

欧洲经济委员会

氮氧化物排放控制技术

经验总结

电力部环境保护办公室
电力部西安热工研究所

试验所

欧洲经济委员会

氮氧化物排放控制技术 经验总结

翻译：徐智勇 米浩林
朱静芳 曹建亭
校对：高汉襄 郑德澍

电力部环境保护办公室
电力部西安热工研究所
一九九四年五月

译 者 的 话

本书系根据欧洲经济委员会 NO_x 工作组于 1992 年 12 月出版的《固定排放源 NO_x 控制技术运行经验》一书译出。

众所周知，控制氮氧化物排放是环境保护部门和环境工作者的一项重要任务。

近年来，一些工业国家已经开发出了一系列的控制氮氧化物排放的技术，积累了丰富的实践经验。为此，欧洲经济委员会及时组织了数十个成员国家，成立了 NO_x 工作组，对低 NO_x 技术进行全面总结、分析，以利于推广和完善。本书详细介绍了一些工业国家的环保政策和 NO_x 排放标准，对各类燃烧和烟气处理技术进行了系统性的阐述和技术经济比较，内容翔实，资料丰富，对于我国环保部门和各工业部门在制订环保政策，选择低 NO_x 技术路线，引进和开发低 NO_x 技术，以及实施低 NO_x 措施有一定的参考意义。

本书的翻译出版得到电力部环境保护办公室的指导和支持，在此表示感谢。同时也要感谢《热力发电》编辑部的同志们，他们为本书的出版做了大量细致的工作。

鉴于时间紧迫，译者水平有限，文中不当和错误之处，敬请指正。

译 者

1994 年 5 月

缩写符号

AC	活性碳
AFBC	常压流化床燃烧
APH	空气预热器
BFBC	鼓泡流化床燃烧
DBB	固态排渣锅炉
DD	燃烧和脱硝综合过程
DKEG	“蒸汽锅炉排放法”(A)
EC	欧洲共同体
ENEL	国际电力公司(意大利)
ESP	电除尘器
FAK	成型活性焦碳
FBC	流化床燃烧
FGD	烟气脱硫
FRG	联邦德国
FRH	烟气再热器
HD	高粉尘浓度
HOK	膛式炉焦
IGCC	煤气化联合循环
LD	低粉尘浓度
NO _x	一氧化氮 NO 和二氧化氮 NO ₂ 的总称
NSP	新型悬浮液预热器
OFA	燃烬风
PC	煤粉燃烧
PF	粉尘燃料
PFBC	增压流化床燃烧
ppm	百万分之一
SB	吹灰
SCR	选择催化还原
SEP	国家电力公司(荷兰)

SNCR	选择非催化还原
SP	悬浮液预热炉
S _r	化学计量比
STP	标准温度(0℃)和压力($1.013 \times 10^5 \text{Pa}$)
SV	空间速度
TG	尾气
UK	英国
UNECE	联合国欧洲经济委员会
USA	美国
VPM	百万分之一体积
WBB	液态排渣锅炉
WSL	瓦恩斯普林实验室(英国)

目 录

1	前 言	(1)
2	化石燃料在燃烧装置内的燃烧	(2)
2.1	NO _x 的生成机理	(2)
2.2	电厂结构设计对于 NO _x 的影响	(11)
2.3	NO _x 控制技术	(16)
2.4	氧化亚氮(N ₂ O)的生成	(16)
3	NO _x 排放标准和 NO _x 排放控制战略	(18)
3.1	策略和政策措施	(18)
3.2	标准的确定和测量要求	(18)
3.3	国际协定和标准	(20)
3.4	国家标准	(22)
4	从燃烧角度控制 NO _x 的排放	(23)
4.1	改进燃烧的基本措施	(23)
4.2	低 NO _x 燃烧措施(一次措施)的现状	(29)
4.2.1	低过剩空气系数(LEA)	(29)
4.2.2	降低空气预热温度(RAP)	(30)
4.2.3	部分燃烧器停运(BOOS)和燃料分级燃烧(BBF)	(31)
4.2.4	烟气再循环(FGR)	(31)
4.2.5	上部燃烬风(OFA)	(33)

4.2.6	低 NO_x 燃烧器(LNB)	(33)
4.2.7	再燃烧/炉内 NO_x 还原(IFNR)	(40)
4.3	低 NO_x 燃烧措施在电站锅炉上的综合应用和运行经验	(45)
4.3.1	低 NO_x 燃烧措施的综合应用	(45)
4.3.2	煤粉燃烧装置的运行经验	(47)
4.3.3	天然气和油燃烧装置的运行经验	(50)
4.4	低 NO_x 燃烧措施对锅炉运行的影响	(51)
4.5	低 NO_x 燃烧措施的应用现状	(52)
5	烟气净化	(53)
5.1	烟气净化技术(FGT)概述	(53)
5.2	选择催化还原法	(54)
5.2.1	概况	(54)
5.2.2	SCR 工艺	(56)
5.2.3	SCR 方法采用的各种催化剂	(58)
5.2.3.1	催化剂参数	(58)
5.2.3.2	催化剂的结构设计	(61)
5.2.3.3	催化剂的成分	(63)
5.2.3.4	催化剂的活性降低	(69)
5.2.3.5	催化剂的更换方案	(78)
5.2.4	SCR 催化剂的布置	(82)
5.2.5	SCR 脱硝工艺对电站运行的影响	(85)
5.2.5.1	氨逃逸及其对下游设备的影响	(85)
5.2.5.2	转化成 SO_3 对尾部烟道设备的影响	(91)
5.2.5.3	SCR 反应器的运行灵活性及可用率	(91)
5.2.5.4	经济性影响	(93)
5.2.6	再生式空气预热器和烟气再热系统	(94)
5.2.6.1	再生式空气预热器(APH)	(94)
5.2.6.2	烟气再热系统(FRH)	(95)

5.2.6.3	“DENOX 空气加热器”	(100)
5.2.7	氮的供应和贮存	(102)
5.2.7.1	氮的供应和烟气速度场	(102)
5.2.7.2	NH ₃ 的贮存和运输	(104)
5.2.8	控制与调节	(104)
5.2.9	SCR 装置的运行性能	(105)
5.2.9.1	士瓦本电力公司海尔布朗电厂 7 号机组	(105)
5.2.9.2	费巴鲁尔电力公司科耐普电厂 C 号机组	(111)
5.2.9.3	巴伐利亚电力公司斯万多夫电厂 4 号机组	(120)
5.2.9.4	汉堡电力公司港口电厂 2 号机组	(124)
5.2.9.5	卡尔斯鲁厄西区电厂 K3 号机组	(135)
5.2.9.6	结论	(138)
5.3	选择非催化还原法(SNCR)	(143)
5.3.1	SNCR 过程介绍	(143)
5.3.2	SNCR 用的药品	(144)
5.3.3	SNCR 装置的性能	(146)
5.3.3.1	概述	(146)
5.3.3.2	具体结果	(147)
5.4	活性炭(AC)法	(150)
5.4.1	活性炭法概述	(150)
5.4.2	上法兰肯电力公司阿茨贝格电厂 5 号和 7 号机组	(153)
5.4.2.1	设备概况	(153)
5.4.2.2	富气处理和生产 H ₂ SO ₄	(155)
5.4.2.3	运行经验	(155)
5.4.2.4	小结	(156)
5.4.3	利用褐煤焦炭(HOK)脱 SO ₂ 和/或 NO _x	(157)
5.5	SNOX- /DESONOX- 法	(158)
5.6	其它工艺	(166)
5.7	烟气处理各项工艺的比较	(168)

6 工业燃烧过程和不同于燃烧的其它过程中降低 NO_x 的措施(略)

7	监视	(172)
8	NO _x 控制费用	(174)
8.1	说明	(174)
8.2	燃烧系统改造费用	(175)
8.3	烟气处理费用	(177)
8.3.1	选择催化还原	(177)
8.3.2	选择非催化还原	(183)
8.3.3	NO _x /SO _x 联合还原	(185)
8.4	不同 NO _x 措施的费用比较	(188)
9	“低排放技术”的其它方案	(189)
9.1	燃气轮机	(189)
9.2	流化床燃烧	(191)
9.3	用于发电的 IGCC 基本原理	(200)
10	ECE 成员国控制 NO _x 排放技术的应用	(207)
11	总结和结论	(215)
附录 I	环境空气质量标准	(223)
附录 II	NO _x 排放标准	(225)
附录 III	NO _x 排放量统计数据	(247)
附录 IV	制造厂名单	(262)
附录 V	装有烟气净化设备的电厂清单	(264)

1 前言

根据防止远距离跨国界空气污染国际协议执行委员会工作计划,欧洲经济委员会空气污染问题工作组在其第 16 次会议上成立了关于“治理固定排放源 NO_x 排放运行经验总结”的特别工作组,并选择联邦德国作为组长国家。

防止远距离跨国界空气污染国际协议签约国认为,需要进一步更新和充实特别工作组在关于治理固定排放源 NO_x 排放技术方面的信息资料,编入新的发展动态和当前在应用 NO_x 控制技术方面所积累的运行经验。

防止远距离跨国界空气污染国际协议的下列签约国参与了特别工作组的工作:奥地利、Belarus、加拿大、塞浦路斯、捷克和斯洛伐克联邦共和国、丹麦、芬兰、法国、德国、爱尔兰、意大利、荷兰、挪威、波兰、罗马尼亚、瑞典、瑞士、乌克兰、英国、美国、俄罗斯、南斯拉夫、欧洲共同体委员会。

本报告的目的是对 NO_x 控制技术进行技术经济评价,从而为执行委员会及各成员国在制订降低 NO_x 排放战略时提供支持。

所以,本报告主要着眼于在主要排放源方面采取的 NO_x 控制技术的最新运行经验。对一次和二次措施进行了评价,但主要着重于分析烟气净化过程的效果。资料取材于公开出版物,会议论文和与设备运行单位的讨论结果。主要对象是电厂的大型燃烧装置,但也包括了工业部门(例如生产过程如水泥或其它工业过程)以及垃圾焚烧装置的运行经验。同时也大量介绍了当前的低排放燃烧技术。

除了对各种过程进行技术分析评价外,只要能获得资料数据,对各种措施的投资和费用也作了介绍。此外,还对各国的环保法规、标准以及各项降低 NO_x 排放战略的发展阶段作了评定。

2 化石燃料在燃烧装置内的燃烧

2.1 NO_x 的生成机理

从污染角度考虑的最主要的氮氧化物是一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂),统称为NO_x。在绝大多数燃烧方式中,主要成分是NO,约占NO_x总量的90%多。在大气中NO会迅速地被氧化为NO₂。氧化亚氮(N₂O)不是燃烧过程的主要产物。但是由于N₂O是形成温室效应的气体并且会破坏臭氧层,因而在近年来成为人们严重关注的一个问题。

表 2—1 氮氧化物 NO 和 NO₂ 的生成机理[Zelkowski,1986]

氮氧化物	生成部位	反应机理	主要影响因素
NO	热力 反应区后的火焰	按 Zeldovic a)过剩氧量 $O + N_2 = NO + N$ $N + O_2 = NO + O$ b)过剩燃料 $N + OH = NO + H$	O ₂ 分解后的 O 原子浓度 停留反应时间 温度 > 1300℃
瞬态	火焰	按 Fenimore 等人 $CN + H_2 = HCN^* + H$ $CN + H_2O = HCN^* + OH$ $CN + N_2 = HCN^* + N$	燃烧反应过程中 O 原子浓度 过剩空气
燃料	火焰	通过 CN, 包括其它化合物, 部分尚未搞清楚	O ₂ 浓度; 反应时间
NO ₂	火焰 烟道, 烟囱 大气中	按 Fenimore $NO + H_2O = NO_2 + OH$ 按 Bodenstein $2NO + O_2 = 2NO_2$ $NO_2 + hv = NO + O$ $O + O_2 = O_3$ $NO + O_3 = NO_2 + O_2$	在燃烧反应过程中, 迅速冷却(燃气轮机) 温度 < 650℃, O ₂ 浓度; 反应时间 O ₂ 浓度; 光照强度(阳光) 反应时间; 空气污染

· 生成 NO_x 的产物

• 2 •

其它氧化物如 N_2O_3 、 N_2O_4 和 N_2O_5 的生成量很小可忽略不计。

在理论上, NO_x 有三种不同的生成机理, 见表 2—1。

—“热力 NO_x ”由燃烧空气中的气体氮氧化而成

—“燃料 NO_x ”由燃料中的化学氮转换而成

—“瞬态 NO_x ”

热力 NO_x 是由燃烧空气中的 N_2 与反应物如 O 根和 OH 根以及分子 O_2 反应而成的。Zeldovich 的链式反应机理[deSoete, 1981]描述了这类反应过程并且表明一旦达到某个给定的“边界温度”, NO_x 的生成量与温度成指数关系。在煤粉燃烧装置常规氧量运行条件下, 这个“边界温度”大约为 1300°C 。图 2—1 说明了 NO_x 生成量与温度的关系。此外, NO_x 生成量与炉膛内的停留时间和氧浓度平方根成正比关系。

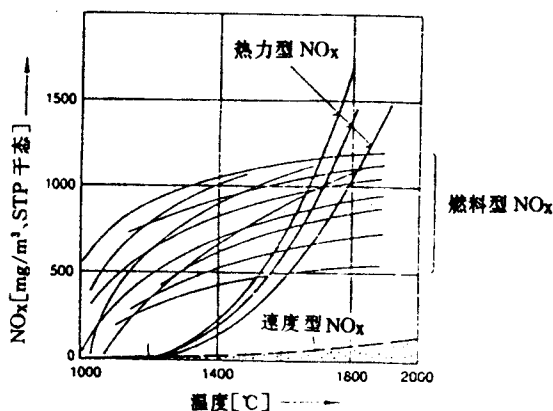


图 2—1 NO_x 生成量与温度的关系[Zelkowsky, 1986]

温度影响是所有因素中最强烈的, 超过了 O_2 浓度和反应时间的影响。如图 2—2 所示, 随着温度升高, NO_x 达到峰值, 然后由于发生分解反应而复又降低。

随着氧浓度和空气预热温度的增加, NO_x 排放值增加达到某个最大值。当 O_2 浓度偏高时, 由于对火焰的冷却作用, NO_x 值有所降低。采用分级燃烧(4.2.6), 即分别在欠氧和富氧区进行燃烧, 可以防止形成这种 NO_x 峰值。所以要尽量避免产生氧浓度峰值和温度峰值。

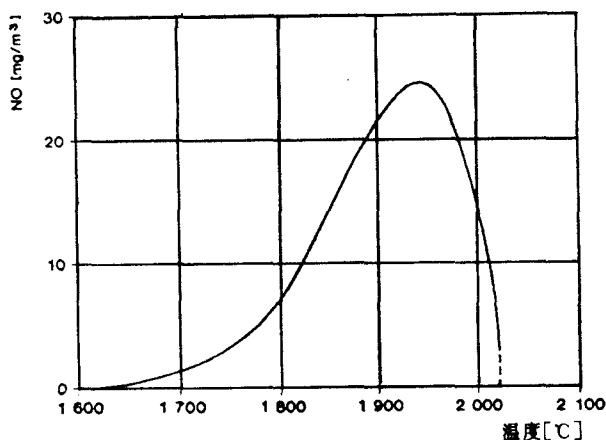


图 2-2 实测 NO_x 生成量与火焰温度的关系[Kalar, 1990]

热力 NO_x 的生成是一种缓慢的反应过程, 达到平衡需要有一定的时间。图 2-3 说明了甲烷燃烧过程中 NO_x 的生成与温度和反应时间的关系。曲线的上升部分说明了 NO_x 的动态生成过程, 此后便达到了平衡(水平曲线部分)。随着温度的降低, 为达到平衡所需要的时间增加。分级燃烧的目的是将

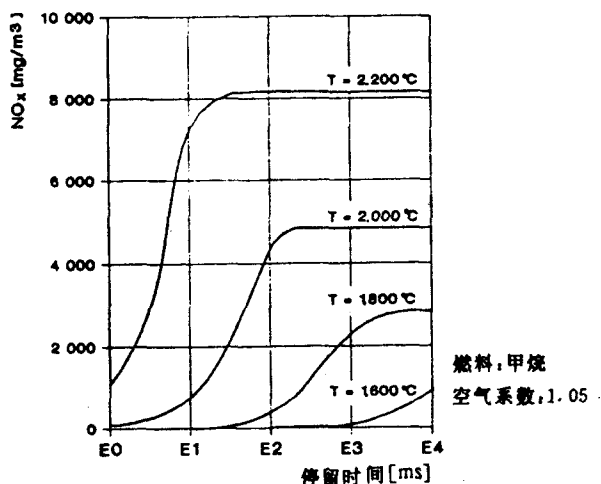


图 2-3 NO_x 的生成与温度和反应时间的关系

反应物在达到平衡前从反应区转移到低温区,使生成的 NO 量低于在相应燃烧温度下可能生成的 NO 量。

为了降低实际炉子上 NO_x 的生成,可以采取以下措施:

- 降低最高温度区域的局部氧浓度
- 降低在最高温度区域的停留时间
- 降低峰值温度

燃料 NO_x 生成于燃料本身所含有的氮。燃料所含氮多见于煤和石油燃料。氮的化合物结构比较简单,属于胺族(N—H 和 N—C 链)或氰化物族(C=N 链)。它们一般生成于原始的氮化合物(NX)。这种新生成的二次化合物(NZ)有两种可能的反应途径,见图 2—4。

—与含氧的物质反应,形成一氧化氮

—与含氮的物质反应(主要是一氧化氮本身)形成氮分子

由此可见,燃料氮并非在烟气中完全以 NO 的形式出现。利用下面的转换公式可以定量描述燃料氮的转换率[Kolar,1990]:

$$\text{转化率} \gamma = \frac{\text{转换为 NO 的氮}}{\text{原始燃料氮}} \leq 1$$

随着氮含量的增加,燃料氮的转换率趋势降低。

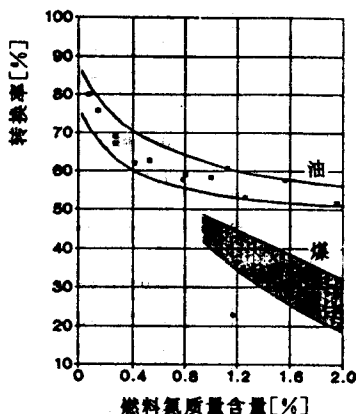


图 2—4 重油和煤中燃料氮转换成 NO_x 的转换率[Kolar,1990]

硬煤的氮含量一般在 0.2% 和 3.5% (重量) 之间 (干燥无灰基), 见表 2—2。下列煤种的氮含量较高, 在 1.8%~3.5% 之间。它们是澳大利亚的 warkworth 煤 (2.8%)、苏联的 Podscherra 煤 (2.7%) 和苏格兰煤 (2.8%)。德国煤的燃料氮含量在 0.4% 和 1.7% 之间 [Kolar, 1990]

德国和美国煤的氮含量随发热量的增加而增加。单位热值的氮含量估计为 0.4~0.5g/MJ, 油的氮含量可能在 0.01% 和 1% 之间, 通常为 0.1%~0.2%。

西欧燃油的氮含量在 0.2% 和 0.5% 之间。在美国, 将氮含量 > 0.3% 的油标做重油。德国汽油的典型氮含量在 0.005% 和 0.022% 之间, 平均为 0.0135% [Kolar, 1990]

表 2—2 各种固体燃料的 N 含量 (干燥无灰基) [Kolar, 1990]

燃 料	氮含量 N _{干燥无灰基} (%)
硬 煤	
泛 指	0.2~3.5
鲁尔煤, 泛指	1.4~1.75
鲁尔煤, 中等	1.5
萨尔煤	1.2~1.3
褐 煤	
泛 指	0.4~2.5
莱茵褐煤	0.4~0.6
赫尔姆斯坦	0.4
易北河西岸	0.8 和 0.9
易北河东岸	1.1
奥地利煤	1.2
煤的产品	
硬煤焦	1.0~1.45
硬煤砖	1.3~1.55
硬煤焦 (莱茵褐煤)	0.6
褐煤砖 (莱茵褐煤)	0.6
泥 煤	0.7~3.4
木 柴	0.1~0.3
城市垃圾	0.3~1.4

天然气不含有机化合物。某些荷兰产天然气分子氮含量很低(低热值天然气 L 的体积百分比为 12.6%, 高热值天然气 H 的体积百分比为 0.7%), 对于 NO_x 的生成没有影响。

尽管随着氮含量的增加燃料氮的转换率降低, 但 NO_x 排放总量却会增加, 因为还有其它一些因素会影响 NO_x 的生成。

煤中燃料氮向 NO_x 转换可以划分为三步:

- 煤中的氮挥发
- 挥发分氮燃烧
- 焦炭氮燃烧

挥发氮的转化率随燃烧温度而增加。当锅炉燃烧温度较低时(例如流化床燃烧时的情况), 燃料氮的挥发份额明显降低。挥发氮燃烧生成的 NO 是焦炭燃烧时 NO 生成总量的 2.5 倍左右。不过, 这只能是非常粗略的估计, 因为还有许多其它参数影响着 NO_x 的生成[Zelkowski, 1986]。

煤中的氧氮比(O/N)是 NO_x 生成的另一个重要影响因素, 见图 2—5。

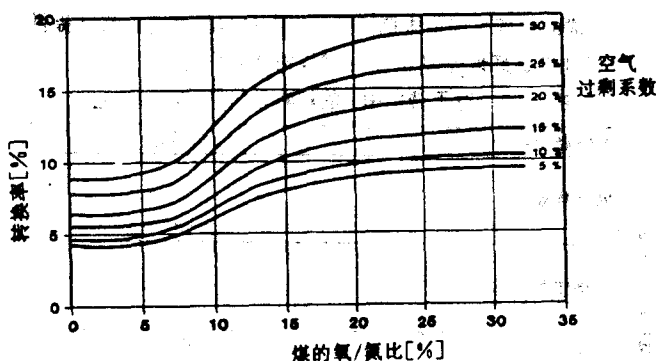


图 2—5 在切圆煤粉燃烧装置上燃料氮向 NO_x 的转换率[Reidick, 1986]

燃料 NO_x 的生成与火焰附近的氧浓度有关。所以, 降低氧浓度对于降低“燃料 NO_x ”有重要影响。燃烧器中的氧浓度与平均氧浓度同样重要。在空气过剩系数 > 1.4 (可能原文有误, 应该是 < 1.4 —译者注) 的条件下所进行的煤粉燃烧试验结果表明, 转换率[Zelkowski, 1986]随 O_2 浓度的平方而增加。图 2—6 说明了转换率与燃料和空气过剩系数的关系。

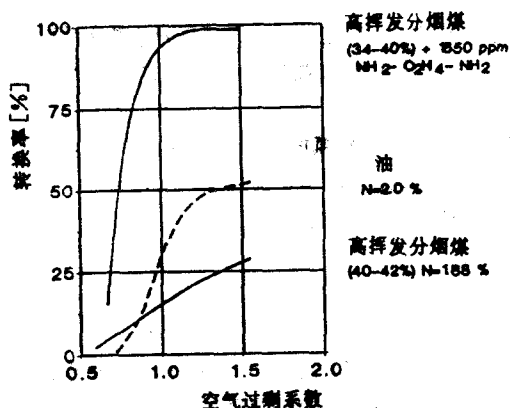


图 2-6 转换率与燃料和空气过剩系数的关系[Kolar,1990]

与热力 NO_x 不同,燃料 NO_x 生成于较低的温度水平。开始时温度影响较大,在高温条件下, NO_x 的生成达到稳定状态,如图 2-1 所示。

表 2-3 给出了在不同燃烧条件下,对不同燃料转换率的粗略估算。对于燃料 NO_x 生成的全部机理尚未搞清楚。以上过程描写可以略微提供一些定性的关系,以利于更好地理解低 NO_x 燃烧措施的作用。

表 2-3 对于转换率 r 的粗略估计[Kolar,1990]

燃料及燃烧装置	转换率 r
硬煤	0.1~0.6
煤粉燃烧装置	
链条炉	
褐煤	0.1~0.3
煤粉燃烧装置	
链条炉	
城市垃圾	0.07~0.12
流化床燃烧装置	
沸腾床	
循环床	
油	0.4~0.5
重油 S, 欧洲	
气油 EL, 煤油	
	0.85~1

①通过改进燃烧方式