

大气污染控制技术
与策略丛书

烟气催化脱硝关键技术 研发及应用

Development and Application of Key
Technologies for Selective Catalytic
Reduction of NO_x from Flue Gas

李俊华 杨 恂 常化振 等 著



科学出版社

大气污染控制技术与策略丛书

烟气催化脱硝关键技术研发及应用

李俊华 杨 恂 常化振 等 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

氮氧化物(NO_x)是造成区域性灰霾和酸雨等污染事件的重要前体物,实现 NO_x 持续减排是改善环境空气质量的关键。选择性催化还原法(SCR)是最有效且广泛应用的 NO_x 控制技术。本书从技术创新和产业应用的实际需求出发,对脱硝基础理论、脱硝催化剂设计开发与关键制造技术、脱硝工程关键设备及运行维护、废旧脱硝催化剂再生工艺及案例分析等方面进行了深入探讨,并介绍了低温脱硝反应原理、新型无毒催化剂开发、催化剂烟气适应性及脱硝工程运行管理等方面国内外最新研究进展。

本书是一部从基础理论到工程实践的烟气脱硝技术专著,力求系统、全面地论述该技术的原理及其应用,希望能够为从事烟气治理领域的学者和工程师提供参考和帮助。

图书在版编目(CIP)数据

烟气催化脱硝关键技术研发及应用/李俊华等著. —北京:科学出版社, 2015.5

(大气污染控制技术与策略丛书)

ISBN 978-7-03-044175-1

I. ①烟… II. ①李… III. ①烟气-催化-脱硝-技术-研究
IV. ①X701

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第083129号

责任编辑:霍志国 / 责任校对:张小霞 赵桂芬

责任印制:肖兴 / 封面设计:黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年5月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015年5月第一次印刷 印张:35 1/4

字数:700 000

定价:150.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

丛书编委会

主 编：郝吉明

副主编（按姓氏汉语拼音排序）：

柴发合 陈运法 贺克斌 李 锋 朱 彤

编 委（按姓氏汉语拼音排序）：

白志鹏 鲍晓峰 曹军骥 冯银厂 高 翔

郝郑平 贺 泓 李俊华 宁 平 王春霞

王金南 王书肖 王新明 王自发 吴忠标

谢绍东 杨 新 杨 震 姚 强 张朝林

张小曳 张寅平 朱天乐

从 书 序

当前，我国大气污染形势严峻，灰霾天气频繁发生。以可吸入颗粒物（ PM_{10} ）、细颗粒物（ $PM_{2.5}$ ）为特征污染物的区域性大气环境问题日益突出，大气污染已呈现出多污染源多污染物叠加、城市与区域污染复合、污染与气候变化交叉等显著特征。

发达国家在近百年不同发展阶段出现的大气环境问题，我国却在近 20 年间集中爆发，使问题的严重性和复杂性不仅在于排污总量的增加和生态破坏范围的扩大，还表现为生态与环境问题的耦合交互影响，其威胁和风险也更加巨大。可以说，我国大气环境保护的复杂性和严峻性是历史上任何国家工业化过程中所不曾遇到过的。

为改善空气质量和保护公众健康，2013 年 9 月，国务院正式发布了《大气污染防治行动计划》，简称为“大气十条”。该计划由国务院牵头，环境保护部、国家发展和改革委员会等多部委参与，被誉为我国有史以来力度最大的空气清洁行动。“大气十条”明确提出了 2017 年全国与重点区域空气质量改善目标，以及配套的十条 35 项具体措施。从国家层面上对城市与区域大气污染防治进行了全方位、分层次的战略布局。

中国大气污染控制技术与对策研究始于 20 世纪 80 年代。2000 年以后科技部首先启动“北京市大气污染控制对策研究”，之后在 863 计划和科技支撑计划中加大了投入，研究范围也从“两控区”（酸雨区和二氧化硫控制区）扩展至京津冀、珠江三角洲、长江三角洲等重点地区；各级政府不断加大大气污染控制的力度，从达标战略研究到区域污染联防联控研究；国家自然科学基金委员会近年来从面上项目、重点项目到重大项目、重大研究计划各个层次上给予立项支持。这些研究取得丰硕成果，使我国的大气污染成因与控制研究取得了长足进步，有力支撑了我国大气污染防治的综合防治。

在学科内容上，由硫氧化物、氮氧化物、挥发性有机物及氨等气态污染物的污染特征扩展到气溶胶科学，从酸沉降控制延伸至区域性复合大气污染的联防联控，由固定污染源治理技术推广到机动车污染物的控制技术研究，逐步深化和开拓了研究的领域，使大气污染控制技术与策略研究的层次不断攀升。

鉴于我国大气环境污染的复杂性和严峻性，我国大气污染控制技术与策略领域研究的成果无疑也应该是世界独特的，总结和凝聚我国大气污染控制方面已有的研究成果，形成共识，已成为当前最迫切的任务。

我们希望本丛书的出版，能够大大促进大气污染控制科学技术成果、科研理论体系、研究方法手段、基础数据的系统化归纳和总结，通过系统化的知识促进我国大气污染控制科学技术的新发展、新突破，从而推动大气污染控制科学研究进程和技术产业化的进程，为我国大气污染控制相关基础学科和技术领域的科技工作者和广大师生等，提供一套重要的参考文献。



2015年1月

序

随着经济快速发展与城镇化水平不断提高，粗放型的经济增长方式造成了严重的资源浪费和环境污染。目前我国主要大气污染物排放量已升至世界第一，远远超出大气环境承载能力，导致以细颗粒物（PM_{2.5}）和臭氧（O₃）为特征的区域性大气污染问题日益突出。2013年冬，我国中东部地区出现大规模灰霾污染，影响范围近270万km²，影响人口达6亿。大气污染已成为影响我国经济社会发展的重要因素，引起全社会的广泛关注。同年，国务院出台了《大气污染防治行动计划》，明确了未来几年大气污染防治的行动指南和路线图，对大气污染防治工作进行全面部署，特别强化大气污染排放控制，必须从污染源头实施高效深度减排，减少环境污染负荷。

我国以煤为主的能源结构导致燃烧排放的二氧化硫、氮氧化物等污染物总量十分巨大。近年来，我国大气污染物减排工作初显成效，二氧化硫排放总量逐渐下降，但氮氧化物浓度依然居高难下。氮氧化物是造成区域性灰霾、酸雨、水体富营养化等污染事件的重要前体物，实现氮氧化物持续减排成为改善环境空气质量的关键。化石燃料燃烧所产生的氮氧化物主要来自火电厂、机动车及大量钢铁/水泥等工业炉窑，控制NO_x排放的技术主要指低NO_x燃烧技术和烟气NO_x脱除技术，选择性催化还原法（SCR）又是最有效的烟气后处理技术。

《烟气催化脱硝关键技术研发及应用》一书针对燃煤烟气SCR脱硝过程中遇到的各种问题，查阅了国内外脱硝领域的大量文献，结合多年来我国在科技部“863”计划及国家自然科学基金等项目支持下取得的成果，从技术研发和产业应用的实际需求出发，对脱硝基础理论、脱硝催化剂设计与关键制造技术、脱硝关键设备及工程运行案例、废旧脱硝催化剂再生工艺及案例分析等方面进行了深入探讨，介绍了低温脱硝反应机制、新型无毒催化剂开发及催化剂烟气适应性等方面国内外最新研究进展。目前我国已经形成“原材料生产-催化剂制造-脱硝工艺-废旧催化剂再生”这一完备的技术产业链，燃煤电厂90%以上的机组已装备脱硝设施，钢铁、水泥、玻璃、陶瓷、垃圾焚烧等非电力行业烟气治理正全面展开脱硝工程的示范应用，蕴含着巨大市场潜力。

全书由清华大学环境学院李俊华教授、常化振博士和西安热工研究院杨恂教授级高工联合编写。清华大学环境学院在氮氧化物控制领域发表了120多篇论文，授权18项发明专利，主要技术成果实现了工业化，西安热工研究院在烟气脱硝运营管理方面积累了大量的工程经验。本书凝聚了作者们长期积累的理论成

果和实践经验，希望能够为从事烟气脱硝行业的学者和工程师提供参考和帮助，感谢作者们为编著本书付出的辛勤努力！

清华大学环境科学与工程研究院院长
中国工程院院士



2015年3月于清华园

前 言

氮氧化物 (NO_x) 是造成酸雨、光化学烟雾及灰霾等污染事件的重要前体物之一。我国以煤为主的能源结构导致燃烧排放的氮氧化物总量十分巨大。近年来,我国大气污染物减排工作初显成效,二氧化硫排放总量逐渐下降,氮氧化物浓度依然居高难下。人类活动产生的 NO_x 主要来源于化石燃料的燃烧,即来自于火电厂、工业炉窑、机动车等燃烧设备。 NO_x 排放控制技术包括燃烧控制和烟气后处理两大类,其中选择性非催化还原法 (SNCR) 和选择性催化还原法 (SCR) 是目前广泛应用的烟气后处理脱硝技术。本书重点介绍 SCR 工艺的技术原理及应用。

SCR 技术发展已经历了近半个世纪,形成了相对独立的研究体系。随着 SCR 基础理论的创新,催化剂体系日益丰富和完善,该技术的适用范围也越来越广,已经逐步推广应用到各类 NO_x 排放源控制。目前我国已经形成“原材料生产-催化剂制造-脱硝工艺-废旧催化剂再生”这一完备的技术产业链。SCR 工艺的核心技术研究主要包括:①设计开发高效稳定的脱硝催化剂;②设计开发高性能烟气均流和混合装置;③SCR 脱硝设备运行管理方法。本书介绍近年来国内外在这些领域内的研究进展,以及作者团队多年来积累的研究和创新性成果,同时分析了我国燃煤机组 SCR 烟气脱硝技术在实际工程中遇到的一些问题,提出了改进建议和措施。

本书作者李俊华教授和常化振博士等来自清华大学,长期从事 NO_x 控制基础理论研究和新技术的研发工作,在 SCR 脱硝反应原理、脱硝催化剂体系设计与关键制造技术及 SCR 技术烟气适应性等方面积累了许多成果,掌握国内外最新研究动态。杨恂教授级高工等数位作者来自西安热工研究院,长期从事烟气脱硝技术的应用性研究,在工程实际应用方面积累了丰富的经验,形成了一整套 SCR 脱硝设备设计和运行管理的技术和方法。本书作者在长期合作研究中,希望能够共同完成一部从基础理论到工程实践的 SCR 烟气脱硝技术专著,力求系统、全面地论述该技术原理及其应用,为从事大气污染控制的学者和工程师提供参考。

本书主要的著者有李俊华(第 2、3、5、8、9 章)、杨恂(第 6、7 章)和常化振(第 1、4 章)等。各章的具体执笔如下:第 1 章由常化振、宿文康共同撰写;第 2 章由李俊华、张涛、彭悦共同撰写;第 3 章由李俊华、赵燊共同撰写;第 4 章由常化振、马磊、李想、司文哲共同撰写;第 5 章由李俊华、刘欣、王仁

虎共同撰写；第6章由杨恂、金理鹏、周健共同撰写；第7章由杨恂、王乐乐、姚燕、赵俊武共同撰写；第8章由李俊华、李想、王乐乐共同撰写；第9章由李俊华、王乐乐共同撰写。

在本书成稿过程中，邵元凯、黄旭、王羽、李柯志、何煦、王会、李明冠等对本书的资料收集、内容修订、图表编辑和文献校对做了大量工作，并提出了不少的宝贵意见；科学出版社的霍志国编辑对于本书的立项和出版的各个环节提供了诸多的建议、鼓励和帮助，在此一并表示衷心感谢！

本书涉及的部分内容和研究成果，得到国家高技术研究发展计划（“863”计划）、国家杰出青年科学基金、国家自然科学基金重点项目等课题的资助，项目团队中包括中国科学院过程工程研究所、浙江大学、中国科学院生态环境研究中心、环境保护部华南环境科学研究所、北京国电龙源环保工程有限公司、重庆远达催化剂制造有限公司、四川华铁钒钛科技股份有限公司、中冶长天国际工程有限责任公司、江苏科行环保科技有限公司等单位的研发人员，以及产学研合作创新的成果，在此一并深表谢意。

恳请读者在阅读中发现本书的问题，并且提出批评和建议，以便作者更新知识，以及再版时改正和完善。

著 者

2015年3月于清华园

目 录

丛书序

序

前言

第 1 章 氮氧化物的危害及排放	1
1.1 氮氧化物	1
1.1.1 氮氧化物特性	1
1.1.2 氮氧化物与环境污染	2
1.2 氮氧化物生成及排放清单	7
1.2.1 氮氧化物生成机理及其影响因素	7
1.2.2 氮氧化物主要来源	8
1.3 氮氧化物排放控制法规及政策	15
1.3.1 国外氮氧化物排放法规	15
1.3.2 我国氮氧化物排放法规与政策	21
参考文献	26
第 2 章 氮氧化物控制方法及技术选择	30
2.1 低 NO_x 燃烧技术	30
2.1.1 传统低 NO_x 燃烧技术	30
2.1.2 先进低 NO_x 燃烧技术	33
2.2 SNCR 技术原理	36
2.2.1 SNCR 反应机理	36
2.2.2 SNCR 脱硝过程的影响因素	38
2.2.3 SNCR 脱硝工程设计和优化选择	40
2.3 SCR 技术原理	45
2.3.1 SCR 反应原理	47
2.3.2 SCR 工艺流程	51
2.4 SNCR-SCR 联合脱硝工艺	56
2.4.1 SNCR-SCR 技术原理	56
2.4.2 SNCR-SCR 工艺流程	57
2.4.3 选择性还原脱硝技术比较	58
参考文献	60

第 3 章 脱硝催化剂基础研究方法	62
3.1 催化作用的基本概念	62
3.1.1 催化活性	63
3.1.2 选择性	66
3.1.3 稳定性	68
3.2 SCR 催化剂的组成及制备	70
3.2.1 催化剂的组成	70
3.2.2 催化剂常用制备方法	73
3.3 SCR 催化剂的性能评价及表征方法	75
3.3.1 催化剂的活性评价	76
3.3.2 催化剂物化及结构表征方法	81
3.3.3 催化剂原位分析方法	103
参考文献	111
第 4 章 脱硝催化剂的设计与研制	114
4.1 钒基脱硝催化体系	115
4.1.1 钒基催化剂各组分作用	115
4.1.2 钒和钨对催化剂活性的影响	116
4.1.3 钒和钨对催化剂化学结构的影响	118
4.1.4 钒基催化剂 SCR 反应机理	123
4.1.5 新型低钒金属氧化物催化剂	126
4.2 新型中高温非钒脱硝催化剂	127
4.2.1 非钒氧化物脱硝催化剂	127
4.2.2 分子筛脱硝催化剂	140
4.3 中低温脱硝催化剂	155
4.3.1 高钒氧化物催化剂	155
4.3.2 非钒氧化物催化剂	157
4.3.3 低温 NH_3 -SCR 反应机理	169
4.3.4 主要烟气组分影响	172
4.4 脱硝催化剂在协同控制技术中的应用	177
4.4.1 燃煤烟气的硝汞协同控制	177
4.4.2 催化剂脱硝脱硫脱二噁英协同控制	193
参考文献	200
第 5 章 商用脱硝催化剂制备工艺及工业化	218
5.1 脱硝催化剂设计及性能评价	218

5.1.1	脱硝催化剂性能参数设计	218
5.1.2	脱硝催化剂性能测试方法	220
5.2	催化剂原材料的制作流程及评价	226
5.2.1	H ₂ TiO ₃ 制备	228
5.2.2	钛白粉制备	232
5.2.3	复合氧化物载体制备	234
5.3	商用催化剂的制造	236
5.3.1	催化剂成型理论及关键组分	236
5.3.2	商用催化剂制造流程	237
5.3.3	四种催化剂的比较	249
5.3.4	催化剂成型工艺优化实例	249
5.4	催化剂生产线关键设备	260
5.4.1	混炼机	260
5.4.2	挤出成型机	261
5.4.3	涂敷机	261
5.4.4	成型模具	262
5.4.5	输送系统	263
5.4.6	干燥室	264
5.4.7	隧道窑炉	265
5.5	催化剂的封装运输及安装	266
5.5.1	蜂窝式及板式催化剂的封装运输	266
5.5.2	商用催化剂的安装	271
	参考文献	272
第 6 章	SCR 脱硝系统设计及调试	275
6.1	SCR 脱硝系统介绍	275
6.1.1	SCR 脱硝系统组成	275
6.1.2	SCR 脱硝系统的基本布置形式	276
6.1.3	SCR 脱硝系统的主要设备	279
6.2	SCR 脱硝反应器的设计	283
6.2.1	SCR 脱硝反应器设计原则及要求	283
6.2.2	SCR 脱硝反应器设计方法	284
6.2.3	SCR 脱硝反应器的常规结构形式	285
6.3	SCR 脱硝系统流场优化设计	287
6.3.1	流场优化设计目的	287
6.3.2	流场优化设计的一般过程	288

6.3.3	CFD 数值模拟	288
6.3.4	物理模型试验	292
6.3.5	SCR 流场优化设计案例分析	294
6.3.6	流场优化设计的注意事项	320
6.4	还原剂的选择及装备	320
6.4.1	还原剂的选择	320
6.4.2	液氨法还原剂制备系统	327
6.4.3	尿素法还原剂制备系统	329
6.5	SCR 脱硝过程控制系统简介	334
6.5.1	控制原理及方法	334
6.5.2	典型控制回路及控制策略	336
6.5.3	CEMS 检测系统	343
6.6	SCR 脱硝系统调试	349
6.6.1	SCR 脱硝系统调试内容	349
6.6.2	调试前的准备	349
6.6.3	分系统调试	351
6.6.4	SCR 脱硝系统整套启动调试	357
6.6.5	调试质量管理和过程评价	362
6.7	SCR 脱硝系统性能验收试验	364
6.7.1	试验目的	364
6.7.2	性能保证指标	364
6.7.3	测试项目及方法	365
6.7.4	试验条件	367
6.7.5	试验流程	368
6.7.6	试验数据分析	368
	参考文献	369
第 7 章	脱硝反应系统运行及维护	371
7.1	ABS 现象的形成及控制	371
7.1.1	ABS 的形成与危害	371
7.1.2	ABS 现象的防治	378
7.2	SCR 脱硝设备的运行维护及优化调整	394
7.2.1	运行维护	394
7.2.2	运行优化调整	404
7.3	催化剂管理	423
7.3.1	催化剂管理内容	423

7.3.2 催化剂性能检测与评价	424
7.3.3 催化剂更换策略	437
7.3.4 案例分析	439
参考文献	441
第 8 章 脱硝催化剂中毒分析及再生	443
8.1 催化剂中毒机制及分类	443
8.1.1 脱硝催化剂物理中毒	443
8.1.2 脱硝催化剂化学中毒	446
8.2 脱硝催化剂再生	463
8.2.1 脱硝催化剂再生概述	463
8.2.2 再生液的开发与选择	464
8.2.3 脱硝催化剂再生工艺与性能指标	465
8.2.4 脱硝催化剂再生案例	474
8.3 废 SCR 催化剂的处置	479
8.3.1 废 SCR 催化剂的产生与危害	480
8.3.2 废 SCR 催化剂的综合处理处置技术	481
参考文献	488
第 9 章 脱硝工程实例	493
9.1 某燃煤电厂 SCR 脱硝工程	493
9.1.1 项目概述	493
9.1.2 设计条件及原则	493
9.1.3 工程及设备	494
9.1.4 脱硝运行性能	499
9.1.5 存在问题及建议	500
9.1.6 脱硝设备优化改造	502
9.2 某电厂燃机余热锅炉 SCR 工程	506
9.2.1 项目概述	506
9.2.2 设计条件及原则	506
9.2.3 工程及装备	507
9.2.4 脱硝运行性能	511
9.2.5 存在问题及建议	512
9.3 某中小型燃煤锅炉 SCR 脱硝工程	513
9.3.1 项目概述	513
9.3.2 设计条件及原则	514
9.3.3 关键设备设计	515

9.3.4	脱硝运行性能	520
9.3.5	存在问题及建议	520
9.4	某钢铁厂烧结烟气 SCR 工程	520
9.4.1	项目概述	520
9.4.2	设计条件及原则	520
9.4.3	工程及装备	522
9.4.4	系统运行性能	525
9.4.5	存在问题及建议	525
9.5	某水泥厂窑尾烟气脱硝 SNCR 工程	526
9.5.1	项目概述	526
9.5.2	设计条件及原则	526
9.5.3	工程及装备	528
9.5.4	脱硝运行性能	530
9.5.5	存在问题及建议	530
9.6	某玻璃厂 SCR 改造工程	530
9.6.1	项目概述	530
9.6.2	设计条件及原则	531
9.6.3	工程及装备	533
9.6.4	脱硝运行性能	537
9.6.5	存在问题及建议	537
9.7	某垃圾焚烧电厂脱硝工程	538
9.7.1	项目概述	538
9.7.2	设计条件及参数	538
9.7.3	工程及装备	542
9.7.4	脱硝运行性能	545
9.7.5	存在问题及建议	546
附录	547
附录 1	SCR 几何模型多角度视图	547
附录 2	最终优化设计方案多角度视图	548

第 1 章 氮氧化物的危害及排放

氮氧化物(NO_x)是一种重要的大气污染物。当前,我国大气复合污染日益严重, NO_x 是导致酸雨、二次细颗粒物等问题的重要前体物。人为源排放的 NO_x 主要来自于煤等化石燃料的燃烧过程。燃烧生成的 NO_x 可分为三类:第一类为燃料中固定氮生成的 NO_x ,称为燃料型 NO_x ;第二类由燃烧过程中空气中的 N_2 转化形成,称为热力型 NO_x ;第三类是由含碳自由基与 N_2 生成的 NO_x ,称为快速型 NO_x 。近年来,我国 NO_x 排放总量居高不下,燃煤电厂、交通运输等是 NO_x 排放最多的行业,同时,各地区 NO_x 排放量极不均衡,给我国全面推进 NO_x 排放控制带来了挑战。

本章主要从宏观层面介绍 NO_x 与几个重要环境问题的关系, NO_x 的生成机理及主要来源分布,最后介绍国内外 NO_x 排放控制法规和政策,希望对读者了解 NO_x 控制背景有所帮助。

1.1 氮氧化物

1.1.1 氮氧化物特性

氮氧化物(NO_x)是指由氮、氧两种元素组成的化合物。常见的氮氧化物有一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)和一氧化二氮(N_2O)等。燃烧产生的 NO_x 主要是 NO ,占排放总量的90%以上, NO_2 的数量很少,占排放总量的0.5%~10%。但是, NO 在大气中极易被氧化生成 NO_2 ,故大气中的 NO_x 普遍以 NO_2 的形式存在。空气中的 NO 和 NO_2 通过光化学反应,相互转化而达到平衡。大气中的 NO_x 最终转化为硝酸和硝酸盐微粒经湿沉降和干沉降从大气中去除,其中湿沉降是最主要的消除方式。

NO_x 的排放给人类生产生活以及自然环境带来极大的危害。在人体健康方面, NO 易于结合血红蛋白,造成人体缺氧; NO_2 主要刺激人体肺部和呼吸道,造成人体器官的腐蚀损害,严重时会导致死亡;此外 NO_2 还会导致支气管炎、哮喘、慢性支气管炎。在生态环境方面, NO_x 会引发酸雨、酸雾及光化学烟雾,促进全球变暖。此外,氮沉降量的增加,会导致地表水的富营养化和陆地、湿地、地下水系的酸化和毒化,进一步对陆地和水生态系统造成破坏(表 1-1)。其影响范围已经由局地性污染发展成为区域性污染,甚至成为全球性污染。鉴于 NO_x 对人类和生态环境存在的危害,控制 NO_x 的生成和排放是十分重要的问题。