

燃煤电站烟气污染物排放控制工程技术丛书

选择性非催化还原法 (SNCR)烟气脱硝

中国大唐集团科技工程有限公司
段传和 夏怀祥 等 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS



燃煤电站烟气污染物排放控制工程技术丛书

选择性非催化还原法 (SNCR) 烟气脱硝

中国大唐集团科技工程有限公司
段传和 夏怀祥 等 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书从工程实用性出发,图文并茂,全面系统地阐述了燃煤电站选择性非催化还原法(SNCR)烟气脱硝工程技术知识。主要对SNCR烟气脱硝技术基础知识,以尿素为还原剂的SNCR工艺系统,以液氨为吸收剂的SNCR工艺系统,SNCR附属系统设计,SNCR系统过程控制,SNCR系统施工与安装,燃煤电站SNCR脱硝装置的调试、运行与维护等方面进行了详细介绍。同时,给出了四个SNCR烟气脱硝工程案例。

本书适合从事SNCR烟气脱硝系统设计、施工、安装、调试、运行、维护等方面的工程技术人员和管理人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

选择性非催化还原法(SNCR)烟气脱硝/段传和等编著.
北京:中国电力出版社,2011.12
(燃煤电站烟气污染物排放控制工程技术丛书)
ISBN 978-7-5123-2570-8

I. ①选… II. ①段… III. ①燃煤发电厂-烟气-脱硝
IV. ①X701.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第278972号

中国电力出版社出版、发行
(北京市东城区北京站西街19号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)
北京丰源印刷厂印刷
各地新华书店经售

*

2012年1月第一版 2012年1月北京第一次印刷
787毫米×1092毫米 16开本 16.75印张 394千字
印数0001—3000册 定价48.00元

敬告读者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

我国能源资源以煤炭为主,在电源结构方面,今后相当长的一段时间内将继续维持燃煤机组为主的基本格局不变。煤、石油、天然气等化石燃料的燃烧会产生二氧化碳(CO_2)、二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)和颗粒物等污染物的排放,其中煤燃烧产生的污染物最为严重,是我国目前大气污染物的主要来源。据统计,我国80%的电力能源、70%的化工燃料、60%的化工原料和80%的供热燃料都来自煤,这种状况在目前和今后相对长的一段时间内不会有根本改变。

火电厂是烟尘、 SO_2 和 NO_x 等大气污染物排放大户,GB 13223—2003《火电厂大气污染物排放标准》的实施,对控制火电厂大气污染物排放、保护生态环境和推动电力行业的技术进步发挥了重要作用。近年来,国家制订出台了一系列相关的法律法规、规划、技术政策等,对火电厂大气污染物的排放控制提出了更高的要求。

我国环境保护虽然取得了积极进展,但环境形势依然严峻,以煤为主的能源结构导致大气污染物排放总量居高不下,潜在的环境问题不断显现,区域性大气污染问题日趋明显,长三角、珠三角和京津冀地区等城市群大气污染呈现明显的区域性特征, NO_x 的污染问题尚未得到有效控制,酸雨的类型已从硫酸型向硫酸和硝酸复合型转化。

GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》规定,要控制 SO_2 、 NO_x 、烟尘和汞及其化合物四种污染物,其中汞及其化合物为新设置的控制排放物。

《国家“十二五”节能减排规划》(征求意见稿)对脱硫脱硝提出了明确的要求:新建燃煤机组全部安装脱硫脱硝设施,完成5056万kW现役燃煤机组脱硫设施的配套建设,对4267万kW不能稳定达标的燃煤机组进行脱硫改造,完成7000万kW燃煤机组低氮燃烧技术改造和4亿kW燃煤机组脱硝改造。

有效控制煤燃烧产生的大气主要污染物 CO_2 、 SO_2 、 NO_x 及粉尘的排放量是落实十七大有关科学发展观精神和完成“十二五”节能减排任务的具体实践。鉴于此,特组织一批具有丰富实践经验的专家和工程技术人员精心编制了本套《燃煤电站烟气污染物排放控制工程技术丛书》。本书为《选择性非催化还原法(SNCR)烟气脱硝》。

烟气脱硝技术即减排 NO_x 技术在我国已起步,根据国家环境保护部网站公布的信

息，自 20 世纪 90 年代国内第一台烟气脱硝装置在福建后石电厂 600MW 机组投运以来，截至 2011 年 3 月底，全国共有 218 台燃煤火电机组的烟气脱硝装置投入运行。在国家“十二五”快速发展过程中，GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》的实施，将大大推进我国烟气脱硝技术的发展。

本书广泛收集了国内外有关燃煤电站选择性非催化还原法（SNCR）烟气脱硝的最新技术、设备、建设、运行、调试过程的资料，结合作者在燃煤电站烟气脱硝装置设计、建造、调试与运行管理上的经验，较为全面、系统地阐述了 SNCR 烟气脱硝工程技术知识。

本书的特点是突出“工程”，材料的编写与组织紧紧围绕“工程”展开，对 SNCR 烟气脱硝的基本知识进行了阐述，重点对工程设计、安装、调试和工程的运行维护进行了说明。全书内容从实用性出发，密切联系工程实际，图文并茂，有助于 SNCR 系统设计、建设、安装、调试、运行、维护等各方面的工程技术人员和管理人员在实践中获得更多的信息。

全书共分为九章。第一章主要介绍燃煤电站主要污染物、影响燃煤电站氮氧化物生成的因素及相关排放与控制对策、常见的几种脱硝技术简介等；第二章主要介绍 SNCR 烟气脱硝技术的基本工艺、SNCR 的几个基本概念、主要设计参数对工艺性能的影响等；第三章介绍了以尿素为还原剂的 SNCR 工艺系统设计；第四章介绍了以液氨为吸收剂的 SNCR 工艺系统设计；第五章介绍了 SNCR 附属系统设计；第六章介绍了 SNCR 系统过程控制的相关知识；第七章介绍了 SNCR 系统的施工与安装；第八章介绍了燃煤电站 SNCR 脱硝装置的调试、运行与维护；第九章为实际建设的 SNCR 工程案例。

本书由段传和、夏怀祥、谭效德、谷小兵、刘忠编著，全书由段传和统稿并审核，孟立新、王永波等提供了相关的工程资料和图片。

在本书的编写过程中，作者参阅了相关技术供应商及相关工程招标文件、相关工程调试大纲与操作手册、相关设备的使用说明书、国内外发表的相关文献，引用了其中的观点和部分资料，在此表示感谢。

限于作者水平和经验，书中难免会存在疏漏与不足之处，敬请读者批评指正。

编者
2011 年 12 月于北京

前言

▶ 第一章 概论	1
第一节 氮氧化物的来源及其污染与危害	1
第二节 我国燃煤电站 NO_x 的排放现状及控制标准	4
第三节 燃煤电站 NO_x 的产生机理及其影响因素	6
第四节 燃煤电站 NO_x 排放的控制技术	10
▶ 第二章 选择性非催化还原法 (SNCR) 烟气脱硝技术基本知识	18
第一节 SNCR 脱硝技术原理	18
第二节 燃煤电站常用 SNCR 工艺系统	24
第三节 SNCR 工艺系统还原剂的选择	26
第四节 SNCR 技术的几个基本概念	28
第五节 燃煤电站 SNCR 设计需要的技术数据	31
第六节 燃煤电站 SNCR 烟气脱硝系统的物料平衡	33
第七节 影响 SNCR 脱硝性能的几个因素	37
第八节 加装 SNCR 系统对锅炉和辅机的影响	45
第九节 CFD 模拟技术在燃煤电站 SNCR 系统的应用	48
▶ 第三章 以尿素为还原剂的 SNCR 工艺系统	55
第一节 尿素	55
第二节 尿素溶液的腐蚀性	57
第三节 尿素的脱硝特性	58
第四节 以尿素为还原剂的 SNCR 系统设计规范	60
第五节 以尿素为还原剂的 SNCR 喷射装置	61
第六节 SNCR 工艺系统设计	71
第七节 主要工艺设备和材料	87
第八节 SNCR 装置的布置	89
第九节 选择 SNCR 需注意的问题	99
▶ 第四章 以液氨为吸收剂的 SNCR 工艺系统	103
第一节 氨的基本特性	103
第二节 与燃煤电站工程相关的氨知识简介	106

第三节	氨系统的规范及基本要求	110
第四节	液氨 SNCR 与尿素 SNCR 工艺系统的主要区别	113
第五节	液氨 SNCR 工艺系统组成	114
第六节	氨区工艺系统及主要设备	116
第七节	氨气/空气气体系统	124
第八节	氨区的布置	127
第九节	SNCR 系统安全设施的设置与事故预防	131
▶	第五章 SNCR 附属系统设计	137
第一节	SNCR 系统的电气系统	137
第二节	采暖、通风、除尘及空调部分	138
第三节	给排水消防部分	139
第四节	SNCR 系统钢结构、平台及扶梯	141
第五节	SNCR 系统的保温、油漆和防腐	144
▶	第六章 SNCR 系统过程控制	146
第一节	SNCR 控制系统及主要内容	146
第二节	SNCR 控制系统设计的基本原则	149
第三节	SNCR 系统 NO _x 控制原理	151
第四节	以尿素为还原剂的控制系统	154
第五节	以液氨为还原剂的控制系统	162
第六节	主要控制仪表介绍	164
▶	第七章 SNCR 系统施工与安装	173
第一节	SNCR 工程的施工与验收规定	173
第二节	主要安装设施及相关目标	174
第三节	以尿素为还原剂的 SNCR 系统相关设备安装	175
第四节	氨区设备安装	180
▶	第八章 燃煤电站 SNCR 脱硝装置的调试、运行与维护	182
第一节	燃煤电站 SNCR 系统调试内容	182
第二节	燃煤电站 SNCR 系统调试准备	183
第三节	以尿素为还原剂的 SNCR 系统分系统调试	187
第四节	以液氨为还原剂的 SNCR 系统分系统调试	203
第五节	SNCR 脱硝系统热态试运行	209
第六节	SNCR 系统的性能验收试验	216
第七节	燃煤电站 SNCR 系统的运行	218
第八节	燃煤电站 SNCR 系统的检查和维护	225
第九节	燃煤电站 SNCR 系统的常见问题分析	228

➔ 第九章 工程案例	233
第一节 低氮燃烧加 SNCR 脱硝技术在超临界锅炉上的应用	233
第二节 选择性非催化还原烟气脱硝工艺在利港电厂 600MW 机组上的应用	237
第三节 SNCR 在国华北京热电分公司 410t/h 上的应用	242
第四节 广东瑞明电厂的 NO _x 减排工艺	253
参考文献	256

概 论

第一节 氮氧化物的来源及其污染与危害

一、氮氧化物 (NO_x) 污染物的来源

煤炭是当今世界的主要能源之一，随着全球经济的高速发展，煤的开发利用已经给环境带来了严重的污染，特别是燃煤电厂锅炉排放的大量硫氧化物和氮氧化物更进一步加剧了环境恶化。一方面，NO_x在一定条件下可以与碳氢化合物一起形成光化学烟雾，破坏大气环境，严重危害人类健康，恶化人类赖以生存的环境；另一方面，硫氧化物和氮氧化物又是形成酸雨的主要因素。目前，世界各地都有大片酸雨地带。我国酸雨的发展也异常迅速，严重的酸性降雨和脆弱的生态系统使我国的经济遭受了严重损失。2000年电站锅炉燃料燃烧排入大气中的NO_x达到了500万t。因此，文明、合理、高效、低污染地利用有限的煤炭资源，开发低污染燃烧技术，降低NO_x的排放量是当前亟待解决的首要问题之一。

大气中的NO_x污染物来源于两个方面：一是自然源，二是人为源。表1-1列举了氮氧化物的成因及主要来源。

自然源的NO_x数量比较稳定，主要来自微生物活动、生物体氧化分解、火山喷发、雷电、平流层光化学过程、土壤和海洋中的光解释放等。火山喷发和闪电过程产生大量的NO和NO₂，土壤细菌分解活动的产物多为N₂O。据统计，全球自然源NO_x的年排放量在150亿t左右（以氮计），可见该数量之巨大；不过，自然源产生的NO_x数量比较稳定，且相对基本平衡，否则就会造成灾乱。

变化较大的是人为源。人为源的NO_x由人类的生活和生产活动产生并排放进入大气。产生NO_x的人类活动主要有：

- (1) 化石燃料燃烧过程产生的NO_x，如燃煤电站、交通车船、燃气和飞机燃料燃烧等。
- (2) 生产产品过程产生的NO_x，如硝酸生产、冶炼等过程。
- (3) 处理废物过程产生的NO_x，如垃圾和污泥的焚烧等。

实际上，人为排放的NO_x绝大部分源于化石燃料的燃烧过程，并且随着社会发展水平的提高而呈现增长的趋势。现代火力发电厂是最大的固定源，机动车辆是主要的移动源，除此之外，工业窑炉、垃圾焚烧、某些工业生产过程及居民生活等都是NO_x的人为源。

表 1-1

氮氧化物的成因及主要来源

成因	1) 高温燃烧时，空气中的N ₂ 与O ₂ 反应，燃料中的含氮有机物热解； 2) 自然界含氮有机物被细菌分解、火山喷发、雷电及海洋释放； 3) 硝酸、化肥等化工生产中的排放和泄漏； 4) 某些工业过程和机动车辆的废气散发
----	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



主要来源	自然源	1) 自然界的火山喷发、雷电、草原及森林失火； 2) 细菌分解含氮的有机化合物，如土壤中细菌的活动
	人为源	1) 固定源：火力发电厂锅炉燃烧及各种工业窑炉、垃圾焚烧； 2) 移动源：机动车、轮船和飞机及其他内燃机排气； 3) 工业生产：硝酸生产、冶炼加工、各种硝化过程、电镀、催化剂制造、硫酸、氮肥、合成纤维、己二酸、高温焊接等； 4) 其他源：民用炉灶、吸烟、青饲料的微生物处理

二、氮氧化物 (NO_x) 的特性

氮是大气组成中占绝对优势 (79%) 的气体。表面上它很稳定，实际上它在自然界生物过程中相当活跃，广泛存在于无机物和有机物中，并在它们之间频繁转换。氮是生物体最重要的组成元素之一，也是形成光化学烟雾的主导物质。通常所说的氮氧化物 (Nitrogen Oxides) 包括多种化合物，如一氧化二氮 (N₂O)、一氧化氮 (NO)、二氧化氮 (NO₂)、三氧化二氮 (N₂O₃)、四氧化二氮 (N₂O₄) 和五氧化二氮 (N₂O₅) 等。除二氧化氮以外，其他 NO_x 均极不稳定，遇光、湿或热变成二氧化氮及一氧化氮，一氧化氮又变为二氧化氮。因此，职业环境中接触的是几种气体混合物，常称为硝烟 (气)，主要为一氧化氮和二氧化氮，并以二氧化氮为主。NO_x 虽然种类很多，但造成大气污染的主要是一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO₂)，因此环境学和本书中的 NO_x 就指这两者的总称。

一氧化氮 (NO) 为无色无臭气体，低温下液态呈蓝色，分子量为 30.01，熔点为 -163.6℃，沸点为 -151.5℃，蒸气压力为 101.31kPa (-151.7℃)，溶于乙醇、二硫化碳，微溶于水和硫酸，NO 在水中的溶解度甚微，常温下水中的溶解度为 4.7% (20℃)，性质不稳定，在空气中易氧化成二氧化氮。

二氧化氮 (NO₂) 在 21.1℃ 时为红棕色刺鼻气体；在 21.1℃ 以下时为暗褐色液体；在 -11℃ 以下温度时为无色固体，加压液化为四氧化二氮。NO₂ 的分子量为 46.01，熔点为 -11.2℃，沸点为 21.2℃，蒸气压力为 101.31kPa (21℃)，溶于碱、二硫化碳和氯仿，微溶于水，性质较稳定，与浓硫酸反应生成亚硝基硫酸，与碱作用生产硝酸盐和亚硝酸盐。

NO₂ 在温度高于 150℃ 时开始分解为 NO 和 O₂，在 650℃ 时分解完全，气态的 NO₂ 具有叠合作用，生成 N₂O₄。因此，常温下，常以 N₂O₄ 的形式存在，随着温度的升高，NO₂ 增多，27℃ 时，NO₂ 占 20%；60℃ 时，NO₂ 占 50%；150℃ 以上时，几乎全部是 NO₂。

三、氮氧化物 (NO_x) 的危害

NO 会使人的中枢神经麻痹并导致窒息死亡；NO₂ 会造成哮喘和肺气肿，导致人的心、肺、肝、肾及造血组织的功能丧失，其毒性比 NO 更强。无论是 NO、NO₂，还是 N₂O₄、N₂O，在空气中的最高允许浓度均为 5mg/m³ (以 NO₂ 计)。

NO_x 与 SO₂ 一样，在大气中会通过干沉降和湿沉降两种方式降落到地面，最终的归宿是硝酸盐或硝酸。硝酸型酸雨的危害程度比硫酸型酸雨的更强，它在对水体的酸化、对土壤的淋溶贫化、对作物和森林的灼伤毁坏、对建构筑物和文物的腐蚀损伤等方面丝毫不逊于硫酸



型酸雨，所不同的是，它给土壤带来一定的有益氮分，但这种“利”远小于其“弊”，因为它可能带来地表水富营养化，并对水生和陆地的生态系统造成破坏。

大气中的 NO_x 有一部分进入同温层对臭氧层造成破坏，使臭氧层减薄甚至形成空洞，对人类生活带来不利影响；同时， NO_x 中的 N_2O 也是引起全球气候变暖的因素之一，虽然其数量极少，但其温室效应的能力是 CO_2 的 200~300 倍。

目前，全世界的三大环境问题是：

- (1) 温室效应，其根本缘由主要是 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 。
- (2) 酸性降水（酸雨），其根本缘由主要是 SO_2 、 NO_x 。
- (3) 臭氧层破坏，其根本缘由主要是 CCl_4 、 NO_x 。

在造成上述大气环境问题的污染物中， NO_x 三项均有占据，足见其对自然界的影响之大。 NO_x 既是硝酸型酸雨的基础，又是形成光化学烟雾、破坏臭氧层的主要物质之一，具有很强的毒性，对人体、环境、生态的危害，以及对社会经济的破坏都很大。

四、氮氧化物在自然界中的循环转化

在大气中， NO 经 4~6 天即转化为 NO_2 ， NO_2 的平均寿命约为 3 天， NO_x 被转化和清除的主要途径是 NO_2 被 OH 自由基氧化成气态 HNO_3 ，继而吸收水蒸气形成液态的 HNO_3 ，或与碱性物质作用生成盐类颗粒物，然后通过湿沉降或干沉降从大气中消除，回到地面。这样的过程作为自然界的现象周而复始地进行，参见图 1-1。

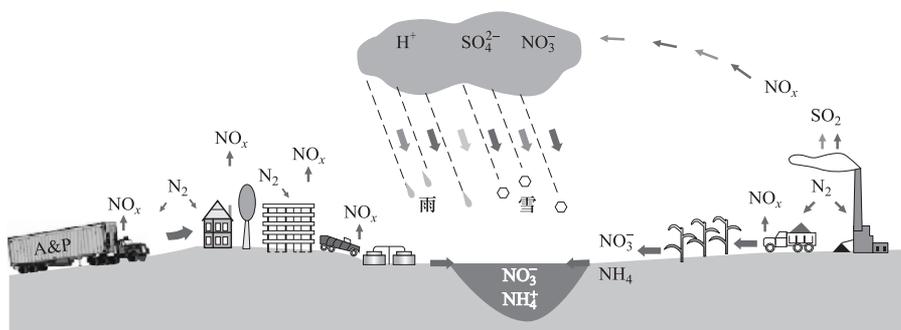


图 1-1 氮在自然界中的循环及酸雨的形成

无论自然源还是人为源排放的 NO_x ，最初大多是以 NO 的形式出现的。 NO 在大气中，有一部分转化成 NO_2 。实际上，对流层下部的 NO 与 NO_2 的浓度之比约为 1:1，这是因为 NO 不断地由地面向大气散发， NO_x 又不断地被转化和清除。

五、我国各行业 NO_x 排放的排放量

根据国家环保部公布的数据，2008 年，氮氧化物排放量排名位于前三位的行业依次为电力和热力的生产与供应业、非金属矿物制品业、黑色金属冶炼及压延加工业。这三类行业占统计行业氮氧化物排放量的 81.4%，其中电力和热力的生产与供应占 64.8%，见图 1-2。

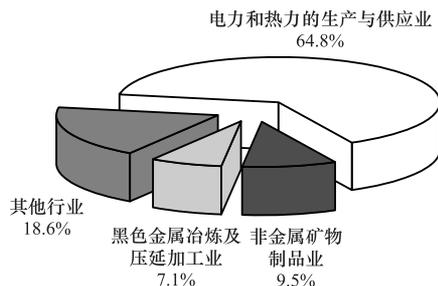


图 1-2 工业行业氮氧化物排放情况

总体来看，煤炭是我国主要的能源资源，目

前及今后很长一段时间,以煤为主的能源结构不会有根本的改变。在我国消费的煤炭中,70%以上是以燃烧方式消耗的,其中燃煤电站是主力军,燃煤锅炉燃烧产生烟气中的 NO_x 是人为 NO_x 源的主要来源之一。因此,了解燃煤电站 NO_x 的现状,掌握其产生的机理,实现 NO_x 排放的有效控制,是实现国家减排任务的重要工作,进而是实现燃煤电站成为“环境空气及地面水环境”达到国家有关质量标准(简称“双达标”)的绿色企业、环保企业的有效手段。

第二节 我国燃煤电站 NO_x 的排放现状及控制标准

一、我国燃煤电站 NO_x 的排放现状

图1-3我国燃煤电站 NO_x 排放情况专家分析值。总体上,我国燃煤电站的 NO_x 排放量随着火电行业的发展呈不断增长的趋势,2003—2007年五年间,燃煤电站装机容量增长了91.3%,煤耗量增长了65.6%,而2007年我国燃煤电站 NO_x 排放量为838.3万t,只比2003年的587.3万t增加了42.7%, NO_x 的增加速率明显小于火电装机容量和煤耗量的。

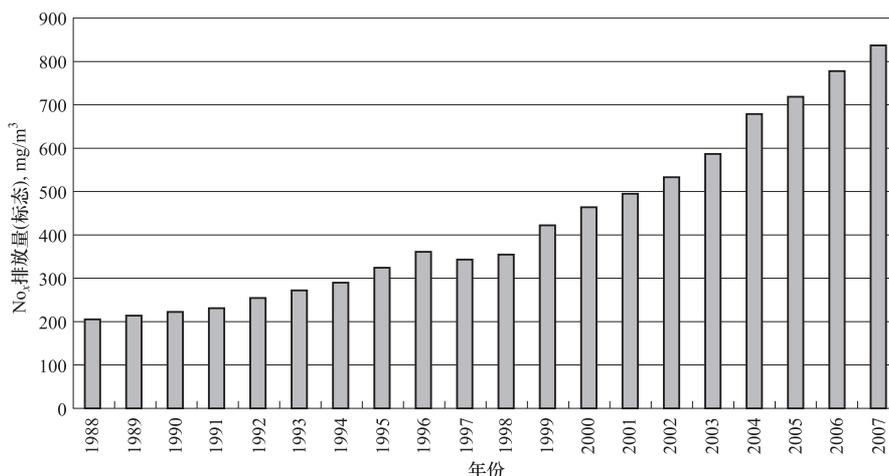


图1-3 我国燃煤电站 NO_x 排放情况专家分析值

二、我国燃煤电站 NO_x 的排放控制标准

电力行业作为国家环境保护工作的重点行业,对实现国家环境保护目标具有重要的作用,GB 13223—2003已难以适应新形势下环境保护工作的要求。原国家环保总局在《关于下达2006年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》(环办函〔2006〕371号)中下达了《火电厂大气污染物排放标准》的修订计划,由中国环境科学研究院承担该标准的修订任务,新的标准已于2011年7月29日发布,自2012年1月1日起执行。这样我国先后5次颁布实施有关火电厂大气污染物的排放标准,分别为GBJ 4—1973《工业企业“三废”排放试行标准》、GB 13223—1991《燃煤电厂大气污染物排放标准》、GB 13223—1996《火电厂大气污染物排放标准》、GB 13223—2003《火电厂大气污染物排放标准》及GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》。

GB 13223—2003设置了烟尘、 SO_2 和 NO_x 三种污染物的排放限值,控制的重点之一是推



动火电烟气脱硫，标准实施后，通过近几年烟气脱硫设施的建设，电力 SO_2 排放量从 2007 年开始出现下降。

《排污费征收使用管理条例》规定，2005 年 7 月起，将对 NO_x 执行与二氧化硫相同的排污费征收标准。

为了控制大气 NO_x 污染，国家环保部《关于印发〈2009—2010 年全国污染防治工作要点〉的通知》（环办函〔2009〕247 号）要求以火电行业为重点，开展工业 NO_x 污染防治。在京津冀、长三角和珠三角地区，新建火电厂必须同步建设脱硝装置，2015 年底前，现役机组全部完成脱硝改造。

在 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》中，有关污染物排放限值情况简单介绍如下：

(1) 新建燃煤火力发电锅炉机组排放浓度限值（新建电厂）。

新建燃煤电站是在标准颁布后才开始设计建设的，按照国家政策，新建的燃煤发电机组和热电联产机组分别采用单机容量 60 万 kW 和 30 万 kW 及以上高参数、高效率的机组，有条件采用能源利用效率高的先进生产技术及先进的低氮燃烧技术和烟气脱硝技术。同时，为了缓解重点地区的大气 NO_x 污染带来的酸沉降、大气能见度降低、灰霾天气等，有必要对新建电厂采用更严格的排放限值。因此，对新建、改建和扩建的燃煤电厂，制定 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 的排放限值。其相关污染物控制排放标准如表 1-2 所示。

新标准的限值比欧盟现行的《大型燃烧装置大气污染物排放限制指令》（2001/80/EC）中规定的新建大型燃烧装置排放限值（ $200\text{mg}/\text{m}^3$ ）和美国 2005 年规定的新源排放限值 [$1.0\text{lb}/(\text{MWh})$ ，约折合 $135\text{mg}/\text{m}^3$] 都严格。

(2) 现有燃煤火力发电机组排放浓度限值（现有电厂）。

现有火电厂（即新标准发布前建成或审批的火电厂），基本上是已建或在建的火电厂，到 2014 年 7 月 1 日起执行表 1-2 中规定的烟尘、二氧化硫、氮氧化物排放限值。

表 1-2 燃煤电站大气污染物排放浓度限制 mg/m^3

燃料和热能转化设施类型	污染物项目	适用条件	限值	污染物排放监控位置
燃煤锅炉	烟尘	全部	30	烟囱或烟道
	二氧化硫	新建锅炉	100 200*	
		现有锅炉	200 400*	
	氮氧化物 (以 NO_2 计)	全部	100 200**	
	汞及其化合物	全部	0.03	

* 位于广西壮族自治区、重庆市、四川省和贵州省的火力发电锅炉执行该限值。

** 采用 W 型火焰炉膛的火力发电锅炉，现有循环流化床火力发电锅炉，以及 2003 年 12 月 31 日前建成投产或通过建设项目环境影响报告书审批的火力发电锅炉执行该限值。

(3) 重点地区燃煤火力发电机组排放浓度限值。

重点地区燃煤火力发电机组排放浓度限值应执行表 1-3 中规定的烟尘、二氧化硫、氮氧化物等污染物特别排放限值。重点地区是指根据环境保护工作的要求,在国土开发密度较高、环境承载能力开始减弱,或大气环境容量较小、生态环境脆弱、容易发生严重大气环境污染问题而需要控制大气污染物排放的地区。具体执行的范围、实施时间,需要国务院环境保护行政主管部门规定。

表 1-3 重点地区燃煤电站大气污染物排放浓度特别限制 mg/m^3

燃料和热能转化设施类型	污染物项目	适用条件	限值	污染物排放监控位置
燃煤锅炉	烟尘	全部	20	烟囱或烟道
	二氧化硫	全部	50	
	氮氧化物 (以 NO_2 计)	全部	100	
	汞及其化合物	全部	0.03	

第三节 燃煤电站 NO_x 的产生机理及其影响因素

燃烧过程中 NO_x 的生成机理比 SO_2 要复杂得多,烟气中 NO_x 的浓度也不像 SO_2 那样可以由煤的含硫量计算得出, NO_x 的生产量与燃烧方式特别是燃烧温度、过量空气系数和烟气在炉内停留时间等因素密切相关,研究燃烧过程的 NO_x 生成机理对有效抑制它的产生具有重要意义。目前,燃煤电站按常规燃烧方式产生的 NO_x 主要包括一氧化氮 (NO)、二氧化氮 (NO_2) 及少量 N_2O 等,其中 NO 占 90% 以上, NO_2 占 5%~10%。因此, NO_x 的生成量与排放量主要取决于 NO 。

根据 NO_x 生成机理,煤炭燃烧产生 NO_x 的主要机理有以下三个方面:

- (1) 燃料型 NO_x (Fuel NO_x), 是由燃料中氮化物热分解产生的;
- (2) 快速型或瞬时型 NO_x (Prompt NO_x), 是由空气中的 N_2 与燃料中的碳氢离子团反应生成的;
- (3) 热力型 NO_x (Thermal NO_x), 是由空气中 N_2 在高温下氧化生成的。

燃烧过程中产生何种类型的 NO_x 决定于燃料 (组成和氮分含量)、锅炉 (形式和运行条件) 等因素,常用化石燃料在一般锅炉工况下产生的 NO_x 如图 1-4 所示 (条件:无 NO_x 减排措施、燃煤采用干底对置炉、燃油采用蒸汽喷嘴、重油含氮 1%、轻油含氮 0.2%)。由图 1-4 可见,锅炉燃煤产生的 NO_x 以燃料型为主; 燃用天然气时,以热力型为主; 燃油时,情况介于两者之间,重油含氮量高,则燃料型 NO_x 居多,轻油含氮量低,则热力型 NO_x 居多。

对于燃煤电站烟气中 NO_x 的生成,上述三种机理类型的 NO_x 均有,燃煤电站燃烧过程中三种机理对 NO_x 生成量的贡献如图 1-5 所示。由图 1-5 可以看出,在燃烧温度低于 1500°C 时,烟气中的 NO_x 绝大多数属于燃料型的 NO_x ,热力型和快速型的量相对较少,因此采取相关措施有效控制燃料型 NO_x 的产生就能控制烟气中 NO_x 的含量。下一节将对影响燃煤



电站 NO_x 生成的因素进行进一步的说明。

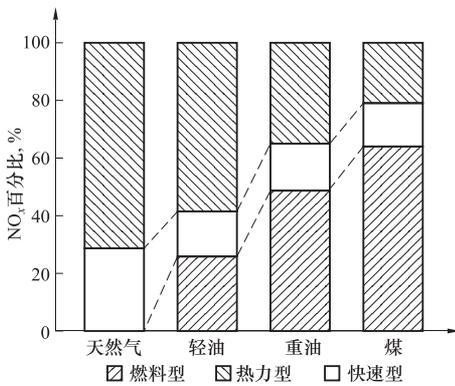


图 1-4 化石燃料产生 NO_x 比较

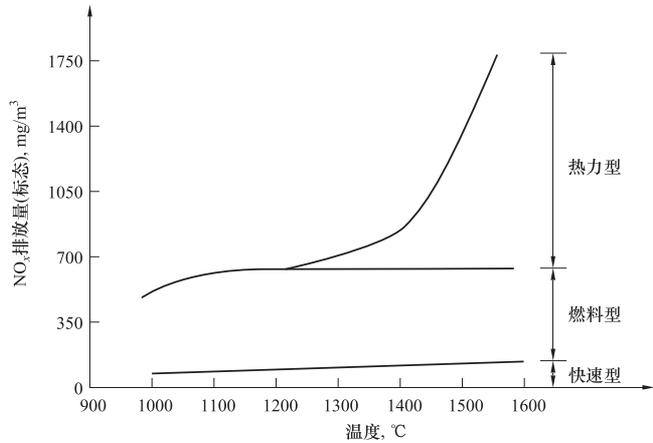
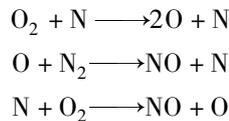


图 1-5 燃烧过程中三种机理对 NO_x 生成量的贡献

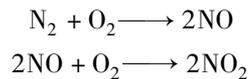
一、热力型 NO_x

热力型 NO_x 是由空气中的氮在高温条件下氧化而成的，生成量主要取决于温度，温度的作用超过了 O_2 浓度和反应时间。

热力型 NO_x 生成机理为



在高温下生成机理为



热力型 NO_x 的生成速率与温度的关系式为

$$\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} \propto \exp(0.009T) \quad (1-1)$$

由式 (1-1) 可见，温度对氮氧化物的生成反应速率按指数规律增加，当温度低于 1500°C 时，热力型 NO_x 生成量很少，而当温度高于 1500°C 时，温度每增加 100°C ，反应速率增大 6~7 倍，具体见图 1-6。温度对热力型 NO_x 的影响也可参见图 1-6，在相同条件下 NO_x 的生成量随温度的增高而增大，当温度低于 1350°C 时，几乎不生成热力型 NO_x 。

影响热力型 NO_x 生成的另一个重要因素是氧浓度，由图 1-7 可

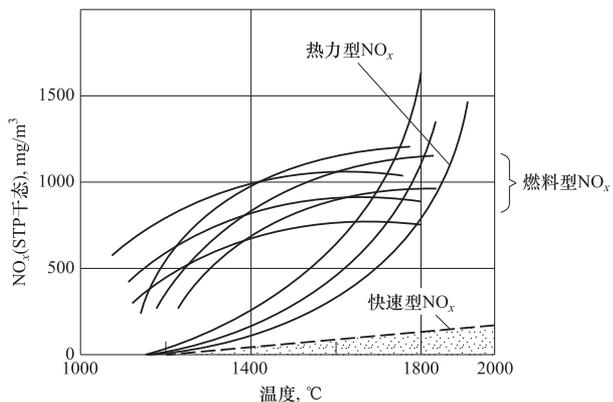


图 1-6 不同类型 NO_x 的生成量与温度的关系

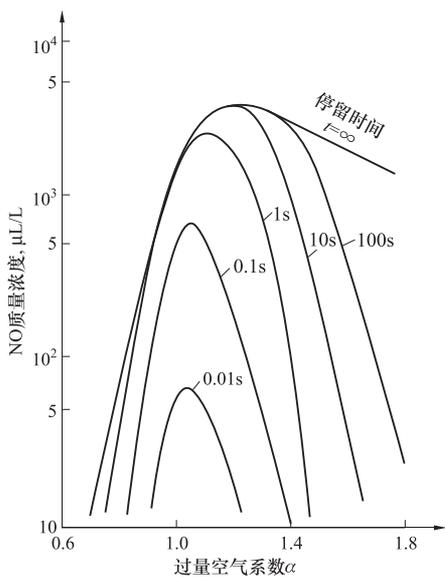


图 1-7 过量空气系数、停留时间与热力型 NO_x 生成量的关系

见，在燃料过量（过量空气系数小于 1）的情况下，随着氧浓度的升高，热力型 NO_x 生成量增大，在过量空气系数等于或大于 1 时达到最大值；随着过量空气系数的增大，O₂ 浓度过高时，由于存在过量氧对火焰的冷却作用，NO_x 生成值有所降低。因此，有效控制燃烧过程中的氧浓度和温度峰值是降低热力型 NO_x 的有效措施。

二、燃料型 NO_x

燃料型 NO_x 的生成机理非常复杂，它的生成和破坏过程与燃料中氮受热分解后挥发分和在焦炭中的比例有关，随温度和氧分等燃烧条件的变化而变化。当燃料进入炉膛受热后，通常含氮有机物首先被分解成 HCN 和 NH₃，以及一些 CN 类中间产物。它们随同挥发分释放出来，系列反应便由此开始。在化合物中，若氮是芳环结合的，则主要初始产物为 HCN；当氮以胺的形式存在

时，初始产物主要是 NH₃。

燃料型 NO_x 的生成量与火焰附近氧浓度密切相关，通常在过量空气系数小于 1.4 的条件下，转化率随着 O₂ 浓度上升而呈二次方曲线增大，这与热力型 NO_x 不同，燃料型 NO_x 生成过程的温度水平较低，且在初始阶段，温度影响明显，而在高于 1400℃ 之后，即趋于稳定，如图 1-6 所示。

在实际燃烧过程中，由于局部的氧化还原气氛的不同，NO_x 既有生成的，又有被破坏的，中间产物之间也会发生相互作用。锅炉燃烧初始产生的 NO_x 并不等于排放的 NO_x。随着燃烧条件和运行方式的改变，已生成的 NO_x 有的又可能被还原。

实际燃烧中，并不是所有的燃料氮都会转化为 NO_x，其转化率与氮有机化合物的种类无关，受温度影响很小，而与挥发分和过量空气系数有密切关系，可参见图 1-8 和图 1-9。

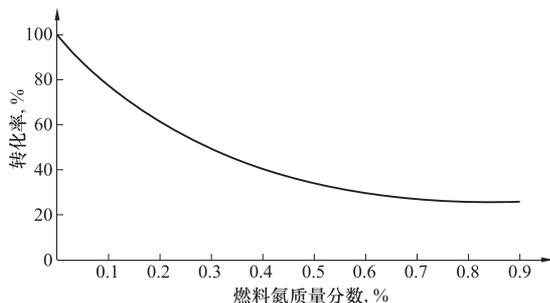


图 1-8 燃料氮的转化率与燃料含氮量的关系

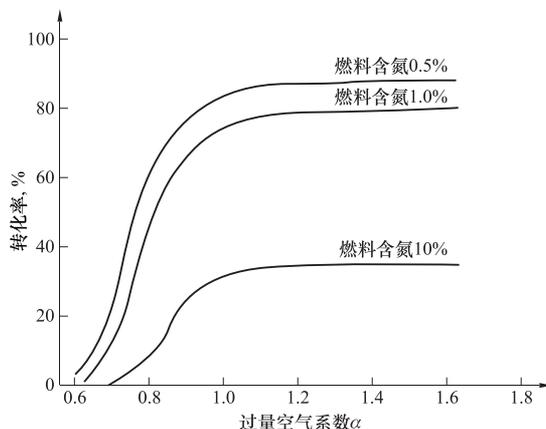


图 1-9 燃料氮的转化率与过量空气系数的关系



由图 1-9 可以看出, 在过量空气系数大于 1 的条件下, 燃料挥发分越高, 则 NO_x 的生成量越多; 当过量空气系数小于 1 时, 燃料挥发分虽高, 但 NO_x 的生成量并不多, 主要是挥发分迅速燃烧, 使局部氧量减少, 不利于 NO_x 的生成。当过量空气系数超过 1.1 时, 转化率基本稳定; 当过量空气系数小于 1 时, 转化率随过量空气系数的减小而急剧下降。

日本有学者对某些煤种进行试验研究, 得出经验公式, 表达氮转化率与煤的氮分、挥发分、过量空气系数、燃烧最高温度、氧的浓度之间的关系, 即

$$\text{转化率} = 0.407 - 0.128W_{\text{N,ad}} + 3.34 \times 10^{-4}V_{\text{ad}}^2(\alpha - 1) + 5.55 \times 10^{-4}t_{\text{max}} + 3.5 \times 10^{-3}\varphi_{\text{O}_2} \quad (1-2)$$

式中 $W_{\text{N,ad}}$ ——燃料中氮的质量分数 (干燥无灰基), %;

V_{ad} ——燃料中挥发分的质量分数 (干燥无灰基), %;

t_{max} ——燃烧最高温度, °C;

φ_{O_2} ——氧浓度 (体积分数), %;

α ——过量空气系数。

三、快速型 NO_x

所谓快速型 NO_x 是与燃料型 NO_x 缓慢反应速度相比较而言的, 快速型 NO_x 生成量受温度影响不大, 而与压力关系比较显著, 且成 0.5 次方比例关系。

快速型 NO_x 是 1971 年 Fenimore 通过实验发现的, 当碳氢化合物燃料燃烧在燃料过浓时, 在反应区附近会快速生成 NO_x , 其转化率取决于过程中空气过量条件和温度水平, 由图 1-6 可知, 快速型 NO_x 生成强度在通常炉温水平下是微不足道的, 尤其是对于大型锅炉燃料的燃烧更是如此。

一般认为, 快速型 NO_x 的产生过程与以下三个因素有关:

- (1) 燃烧过程中 CH 基团的形成及其浓度;
- (2) CH 基团与 N_2 分子反应生成氮化物的速率;
- (3) 氮化物之间的相互转化率。

其中, CH 基团与 N_2 的反应是决定全过程反应速率的控制环节, 反应式为



为了确定 NO_x 的生成浓度, 理论计算通常可用泽利多维奇公式, 表达式为

$$C_{\text{NO}_x} = K(C_{\text{N}_2}C_{\text{O}_2})^{1/2} \exp \frac{-21500}{RT_T} \quad (1-3)$$

式中 C_{NO_x} 、 C_{N_2} 、 C_{O_2} —— NO_x 、 N_2 、 O_2 的浓度, g/m^3 ;

R ——气体常数;

T_T ——温度, K;

K ——系数, 在 0.023 ~ 0.069 的范围内。

四、影响燃煤电站 NO_x 生成的主要因素

燃煤电站锅炉烟气中的 NO_x 主要来自燃料中的氮, 总体来看, 燃料氮含量越高, 则 NO_x 的排放量也就越大。实验证明, 燃料中氮的存在形式不同, NO_x 生成量也就随之改变。实际工程中有很多因素都会影响燃煤电站烟气中 NO_x 含量的多少, 有燃料种类的影响, 有运行条件的影响, 也有锅炉负荷的影响。