

燃料及燃烧

课件制作者：高增丽

NO_x 的产生机理及排放控制技术

基本内容目录

- NO_x 的危害及目前排放情况
- 氮氧化物的产生机理
- 煤的燃烧方式对排放的影响和降低排放的主要措施
- 低 NO_x 燃烧技术
- 烟气处理降低 NO_x 排放技术

NO_x的危害性及排放情况(一)

- 氮氧化物是化石燃料与空气在高温燃烧时产生的，包括一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)和氧化二氮(N₂O)。还有N_xO_y
- 氮氧化物的危害性表现在：
 - 对人体健康的直接危害。
 - 参与形成光化学烟雾，形成酸雨，造成环境污染。
 - 氧化二氮是一种温室气体，会破坏臭氧层。

NO_x的危害性及排放情况(二)

- 光化学反应使NO₂分解为NO和O₃，大气中臭氧对人体健康十分有害。
- 光化学烟雾中对植物有害的成分主要为臭氧和氮氧化物：臭氧浓度超过0.1ppm时便对植物产生危害。NO₂浓度达1ppm时，某些植物便会受害。
- 氮氧化物在大气的催化反应中可形成硝酸。

NO_x的危害性及排放情况(三)

- 美国光化学烟雾对农业和林业的危害曾波及27个州。
- 1952年美国洛杉矶发生光化学烟雾，附近农作物一夜之间严重受害；6.5万公顷的森林，29%严重受害，33%中等受害，其余38%也受轻度损害。

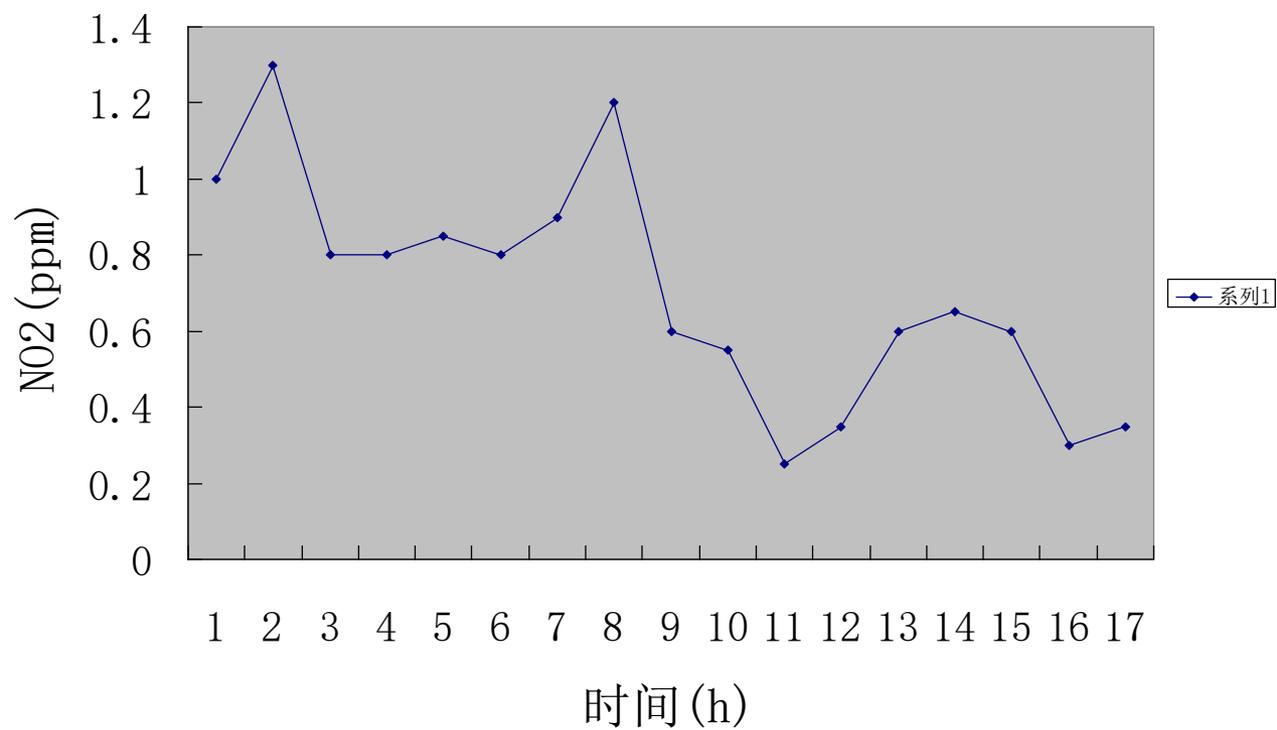
不同浓度的NO₂对人体健康的影响

浓度(ppm)	影 响
1.0	闻到臭味
5.0	闻到很强烈的臭味
10-15	眼、鼻、呼吸道受到强烈刺激
50	1 分钟内人体呼吸异常，鼻受到刺激
80	3—5 分钟内引起胸痛
100-150	人在 30—60 分钟就会因肺水肿死亡
200 以上	人瞬间死亡

一些大城市对空气中NO含量的测定

	NO 含量	NO ₂ 含量
日最大含量	0.13-0.37ppm	0.05-0.12ppm
月最小含量	0.01-0.04ppm	0.01-0.04ppm
月最大含量	0.05-0.11ppm	0.04-0.06ppm
年平均含量	0.03-0.07ppm	0.02-0.05ppm

NO₂浓度的日变化



1. 氮氧化物的产生机理

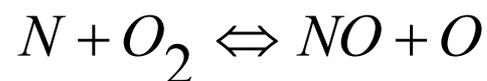
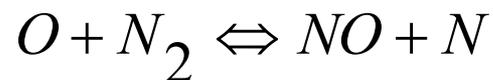
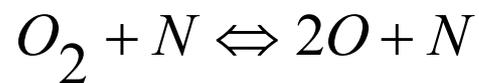
在氮氧化物中，NO占有90%以上，二氧化氮占5%-10%，产生机理一般分为如下三种：

(a). 热力型

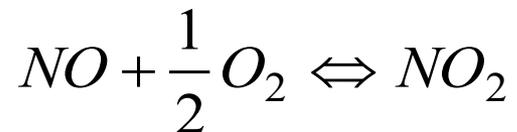
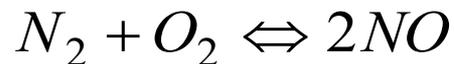
燃烧时，空气中氮在高温下氧化产生，其中的生成过程是一个不分支连锁反应。其生成机理可用捷里多维奇 (Zeldovich) 反应式表示。

随着反应温度 T 的升高，其反应速率按指数规律增加。当 $T < 1500^{\circ}\text{C}$ 时，NO的生成量很少，而当 $T > 1500^{\circ}\text{C}$ 时， T 每增加 100°C ，反应速率增大6-7倍。

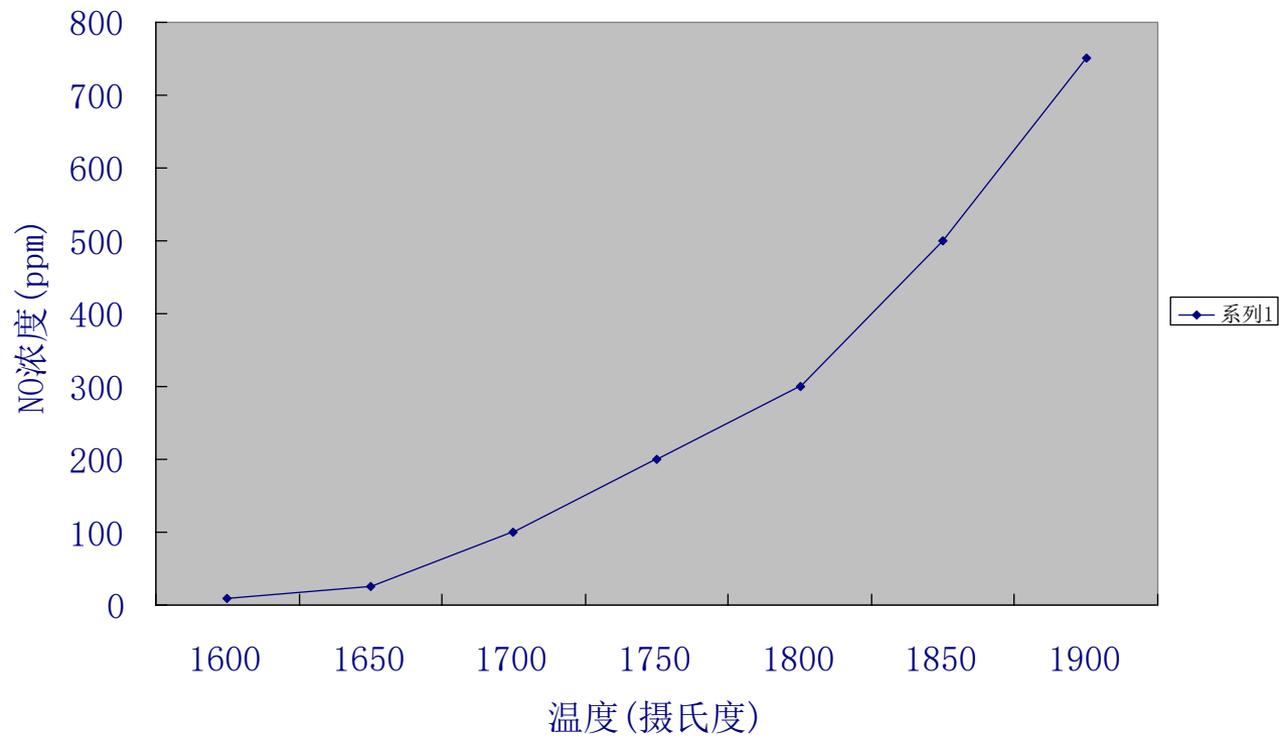
热力型氮氧化物生成机理 (Zeldovich反应式)



在高温下总生成式为

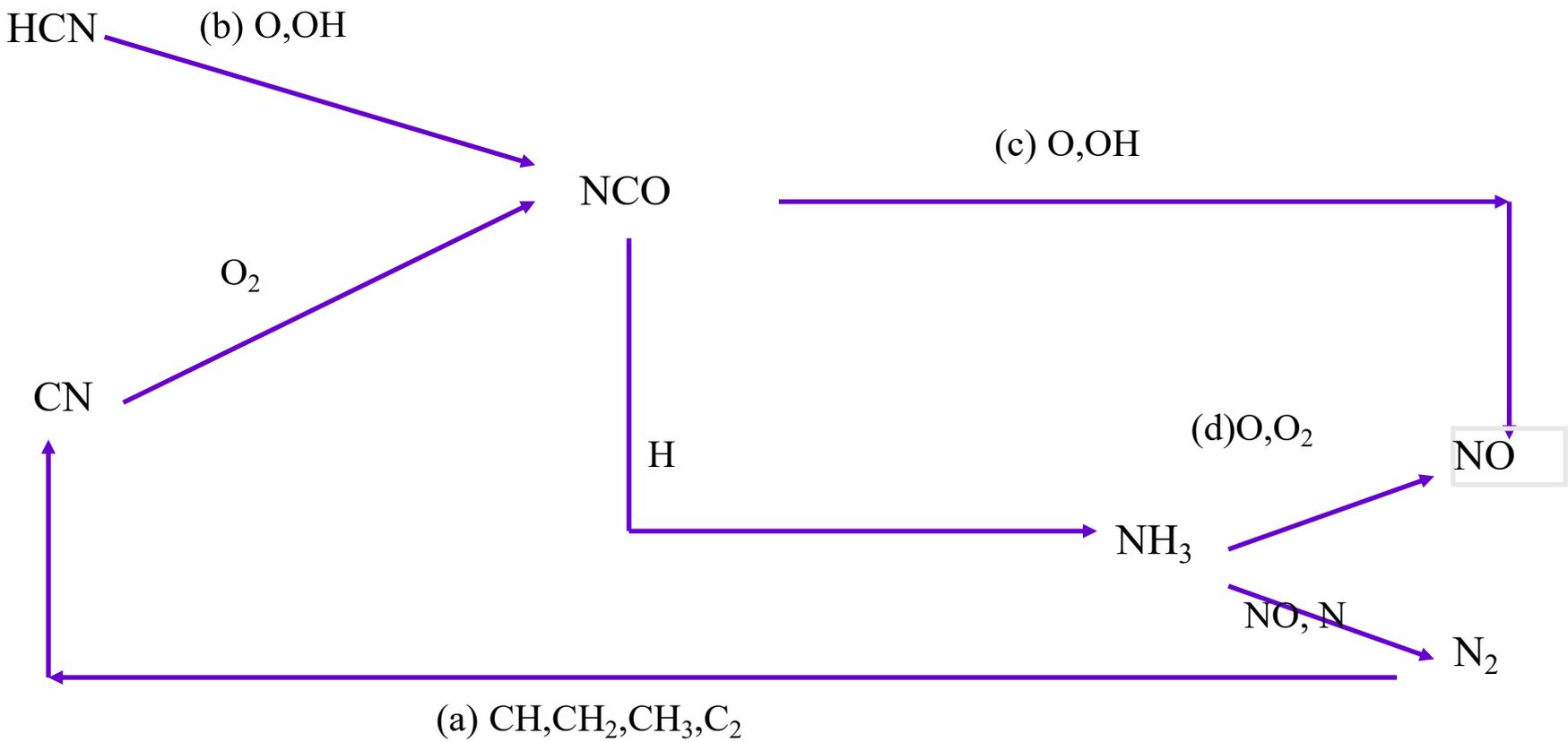


热力型NO_x的生成浓度与温度的关系



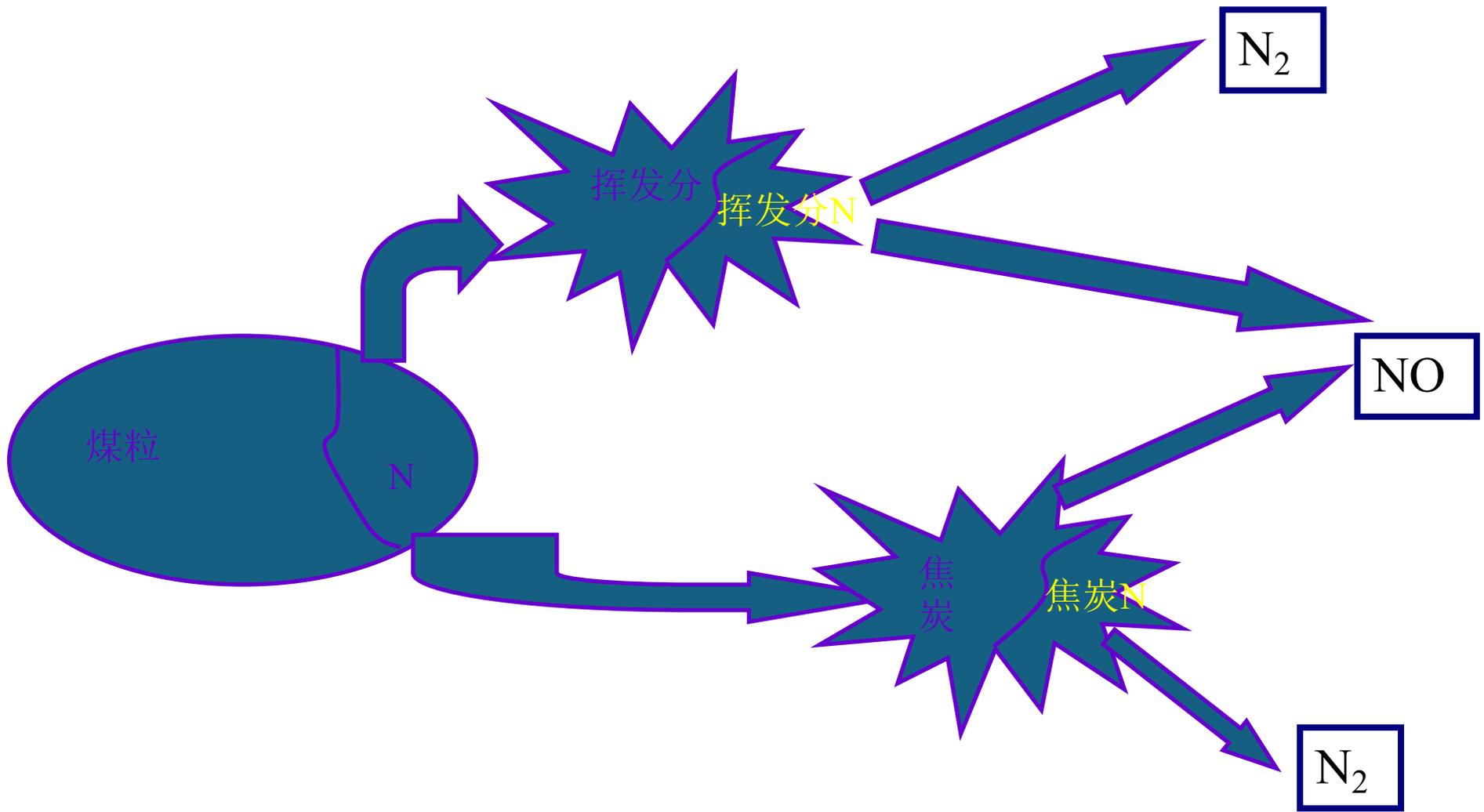
- (b). 瞬时反应型(快速型)
- 快速型 NO_x 是1971年Fenimore通过实验发现的。在碳氢化合物燃料燃烧在燃料过浓时，在反应区附近会快速生成 NO_x 。
- 由于燃料挥发物中碳氢化合物高温分解生成的CH自由基可以和空气中氮气反应生成HCN和N，再进一步与氧气作用以极快的速度生成，其形成时间只需要60ms，所生成的与炉膛压力0.5次方成正比，与温度的关系不大。
- 上述两种氮氧化物都不占 NO_x 的主要部分，不是主要来源。

快速型NO_x的费尼莫尔反应机理

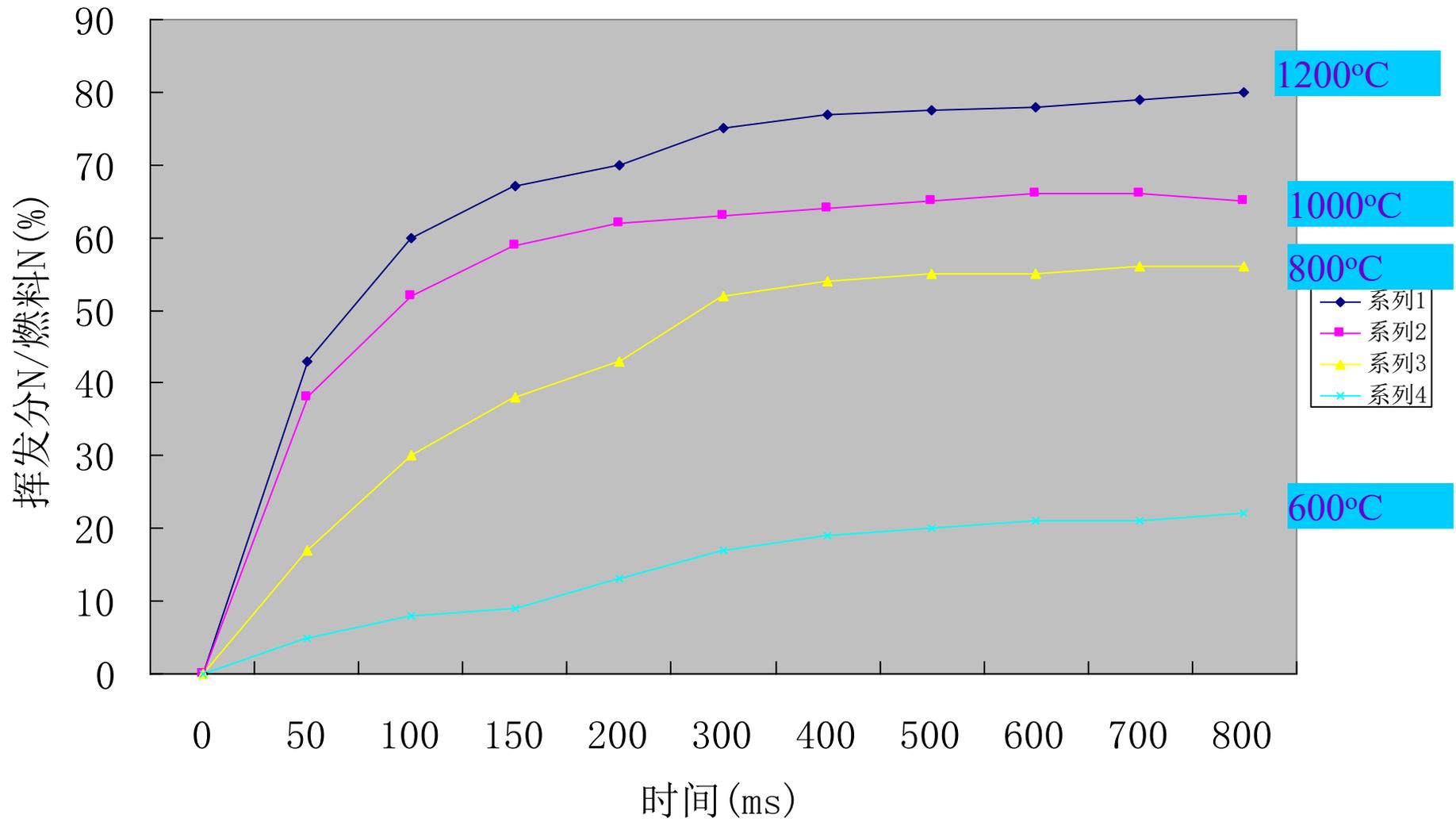


- (c). 燃料型 NO_x
- 由燃料中氮化合物在燃烧中氧化而成。由于燃料中氮的热分解温度低于煤粉燃烧温度，在 $600 - 800^\circ\text{C}$ 时就会生成燃料型，它在煤粉燃烧 NO_x 产物中占 $60 - 80\%$ 。
- 在生成燃料型 NO_x 过程中，首先是含有氮的有机化合物热裂解产生 N ， CN ， HCN 和等中间产物基团，然后再氧化成 NO_x 。由于煤的燃烧过程由挥发份燃烧和焦炭燃烧两个阶段组成，故燃料型的形成也由气相氮的氧化（挥发份）和焦炭中剩余氮的氧化（焦炭）两部分组成。

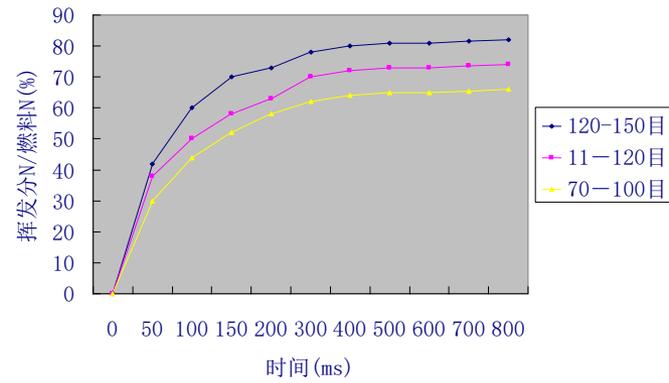
燃料中氮分解为挥发分N和焦炭N的示意图



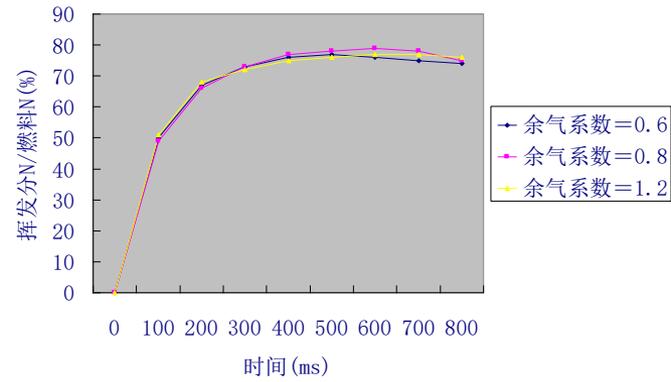
热解温度对燃料N转化为挥发分N 比例的影响



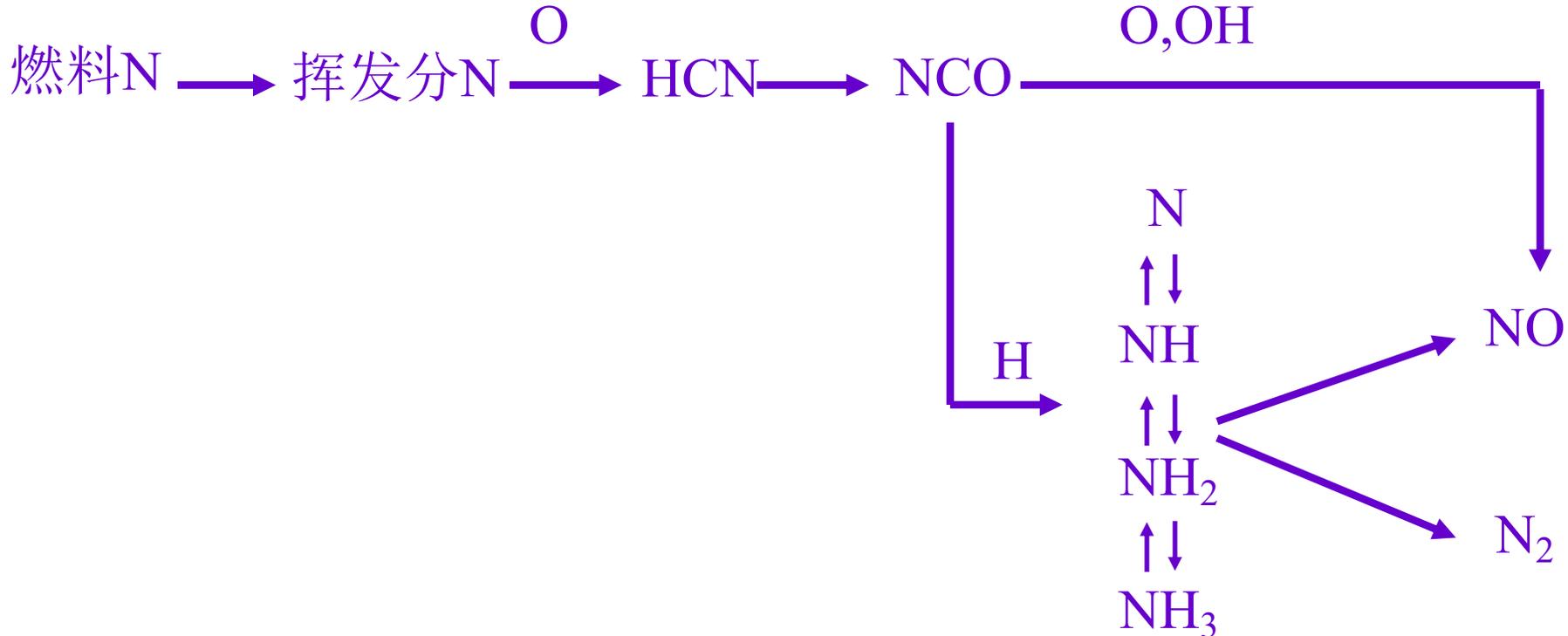
煤粉细粒对燃料N转化为挥发分N比例的影响



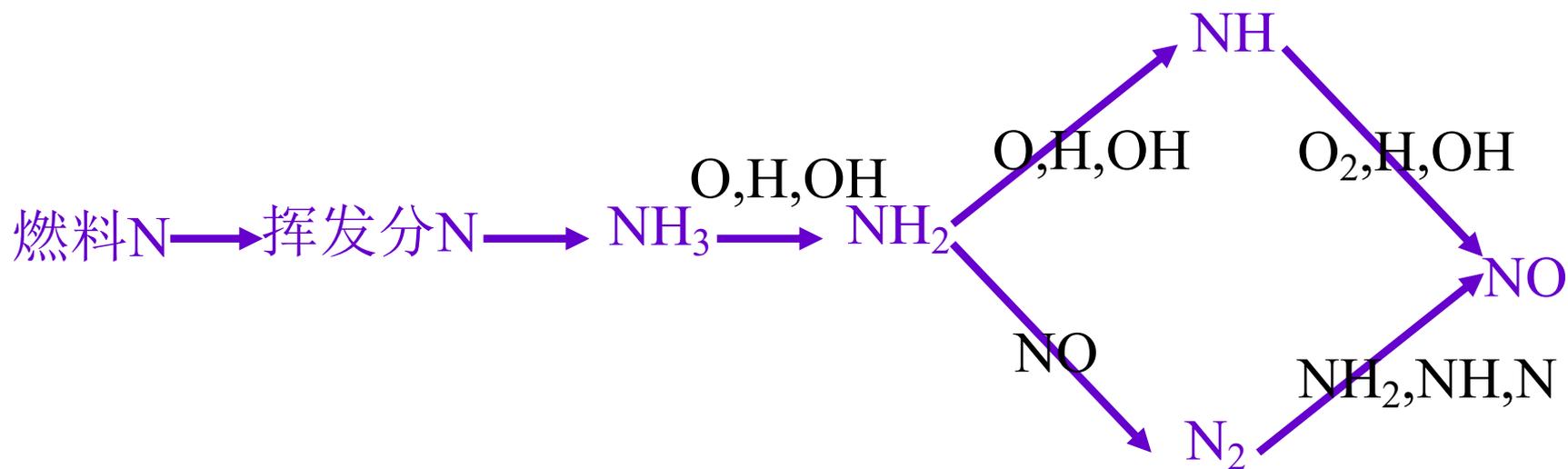
过量空气系数对燃料N转化为挥发分N比例的影响



挥发分N中最主要的氮化合物是HCN和NH₃,
HCN氧化的主要反应途径为:



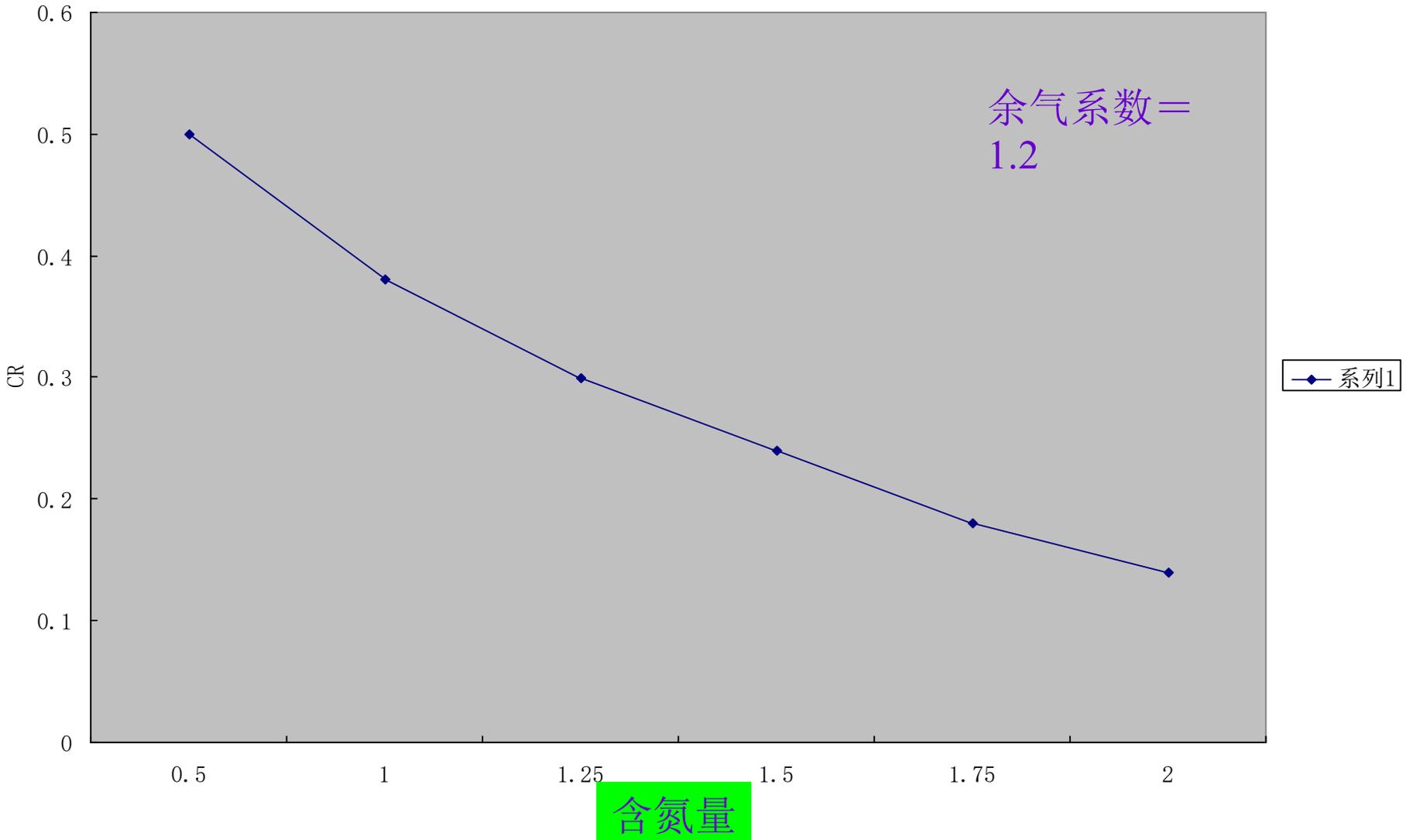
NH₃氧化的主要反应途径为：



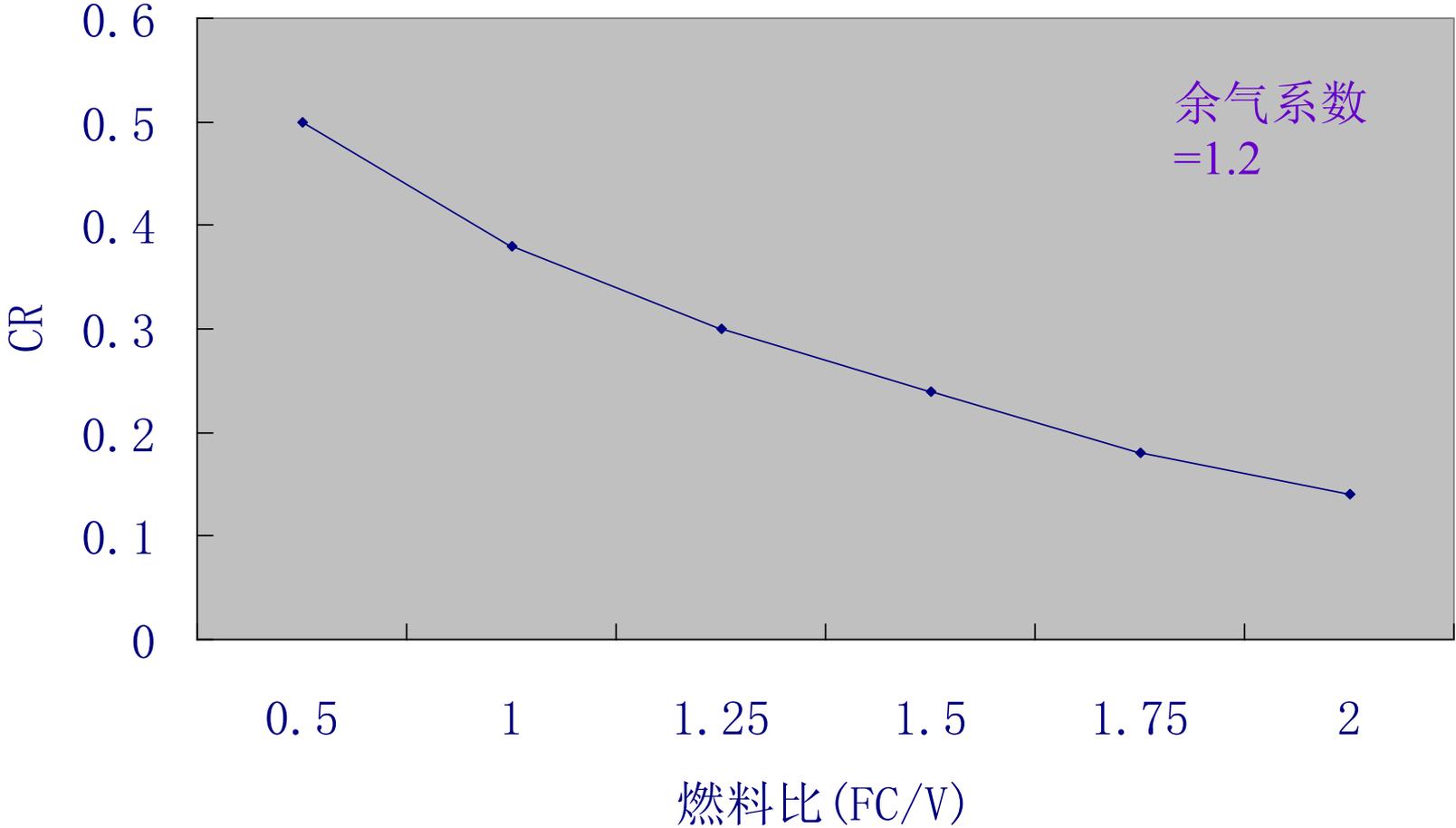
燃料型NO_x的转化率CR

- 定义燃烧过程中最终生成的NO浓度和燃料中氮全部转化成NO时的浓度比为燃料型NO_x的转化率CR
- $CR = \frac{\text{【最终生成的NO浓度】}}{\text{【燃料全部转化成NO的浓度】}}$
- 试验研究表明，影响CR的主要因素是煤种特性以及炉内的燃烧条件。

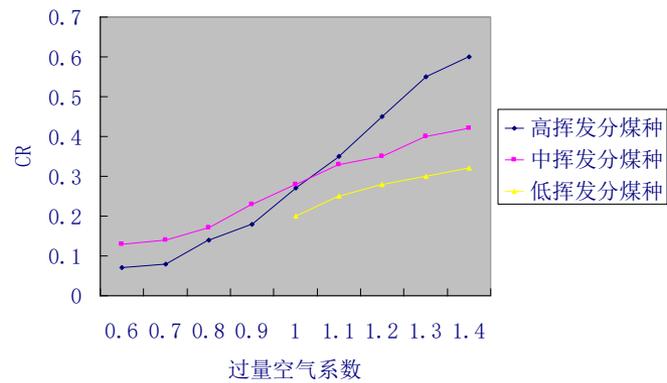
燃料中氮含量对NOx转化率的影晌



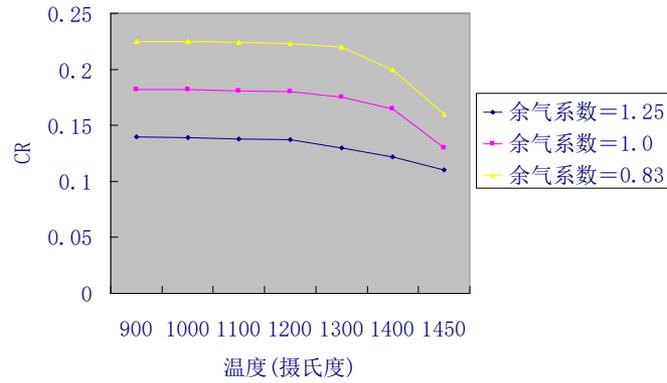
煤燃料比FC/V对NO_x转化率的影响



过量空气系数对NO_x转化率的影响



NO_x转化率与燃烧温度和过量空气系数的关系



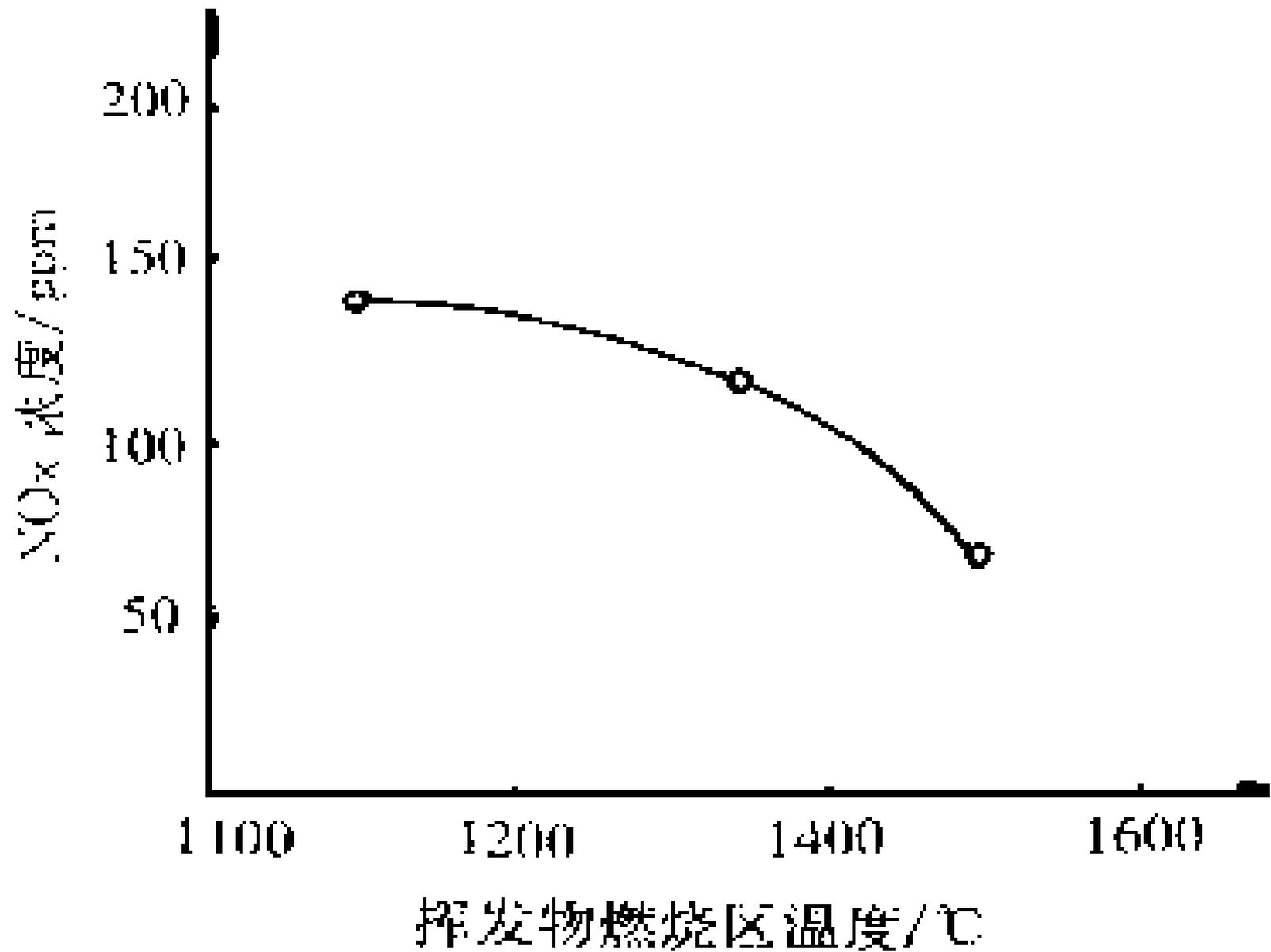


图2 挥发分燃烧区温度与NO_x生成量的关系

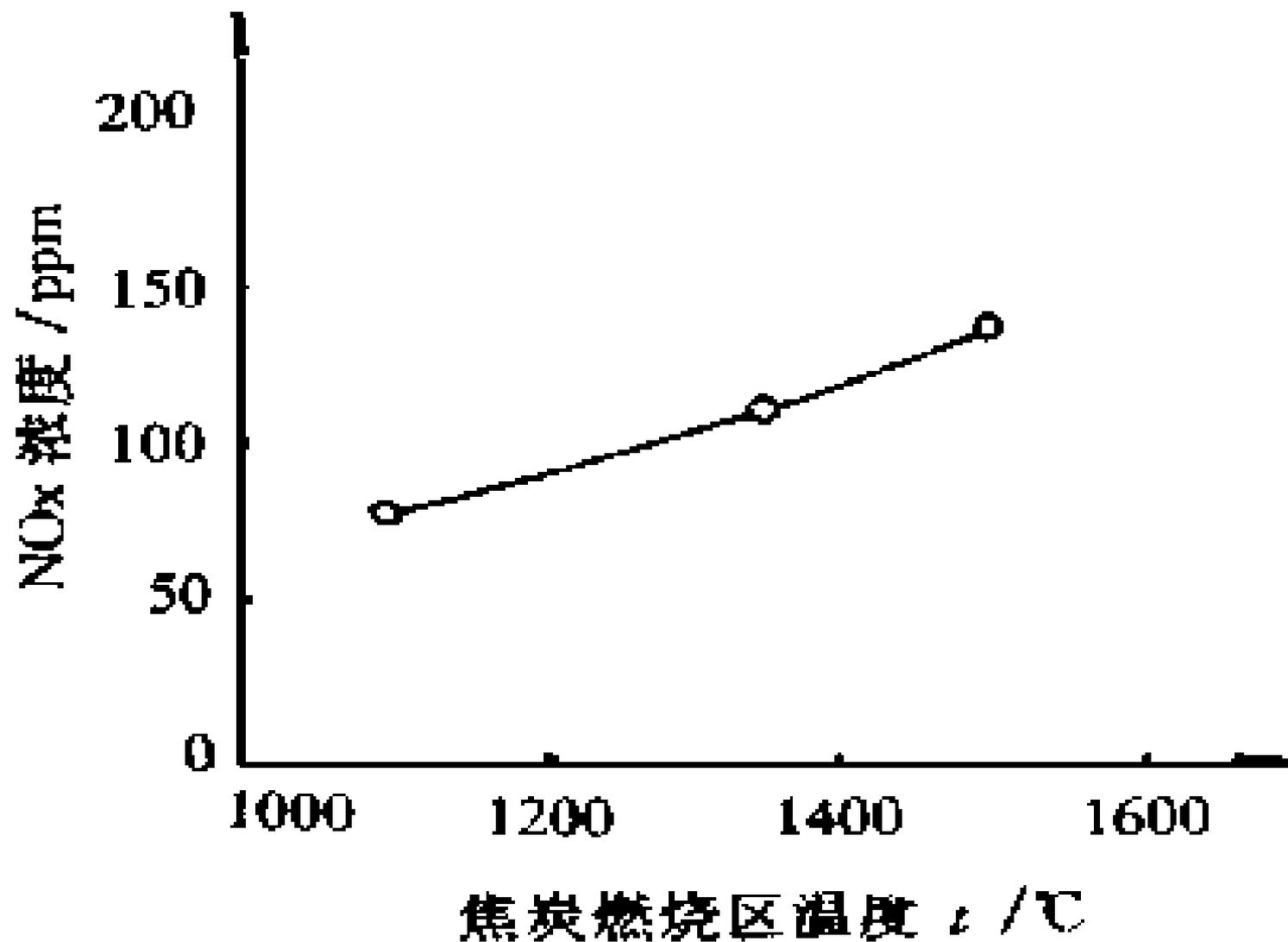


图 5 焦炭燃烧区 NO_x 生成量与过量空气系数的关系

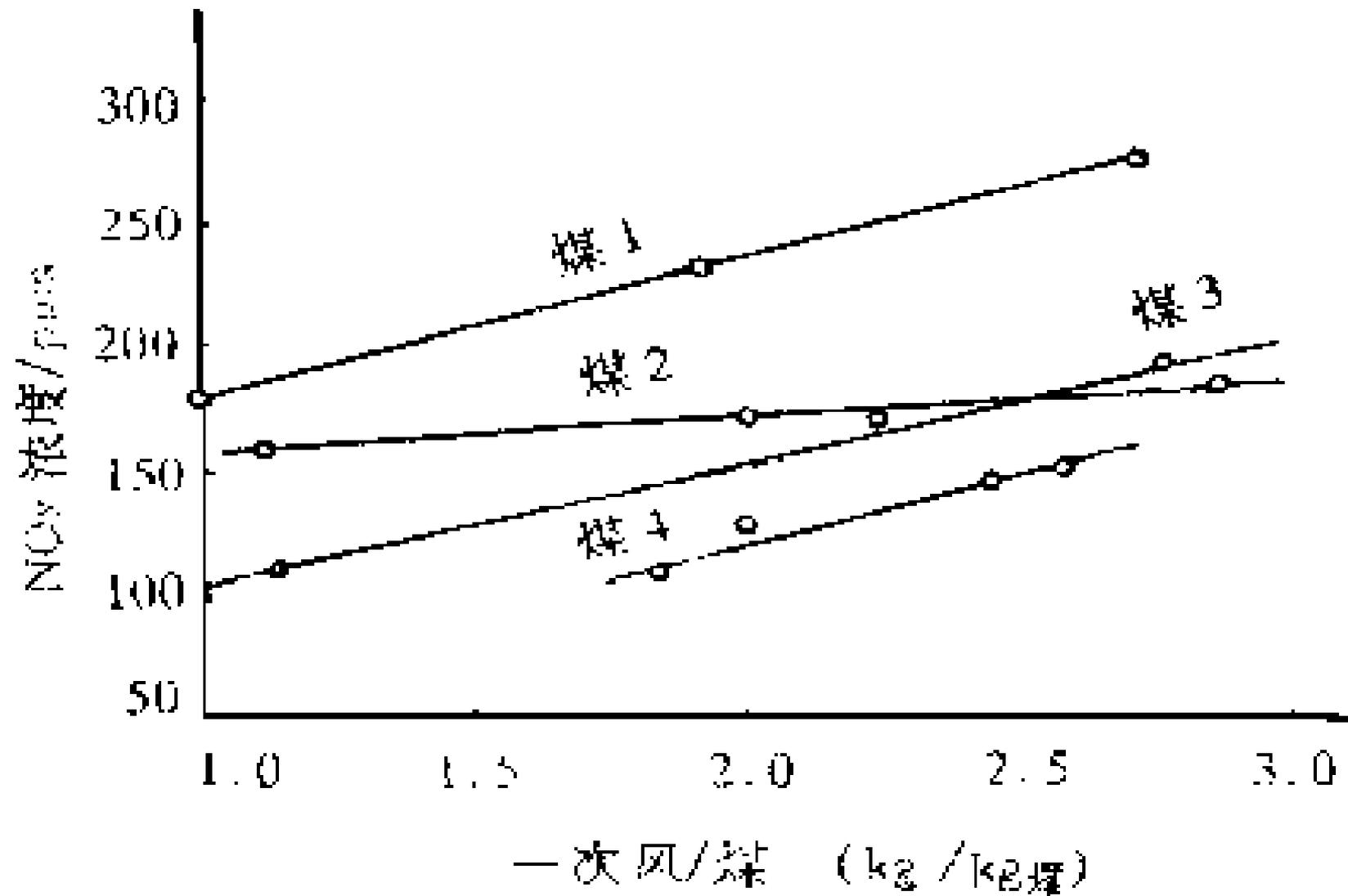


图 3 挥发分燃烧区过量空气系数与 NO_x 生成量的关系

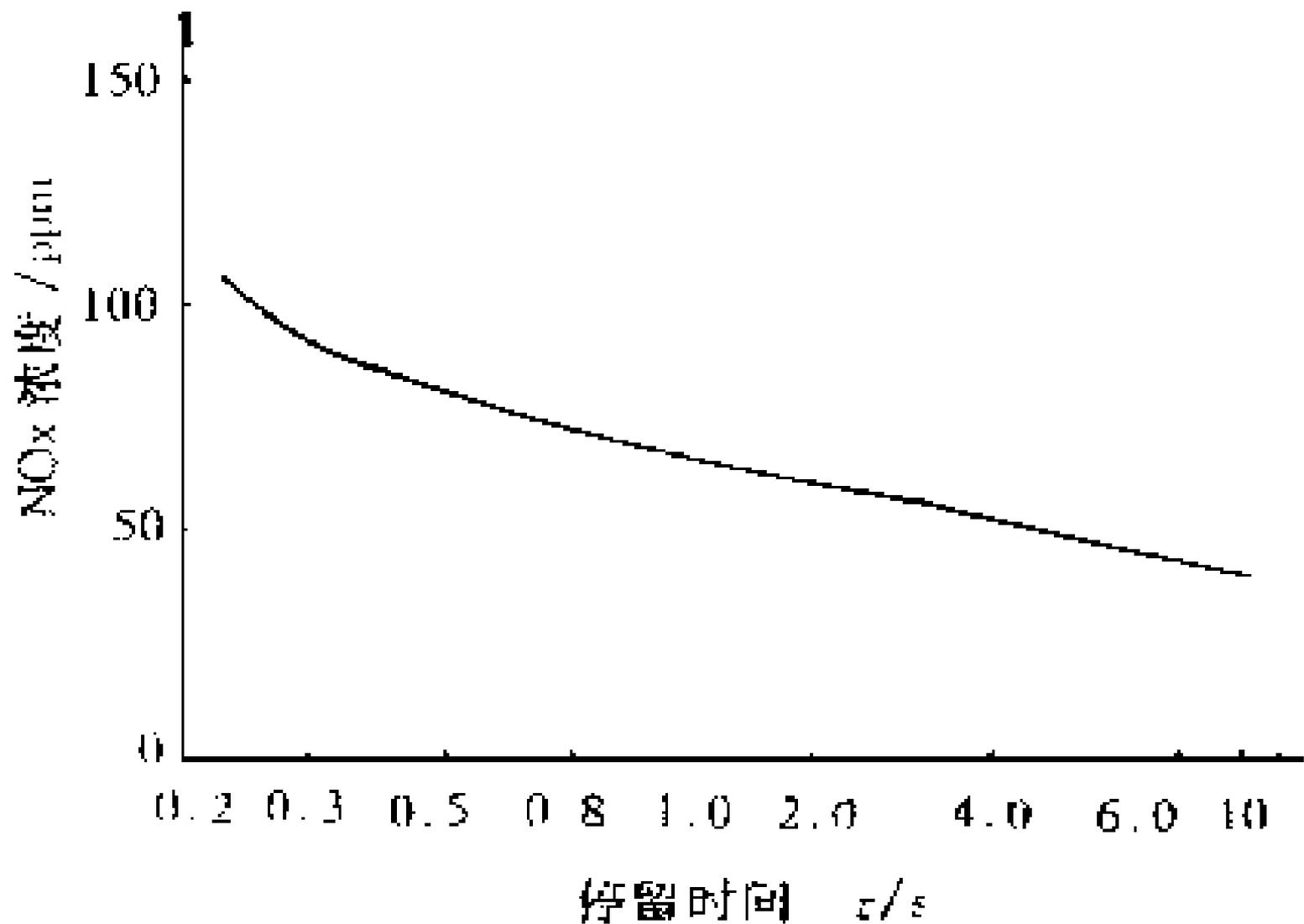


图 4 挥发分燃烧区内停留时间与 NO_x 生成量的关系

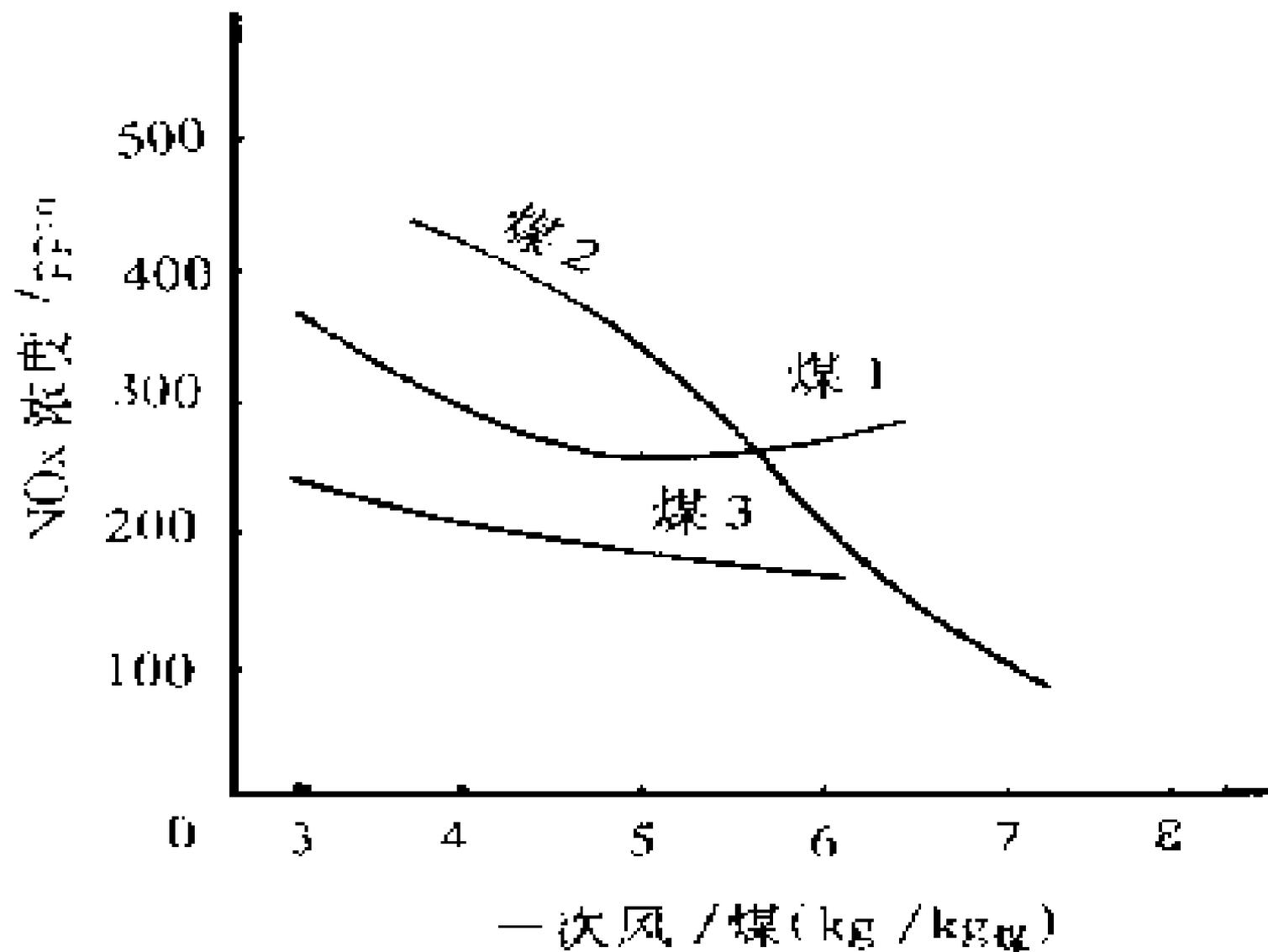


图 6 焦炭燃烧区内 NO_x 生成量与温度的关系

- 如上所述, NO_x 的生成和破坏规律十分复杂, 而影响 NO_x 转化率的因素又很多, 所以对燃料型 NO_x 的转化率进行理论计算非常困难; 但目前已建立数百个与 NO_x 生成规律及其破坏有关的化学反应在内的数学模型。
- 日本丰桥大学在试验研究的基础上得出燃料型 NO_x 的转化率CR和燃料中含氮量N(干基)、挥发分含量V(干基)、过量空气系数 α 、燃烧时的最高温度 T_{max} ($^{\circ}C$)和燃烧时氧的浓度 R_{O_2} 的经验公式:
- $CR = 4.07 \times 10^{-1} - 1.28 \times 10^{-1}N + 3.34 \times 10^{-4}V^2(\alpha - 1)$
- $+ 5.55 \times 10^{-4} T_{max} + 3.50 \times 10^{-3}R_{O_2}$

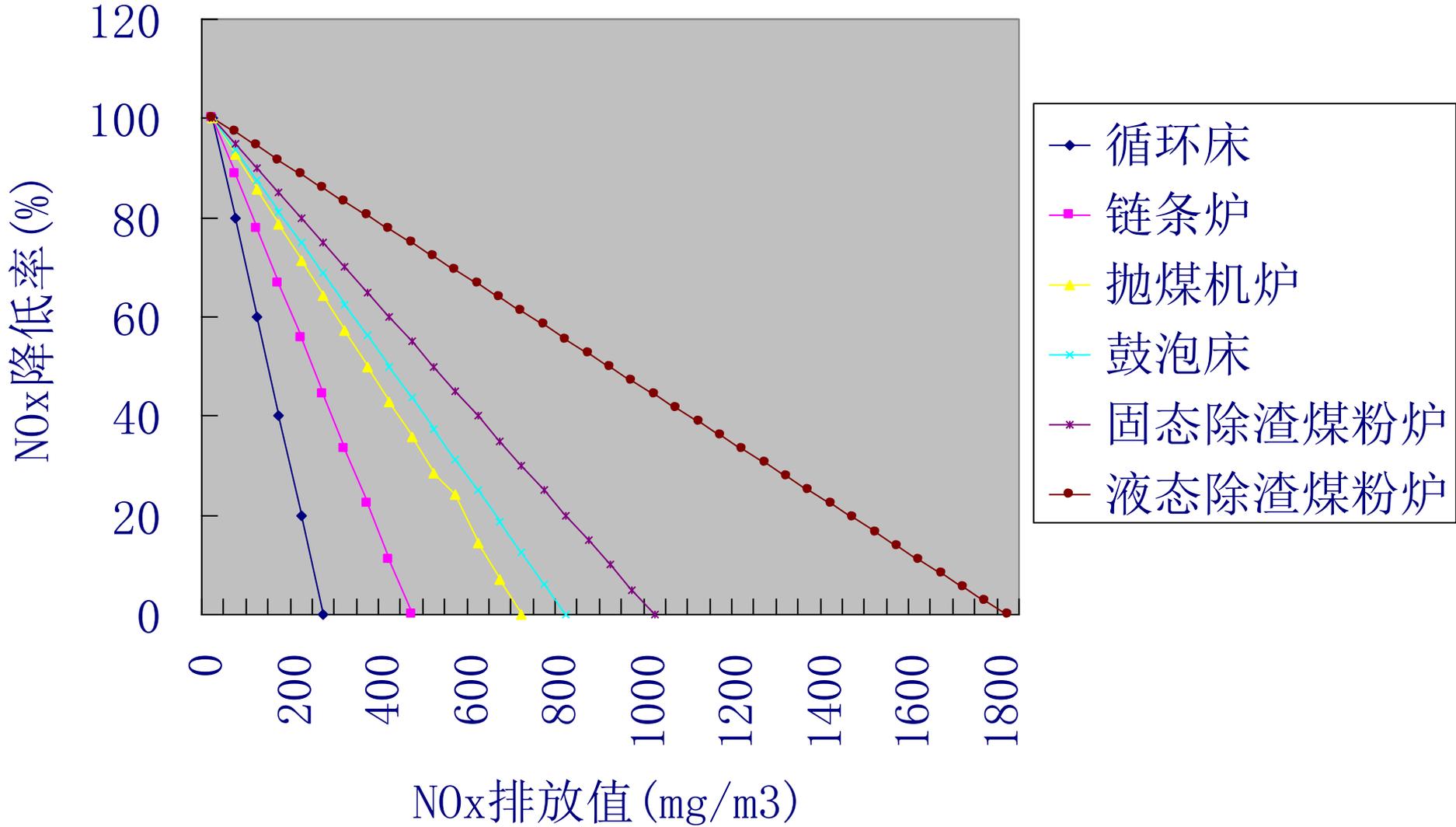
• 2. 煤的燃烧方式对排放的影响和降低排放的主要措施

• 煤的燃烧方式对NO排放的影响

- 探讨生成规律可以知道，NO的生成及破坏与以下因素有关：
 - (a). 煤种特性，如煤的含氮量，挥发份含量，燃料比FC/V以及V-H/V-N等。
 - (b). 燃烧温度。
 - (c). 炉膛内反应区烟气的气氛，即烟气内氧气，氮气，NO和CH_i的含量。
 - (d). 燃料及燃烧产物在火焰高温区和炉膛内的停留时间。

不同燃煤设备所生成的NO_x的原始排放值及为达到环境保护标准所需的NO_x降低率

举例：固态除渣煤粉炉，当要求NO_x排放值为650mg/m³时，所需的NO_x降低率为36%。



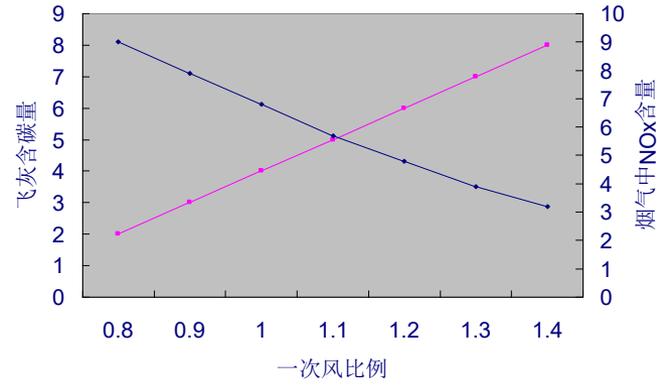
• 低NO_x排放主要技术措施

- **1 .改变燃烧条件：**包括低过量空气燃烧法，空气分级燃烧法，燃料分级燃烧法，烟气再循环法。
- **2 .炉膛喷射脱硝：**包括喷氨及尿素，喷入水蒸汽，喷入二次燃料。
- **3 烟气脱硝：**
 - (1)干法脱硝。(烟气催化脱硝，电子束照射烟气脱硝)
 - (2).湿法脱硝。

• 3. 低NO燃烧技术

- 凡通过改变燃烧条件来控制燃烧关键参数，以抑制生成或破坏已生成的达到减少排放的技术称为低燃烧技术。
- **3.1 低过量空气燃烧：**使燃烧过程在尽可能接近理论空气量的条件下进行。但如果氧含量（浓度） $<3\%$ 时，会使CO浓度剧增，使热效率降低。此外，低氧浓度会使炉膛内的某些地区成为还原性气氛，从而降低灰熔点引起炉壁结渣与腐蚀。

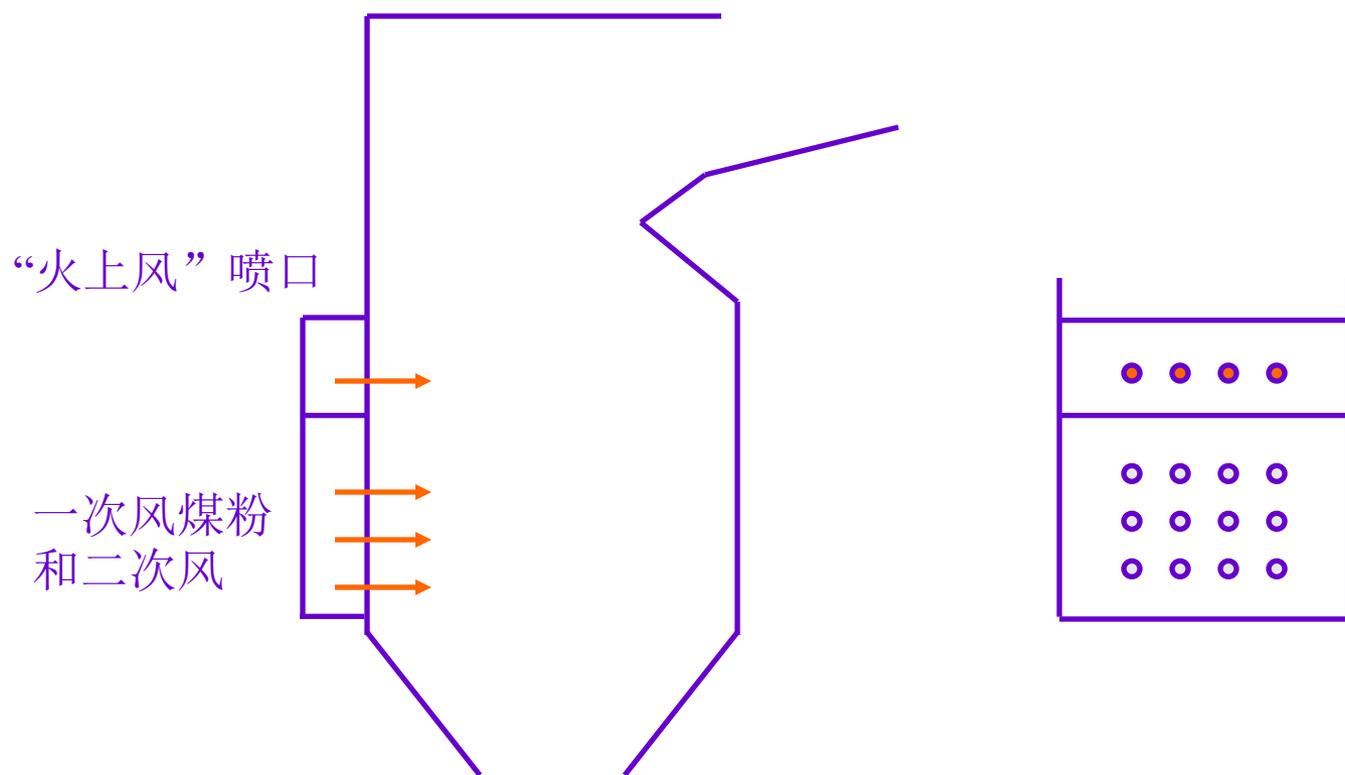
煤粉燃烧时一次风比例和烟气中飞灰含碳量与NO_x含量的关系



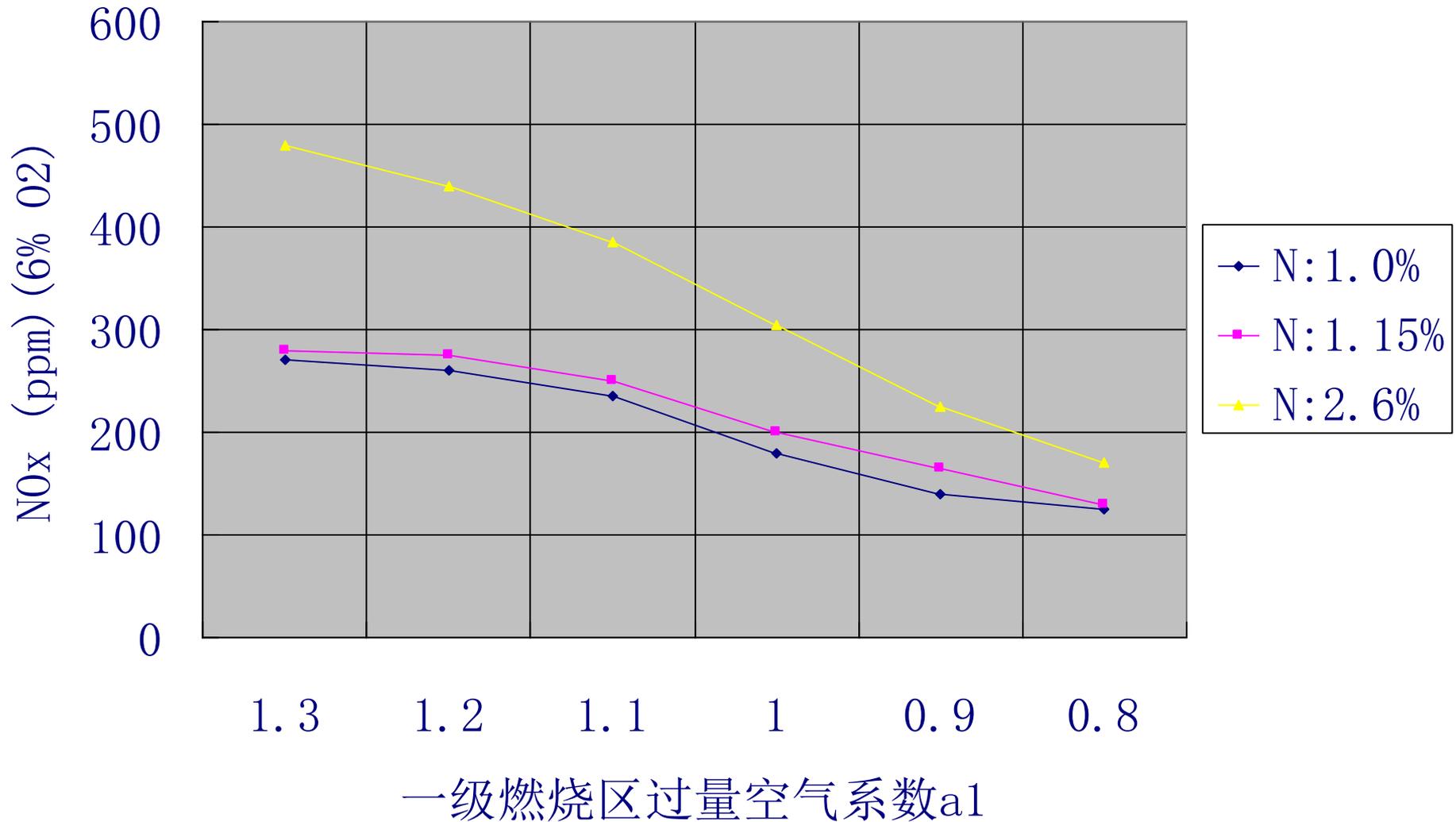
• 3.2 空气分级燃烧:

- 将燃料的燃烧过程分阶段完成。第一阶段减少供气量到70%--75%; 第二阶段将完全燃烧所需的其余空气通过布置在主燃烧器上方的专门空气喷口OFA (Over Fire Air) "火上风"喷入炉膛。为了保证既能减少排放, 又能保证锅炉燃烧的经济、可靠性, 必须正确组织空气分级燃烧过程。

煤粉炉燃烧器前墙布置时“火上风”(OFA) 喷口在炉膛上布置的示意图



一级燃烧区内过量空气系数、燃料中氮含量与NO_x生成量的关系



- 3.3 燃料分级燃烧：已生成的NO在遇到烃根和未完全燃烧产物和时，会发生NO的还原反应。总反应式为：
- 利用这一原理，将80%--85%燃料送入一级燃烧区，在 >1 条件下燃烧生成，送入一级区的燃料称为一级燃料；其余15%--20%则在主燃烧器上部送入二级燃烧区，在 <1 条件下形成还原性气氛，使还原。二级燃烧区又称再燃区。
- 3.4 烟气再循环法

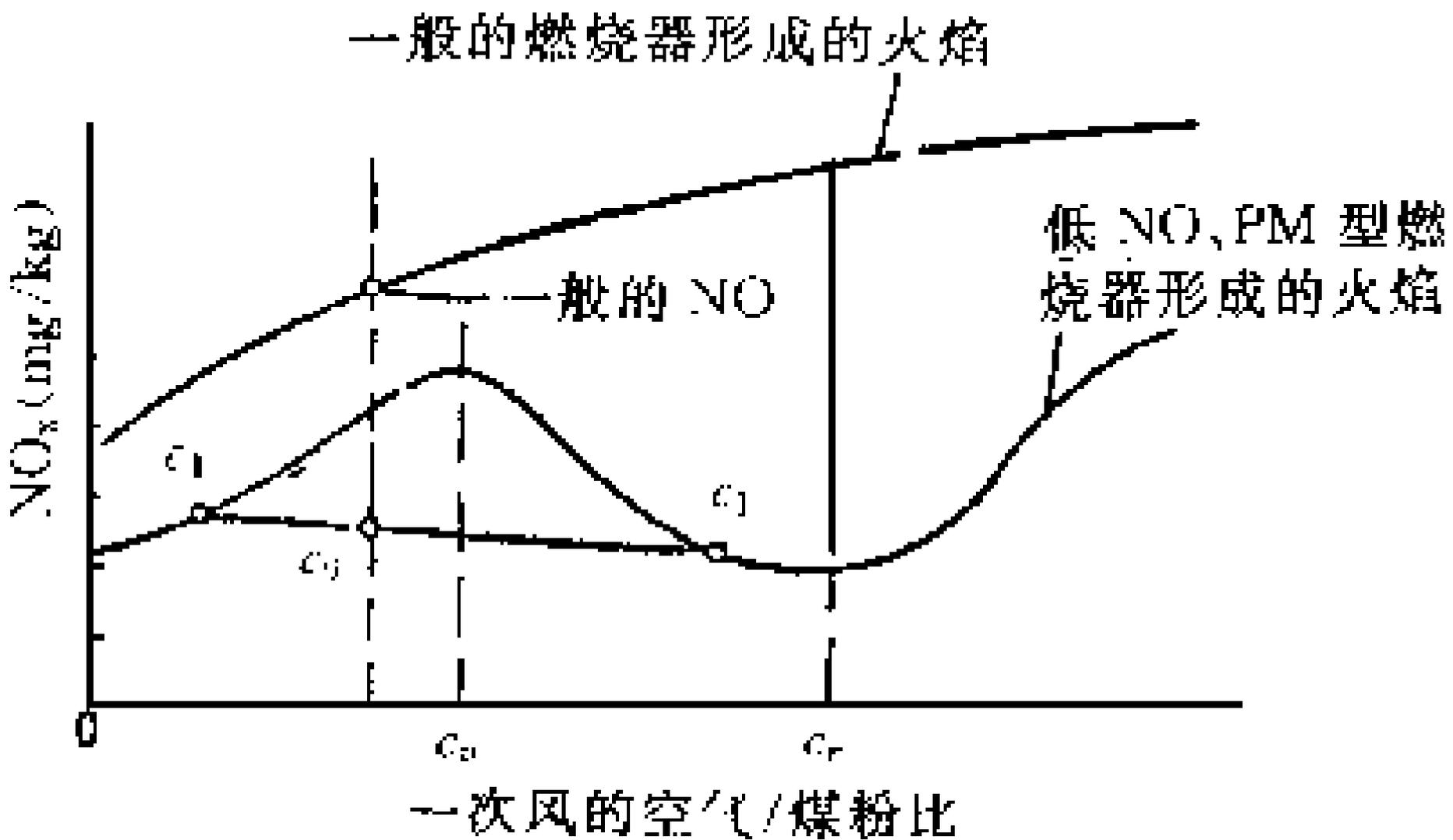


图 5 浓度型燃烧器的 NO_x 生成特性曲线

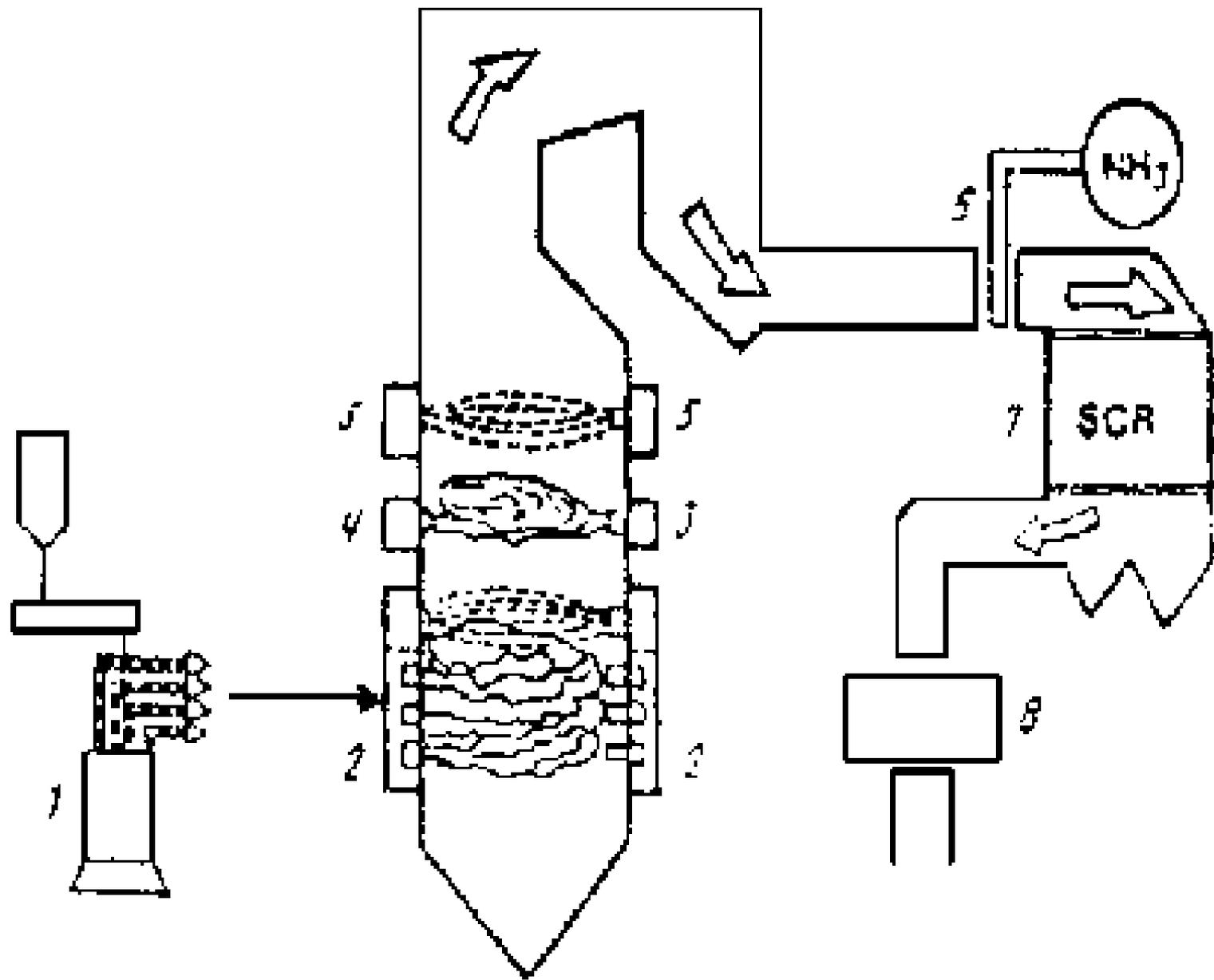


图 1 日本三菱低 NO_x 燃烧系统简图

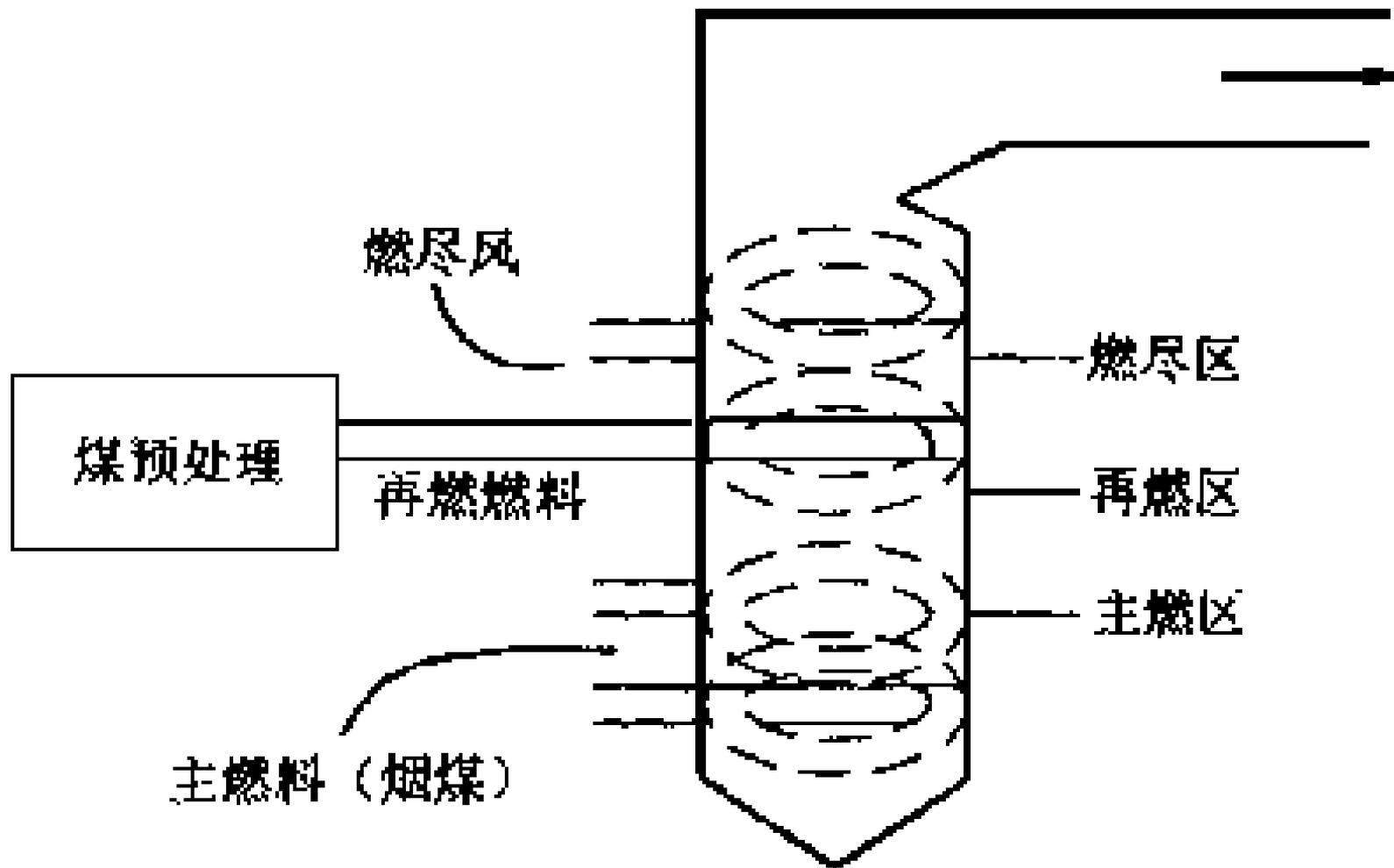
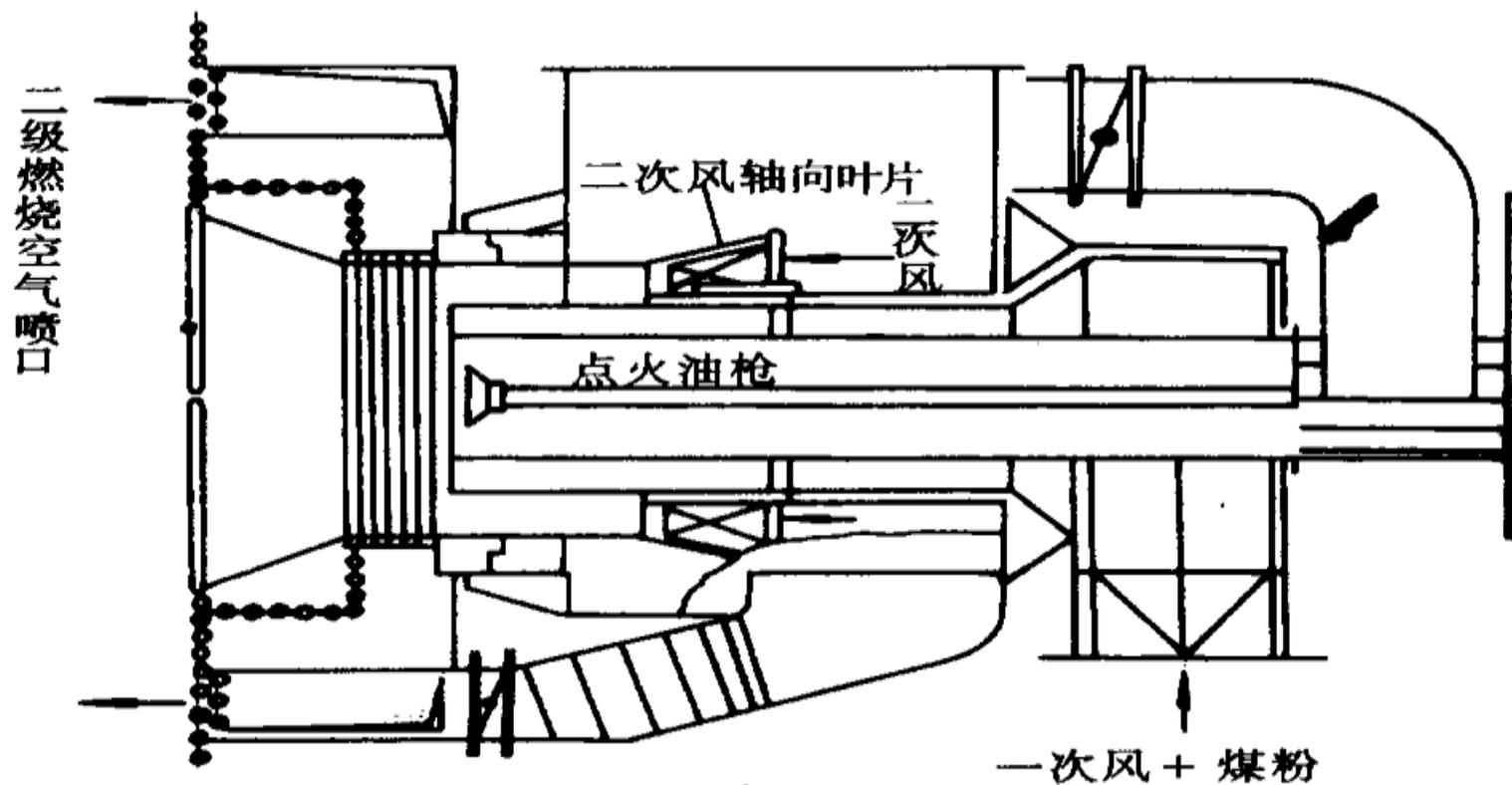
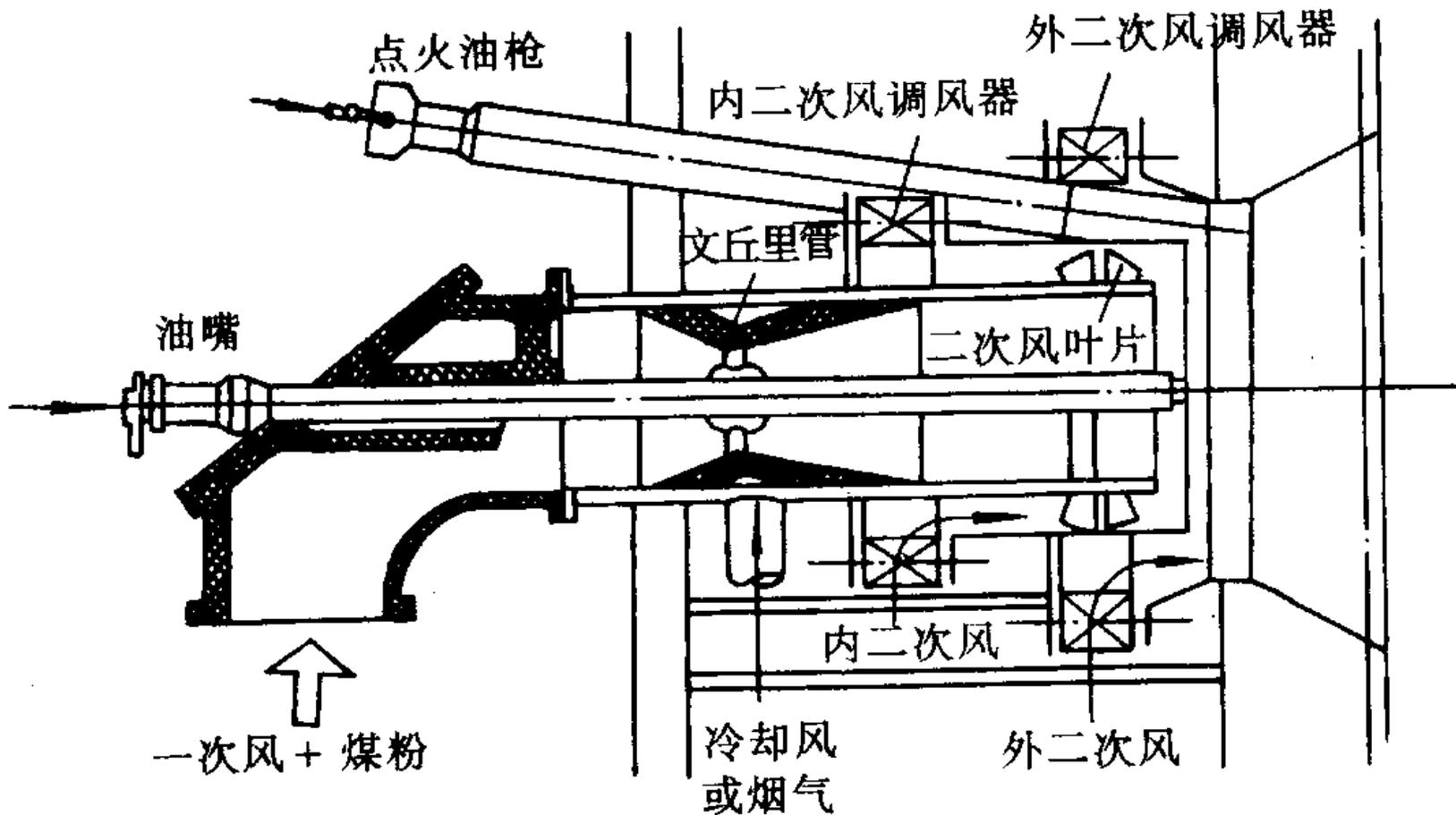


图1 再燃烧示意简图

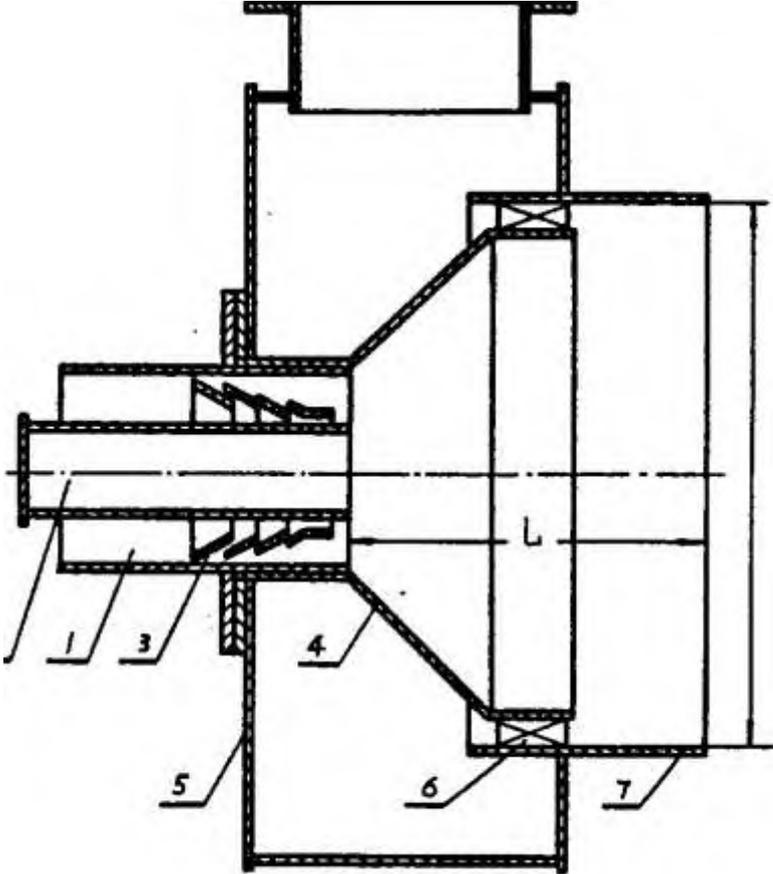
德国斯坦谬勒（Steinmuller）公司SM型低NO_x燃烧器



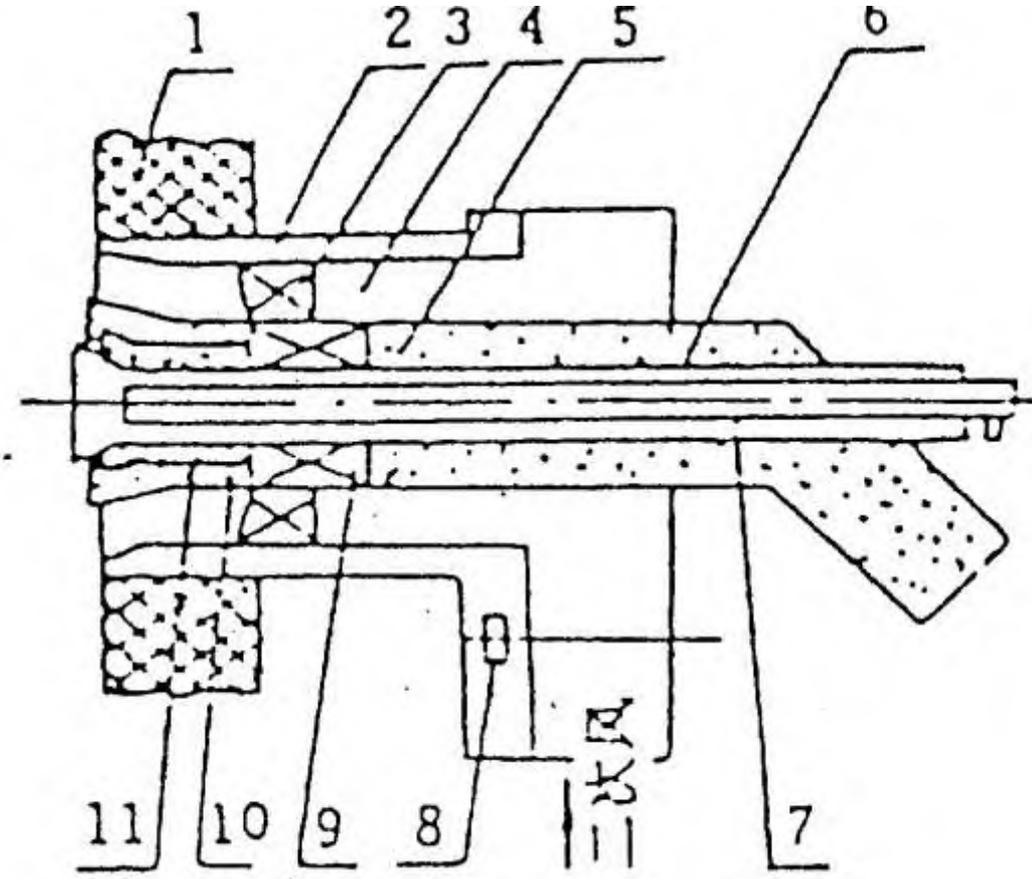
美国巴威公司低NO_x燃烧器



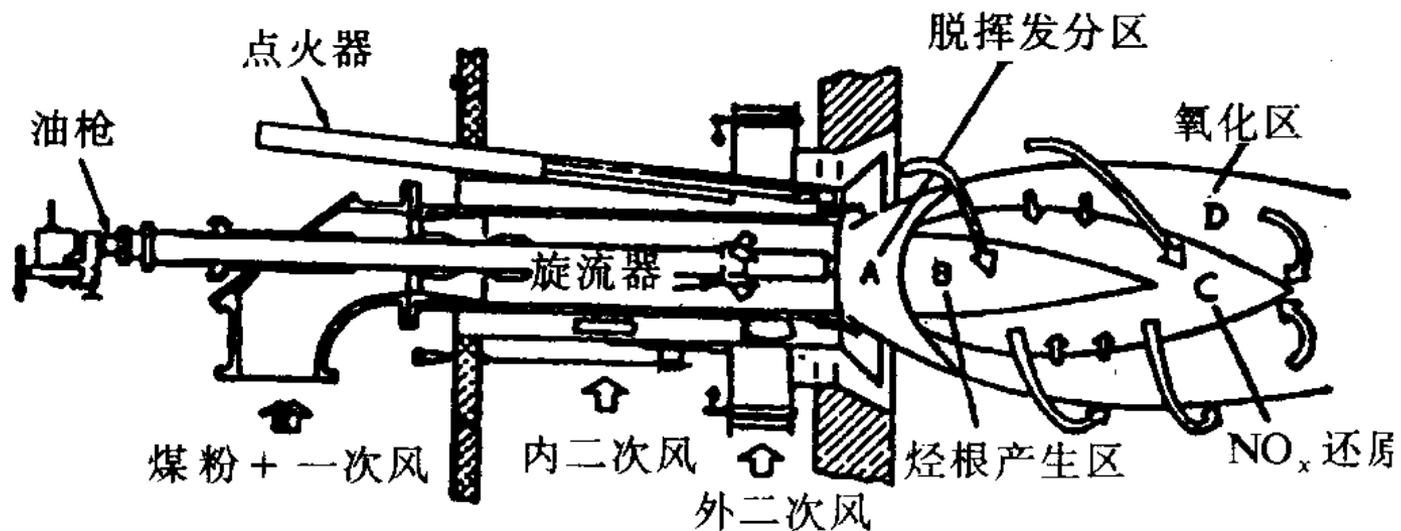
清华径向浓淡低NO_x燃烧器



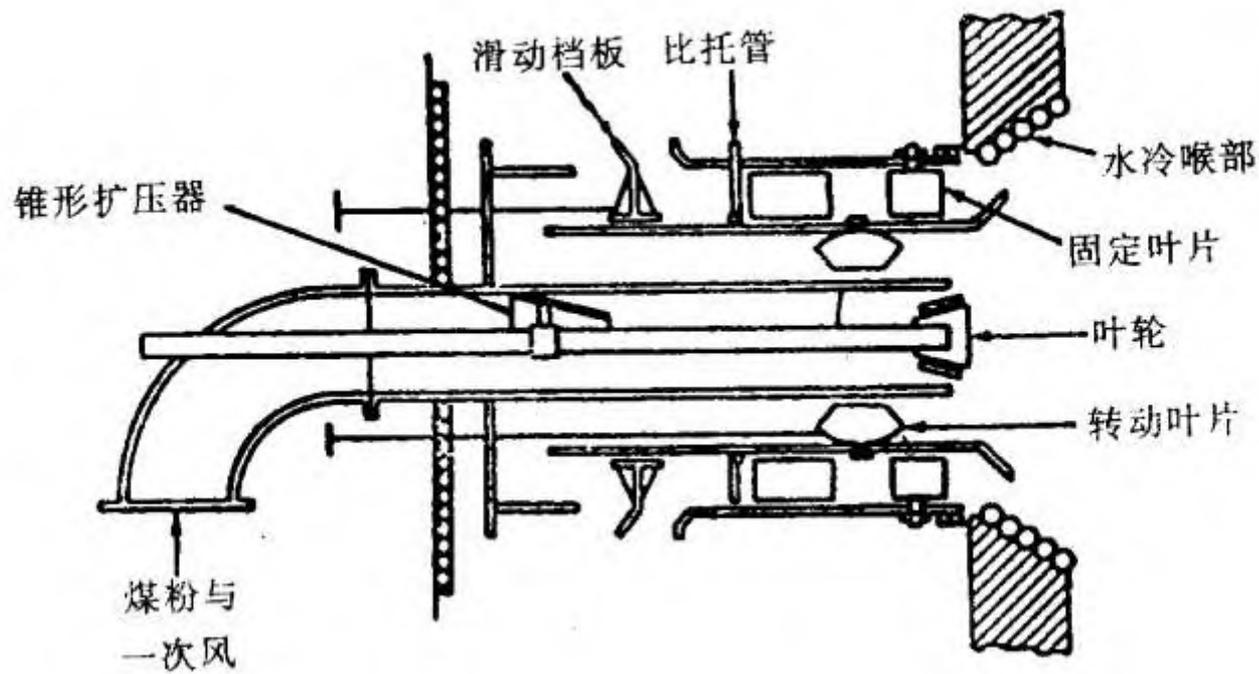
哈工大径向浓淡低NO_x燃烧器



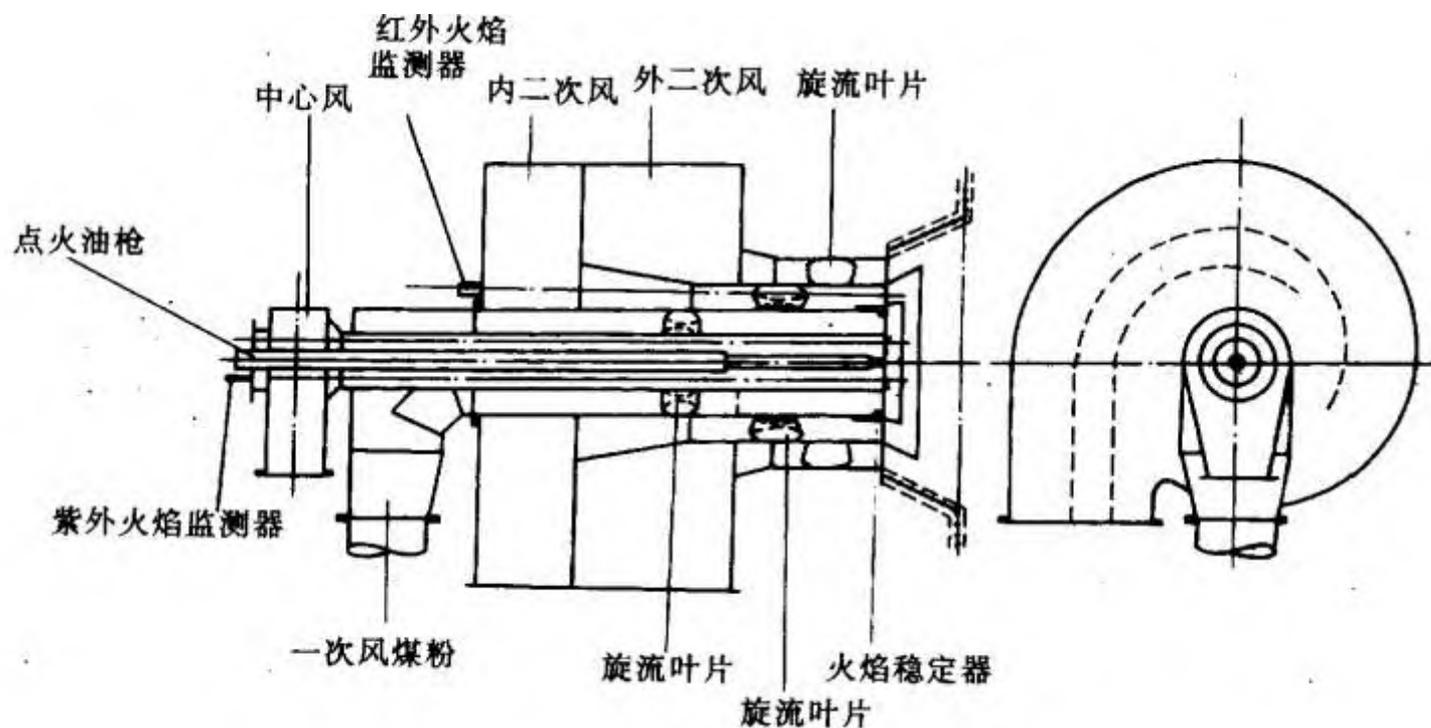
巴布科克-日立公司HT-NR型低NO_x燃烧器



巴布科克-威尔科克斯公司XCL型低NO_x燃烧器



德国巴威公司DS型低NO_x燃烧器



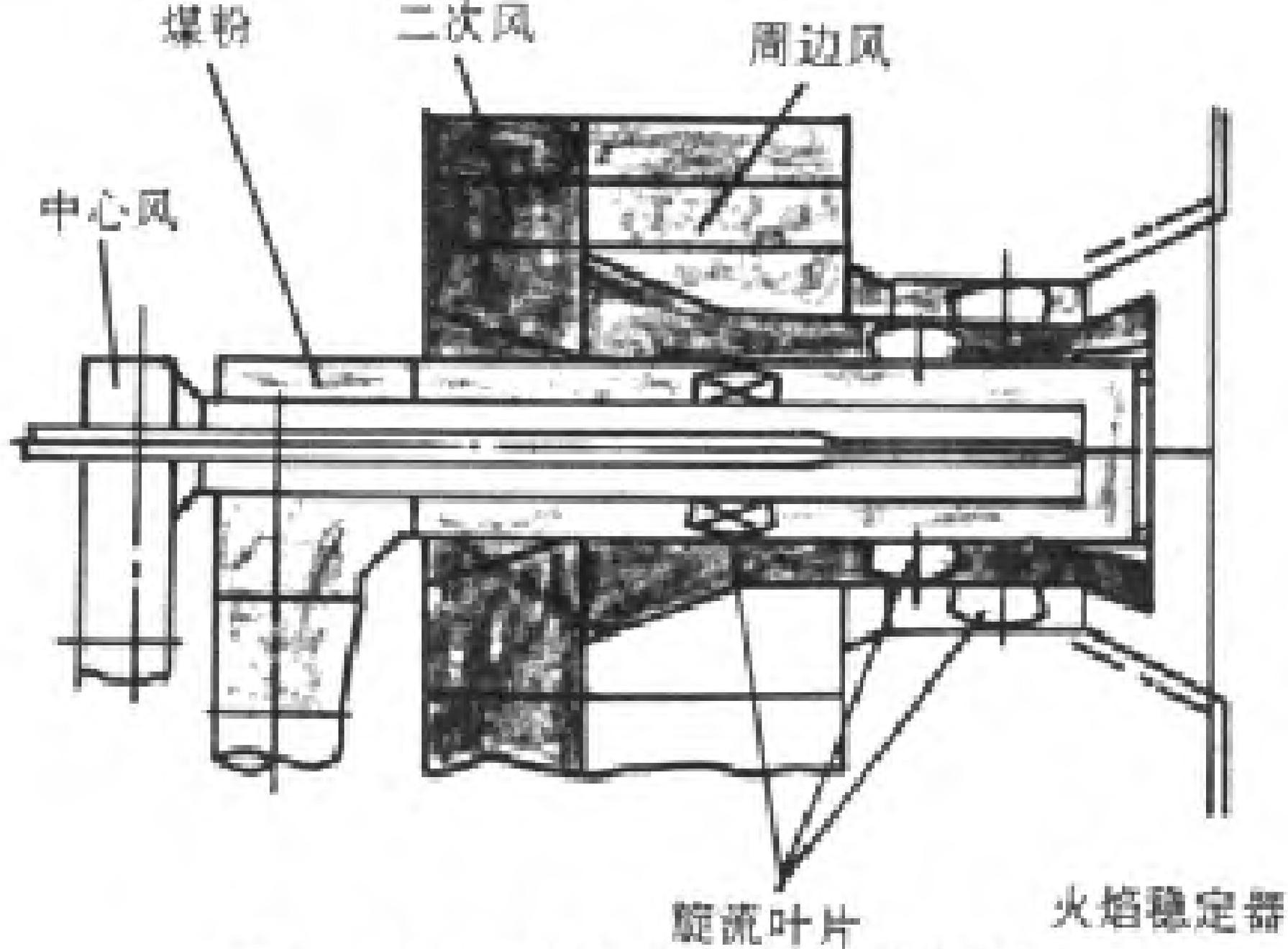
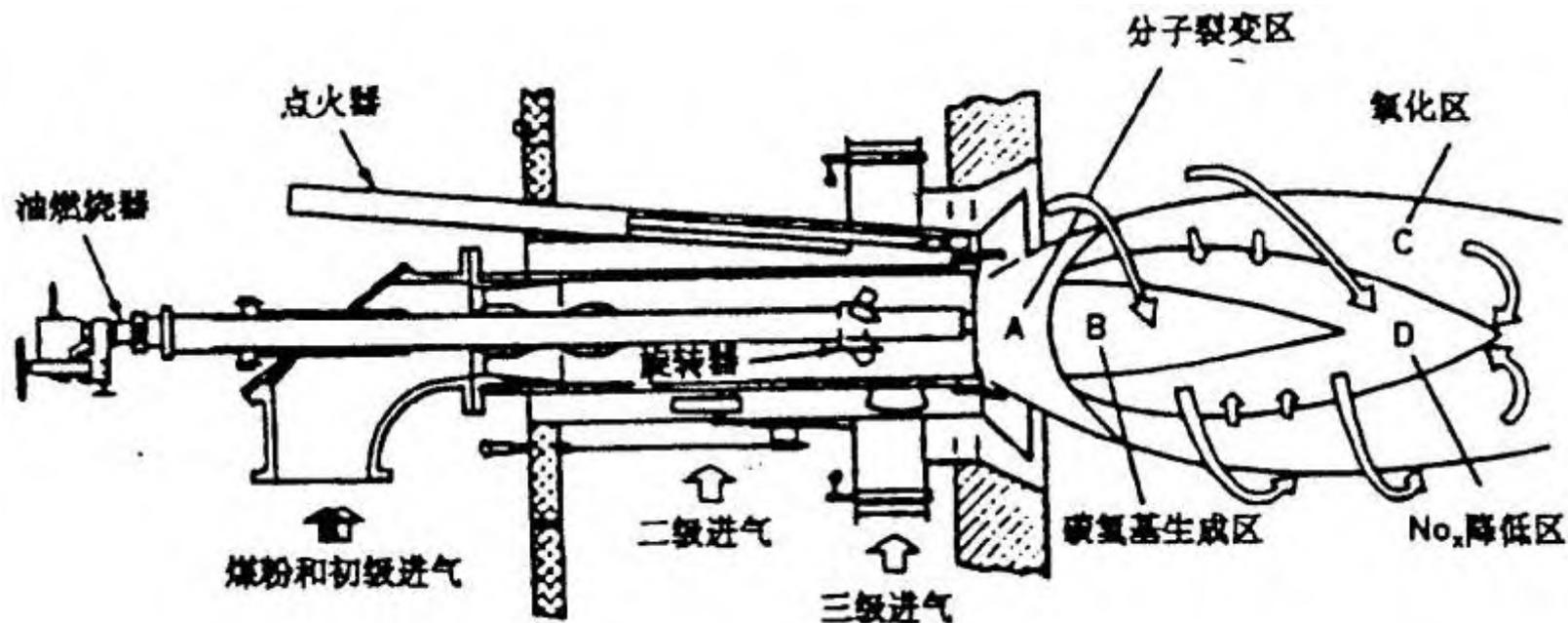
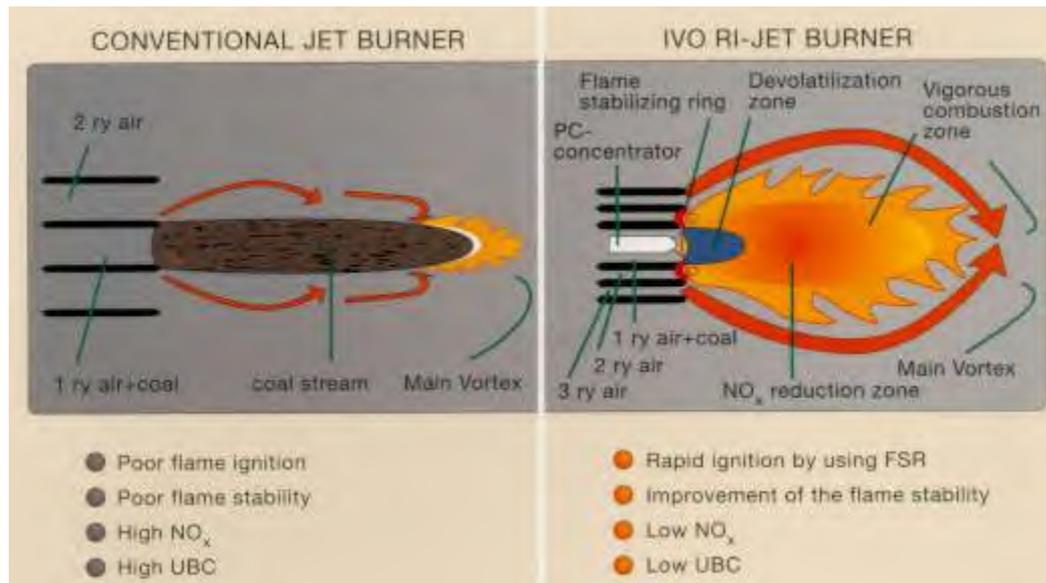


图 1 DS 型分級旋流燃烧器筒图

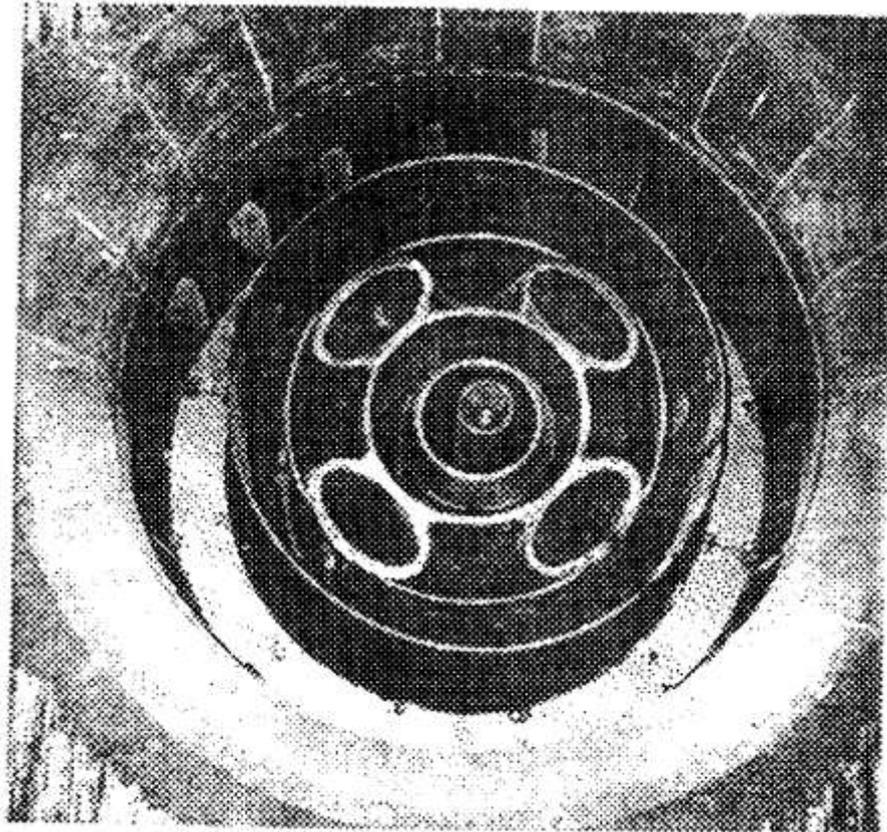
荷兰斯托克公司HT—NR型低NO_x燃烧器



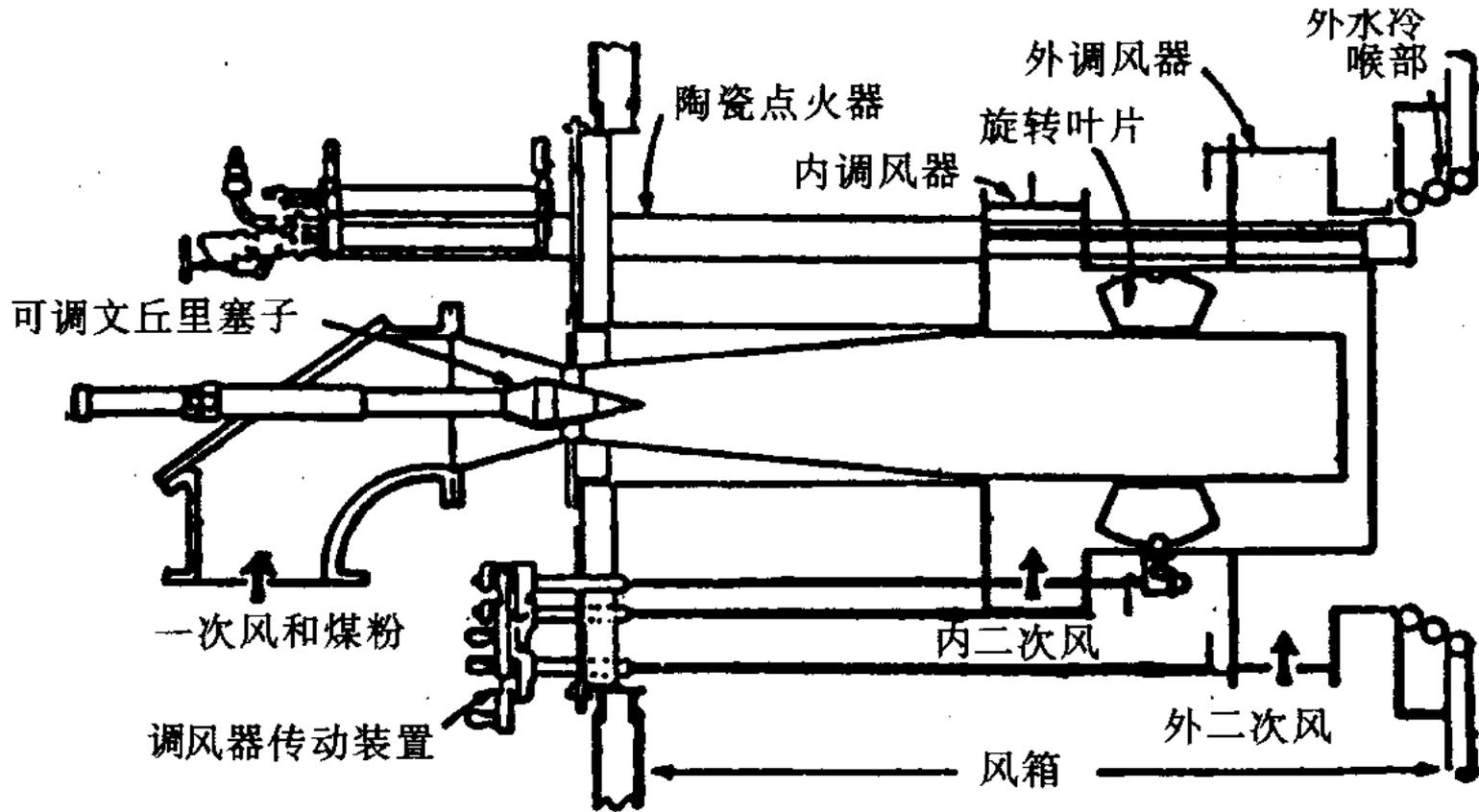
芬兰Fortum公司RI-JET型低NO_x燃烧器



美国Foster Wheeler公司CF/SF低NO_x燃烧器



美国Riley Stoker公司CCV型低NOx燃烧器



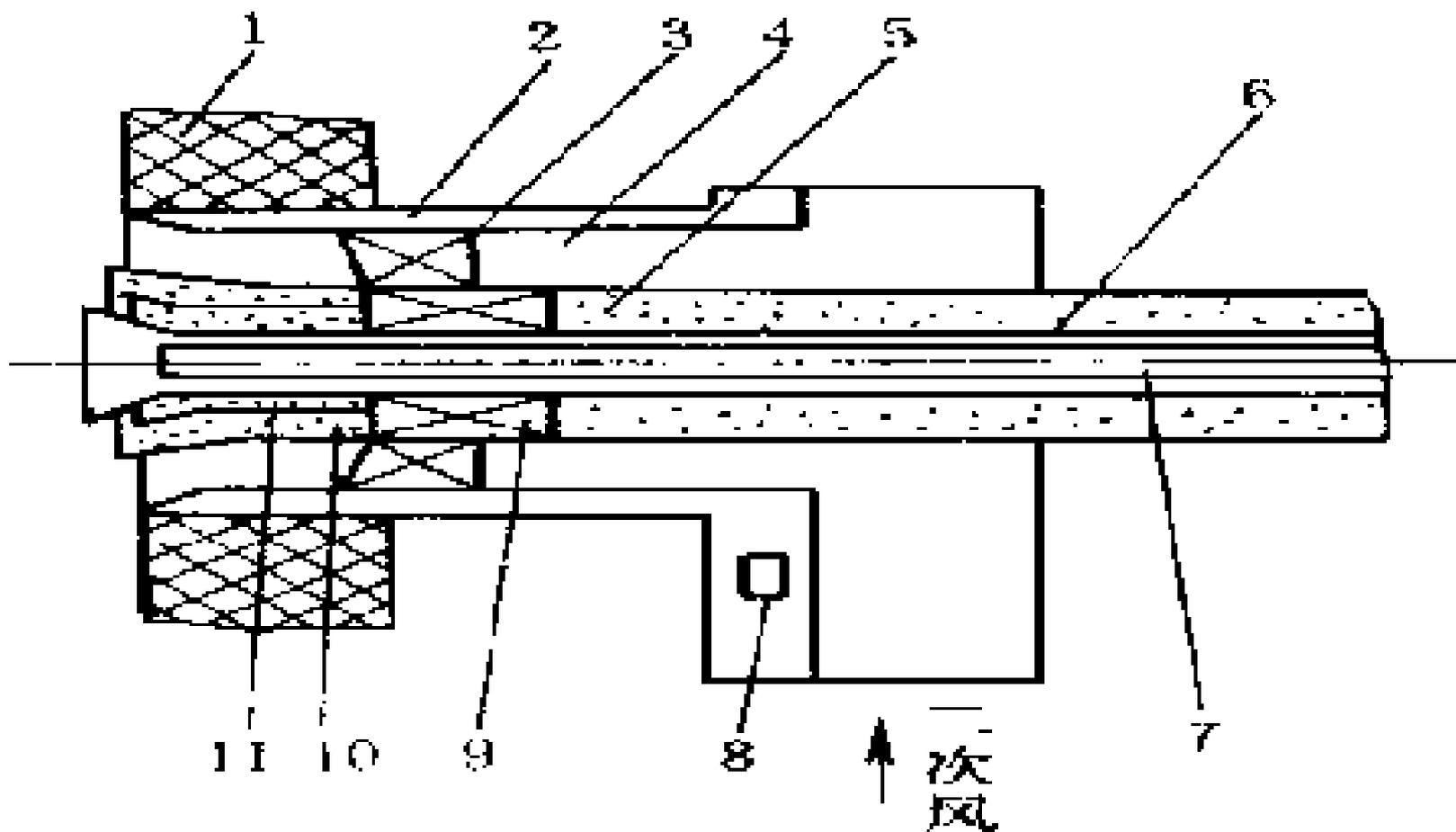


图 1 径向浓淡旋流煤粉燃烧器示意图

- 1—炉墙; 2—直流二次风通道; 3—旋流器; 4—旋流二次风通道;
 5—一次风通道; 6—中心管; 7—点火装置; 8—直流二次风挡板;
 9—煤粉浓缩器; 10—淡一次风通道; 11—浓一次风通道

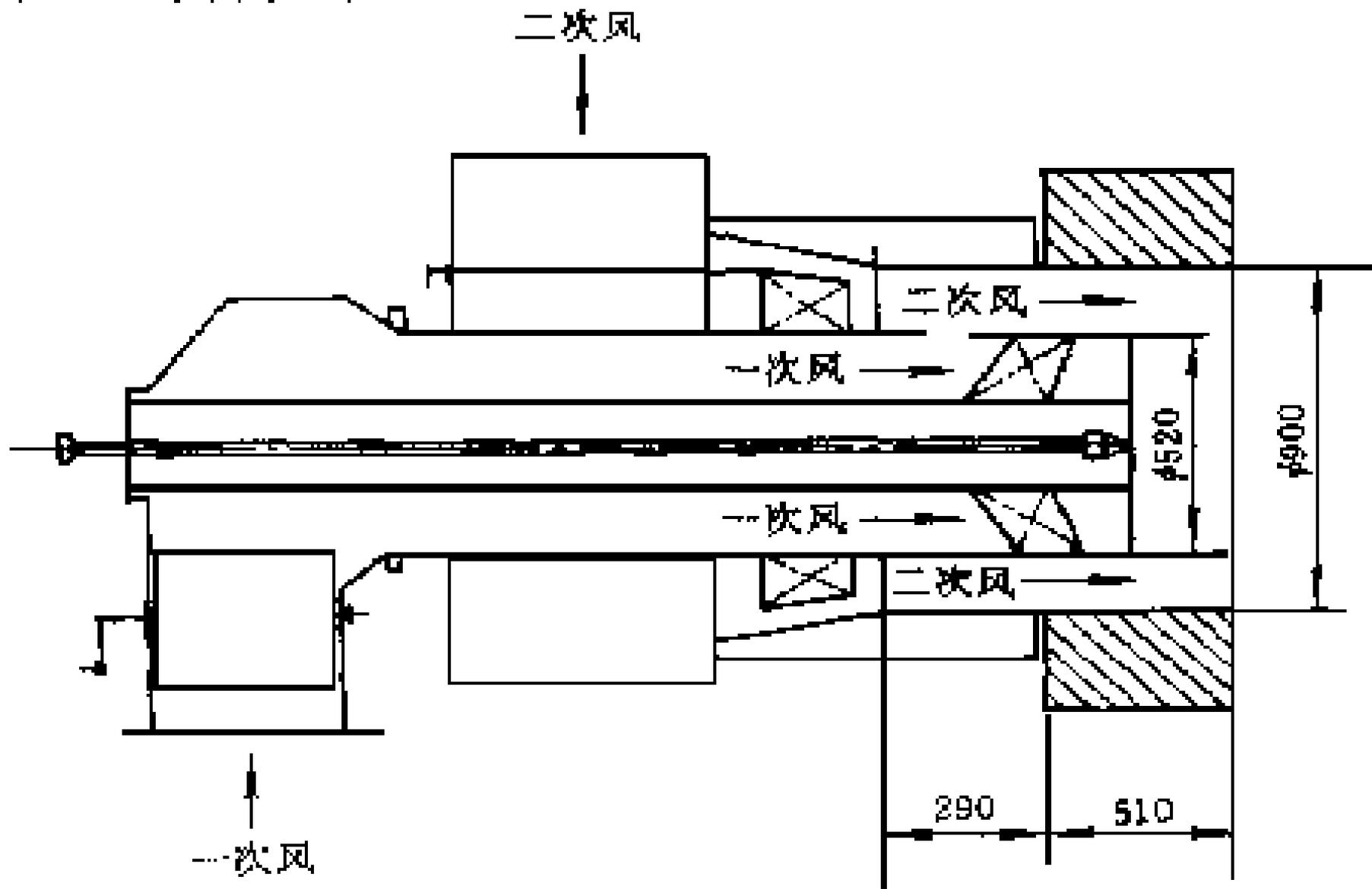
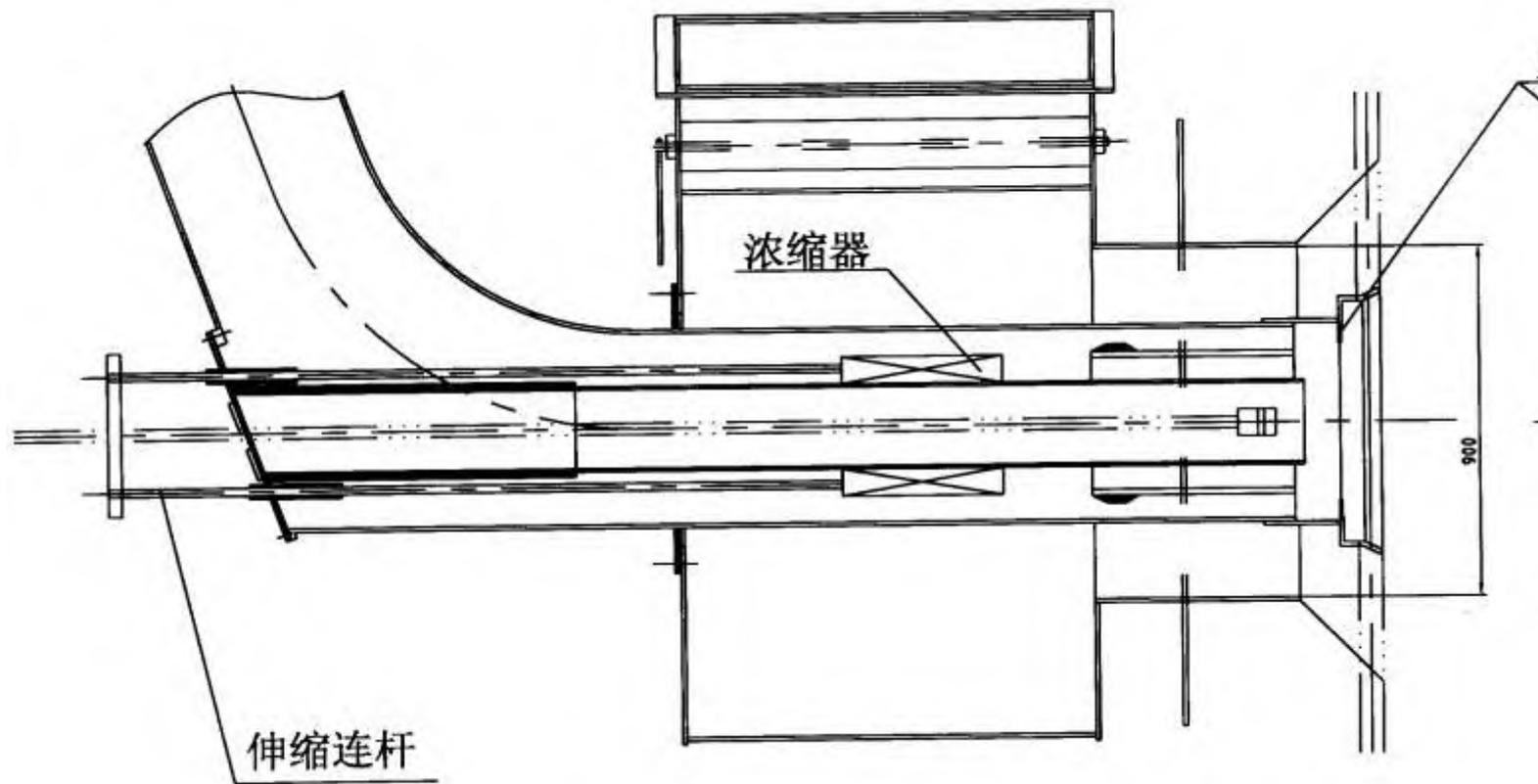
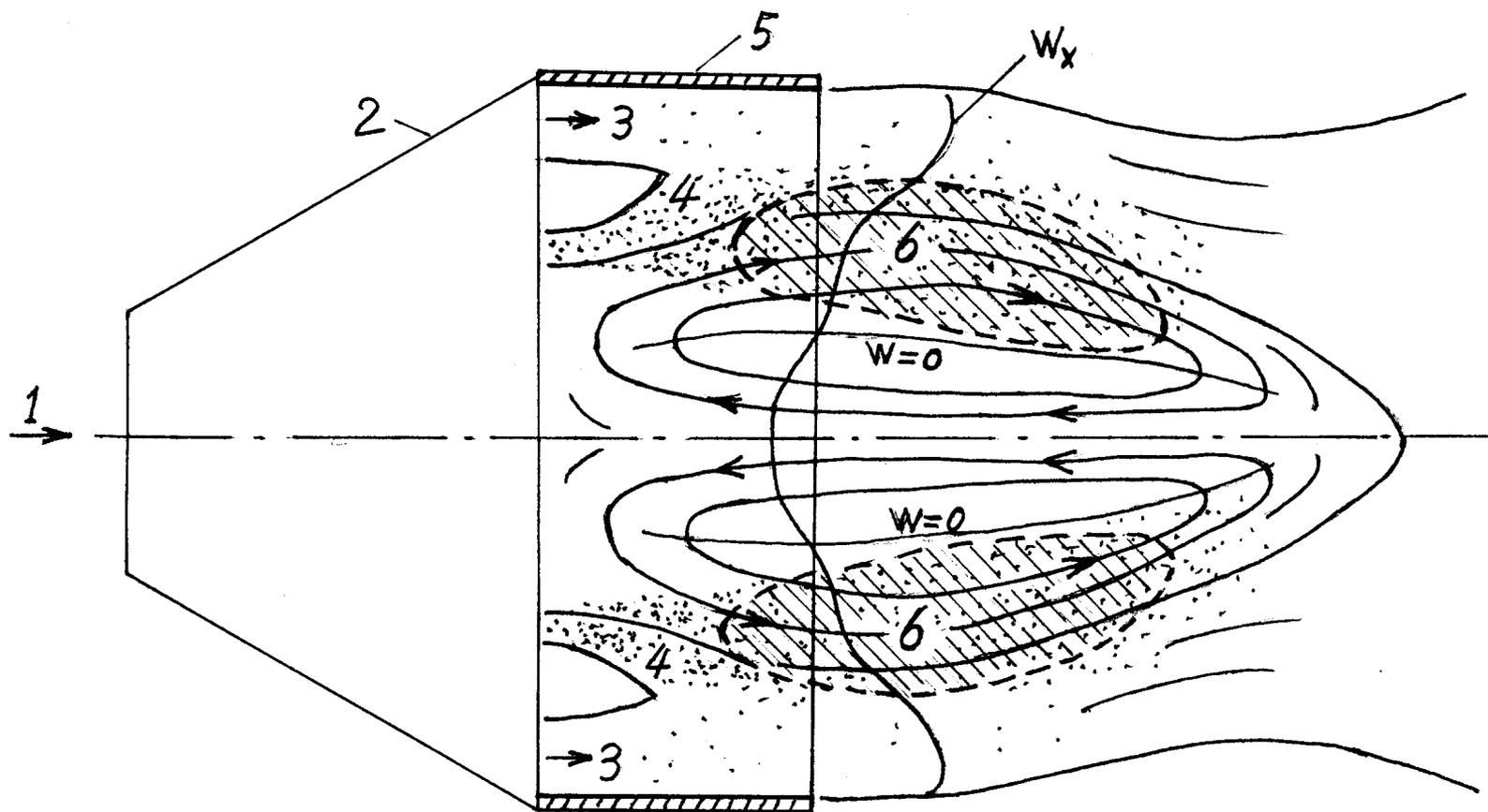


图1 一、二次风复合旋流燃烧器

清华大学的方案





多级浓缩直流煤粉燃烧器原理图

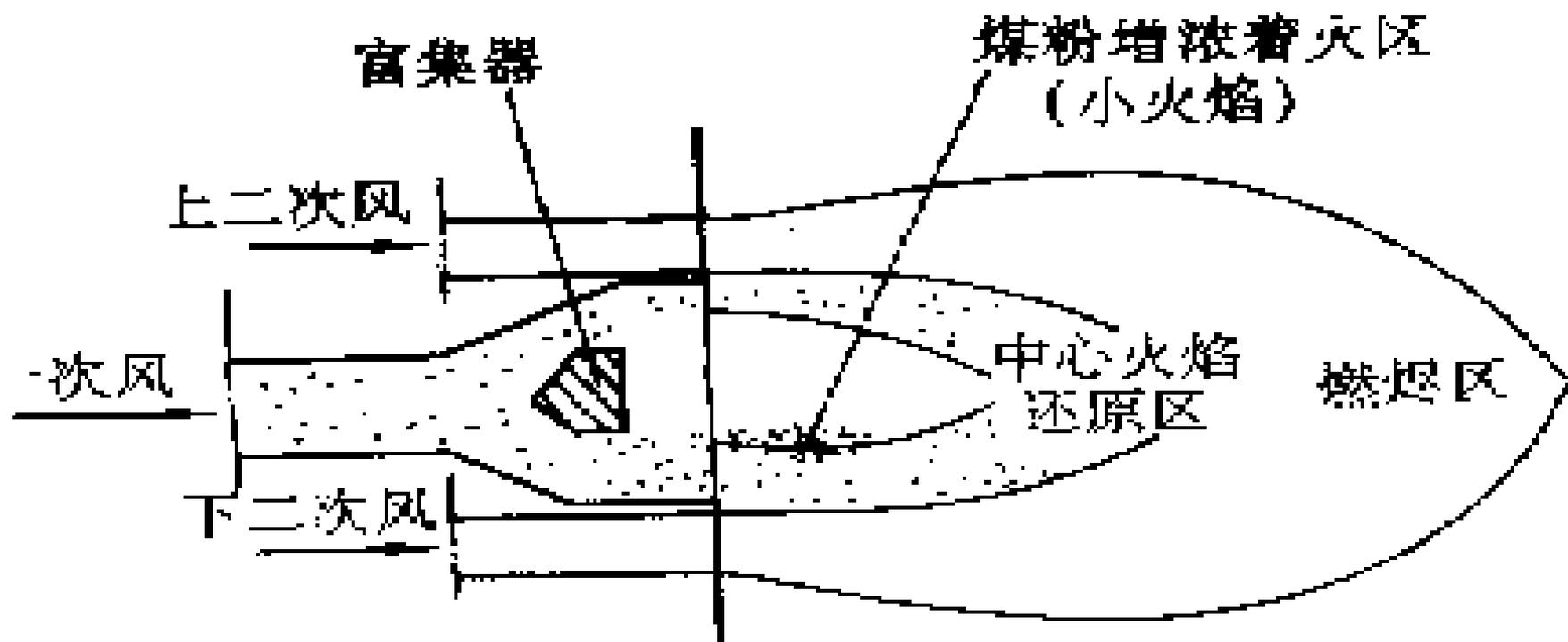


图 1 富集型煤粉直流燃烧器原理示意图

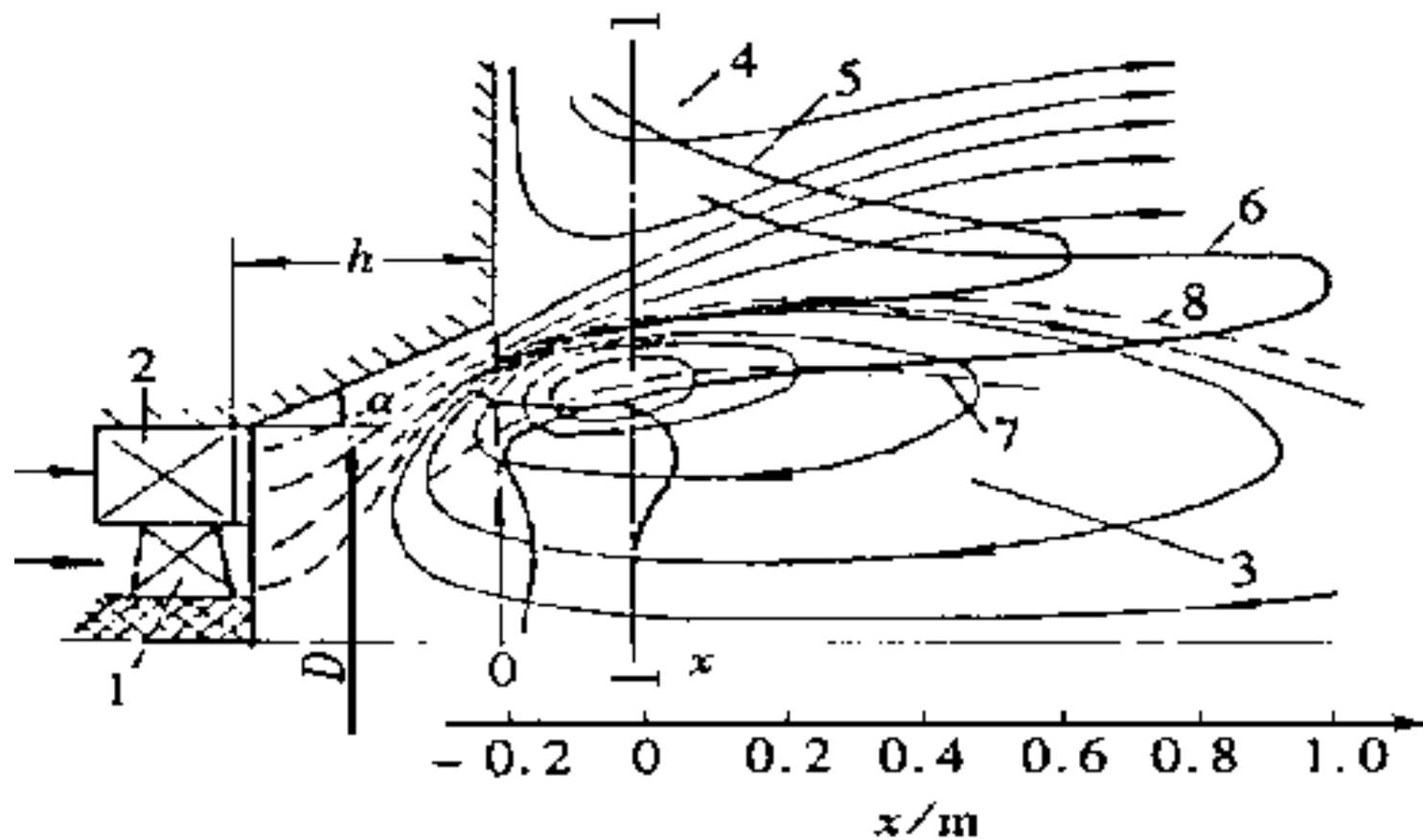


图1 二重复合旋转射流流动示意图

1—一次风旋流叶片; 2—二次风旋流叶片; 3—回流区; 4—卷吸外界气体; 5—轴向速度分布; 6—切向速度分布; 7—回流区边界; 8—高温、高浓度边界

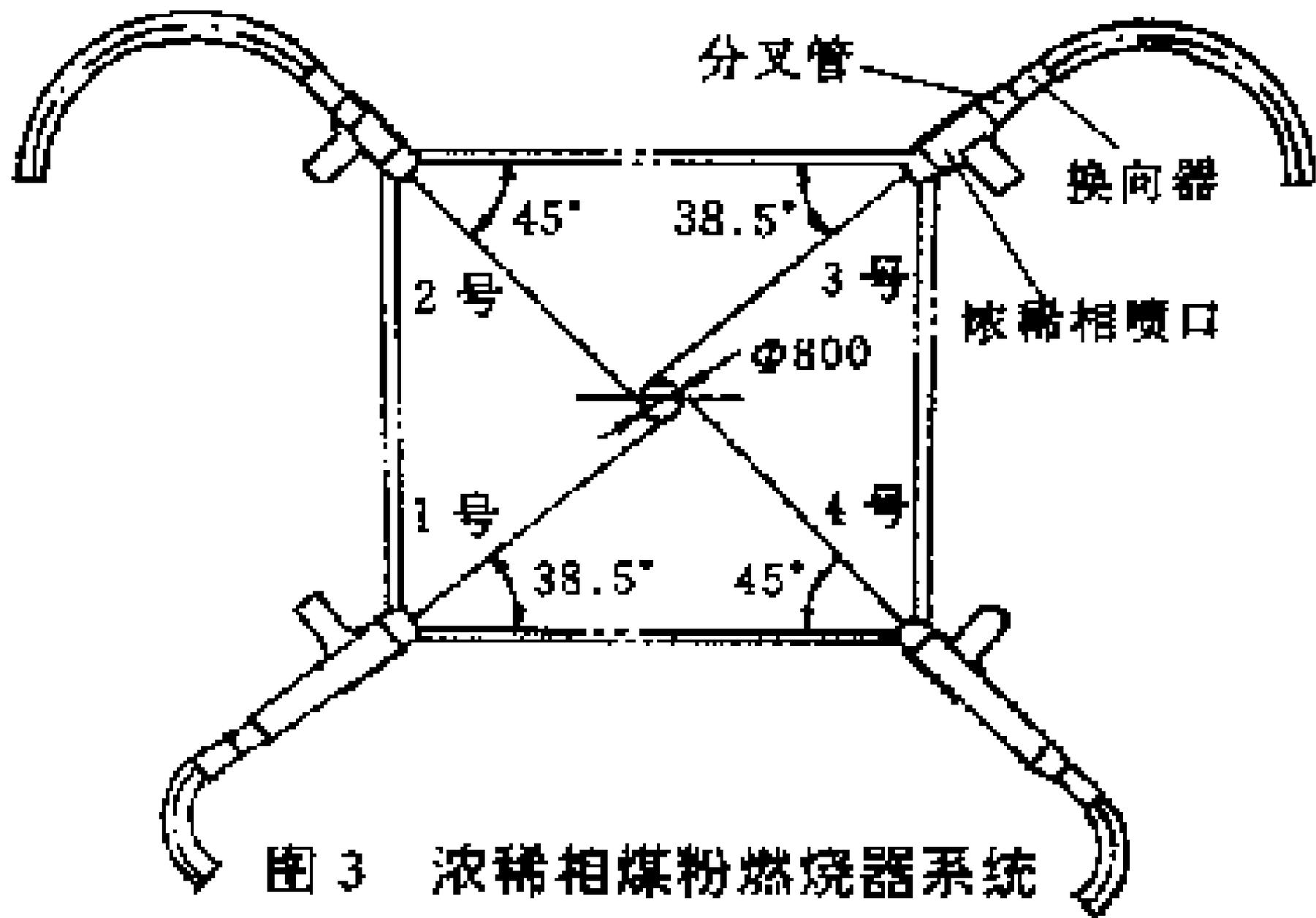


图 3 浓稀相煤粉燃烧器系统

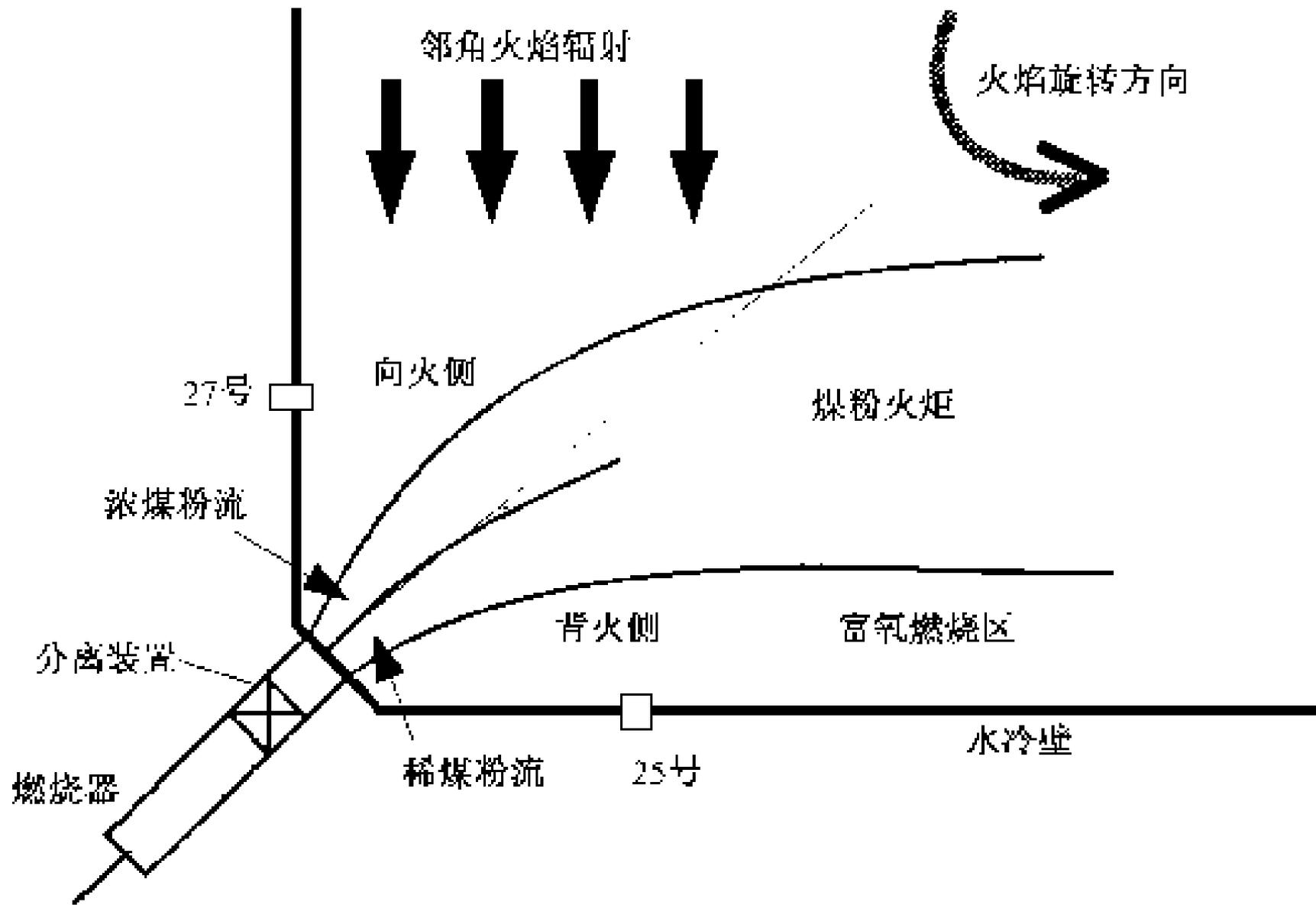


图 4 强化着火和稳定燃烧示意图

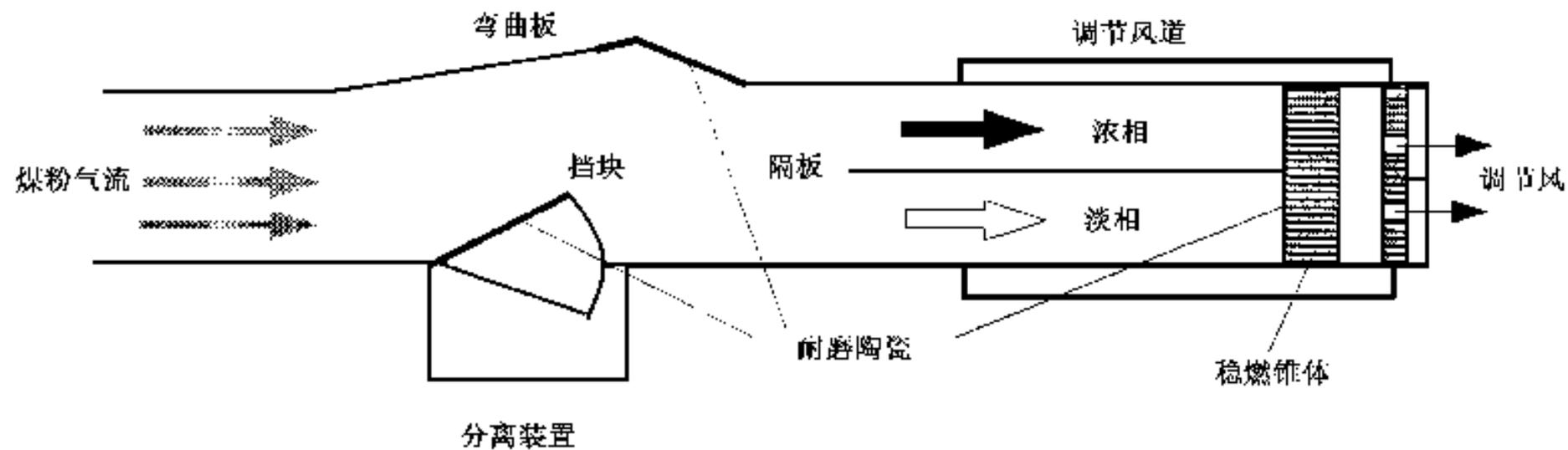


图3 双稳可调煤粉浓淡燃烧技术

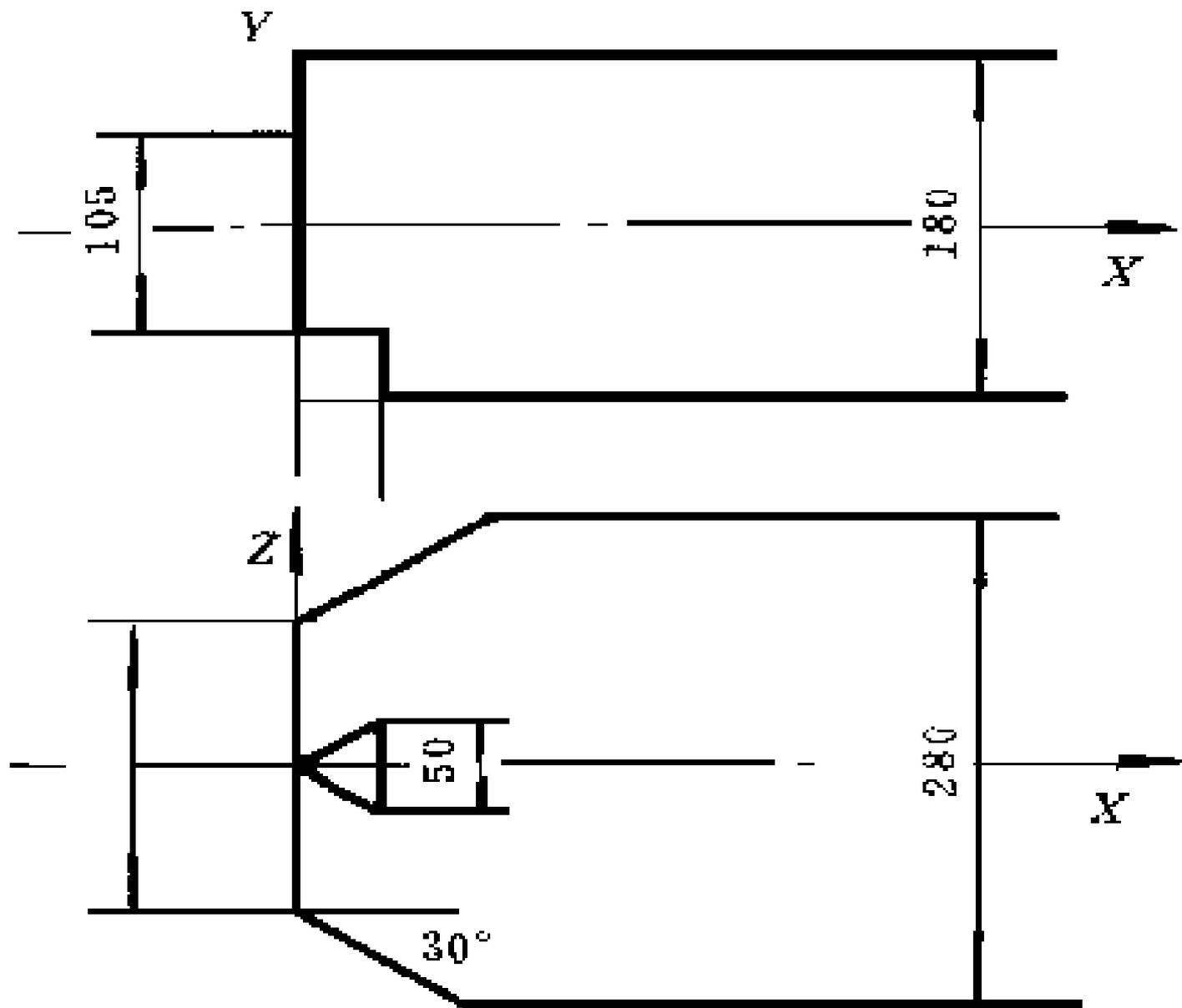
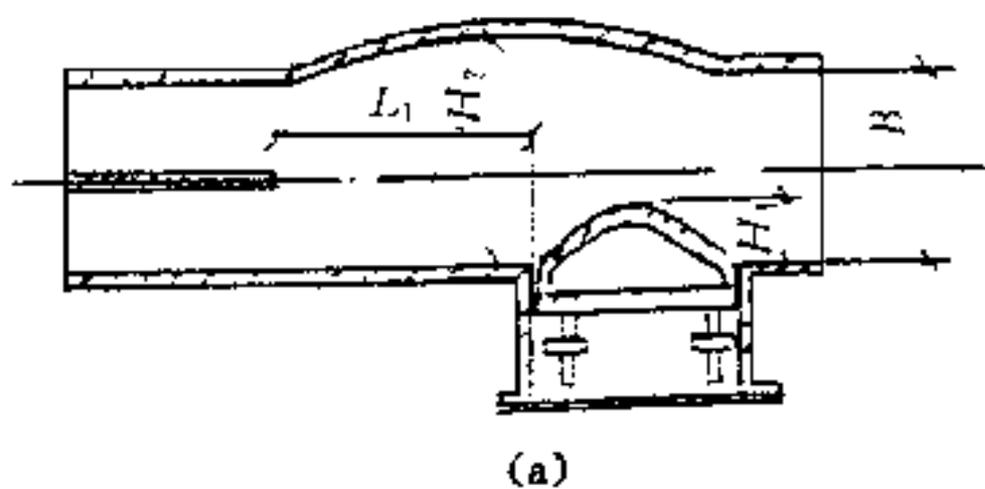


图 3 稳燃腔燃烧器示意图

表 2 燃烧器型式对 NO_x 排放量的影响

燃烧器处过剩 空气系数	有分级送风	无分级送风
	0.85 ~ 1.1	1.1 ~ 1.3
燃烧器型式	NO _x 排放量(mg/m ³)	
普通旋流燃烧器	800 ~ 1 100	1 000 ~ 1 300
WS 型燃烧器	400 ~ 700	700 ~ 1 000
DS 型燃烧器	250 ~ 400	400 ~ 500



稳燃体

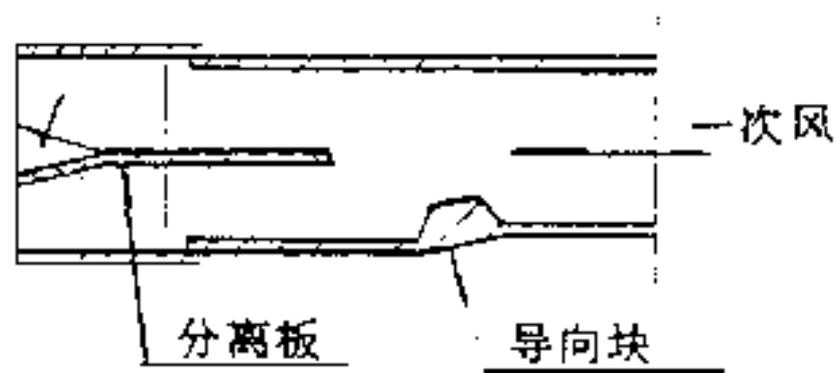
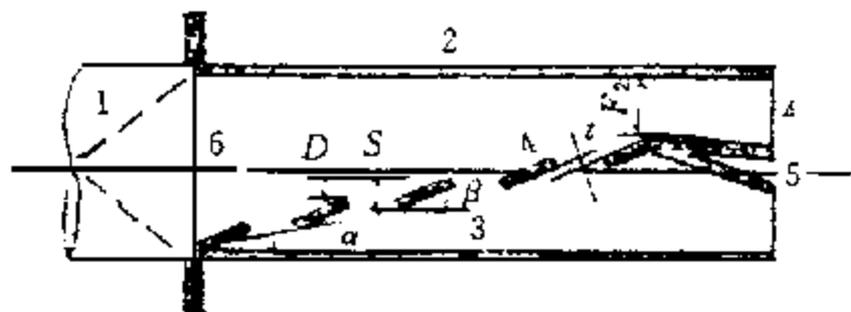
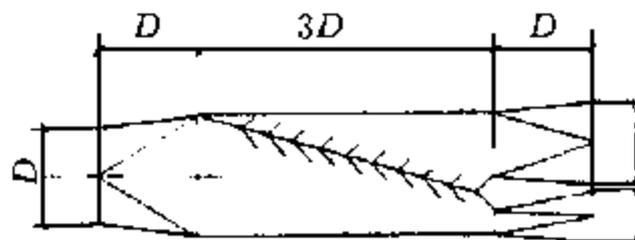


图 1 撞击式浓淡煤粉分离器示意图

- (a) 浙大研制的撞击式浓淡煤粉分离器结构示意图
- (b) 湖南中试所研制的带稳燃体的撞击式浓淡煤粉分离器



(a)



(b)

图 2 百叶窗浓淡煤粉分离器结构原理图

(a) 哈工大研制的百叶窗浓淡煤粉分离器结构示意图

(b) 西安热工研究院研制的百叶窗浓淡煤粉分离器示意图

1. 一次风管 2. 分离器外壳 3. 百叶窗 4. 浓缩栅 5. 分流隔板 6. 气流入口

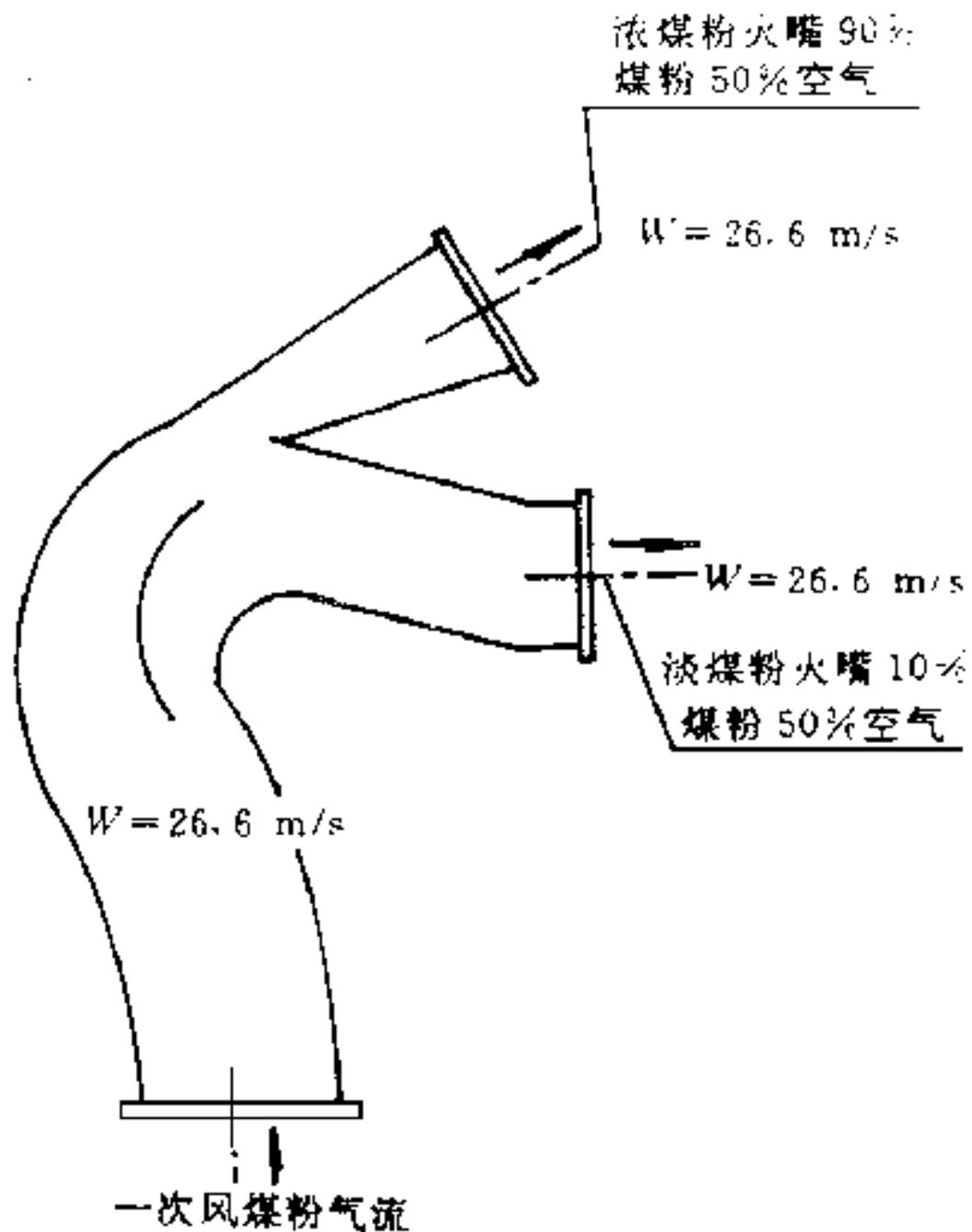


图 7 PM 型燃烧器的浓淡煤粉分离器

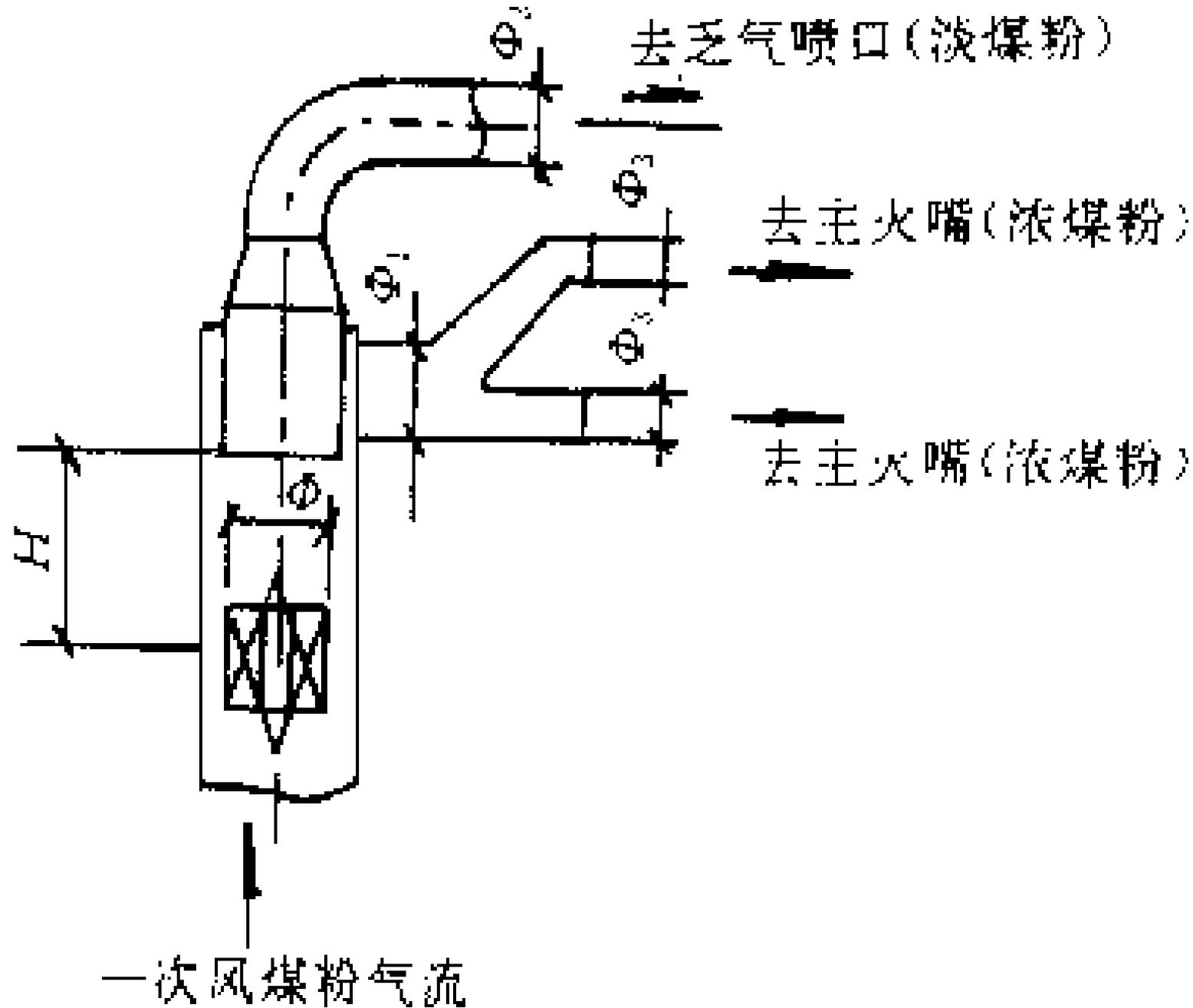


图 9 褐煤浓淡煤粉分离器示意图

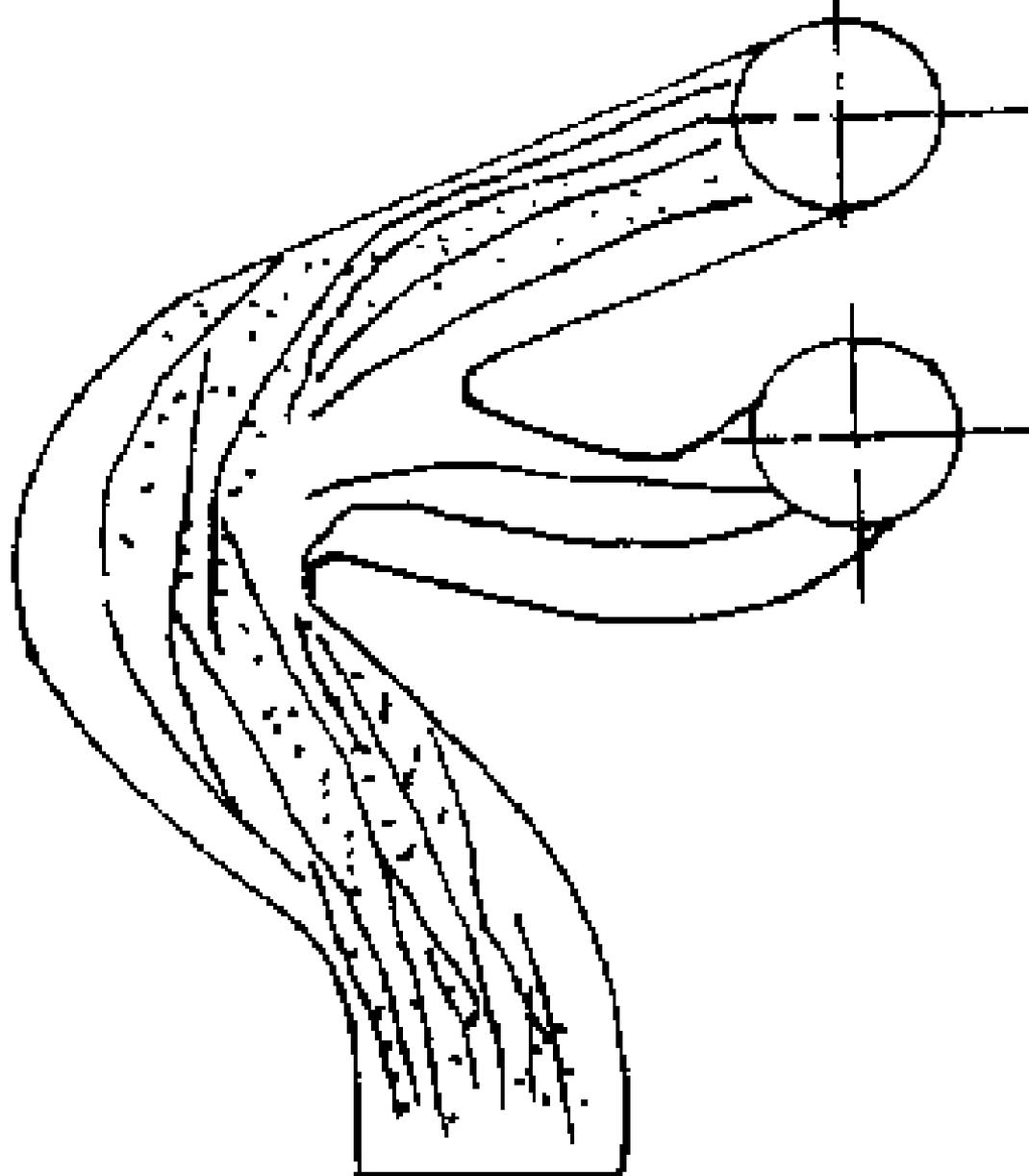


图 8 哈锅厂用于 300 MW 锅炉 PM 型燃烧器冷态模化试验的煤粉浓淡分流图形

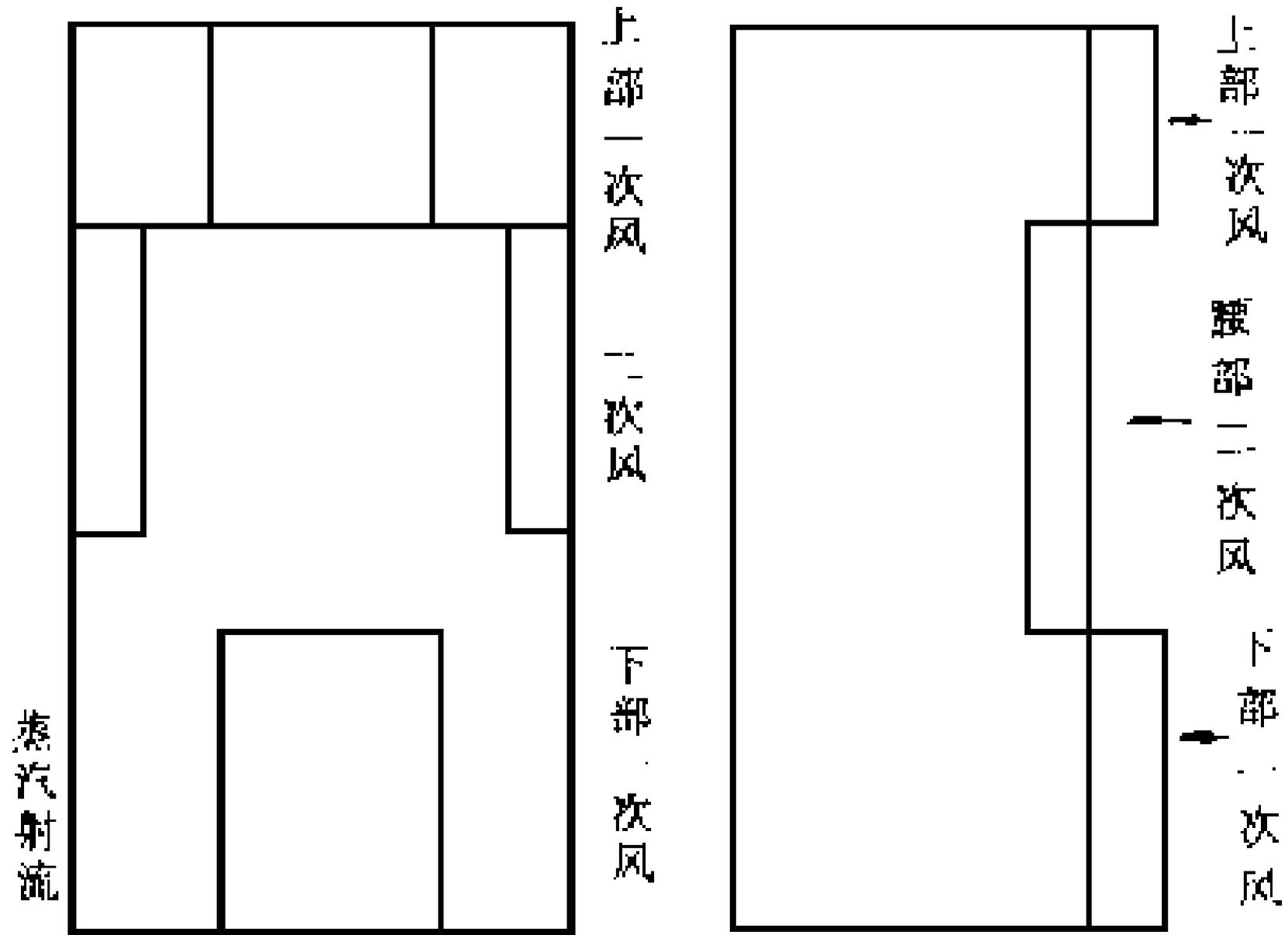


图1 双通道燃烧器

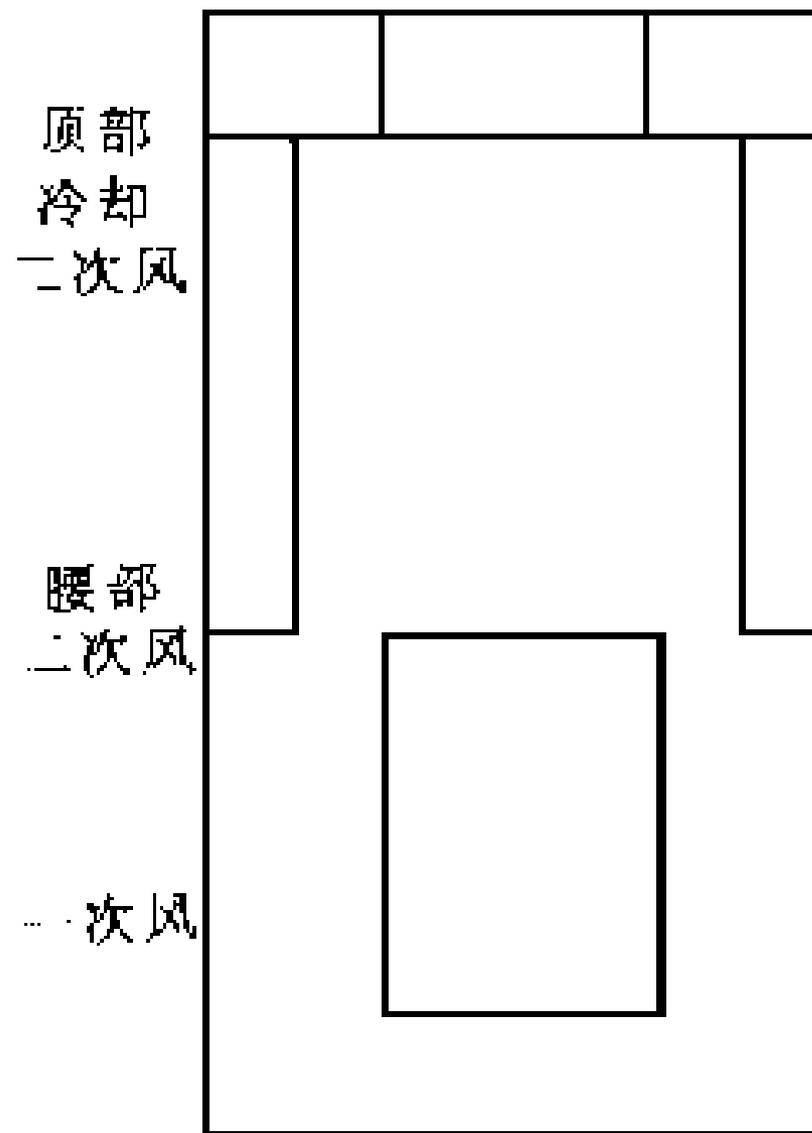


图2 单通道偏置燃烧器

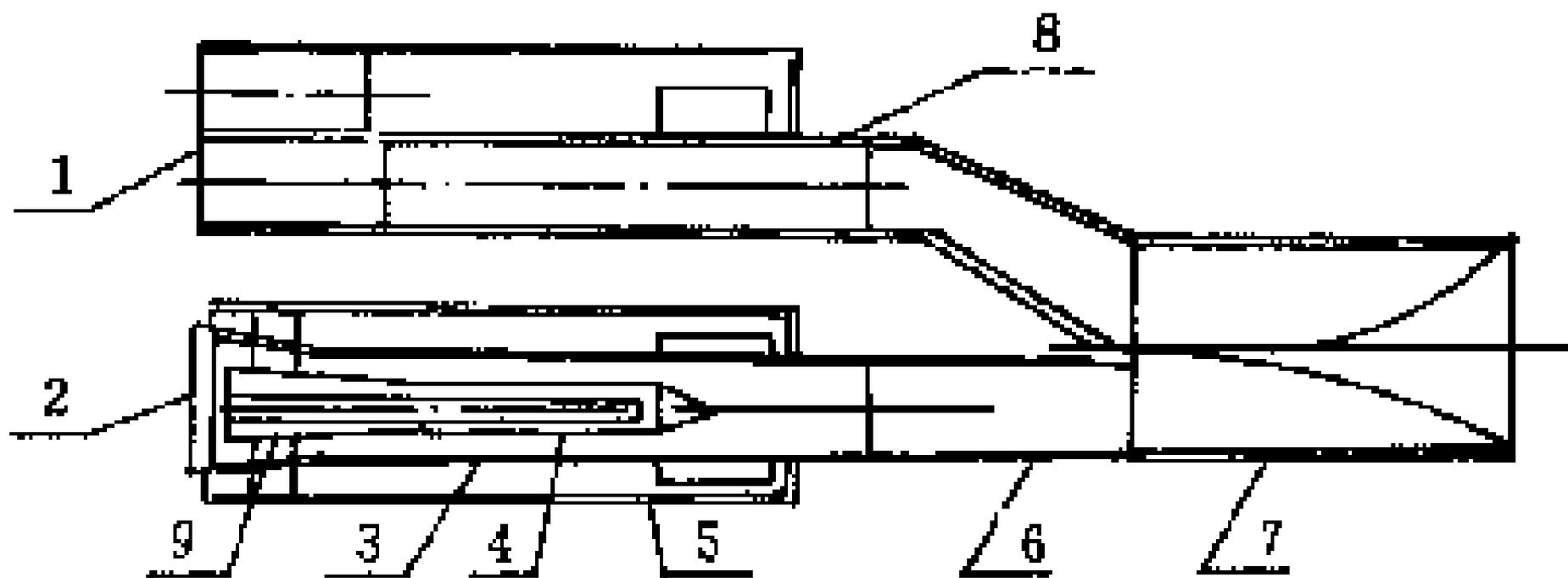


图 2 浓稀相煤粉燃烧装置断面示意图

- | | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 1 — 稀相喷口； | 2 — 浓相喷口； | 8 — 浓相直管； |
| 4 — 小油枪盒； | 5 — 周界风箱； | 6 — 分叉管； |
| 7 — 换向器； | 8 — 稀相直管； | 9 — 锥形体 |

• 4 . 炉膛喷射脱硝

- 实质为向炉膛喷射某种物质，可在一定温度条件下还原已生成的一氧化氮，以降低的排放量。包括喷水法、二次燃烧法、喷氨法。

• 4.1 喷水法反应为：

- 但一氧化氮氧化较困难，需喷入臭氧或高锰酸钾，不现实。

• 4.2 喷二次燃料：

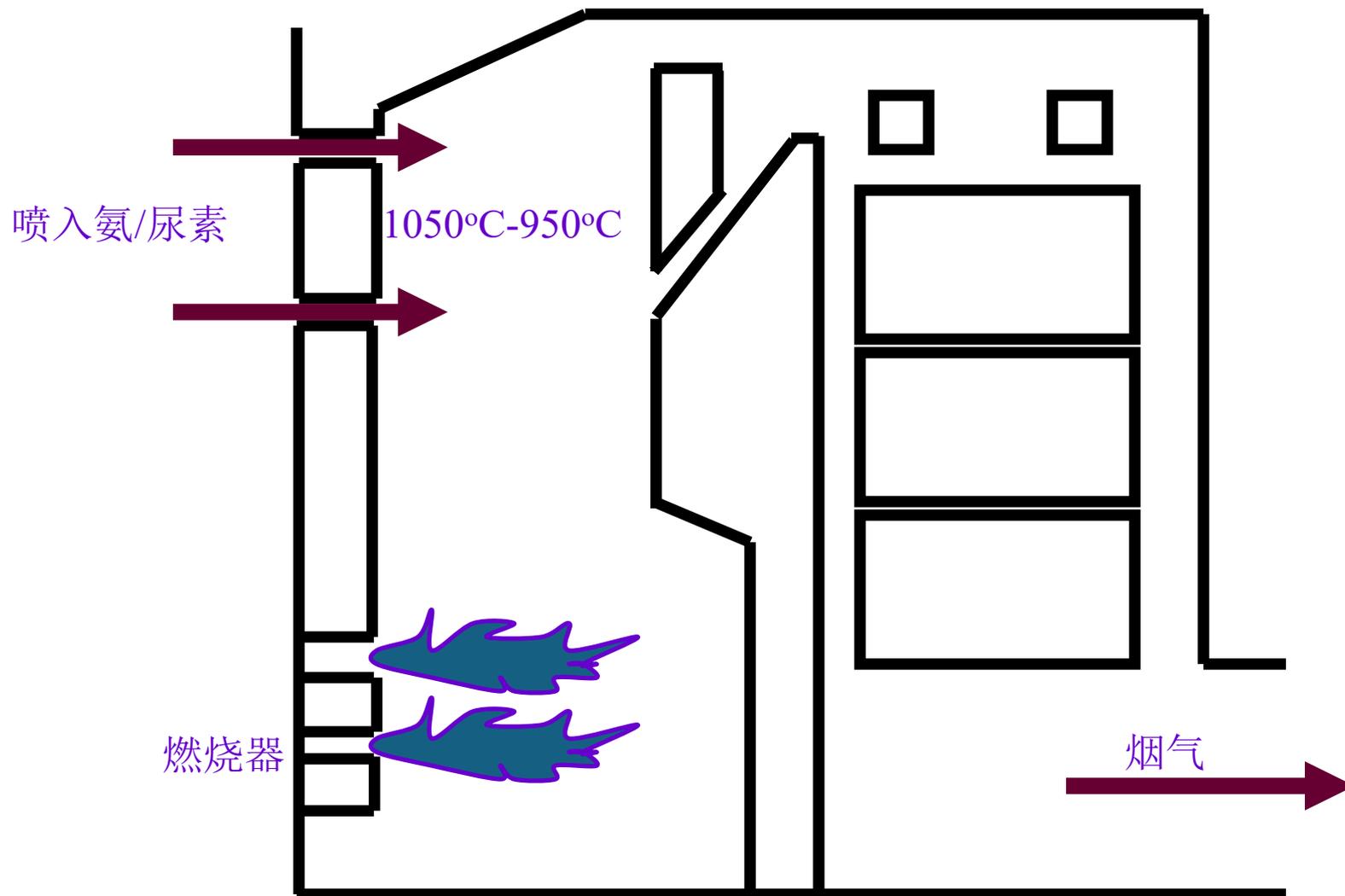
- 即前述燃料分级燃烧，但二次燃料不会仅选择NO反应，它还会与氧气反应，使烟气温度上升。

• 4.3 喷氨法（尿素等氨基还原剂）

- 由于氨只和烟气中反应，而一般不和氧反应，这种方法亦称选择性非催化剂吸收（SNCR）法。但不用催化剂，氨还原NO仅在950 - 1050这一狭窄范围内进行，故喷氨点应选择在炉膛上部对应位置。
- 采用炉膛喷射脱硝，喷射点必须在950 - 1050摄氏度之间。
- 喷入的氨与烟气良好混合是保证脱硝还原反应充分进行、使用最少量氨达到最好效果的重要条件。

- 若喷入的氨未充分反应，则泄漏的氨会到锅炉炉尾部受热面，不仅使烟气飞灰容易沉积在受热面，且烟气中氨遇到三氧化硫会生成硫酸氨（粘性，易堵塞空气预热器，并有腐蚀危险）。
- 总之，SNCR喷氨法投资少，费用低，但适用范围窄，要有良好的混合及反应空间、时间条件。当要求较高的脱除率时，会造成氨泄漏过大。

选择性非催化脱硝法(SNCR)炉墙上多层氨喷口位置示意图

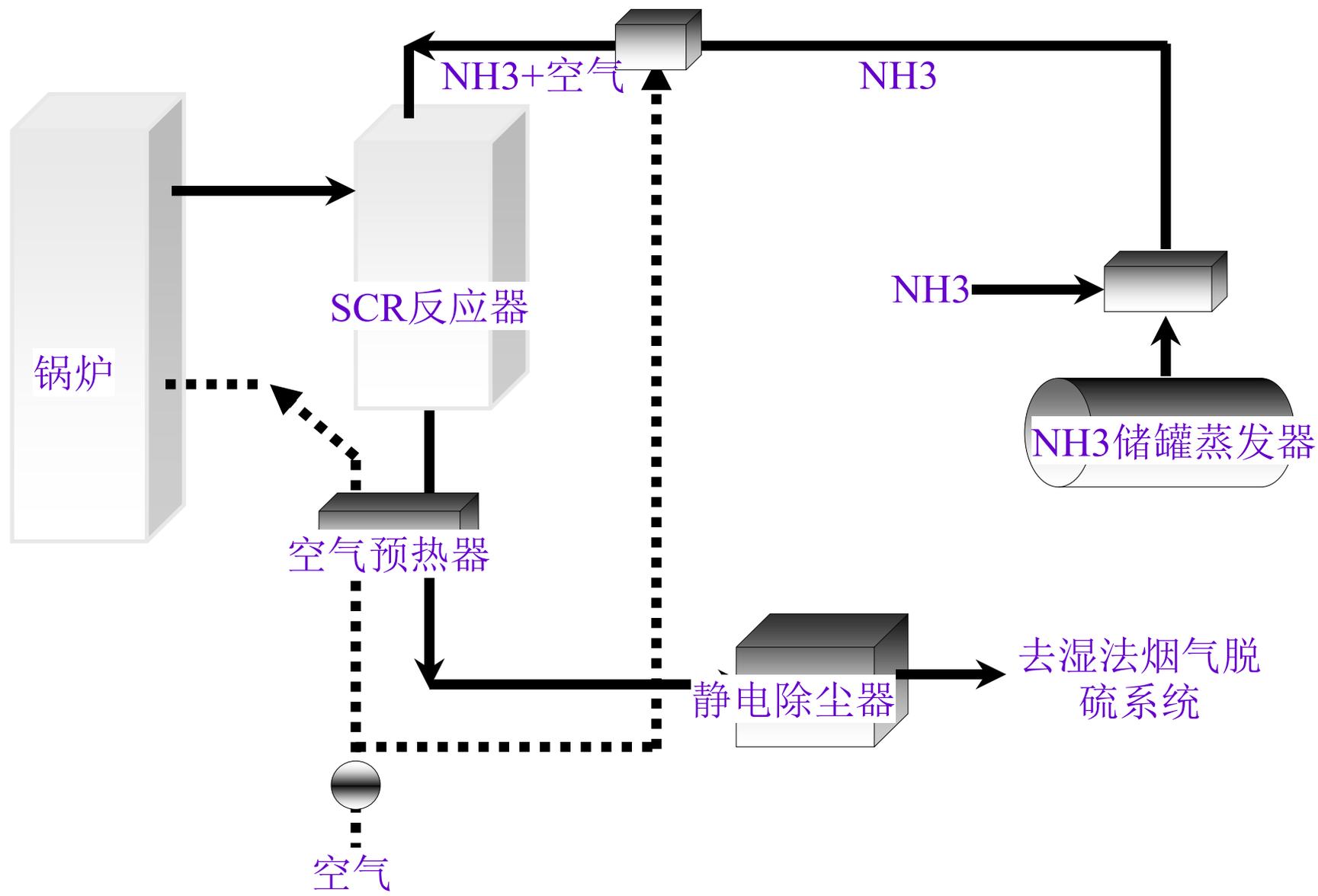


•5 . 烟气处理降低NO_x排放技术

- 各种低燃烧技术是降低燃煤锅炉排放值最主要亦较经济的技术。但一般只降低排放50%左右。据环保法对排放的要求，应低于40%方可，故应考虑燃烧后的烟气脱硝处理技术。
- 5.1 干法烟气脱硝
- 包括使用催化剂来促进还原反应的选择性催化脱硝法（SCR）、电子束照射法和同时脱硫脱硝法。

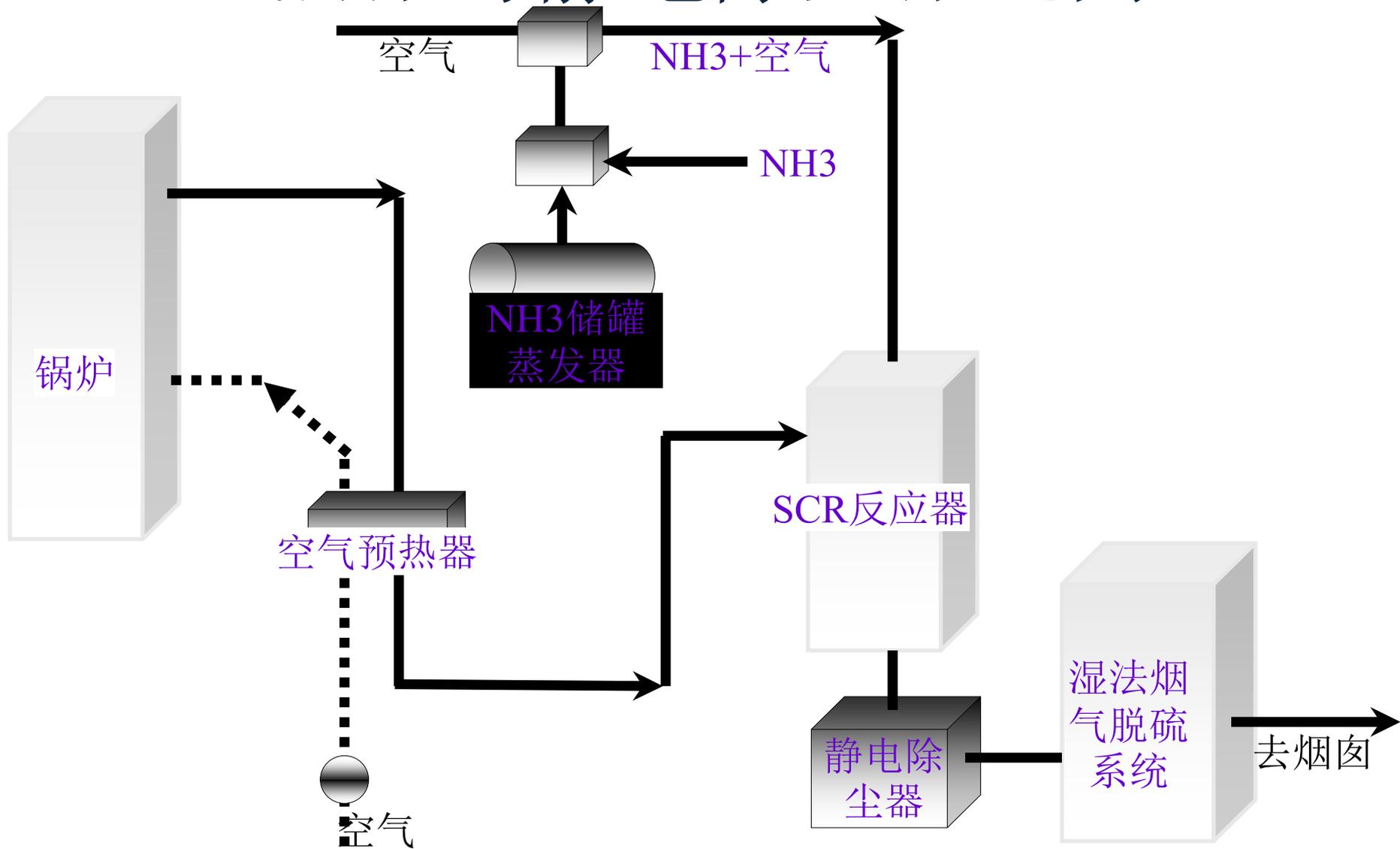
- 烟气SCR脱硝法采用催化剂促进氨与还原反应。若使用钛和铁氧化物类催化剂，其反应温度为300°C至400°C，当采用活性焦炭时，其反应温度为100°C至150°C。
- 根据CATA. 反应器在锅炉尾部烟道的位置, 有三种方案:
 - (1) 在空气预热器前350摄氏度位置.
 - (2) 在静电除尘器和空气预热器之间
 - (3) 布置在FGD (湿法烟气脱硫装置) 之后

SCR喷氨法催化剂反应器(SCR反应器) 置于空气预热器前的高尘烟气中

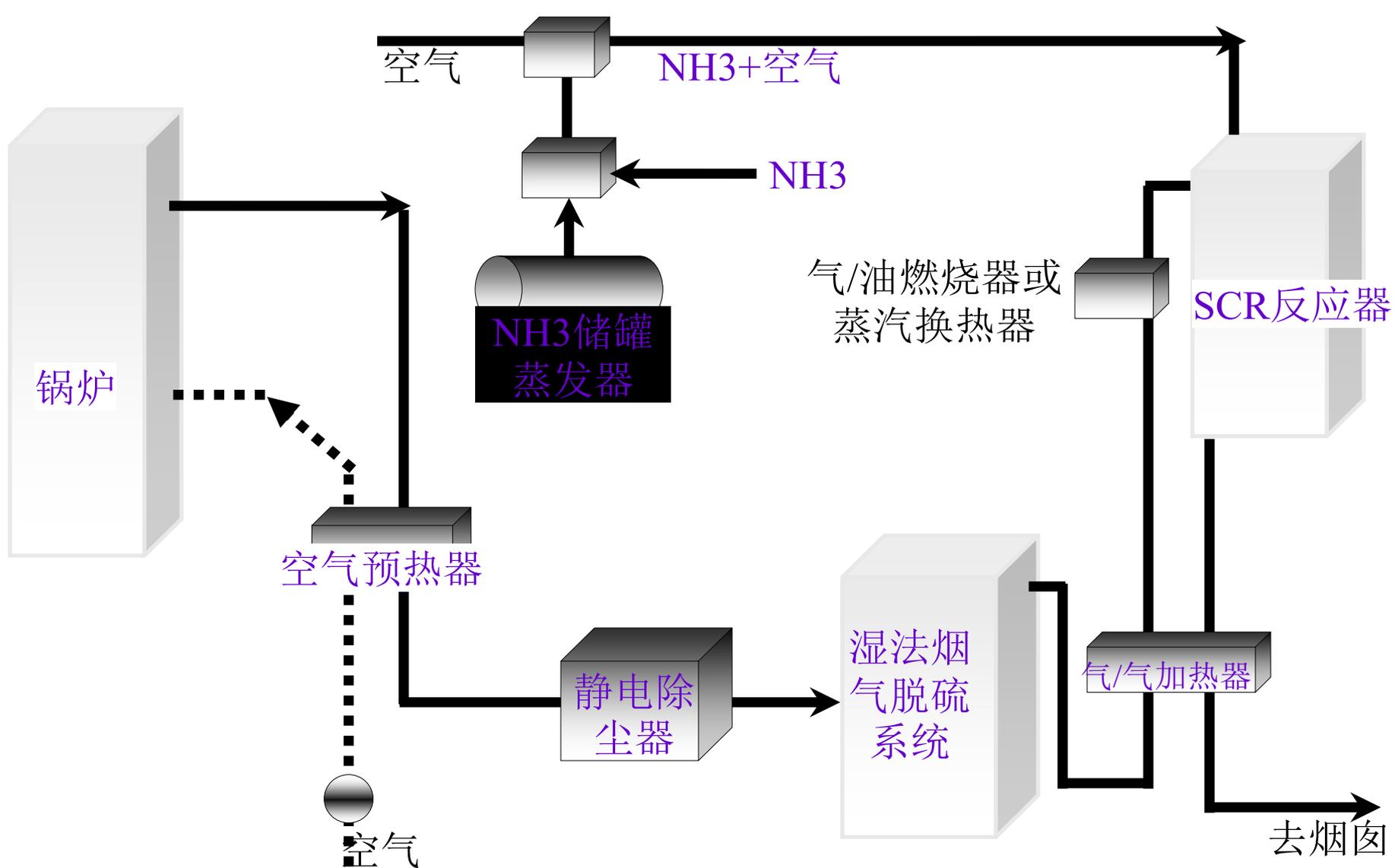


- 此时, 烟气中含有飞灰, 二氧化硫, 故反应器在“不干净”的高尘烟气中. 但此处温度在300到500°C之间, 适用于多数催化剂, 但寿命受下列因素影响:
- 烟气飞灰中Na, K, Ca, Si, As会使催化剂中毒或污染.
- 飞灰对催化剂反应器的磨损和使催化剂反应器蜂窝堵塞.
- 如烟气温度升高, 会使CATA. 烧结或使之再结晶失效.
- 如烟气温度降低, 氨会和三氧化硫生成硫酸氢铵, 堵塞烟道.
- 高活性CATA. 会使二氧化硫氧化成三氧化硫.

SCR喷氨法催化剂反应器置于空气预热器与静电除尘器之间



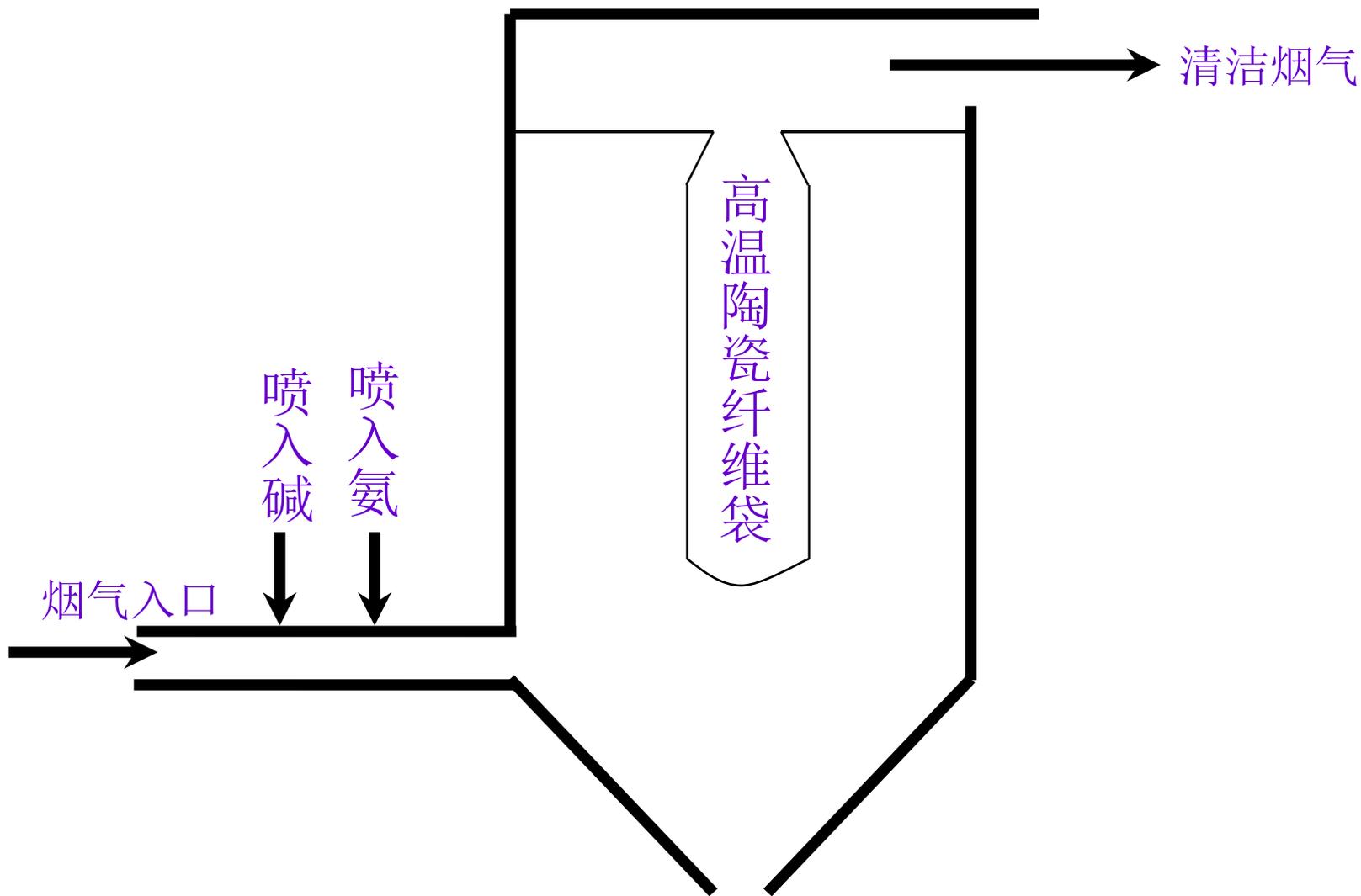
SCR喷氨法催化剂反应器布置在FGD（湿法烟气脱硫装置）之后



- 布置在静电除尘器和空气预热器之间
- 布置在FGD(湿法烟气脱硫装置)之后其优点显而易见,此时可使用高活性CATA.且结构紧凑,其寿命较长.问题:反应器在FGD之后,温度仅有50-60度,故需加热升温。
- 与SNCR一样,SCR也应注意喷氨量的控制。

- 硫化物, 硝化物和粉尘联合控制工艺

- 近年来, 美国巴布科克. 威尔科克斯 (B&W) 公司开发了一种SNRB技术. 其特点是使用一种高温布袋除尘器, 将脱硫脱硝和除尘结合到一起. 其原理为: 将钙基或钠基碱性吸收剂喷入烟气中脱硫, 将高温催化剂喷入耐高温陶瓷纤维袋内并通过喷氨脱硝, 高温脉冲喷射布袋除尘.

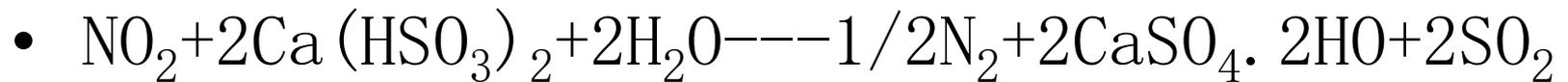
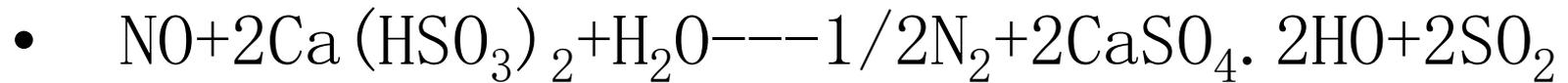
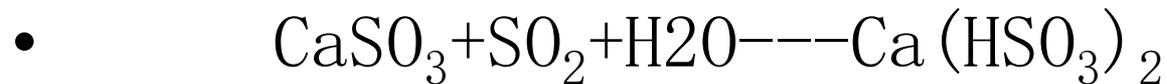
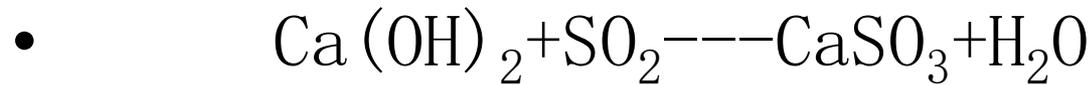


SO_x-NO_x-RO_xBox(SNRB)工艺流程

• 5.2 湿法烟气脱硝

• (1) 同时脱硫脱硝的湿式系统

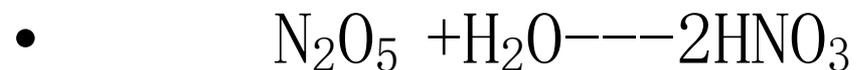
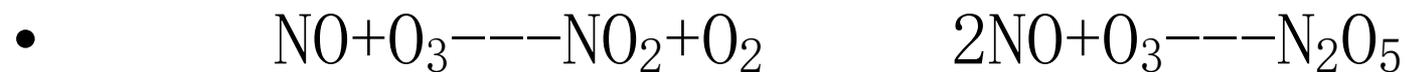
- -----石灰/石膏法: 采用生石灰, 消石灰和微粒碳酸钙制成吸收液, 加入少量硫酸, 将其PH调制4-4.5, 在洗涤塔内反应如下:



- -----氨/石膏法

• (2) 二氧化氯氧化吸收

- (3) 臭氧氧化吸收



- (4) 高锰酸钾氧化吸收法

表 1 欧共体对新建火电厂 NO_x 允许排放量的规定^[3]

燃料类型	限制值* (mg/Nm^3)
一般固体燃料	650
挥发分低于 10% 的固体燃料	1 300
液体燃料	450
气体燃料	350

* 表中对烟气量计算条件中的含氧量取值: 固体燃料为 6%; 液体及气体燃料为 3%。

表 1 日本电厂锅炉允许 NO_x 排放量

燃料种类及 计算的过量空气	锅炉蒸发量(t/h)	允许 NO ₂ 排放量	
		ppm	换算为 NO _x 时的 排放浓度(mg/m ³)
煤, O ₂ = 6 %	≤ 570	250	513
	> 570	200	410
重油, O ₂ = 4 %	≤ 540	150	308
	> 540	130	267
燃气, O ₂ = 5 %	≤ 506	100	205
	> 506	60	123

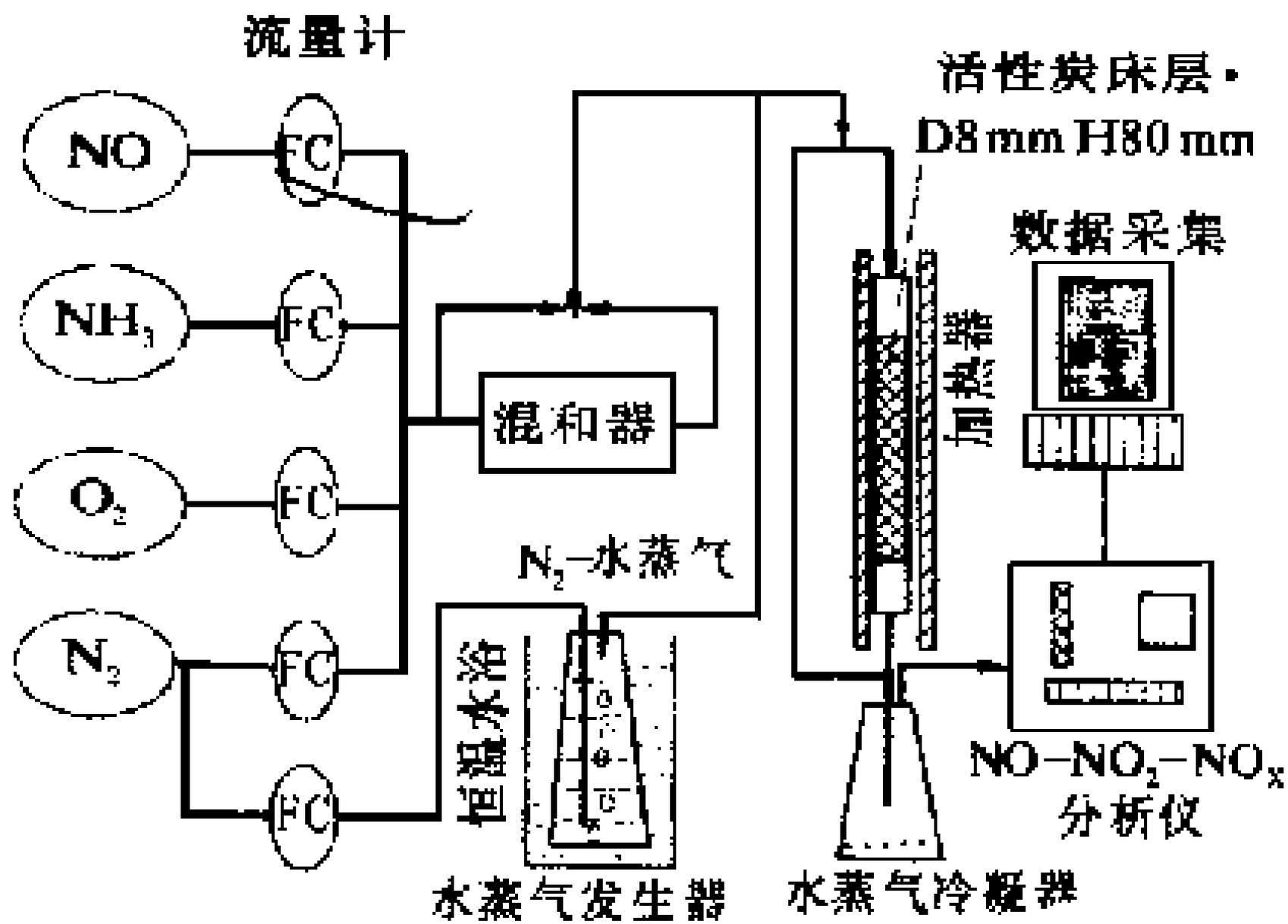


图 1 实验装置示意图

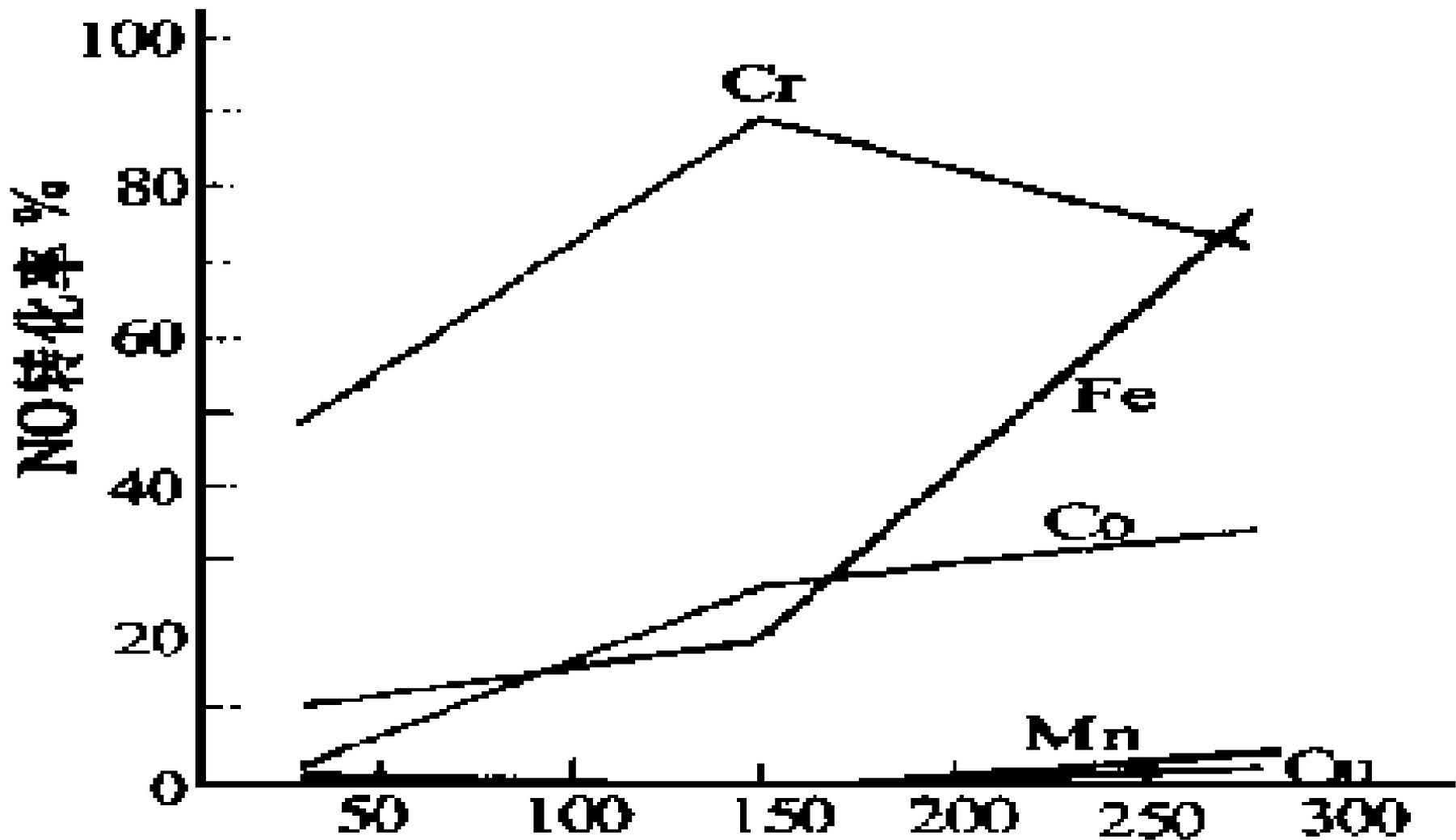


图 3 几种金属氧化物催化活性比较

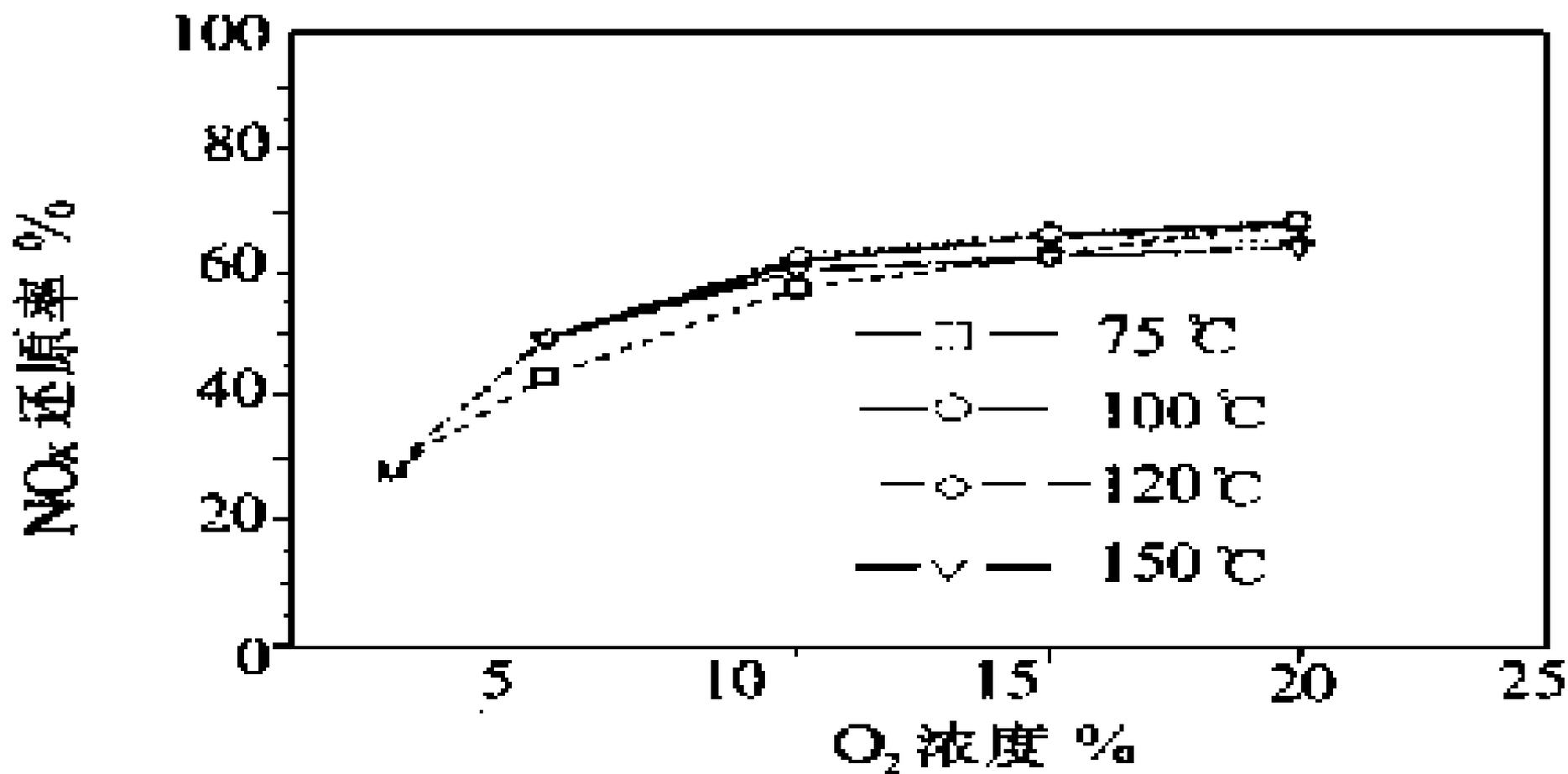


图 5 不同温度下氧含量对 NO_x 催化还原的影响

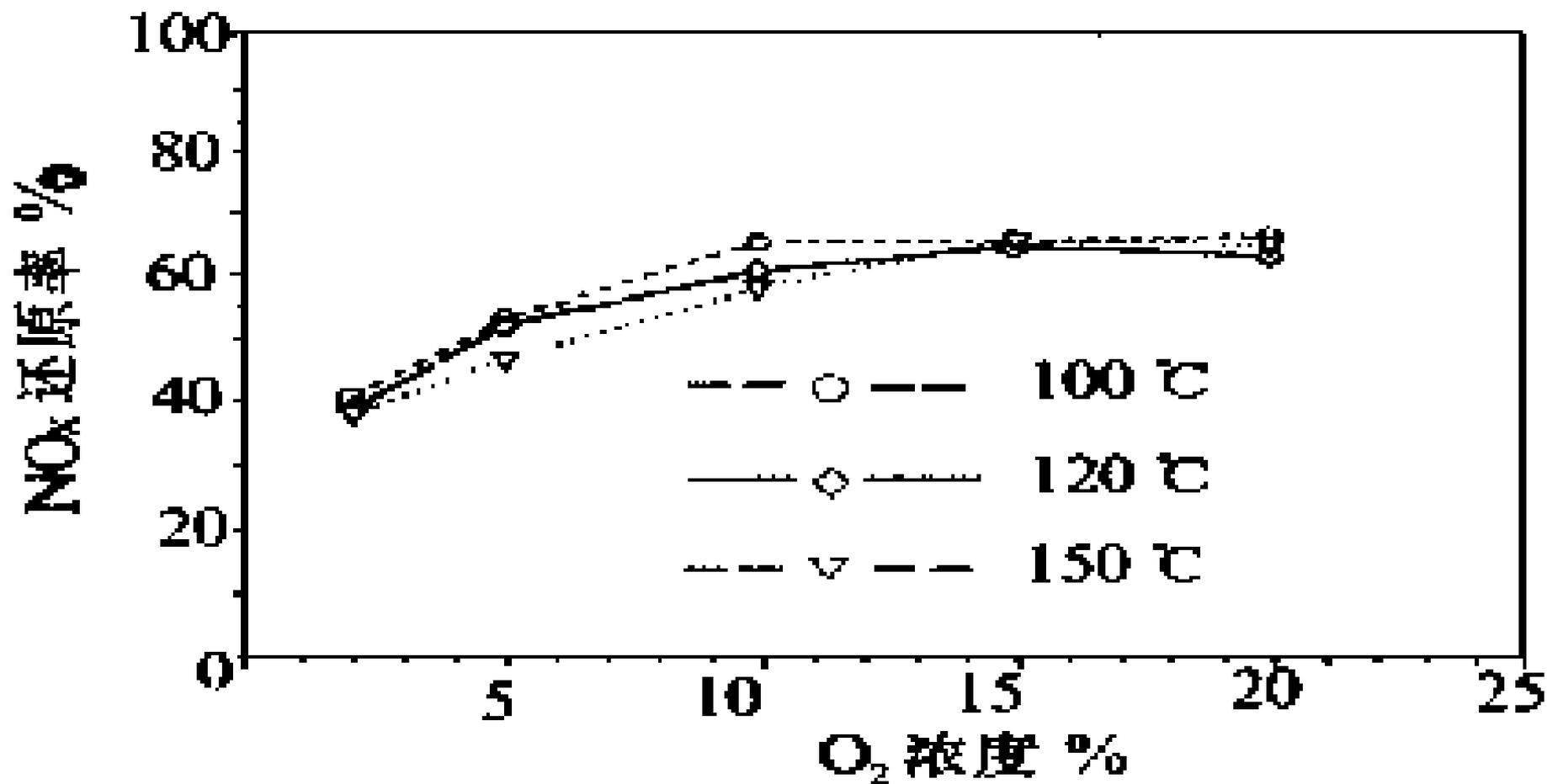


图 3 不同温度下氧浓度对
NO_x 催化还原的影响

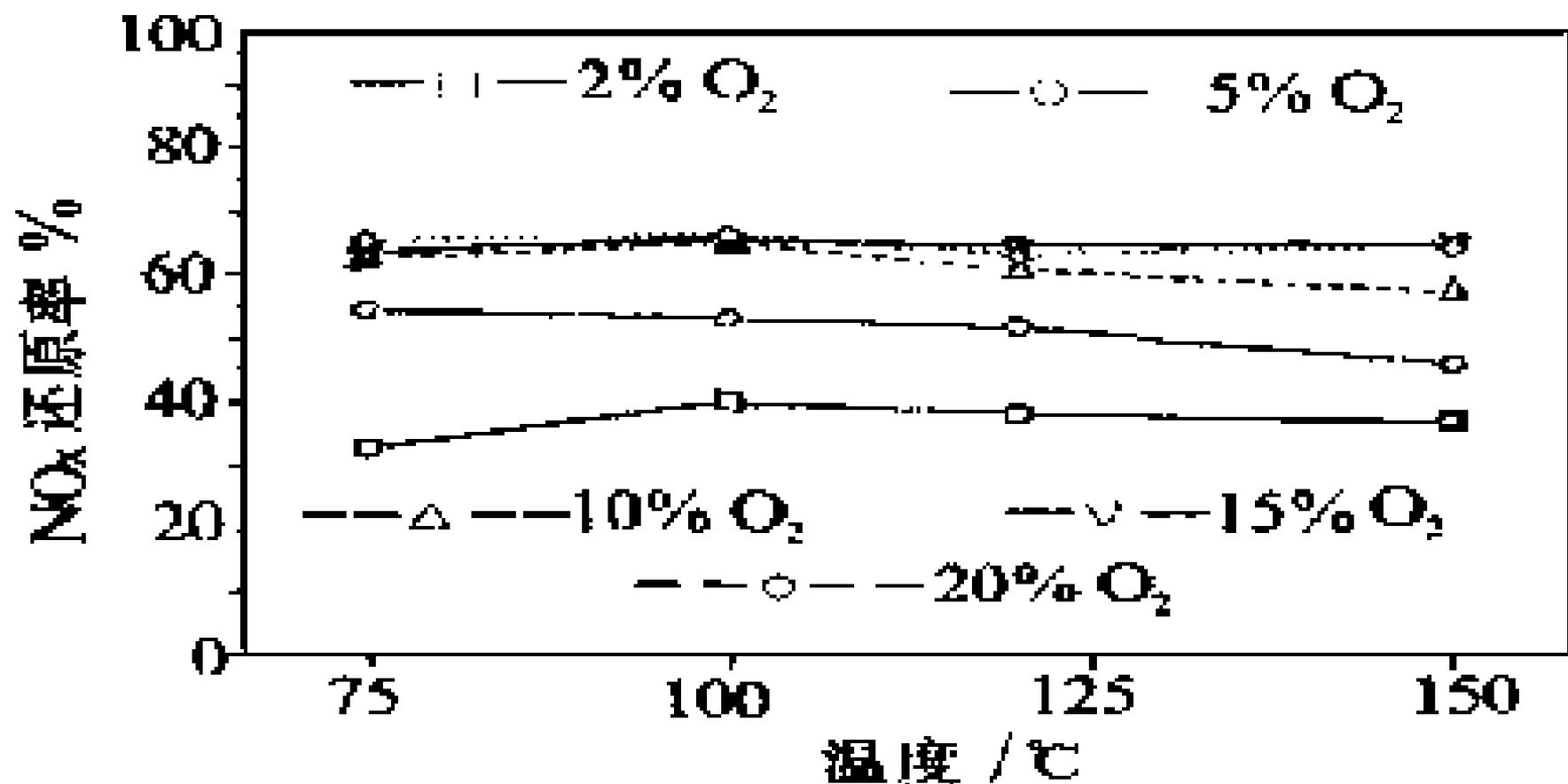


图 4 不同氧含量下温度对
NO_x 催化还原的影响

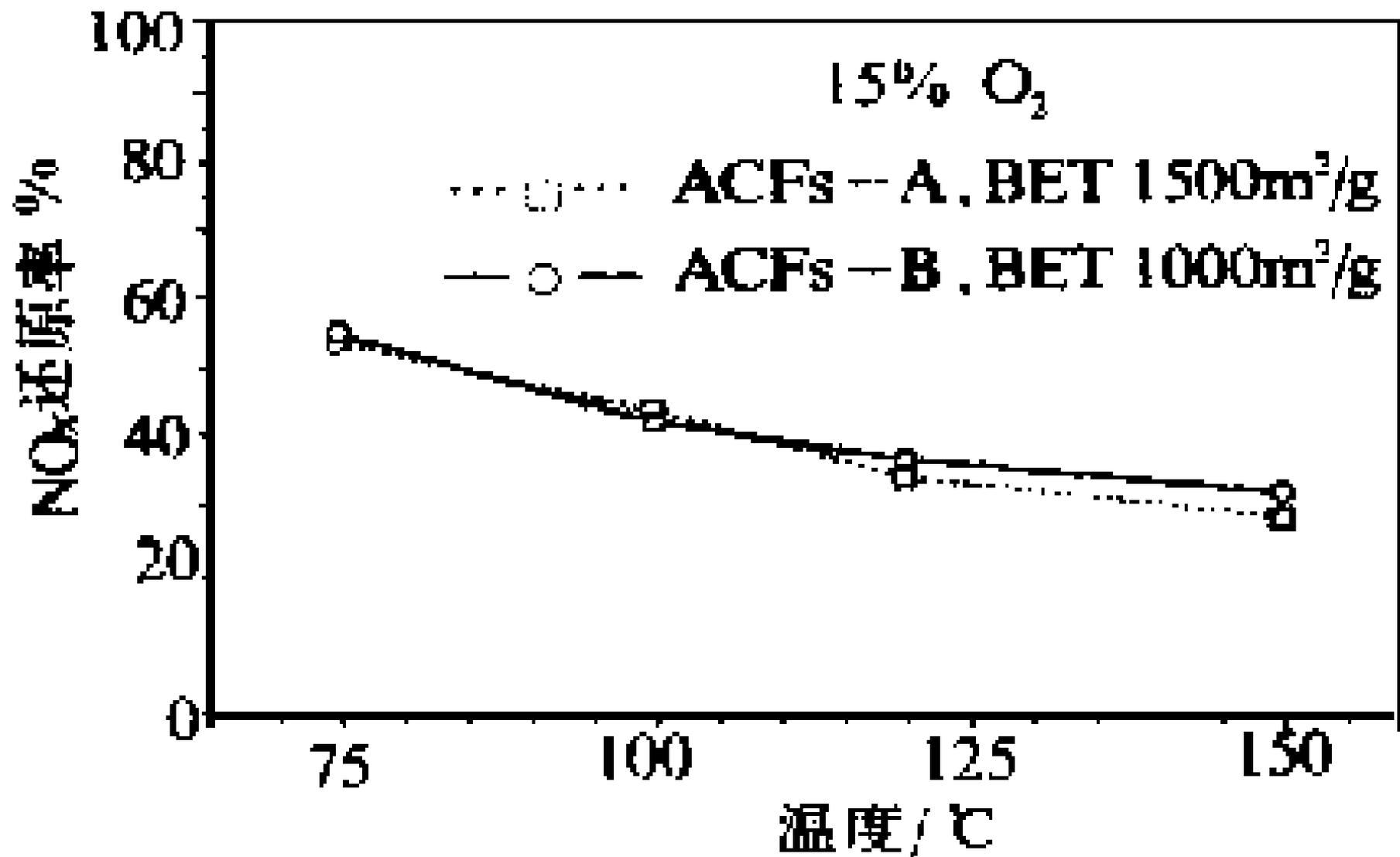


图 8 不同的活性炭纤维对 NO_x 催化还原率的比较

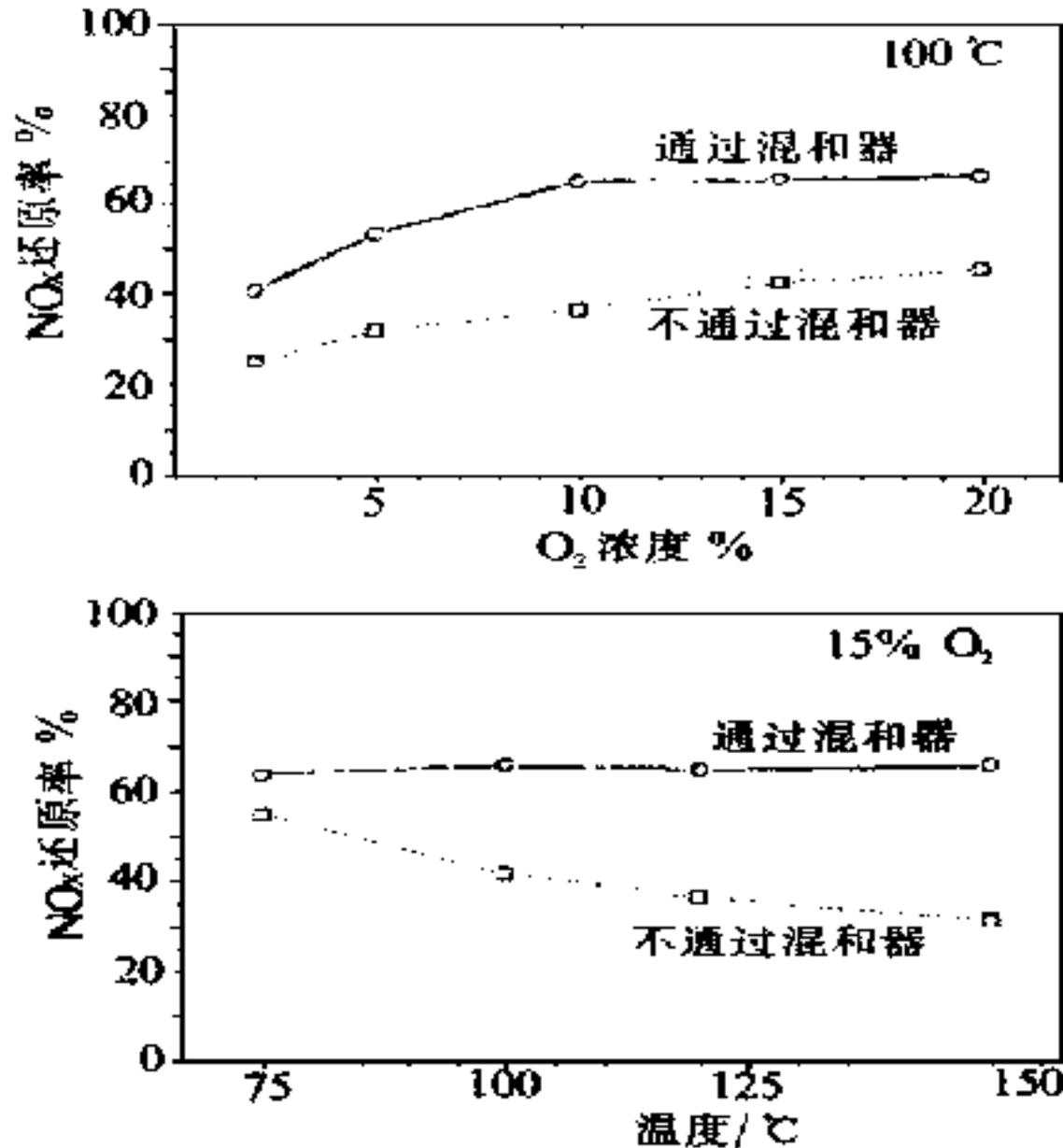


图7 气体通过和不通过混和器时，
对 NO_x 催化还原率的影响