

陕西省科技统筹创新工程计划项目（2012KTZB03-01-02）资助

国土资源部煤炭资源勘察与综合利用重点实验室开放课题项目（KT2015-1）资助

烟气脱硫脱硝技术及 催化剂的研究进展

张 蕾 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

陕西省科技统筹创新工程计划项目(2012KTZB03-01-02)资助

国土资源部煤炭资源勘察与综合利用重点实验室开放课题项目(KF2015-1)资助

烟气脱硫脱硝技术及催化剂的 研究进展

张 蕾 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

为了控制 SO₂ 污染,防治酸雨危害,加快我国烟气脱硫技术和产业发展已刻不容缓。本书总结了作者多年在烟气脱硫脱硝催化剂方面的研究成果,并在此基础上参考了国内外相关文献,论述了烟气脱硫脱硝工艺的基础研究以及催化剂制备及开发的重要意义,介绍了烟气脱硫脱硝催化剂的发展前景、催化剂的制备以及催化剂在烟气脱硫脱硝工艺中的反应机理。

本书可供环境工程、催化剂工艺开发、洁净能源开发等学科领域的教学人员、科研人员及技术开发人员和研究生阅读,对相关学科从业人员也有重要参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

烟气脱硫脱硝技术及催化剂的研究进展/张蕾著

—徐州:中国矿业大学出版社,2016.7

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3188 - 8

I. ①烟… II. ①张… III. ①烟气脱硫—催化剂—研究进展②烟气—脱硝—催化剂—研究进展 IV.

①X701.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 173730 号

书 名 烟气脱硫脱硝技术及催化剂的研究进展
著 者 张 蕾
责任编辑 黄本斌
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 15.75 字数 393 千字
版次印次 2016 年 7 月第 1 版 2016 年 7 月第 1 次印刷
定 价 35.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

我国是一个能源生产和消费大国,一次能源消费总量仅次于美国,居世界第二位。在我国的一次能源和发电能源构成中,煤占据了绝对的主导地位,并且在很长的一段时间内,一次能源以煤为主的格局也不会发生变化。我国电力的生产仍以燃煤机组为主,大量的燃煤和煤中较高的含硫量导致了大量的 SO_2 排放。目前我国已经是世界上最大的 SO_2 排放国, SO_2 带来的大气污染及酸雨问题日益严重。我国的大气污染属于典型的煤烟型污染,以粉尘和酸雨危害最大,酸雨问题实质就是 SO_2 问题,我国的酸雨区面积已占国土面积的 30%,每年酸雨造成的损失在百亿元以上,控制 SO_2 排放总量是抑制酸雨污染发展的关键,因此加强对 SO_2 排放的控制,已成为我国当前刻不容缓的任务。化石燃料的燃烧是大气中 NO_x 的主要来源,人为排放的 NO_x 95% 以上来自化石燃料的燃烧过程。全球氮氧化物的排放量逐年增长,以我国为例,若不采取进一步的排放控制措施,到 2020 年和 2030 年 NO_x 排放总量将分别达到 2 900 万 t 和 4 000 万 t。目前, NO_x 的污染状况已引起国际社会的广泛关注。

烟气脱硫脱硝装置的采用和技术的发展非常迅速,国内外也有为数不少的烟气脱硫脱硝技术的专著,但是大多数都集中于湿法脱硫和 SCR 脱硝技术的工程应用。本书的特点是以活性炭为背景,采用活性炭作为脱硫、脱硝催化剂及其催化剂载体,着重研究活性炭干法脱硫、脱硝的理论研究,并结合等离子体脱硝技术,全面、系统地阐述烟气脱硫、脱硝的基础理论和脱除机理,为干法脱硫、脱硝技术在工业上的应用提供直接的帮助和指导。

近年来,课题组先后得到了陕西省科技统筹创新工程计划项目(2012KTZB03-01-02)、国土资源部煤炭资源勘察与综合利用重点实验室开放课题项目(KF2015-1)等资助,先后展开了活性炭负载型催化剂对烟气脱硫脱硝性能的基础研究,并对其脱硫、脱硝机理进行了深入的探索,取得了一些进展,本书展示了目前课题组所取得的部分研究成果。

全书共分为 12 章。第 1 章脱硫脱硝概论,介绍了国内外脱硫脱硝的现状;第 2 章脱硫脱硝控制技术,介绍目前二氧化硫和氮氧化物的主要控制技术;第 3 章催化剂与催化作用,介绍了催化剂的分类、主要制备方法以及催化作用;第 4 章煤质活性炭脱硫性能的研究,探讨了不同的烟气组成以及反应温度、反应时间对烟气脱硫性能的影响;第 5 章金属/AC 负载型催化剂对脱硫性能的影响,探讨了不同催化剂活性组分对脱硫性能的影响,并对催化剂性能进行表征;第 6 章褐煤热解焦催化剂对脱硫性能的影响,探讨了改性热解焦对烟气脱硫性能的影响,并结合检测手段分析热解焦脱硫的机理;第 7 章硅藻土和活性炭复合载体的制备及其在烟气脱硫中的应用,探讨了以活性炭和硅藻土为原料制备复合载体,并在其上负载铁作为活性组分,探讨不同的制备条件对催化剂脱硫性能的研究;第 8 章溶胶-凝胶法制备负载型催化剂对脱硫性能的影响,探讨了用凝胶-溶胶法制备的 $\text{ZnO}/\text{膨润土}$ 催化剂对脱硫性能的影响;第 9 章 $\text{MnO}_2\text{-NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硫催化剂的制备及其性能的研究,探讨了双金

属负载型催化剂的制备及其对脱硫性能的研究;第 10 章单金属负载型催化剂对烟气脱硝性能的影响,探讨了不同的负载量、焙烧温度和焙烧时间制备的负载型催化剂对脱硝性能的影响;第 11 章功能分区型脱硝催化剂对烟气同时脱硫脱硝性能的影响研究,探讨了不同结构的分区性催化剂的制备方法及其同时脱硫脱硝性能研究;第 12 章等离子体脱硝,探讨了不同的等离子体的运行条件以及烟气组成对脱硝性能的研究及其等离子体脱硝机理。

本书由张蕾和沙响玲统筹定稿,课题组的历届研究生和本科生为本书的出版做出了不懈的努力和很大的贡献,尤其是何会彬、马振华、梁萍、李瑜、李晨、董伟恒、张鹏、强明、胡伟强、陈荣、孙毓霞、张易中、杨淡、王龙伟、田野、吕宝鹏、刘茜、杨燕、王瑞、林琪、王禹苏等均在相关课题中开展了部分实验和研究工作,在此表示感谢!

书中引用了国内外许多学者的相关研究成果或者观点,在此深表感谢!中国矿业大学出版社的黄本斌编辑为本书的出版做出了卓有成效的工作,在此表示感谢!

由于我们知识水平所限,加之时间紧迫,书中存在许多不足甚至错误之处,敬请读者批评指正。

作者

2016 年 3 月

目 录

1	脱硫脱硝概论	1
1.1	SO ₂ 和NO _x 的产生及危害	1
1.2	国内外脱硫脱硝的发展现状	5
1.3	烟气同时脱硫脱硝的研究进展	8
	参考文献	8
2	脱硫脱硝控制技术	10
2.1	SO ₂ 控制技术	10
2.2	燃煤氮氧化物净化技术	22
	参考文献	27
3	催化剂与催化作用	30
3.1	催化剂分类	30
3.2	固体催化剂的组成	31
3.3	催化剂的制备	33
3.4	催化剂的催化作用	37
3.5	催化剂的表征	38
3.6	脱硫催化剂	39
3.7	脱硝催化剂	47
	参考文献	53
4	煤质活性炭脱硫性能的研究	56
4.1	烟气状态对烟气脱硫性能的影响	56
4.2	烟气组分对活性炭脱硫性能的影响	62
	参考文献	65
5	金属/AC负载型催化剂对脱硫性能的影响	66
5.1	活性炭脱硫概论	66

5.2	不同金属/AC 催化剂对脱硫性能的影响	68
5.3	CuO-碱金属/AC 双金属催化剂对烟气脱硫性能的影响研究	72
	参考文献	81
6	褐煤热解焦催化剂对脱硫性能的影响	82
6.1	热解焦性能概论	82
6.2	改性热解焦特性	83
6.3	褐煤热解焦负载型催化剂脱硫性能及其机理研究	85
6.4	改性热解焦催化剂的制备及其脱硫性能的研究	93
6.5	改性活化热解焦催化剂对烟气脱硫性能的研究	102
6.6	改性热解焦负载型催化剂	109
	参考文献	119
7	硅藻土和活性炭复合载体的制备及其在烟气脱硫中的应用	121
7.1	硅藻土简介	121
7.2	硅藻土的脱硫性质	121
7.3	实验部分	122
7.4	复合载体和催化剂的检测方法	123
7.5	复合载体的筛选	123
7.6	催化剂活性评价	128
7.7	最优负载量催化剂的表征	130
7.8	结论	132
	参考文献	133
8	溶胶-凝胶法制备负载型催化剂对脱硫性能的影响	134
8.1	柠檬酸溶胶-凝胶法制备氧化锌/膨润土催化剂及脱硫性能研究	136
8.2	溶胶-凝胶法制备铜基脱硫催化剂及其性能研究	143
	参考文献	150
9	MnO₂-NiO/γ-Al₂O₃ 脱硫催化剂的制备及其性能的研究	151
9.1	实验设计	151
9.2	结果与讨论	153
9.3	氨气再生对 CuO/ γ -Al ₂ O ₃ 负载型催化剂脱硫性能的影响	161
	参考文献	166
10	单金属负载型催化剂对烟气脱硝性能的影响	167
10.1	锰基催化剂脱硝性能机理的研究	167

10.2	蜂窝状堇青石基 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂脱硝性能研究	176
	参考文献	187
11	功能分区型脱硝催化剂对烟气同时脱硫脱硝性能的影响	189
11.1	烟气同时脱硫脱硝概论	189
11.2	功能分区型脱硝催化剂负载活性组分方式的选择	189
11.3	实验部分	190
11.4	催化剂的制备	191
11.5	结果与结论	192
11.6	结论	208
	参考文献	209
12	等离子体脱硝	211
12.1	等离子体脱硝的国内外研究现状	211
12.2	等离子体和催化剂协同脱硝的国内外研究现状	213
12.3	影响等离子体脱硝性能的因素	215
12.4	不同背景气体下等离子体脱硝机理的研究	217
12.5	等离子体与烃类气体协同催化脱硝机理研究	226
12.6	等离子体与钙钛矿型催化剂协同催化脱硝机理研究	233
	参考文献	242

1 脱硫脱硝概论

环境污染和能源利用问题已经严重威胁人类赖以生存的环境和人类自身的健康,低碳经济在国际上已成为探讨的热点。局部的大气污染和全球气候的变化,引起了人们对生存环境和健康安全的广泛关注。从18世纪60年代开始,工业渗透进入人们的生活,尤其是工业时代的到来,促进了能源的开发和利用,推动了国家经济的发展。但是,新能源的开发和利用是一把双刃剑,有着积极作用的同时,还会给人们所居住的环境带来危害。

我国的一次性能源消费以煤炭为主,煤炭在燃烧放出能量的同时,也释放了大量的有毒有害物质,主要有 SO_2 、 SO_3 、 CO 、 NO_x 、醛类、烃类和固体颗粒烟尘等。其中 SO_2 和 NO_x 是形成酸雨的主要原因,酸雨对人体、动物、建筑物以及文物古迹造成了不可估量的危害。据统计,2014年我国 SO_2 的排放量为46 930 t,烟尘排放量为14 260 t, NO_x 的排放量为67 460 t。虽然近年来, SO_2 和 NO_x 的排放量均有所下降,但是仍然存在较大的问题,我国南方和西部地区出现大批地域频发酸雨和酸雾现象,就是有力的证据。因此,为了有效控制燃煤中 SO_2 和 NO_x 的排放,保护人们的生存环境,脱硫脱硝技术成为人们争相关注的焦点^[1]。

1.1 SO_2 和 NO_x 的产生及危害

1.1.1 SO_2 的产生及危害

(1) SO_2 污染物的来源

大气中的 SO_2 来源于自然过程和人类活动两方面。除尘系统处理的是颗粒物这一重要污染物。自然过程中产生的 SO_2 包括火山爆发喷出的 SO_2 ,沼泽、湿地、大陆架等处释放的 H_2S 进入大气后被氧化为 SO_2 ,含硫有机物被细菌分解及海洋形成的硫酸盐气溶胶在大气中经过一系列变化而产生的 SO_2 等。天然源排放量约占大气中 SO_2 总量的1/3。天然产生的 SO_2 属全球性分布,低浓度,易于被稀释和净化,一般不会严重污染大气,也不会形成酸雨。人为源主要来自化石燃料的燃烧和含硫物质的工业生产过程,以火电、钢铁、有色冶炼、化工、炼油、水泥等工业部门排放量较大。人为源排放量约占大气中 SO_2 总量的2/3,是造成大气污染和产生酸雨的重要原因。

我国是一个能源生产和消费大国,一次能源消费总量仅次于美国,居世界第二位。在我国的一次能源和发电能源构成中,煤占据了绝对的主导地位,并且在很长的一段时间里,我国一次能源以煤为主的格局也不会发生变化。我国电力的生产仍以燃煤机组为主,大量的燃煤和煤中较高的含硫量导致大量的 SO_2 排放。目前我国已经是世界

上最大的 SO₂ 排放国, SO₂ 带来的大气污染及酸雨问题日益严重。我国的大气污染属于典型的煤烟型污染, 以粉尘和酸雨危害最大, 酸雨问题实质就是 SO₂ 问题, 我国的酸雨区面积已占国土面积的 30%, 每年酸雨造成的损失在百亿元以上, 控制 SO₂ 排放总量是抑制我国酸雨污染发展的关键, 因此加强对 SO₂ 排放的控制, 已成为我国当前刻不容缓的任务^[2]。

(2) SO₂ 的特性

SO₂ 是一种无色具有强烈刺激性气味的气体或液体, 有毒, 具窒息性, 特臭, 空气中最高容许浓度为 15 mg/m³。能溶于水、乙醇。与水及水蒸气作用生成有毒及腐蚀性的蒸气, 能被氧化成 SO₃。其相对密度为 1.434(液体, 0℃), 熔点为 -75.5℃, 沸点为 -10℃。盛有 SO₂ 的容器受热后瓶内压力增大, 有爆炸危险, 漏气可危及附近人畜生命安全。

(3) SO₂ 的危害

SO₂ 易溶于人体的体液和其他黏性液中, 长期的影响会导致多种疾病, 如: 上呼吸道感染、慢性支气管炎、肺气肿等, 危害人类健康。SO₂ 对植物的危害巨大, 研究表明, 在高浓度 SO₂ 的影响下, 植物产生急性危害, 叶片表面产生坏死斑, 或直接使植物叶片枯萎脱落; 在低浓度 SO₂ 的影响下, 植物的生长机能受到影响, 造成产量下降, 品质变坏。SO₂ 对金属有腐蚀作用, 大气中的 SO₂ 对金属的腐蚀主要是对钢结构的腐蚀。据统计, 由金属腐蚀造成的直接损失远大于水灾、风灾、火灾、地震造成损失的总和, 且金属腐蚀直接威胁到工业设施、生活设施和交通设施的安全。SO₂ 对生态环境的影响恶劣, SO₂ 形成的酸雨和酸雾危害也是相当的大, 主要表现为对湖泊、地下水、建筑物、森林、古文物以及人的衣物构成腐蚀。同时, 长期的酸雨作用还将对土壤和水质产生不可估量的损失^[3]。

(4) SO₂ 的排放现状及控制标准

近年来, 我国的能源工业有了长足的发展, 对我国的经济建设起了不可估量的作用。但由于燃煤电厂与工业锅炉基本上未进行脱硫处理, 致使 SO₂ 的排放量也有了较大幅度的增长, 据全国统计和监测, 1988 年煤炭消耗量为 9.2 亿 t, SO₂ 排放量为 1 500 万 t, 居世界第三位, 仅次于美国和苏联; 1995 年煤炭消耗量为 12.8 亿 t, SO₂ 排放量为 2 431 万 t, 其中燃煤电厂排放量约占 1/3; 2006 年达到最大排放量 2 594.4 万 t, 自 2006 年“十一五”减排计划实施以来, 我国 SO₂ 排放量逐年下降, 但是下降的幅度不是很大, 2011 年达到了 2 217.9 万 t, 2012 年仍然达到了 2 117.6 万 t, 我国已经成为世界 SO₂ 排放量头号大国。目前我国降水的 pH ≤ 5.6 的酸雨面积已达到 40%, 西南大部分地区降水 pH ≤ 4.5, 酸雨污染造成的损失已逾千亿元。如不对 SO₂ 排放采取有效的治理措施, 将会使我国的大气环境进一步恶化。

火电厂大气污染物纳入控制标准始于 1974 年颁布的《工业“三废”排放试行标准》(GBJ 4—73), 1991 年我国颁布了《燃煤电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—1991), 替代 GBJ 4—73 电站部分。1996 年标准修订, 即为 GB 13223—1996, 首次将 SO₂ 浓度作为约束性指标纳入火电厂大气污染物排放标准, 于 1997 年开始实施, 但只针对 1997 年 1 月 1 日起批准环境影响报告书的新建、扩建和改建火电厂。此后又经过了 2 次修订, 排放限值更严格。SO₂ 排放浓度限值历次修订情况如表 1-1 所列^[4]。

表 1-1

GB 13223 历次修订后的 SO₂ 排放限值mg/m³

标准	时段	1997 年前 环评机组	1997~2003 年环评机组		2004 年以后环评机组		2012 年 后机组
GB 13223—2003	实施时间	2005 年开始	2010 年开始	2005 年开始	2010 年开始	2004 年开始	
	浓度限值	2 100	1 200	1 200/2 100	400/1 200	400/800/1 200	
GB 13223—2011	实施时间	2014 年 7 月 1 日					
	浓度限值	200/400(高硫煤地区)/50(特别限值)					50/100

(5) 燃煤电厂 SO₂ 的产生机理

硫在煤中以各种不同的形态存在,一般可分为可燃硫和不可燃硫。硫的燃烧释放比碳的燃烧要快。煤中的有机硫在 300 °C 左右即可燃烧生成 SO₂。其反应式如下:



在锅炉燃烧条件下,煤中的 FeS₂ 和氧反应一般较为彻底,产物主要是 Fe₂O₃ 和 SO₂,即:



一般在 850 °C 以下,煤中的可燃硫即全部燃烧释放,生成 SO₂^[5]。

(6) 影响燃煤电站 SO₂ 产生的主要因素及对策

① SO₂ 的来源影响

加强煤源控制,严格控制煤中硫含量。加大考核力度,杜绝高硫煤入厂。明确煤质控制和燃料掺配管理等具体操控办法,制定可操作性较强的内部制约机制和奖惩配套措施。

② 运行设备的影响

燃煤电厂必须将除尘、脱硫、脱硝设备与主机设备同等对待,将环保设施的备品备件纳入主设备管理,修改完善相应管理制度,进一步规范管理。加强除尘、脱硫系统的运行维护工作,通过开展对标管理、优化运行管理,摸索设备的经济运行规律。

③ 烟气在线监测设备监管的影响

作为监控污染物排放的“眼睛”,燃煤电厂应按照要求配套安装烟气在线监测装置,除提供系统控制参数外,还将连续监测机组大气污染物的排放状况,主要监测参数有:二氧化硫、氮氧化物、氧量、烟气流量、烟尘、压力、温度等。

④ 加强岗位培训工作

除尘、脱硫、脱硝专业技术含量高,应积极创造条件,加强环保等相关岗位的培训工作。根据各工种性质的不同情况,采取请进来或送出去的办法。通过邀请专家现场讲课指导、外出培训、专业培训等形式,不断提高运行和管理人员素质,适应除尘、脱硫、脱硝运行、维护、管理的需要,确保环保设施安全经济运行。

⑤ 落实责任追究

针对日益严峻的环保形势和不断提高的环保标准,严格遵守国家环保标准和集团公司的环保管理条例,加大对环保工作全过程、全方位监管力度,落实环保工作考核细则,按照“谁管理、谁负责”的原则,将环保工作落到实处。

1.1.2 NO_x 的来源及危害

(1) 氮氧化物的来源

NO_x 的来源一般分为自然来源和人为来源。自然污染源主要有森林火灾、雷击、火山爆发、细菌对含氮有机物的分解活动等。人为污染源根据其排放方式分为移动污染源和固定污染源。移动污染源主要为汽车、船舶、飞机、柴油机动车辆等,固定污染源则主要为以化石燃料(煤、石油)燃烧提供能源的各类工矿企业,如火电厂等。化石燃料的燃烧是大气中 NO_x 的主要来源,人为排放的 NO_x 95% 以上来自化石燃料的燃烧过程^[6]。全球氮氧化物的排放量逐年增长,以我国为例,若不采取进一步的排放控制措施,到 2020 年和 2030 年,我国 NO_x 排放总量将分别达到 2 900 万 t 和 4 000 万 t。目前, NO_x 的污染状况已引起国际社会的广泛关注。近年来,国内外对氮氧化物控制技术的研究取得了很大的进展。我国有丰富的煤炭储备,化石燃料的燃烧以煤炭为主,火电行业的煤炭消费量所占比例最大,为了控制 NO_x 的排放,应以控制火电厂燃煤烟气的排放为主^[7]。

(2) 氮氧化物的危害

NO_x 排放会引发一系列的环境污染问题,毒害人类,危及人类的健康,破坏地球生态环境。 NO_x 危害性主要包括以下 5 个方面^[8-9]。

① NO_x 对人体的毒害作用。 NO_x 易与人体血液中血红蛋白结合,使血液缺氧,引起中枢神经麻痹症,同时对人体的心脏、肝脏、肾脏和造血组织等都有损害。 NO_x 还可刺激肺部,使人体较难抵抗感冒之类的呼吸系统疾病,引发支气管炎和肺气肿等疾病。

② NO_x 生成光化学烟雾。由于 NO_x 在阳光的照射下分解产生氧原子,引起一系列连锁反应并进一步与大气中的污染物发生反应生成以 O_3 、PAN 和 H_2SO_4 为主要成分的光化学烟雾,它们不仅会减少可见度,而且对人的眼睛、呼吸道与肺有强烈的毒害作用,并能致癌。

③ NO_x 对植物的危害作用。 NO_x 能抑制植物的光合作用,植物叶片气孔吸收溶解 NO_x ,将会造成叶脉坏死,从而影响植物的生长和发育,降低产量。

④ NO_x 对臭氧层的破坏作用。 NO_x 可与 O_3 反应,从而使 O_3 变成 O_2 ,破坏平流层中的臭氧层,使之失去对紫外光辐射的屏蔽作用。

⑤ NO_x 是形成酸雨的主要污染物。 NO_x 在大气中可形成 HNO_x 和硝酸盐细颗粒物,当 HNO_x 、 SO_x 与粉尘共存,可生成毒性更大的硝酸或硝酸盐气溶胶,形成酸雨,发生远距离传输,从而加速区域性酸雨的恶化。

(3) 氮氧化物的特性

氮氧化物包括多种化合物,如一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化二氮(N_2O_3)、四氧化二氮(N_2O_4)和五氧化二氮(N_2O_5)等。除二氧化氮以外,其他氮氧化物均极不稳定,遇光、湿或热变成二氧化氮及一氧化氮,一氧化氮又变为二氧化氮。因此,职业环境中接触的是几种气体混合物常称为硝烟(气),主要为一氧化氮和二氧化氮,并以二氧化氮为主。氮氧化物都具有不同程度的毒性。

(4) 氮氧化物的产生机理

煤粉燃烧所产生的 NO_x 主要有以下三种方式^[10]:

① 热力型 NO_x ,其形成原理是在高温情况下空气中的氮气与氧气发生反应,经过氧化最后形成 NO_x ;

② 燃料型 NO_x ,其形成原理是高温下把燃料中的含氮物质氧化形成 NO_x ;

③ 快速型 NO_x ,其形成原理是在高温下空气中的氮气与燃料中的碳氢化合物反应形

成 NO_x 。

燃料燃烧过程所生成的 NO_x 中, NO 占 95% 左右, 因此 NO 的转化是烟气脱硝的关键。所以 NO_x 的排放控制及净化有极其重要的意义。

(5) 氮氧化物的排放现状和控制标准

人为释放大量的 NO_x 到大气中, 主要途径有以下三种:

- ① 工业锅炉燃烧化石燃料, 工艺末端排放的烟道气中含有大量 NO_x ;
- ② 机车发动机排放尾气中含有 NO_x ;
- ③ 硝酸生产中生成 NO_x 。

因为我国能源结构以煤炭为主, 煤炭燃烧是我国获取能源最主要的途径, 所以我国 NO_x 排放总量中约 70% 来源于煤炭燃烧, 由火电厂和燃煤工业锅炉排放。我国火电行业单位发电量 NO_x 排放量很高, 约为 $3.19 \text{ g}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 。随着我国国民经济持续增长和人口增加, 以各种炉窑等燃烧设备和机动车为代表的大气污染排放固定源和移动源也将急剧增加^[11]。

“十二五”期间, 主要污染物总量减排目标为: 与 2010 年相比, 化学需氧量和二氧化硫排放总量下降 8%, 氨氮和氮氧化物排放总量下降 10%, 并明确要求“实施主要污染物排放总量控制, 推进火电、钢铁、有色、化工、建材等行业二氧化硫和氮氧化物治理, 强化脱硫脱硝设施稳定运行, 加大机动车尾气治理力度”, 其中特别指出, 在新建的燃煤机组上必须配套建设脱硫、脱硝装置, 在新建的水泥生产线上需安装脱硝装置, 比例不低于 60%。国家加大 NO_x 的减排政策, 这充分说明 NO_x 的减排迫在眉睫。

1.2 国内外脱硫脱硝的发展现状

1.2.1 国外烟气脱硫技术研究进展

国外发达国家尤其是日本、美国和德国, 在脱硫技术方面长期处于领先的地位, 特别是在大型燃烧装置上有着明显的优势, 此外他们不仅有严格的环保法规, 同时对二氧化硫、氮氧化物以及粉尘污染物的排放都有大规模控制^[12]。

当前比较成熟的干法脱硫工艺主要有脉冲电晕法、炉内喷钙尾部增湿法、电子束照射法、活性炭吸附法。

脉冲电晕法, 是由日本专家增田闪一在 1986 年提出, 它是靠脉冲高压电源在普通反应器中形成等离子体, 由此产生高能电子。由于它提高电子温度, 而不是离子温度, 因此能量效率比 EBA 高 2 倍^[13]。此法设备简单、操作简便, 因而已成为国际上干法脱硫脱硝的研究前沿。

炉内喷钙尾部增湿法, 由芬兰 IVO 公司和 TAMPELLA 公司联合开发, 吸收剂石灰石粉由气力喷入炉膛, CaCO_3 受热分解并与烟气中的 SO_2 反应生成 CaSO_3 , 在尾部烟道的空气预热器和除尘器之间加一个活化反应器, 雾状增湿水与炉内未反应的 CaO 反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 进一步吸收 SO_2 。炉内喷钙尾部增湿法脱硫工艺系统操作简单、费用低, 但脱硫效率不高^[14]。

电子束照射法, 在烟气进入反应器前, 注入相应氨气, 在反应器内, 烟气经受高能电子束

照射,烟气中的 N_2 、 O_2 和水蒸气等发生辐射反应,生成大量离子、自由基、原子、电子和各种激发态的原子、分子等活性物质,它们将烟气中的 SO_2 和 NO_x 氧化成 SO_3 和 NO_2 ^[15]。这些高价的硫氧化物和氮氧化物与水蒸气反应生成雾状的硫酸和硝酸,这些酸与注入的氨反应生成硫酸铵、硝酸铵,最后由静电除尘器收集气溶胶状的硫酸铵和硝酸铵。副产品经造粒处理后可做化肥。该工艺是一种脱硫新工艺,它具有不产生废水废渣、能同时脱硫脱硝以及脱硫率高等特点。

活性炭吸附法,是目前干法脱硫中最具前景的方法之一,其原理就是应用活性炭的吸附性和催化性脱除烟气中的 SO_2 。活性炭是一种很细小的炭粒,但有很大的表面积,而且炭粒中还有更细小的孔——毛细管。这种毛细管具有很强的吸附能力,炭粒的表面积很大,可以与 SO_2 充分接触, SO_2 被毛细管吸附,从而净化^[16]。活性炭吸附技术在国内主要应用于医药、化工和食品等工业的精制和脱色,已有多年历史。20 世纪 70 年代才开始用于工业废水处理。活性炭吸附法已逐步成为工业废水二级或三级处理的主要方法之一。

半干法烟气脱硫技术兼有干法与湿法的一些特点,可分为脱硫剂在干状态下脱硫、在湿状态下再生(如水洗活性炭再生流程)和脱硫剂在湿状态下脱硫、在干状态下处理脱硫产物(如喷雾干燥法)两种半干法。特别是在湿状态下脱硫、在干状态下处理脱硫产物的半干法,以其兼有湿法脱硫反应速度快、脱硫效率高和干法无废水废酸排出、脱硫后产物易于处理的好处而受到人们的广泛关注^[17]。半干法烟气脱硫技术将低投资和优良的性能巧妙地结合,但是也存在吸收剂利用率较低和吸收剂消耗量大的问题。

1.2.2 国内烟气脱硫技术研究进展

我国烟气脱硫技术的开发工作主要集中在电力、冶金和化工部门,并首先在冶金和化工部门取得成果^[18]。

由于我国大部分地区以中小型燃煤锅炉为主,占全国燃煤锅炉 70% 以上,而其污染相对而言也较为严重,因此我国对中小型燃煤锅炉的烟气脱硫进行了大量的研究和开发,也取得了许多成果,如湿式除尘脱硫技术、掺烧含钙物质炉内脱硫技术、废碱液脱硫、湿式筛网脱硫技术等。针对我国的国情,在研究中小型燃煤锅炉的二氧化硫控制途径(如低硫燃料、型煤固硫等技术)的同时,针对中小锅炉自身的特点,开发了一批简易烟气脱硫技术。目前为止申请过专利的此种技术已达几十种,已有数百套设施被应用。简易烟气脱硫除尘技术一般是在各类除尘设备的基础上,通过作为吸附剂的石灰、冲渣水等碱性浆液,采用水膜除尘、文丘里除尘、旋风除尘的机理和旋流塔、筛板塔、鼓泡塔、喷雾塔吸收等机理相结合同时除尘脱硫^[19]。

我国对于燃煤发电站烟气脱硫的研究开始于 20 世纪 70 年代初,开发了亚钠循环法、催化氧化法、活性炭法、石灰石-石膏法、喷雾干燥法和 PAFP 法(磷铵肥法)等脱硫技术^[20]。由于一系列原因这些技术并未得到大规模的推广应用,并且已建成的某些装置部分已停止使用,或者一些装置时开时停。因此,我国燃煤电站的烟气脱硫技术还未有大的进展。目前我国自主研发的脱硫技术大都仍然停留在中、小型锅炉上,且以湿法为主。

脱硫效果与脱硫成本一直是脱硫研究中的一对矛盾体,目前世界上大机组脱硫以湿法脱硫占主导地位,占总数的 85% 左右,但湿法脱硫一次性投资大,设备运行及维护费用都较高,设备复杂,占地面积大,往往中小型现役电厂安装烟气脱硫装置时会受到场地和投资的限制。因此,投资小、占地小、运行简单而且脱硫效率较高的半干法烟气脱硫越来越受到人

们的关注,半干法是比较适合我国国情的烟气脱硫技术^[21]。

1.2.3 国外烟气脱硝技术研究进展^[22]

烟气脱硝是目前世界上发达国家普遍采用的减少氮氧化物排放的方法,烟气脱硝能达到很高的 NO_x 脱除效率,而其中应用较多的有选择性催化还原法(SCR)和选择性非催化还原法(SNCR)。尤其是 SCR 技术能达到 90% 以上的脱除率。SCR 法的发明权属于美国,而日本率先于 20 世纪 70 年代对其实现了商业化。目前这一技术在发达国家已经得到了比较广泛的应用,欧洲、日本、美国是当今世界上对燃煤电厂氮氧化物排放控制最先进的地区和国家。在这些地区和国家,除了采取燃烧控制外,都大量地使用 SCR 烟气脱硝技术。德国火电厂脱硝措施分为选择性催化还原法(SCR)、选择性非催化还原法(SNCR)和脱硫综合法,其中 SCR 法占 95%。严格的立法对德国的火电厂环保事业起到了积极的推动作用,同时,由于强大的经济实力使德国燃煤电厂在选择脱硝技术时走了高起点的路线。如今德国的火电厂在政府的干预下严格执行这一法规,且关键性的监测设备如 CEMS、DAS 等均要取得 TUV 认证并接受政府部门的检查。2002 年日本共有折合总容量大约为 23.1 GW 的 SCR 设备在电力工业上使用。美国在 1998 年颁布氮氧化物 SIP 法令时,EPA 预计 75 GW 的择性催化还原系统将被安装以便满足氮氧化物 SIP 法令的要求,至今已有超过 10 GW 的 SCR 系统被安装,并已经实现早先关于减少排放量的承诺。氮氧化物控制技术近十年来在美国得到了迅速发展,各种低 NO_x 燃烧技术和烟气脱硝技术的开发使得降低 NO_x 排放有了技术保证。日本和欧洲在应用 SCR 方面所取得的经验已经见诸文献资料,关于氨的逸量、空间速度、NO_x 的去除率、空气预热器的设计和运行等在日本和欧洲都有很大提高。

1.2.4 我国烟气脱硝技术研究进展

对于燃煤电厂的脱硝技术,我国的研究尚处于初期阶段,各环保企业大都在积极引进国外的先进技术,如 SCR 脱硝技术,国内自主研发的适应我国燃煤电厂的新型脱硝技术还未诞生,干法脱硫脱硝除尘一体化技术需要大量的实验来开展研究。相对于比较成熟的脱硫工艺,国家将在“十二五”与“十三五”期间投资数亿元于烟气脱硝。各科研院所和环保企业纷纷开展实验研究,探寻经济实用的烟气脱硝技术。

当今,电厂烟气脱硝技术中,比较成熟且脱硝率较高的为 SCR 法^[23]。在该技术中,催化剂的选择尤其重要。已经商业应用的催化剂主要以 V₂O₅ 作为活性组分,TiO₂ 作为载体,WO₃ 为助剂。但是 SCR 工艺为高尘高温工艺,由于烟尘的磨损和飞灰杂质的污染、冲刷及高温环境,会导致 V₂O₅/TiO₂ 催化剂烧结、失活,缩短催化剂寿命,增加运行成本。而且,这些金属氧化物载体催化剂的价格都偏高,脱硝温度也较高,不易再生利用,二次污染比较严重。

如今电厂脱硝装置的安装成本要高于氮氧化物排污收费,因此许多企业更愿意缴纳排污费,也不安装脱硝装备。2013 年 1 月起,国家电力监管委员会已经强制开展电厂脱硝装置的安装,这势必会加大电厂生产成本。而且一些特殊煤种电厂的脱硝装置还必须从国外进口,运行费用较高,所以如何有效地完成环境规划、研究一套高效经济的脱硝工艺已成为环境工程研究的前沿。

目前烟气脱硝技术多存在脱硝率低,占用体积大等缺点,提高烟气脱硝率,优化脱硝工艺,控制脱硝成本对我国烟气脱硝工作开展具有重要的意义。

1.3 烟气同时脱硫脱硝的研究进展

烟气同时脱硫脱硝技术是在烟气脱硫技术基础上发展起来的,与各自独立的脱硫或脱硝工艺相比,在同一个系统内同时脱硫脱氮的工艺更具有优越性,可以减少系统复杂性、提高运行性能以及降低运行成本。目前,世界上同时脱硫脱硝的技术方法大致包括:电子束法、脉冲电晕法、活性炭法、臭氧氧化法、金属氧化物催化法、金属螯合物法、氯酸氧化法和其他方法^[24-27]。

活性炭同时脱硫脱硝技术是由日本电源开发株式会社和住友重工株式会社共同研发的,该法是在利用活性炭干法脱硫技术的基础上,考虑到具有较高脱硝性能的活性炭,达到同时脱硫脱硝的目的^[28]。但该方法所采用的喷射氨增加了活性炭的黏附力,造成了吸收塔内气流分布不均匀性的缺点^[29]。

电子束照射法(简称EBA法)是利用电子束(能量为800 keV~1 MeV)照射烟气,能使烟气中的NO_x和SO₂转化成硫酸铵和硝酸铵的一种烟气脱硝脱硫技术,但该方法具有设备可靠性低、副产品捕集存在问题等缺点^[29]。

脉冲电晕法是20世纪80年代中期由学者Masuda和Mizunou首先提出来的,其脱硫脱硝的原理与电子束法基本一致^[27]。

金属氧化物催化法是在金属氧化物催化剂作用下的烟气脱硝脱硫工艺,现已有催化剂包括CuO/Al₂O₃等,新的催化剂也在不断试验中。

其他技术还有利用具有强还原性的半胱氨酸合铁(II)溶液吸收、还原烟气中的NO_x和SO₂并将其转移到液相的半胱氨酸合铁(II)溶液吸收-还原法脱除烟气中NO_x和SO₂工艺^[30]、光催化氧化技术^[31]以及其他液相脱硫脱硝技术等。

目前,各种同时脱硝脱硫的方法都处于探索阶段,各有其优缺点,但最具发展潜力的当属金属氧化物催化法。以氧化铜为例,烟气中的SO₂在反应器中与负载在 γ -Al₂O₃上的氧化铜反应,生成硫酸铜,同时喷入氨气,氨在铜盐的催化下分解NO_x成N₂,生成的铜盐和还原性气体(如H₂、CH₄等)反应进行再生。SO₂和NO_x脱除率均可达到90%以上。金属氧化物催化法的优点在于既可同时脱硫脱硝,又无二次污染物产生等^[32]。

参 考 文 献

- [1] 曹振龙. 电厂烟气脱硫脱硝技术的研究发展探析[J]. 科技创新与应用, 2014(17):146.
- [2] 胡海祥, 彭会清, 赵根成. 活性炭用于烟气脱硫的研究进展[J]. 炭素, 2003(4):36-40.
- [3] 陈鹏. 中国高硫煤及其排放二氧化硫污染控制[J]. 煤炭转化, 1998, 21(3):1-6.
- [4] 许月阳, 薛建明, 管一明, 等. 燃煤电厂应对新标准二氧化硫控制对策研究[J]. 中国电力, 2012, 4(45):73-77.
- [5] 陈杰. 燃煤二氧化硫的产生和防治[J]. 宁夏电力, 2006(2):58-62.
- [6] 大连理工大学无机化学教研组. 无机化学(上册)[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [7] 王天泽, 楚英豪, 郭家秀, 等. 烟气脱硝技术应用现状与研究进展[J]. 四川环境, 2012,

- 31(3):106-110.
- [8] 肖晓存,王雪纳. 大气中氮氧化物的污染与防治[J]. 煤炭技术,2005,24(8):157-158.
- [9] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,1997.
- [10] 孙洪民,曲道志. 烟气脱硝技术发展综述[J]. 锅炉制造,2013(4):30-33.
- [11] 张婧欣. 铬基催化剂的制备、表征及其催化氧化 NO 性能的研究[D]. 南京:南京理工大学,2013.
- [12] 孔火良,吴慧芳,金保生. 燃煤电厂烟气脱硫技术及其主要工艺[J]. 煤矿环境保护,2002,16(1):26-31.
- [13] PAOLO D. SO₂ and NO_x adsorption properties of activated carbons obtained from a pitch containing iron derivative[J]. Carbon,2001(39):2173-2179.
- [14] MANGUN C L, ECONOMY J. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated activated carbon fibers[J]. Carbon,2001(39):1689-1696.
- [15] 王兰,胡定科,高玲. 活性炭烟气脱硫技术的探讨[J]. 煤气与热力,2006,26(6):42-43.
- [16] SWISHER J H, SCHWERDT FEGER K. Energy information administration[J]. Power Plant Chem,1991(4):15-19.
- [17] 王志轩,朱法华,刘思涓,等. 火电二氧化硫环境影响与控制对策[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [18] 李友平,尹华强,刘中正. 炭法烟气脱硫技术研究进展[J]. 工业安全与环保,2005,31(1):8-10.
- [19] 周至祥,段建中,薛建明. 火电厂湿法烟气脱硫技术手册[M]. 北京:中国电力出版社,2006.
- [20] 冯玲,杨景玲,蔡树中. 烟气脱硫技术的发展及应用现状[J]. 环境工程,1997,15(2):19-24.
- [21] 袁莉莉. 半干法烟气脱硫技术研究进展[J]. 山东化工,2009(8):19-22,25.
- [22] 赵卫星,肖艳云,林亲铁,等. 烟气脱硝技术研究进展[J]. 广东化工,2007,34(5):59-61.
- [23] 王海强,吴忠标. 烟气氮氧化物脱除技术的特点分析[J]. 能源与环境,2004(3):27-30.
- [24] 沙乖凤. 燃煤烟气脱硫脱硝技术研究进展[J]. 化学研究,2013,24(3):316-317.
- [25] 王丽萍,陈建平. 大气污染控制工程[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2012.
- [26] 赵娜,吕瑞滨. 烟气脱硫脱硝一体化技术的现状和展望[J]. 中国资源综合利用,2011,29(10):31-32.
- [27] 刘涛,曾令可,税安泽,等. 烟气脱硫脱硝一体化技术的研究现状[J]. 工业炉,2007,29(4):12-15.
- [28] 胡国新,骆仲泱,李绚天,等. “洁净煤技术”的烟气净化系统最新概况及其工艺选择[J]. 热能动力工程,1997,12(4):245-249.
- [29] 吕雷. 烟气脱硫脱硝一体化工艺设计与研究[D]. 长春:长春工业大学,2009.
- [30] 钟秦,吕喆,陈迁乔. 可再生半胱氨酸亚铁溶液同时脱除 SO₂ 和 NO_x[J]. 南京理工大学学报,2000,24(5):468-472.
- [31] 赵莉,赵毅. 光催化氧化脱硫脱硝的技术研究[J]. 环境科学与技术,2007,30(12):104-107.
- [32] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.