

SCR 脱硝装置对锅炉系统与环境影响及防治措施

方朝君¹, 金理鹏¹, 余美玲², 郭常青³

(1. 西安热工研究院有限公司苏州分公司, 江苏 苏州 215153; 2. 苏州热工研究院有限公司, 江苏 苏州 215004;
3. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘 要: 燃煤电厂 SCR 脱硝装置引入了还原剂和脱硝催化剂, 对锅炉系统运行和环境安全造成了一定的负面影响。结合运行实例分析了因 SCR 脱硝装置的投运造成锅炉烟气系统阻力增加, 导致引风机能耗上升、空气预热器冷端硫酸氢铵(NH₄HSO₄)堵塞等新问题, 对此提出了有效易行的应对措施。通过计算结果表明: 投运 SCR 脱硝装置的环境影响负荷显著低于未经脱硝直接排入大气的环境影响负荷, 但是应控制脱硝出口氨逃逸浓度在低水平, 同时对脱硝催化剂进行寿命管理。给出了通过再生技术与回收有价元素, 综合处置废弃催化剂以防止二次污染的解决思路。

关键词: 烟气脱硝; SCR 催化剂; 氨逃逸; 空气预热器

中图分类号: X701.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1672-4763(2015)05-0010-05

0 前 言

随着火电厂大气污染物排放标准(GB 13223—2011)的实施, 其规定: 自 2014 年 7 月 1 日起现有火力发电燃煤锅炉的 NO_x 允许排放浓度执行 100 mg/m³ 限值(部分地区及锅炉执行 200 mg/m³ 限值)。为满足 NO_x 排放标准, 国内大多数燃煤电厂优先采用高效的低 NO_x 燃烧技术, 将 NO_x 初始浓度降到约 350 mg/m³ 水平^[1], 然后进一步采用 SCR 烟气脱硝技术控制 NO_x 使其达标排放, 其特点是引入了多相催化剂(板式、蜂窝式等)和还原剂(尿素、液氨或氨水)及其储存供应系统。

我国典型的燃煤电厂 SCR 脱硝装置采用高尘型工艺, 将脱硝反应器设在锅炉省煤器与空气预热器之间, 燃烧产生的高尘烟气都流经脱硝反应器(如果不设高温烟气旁路), 烟气条件较为恶劣。随着 SCR 脱硝装置的投运时间增长, 对原锅炉系统运行和环境安全带来的影响逐渐显现。本文仅对燃煤电厂增设 SCR 脱硝装置给锅炉运行和环境带来的影响进行分析, 不探讨还原剂供应及氨制备系统对锅炉的影响及环境风险。

1 SCR 脱硝装置对锅炉系统的影响

1.1 脱硝系统阻力测量

脱硝系统阻力是指脱硝装置入口至出口之间的压力损失, 包含脱硝反应器本体、催化剂层阻力、省煤器出口至空气预热器入口的烟道阻力以及喷氨格栅、导流板等附属结构的阻力。系统阻力 Δp 按式(1)计算。实测时宜采用全压法, 即将所测设备单元的进、出口测点通过烟气导管引到同一水平高度的 U 型管或微压计上, 直接读数, 多次测量取平均值。

$$\Delta p = (p_{ji} - p_{jo}) + (p_{di} - p_{do}) + (\rho_i Z_i - \rho_o Z_o) \times g \quad (1)$$

式中: Δp —— 烟气系统压力降(绝对压强), Pa;

p_{ji} 、 p_{jo} —— 烟气系统进、出口测量断面处的烟气静压(绝对压强), Pa;

p_{di} 、 p_{do} —— 烟气系统进、出口测量断面处的烟气动压(绝对压强), Pa;

ρ_i 、 ρ_o —— 烟气系统进、出口测量断面处的烟气密度, kg/m³;

Z_i 、 Z_o —— 烟气系统进、出口测量断面处的水平标高, m。

1.2 直接影响——引风机能耗增加

收稿日期: 2014-12-08; 修回日期: 2015-04-08

基金项目: 广州市科技计划项目(2012J4300142)

作者简介: 方朝君(1984-), 男, 硕士, 主要从事电厂环保与新能源的研究工作。

SCR脱硝装置的增设直接影响是增加了锅炉烟气系统阻力。以300 MW机组SCR脱硝装置为例,脱硝反应器及烟道结构变化等增加阻力为450 Pa,此项阻力主要取决于设计方案及优化结果^[2]。两层蜂窝式催化剂增加阻力为350 Pa(板式或波板式催化剂阻力稍小),合计增加阻力800 Pa。随着运行时间的推移,因积灰等影响,增加的阻力将会大于800 Pa。对600 MW~1 000 MW容量机组,增加的阻力一般在700~1 200 Pa。取上限初步估算^[3],锅炉烟气系统阻力增加1 200 Pa,引风机电耗将增加0.2%左右。特别是入炉煤灰分增加、细灰比例上升时容易造成催化剂积灰,导致引风机电流上升,电耗增加。表1显示因催化剂积灰严重(尽管引风机裕量尚足),导致引风机电流上升了约20 A,电耗约增加220 kW。此外,SCR脱硝入口烟气中飞灰浓度的上升,还加剧了脱硝催化剂堵塞及磨损,造成脱硝效率的下降。

表1 积灰前后脱硝系统阻力对比

项目	数值	
	积灰前	积灰后
机组负荷/MW	300	300
A反应器阻力/Pa	593	960
B反应器阻力/Pa	611	989
A引风机电流/A	168.3	190.1
B引风机电流/A	171.5	192.2

应对措施是:(1)在脱硝装置设计阶段,对烟道导流板、喷氨格栅喷孔直径等选取布置进行模拟优化^[1,4-5],在设计上减少SCR脱硝装置烟道部分的阻力。(2)尽可能提高引风机实际运行效率,降低引风机运行电耗,特别是提高低负荷时风机运行效率^[3]。对此,除了可以选用效率高的风机型式外,还可采用变速调节(包括电机变极数调节、变频调速和汽轮机拖动),降低风机裕量,但是由此可能引发失速,变转速调节风机共振断叶片、扭振断轴等问题值得注意。(3)投运脱硝吹灰器,合理控制吹灰频率及压力参数,减少积灰堵塞催化剂微孔结构,避免出现图1所示情形。当使用蒸汽吹灰时应进行充分的疏水,使吹灰蒸汽有足够的过热度,防止对催化剂微孔结构造成损伤。图1为蜂窝式脱硝催化剂上层积灰照片,堵塞物为飞灰(干灰未板结,轻轻一捏即碎),如竹笋状和大灰粒。检修期间可以人工进入以装袋方式清灰,但是堵塞在催化剂毛细孔内

的飞灰需用其他方式吹扫。

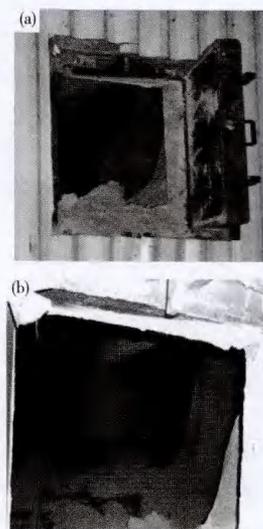


图1 上层脱硝催化剂表面积灰照片

1.3 间接风险——空气预热器硫酸氢铵堵塞

硫酸氢铵堵塞主要是指过量的 NH_3 与 SO_3 结合形成的 NH_4HSO_4 黏附在空气预热器的中、低温段上^[6],导致空气预热器阻力增加的现象,严重时引起炉膛负压波动,危及锅炉安全运行。

图2(a)为1台空气预热器中温段下部450 mm附近积有黏稠混合物,对黏稠物进行化学分析可知 NH_4HSO_4 含量为11.0%。图2(b)为空气预热器换热元件表面 NH_4HSO_4 黏附着的飞灰如稀泥状黏附在上面,且吹灰操作对此效果有限,在线高压水冲洗又难以彻底清除。

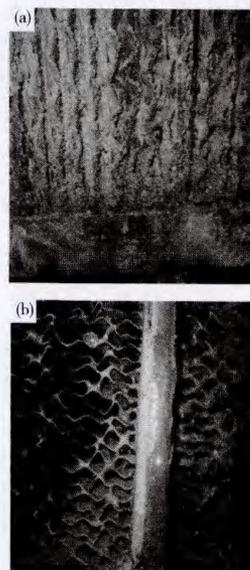


图2 空气预热器硫酸氢铵堵塞照片

图3为SCR脱硝装置投运后的空气预热器阻力变化曲线。9月2日开始喷氨,半个月后空气预热器烟气系统阻力峰值和平均值均在逐渐缓慢上升。9月10日~10月10日,A侧和B侧空气预热器的平均阻力分别增加了13%和24%。随着时间推移,空气预热器阻力峰值增大加剧,10月10日~11月1日,A侧和B侧空气预热器平均阻力则分别增加了28%和40%。

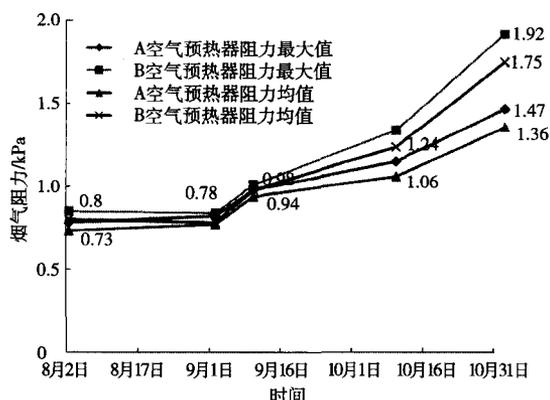


图3 脱硝投运后空气预热器阻力变化

应对措施:(1)热态下进行SCR脱硝装置喷氨优化,提高脱硝入口氨氮摩尔比分布均匀性。通过喷氨优化调整在一定程度上可以弥补流场模拟和入口NO_x浓度分布变化造成的缺陷。实践证明:通过喷氨优化,反应器出口NO_x浓度分布相对标准偏差由30%以上降到约10%,避免因局部氨逃逸浓度过大,降低了空气预热器堵塞风险。(2)通过喷氨优化使NO_x和NH₃浓度分布均匀后,在运行中应注意防止片面追求较高的脱硝效率和较低的NO_x排放浓度,导致脱硝反应器整体过量喷氨。在满足NO_x达标排放的前提下,控制入口NO_x浓度,降低脱硝运行的效率水平,减少氨逃逸及NH₄HSO₄的形成,同时可以节约还原剂耗量。(3)合理安排空气预热器吹灰。在

空气预热器阻力上升较快的初期,可适当增加吹灰频率,或使用在线高压水冲洗,尽快缓解上升趋势。同时需防止频繁过度的吹灰,避免导致蓄热元件吹损,碎片聚积,空气预热器堵塞进一步加剧,形成恶性循环。(4)控制燃煤中的硫分。这是由于入炉煤中存在的硫分在燃烧时可燃硫会转化为气态SO₂和SO₃。当硫分增加,燃烧产生的SO₂增加,在炉膛的自转化作用下使得SO₃浓度基数变大,还会对下游设备造成低温腐蚀隐患。再者,当含SO₂烟气流经脱硝装置时,在催化剂作用下烟气中部分SO₂转化为SO₃,与过量的NH₃结合,形成NH₄HSO₄,造成空气预热器堵塞,这在氨逃逸分布不均匀时尤为严重。故应严格控制燃煤硫分的含量,不燃烧超过脱硝设计硫分的原煤。

2 SCR脱硝装置对环境的影响

2.1 NO_x减排效益显著

表2所示东部地区的1台300 MW机组(执行100 mg/m³限值)和1台600 MW机组(执行200 mg/m³限值)通过脱硝改造,增设SCR脱硝装置后的NO_x排放量分别从初始的2 599 t/a和12 910 t/a降到578 t/a和2 152 t/a,减排量分别为2 021 t/a和10 758 t/a,这对改善当地的大气环境质量起着重要作用,比直接排放方式的环境效益显著。

此处假设进一步提高排放标准,要求前者执行50 mg/m³限值,后者执行100 mg/m³限值。如果采取增加备用层催化剂的方法,一次性投资约增加20%~25%,相对于NO_x年初始排放量分别减排11.1%和8.3%。暂不考虑催化剂备用层投运引起的引风机电耗的增加,仅考量初次投资回报率和取得的环境效益,前者是否需要增加备用层来实现更低的排放浓度值得商榷。

表2 脱硝投运后的NO_x年减排量

额定容量	项目	烟气量 /(m ³ ·h ⁻¹)	年运行小时数 /(h·a ⁻¹)	NO _x 排放浓度 /(mg·m ⁻³)	NO _x 排放量 /(t·a ⁻¹)	NO _x 减排量 /(t·a ⁻¹)
300 MW	1 改造前	1 050 000	5 500	450	2 599	—
	2 改造到	1 050 000	5 500	100	578	2 021
	3 改造到	1 050 000	5 500	50	289	289
600 MW	1 改造前	1 956 370	5 500	1 200	12 910	—
	2 改造到	1 956 370	5 500	200	2 152	10 758
	3 改造到	1 956 370	5 500	100	1 076	1 076
	4 改造到	1 956 370	5 500	50	538	538

2.2 存在氨逃逸风险

对SCR烟气脱硝项目进行生命周期评价,发现SCR烟气脱硝子过程对环境贡献为38.72%,减少NH₃逃逸量在脱硝项目中起关键作用^[7]。

逃逸的NH₃在锅炉系统(空气预热器、电除尘、脱硫塔、烟囱出口的浓度分布)中的具体分配情况还待深入研究。根据运行经验:逃逸的NH₃随着烟气流出SCR反应器,进入下游系统。一般情况下,约20%的NH₃以硫酸盐形式黏附在空气预热器表面,约80%的NH₃进入电除尘器飞灰,少于2%的NH₃进入脱硫废水中,少于1%的NH₃以气态形式随烟气排放。对比《恶臭污染物排放标准 GB—14554—93》(NH₃的厂界标准限值为1 mg/m³),如果氨逃逸为10 μL/L,SCR脱硝装置出口的氨逃逸为0.08 mg/m³,不会对大气造成NH₃污染。

逃逸的NH₃对飞灰品质具有影响。当NH₃逃逸很高时,飞灰因携带有NH₃的气味,影响其使用和销售,硫酸铵等铵盐对飞灰品质影响暂时未有定论。另外,脱硫废水处理系统及电厂一般工业废水处理系统无处理NH₃的能力,而空气预热器冲洗水和脱硫废水中含NH₃,影响废水的正常回用。同时应谨防NH₃泄漏事故发生后,含NH₃废水流入场外江河、灌溉渠,造成环境污染和生态危害。

应对措施是:严格控制氨逃逸量在低水平,一般要求SCR反应器出口的逃逸氨浓度为3 μL/L;对含NH₃废水视情况区别处理,保证NH₃的使用不会对生态环境造成负面影响。

3 SCR脱硝催化剂对环境的影响

脱硝催化剂对环境的影响主要是指它的生产制造、储运、再生时的废水处理以及使用寿命终结时的无害化安全处置等方面。

3.1 脱硝催化剂形式与组成

目前使用较广的是钒钛基脱硝催化剂,起催化作用的是载体上的V₂O₅等活性物质及Mo, W, Ce等氧化物助剂^[8-9],见表3。

表3 SCR催化剂的组成

活性组分	载体	助剂
V ₂ O ₅	铝、硅、锆和钛的氧化物或分子筛	WO ₃
MnO _x	钛基层柱黏土(TiO ₂ -PILC)	CeO ₂ 、MoO ₃
Ag、Fe	三氧化二铝、β分子筛等	—
CuO	椰壳AC等	K

其中V₂O₅属吸入有害的微毒物质,MoO₃属于对眼睛及呼吸道有刺激的微毒物质。

应对措施:(1)落实清洁生产工艺,从源头上控制催化剂原料的选取,严格控制催化剂生产加工过程污染物的产生。(2)研发新型低毒或无毒SCR脱硝催化剂取而代之。有的研究者以Fe基做活性组分,TiO₂粉末作为载体,制作挤出成型的蜂窝式SCR脱硝催化剂,目的是以廉价低毒的Fe基催化剂取代传统的钒钛催化剂^[9],或者研制以稀土元素为活性组分,纳米TiO₂为载体的新型脱硝催化剂。

3.2 催化剂再生与废弃处置

SCR脱硝催化剂的使用寿命取决于机械性能和化学活性,并直接影响脱硝项目的经济效益和环境效益。另外,SCR催化剂设计使用寿命一般为10年,催化剂废弃是必然的。根据《固体废物污染环境防治法》和《国家危险废物名录》的有关规定和要求,鉴于废烟气脱硝催化剂(钒钛系)具有浸出毒性等危险特性,环保部发布了“关于加强废烟气脱硝催化剂监管工作的通知”(环办函[2014]990号),将废烟气脱硝催化剂(钒钛系)纳入危险废物进行管理,归类为《名录》中“HW49其他废物”,废物名称定为“工业烟气选择性催化脱硝过程产生的废烟气脱硝催化剂(钒钛系)”。长期投运后的催化剂内可能富集了烟气中的重金属^[10],比如催化剂对砷、汞等的富集^[11],浸出后属于规定的危险物质,不能随意处理或堆放。

应对措施:

(1)SCR脱硝装置正常投运无法满足NO_x排放标准时,可将脱硝装置反应器潜能的现场测试与实验室里催化剂的活性检测相结合,评估催化剂的当前性能。当脱硝催化剂的化学活性降低较多而物理性能满足再生条件时,可考虑通过清洗和再生,以延长脱硝催化剂使用寿命,充分发挥其价值。清洗和再生过程中产生的废水,应收集后交给有资质的单位或企业处理,不得随意排放。

(2)当脱硝催化剂没有再生价值时,应考虑对其综合利用,可以先提取有价值的元素,对此目前国内还处于小试阶段。李等^[12]将废弃脱硝催化剂采用固体氢氧化钠在500℃熔融,将Ti与W、V进行离子交换深度分离处理,得到钛钨钒的酸式盐,通过控制不同的溶解性能,得到各元素的化合物。该方法对各类物质回收率达

95.0%以上,提取有价值元素的同时解决了脱硝催化剂的二次污染问题。根据国外废弃催化剂处理经验,蜂窝式催化剂与板式催化剂的处理略有不同:对于蜂窝式催化剂,可研磨后与燃煤掺烧及循环再利用(作为生产水泥或制砖的原料、混凝土或者筑路材料的混凝土、在冶炼厂回收Ti、Mo、V等金属物质)或者采用直接填埋、混凝土封装后填埋、固废焚烧厂焚烧处理。对于板式催化剂,可将废弃催化剂拆解,把金属框架作为钢材回收,去除钢架后的废弃催化剂处理方式与蜂窝式催化剂相似。

(3)最终进行无害化处置或循环利用,这需法规政策扶持^[10],催化剂废弃步骤见图4。

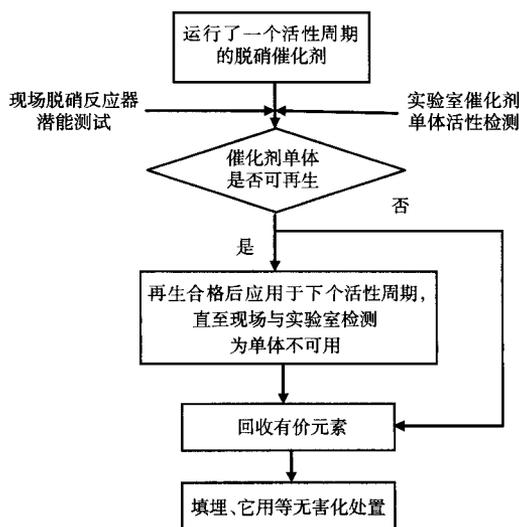


图4 脱硝催化剂废弃步骤

针对废钒钛系脱硝催化剂,国家环保部制定并于2014年8月发布了《废烟气脱硝催化剂危险废物经营许可证审查指南》提升废钒钛基脱硝催化剂再生和利用的整体水平,防止对环境造成二次污染。

4 结 语

燃煤电厂SCR脱硝装置的推广应用引入了氨和多相催化剂,脱硝装置的增设影响锅炉系统的安全运行并存在环境风险:

(1)SCR脱硝装置投运后导致原有锅炉烟气系统阻力增加、引风机能耗上升以及空气预热器

堵塞等风险,可通过技术措施加以控制和预防。

(2)SCR脱硝项目的环境影响负荷显著低于未经脱硝直接排入大气的烟气环境影响负荷,NO_x减排效果显著。

(3)SCR脱硝装置投运后,应严格控制氨逃逸浓度,防止还原剂使用不当污染大气环境。

(4)SCR脱硝催化剂的寿命管理直接影响脱硝运行的经济性和环保性。可通过再生技术与回收有价值元素,综合利用废弃催化剂,防止造成二次污染。

参考文献:

- [1] 刘发圣,敖光辉,李海山,等.大型电站锅炉高效低NO_x燃烧优化运行技术研究[J].锅炉技术,2014,45(5):58-63.
- [2] 洪文鹏,兰江.SCR脱硝系统静态混合器数值模拟[J].锅炉技术,2014,45(3):68-73.
- [3] 刘家钰.开发新的电站风机应对节能减排新要求[J].风机技术,2012(3):67-70.
- [4] 董陈,乔海勇,牛国平,等.某600MW机组SCR烟气脱硝装置优化设计[J].热力发电,2014,43(12):99-104.
- [5] XU Yuanyuan, ZHANG Yan, WANG Jingcheng, et al. Application of CFD in the optimal design of a SCR - DeNO_x system for a 300 MW coal-fired power plant[J]. Computers & Chemical Engineering, 2013, 49: 50-60.
- [6] 马双忱,郭蒙,宋卉卉,等.选择性催化还原工艺中硫酸氢铵形成机理及影响因素[J].热力发电,2014,43(2):75-78.
- [7] 梁增英,马晓茜.选择性催化还原烟气脱硝技术的生命周期评价[J].中国电机工程学报,2009,29(17):63-69.
- [8] ASIMA SULTANA, MOTOI SASAKI, HIDEAKI HAMADA. Influence of support on the activity of Mn supported catalysts for SCR of NO with ammonia [J]. Catalysis Today, 2012, 185(1): 284-289.
- [9] 刘福东,单文坡,石晓燕,等.用于NH₃选择性催化还原NO的非钒基催化剂研究进展[J].催化学报,2011,32(7):1113-1128.
- [10] 国家环境保护部:关于发布《废烟气脱硝催化剂危险废物经营许可证审查指南》的公告[EB/OL]. [2014-08-19]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201408/t20140825_288180.htm.
- [11] 王运军,魏继平,段钰锋.燃煤电厂现有污染物控制设备对汞形态转化和脱除研究[J].锅炉技术,2013,44(3):69-71.
- [12] 李化全,郭传华.废弃脱硝催化剂中有价元素钒钨的综合利用研究[J].无机盐工业,2014,46(5):52-54.

(下转第19页)

Research on Compare of Flue Gas Mercury Online Monitoring in Coal Fired Power Plant

DING Cheng-gang¹, MA Qiong-yun², XU Xiao-ming², LAN Ji-yong²,
ZHANG Yan-yan³, TIAN Ying-ming³

- (1. Shanhai Boiler Works, Co., Ltd., Shanghai 200245, China; 2. Shanghai Waigaoqiao Electric Power Generation Group Limited Liability Company, Shanghai 200137, China;
3. Shanghai Huachuan Environment Technology Corporation, Shanghai 200232, China)

Abstract: Flue gas mercury contents of electric power generation unit A and unit B are studied, which are installed with flue gas mercury online monitoring system at the outlet of FGD. Coal type, unit construction, the existing air pollution control devices as well as unit load affect the mercury content and its speciation. The difference between unit A and unit B is that it is bag filter installed on unit A and ESP in unit B. When the coal type was the same, the unit load of unit A was 55%, that of unit B was 35%, the total gaseous mercury content of unit A was evidently lower than that of unit B. Besides, for unit A monthly average data, the proportion of Hg⁰ reached about 71%~81%, and 76%~88% for that of unit B. The bag filter installed on unit A showed better mercury removal performance. Because the flue gas mercury had a trend of accumulating in fine fly ash particles and then mostly be captured by the bag filter. It also showed that coal type change had an obvious effect on flue gas mercury content.

Key words: flue gas mercury; mercury online monitoring; bag filter; ESP

(上接第 14 页)

Prevention Measures and Influence Analysis on SCR De-NO_x System to Coal-fired Power Plant Boiler Equipments and Environment

FANG Zhao-jun¹, JIN Li-peng¹, YU Mei-ling², GUO Chang-qing³

- (1. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Suzhou Branch, Suzhou 215153, China;
2. Suzhou Nuclear Power Institution Co., Ltd., Suzhou 215004, China;
3. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The influences of denitration reductants and catalysts were discussed respectively, which stemmed from the application of SCR equipment system. It is the events that caused the boiler and environmental problems mainly including flue gas resistance increasing, induced draft energy consumption rising, jam of ammonium bisulfate (ABS) and ash deposit in air preheater, etc. were analyzed because of the installation of SCR equipment. Related reducing negative impacts of SCR equipment have been put forward. It points out that the environmental impact of SCR equipment was significantly lower than without it directly discharged into the atmosphere instead. Then it presents prevention keystone of the possible negative effects is to keep ammonia escapes low from SCR equipment and propermanages the spent catalyst. Regeneration and recovery of valuable elements from utilization catalyst were comprehensive disposal methods.

Key words: flue gas denitrification; SCR catalyst; ammonia escape rate; air preheater