

活性分子脱硝工艺在生物质锅炉上的应用

谭运雄，胡宏兴

(浙江北高峰环境工程有限公司，浙江杭州310013)

摘要：目前生物质锅炉脱硝工艺均为氨基脱硝，脱硝效率较低，不能达到超净排放标准。活性分子脱硝工艺，将活性分子臭氧喷入到吸收塔前的专有活性分子反应器内与烟气进行迅速混合，实现NO等污染物的充分、快速氧化，满足NO_x等污染物在较高浓度下的脱除效率。该工艺在生物质锅炉上的应用，对解决锅炉烟气达标排放问题具有重要的借鉴意义。

由于大量使用化石燃料，引发了能源短缺和环境恶化问题，而生物质能已经在锅炉燃料中占据重要地位。生物质锅炉具有燃料种类复杂、锅炉负荷波动较大、燃烧不稳定的特点，易造成生物质锅炉烟气中NO_x排放不稳定。现各地已要求生物质锅炉烟气排放按《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011)执行，随着环保要求趋严，部分地区的生物质锅炉烟气排放标准要求按超净排放标准执行，即NO_x排放限值为50mg/m³。

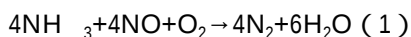
1 生物质锅炉脱硝工艺介绍

目前生物质锅炉脱硝工艺主要有：选择性非催化还原法(SNCR)脱硝工艺，选择性催化还原法(SCR)脱硝工艺，SNCR+SCR联合脱硝工艺，新推广的活性分子脱硝工艺。

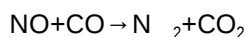
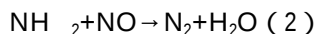
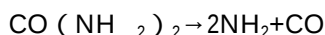
1.1 SNCR脱硝工艺

选择性非催化还原法(SNCR)烟气脱硝工艺是把还原剂喷入到850~950℃这一狭窄的温度区域内，在此条件下，还原剂无需催化剂，NH₃或尿素等氨基还原剂可选择性地还原烟气中的NO_x，基本上不与烟气中的O₂作用，NH₃或尿素还原NO_x的主要反应为：

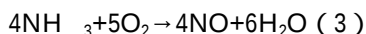
NH₃为还原剂：



尿素为还原剂：



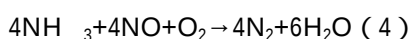
当温度≥1000℃时，部分NH₃还原剂就会被氧化而生成NO，发生副反应：

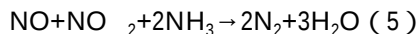


1.2 SCR脱硝工艺

选择性催化还

原法(SCR)烟气脱硝工艺是在催化剂作用下，向温度280~420℃的烟气中喷入NH₃，将NO_x还原成N₂和H₂O。





NH_3 与烟气均匀混合后一起通过一个填充了催化剂(如 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$)的反应器， NO_x 与 NH_3 在其中发生还原反应，生成 N_2 和 H_2O 。

1.3 SNCR+SCR联合脱硝工艺

SNCR+SCR联合脱硝工艺首先是利用前段SNCR脱硝系统对烟气中的 NO_x 进行初步脱除，其次利用后段的SCR脱硝系统对烟气的 NO_x 进行深度脱除，后段的SCR脱硝系统可以利用前段SNCR逃逸的还原剂 NH_3 进行反应，结合排放要求，增加SCR脱硝系统补喷氨系统，确保烟气中 NO_x 达标排放。

1.4 活性分子脱硝工艺

活性分子脱硝技术是浙江大学王智化教授及其团队研发的一种新型脱硝工艺。活性分子脱硝技术是在不影响现有工艺的前提下，通过低温氧化结合湿法吸收塔实现 NO_x

排放控制。其

主要采用的是活性分子分配

器和喷嘴喷入高浓度活性分子，与烟气充分混合后实现对 NO_x 的高效氧化，再通过吸收塔进行污染物的洗涤脱除。

该技术的原理是利用活性分子的强氧化性，将烟气 NO_x 中的不溶性NO氧化成可溶于水的 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_5 等高价氮氧化物，将零价汞(Hg^0)氧化成可溶性二价汞(Hg^{2+})，结合湿法吸收塔与 SO_2 、 HCl 、 HF 等可溶性酸性气体一同去除。

2 生物质锅炉脱硝工艺及改造

光大生物能源（如皋）有限公司现有1台130t/h生物质锅炉，目前该锅炉已有半干法脱硫装置及SN-CR+SCR脱硝装置，其运行时出口 NO_x 排放浓度为100～600 mg/m^3 （标态、干基，6% O_2 ）

），且波动频繁，燃烧温度较低，烟

气带有碱金属，SCR催化剂容易中毒， NO_x

无法达标超净排放

，SNCR+SCR脱硝工艺已不适用。针

对上述问题对脱硝工艺进行改造，降低 NO_x

排放浓度，使其达到超净排放要求（ $\text{NO}_x < 50\text{mg}/\text{m}^3$ ）。生物质锅炉烟气参数如表1所示。

表 1 130t/h 生物质锅炉烟气参数

序号	项目名称	数值	备注
1	烟气量 / $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	148000	标态，干基，6% O_2
2	烟气温度 / $^{\circ}\text{C}$	110	
3	原始 NO_x 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	100 ～ 600	标态，干基，6% O_2
4	NO_x 排放目标 / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	< 50	标态，干基，6% O_2
5	年主系统运行时间 /h	8000	

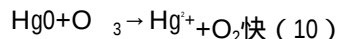
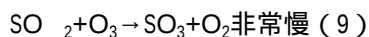
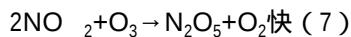
改造工程采用浙江大学王智化教授及其团队研发的一种新型脱硝工艺——活性分子脱硝工艺。该工艺通过将活性分子臭氧喷入到吸收塔前的专有活性分子反应器内与烟气中的NO反应进而在吸收塔内吸收脱除NO_x。

活性分子臭氧由臭氧发生器将VPSA空分制氧机制取的富氧通过高压放电产生。

活性分子是一类强氧化性物质,它可以将烟气NO_x中的不溶性NO氧化成可溶于水的NO₂、N₂O₅等高价氮氧化物,将零价汞(Hg⁰)氧化成可溶性二价汞(Hg²⁺),结合湿法吸收塔与SO₂、HCl、HF等可溶性酸性气体一同去除。

可溶性污染物经湿法吸收塔吸收后生成的亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐产物经提纯浓缩结晶后,可作为工业原料出售,而溶液中Hg²⁺经Na₂S处理生成稳定的HgS沉淀,从而避免吸收溶液中汞的二次污染。

活性分子氧化多种污染物同时脱除反应机理^[1]:



3 活性分子工艺系统改造思路及优点

3.1 活性分子工艺系统改造思路

(1) 本工程烟气脱硝采用单独的活性分子脱硝工艺,与燃烧过程无关,适用于光大生物能源(如皋)有限公司130 t/h生物质锅炉烟气脱硝。其含氧气系统、活性分子制备系统、活性分子反应系统、吸收系统等。

(2) 尽量减少对原机组系统、设备、管道布置的影响。本工程对现有锅炉及氨基脱硝系统改造部分较少,仅需在尾部烟道进行适当改造,进行活性分子反应器和吸收塔的布置,其辅件的安装均为额外配备装置,对锅炉的运行几乎没有影响。

3.2 活性分子工艺系统改造优点

(1) 改造停炉周期短,从建设到投运大概4个月。

(2) 可实现NO和Hg等污染物的氧化吸收,真正实现多种污染物协同脱除,做到“一塔多脱”。

(3) 活性分子多脱技术脱除效率高,可以达到95%以上的脱硝率,满足国家超净排放治理的要求,同时不会引起类似NH₃泄漏的二次污染。

(6) 调节灵活性大,可根据锅炉负荷或烟气中各污染物的浓度进行配比调节,减少不必要的消耗。

4 活性分子工艺系统设计

活性分子工艺系统包含VPSA制氧系统、活性分子发生系统、活性分子喷射系统、吸收系统等。其中氧气系统采用VPSA空分制氧机,活性分子制备系统采用臭氧发生器,吸收系统采用湿法吸收塔。

4.1 VPSA制氧系统

VPSA制氧系统流程是空气经鼓风机由塔底进入吸附塔A,空气中的氮、水分、二氧化碳、碳氢化合物被吸附,塔

顶为产品氧气。当吸附塔A的吸附剂达到一定的饱和度后，自动切换空气进入塔B，同时降低塔A的吸附压力使其再生。二塔周期切换，连续获得氧气。

4.2 活性分子发生系统

VPSA气源经减压稳压后进入臭氧发生室，在臭氧发生室内部分氧气通过中频高压放电，将氧气转化为臭氧。

4.3 活性分子喷射系统

活性分子脱硝技术是浙江大学王智化教授及其团队研发的一种新型脱硝工艺。活性分子脱硝工艺是在不影响现有工艺的前提下，通过低温氧化结合湿法脱硫塔实现 NO_x 排放控制，主要采用的是将活性分子臭氧喷入到吸收塔前的专有活性分子反应器内与烟气进行迅速混合，实现NO等污染物的充分、快速氧化，满足 NO_x 等污染物在较高浓度下的脱除效率。活性分子发生及喷射系统是工程最为关键的部分。

4.4 吸收系统

充分氧化后的烟气进入湿法吸收塔进行净化吸收， SO_2 与 NO_x 同时吸收后生成硫酸盐、亚硫酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐等物质^[2]。活性分子脱硝工艺流程示意图如图1所示。

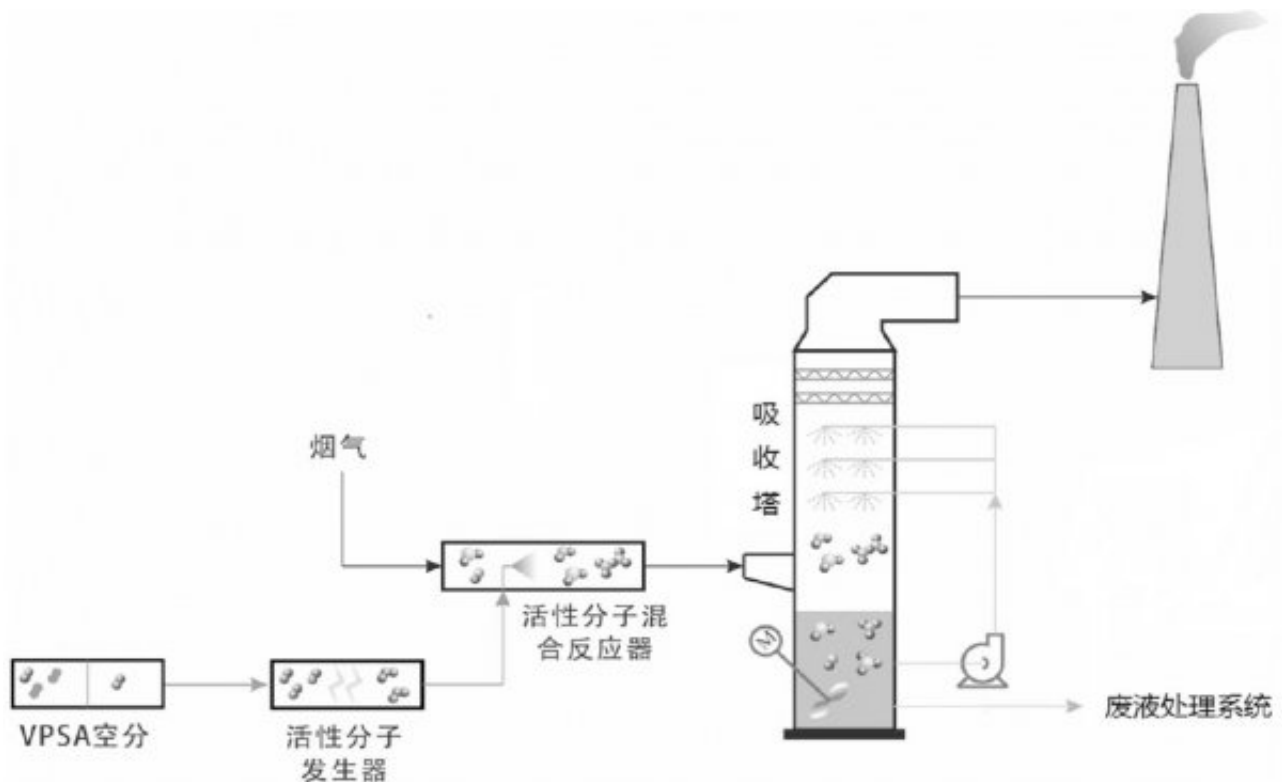


图 1 活性分子脱硝工艺流程示意图

该工程于2018年5月开始建设，于2018年9月投运。投运以来， NO_x 排放浓度远远低于国家超净排放标准 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ，长期稳定运行排放指标低于 $10\text{mg}/\text{m}^3$ ，完全满足 NO_x 超净排放要求。

5 结论

活性分子脱硝工艺能适用于生物质锅炉的烟气脱硝，且能满足 NO_x 国家超净排放要求。即使日后环保要求进一步提高，活性分子脱硝工艺也能满足排放要求。

参考文献：

[1]王智化,周俊虎,温正城,等.利用臭氧同时脱硫脱硝过程中NO的氧化机理研究[J].浙江大学学报(工学版),2007,41(5):765-769.

[2]魏林生,周俊虎,王智化,等.臭氧氧化结合化学吸收同时脱硫脱硝的研究[J].动力工程,2006(4):563-567.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/161124.html>