

生物质锅炉脱硫脱硝技术

一、 生物质直燃锅炉概述

生物质直燃锅炉是以生物质能源作为燃料的新型锅炉，农业生产过程中的废弃物，如农作物秸秆、农林业加工业的废弃物等都可作为锅炉的燃料。生物质直燃锅炉排放烟气中的二氧化硫、氮氧化物含量较低，且不产生废渣。因此与燃煤锅炉相比，更加节能环保。现行的生物质锅炉烟气的排放标准按《锅炉大气污染物排放标准》(GB 13271-2014) 执行。即尘、二氧化硫、氮氧化物的排放限值为 30, 200, 200 mg/m³，其中重点地区按 20, 50, 100 mg/m³ 执行。但随着国家对锅炉烟气环保标准的提高，加上锅炉烟气超低排放的推广实行，大气污染物排放要求将会更严格。目前很多生物质锅炉企业已经按照 10, 35, 50 mg/m³ 的排放限值对锅炉进行整改。

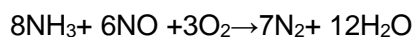
经对生物质直燃锅炉烟气调研、测试、分析，生物质锅炉烟气有如下特点：①炉膛温度差别大，生物质锅炉主要有炉排炉和循环流化床炉，每种炉型又分为中温中压炉、次高温次高压炉、高温高压炉，膛温度分别为 700~760°C、880~950°C、850~1100°C；②生物质中氢元素含量较高，烟气中含水量也高，可达到 15%~30%；③烟尘含碱金属质量分数较高，可达 8% 以上；④二氧化硫、氮氧化物浓度低、波动大，燃烧纯生物质时二氧化硫、氮氧化物浓度在 120~250mg/m³ 波动，如燃料中掺杂模板、木材、树皮，烟气中二氧化硫、氮氧化物浓度在 250~600 mg/m³ 波动。

二、 脱硝技术

生物质的锅炉由于燃料种类多、热值低、给料均匀性差，造成燃烧区内的温度变化剧烈，锅炉出口初始氮氧化物排放浓度波动大。生物质锅炉脱硝首先要稳定炉膛出口 NO_x 的浓度。生物质可采用的烟气脱硝方式包括：SNCR 脱硝技术，SCR 脱硝技术，臭氧氧化脱硝技术，ZYY 脱硝技术等

2.1 SNCR 脱硝

SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) 即选择性非催化还原法脱硝技术，是在不使用催化剂的情况下，将还原剂直接喷入到 800~1100°C 高温烟气中，在高温条件下，还原剂先分解为 NH₃ 及其他副产物，之后，烟气中的 NO_x 与分解产生的 NH₃ 进一步发生氧化还原反应，将烟气中的 NO_x 还原为 N₂ 和 H₂O，主要反应为：

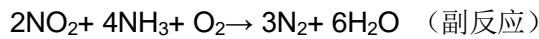
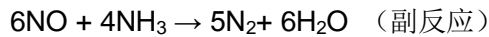
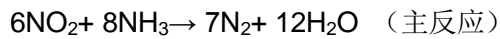
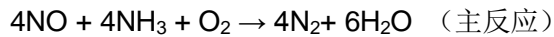


SNCR 技术是烟气脱硝的主流技术之一，脱硝成本较低，工艺较简单，但其脱硝效率一般为 20~50%左右，很难达到更高的脱硝效率。

2.2 SCR 脱硝

SCR(Selective Catalytic Reduction)即选择性催化还原技术，是将还原剂送入烟道使之与烟气混合，在催化剂的作用下，在 300~420°C 的温度状态下将 NO_x 还原为 N₂ 和 H₂O，从而实现 NO_x 的减排。

在 SCR 反应器内，NO_x 通过以下反应被还原：



SCR 脱硝技术，是烟气脱硝效率最高最有效的固定源 NO_x 治理的技术，脱硝率可以达到 90%以上。但由于生物质燃料本身含有 K、Na、Ca 等碱性物质，燃烧后形成飞灰进入 SCR 系统，吸附在催化剂表面或堵塞催化剂孔道，并且与催化剂表面活性成分发生反应，造成催化剂中毒失活，对催化剂的使用寿命产生影响。为保证催化剂的安全运行，同时最大限度减小新增催化剂的烟气阻力，催化剂需选用**抗碱金属板式催化剂**。

2.3 臭氧氧化脱硝技术

锅炉烟气中的 NO_x 近 95% 是以 NO 形式存在，其余是以 NO₂、N₂O₅ 等形式存在。臭氧脱硝的原理是利用臭氧的强氧化性，将烟气中不可溶的 NO 氧化为可溶的 NO₂，然后在洗涤塔内通过冷却、喷淋最终将氮氧化物吸收，达到脱除的目的。

臭氧脱硝技术优点：烟气温度适应性好；不使用氨等还原剂，无氨逃逸；同时实现对汞、VOCs 以及二噁英的有效脱除；可以与湿法脱硫配合构成脱硫脱硝一体化工艺；设备布置灵活，无需对锅炉等原设备改造。

虽然臭氧脱硝技术具备一定优势，但也存在脱硝效率低，运行费用较高，废水二次污染，硝酸盐溶液处理费用高等问题；而且臭氧脱硝必须配合湿法脱硫构成脱硫脱硝一体化，才能相对降低脱硝的投资成本，存在一定的局限性。

2.4 ZYY 脱硝技术

ZYY 脱硝技术为北京巨亚环保科技股份有限公司的专利技术，专利说明书 CN 201811092310.5 中叙述 ZYY 技术脱硝率 84-96%，脱硫率 98%以上。

ZYY 脱硫脱硝技术是利用工业尿素 CH₄N₂O 作为烟气中硫氧化物、氮氧化物的还原剂，通过将尿素细粉喷入生物质锅炉的炉膛上方，在脱硫脱硝催化剂的作用下，尿素细粉在炉膛

中于 750~960°C 温度下分解成氨和异氰酸，氨和异氰酸与烟气中的 SO₂、NO、NO₂ 进行还原反应，SO₂ 还原生成单质 S 和水，NO 和 NO₂ 还原生成氮气 N₂ 和 H₂O。

尿素分解反应： $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$

脱硝反应： $2\text{HNCO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{NO} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$
 $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2$
 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

脱硫反应： $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{SO}_2 + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{S} \downarrow + 3\text{CO}_2$

ZYY 技术虽然投资成本低，但存在很多问题：①运行成本高，需要使用北京巨亚公司专供的药剂；②ZYY 脱硫脱硝催化剂为消耗品，寿命为一年，需要每年进行更换；③脱硫副反应中间体 COS（羰基硫）有毒性，应该控制其生成；④SO₂ 以单质 S 的形态扣留到灰分中，单质 S 在室外环境中将会解体并逐渐被氧化为 SO₂，重新回到环境中，需对单质硫从灰中分离回收，才能真正实现脱硫。

三、 脱硫技术

生物质燃烧产生的 SO₂ 主要来源于燃料中有机硫的氧化和硫酸盐的热分解，与生物质燃料品种有关。目前，为降低 SO₂ 的排放指标，生物质发电厂可采用的脱硫技术包括：炉内脱硫、半干法脱硫（SDA、CFB）、干法脱硫（SDS）以及湿法脱硫等。

3.1 炉内石灰石脱硫

炉内石灰石脱硫技术是通过向炉内直接添加石灰石粉来控制 SO₂ 的排放。投入炉内的石灰石在 850°C 左右条件下发生煅烧反应生成氧化钙，然后氧化钙、SO₂ 和氧气经过一系列化学反应，最终生成硫酸钙，化学反应式为：

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ （煅烧反应）

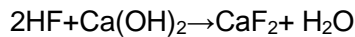
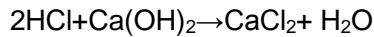
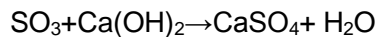
$\text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ （固硫反应）

国内燃煤流化床锅炉炉内脱硫效率一般达 60%，生物质循环流化床锅炉炉内喷钙脱硫的效率比传统燃煤循环流化床锅炉低，大约在 50% 左右。甚至更低，要获得更高的脱硫效率，需考虑炉后脱硫。

3.2 SDA 旋转喷雾半干法脱硫

半干法脱硫最常用的工艺为 SDA 旋转喷雾半干法。SDA 法的工艺流程为：石灰制备系统将熟石灰制备成一定浓度的 Ca(OH)₂ 浆液，该浆液经过旋转雾化器喷入半干式反应塔中，形成极小的雾滴，喷入 100~150°C 锅炉出口烟气中，烟气与石灰浆液雾滴充分接触发生物理、化学反应，气体中的 SO₂ 等酸性其他被吸收净化。同时，部分与氧气发生氧化反应，使 CaSO₃ 转化为 CaSO₄。反应式为：

$\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



SDA 脱硫工艺特点：脱硫效率高达 98%以上；SDA 工艺系统结构简单，调节灵活，可控性好；湿法脱硫的机理，干法的特点；无废水产生，系统不需防腐处理。

3.3 CFB 循环流化床半干法脱硫

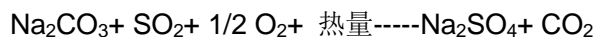
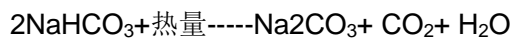
循环流化床烟气脱硫工艺的原理是：脱硫剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末和烟气中的 SO_2 ，在有水参与的情况下，在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子的液相表面发生反应，反应机理与 SDA 旋转喷雾干燥相同。其主要反应发生在 100~150°C 脱硫反应塔内， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末、烟气及喷入的水分，在流化状态下充分混合，此时由于有水参与， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末表面离子化，烟气中的酸性气体与 Ca^{2+} 接触并迅速反应。

由于有物料再循环系统，使得脱硫塔内参加反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量远远大于新投加的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量，即实际反应的脱硫剂与酸性气体的摩尔比远远大于表观摩尔比，从而使 SO_2 、 SO_3 、 HCl 、 HF 等酸性气体能被充分地吸收，实现高效脱硫。

CFB 主要工艺特点：烟气、物料、水在剧烈的掺混升降运动中接触时间长、混合充分，脱硫效率达到 90%；不产生废水，不需要设置废水处理系统；尾部烟囱不需要防腐。

3.4 SDS 干法脱硫

SDS 干法脱硫可采用碱性吸收剂喷射，在锅炉出口后端合适位置增加碳酸氢钠超细粉喷射口，使其与 180~250°C 烟气中的 SO_2 发生化学反应，如：



SDS 工艺主要技术特点：脱硫效率可达 95%以上；对烟气流量、 SO_2 浓度等工况的变化适应性较强；脱硫剂成本较高，总体运行成本相对较高，适用于烟气含硫量低（或烟气量小），总消耗量不大，这样吸收剂增加的成本不敏感；腐蚀性轻微，基本不用采取特殊防腐措施，但需采取相应防磨措施；由于脱硫工艺不需要对烟气进行了增湿减温，排放烟气温度基本没有降低，烟气排放始终保持良好的视觉效果；系统不产生废水。由于 SDS 反应窗口温区（即烟气温度 180~250°C），这样才能保证 90%以上的脱硫效率。对于生物质锅炉采用 SDS 干法脱硫系统，由于生物质锅炉一般的排烟温度是较低，一般是 130-150°C，为了保证较高的脱硫效率，需将锅炉烟气升温，造成运行成本的大大增加。

3.5 湿法脱硫

湿法脱硫采用石灰石浆液、氢氧化钠溶液或者氨水等碱性溶液与烟气接触，吸收液通过高效喷嘴雾化喷入吸收塔，分散成细小的液滴并覆盖吸收塔整个断面。液滴中的碱液与塔内烟气逆流充分接触，发生传质与吸收反应，烟气中的 SO_2 、 SO_3 等被碱液吸收。

该工艺的特点是：技术比较成熟，脱硫效率高（90~98%）；适应性强，能适应高浓度 SO_2 烟气条件；产生脱硫废水；系统复杂，几乎所有设备都需防腐；排烟温度低于烟气露点温度，烟囱需要做防腐。烟囱排烟存在烟羽问题、脱硫废水二次污染问题。

四、 生物质锅炉脱硫脱硝推荐工艺分析

针对 20 万标方烟气，排烟 120~140℃ 的生物质锅炉， NO_x 、 SO_2 的原始排放浓度均为 400 mg/Nm^3 ，排放浓度分别为 50、35 mg/Nm^3 。

脱硝推荐采用 SNCR+SCR 联合脱硝技术，把 SNCR 工艺的还原剂喷入炉膛技术同 SCR 工艺利用逃逸氨进行催化反应的技术结合起来，进一步脱除 NO_x ；它是把 SNCR 工艺的低费用的特点同 SCR 工艺的高效率进行有效结合。SNCR 将烟气中 NO_x 浓度降至 200 mg/Nm^3 ，再通过 SCR 将 NO_x 降至 50 mg/Nm^3 ；脱硫有 SDA 半干法、CFB 半干法、钠碱法湿法三种脱硫工艺可供选择。脱硫脱硝设备投资与运行费用如表 4.1 所示。

表 4.1 设备投资与运行费用

类别	工艺方式	设备投资 (万元)	运行费用 (万元/年)
脱硝	SNCR+SCR 联合脱硝技术	840	140
脱硫 (400~30)	SDA 半干法脱硫	1500	300
	CFB 半干法脱硫	1800	300
	钠碱法湿法脱硫	1300	800

SNCR 和 SCR 还原剂采用尿素，SNCR 工艺在脱除部分 NO_x 的同时也为后面的 SCR 提供所需要的氨，可以省却尿素热解喷射系统的设置。对于没有设置 SNCR 的系统，若需增设补氨系统，采用尿素热解工艺，设备投资费用需要另增加 75 万元，运行费用每年增加 80 万元。

生物质锅炉可行的脱硫技术有半干法（SDA、CFB）和湿法脱硫。与半干法脱硫相比，湿法脱硫产生脱硫废水，存在二次污染问题；虽然钠碱湿法脱硫总体投资比半干法脱硫省 20~30%，但运行成本每年高出半干法 500 万。

CFB 循环流化床半干法脱硫技术与 SDA 相比，运行成本基本持平，但投资成本高 300 万，且系统相对复杂，维护不方便。

SDA 旋转喷雾半干法脱硫技术工艺结构简单，调节灵活，运行成本低；无废水排放问题；系统不需防腐处理；系统维护相对简单。是比较适合生物质锅炉烟气脱硫的技术。

综合分析和比较，SNCR+SCR+SDA 是比较合适于生物质锅炉的脱硝脱硫工艺路线，其总设备投资成本为 2340 万元，运行费用为 440 万元/年。

1 顶替