加量的增加，脱硝率从臭氧发生器功率为118kW时的24%增加到250kW时的95%。

(4)臭氧发生器功率为250kW时，脱硝后烟气中NO_x浓度一直稳定在15mg/m³以下，满足超低排放标准要求。

参考文献

- [1] 王毅, 杜金宇, 张全国, 等. 生物质锅炉多效烟气净化装置设计与性能研究 [J]. 农业机械学报, 2018, 49(2): 313-318.
WANG Y, DU J Y, ZHANG Q G, et al. Research on multiple purification device design and performance of biomass boiler flue gas [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(2): 313-318.
- [2] 李霞, 郭宇宏, 卢新玉, 等. 乌鲁木齐市大气污染治理成效的综合评估分析 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 307-313.
LI X, GUO Y H, LU X Y, et al. Evaluation and analysis on the effects of air pollution control in Urumqi [J]. China Environmental Science, 2016, 36(1): 307-313.
- [3] 欧春华, 李蜀庆, 张军, 等. 重庆市煤改气及其环境效益分析 [J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2004(11): 100-104.
OU C H, LI S Q, ZHANG J, et al. Boiler transforming from using coal into using natural gas in Chongqing and analysis of its environmental benefits [J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2004(11): 100-104.
- [4] CHANG G, SONG C, WANG L. A modeling and experimental study of flue gas desulfurization in a dense phase tower [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1): 134-140.
- [5] 武文璇, 李寒松, 李青, 等. 生物质锅炉的发展现状及农业中的应用 [J]. 农业装备与车辆工程, 2018, 56(3): 81-84.
WU W X, LI H S, LI Q, et al. Development status of biomass boiler and its application in agriculture [J]. Agricultural Equipment & Vehicle Engineering, 2018, 56(3): 81-84.
- [6] 舒振杨. 小型秸秆生物质成型燃料锅炉结构设计研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [7] 方平, 唐子君, 黄建航, 等. 生物质锅炉烟气污染物排放特性及其控制对策 [J]. 环境科学与技术, 2016, 39(10): 155-160.
- [8] 国家能源局. “十三五”规划重点强化能源规划体系的完整性 [A/OL]. (2017-01-05) [2018-10-01]. [http://www. nea. gov. cry2017-01-05/c_135957164. htm](http://www.nea.gov.cn/2017-01-05/c_135957164.htm).

- [9] 朱法华,王临清. 煤电超低排放的技术经济与环境效益分析 [J]. 环境保护, 2014, 42 (21) :28-33.
ZHU F H, WANG L Q. Analysis on technology-economy and environment benefit of ultra-low emission from coal-fired power units [J]. Environmental Protection, 2014, 42 (21) :28-33.
- [10] 朱燕群,杨业,黄建鹏,等. 橡胶厂 60 000 m³/h 炭黑干燥炉烟气臭氧脱硝试验研究 [J]. 浙江大学学报(工学版), 2016, 50 (10) :1865-1870.
ZHU Y Q, YANG Y, HUANG J P, et al. Removal of NO_x by ozone oxidation from flue gas of 60 000 m³/h carbon black drying furnace of rubber plant [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2016, 50 (10) :1865-1870.
- [11] MA Q, WANG Z H, LIN F W, et al. Characteristics of O₃ oxidation for simultaneous desulfurization and denitration with limestone-gypsum wet scrubbing: application in a carbon black drying kiln furnace [J]. Energy & Fuels, 2016, 30 (3) : 2302-2308.
- [12] 高劲豪,张幼安,高原. 生物质锅炉烟气脱硫脱硝技术方案选择 [J]. 硫酸工业, 2017 (8) :52-54, 58.
GAO J H, ZHANG Y A, GAO Y. Choice of technical options about biomass boiler flue gas desulphurization and denitrification [J]. Sulphuric Acid Industry, 2017 (8) :52-54, 58.
- [13] LIN F W, WANG Z H, MA Q, et al. Catalytic deep oxidation of NO by ozone over MnO_x loaded spherical alumina catalyst [J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2016, 198:100-111.
- [14] 李志峰,种振宇,林七女. 生物质锅炉受热面的防腐研究 [J]. 工业锅炉, 2017 (4) :16-18.
LI Z F, CHONG Z Y, LIN Q N. Study on anticorrosion of biomass-fired boiler [J]. Industrial Boiler, 2017 (4) :16-18.
- [15] WANG Z H, ZHOU J H, ZHU Y Q, et al. Simultaneous removal of NO_x, SO₂ and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: experimental results [J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88 (8) :817-823.
- [16] 岑可法,周俊虎,王智化,等. 锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法: 200510061120.3 [P]. 2006-05-10.
- [17] 史辉,刘立平,郝莉. 浅析燃料性质对生物质锅炉负荷的影响及控制措施 [J]. 可再生能源, 2010, 28 (5) :48-51.
SHI H, LIU L P, HAO L. Analysis on the impact of fuel property on biomass boiler load and the control measures [J]. Renewable Energy Resources, 2010, 28 (5) :48-51. ▷

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/146325.html>