

浅谈煤制烯烃企业燃煤锅炉宽工况脱硝技术路线的选择

张永祥 吕剑明 郝建江 苏文明 武海杰 (国能新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831400)

摘要: 以国家能源集团某煤制烯烃企业的 $4 \times 480\text{t/h}$ 高压煤粉锅炉为例, 结合企业内部现有的燃料气资源并广泛调研对比了目前国内应用的各种宽工况脱硝技术路线后, 最终选取补燃的技术方案, 锅炉从点火即可实现全工况脱硝的目标。

关键词: 锅炉; SCR; 全工况脱硝; 补燃

1 企业简介及背景

隶属国家能源投资集团旗下的新疆煤制烯烃工厂, 主导产品是 PP、PE, 副产硫酸铵、硫磺及 C_4 燃料气。工厂内配套 $4 \times 480\text{t/h}$ 高压煤粉锅炉, 从 2015 年运行以来能够满足国家标准。自 2020 年开始, 为响应国家新的环保政策, 达到新疆维吾尔自治区“2020 年底新疆地区绝大部分火力发电锅炉具备宽负荷脱硝的能力”的环保要求, 公司成立了攻关小组, 意在从目前各种宽负荷脱硝技术路线中进行逐一筛选, 找出最适合公司的技术路线并进行实施, 满足政府的环保要求。

2 对比维度

为从目前应用的多种宽工况脱硝工艺中找出最适合煤制烯烃企业燃煤锅炉宽工况脱硝技术路线, 攻关小组成员从以下维度进行对比: 锅炉负荷适应性、运行效果、技术成熟性(业绩)、投资、现场适应性、复杂性、温差能力、可靠性(安全)、先进性、运行费用、建设周期、改动量等维度进行综合对比分析。

3 国内宽工况脱硝技术应用情况

3.1 烟气旁路技术

烟气旁路技术是在省煤器或过热器适当位置增设烟道旁路, 通过调节挡板控制混合后的烟气温度。在锅炉点火及低负荷时打开烟道旁路, 高负荷时关闭。旁路烟气的抽烟位置越靠近炉膛则烟气温度会越高, 烟气旁路对 SCR 入口的烟温调节能力就越强。烟气旁路技术虽然能够实现宽工况脱硝, 但给运行带来的问题较多。首先锅炉本体要做改造, 需要增加旁路烟道及支撑结构和支吊架; 其次、两股烟气混合均匀性差, 导致脱硝催化剂温度场不均, 不利于脱硝反应; 高负荷时旁路无法关闭实现零泄漏, 易造成排烟温度升高, 从而影响机组效率。最后、烟气挡板门处易积灰及因热变形易导致卡涩、造成挡板门操作困难, 增加检修和维护工作量。

新疆昌吉某电厂 $2 \times 150\text{MW}$ 机组锅炉采用烟气旁路技术对脱硝系统进行了改造, 点火升负荷至 30%BMCR 负荷时, 脱硝系统入口烟温分别达到 316°C 和 311°C , 满足脱硝系统投运要求。改造至今, 烟气旁路系统运行良好, 达到了预期目标。两台锅炉改造工期约 1 个月, 改造费用共约 1100 万元。

3.2 臭氧氧化技术

烟气 NO_x 中 90% 以上是不溶于水的 NO , 仅有 5~8%

是以可溶于水的 NO_2 。臭氧(O_3)是一种具有强氧化性物质, 它可将烟气中的 NO 氧化成 NO_2 、 N_2O_5 和 NO_3 等高价氮氧化物, 将零价汞(Hg^0)氧化成可溶性二价汞(Hg^{2+}), 再结合湿法洗涤塔与 SO_2 、 HCl 、 HF 等可溶性酸性气体一同去除。

臭氧系统运行过程中, 活性臭氧分子发生器产生的臭氧经由特殊设计的装置注入与烟道连接的反应器内, 在反应器内氧化烟气中的多种污染物, 结合后部的湿法洗涤系统实现烟气中可溶性污染物的同时脱除, 包括高价态 NO_x 、二价汞(Hg^{2+})。

奎屯某化工厂有 3 台 165t/h 和 1 台 260t/h 流化床锅炉, 每台锅炉各配置 SNCR 脱硝设施一套。电厂采用臭氧氧化技术进行了全工况脱硝改造。改造后 NO_x 浓度在 $35\sim 45\text{mg/m}^3$, 达到了预期目标。臭氧脱硝改造总投资约 800 万元, 系统运行成本主要为氧气、水、电的消耗以及高锰酸钾和过滤器等的定期更换, 年运行费用约为 380 万元。

臭氧氧化脱硝技术具有以下优点: 对烟道的改造工程量较小, 仅需对除尘后的烟道进行局部改动; 臭氧系统对锅炉运行无影响, 对脱硫石膏的影响较小; 污染物脱除效率高, 在已有的工程应用实例中 SO_2 、 NO_x 和 Hg 的脱除效率可稳定实现 98%、95% 和 90% 以上; 活性臭氧分子产生迅速, 臭氧发生器由启动到满负荷工作仅需 30min; 可协同脱除 Hg 等多种污染物。

臭氧脱硝技术也有一些不足, 限制了其在大型电站锅炉上的应用: ①臭氧脱硝目前主要用于一些氮氧化物原始浓度比较低的小型工业锅炉上, 在大型电站锅炉上没有应用业绩; ②如果原始烟气中氮氧化物浓度高, 臭氧氧化产物中的硝酸盐、亚硝酸盐含量高, 靠脱硫废水吸收时脱硫废水处理困难, 易出现二次污染; ③运行费用高, 生产 1kg 臭氧要 10kWh 电和 1kg 液氧; ④臭氧必须和烟气中氮氧化物快速混合且均匀才能充分反应, 对于大型锅炉烟道截面大, 均匀混合非常困难, 臭氧利用率下降, 会造成运行成本的升高。

3.3 低温 SCR 技术

低温 SCR 技术原理与传统的 SCR 烟气脱硝工艺基本相同, 低温 SCR 装置则布置在锅炉尾部除尘器后或引风机后、FGD 前的低温($100\sim 200^\circ\text{C}$)低尘($< 200\text{mg/m}^3$)区域, 可减小反应器的体积, 改善催化剂运行环境。

目前市面上存在活性温度在 250~450℃ 的宽温催化剂, 已有部分进入了工业应用示范阶段。这些催化剂虽然在温度条件下表现出较好的应用效果, 但是其抗水、抗硫性差, 稳定性差等问题还不适用于大型燃煤锅炉。最新研究表明过渡金属元素和稀土元素掺入可有效提升催化剂的综合性能, 这将成为未来研究的一个趋势。总体上来说, 低温 SCR 催化剂技术目前仍处于研究示范阶段, 技术不够成熟、稳定, 因此本工程不推荐使用。

3.4 给水旁路技术

给水旁路技术原理如图 1 所示, 在省煤器进出口集箱增设连接管道和调节阀、将部分给水短路, 直接引至省煤器出水管, 减少给水在省煤器中的吸热量, 以达到提高省煤器出口烟温的目的。给水旁路系统运行调节简单、精确、快速、运行维护量小, 并且现场施工量小、工期短、改造费用低。但此技术能够提高脱硝入口烟温幅度较小, 一般为 10~20℃。给水旁路流量小时效果较好, 在更低负荷的时候, 需要旁路的给水量较大, 在省煤器中工质可能会产生超温现象, 影响锅炉安全运行。另外, 旁路量小时也有发生汽水两相混合不均等情况。

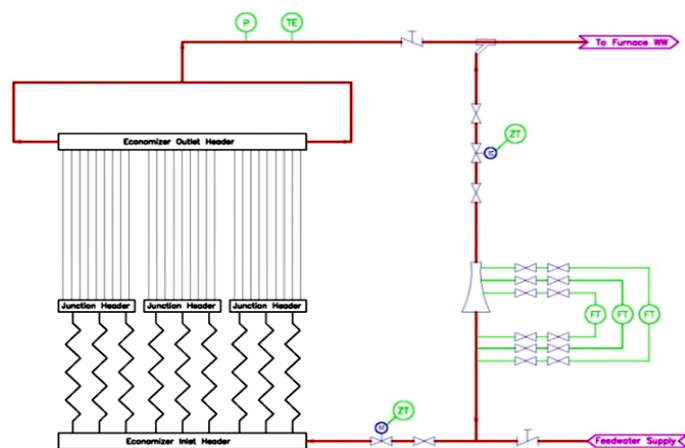


图 1

国电新疆一电厂 2×330MW 机组锅炉在 30% 负荷时脱硝入口烟温约为 290℃, 达不到脱硝喷氨的最低温度要求。电厂通过增设省煤器给水旁路, 降低省煤器的换热量, 提高出口烟温。改造后, 在机组 30% 负荷和锅炉最低稳燃负荷下, 机组脱硝催化剂入口烟温稳定在 310℃ 以上, 达到了脱硝连续喷氨的要求。电厂对两台机组均进行了改造, 改造工期每台锅炉约 25 天, 改造投资每台锅炉约 500 万元。

3.5 弹性回热技术

弹性回热技术也叫 0 号高加技术, 其目的是提高低负荷下省煤器入口给水温度, 从而达到提高进入脱硝装置入口烟温的目的。利用汽轮机抽汽加热给水提高进入省煤器的给水温度, 该技术的主要优点是可提高进入省煤器的给水温度, 提高烟温 (仅能提高 10℃), 达到宽负荷下脱硝装置投入的目的, 但该技术改造复杂, 改造工作量和投资较大, 对运行控制水平要求较高, 且在汽轮机启动前, 0 号高加没有加热的汽源, 无法实

现宽工况脱硝。

上海某电厂的 1000MW 超超临界机组应用此技术后, 在 30%BMCR 工况下, 在给水温升高 38.5℃ 的情况下, SCR 入口烟温比未改造前能够提高 10℃, SCR 入口烟温能够达到 310℃。浙江某电厂 1、4 号 1000MW 机组在 2018 年实施了弹性回热技术改造, 改造后投运 0 号高加时给水温度有所上升, 但省煤器出口烟温上升幅度不明显, 综合考虑不采纳此技术路线。

3.6 省煤器分级技术

省煤器分级技术改造, 将原有部分省煤器拆除, 在 SCR 反应器后增设一定面积的省煤器。给水直接引至位于 SCR 反应器后面的省煤器, 再通过连接管道引至位于 SCR 反应器前面的省煤器中。通过减少 SCR 反应器前的省煤器吸热量, 提高 SCR 反应器入口的烟温。省煤器分级布置技术的主要优缺点如下:

优点: 够实现全工况脱硝的温度要求, 提高了高负荷下的脱硝装置烟温, 使其更能够接近催化剂最佳活性温度区间 360~380℃。

缺点: 改造难度大、工期长、投资相对较高; 高负荷运行时脱硝催化剂存在的高温烧结风险; SCR 装置后新增部分省煤器所需空间较大, 且需要对原有的钢结构进行校核, 如果不能满足要求, 还需对钢结构进行加固。

沧东某电厂 1 号锅炉为 600MW 亚临界燃煤机组锅炉, 采用省煤器分级技术进行了改造。改造后, 机组负荷 190MW 时, SCR 入口烟温为 315℃, 满负荷 SCR 入口烟温为在 400℃ 左右, 达到了预期目标, 改造工期为 50 天左右, 项目费用总投资 2687 万元。

3.7 热水再循环技术

省煤器热水再循环技术是在现有流程基础上, 增加再循环泵, 依靠再循环泵加压实现热水再循环, 从而提高省煤器进口水的温度, 降低吸收烟气热量的能力, 提高省煤器出口烟温。此技术的优点是: 再循环水量可控性好, 低负荷时烟温升温幅度较大, 改造后烟温可按要求进行调节, 可满足 SCR 低负荷投运烟温要求。

热水再循环技术不足之处主要表现在以下方面: 受再循环的影响, 改变了给水的汽水特性、省煤器易发生汽蚀问题; 投资相对较高; 随机组负荷变化, 运行精准控制难度较大。

广东某电厂 3×660MW 亚临界锅炉改造前负荷 450MW 时, 省煤器出口烟温不到 300℃, 无法投运 SCR 系统。采用热水再循环技术后, 机组在 230MW (35%BMCR) 工况及以上负荷时, SCR 反应入口烟温达到 300℃ 以上, 满足 SCR 最低投运温度限值。

3.8 燃气加热技术

燃气加热技术其原理是在省煤器出口烟道上新增燃气燃烧器, 燃气通过喷枪进入 SCR 入口烟道后, 通过点火器点燃燃气枪加热烟道内烟气, 使点火时 SCR 催化剂入口烟温达到 310℃ 以上, 满足 SCR 投运条件, 使锅炉在启炉、停运阶段 NO_x 排放量低于 (下转第 198 页)

成了强峰光谱增强了 3.2 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $1511cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 4.6 倍。

Au 原子的接入增强了 N-C、C-C 之间的伸缩振动和 H-N-C 面内弯曲振动、H-C-N 面内弯曲振动、H-C-C 面内弯曲振动、C-N-C 面内弯曲振动。整个 Raman 光谱的增强效果集中在 $600-1500cm^{-1}$ 区域。通过对比分析, 发现灭蝇胺分子在 N_1 、 N_3 和 N_5 上连接 Au 原子的 Raman 增强程度最高。Au 与 N_1 配位形成的 $4Au-C_6H_{10}N_6$ 和 $6Au-C_6H_{10}N_6$ 特征峰最大增强达到 4.0 倍和 3.6 倍; Au 与 N_3 配位形成的 $4Au-C_6H_{10}N_6$ 和 $6Au-C_6H_{10}N_6$ 特征峰最大增强达到 1.4 倍和 7.3 倍; Au 与 N_5 配位形成的 $4Au-C_6H_{10}N_6$ 和 $6Au-C_6H_{10}N_6$ 复合物特征峰最大增强达到 3.2 倍和 4.6 倍, 从而得出 N_1 、 N_3 和 N_5 是最佳的金结合位点。

4 结论

本文分析了灭蝇胺分子的表面静电势分布, 寻找了灭蝇胺分子与 Au 原子配位的最佳位置, 得出 N_1 、 N_3 和 N_5 是与 Au 配位的最佳位置。

运用 DFT 理论, 计算结果表明, $4Au-C_6H_{10}N_6$ 和 $6Au-C_6H_{10}N_6$ 两个分子体系中, 在 N_1 、 N_3 和 N_5 上连接 Au 原子的增强效果比较好, 特征峰最大增强分别达到 4.0、3.6 倍, 1.4、7.3 倍和 3.2、4.6 倍, 且 Raman 谱峰位置发生一定程度的红移或者蓝移。随着 Au 的增加, 灭蝇胺 $C_6H_{10}N_6$ 的 Raman 光谱增强效果越显著。该模拟结果为探究灭蝇胺的 SERS 增强机理打下了基础。

(上接第 195 页) $50mg/m^3$ 。

贵州某电厂 $2 \times 660MW$ 超临界燃煤发电机组改造前锅炉在 50% 以下负荷时 SCR 入口烟温偏低, $330MW$ 负荷时只有 $280^\circ C$ 左右, 达不到脱硝正常投运要求的最低温度 $305^\circ C$, 电厂采燃气加热技术进行了改造。燃气采用毗邻的焦炉煤气, 燃烧器设置两台分别布置在 SCR 脱硝装置入口处, 安装火检、监视摄像头、点火装置、烟气混流装置、调整烟气均流板、煤气水封及现场检漏探头等安全联锁装置。通过以上改造, 脱硝入口温差小于 $50^\circ C$, 锅炉可实现从点火到满负荷 SCR 脱硝全工况投运。改造周期 20 天, 改造费用 100 万元/台。

4 烟气宽工况脱硝方案比较

按照前述的对比维度, 分别从技术、投资、改造复杂程度等方面对比如下: ①给水旁路技术, 弹性回热技术, 省煤器分级技术, 热水再循环技术对烟温提升幅度较小, 通常提升幅度小于 $20^\circ C$ 。烟气旁路技术烟温提升幅度能达到 $50^\circ C$, 燃气加热技术能提高 $100^\circ C$ 以上。技术可靠性方面, 臭氧氧化技术和低温催化剂技术成熟度较差且业绩较少; ②投资方面, 燃气加热技术和烟气旁路技术的投资最低和次低。运行费用方面臭氧氧化最高, 给水旁路技术、热水再循环技术次之, 其他技术最高; ③建设周期方面烟气旁路、燃气加热、臭氧氧化、低温催化剂热水再循环约 30 天, 其他技术约 50 天。弹性回

参考文献:

- [1] F Joo, R I Sanchez, T Joo, et al. Lethal and Sublethal Effects of Various Pesticides on *Trichogramma achaeae* (Hymenoptera: Trichogrammatidae) [J]. Journal of economic entomology, 2018, 111(03): 1219-1226.
- [2] 徐淑兵, 聂东兴, 张国福, 等. 灭蝇胺对异型眼蕈蚊的室内毒力及药效评价 [J]. 农药科学与管理, 2020, 41(03): 52-56+35.
- [3] N Chamkasem. Rapid determination of polar pesticides and plant growth regulators in fruits and vegetables by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Journal of environmental science and health, 2018, 53(7-9): 622-631.
- [4] X Ge, X Wu, S Liang, et al. Trace residue analysis of dicyandiamide, cyromazine, and melamine in animal tissue foods by ultra-performance liquid chromatography [J]. Journal of Food & Drug Analysis, 2016, 24(03): 579-585.
- [5] T Yi-Shu, Y J Tseng, A Michael. Theoretical investigation of cyromazine tautomerism using density functional theory and Miller - Plesset perturbation theory methods [J]. Molecular Simulation, 2018, 44(16): 1344-1352.
- [6] Lu T, Chen F W. Journal of computational chemistry, 2012, 33(5): 580.

基金项目: 国家自然科学基金 (61575030)、吉林省科技厅 (20200301042RQ, 2020122348JC) 资助的课题。

热、省煤器分级布置改动量大、改造复杂。适应性方面: 烟气旁路技术适应性强, 业绩较多, 燃气加热、臭氧氧化、低温催化剂、省煤器分级布置、热水再循环较好, 弹性回热, 给水旁路相对最差。

5 结论

通过上述 8 种技术的研究、调研和对比分析, 综合来看, 烟气旁路技术业绩多, 成熟度高, 投资较少, 对锅炉运行影响较小, 是比较理想的技术路线。另外, 考虑到我公司是煤化工自备电厂, 有自产的燃料气, 并且存储设施齐全且相关管道已接至锅炉本体处, 相比之下燃气加热技术更为适合。因此, 优选燃气加热技术作为宽/全工况脱硝改造的首选技术。

通过模拟, 在省煤器后加装 6 只燃气燃烧器, 可实现在锅炉在点火升温期间即可脱硝, 且温差能够控制在 $20^\circ C$ 范围以内。后期通过进一步的试验研究, 燃气加热前后的飞灰成分、颗粒度、微观形态都没有发生明显变化, 为燃气加热技术的实施进一步提供了技术保障。

参考文献:

- [1] 陈华桂, 何育生, 戴兴干, 等. 现役燃煤机组全工况脱硝技术比较 [J]. 电力工程技术, 2017, 05(18): 166-170.
- [2] 张大川, 任登敏, 王乐. 关于超临界火电机组全工况脱硝技术改造的探讨 [C]// 火电厂超低排放, 2017.