

氮氧化物排放控制原理及新技术

李俊华 陈 亮 常化振 郝吉明

(清华大学环境科学与工程系 清华大学环境系 100084)

摘 要 NO_x 排放量逐年增加, 造成区域酸沉降趋势不断恶化, 大气中二次颗粒物臭氧 (O₃) 和微细可吸入颗粒物 (PM_{2.5}) 居高难下, 严重影响人体健康和生态环境质量。本文介绍了我国 NO_x 排放趋势, 重点讨论了 NO_x 控制原理及关键控制技术的研究进展。基于目前烟气脱硝技术存在的问题, 提出了脱硝催化剂原材料和制备工艺国产化、针对我国不同煤种研究催化剂适应性的问题, 以及下一步燃煤烟气协同污染控制最新研究方向。

关键词 氮氧化物 燃煤烟气 稀燃汽车 排放 脱硝催化剂 协同控制

一、我国 NO_x 排放现状

《国家环境保护“十一五”规划》提出确保实现 SO₂ 减排目标, 实施燃煤电厂脱硫工程, 实施酸雨和 SO₂ 污染防治规划, 重点控制高架源的 SO₂ 和 NO_x 排放, 综合改善城市空气环境质量。随着“十一五”期间对电厂实施烟气脱硫效果明显, 大气 SO₂ 浓度及硫沉降均有所下降。但 NO_x 作为一类主要的大气污染物, 在我国其排放量仍在增加, 不仅对人体健康造成直接危害, 同时也会造成空气中 NO₂ 浓度的增加、区域酸沉降趋势不断恶化, 还会使对流层 O₃ 浓度增加, 并在空气中形成微细颗粒物 (PM), 影响大气环境质量^[1,2]。

我国以煤为主的能源结构和发电结构, 使得燃煤成为 NO_x 的最大来源, 全国 NO_x 排放量的 67% 来自煤炭燃烧, 其中燃煤电厂是 NO_x 排放的最大分担者。2007 年全国 NO_x 排放量为 1643.4 万 t, 工业排放 NO_x 1261.3 万 t, 其中火电厂排放 811 万 t, 占全国 NO_x 排放量的 49.4%, 占工业 NO_x 排放的 64.3%^[3]。今年 NO_x 排放量将达到 1800 万 t, 未来若无控制措施, NO_x 排在 2020 年将达到 3000 万 t 以上, 届时我国将成为世界上第一大 NO_x 排放国, 污染将进一步加重。我国于 2004 年 1 月 1 日起执行的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2003), 将新建燃煤电厂的氮氧化物的排放浓度控制在 450mg/m³。对于氮氧化物污染严重和环境容量有限的经济发达地区, 当地政府提出了更高的排放要求, 如北京为了迎接 2008 年奥运会, 将 NO_x 排放标准严格到 100mg/m³。因此针对重点源开展 NO_x 排放控制原理及新技术的研究变得十分必要和迫切。

二、固定源烟气 NO_x 排放控制原理及技术

通常把通过改变燃烧条件来降低燃料燃烧过程中产生的 NO_x 的各种技术措施统称为低 NO_x 燃烧技术。通常情况下, 采用各种低 NO_x 燃烧技术最多仅能降低 NO_x 排放量的 50% 左右。因此, 当对燃烧设备的 NO_x 排放要求较高时, 单纯采用燃烧改进措施往往不能满足排放要求, 这就需要采用尾部烟气脱硝技术来进一步降低 NO_x 的排放。燃烧后烟气脱硝技术是指通过各种物理、化学过程使烟气中的 NO_x 还原或分解为 N₂, 或者以清除含 N 物质的方式去除 NO_x。按反应体系的状态, 烟气脱硝技术可大致分为干法 (催化法) 和湿法 (吸收法) 两类。湿法烟气脱硝是指各种利用水或酸、碱、盐及其他物质的水溶液来吸收废气中的 NO_x, 使废气得以净化的工艺技术方法。但该技术存在一些难以克服的问题造成应用价值有限。

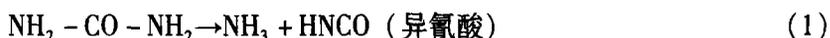
干法烟气脱硝技术主要包括选择性催化还原法 (SCR)、选择性非催化还原法 (SNCR)、电子束法 (EB)、脉冲电晕低温等离子体法 (PCIPCP)、SNRB (SO_x-NO_x-RO_x-BO_x) 联合控制工艺、联合脱硝脱硫技术 (SNO_x) 工艺、固体吸收/再生法等。与湿法脱硝技术相比, 干法脱硝

技术效率较高、占地面积较小、不产生或很少产生有害副产物,也不需要烟气加热系统,因此绝大部分电厂锅炉采用干法烟气脱硝技术。下面重点介绍氨气选择性催化还原法(NH₃-SCR)的烟气脱硝技术。

(一) 氨气选择性催化还原 NO_x 技术原理

氨选择性催化还原 NO_x (NH₃-SCR) 脱硝技术是还原剂 NH₃ 在催化剂作用下选择性将 NO_x 还原为 N₂ 的方法。对于固定源脱硝来说,主要是采用向温度为 280~420℃ 的烟气中喷入尿素或氨,将 NO_x 还原为 N₂ 和 H₂O。

如果尿素做还原剂,首先要发生水解反应:



氨选择性还原 NO_x 的主要反应式如下:



通过使用适当的催化剂,可以使主反应在 200~450℃ 的温度范围内有效进行。反应时,排放气体中的 NO_x 和注入的 NH₃ 几乎是以 1:1 物质的量之比进行反应,可以得到 80%~90% 的脱硝率^[4]。NH₃-SCR 脱硝技术的关键是催化剂,催化剂的催化性能直接影响到 SCR 系统的整体脱硝效率。

(二) 脱硝 SCR 催化剂

钒基催化剂的有效活性温度区间较宽,对于商用的 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 和 V₂O₅-MoO₃/TiO₂,在 NH₃/NO 为 1:1 的化学当量比情况下,最佳反应温度区间在 380~420℃。当温度超过这一区间的上限时,NH₃ 氧化的副反应发生,生成 N₂O 和 NO,从而降低了 NO 的转化率^[5]。该催化剂体系中各活性成分的主要作用是:

V₂O₅: 钒是其中最主要的活性组分。钒的担载量通常不超过 1% (质量分数)^[6],因为较高负载量的 V₂O₅ 能将 SO₂ 氧化成 SO₃,造成催化剂上硫酸盐沉积,对 SCR 反应不利^[7]。

TiO₂: 以具有锐钛矿结构的 TiO₂ 作为载体主要是因为钒的氧化物在 TiO₂ 的表面有很好的分散度;在 TiO₂ 载体上 SO₂ 氧化生成 SO₃ 的反应很弱且可逆^[8];同时,在 TiO₂ 表面上生成的硫酸盐的稳定性要比其他氧化物如 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 差,因此在工业应用过程中硫酸盐不会遮蔽表面活性位,相反这部分少量的硫酸盐还会增强反应活性。

WO₃: 其含量一般很大,大约能够占到 10% (质量分数),主要作用是增加催化剂的活性和热稳定性。

MoO₃: MoO₃ 的加入能够提高催化剂活性、防止烟气中的 As 导致催化剂中毒^[9,10]。但是 MoO₃ 抑制 As 中毒的机理现在还不是很清楚。

其他添加剂: 在工程实际应用的蜂窝状催化剂中加入一些硅基的颗粒可以提高催化剂的机械强度,但由于这些硅基颗粒中通常含有一些碱性的阳离子,对催化剂来说是一种毒性物质,因此会造成工程实际应用中催化剂活性有所下降。

三、烟气脱硝技术存在的问题及研究方向

近年来我国一些厂家通过引进、吸收、消化国外先进脱硝技术,建成了许多脱硝装置。随后,许多国内厂家也开始引进了催化剂的生产技术,主要有东方凯特瑞引进德国 KWH 的整套催化剂制备生产线,并在 2006 年投产运营;北京国电龙源环保工程有限公司引进日本触媒化成的

催化剂制备技术,于2008年12月初投入商业运行;重庆远达催化剂公司引进美国 Cormetech 的催化剂生产技术,并于2009年9月正式投运。福建大拇指公司、三融环保也分别与日本触媒化成签订了催化剂生产技术引进合同。另外还有几家也先后开始了建厂工作。预计到2010年底,全国催化剂总产能可能会达到 50000m^3 以上。但是,由于外方技术保密和考虑到技术引进成本的问题,从目前这些厂商的技术引进范围来看,基本都没有引进原料生产的技术。现在主要的原料供货商有日本的石原化工、法国的美礼联等公司,数量很少,而且已经基本形成了稳定的价格体系,使得原料成本难以大幅下降。此外中国煤质丰富,不同煤种燃烧灰分对催化剂的中毒机制及催化剂的适应性仍需深入研究。

(一) 催化剂专用钛白粉国产化

目前广泛使用的脱硝催化剂一般都是采用 TiO_2 作为载体, V_2O_5 为活性组分,其中 TiO_2 的用量超过80%。催化剂用超细晶型钛白粉为锐钛型,采用硫酸法制备,对成品的结晶型式、粒径分布、比表面积等有着非常严格的技术要求,另外还需要严格控制碱金属、硫酸根、 SiO_2 、重金属的含量,经调研目前国内产品尚不能满足要求。添加了 WO_3 对 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 催化剂的成型性能、反应活性、抗毒性、Brønsted酸度、催化剂的热稳定性都有较大提高,同时还会抑制 SO_2 的氧化反应。因此,脱硝催化剂一般都采用钛钨粉作为活性成分的载体。

国外钛钨粉的制备和生产,经过30年的发展已经比较成熟。目前,国内对此方面的研究并不深入,尚未达到工业化生产的地步。目前主要存在的问题是普通钛白粉的精制工艺的研究,国内拥有大量的钛白粉生产厂家,主要集中在四川、山东、辽宁等地,产品以金红石型钛白粉为主,一般都同时生产锐钛型产品,但是产品质量基本达不到催化剂产品的性能要求,需要进行精加工处理。

(二) 脱硝催化剂的适应性

目前国内催化剂制造技术几乎都是引进国外技术,我国与国外的煤质差别很大,具有高钙、高硫、高灰等特点,使得国外催化剂在中国应用适应性差,主要体现在中毒和灰堵等方面。

CaO 中毒的主要原因是由于沉积在催化剂表面的 CaO 与烟气中的 SO_3 反应造成催化剂微孔的堵塞。反应生成的 CaSO_4 的体积会膨胀14%左右,遮蔽反应活性位,堵塞催化剂表面,影响反应物在催化剂的扩散,中国山西出产的神华、神府煤的灰钙含量均超过20%,与美国PRB煤比较接近,按照美国康宁公司的经验,此类煤催化剂体积耗量将超过普通煤种的一倍以上,而据调研其他催化剂厂实际上在进入中国市场以前基本没有高钙煤的运行业绩,即使是康宁公司,也仅有少量的运行经验,所以此类问题值得深入研究。

砷中毒是引起催化剂钝化的重要因素之一。砷是大多数煤种中都存在的成分,催化剂的砷中毒是由气态砷的化合物不断聚积,堵塞进入催化剂活性位的通道造成的, As_2O_3 分散到催化剂中并固化在活性、非活性区域,使反应气体在催化剂内的扩散受到限制,且毛细管遭到破坏。这种由相变引起的催化剂中毒是不可逆的,对SCR运行影响巨大。

烟气灰分中除金属元素外,还含有氟、氯、磷、硫和氮等非金属元素,分别对应氟化物、氯化物、磷酸盐、硫酸盐和硝酸盐等。一方面,这些化合物可以覆盖在催化剂表面或堵塞催化剂的孔道使催化剂失活,另一方面,氟化物和氯化物也可以与活性组分相互作用,影响催化剂的活性。氟化物、氯化物、磷酸盐、硫酸盐和硝酸盐等化合物若只是覆盖在催化剂的表面或堵塞催化剂的孔道,可以采用洗脱等去除,但若与活性组分发生了相互作用,这种中毒则是不可逆的。

我国很多电厂燃煤的灰分非常高,达到 $50\text{g}/\text{m}^3$ 以上,催化剂很容易产生严重的磨损现象,导致催化剂机械寿命大大降低,国内早期安装的进口SCR装置已经出现了催化剂磨损严重的故障,并导致锅炉非正常停机。实际上据了解由于国外电厂用煤普遍经过洗选,含尘量基本在 $30\text{g}/\text{m}^3$ 以下,目前国外催化剂厂商处理的烟气含尘量在 $30\text{g}/\text{m}^3$ 以上的实际业绩是非常有限的。

所以开展催化剂耐磨损技术已成为当前该领域的重点研究任务之一。

(三) 低温脱硝催化剂的开发及应用

从我国固定源烟气排放现状和控制措施来看,目前国外普遍采用的 $V_2O_5/TiO_2 - NH_3 - SCR$ 体系在实际应用中仍存在问题:一是该体系操作温度必须高于 $300^\circ C$,脱硝装置需安装在空气预热器和除尘器之前,而我国燃煤锅炉烟道气中灰尘和 SO_2 含量很高,容易造成催化剂中毒、堵塞;二是将 $V_2O_5/TiO_2 - NH_3 - SCR$ 体系装置置于空气预热器、除尘器和脱硫装置之前,工业锅炉改造的空间和技术等问题势必对现有装置产生很大影响,导致工程改造复杂和经济上的巨大损失。因此,从我国大多数燃煤工业锅炉和电厂排烟特点考虑,大力发展低温 $NH_3 - SCR$ ($100 \sim 250^\circ C$) 技术十分必要。低温 SCR 催化剂床层可置于除尘器甚至脱硫装置之后,避免烟气的预热耗能,便于和现有的锅炉系统相匹配,降低脱除 NO_x 成本,还可以缓解 SO_2 和粉尘对催化剂的毒化和堵塞,延长催化剂寿命。

目前,低温 $NH_3 - SCR$ 催化剂主要包括碳基催化剂、分子筛类和锰基催化剂。活性炭具有廉价易得、性质稳定、无毒无害、活性炭表面孔道和化学基团易于修饰等优点,以其为载体负载过渡金属氧化物催化剂展示出良好的低温活性。Teng 等^[11]研究了活性炭负载 Fe、Cu 金属氧化物的 SCR 活性, $200^\circ C$, 空速为 10000rh 时, NO 转化率分别为 90% 和 100%。Huang 等^[12]发现 V_2O_5/AC 催化剂可将 SCR 反应温度降至 $200^\circ C$, 但进一步提高低温活性和抗 SO_2/H_2O 性能有待深入研究。在分子筛载体方面, Qi 等^[13]制备的 Ce - Mn/USY 催化剂,在 $150^\circ C$ 反应条件下的 NO 转化率高达 95%, 但低温抗 H_2O/SO_2 性能较差。Mn 基催化剂包括负载型、非负载型锰基催化剂以及锰基复合氧化物催化剂,具有优良的低温活性。Yang 等^[14-16]研究了 Fe - Mn、Fe - Mn - Zr、Fe - Mn - Ti、Mn - Ce 等催化剂体系,其中最好的能够在 $120^\circ C$ 、空速 42000rh 时,将 NO 100% 转化。

在分子筛脱硝催化剂方面,清华大学李俊华等^[17,18]使用离子交换法、共浸渍法制备了分子筛负载 Cu、Fe 催化剂,发现 Fe/Beta 具有最好的活性和稳定性,并考察了碳氢化合物对催化剂的影响。10% Mn - 8% Fe/USY 催化剂具有良好的低温性能, $80^\circ C$ 起活, $120^\circ C$ 时 NO 转化率接近 90%, $150 \sim 300^\circ C$ 时 NO 基本完全转化,反应温度低于 $180^\circ C$ 时检测不到 N_2O 生成,具有很好的选择性。Mn - Fe/USY 催化剂中 Fe 助剂提高了 Mn - Fe/USY 催化剂的表面酸性,促进 NH_3 在催化剂表面的吸附活化,并形成晶格氧,使 NO 更容易氧化为 NO_2 并在催化剂表面生成更多单齿双齿硝酸盐物种。此外他们使用低温固相法制备的纳米 MnO_x 催化剂, $80^\circ C$ 时 NO 转化率达到 98% 以上, $100 \sim 150^\circ C$ 时达 100%; 使用流变相反应法制备的催化剂活性最高,但抗水抗硫性能不足^[19,20]。Liu 等^[21]开发的 $Fe_xMn_{1-x}TiO_y$ 系列催化剂具有极佳的低温 $NH_3 - SCR$ 活性, 50000rh 空速下 $100^\circ C$ 和 $150^\circ C$ 时 NO_x 转化率分别达到 50% 和 90%。

低温 $NH_3 - SCR$ 催化剂的开发在低温活性方面已经取得了一些进展,但现有催化材料较低的耐水、耐硫性能已成为决定催化剂寿命、能否工程实用化的瓶颈,还需要进一步研究改进。

参考文献

- [1] Maheswaran R, Haining R P, Brindley P, et al. Outdoor air pollution, mortality, and hospital admissions from coronary heart disease in Sheffield, UK: a small - area level ecological study. *European Heart Journal*, 2005, 26: 2543 - 2549.
- [2] Mauzerall D L, Sultan B, Kim N, et al. NO_x emissions from large point sources: variability in ozone production, resulting health damages and economic costs. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 2851 - 2866.
- [3] 郝吉明, 贺克斌, 王书肖. 中国氮氧化物污染: 历史趋势、未来挑战和控制策略 [C]. 大气 NO_x 污染控制技术研讨会, 2009: 1 - 14.

- [4] 贺泓, 李俊华, 何洪, 等. 环境催化剂: 原理及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [5] Busca G, Lietti L, Gianguido R, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review. *Appl. Catal. B*, 1998, 18: 1 - 36.
- [6] Amiridis M D, Duevel R V, Wachs I E. The effect of metal oxide additives on the activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. *Appl. Catal. B*, 1999, 20: 111 - 122.
- [7] Finocchio E, Baldi M, Busca G, et al. A study of the abatement of VOC over $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ and alternative SCR catalysts. *Catal. Today*, 2000, 59: 261 - 268.
- [8] Choo S T, Lee Y G, Nam I S, et al. Characteristics of V_2O_5 supported on sulfated TiO_2 for selective catalytic reduction of NO by NH_3 . *Appl. Catal. A*, 2000, 200: 177 - 188.
- [9] Lietti L, Nova I, Ramis G, et al. Characterization and Reactivity of $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ De - NO_x SCR catalysts. *J. Catal.*, 1999, 187: 419 - 435.
- [10] Tops N Y. Mechanism of the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia elucidated by in situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Science*, 1994, 265: 1217 - 1219.
- [11] Teng H, Tu Y T, Lai Y C, et al. Reduction of NO with NH_3 over carbon catalysts. The effects of treating carbon with H_2SO_4 and HNO_3 . *Carbon*, 2001, 39: 575 - 582.
- [12] Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y, et al. Formation and reaction of ammonium - sulfate salts on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures. *Journal of Catalysis*, 2003, 214: 213 - 219.
- [13] Qi G S, Yang R T, Chang R. Low - temperature SCR of NO with NH_3 over USY - supported manganese oxide - based catalysts. *Catal. Lett.*, 2003, 87: 67 - 71.
- [14] Qi G S, Yang R T. Low - temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over iron and manganese oxides supported on titania. *Appl. Catal. B, Environ.*, 2003, 44: 217 - 225.
- [15] Qi G S, Yang R T. Characterization and FTIR studies of $\text{MnO}_x - \text{CeO}_2$ catalyst for low - temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 15738 - 15745.
- [16] Qi G S, Yang R T. Low - temperature SCR of NO with NH_3 over noble metal promoted Fe - ZSM - 5 catalysts. *Catal. Lett.*, 2005, 100: 243 - 248.
- [17] Tang X L, Hao J M, Li J H. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods. *Catal. Commun.*, 2007, 8: 329 - 334.
- [18] Tang X F, Li J H, Wei L S, Hao J M. $\text{MnO}_x - \text{SnO}_2$ Catalysts Synthesized by a Redox Coprecipitation Method for Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 . *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29: 531 - 536.
- [19] Li J H, Zhu R H, Cheng Y S, Lambert C K, Yang R T. Mechanism of propene poisoning on Fe - ZSM - 5 for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia, *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 1799 - 1805.
- [20] Lin Q C, Li J H, Ma L, Hao J M. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over Mn - Fe/USY under lean burn conditions, *Catalysis Today*, in press.
- [21] Liu F D, He H, Ding Y, et al. Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, 93: 194 - 204.