

· 大气污染防治 ·

烟气中氮氧化物污染的治理

Pollution Control of NO_x in Smoke

叶代启 (华南理工大学造纸与环境工程学院环境科学与工程系 广州 510640)

提要 对最新的一些烟气 NO_x 脱除技术进行了综述,对于主要的两种燃烧后烟气 NO_x 脱除工艺技术—选择性催化还原(SCR)及选择性非催化还原(SNCR)进行了较为详细的讨论,并对这两种方法的优缺点进行了对比。还对其它的一些工艺技术如碳氢化合物选择性催化还原(HC-SCR)及 NO_x 直接催化分解作了简要介绍。

关键词 氮氧化物 选择性催化还原 选择性非催化还原

Abstract An overview of recent NO_x reduction technologies have been given in this paper, two major NO_x reduction technologies include selective catalytic reduction(SCR)and selective non catalytic reduction(SNCR)have been discussed in detail,their advantages as well as disadvantages have been compared with each other. Other technologies, such as hydrocarbon—selective catalytic reduction(HC—SCR)and direct catalytic decomposition of NO_x have been introduced briefly.

Key Words NO_x SCR SNCR HC—SCR

1 前言

氮氧化物(NO_x)对大气的污染是一个世界性的环境问题,它对大气的污染主要有酸雨和较高的地面臭氧浓度。NO_x 也有参与形成空气中的飘尘(PM_{2.5})。氮氧化物主要有 NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ 等,但在燃烧过程生成的氮氧化物,几乎全是 NO 和 NO₂。天然气、重油、煤炭等天然矿物燃料在燃烧过程生成的 NO_x 中 NO 占 90%,其余为 NO₂。NO_x(包括一氧化氮和二氧化氮),主要由车辆发动机和工业燃烧过程产生(几乎各占一半)。酸雨中硫酸和硝酸浓度的比例各地不一样,如美国东部约 1/3 的酸雨是由 NO_x 的排放造成的,西部硝酸浓度的比例则过半。在西欧,酸雨中硫酸和硝酸浓度典型比例是 2:1。全球的气温除了 CO₂ 影响

外(CO₂ 在温室效应中仅起到一半的作用),其他气体如氟氯化碳、氧化亚氮、甲烷等也起重要作用。现在全球对氧化亚氮的增加予以特别重视,因为全球气候的变化和同温层中臭氧的减少都直接与它有关。

统计数据表明,氮氧化物已成为北京、广州、上海、武汉、杭州、合肥、大连、深圳、珠海 9 个城市的主要污染物。广州市大气中 NO_x 大大超过国家二级标准。光化学污染已经出现。上海空气质量已处于中度污染的警戒水平,而 NO_x 则超标达 106%,是空气污染的“罪魁祸首”。其他大中城市空气中 NO_x 污染情况也在逐步发展,由此可见,NO_x 的污染控制已经迫在眉睫。国家环保总局也要求从 2000 年开始对酸雨控制区内的 NO_x 排放实行控制,到 2010 年酸雨控制区内氮化物排放总量控制在 2000 年水平。目前,机动车 NO_x 的排放正逐步通过

收稿日期 1999-04-16 修回日期 1999-06-16

汽车尾气催化净化器加以削减与控制,而固定源如发电厂、工业锅炉等烟气中的 NO_x 的排放则尚未得到应有的重视。

2 烟气中氮氧化物污染控制办法

有很多方法可以用于烟气中 NO_x 污染的控制。这些方法可以分为两大类:防止 NO_x 产生及脱除 NO_x。常用的防止 NO_x 产生的办法有低 NO_x 燃烧技术及锅炉改进技术。而选择性非催化还原技术(SNCR)和选择性催化还原技术(SCR)是典型的用于燃烧之后 NO_x 脱除的主要办法。另外,还有碳氢化合物选择性催化还原(HC-SCR)、非选择性催化还原(NSCR)、NO_x 直接催化分解及其他方法。

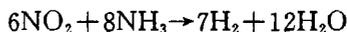
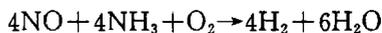
SCR/SNCR 两种工艺技术都是首先由日本在 70 年代开始大规模应用,而随后在欧美及其他国家普遍应用。这两种技术近些年来得到了空前的发展和大规模应用。自 1986 年以来,约占总数 90% 以上的装置全部都在正常运转。其中,SCR 装置大约是 SNCR 装置的两倍。这两类工艺技术的比较列于表 1。

表 1 选择性催化的(SCR)与选择性非催化还原工艺(SNCR)的比较

	选择催化还原(SCR)	选择性非催化还原(SNCR)
氮氧化物 NO _x 脱除率(%)	70~90	30~80
操作温度(°C)	200~500	800~1100
NH ₃ /NO _x 摩尔比	0.4~1.0	0.8~2.5
NH ₃ 氨泄露(ppm)	<5	5~20
设备投资	高	低
操作费用	中	中

2.1 选择性催化还原(SCR)

SCR 工艺中,还原剂在催化剂的作用下将 NO_x 还原为氮气和水,催化剂用于促进还原剂与 NO_x 之间的化学反应,还原剂主要是用氨。反应方程式如下:



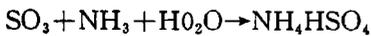
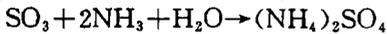
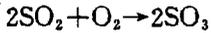
SCR 可应用于电厂,工业锅炉,燃气锅炉,内燃燃烧发动机,化工厂以及炼钢厂,可获得 > 90% 的 NO_x 还原率。由于采用催化剂,SCR 可以使 NO_x 与氨之间的化学反应在较低的温度下(180°C~600°C)进行,并且可以获得更高的还原剂利用效率。在此工艺中,氨-空气或者是氨-蒸气的混合物注入燃烧气流中,气流在湍流区充分混合后再通过催化剂床层,在这里 NO_x 被还原。催化剂促进化学反应但是它本身并不消耗,催化剂效率会随着时间的推移逐步有所下降,这是因为它的表面被沾污或者被一些有毒的元素污染了。对于不同的气体温度可以使用不同的催化剂。基本的金属催化剂含有钛、钒、钼、或者是钨。金属催化剂的使用温度范围,从 230°C~425°C,而对于更高温度比如 360°C~600°C,则可使用分子筛催化剂,对于一些更低温度,比如 180°C~290°C,可使用含有一些贵金属如铂和钯的金属催化剂。表 2 列出了一些商业化选择性催化还原装置的操作温度范围。催化剂一般都有三年以上的寿命,而实际上大多数的 SCR 装置其催化剂都具有 10 年以上的使用周期而不需要再更换催化剂。

表 2 商业化 SCR 装置的操作温度范围

制 造 商	国 别	催化剂类型	操作温度(°C)
Babcock Hitachi	日本	基本金属/金属载体	250~415
Mitsubishi Heavy Industries	日本	基本金属/蜂窝陶瓷	200~400
Kawasaki Heavy Industries	日本	基本金属/蜂窝陶瓷	300~400
Hitachi Zosen	日本	基本金属/蜂窝陶瓷	330~420
Ishidawajima-Harima Hvy. Ind.	日本	基本金属/蜂窝陶瓷	200~400
UBE	日本	基本金属/蜂窝陶瓷	250~400
Engelhard	美国	基本金属/蜂窝陶瓷	300~400
Johson Matthey	美国	基本金属/金属载体	340~400
Came/W. R. Grace	美国	贵金属/金属载体	225~275
Norton	美国	分子筛	220~520
Steuler	德国	分子筛	300~520

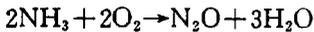
越来越严格的环境保护要求导致了越来越多的 SCR 原装置在世界各地兴建,过去十几年来随着技术革新和进步以及使用量的不断增加,基本的设备投资以及操作费用不断下降,越来越长的催化剂使用寿命是设备投资及操作费用降低的最主要原因.在 SCR 工艺中有几个问题需要加以注意:

①高 SO_2 含量烟气会产生较多的硫酸氨,它可沉积在汽化器的表面以及空气加热器和其他下游的设备的表面.硫酸氨是由氨与 SO_3 反应产生所得, SO_3 可由 SO_2 通过催化剂时氧化而得:



②氨泄露,即未反应的氨造成的泄露.由于所注入的氨与 NO_x 有可能反应不完全而造成泄露.系统设计中可通过良好的气流混合,适当催化剂尺寸,确保所泄漏的氨控制在非常低的水平.

③氧化二氮(N_2O)的排放. N_2O 可由 NH_3 在高温下被氧化而造成:

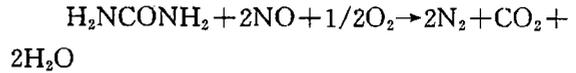
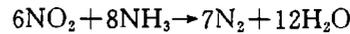
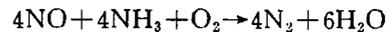


贵金属催化剂也可以将过量的氨转化为 N_2O .以公众健康观点来看, N_2O 并不是一个非常严重的大气污染物,而且它可以通过比较精确的温度控制而减少其排放量.

④催化剂的失活.由于催化剂的表面被烟尘沉积覆盖或者催化剂被重金属(As)及碱土金属氧化物(MgO , CaO , Na_2O , K_2O)中毒而造成催化剂失活.这样的问题可以通过定期吹扫及再生解决.

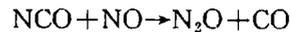
2.2 选择性非催化还原(SNCR)

SNCR 是燃烧后 NO_x 脱除的化学方法,也称作热脱 NO_x 工艺.一般来说,含氮的化合物,例如尿素或氨注入热的燃烧气中.在适当高的温度下($875^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$),含氮化合物分解并与 NO_x 发生化学反应而将 NO_x 还原成分子态的 N_2 和水.



反应的推动力是热燃料气的高温.在这种情况下,催化剂是不必要的.化学反应的效率取决于以下几个因素:如燃料气的温度,高温下停留的时间,含氮化合物即还原剂注入的类型和数量,混合效率以及 NO_x 的含量等等.一般情况下可达到 30%至 70%的 NO_x 还原率. SNCR 工艺所用的两种最基本的还原剂是无水液氨和尿素.为了获得一个理想的 NO_x 脱除效率,还原剂的用量必须比化学计量的要多.大多数过量的还原剂分解为氮气和 CO_2 ,但是,也有一些微量的氨和 CO 会残留在尾气中.有几个非常关键的工艺参数必须在设计阶段加以考虑.这主要包括:燃料的类型,锅炉的负载,炉膛的结构,沸腾器的位置,过量空气量, NO_x 产生浓度,炉膛的温度分布,炉膛的气流分布以及锅炉 CO 浓度等.

SNCR 工艺可以方便地在现有装置上改装,因为它不需要催化剂床层.仅仅是还原剂的储存设备和喷射系统需要加以安装,因而初始投资相对 SCR 工艺来说要低得多,操作费用与 SCR 工艺相当. SNCR 工艺同样存在着氨泄露,硫酸铵及硫酸氢铵生成问题.其中氨的泄露一般来说小于 25ppm,比较好的情况下可以小于 10ppm.在用尿素作还原剂的情况下其 N_2O 的生成要比用氨作还原剂要大得多.因为尿素可分解为 HNCO ,而 HNCO 又可进一步生成 NCO , NCO 可与 NO 的反应生成氧化二氮:



在以尿素为还原剂的操作系统中,可高达 10%的 NO_x 转变为 N_2O ,不过这可以通过比较精确的操作条件控制而达到削减 N_2O 的目的.另外,如果操作条件未能控制到优化的状态,亦可排放出大量的 CO .

2.3 选择性非催化还原及选择催化还原联合工艺(SBCR-SCR)

SNCR 工艺与 SCR 工艺的联合系统可促

进两工艺优点的结合,大大提高 NO_x 脱除率而降低其成本并减少氨的泄漏.在联合中,前一工艺过程氨的泄漏是有目的的使之作为后一工艺选择性催化还原的还原剂. SNCR 过程脱去部分的 NO_x,而剩下的由 SCR 过程脱除掉更多的 NO_x,同时它也进一步减少氨泄漏的机会.联合工艺系统所使用的催化剂比起单独使用 SCR 工艺要少得多,而且能达到更高的 NO_x 脱除率.因此,联合系统可以用更低的设备投资获得更好的脱除效率.

2.4 NO_x 直接催化分解及碳氢化合物选择性催化还原(HC-SCR)

SCR 脱除 NO_x 是一个非常有效的方法,但使用氨作为还原物在很多场合下是不合适的.第一,大量氨必须以液氨或者氨水储存,这样就带来了很多有毒化合物泄露的风险;第二,在注入氨过程中必须非常小心地控制,以避免氨的泄漏;第三,氨在反应器中也可以与水或者与 SO₃ 反应而生成硫酸铵,硫酸铵可沉积在热交换器及其他设备的表面而降低了热效率.因此,人们热衷于开发新的控制 NO_x 污染物的办法.最简便最经济的脱除 NO_x 的方法是将 NO_x 直接催化分解,目前正在研究开发稀土氧化物催化剂,可在较低温度下(600℃)将 NO_x 直接催化分解为氮气和氧气. Cu-ZSM-5 亦是一个较好 NO_x 分解催化剂.

利用有机化合物作为还原剂催化还原 NO_x(HC-SCR)是世界上研究开发的热点,现在已寻找到像烷烃、烯烃、醇等在不同的催化剂上可选择还原 NO_x,例如,甲烷、丙烯、丙酮,甲醇,2-丙醇,乙醇,异丁醇,乙醚等:



在金属交换的分子筛上已经找到了很多很有希望的催化剂,现在存在的主要问题是如

防止碳氢化合物的泄漏与逸散,减少 CO 的生成量及催化剂失活问题.

另外,双催化床硫氮联脱—将脱氮及脱硫催化反应器集为一双催化床硫氮联脱反应器,可同时脱除 SO₂ 及 NO_x.如 NOXSO 工艺, DESONO_x 及 SNO_x 工艺等,都是用催化剂将 SO₂ 氧化为 SO₃,而后用 SCR 工艺脱去 NO_x.

3 结语

近年来,随着 SCR 及 SNCR 工艺技术的不断改进与发展,再加上不断严格的环境排放标准,导致了 SCR 及 SNCR 工艺的大规模工业应用,特别是在发达国家.另一方面,由于酸雨及臭氧污染问题,很多发展中国家也正在逐步采用这些技术.使用现有的工艺技术与低 NO_x 锅炉相结合,可大幅度地削减 NO_x 的排放量,这样也可以有效的削减地面臭氧浓度以及酸雨的污染.中国作为世界上大气污染比较严重的国家,也应该将 NO_x 的污染治理尽快提到议事日程上来.

参 考 文 献

1. J. Varga et al. Modified ZSM-5 Zeolite as DENO_x Catalyst. Environmental Pollution 102. S1 (1998) 691~695.
2. J. van der Kooij. NO_x emission abatement in EU power station: results and response to the acidification strategy. Environmental Pollution. 1998. 102. S1. 677~683.
3. M. Sandell. Putting NO_x in a Box. Pollution Engineering. 1998. 3. 56~58.
4. N. Economidis et al. Catalytic Performance of Al₂O₃/SiO₂/TiO Loaded with V₂O₅ for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia. Catalysis Today. 40 (1998) 270~37.
5. 国家环保总局污染控制司. "两控区"酸雨和二氧化硫污染综合防治行动方案(摘要). 环境保护. 1998 (4). 3.