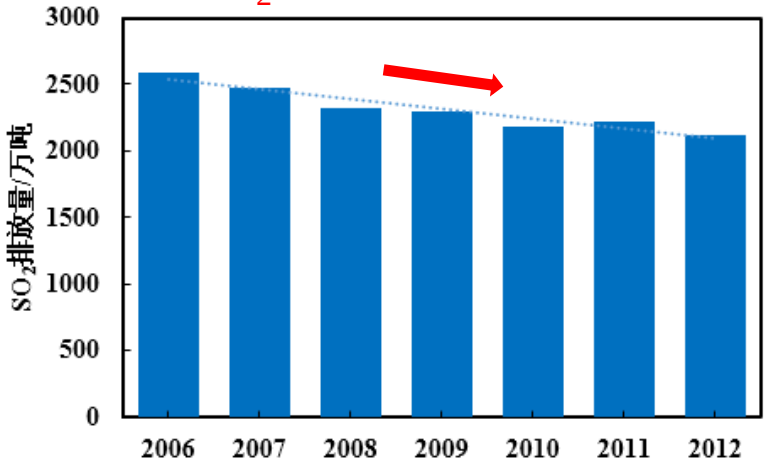
工业锅炉与窑炉的氮氧化物排放控制技术

宋　　蔷
清华大学热能工程系
2015年1月8日

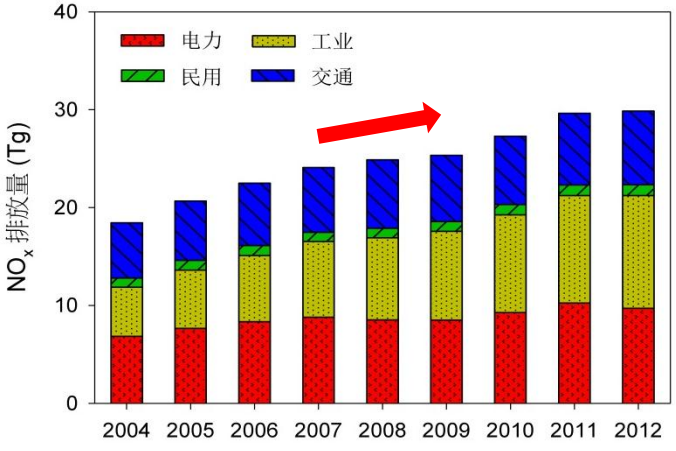
Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

我国主要气态污染物排放

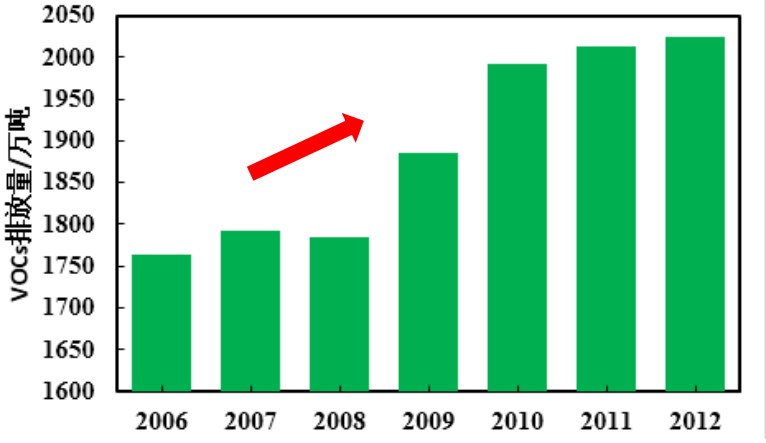
SO_2减排初见成效



NO_x排放逐年上升



VOCs排放逐年上升



中国环境状况公报

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

我国氮氧化物排放分析

表 3-2　全国氮氧化物排放量　　单位：万吨

排放源 / 年份	合计	工业源	城镇生活源	机动车	集中式
2011	2404.3	1729.7	36.6	637.6	0.3
2012	2337.8	1658.1	39.3	640.0	0.4
变化率（%）	-2.8	-4.1	7.4	0.4	--

表 3-5　重点工业行业氮氧化物排放情况　　单位：万吨

行业 / 年份	合计	电力、热力生产和供应业	非金属矿物制品业	黑色金属冶炼及压延加工业
2011	1471.3	1106.8	269.4	95.1
2012	1390.1	1018.7	274.2	97.2
变化率（%）	-5.5	-8.0	1.8	2.1

2012年，调查统计的工业行业中，氮氧化物排放量位于前3位的行业依次为电力、热力生产和供应业，非金属矿物制品业，黑色金属冶炼及压延加工业，3个行业共排放氮氧化物1390.1万吨，占重点调查工业企业氮氧化物排放总量的87.9%。

【2012年环境统计年报】

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

“十二五”氮氧化物减排思路

“十二五”期间，氮氧化物的总量控制要突出重点行业和重点区域，推行以防治火电行业排放为核心的工业氮氧化物防治体系和以防治机动车排放为核心的城市氮氧化物防治体系。要推进能源结构持续优化，严格控制新增量；全面开展电力行业氮氧化物减排；采取综合措施加强机动车氮氧化物排放控制；推进以水泥行业为主的其他行业氮氧化物排放控制。

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

NOx排放控制技术

■工业锅炉的NOx排放控制技术

■ 水泥行业的NOx排放控制技术

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

我国工业锅炉特点

- 燃料以煤为主(80~85%)，燃油、燃气为辅(15~20%)，来源不固定
- 炉型以层燃炉为主，85%以上是层燃炉
- 锅炉容量小，平均容量低于20 蒸吨/h
- 量大面广

燃料		NOx 排放浓度 mg/Nm^3
煤	煤粉炉	460-1054
	层燃炉	190-912
	流化床	140- 711
燃油		80-936
燃气		60-533

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

工业锅炉NOx排放控制技术

- ■ 低NOx燃烧技术
  - ✓ 空气分级
  - ✓ 燃料分级
  - ✓ 烟气再循环
  - ✓ 再燃
  - ✓ 低NOx燃烧器
- ■ 烟气后处理技术
  - ✓ SCR脱硝技术
  - ✓ SNCR脱硝技术

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

美国工业锅炉的NOx控制技术

低NOx燃烧

燃料		控制技术	脱硝率%
煤	煤粉炉	SCA	15-39
		LNB	49-67
		FGR	30
		LNB+SCA	42-66
	层燃炉	SCA	10-35
		FGR+SCA	10-60
		再燃	20-25
	流化床	SCA	NA（新型设计中已包含）
燃油		LNB	30-60
		FGR	4-30
		SCA	5-40
燃气		LNB	39-71
		FGR	53-74
		SCA	17-46
		LNB+FGR	55-84

美国工业锅炉的NOx控制技术

烟气后处理

燃料		控制技术	脱硝率%
煤	煤粉炉	SNCR－尿素	30-83
	层燃炉	SNCR－氨	50-66
		SNCR－尿素	40-74
	流化床	SNCR－氨	76-80
		SNCR－尿素	57-88
燃油、燃气		SNCR－氨	30-72
		SNCR－尿素	50-60
		SCR	53-91

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

工业锅炉NOx控制技术研发

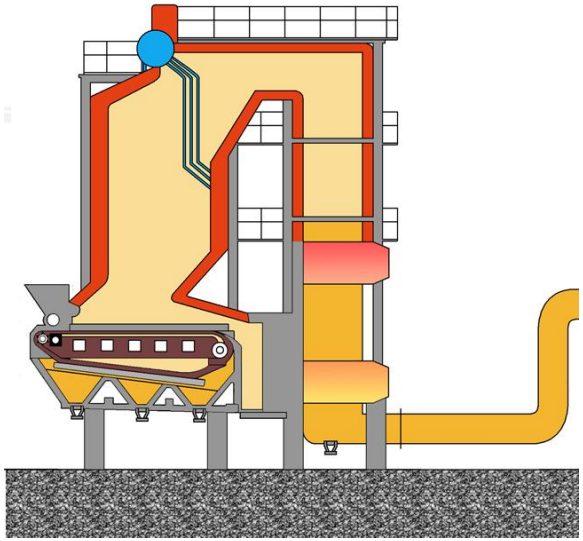
863计划课题
“中小型锅炉NOx控制技术与应用示范”

实验室研究和工程试验相结合，解决SCR、SNCR、燃烧优化控制NOx排放技术应用于工业锅炉的关键问题，形成三套具有自主知识产权的、高效低成本控制工业锅炉NOx排放的成套技术，包括SCR技术、SNCR技术以及组合式燃烧优化控制NOx排放技术，并建立示范工程。

示范工程地址：广州番禺互太纺织印染公司两台35t/h链条炉

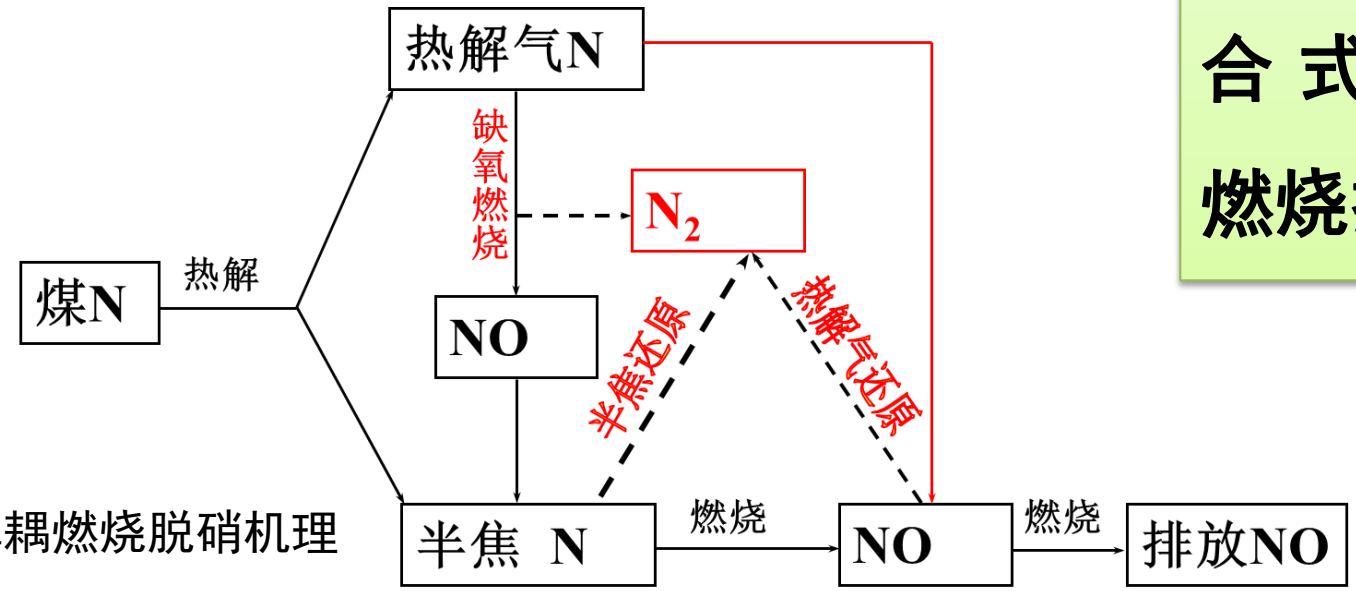
Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

低NOx燃烧控制技术



- 空气分级
- 燃料分级
- 烟气再循环
- 再燃
- 低NOx燃烧器

解耦燃烧、空气分级与烟气再循环相结合的组合式低NOx燃烧技术

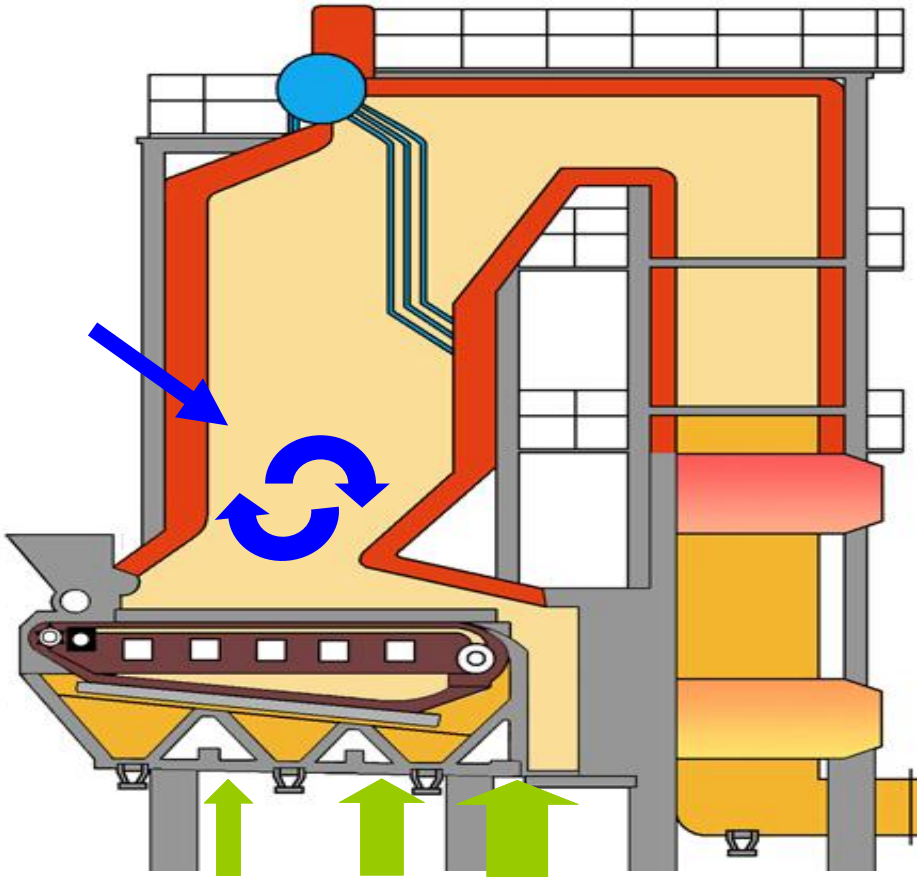


解耦燃烧脱硝机理

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

低NOx燃烧控制技术示范

示范点：广州番禺互太纺织印染有限责任公司热电厂2#链条炉（蒸发量35 t/h）



链条炉低NOx燃烧实施方案

- ✓ 加厚煤层、减小炉排速度
- ✓ 关闭第一排风室给风，减小一次风量（α＝0.9~1)
- ✓ 增加二次风量，调整二次风喷射角度，形成旋转流场
- ✓ 烟气再循环

低NOx燃烧控制技术示范

锅炉引风机及再循环烟道

再循环风机

烟气再循环系统是在引风机出口增加一循环烟气管引至鼓风机入口处，并增加循环风机和挡板调节阀。引风机和再循环烟道将锅炉排放的烟气再次引入系统，以降低NOx的排放。

低NOx燃烧控制技术示范

■ 示范装置第三方检测

监 测 报 告

（穗）环监检字 2011 第 WT21044022801 号

受测单位： 互太（番禺）纺织印染有限公司

监测类别： 委托监测

报告日期： 2011-04-12

深圳市华测检测技术股份有限公司

Centre Testing International (Shenzhen) Corporation

检 测 报 告

TEST REPORT

报告编号 Report No HLSZ110316101992R1 第 1 页 共 4 页 Page of

委托单位 Client 清华大学

地址 Address 北京市海淀区

项目名称 Project Name 2×35t 锅炉广州互太 863 烟气脱硝示范工程

地址 Address 广州市南沙区万顷沙镇互太纺织厂

样品名称

测试单位	负荷 t/h	原烟气NOx实测浓度 mg/Nm^3	净烟气NOx实测浓度 mg/Nm^3	折算后脱硝效率 %
广州市环境监测站	30	376.4	153	38.7%

测试单位	负荷 t/h	原烟气NOx折算浓度 mg/Nm^3	净烟气NOx折算浓度 mg/Nm^3	折算后脱硝效率 %
深圳华测公司	31	282	163	42.2%

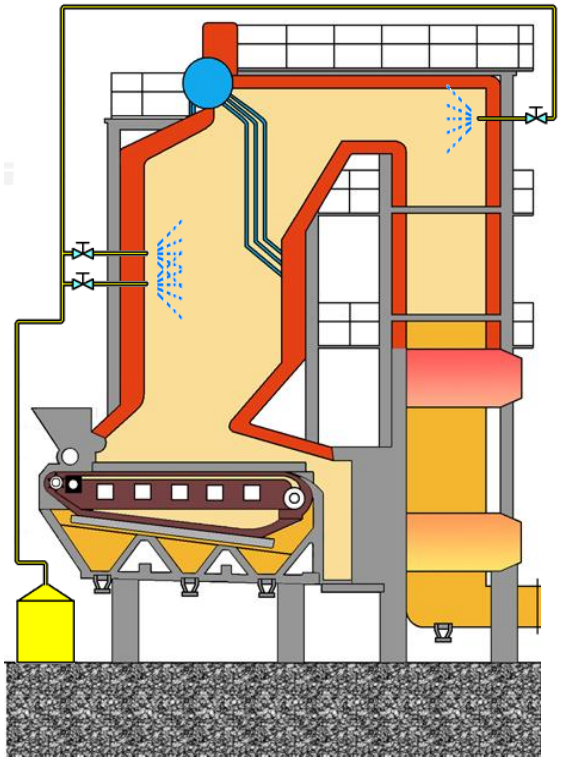
Engineering Research Group
gineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

SNCR脱硝技术

SNCR脱硝反应

$$CO(NH_2)_2 + 2\ NO + 1/2\ O_2 \longrightarrow 2\ N_2 + CO_2 + 2\ H_2O$$

$$4NO + 4NH3 + O_2 \longrightarrow 4N_2 + 6\ H_2O$$



■ **SNCR脱硝技术特点**

1. 反应温度窗口窄
2. 要求有一定的停留时间

■ **工业锅炉运行特点**

1. 负荷变化大（30-110%）
2. 烟气温度变化大

■ **工业锅炉结构特点**

1. 炉膛空间小
2. 流场、温度场不均匀

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

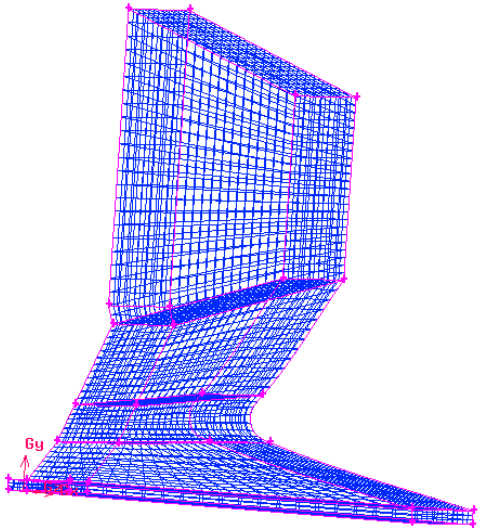
SNCR简化反应机理

敏感性分析和准稳态假设相结合，将SNCR的反应模型简化为8步反应，经实验验证，具有良好计算精度

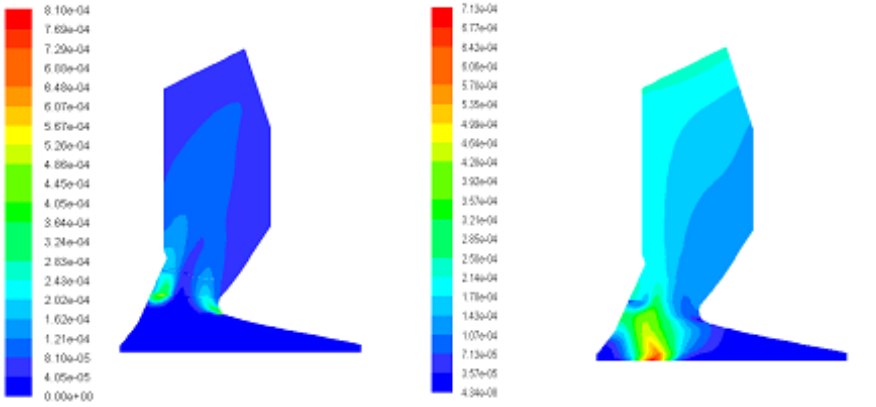
R1	$NH_3 + NO + O_2 = 3OH + N_2$
R2	$NH_3 + NO + 3OH = H_2 + O_2 + 2H_2O + N_2$
R3	$NH_3 + NO + OH = 2H_2O + N_2$
R4	$H_2O + N_2 = N_2O + H_2$
R5	$O_2 + N_2 = 2NO$
R6	$NO_2 + N_2 = N_2O + NO$
R7	$2OH + CO = H_2O + CO_2$
R8	$NO+3OH+HNCO = O_2+2H_2O+CO+N_2$

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

炉内SNCR脱硝过程的模拟

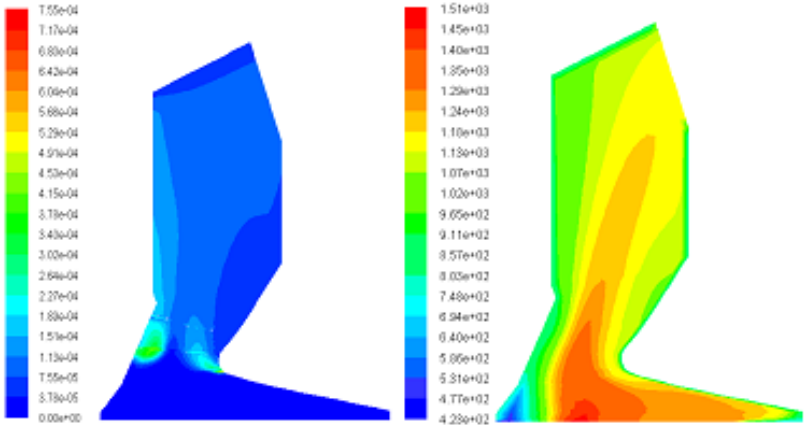


35 t/h链条炉网格划分

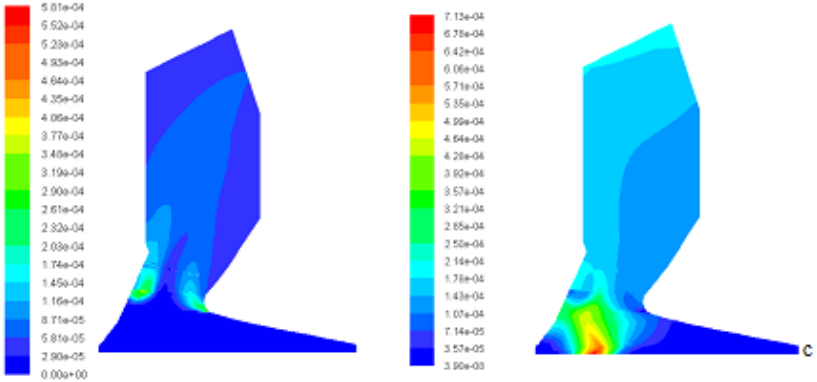


(a) X-Y 平面，Z=2.3m　　(b) X-Y 平面，Z=2.3m

常规 SNCR 炉内 NH_3和 NO 浓度分布



(a) 还原剂分布　　(b) 炉膛内温度分布 / K



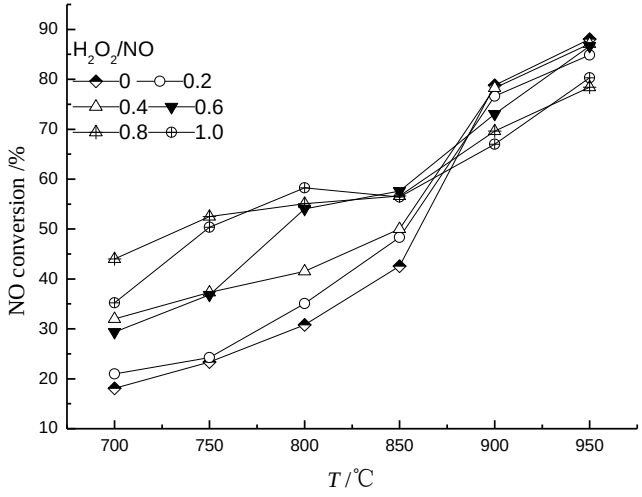
(a) X-Y 平面，Z=2.3m　　(b) X-Y 平面，Z=2.3m

甲烷促进的 SNCR 炉内 NH_3 和 NO 浓度分布

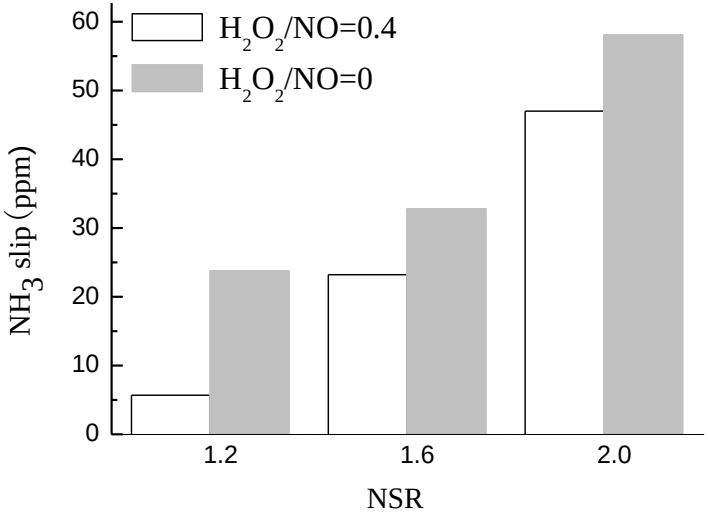
Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

添加剂对SNCR反应的促进

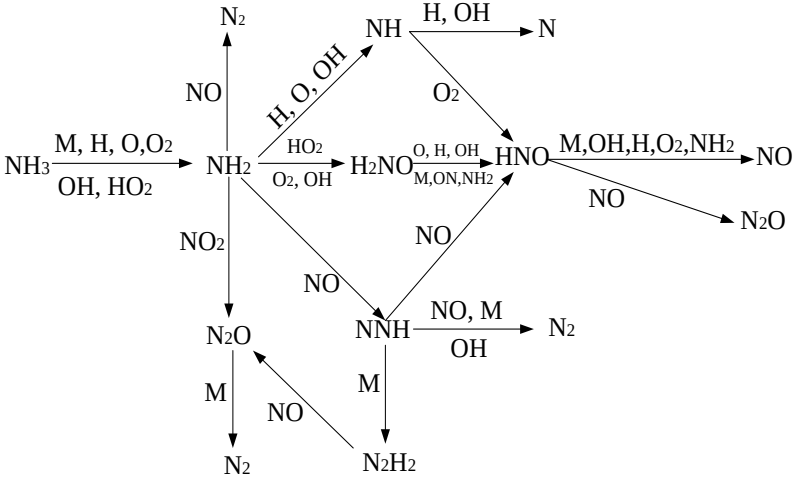
■ H_2O_2对SNCR反应特性的影响



H_2O_2对NO转化率的影响



H_2O_2对NH_3逃逸的影响

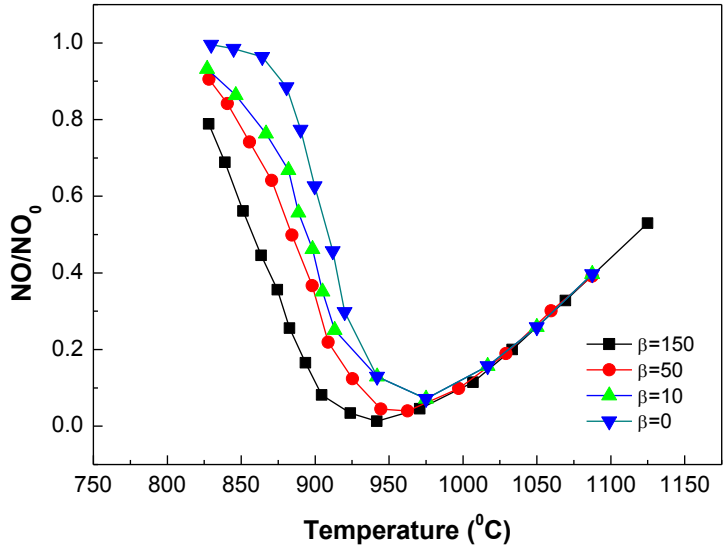


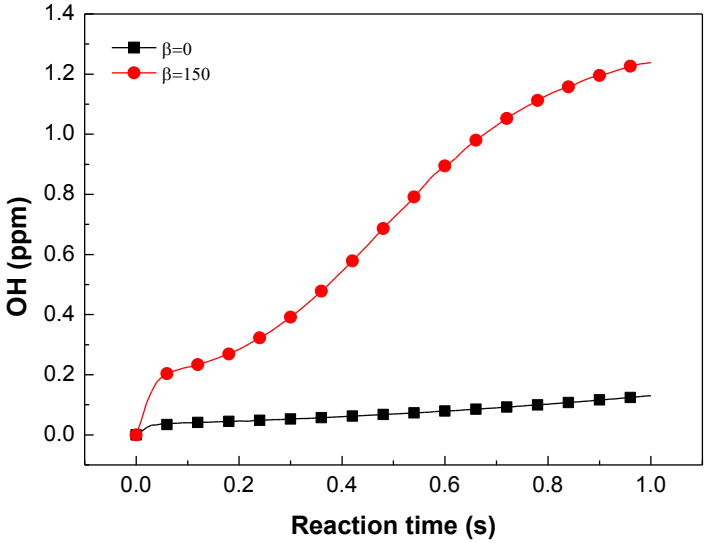
H_2O_2具有降低反应温度、拓宽温度窗口、抑制氨逃逸的作用，主要由于其在反应过程中分解形成OH自由基，促进了NH_3向NH_2转化，而NH_2能较快地和NO反应形成N_2。

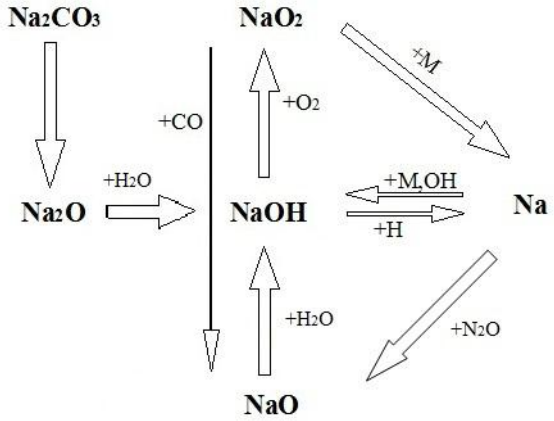
Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

添加剂对SNCR反应的促进

■ Na_2CO_3对SNCR反应特性的影响





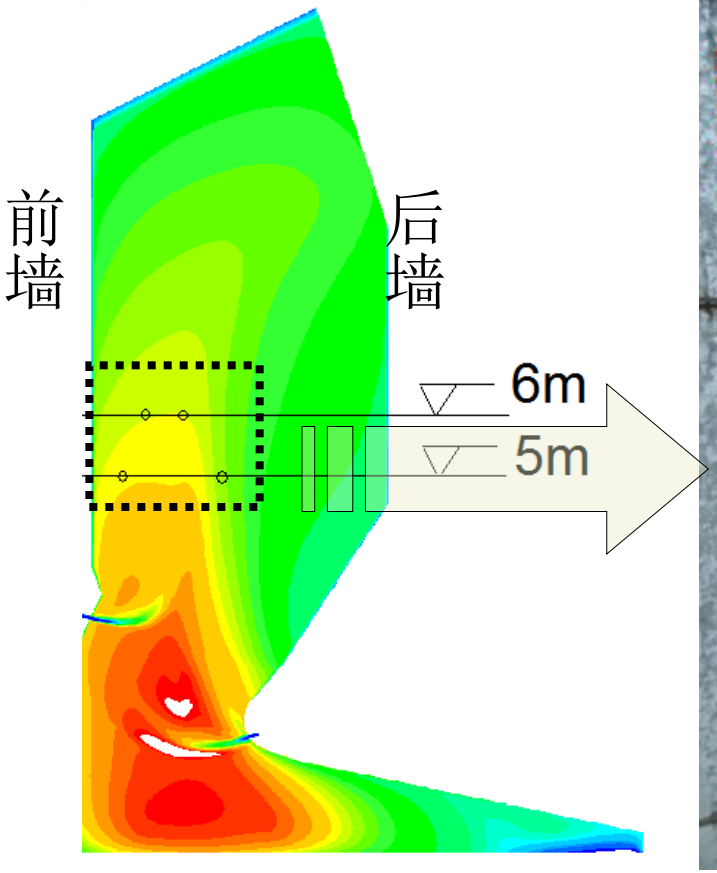


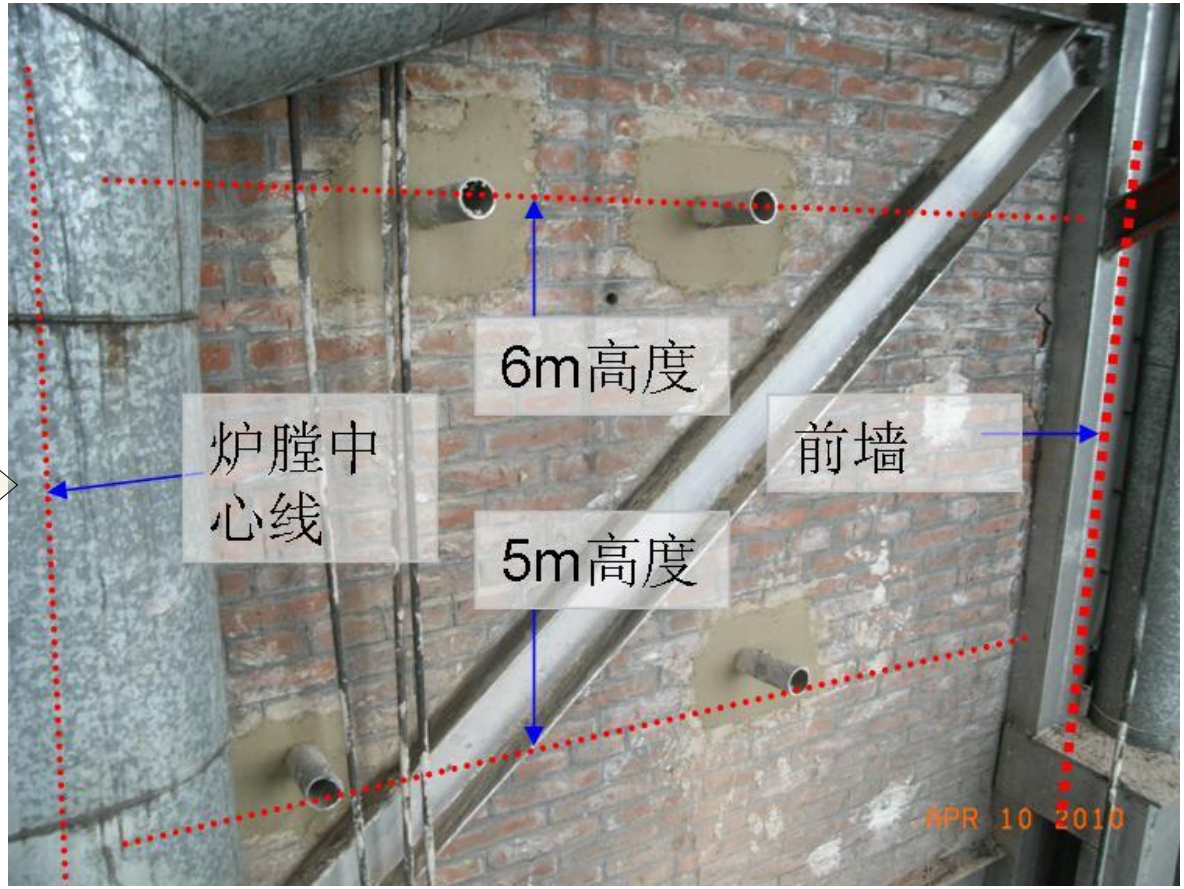
Na_2CO_3具有降低反应温度、拓宽温度窗口、抑制氨逃逸的作用，主要由于其在热环境下分解生成的NaO与H_2O反应生成OH自由基，促进了NH_3向NH_2转化，而NH_2能较快地和NO反应形成N_2。

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

SNCR脱硝技术示范

示范点：广州番禺互太纺织印染有限责任公司热电厂1#链条炉（蒸发量35t/h）





SNCR脱硝技术示范

■ 示范装置第三方检测

监 测 报 告

（穗）环监检字 2011 第 WT21044022801 号

受测单位： 互太（番禺）纺织印染有限公司

监测类别： 委托监测

深圳市华测检测技术股份有限公司

Centre Testing International (Shenzhen) Corporation

检 测 报 告

TEST REPORT

报告编号 Report No HLSZ110316101992R1 第 1 页 共 4 页 Page of

委托单位 Client 清华大学

地址 Address 北京市海淀区

项目名称 Project Name 2×35t 锅炉广州互太 863 烟气脱硝示范工程

地址

测试单位	负荷 t/h	原烟气NOx实测浓度 mg/Nm^3	净烟气NOx实测浓度 mg/Nm^3	折算后脱硝效率 %	NH_3逃逸 ppm
广州市环境监测站	31	376.4	134.6	65.8%	——

测试单位	负荷 t/h	原烟气NOx折算浓度 mg/Nm^3	净烟气NOx折算浓度 mg/Nm^3	折算后脱硝效率 %	NH_3逃逸 ppm
深圳华测公司	31	282	100	64.5%	3.2

neering Research Group
eering, Tsinghua University, Beijing, 100084

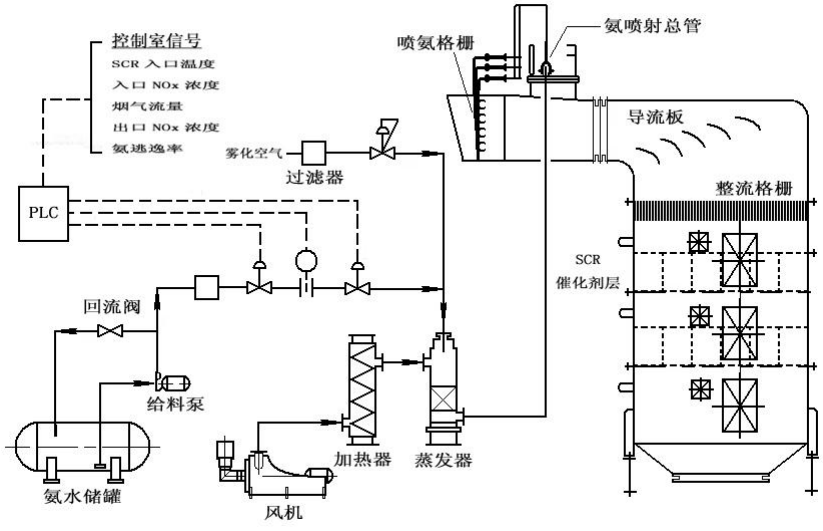
SCR脱硝技术

SCR脱硝反应

$$4NO + 4NH3 + O_2 \longrightarrow 4N_2 + 6\ H_2O$$

工艺系统组成主要包括：

- SCR反应器本体
- 烟气系统
- 氨稀释风机和氨/空气混合系统
- 氨/烟气混合均布系统
- SCR反应器本体吹灰系统
- 氨储存供应系统
- 氮气吹扫系统
- 氨喷射系统
- 吹灰及控制系统
- 压缩空气系统
- 废水处理系统
- 控制系统



SCR工艺系统流程图

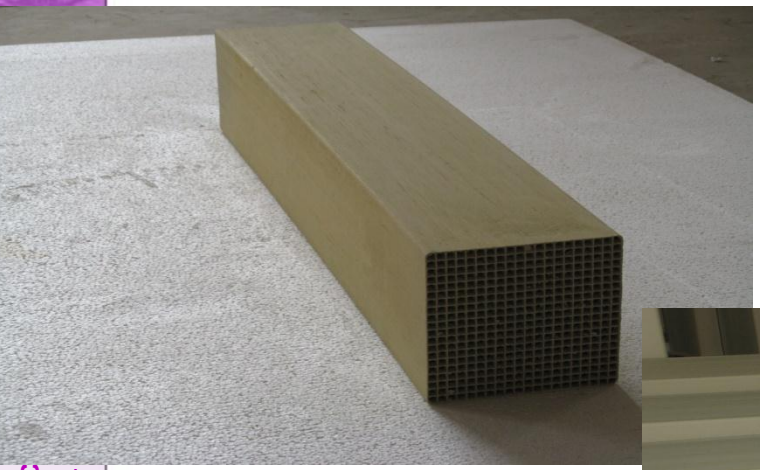
工业锅炉应用的难点：

1 负荷、煤种变化的适应性

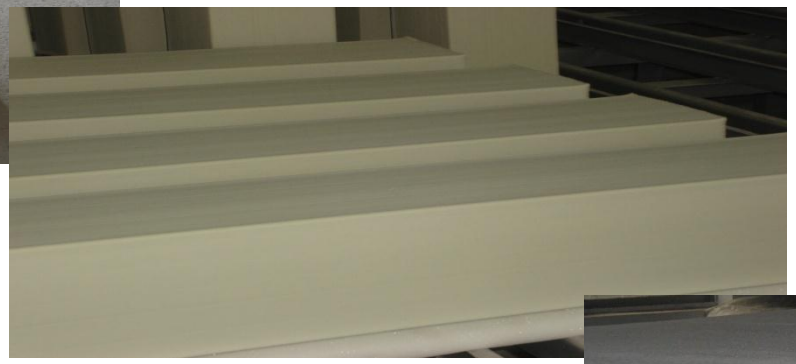
2 成本 —— 催化剂

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

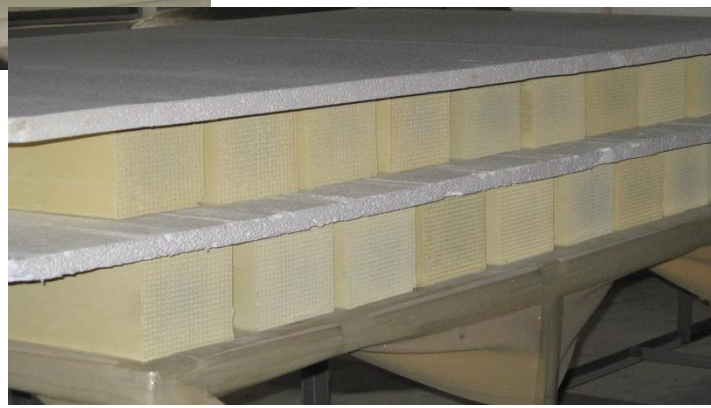
国产V-W-Ti催化剂模块



干燥后催化剂



挤出成型的催化剂

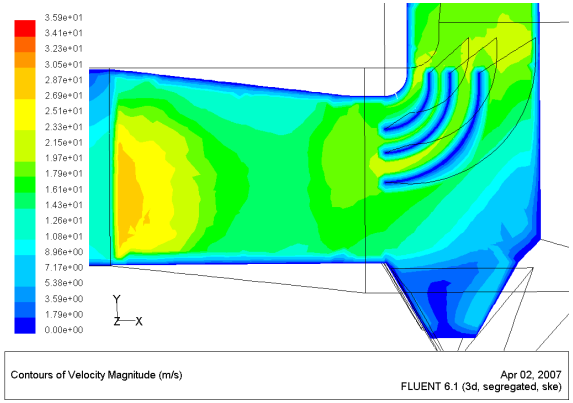


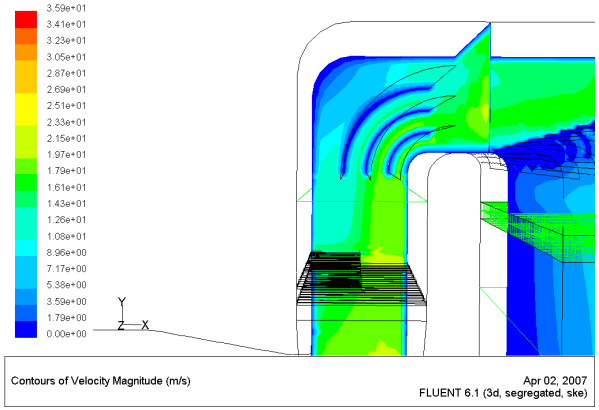
完成烧结的SCR催化剂

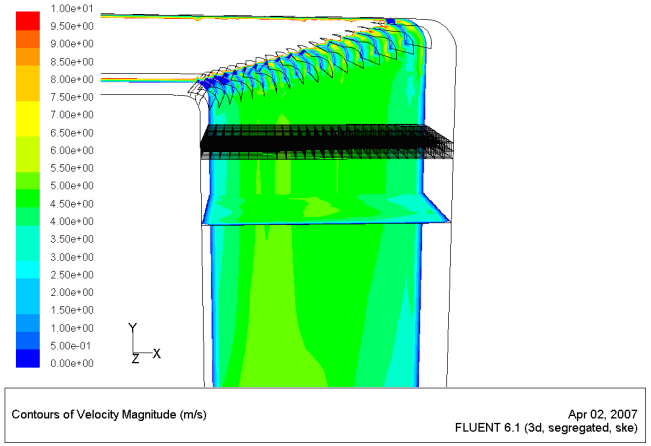
Particle And Combustion Engineering Researc
Department of Thermal Engineering, Tsinghua

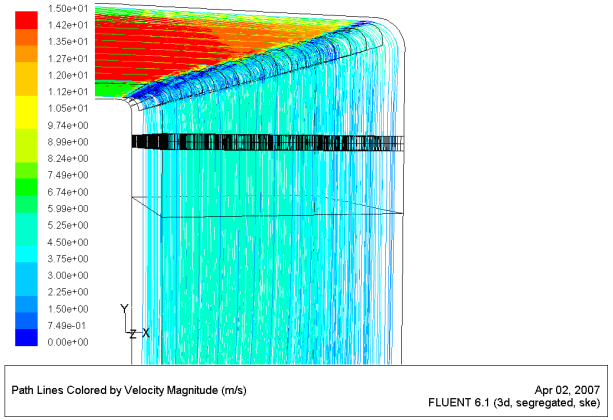
氨喷射和混合系统

氨喷射和混合系统的设计









Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

清華大學
Tsinghua University

工业锅炉脱硝示范工程

工业锅炉脱硝示范工程

Engineering Research Group
gineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

■ 示范装置第三方检测

MA 2009190106U 有效期至2012年6月4日

ilac-MRA CNAS 检测 CNAS L0277

监 测 报 告

（穗）环监检字 2011 第 WT21044022801 号

受测单位： 互太（番禺）纺织印染有限公司

监测类别： 委托监测

报告日期： 2011-04-12

CTI

ilac-MRA CNAS CNAS L1910

深圳市华测检测技术股份有限公司

Centre Testing International (Shenzhen) Corporation

MA 2009190738Z 有效期至2012年5月12日

检 测 报 告

TEST REPORT

报告编号 Report No HLSZ110316101992R1 第 1 页 共 4 页 Page of

委托单位 Client 清华大学

地址 Address 北京市海淀区

项目名称 Project Name 2×35t 锅炉广州互太 863 烟气脱硝示范工程

地址 Address 广州市南沙区万顷沙镇互太纺织厂

测试单位	负荷 t/h	原烟气NOx实测浓度 mg/Nm^3	净烟气NOx实测浓度 mg/Nm^3	折算后脱硝效率 %	NH_3逃逸 ppm
广州市环境监测站	31	376.4	36.7	90.6%	——

测试单位	负荷 t/h	原烟气NOx折算浓度 mg/Nm^3	净烟气NOx折算浓度 mg/Nm^3	折算后脱硝效率 %	NH_3逃逸 ppm
深圳华测公司	31	282	26	90.8%	1.48

NOx排放控制技术

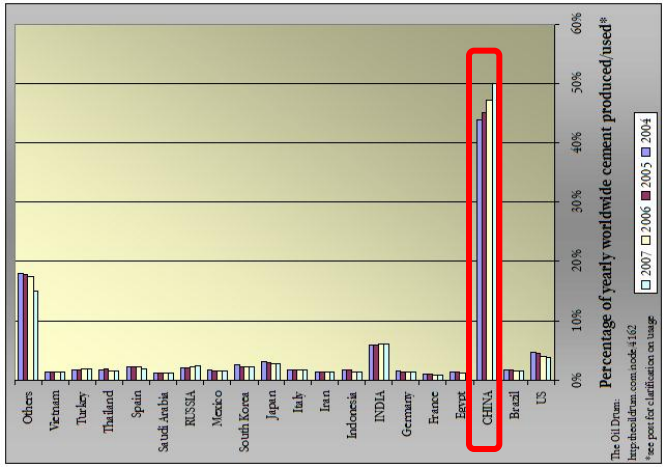
■工业锅炉的NOx排放控制技术

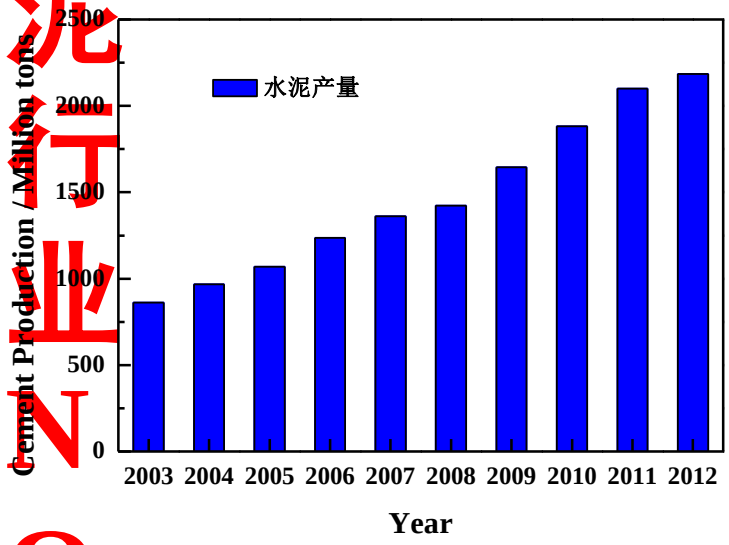
■ 水泥窑的NOx排放控制技术

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

水泥行业NO_x

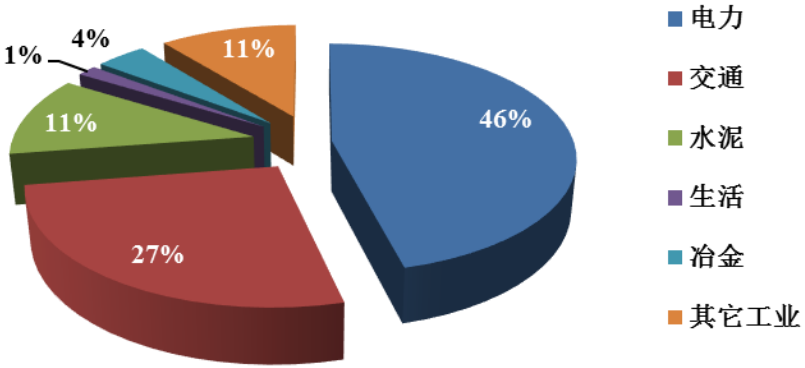
世界各国水泥产量





2003~2012年中国水泥产量

2012年我国各行业NO_x排放比例 [1]



截止2012年，水泥行业NO_x排放量达我国NO_x排放总量的11%，是我国继火力发电和汽车尾气之后的第三大NO_x排放源[2]，水泥行业NO_x治理刻不容缓。

[1] 中华人民共和国环境保护部, 2012年环境统计年报, 2012.
[2] 辛璐, 赵云皓, 逯元堂, 马春晖, 卢然.我国水泥行业脱硝设施投资分析与预测[J].环境与可持续发展. No. 2, 2013.

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

水泥生产过程

1 生料制备

2 熟料的烧成

3 水泥的粉磨

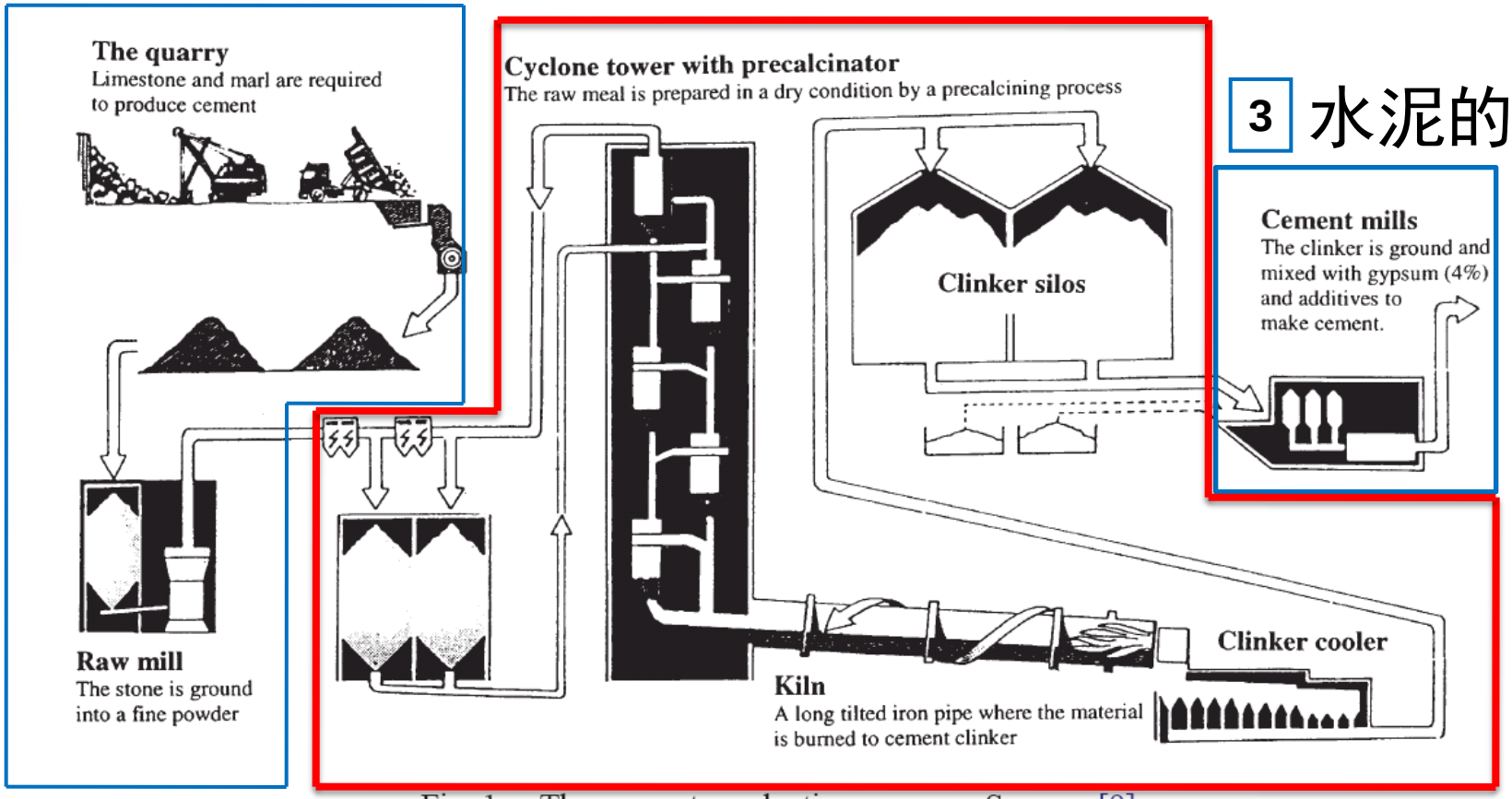


Fig. 1. The cement production process. Source: [9].

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

水泥窑NOx排放特点及标准

- 水泥窑排放的NO_x以燃料型NO_x为主，热力型NO_x和生料型NO_x为辅；
- 水泥窑单个点源NO_x排放量大，浓度高，有利于降低控制成本；

5000 t/d → 相当于 → 100 MW

平均NO_x排放浓度700 ~1000 mg/Nm^3

为满足排放标准水泥窑必须安装脱硝装置

水泥窑NO_x排放标准

2010年前[1] 800 mg/Nm^3 → 2010后新建[1] 400 mg/Nm^3 → 2013年后[2] 320 mg/Nm^3 → 预计“十三五”出台更严格标准

[1] GB4915-2004, 水泥工业大气污染物排放标准[S]. 北京：中国环境出版社, 2004.

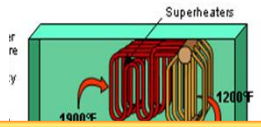
[2] GB4915-2013, 水泥工业大气污染物排放标准（征求意见稿）[S]. 北京：中国环境出版社, 2013.

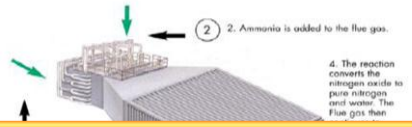
Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

水泥窑适用的脱硝技术

主流烟气脱硝技术

- 选择性非催化还原（SNCR）
- 选择性催化还原（SCR）





水泥窑烟气脱硝技术经济性对比[1]

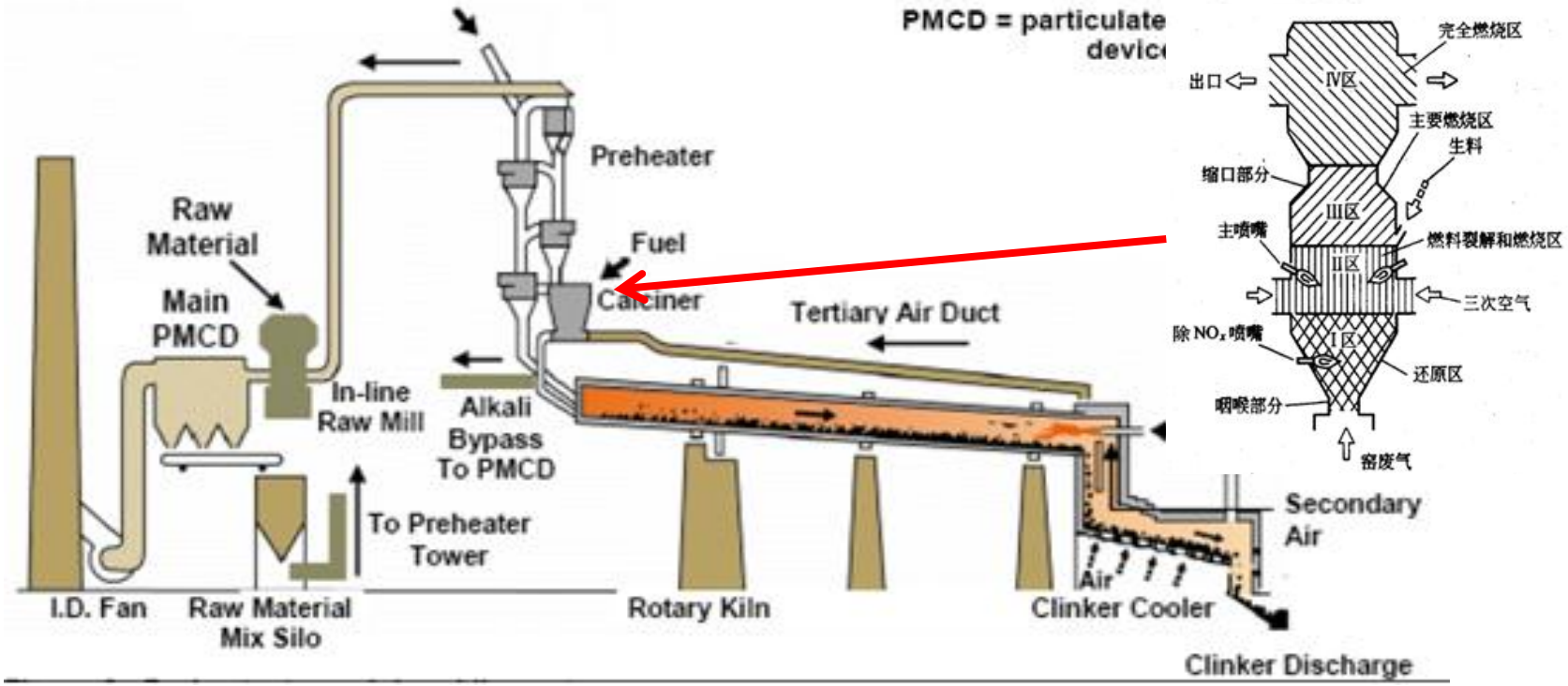
	SNCR		SCR	
	方案 1	方案 2	方案 1	方案 2
水泥窑产量（d/t）	2500	5000	5000	
脱硝前NO_X浓度（mg/Nm^3）	700	1000	1000	
脱硝效率（%）	57.1	60	85	60
脱硝后NO_X浓度（mg/Nm^3）	300	400	150	400
是否达到排放标准	是		是	
单位NO_X减排成本(元/t)	4817	3335	7178	5735
单位熟料减排成本(元/t)	3.3	3.4	8.4	7.4

综合脱硝效率和效费比等因素考虑，SNCR技术是最适合水泥窑的NO_x控制技术；在国内外已有的水泥窑脱硝装置中，采用SNCR脱硝装置的水泥窑占绝大多数。

骁波. 水泥行业氮氧化物减排探讨. 中国水泥. 2012(4): 53-56.

SNCR技术在水泥窑的应用

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084



分解炉优点	分解炉缺点
截面尺寸小，有利于混合（≈6~7 m）	高浓度活性粉体 （≈1 kg/Nm^3）
温度均匀且适中（≈900℃）	粉体、烟气成分沿程变化，设计困难
烟气停留时间长（≈5 s）	

分解炉条件下的SNCR技术

欧美水泥窑SNCR装置脱硝效率统计[1]

Table 8-8. SNCR Summary

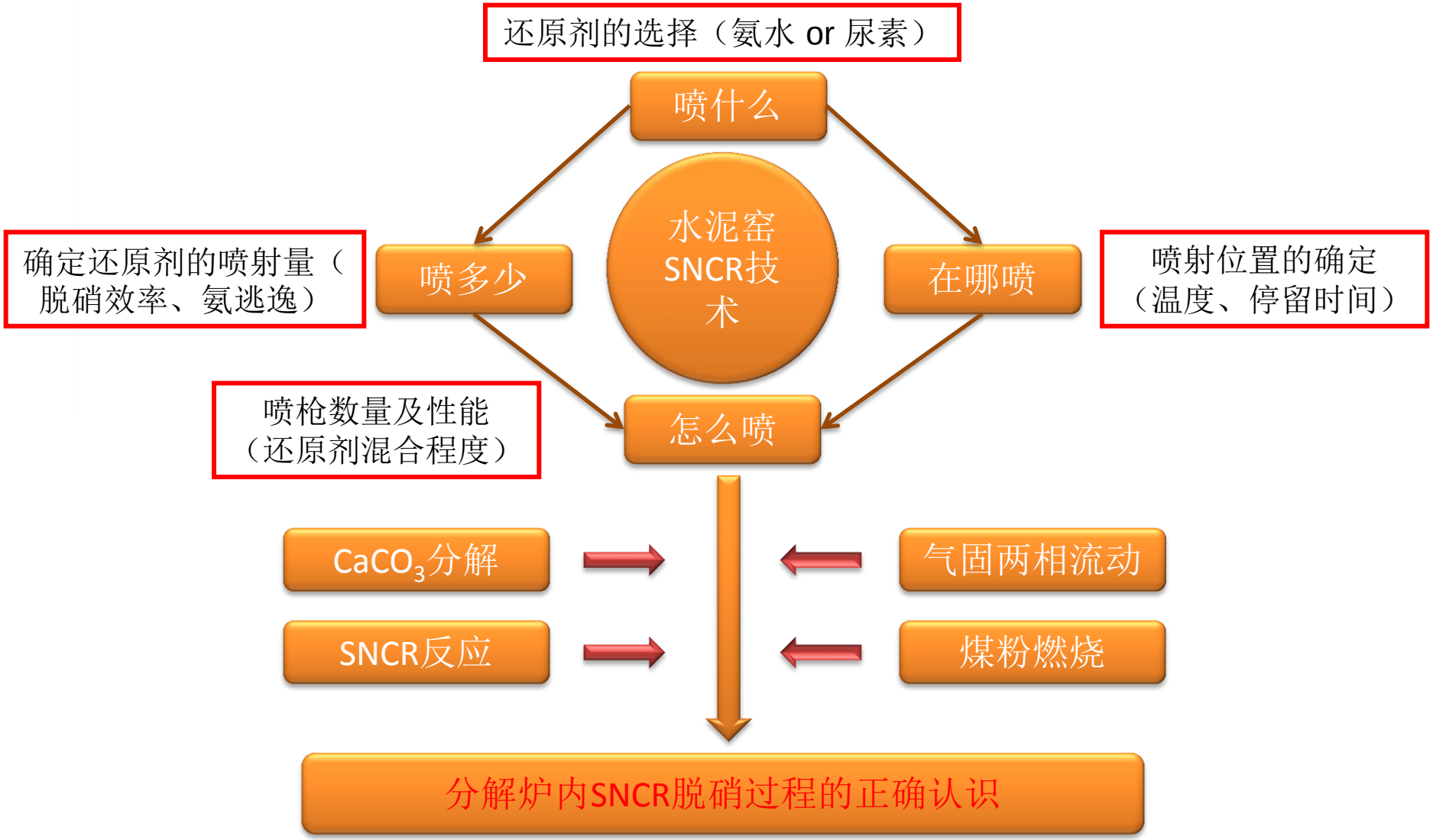
Plant/Source	Control Level (lb/t)	Efficiency (%)	NSR
3 European kilns[9]	NA	25–50; 35–60; 42–72	0.6; 0.8; 1.0
Ash Grove, Seattle[13]	2.2; 1.3	25; 55	0.5; 1.0
Hercules; PA[19]	300 ppm ~3.0	12–25	NA
Suwannee American[38]	2.0	33–50	NA
Florida Rock[7] without tires	1.9; 2.6	47; 29	0.47; 0.35
Florida Rock[7] with tires	2.1	34	0.12–0.25
Holcim – Texas[54] (2 kilns)	NA	47, 32	0.7
Skovde, Sweden[3, 51]	0.5–1.0	80–85	1.0–1.1
Slite, Sweden[3, 51]	1.1	80	1.0
Taiwan-2 kilns[1]	194 ppm; 284 ppm ~2.0; 2.9	50; 46	NA
Cemex; FL-preheater kiln[24]	2.0	50	0.6–0.7
European Report[52] -achievable	1.0	80–85	NA
European Report[52] - actual operation	2.5–4.0	10–50	0.5–0.9

由于分解炉内的特殊环境，分解炉条件下的SNCR技术还有一些关键问题没有掌握

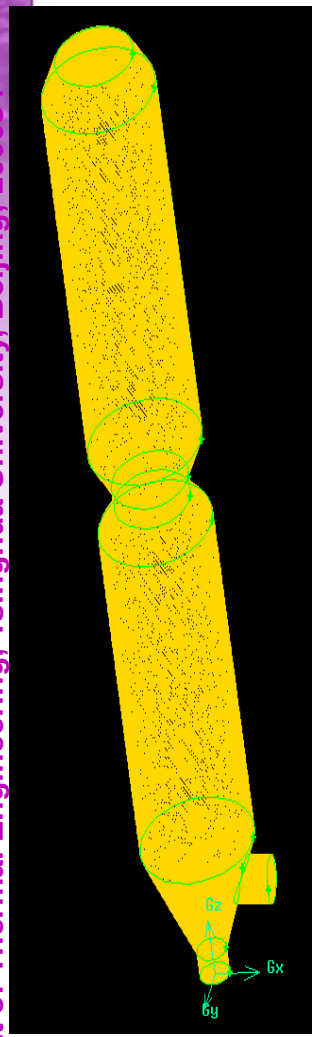
SNCR脱硝技术具有很高的脱硝效率，应用潜力巨大

[1] U. S. Environmental Protection Agency. Alternative control techniques document update – NO_X emissions from new cement kilns[R]. USA: North Carolina, 2007.

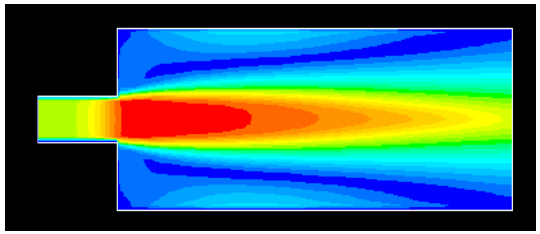
水泥窑SNCR技术设计要素

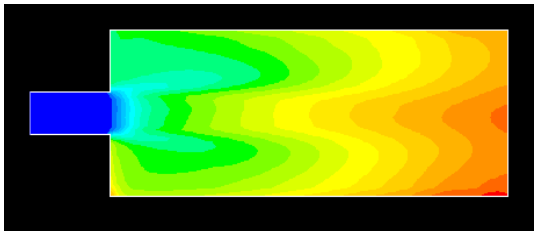


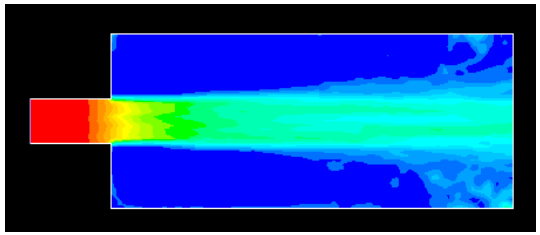
高精度数值模拟

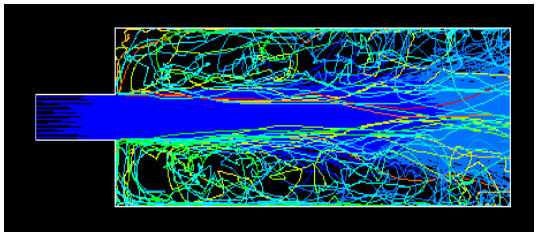


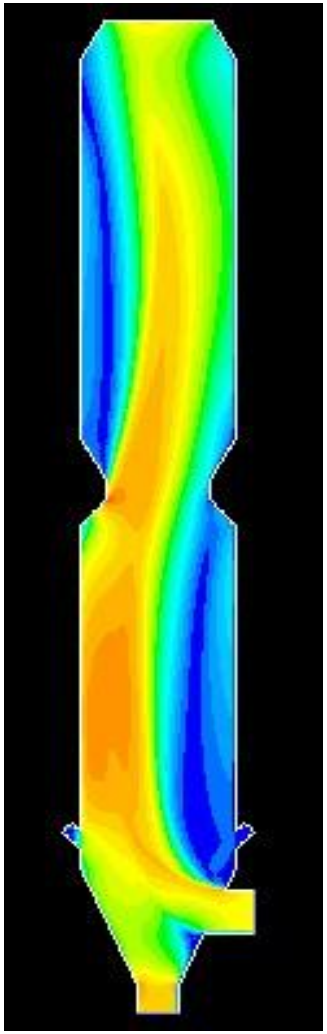
数值模拟是SNCR设计中的重要组成部分。我们根据分解炉内反应、流动和燃烧等过程的认识开发了高精度的数值模拟平台，结合分解炉内的实际情况，可以对还原剂的喷射位置和喷射量进行准确的计算，达到最优的脱硝效率。





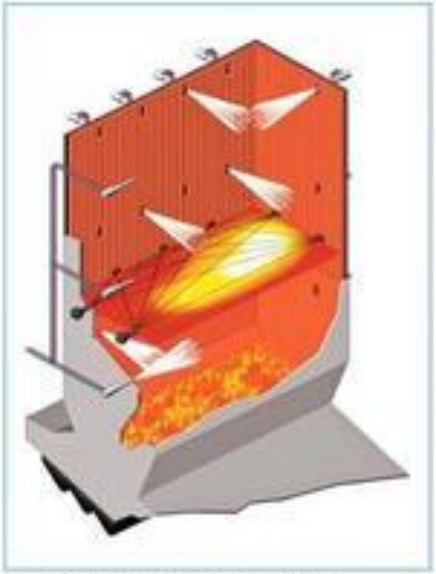






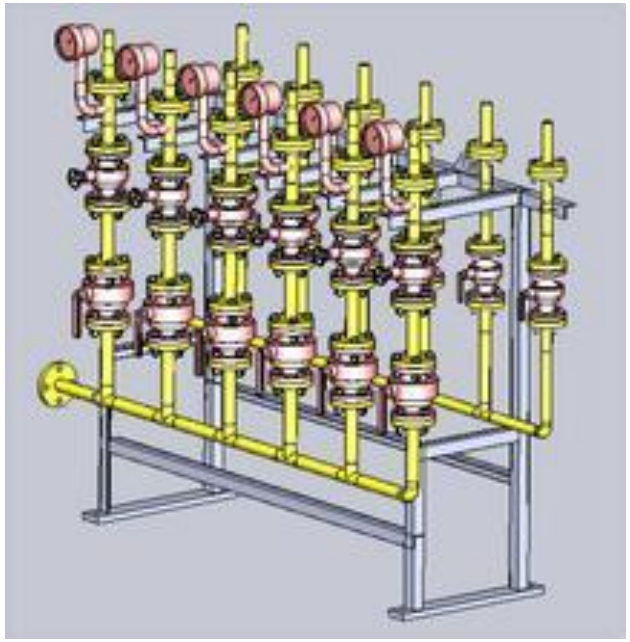
多级喷射技术

各个水泥窑的分解炉由于炉型限制，其炉内温度和烟气停留时间不尽相同。为了达到较高的脱硝效率，我们开发了还原剂多级喷射技术：在烟气流向的沿程布置多层喷枪，根据烟气温度和粉尘浓度，调节不同位置喷枪的流量，达到高效脱除NO_x的目的。



炉膛内喷枪布置示意图

喷枪



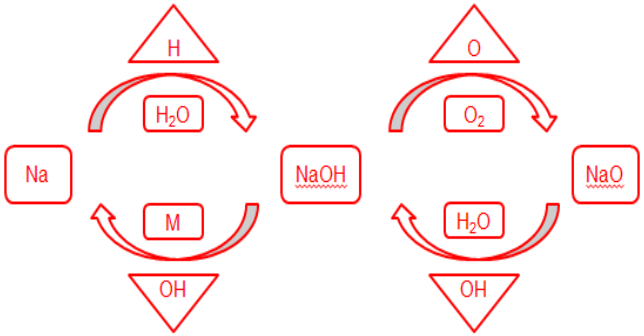
Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

还原剂改性技术

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

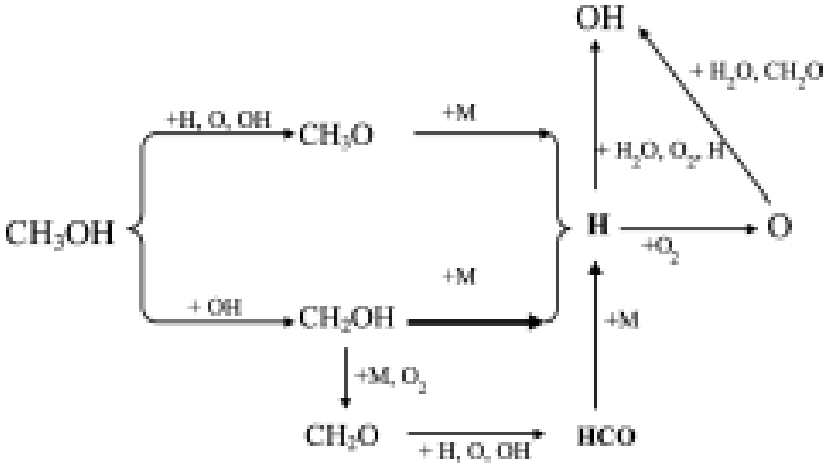
由于各个水泥窑结构的限制，在适合喷射还原剂的位置可能不适合布置喷枪，造成脱硝效率降低。因此需要对还原剂进行改性，提高还原剂与NO_x反应的速率，降低还原剂被氧化的比例，达到提高脱硝效率的目的。

- 添加剂
  - Na离子添加剂：NaOH 、 Na_2CO_3 等
  - 含氧添加剂：醇类、H_2O_2等



NaOH > Na_2CO_3 > $NaNO_3$ > HCOONa > CH_3COONa

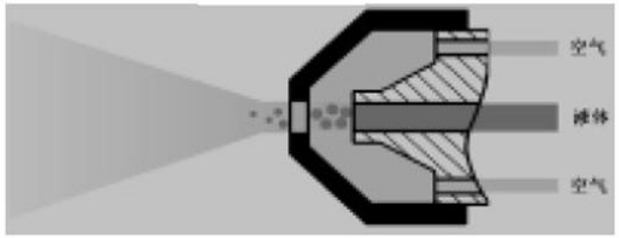
Na离子添加剂的作用机理

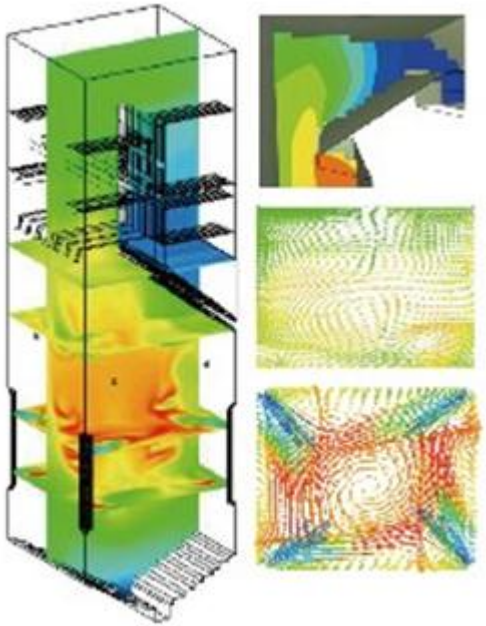


含氧添加剂的作用机理

喷射过程优化

还原剂的喷射过程是水泥窑SNCR技术最关键的步骤。对于确定的水泥窑实施SNCR技术，我们可以根据水泥窑的温度、停留时间和粉体浓度分布等参数，通过对还原剂喷射、液滴蒸发和还原剂与NO_x反应的模拟计算，结合喷枪形式选择以及喷射系统改良等方式，对还原剂的喷射过程进行优化，达到最优的脱硝效率。



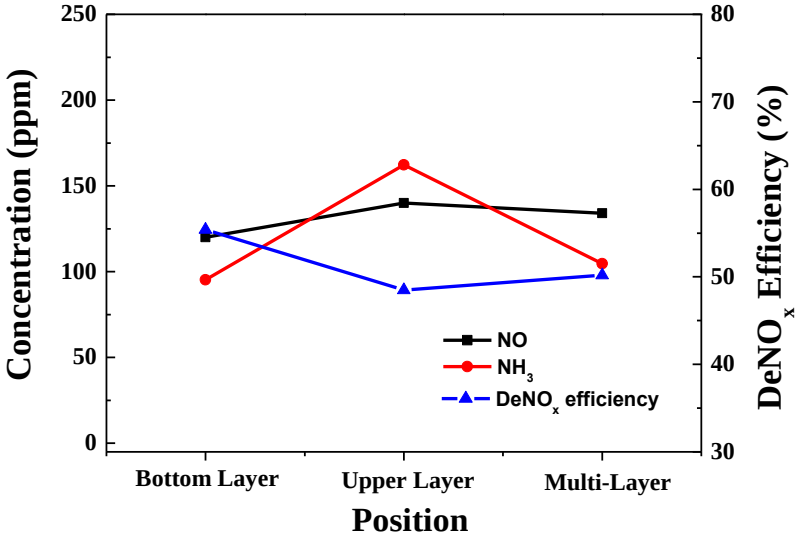


Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

已投运的水泥窑SNCR工程

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

陕西声威集团水泥窑SNCR脱硝工程



各层喷枪独立喷射测得的脱硝效率

SNCR脱硝效率：单层喷射的NOx出口浓度最低可达240 mg/m^3，最高280 mg/m^3，完全满足国家环保标准要求。

总　结

- 工业锅炉与窑炉NOx排放的重要性

- 工业锅炉与窑炉NOx排放控制技术

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084

谢谢大家！

Particle And Combustion Engineering Research Group
Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084