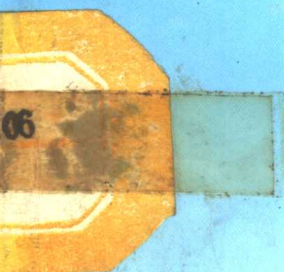




污染气体 NO_x 的形成和控制

赵惠富 编著



科学出版社

污 染 气 体 NO_x 的 形 成 和 控 制

赵惠富 编著

科 学 出 版 社

1 9 9 3

1.12

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

能源利用中,矿物燃料燃烧过程排放出来的污染气体氮氧化物(NO_x)越来越引起人们的重视,工业发达国家制定的排放控制标准也越来越严格,污染气体的排放控制势在必行。

本书概述污染气体 NO_x 的危害、排放标准制定的观点和方法、有关工业国家的排放标准、 NO_x 形成和破坏机理及排放控制原理、方法和相应的技术。

书中内容新颖,层次分明,综合性强,是国内有关这方面的第一本著作。

本书可供热能工程、石油、化工、冶金、能源和环保部门的研究设计、工程技术和管理人员以及有关专业的高等院校师生参考。

污染气体 NO_x 的形成和控制

赵惠富 编著

责任编辑 陈文芳

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

黄坎印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1993年11月第 一 版 开本: $787 \times 1092 \frac{1}{32}$

1993年11月第一次印刷 印张: $5 \frac{1}{2}$

印数: 1—820 字数: 123 000

ISBN 7-03-003698-0/TK·9

定价: 10.50元

序

1989年国际大气污染和气候变化部长级会议宣言中曾指出：“人类正在以前所未有的速度改变着地球，人类社会正受到自己所改变的全球气候的威胁”，情况确实如此。自从第二次世界大战以来，污染气体的总排放量已增加了一倍多，现在每年向大气排放的污染气体约两亿吨。人类社会已经到了必须控制污染气体排放的时代了。

在能源利用中，矿物燃料燃烧过程排放出来的污染气体二氧化硫（ SO_2 ）和氮氧化物（ NO_x ）越来越引起人们的重视，要求控制污染气体排放的呼声越来越高，工业发达国家制定的排放标准及相应的法律也越来越严格。能源工业界和燃烧学术界投入了较大的力量研究和开发降低污染气体排放的各种方法和技术。

众所周知，控制污染气体的排放需要付出昂贵的代价。一个现代电厂的发电成本在相当程度上取决于污染气体排放控制技术费用的高低。例如，若采用催化剂选择法降低 NO_x 的排放量，按工业发达国家估价，设备改造成本约20 \$/kW，一个30万千瓦锅炉的改造费约达600万美元，而采用在燃烧器内降低 NO_x 技术，其费用则要少得多。因此，深入地研究污染气体形成机理，研究并开发低成本、有效地降低污染气体排放的新技术，无疑是极为重要的。

作者在本书中没有采用复杂的化学反应式和数学公式，而用图文并茂的方式来简明扼要地叙述问题。在较为复杂的污染气体 NO_x 形成机理的指导下引出控制方法及相应的燃烧技术，层次分明，循序渐进。此外，本书还力求较全面地介

AE19106

绍国际上现有的降低 NO_x 排放的各种技术和方法。当然，随着时代的前进将不断有新的技术和方法出现。限于篇幅，作者在本书中仅介绍了固定式（如发电厂、工业燃烧装置等）污染气体排放源的控制技术，而对移动式（如汽车、火车等）污染气体排放源的控制就不作介绍了。

● 减少污染气体的排放有两种途径：一是正如本书所介绍的那样，采用各种技术措施降低燃烧过程中污染气体的形成；二是减少矿物燃料的消耗量。这就要求提高现有能源设备的热效率和采取各种节能措施。

我国污染气体控制工作抓得较晚，氮氧化物排放的控制刚起步不久。相信这本书的出版将会有助于推动我国污染气体控制工作的开展。

吴承康

1993.1.16

目 录

第一章 导论	(1)
§ 1-1 引言	(1)
§ 1-1-1 氮氧化物对人类健康的影响	(5)
§ 1-1-2 污染气体对森林和作物生长的影响	(6)
§ 1-1-3 氮氧化物对全球气候变化的影响以及对 高空臭氧层的破坏	(8)
§ 1-2 污染气体排放标准制定的观点和方法	(17)
§ 1-2-1 排放标准制定的观点	(18)
§ 1-2-2 排放标准制定的方法	(19)
§ 1-3 排放单位换算表	(20)
§ 1-4 有关工业国家污染气体排放标准	(20)
§ 1-4-1 我国《大气环境质量标准》	(22)
§ 1-4-2 欧洲经济共同体国家	(26)
§ 1-4-3 日本	(27)
§ 1-4-4 美国	(33)
第二章 污染气体 NO_x 的形成和破坏机理	(35)
§ 2-1 NO_x 形成机理	(35)
§ 2-1-1 “热力” NO_x 、“快速” NO_x 和 “燃料” NO_x	(35)
§ 2-1-2 煤燃烧过程中 NO_x 的生成	(41)
§ 2-1-3 NO_x 生成研究情况简介	(43)
§ 2-2 NO_x 破坏机理	(43)
第三章 降低 NO_x 排放的方法和燃烧技术	(48)
§ 3-1 简要的锅炉常识	(48)
§ 3-2 减少 NO_x 形成和排放的方法	(51)

§ 3-2-1	风分级.....	(52)
§ 3-2-2	火上风	(54)
§ 3-2-3	低过量空气系数	(55)
§ 3-2-4	燃料分级	(55)
§ 3-2-5	烟气循环	(56)
§ 3-2-6	催化剂选择还原	(57)
§ 3-2-7	非催化剂选择还原	(58)
§ 3-3	降低 NO_x 排放的燃烧技术	(59)
§ 3-3-1	燃烧器内降低 NO_x	(59)
§ 3-3-2	燃烧器内降低 NO_x 技术存在的 问题	(72)
§ 3-3-3	低 NO_x 预燃室	(72)
§ 3-3-4	TRW液态排渣低 NO_x 燃烧器	(117)
§ 3-3-5	烟气循环燃烧器	(126)
§ 3-3-6	炉内还原 NO_x	(127)
§ 3-3-7	燃烧改进技术的经济和技术评估	(152)
§ 3-3-8	SO_2/NO_x 排放联合控制燃烧器	(156)
§ 3-4	燃烧后还原 NO_x	(157)
§ 3-4-1	催化剂选择法	(157)
§ 3-4-2	非催化剂选择法	(160)
§ 3-4-3	SO_2 - NO_x - RO_2 Box过程	(161)
参考文献		(163)

第一章 导 论

§ 1-1 引 言

在能源利用过程中，矿物燃料的燃烧要排放出污染物。在排放到大气的污染物中，99%的氮氧化物（ NO_x ），99%的一氧化碳（ CO ），91%的二氧化硫（ SO_2 ），80%的粉尘和43%的碳化氢是由燃烧过程产生的。燃料燃烧排出的污染物对于环境的影响不是一个新的问题。早在16世纪末，英国已认为烟雾是有害的物质。18世纪以后，美国芝加哥制定了有关“浓烟公害”的规则，其中规定了违反规则要罚款\$5—50。19世纪工业革命期间，在化工厂、金属冶炼厂、炼油厂等工业地区附近，树木和其它植物濒临灭绝。从19世纪中叶以来的100多年期间，中欧、东欧的森林遭受污染危害。从北欧至地中海，到处可见遭酸雨破坏的森林。捷克斯洛伐克污染更为严重，污染气体总排放量从1960年的360万吨猛增到1980年的730万吨，增加了一倍多！成为世界上污染最严重的国家之一。1988年我国各地189个环境监测站的监测结果表明，中国遭受酸雨污染的农田已经达到4000万亩，每年造成的农业经济损失在15亿元以上。1990年我国向大气排放二氧化硫1500万吨左右。据美国环保机关估计，80年代前期美国一年平均向大气排放二氧化硫约4000万吨，氮氧化物约2000万吨。由于美国对二氧化硫的排放控制得较好，每年增加不多，而氮氧化物排放量却逐年增加。据推算全世界一年向大气排放 NO_x 7500万吨左右。从第二次世界大战以来，污染气体的总排放量已增加了一倍多，现在每年约达2亿吨。

早期，人们对燃烧产生的污染注意力集中在一般性的公害和二氧化硫造成的酸雨上。随着时间的推移，现在人们不仅关心酸雨对作物、森林、地下水和建筑物的危害，而且更加注意污染气体对人类健康的影响，对高空臭氧（ O_3 ）层的破坏以及全球气候的改变。最近还注意到排放的多环芳香化合物（其中有些是致癌物质）以及损害呼吸的微尘。

矿物燃料燃烧排放的污染物，主要是残余的可燃物，如含炭的颗粒、一氧化碳、多环芳香化合物、微细灰、硫氧化物和氮氧化物等，而燃烧过程排放出来的污染气体一般是指二氧化硫和氮氧化物。现在燃烧后形成的二氧化碳（ CO_2 ）也加入到危害的行列中。因为大气中二氧化碳的浓度以每年约0.4%的速度在增加（见图1-1），这将改变全球的气候，

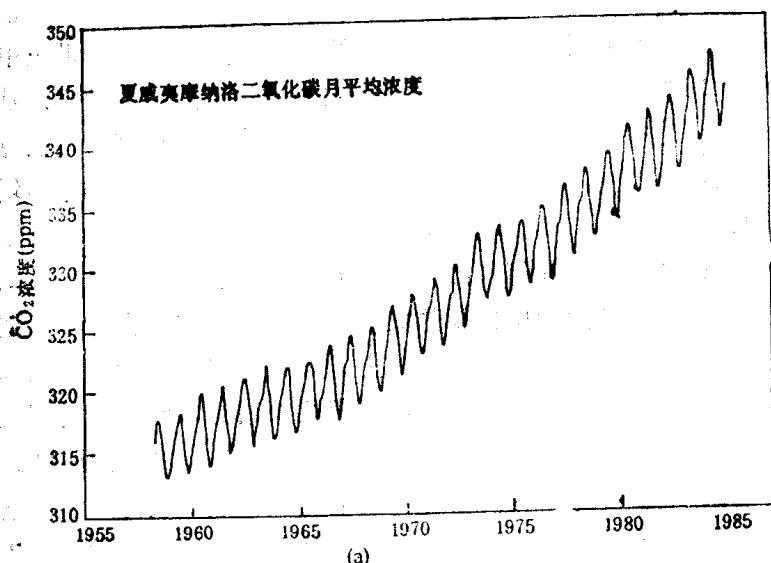


图1-1 对流层中测量到的二氧化碳浓度的增加
(a为法定计量单位“年”的符号)

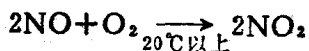
使地球温度升高。

二氧化碳一度曾是温室效应的同义词，但实际上其浓度的增加对温室效应只起到一半的作用。另一半的作用则是由其它气体，如氯氟化碳、氧化亚氮（笑气， N_2O ）和甲烷等引起的。虽然现在提出了二氧化碳所引起的温室效应，但是要着手解决它，恐怕是燃烧科学家和工程师21世纪的任务了。

人们对二氧化硫所造成的酸雨危害认识得比较早也比较清楚，并且工业上减少二氧化硫的技术比较成熟。70年代以来，人们对氮氧化物危害的了解逐渐加深。下面我们将要着重阐述氮氧化物的危害。

氮氧化物是矿物燃料（如石油、煤、天然气等）与空气在高温燃烧时产生的。 NO_x 是氮氧化物的统称，包括一氧化氮（ NO ），二氧化氮（ NO_2 ）和氧化亚氮（ N_2O ）。不过一般来说， NO_x 是指 NO 和 NO_2 ，而燃烧过程中排放出来的 NO_x 约95%是 NO ，余下的5%是 NO_2 。 NO 排入大气后逐渐与大气中的氧或臭氧结合生成 NO_2 。在阳光作用并在一定的条件下， NO_2 和氧或臭氧生成 N_2O 。

NO 和 NO_2 是大气中常见的污染气体。 NO 是无色无臭的气体，分子量为30.01，其熔点为 $-161^\circ C$ ，沸点为 $-152^\circ C$ 。它对空气的比重为1.0367，在标准状况下1升一氧化氮重1.3403g。 NO 略溶于水，它在空气中易氧化为 NO_2 。



此反应与空气中 NO 含量关系很大。当 NO 为5ppm¹⁾时，在温度 $20^\circ C$ 下，10% NO 氧化为 NO_2 需1.5h，50% NO 转变为

1) ppm为容积的百万分之一。

NO_2 需10.75h. 当 NO 为1ppm时, 其10%转变为 NO_2 需8h以上. 由此可见, 空气中 NO 含量很低时, 它在空气中可以稳定很长的时间.

NO_2 是一种红棕色有毒的恶臭气体. 其含量为0.1ppm时即可嗅到; 1至4ppm时, 有恶臭, 而达到25ppm时, 则恶臭难闻. 它的分子量为46.01. 密度约为空气的1倍半. 在标准状态下, 它1升重2.0256g, 熔点为 -11.2°C , 沸点为 21.2°C .

氮氧化物进入大气后发生一系列变化, 它在空气中的含量始终处在变动之中, 既有日变化, 又有季节变化. 在一天中, 其含量早上最高, 傍晚次高, 午后最低; 在一年中, 冬季高, 夏季低. 氮氧化物的变动主要由于光化学作用, 因此它与阳光强弱有密切相关. 从图1-2可看出, 早上 NO_2 含量

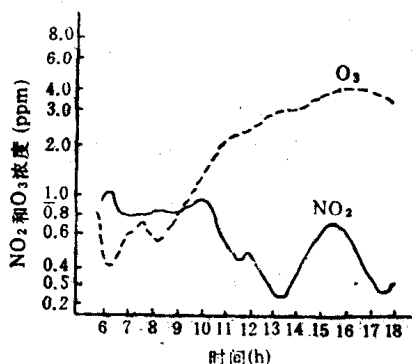


图1-2 NO_2 和 O_3 浓度的日变化

最高, 随着太阳上升, 光照加强, 光化学作用逐渐加快, 消耗 NO_2 不断增加, 形成的 O_3 随之增多, 一直到午后2时左右, 光化学作用达到了最高点, 此时 NO_2 含量最低, O_3 含量最高. 以后阳光逐渐减弱, NO_2 消耗逐渐减少, 傍晚又出现了次高点.

据一些大城市空气中NO含量的测定，日最大含量为0.13—0.37ppm；月最小含量为0.01—0.04ppm，月最大含量为0.05—0.11ppm；年平均含量为0.03—0.07ppm。NO₂日最大含量为0.05—0.12ppm；月最小含量为0.01—0.04ppm，月最大含量为0.04—0.06ppm；年平均含量为0.02—0.05ppm。

大气中的氮氧化物（包括NO、NO₂和N₂O），对人类及其生存的自然环境有很大的影响，现叙述如下。

§ 1-1-1 氮氧化物对人类健康的影响

各种污染源排放出的氮氧化物中，绝大部分为NO，其毒性不大。不过，氮氧化物进入大气后发生一系列化学变化，形成更毒物质。NO在大气中可氧化为NO₂。空气中NO₂含量3.5ppm持续1h，开始对人有影响；含量20—50ppm时，对人眼睛有刺激作用；当含量达到150ppm时，对人的呼吸器官则有强烈的刺激。特别危险是，器官经过刺激暂时恢复以后，只要3—8h发生肺水肿，就可能引起致命的危险。二氧化氮在阳光作用下，经过系列连锁反应可生成臭氧。此外，在阳光作用下氧化亚氮与挥发有机化合物反应也能生成臭氧。臭氧是一种有毒的、危险的刺激物。当其浓度为1—2ppm时，可刺激粘膜，扰乱中枢神经，引起支气管炎和头痛。二氧化氮参与光化学烟雾的形成，其毒性更强。据试验，光化学烟雾也有致癌作用。美国有人曾把洛杉矶光化学烟雾浓缩后涂在老鼠皮肤上，结果出现皮癌。把洛杉矶烟雾充入装有老鼠的容器中，老鼠肺肿瘤发病率很高，有的导致癌变。在阳光作用下氧化亚氮与烃和臭氧反应，生成烟雾和有害人类健康的化合物。这些烟雾和化合物分别带有刺激

性、腐蚀性，能伤害人的眼睛并导致呼吸系统的疾病，而碳氢化合物中还有致癌物质。此外，氧化亚氮在高空同温层中会破坏臭氧层，使较多的紫外线辐射到地面，增加皮肤癌的发病率，还可能影响人的免疫系统。

§ 1-1-2 污染气体对森林和作物生长的影响

大气污染对农业和林业的损害是相当大的，可引起农作物和林木枯黄，产量降低，品质变劣。随着污染物质的扩散可危及广大地区。

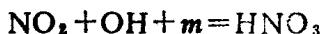
例如，美国光化学烟雾对农业和林业的危害曾波及27个州。1952年美国洛杉矶发生光化学烟雾，附近的烟草、葡萄、玉米和柑桔都受到严重的损害。蔬菜在一夜之间由绿变褐，不能食用。6.5万公顷的森林，有29%严重受害，33%中等受害，其余的38%也受到轻度伤害。1959年由于大气污染，加利福尼亚州农业地区的谷物和蔬菜损失达800多万美元。在洛杉矶以外的海拔2000米的高山上，100万株松树一片枯黄，柑桔严重减产，葡萄小而不甜，且产量降低60%以上。类似这种情况很多，据说大气污染给美国造成的损失每年达5亿美元之多。

其他国家亦有类似情况，如日本千叶县由于大气污染，松树“煤叶枯病”蔓延成灾。

污染物质对农作物和森林的危害，大多通过叶表面的气孔进入植物体内而造成，其危害的程度，依植物的种类而异。危害的原因是：有毒物质进入植物活体组织后，干扰了酶的作用，阻碍了各种代谢机能；同时，有毒物质在植物体内，还可以进一步分解或参与合成过程，产生新的有害物质，侵害机体的细胞和组织，使其坏死。70年代末，德意志

联邦首先发表了空气污染危害森林的报告。研究表明, SO_2 、 NO_x 和其它污染物形成的酸雨危害森林。我们知道, 酸雨基本上是由硫酸、硝酸以及少量的碳酸和有机酸的稀释液组成。关于酸雨最早的科学观察是瑞典研究人员在1947年开始的。他们系统地测量了地面降水的化学组成, 并发现酸性浓度逐渐增加。人们早期对 NO_x 也是造成酸雨的原因之一认识不足, 后来才逐渐认识到氮氧化物也起着重要的作用。由二氧化硫形成的硫酸和氮氧化物形成的硝酸是酸雨的主要成分, 约占90%, 其余的来自氯化物、有机酸等。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的酸雨是由氮氧化物的排放造成的。在西部硝酸浓度的比例则过半。而在加利福尼亚州, 氮氧化物的排放有的已超过二氧化硫的4倍。如在洛杉矶, 氮氧化物的排放量远远超过二氧化硫, 这是大城市机动车多的缘故。在西欧, 酸雨中硫酸和硝酸浓度典型比例是2:1, 而在东欧硫酸所占的比例则更高。这也间接地说明了工业发达国家对二氧化硫排放的控制采取了比较有效的措施。以前控制酸雨之所以把注意力集中在二氧化硫上, 是因为控制二氧化硫排放的技术相对来说比较成熟和简单, 还因为2/3的酸雨是由二氧化硫造成的。

NO_x 形成的酸雨主要通过 NO_2 的气相反应造成;



这里的 m 是任何一种吸收能量的第三种物质, 也就是 N_2 和 O_2 。在有臭氧的环境下 NO_2 氧化成硝酸根, 然后和氮 (N_2) 反应生成 N_2O_5 , 最终形成硝酸。 NO_2 是不溶解于水的, 通过缓慢氧化形成硝酸(蒸气)。

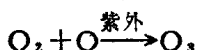
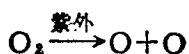
酸雨对森林和作物生长的有害作用有如下说法: 酸雨会破坏作物和树根系统的营养循环; 酸雾与臭氧结合会损害树

的细胞膜，破坏光合作用；树木在生长季节结束后，由于酸雾使树木从大气中接受的氮过多，从而降低了抗严寒和干燥的能力，损失针叶。这种现象循环发生从而导致树木的损坏。当然，有的研究人员认为森林的毁坏主要是气候变化、虫害、霉菌和其它病害以及森林管理不善等所致。但较多的看法是上述两种因素综合的结果。

历史上多数的森林毁坏仅局限在一、二种或几种因素的结合上，危害的地区及树种也有局限性，还没有像现在这样涉及范围那么大，树种那么多，速度那么快。在近半个世纪内，欧洲和北美已有19个地区的森林在减少，其中至少有7个是与空气污染有关，而且都发生在70年代中至80年代中的10年间。

§ 1-1-3 氮氧化物对全球气候变化的影响以及对高空臭氧层的破坏

地球表面被一个大气层所包围，大气中物质大部分集中在对流层。对流层大气的质量占整个大气圈质量的3/4。水汽和CO₂几乎完全集中在此层。对流层顶以上空气是很稀薄的，愈高愈稀。因此，阳光射至大气圈时发生吸收、反射、折射等作用，致使阳光不能全部到达地表。当阳光射到平流层之上的中间层、电离层时，紫外线非常强烈，被氧分子吸收，分解为氧原子，而后再与氧分子化合，形成臭氧：



O₃形成后，聚集在平流层，形成一层臭氧层。臭氧最集中的高度是16—20km。臭氧层具有吸收紫外线很强的能力，

单是它的最上部就能吸收太阳投射来紫外线的90%以上的能量，可以说太阳紫外辐射几乎全被高层大气所吸收而达不到地面。因此，地球大气成为人类生存的屏障。然而，最近比较全面的科学估计得出结论，在未来的几十年内，由于人类活动而造成的温室效应，将使全球大气潜在着重要的变化。

70年代末，人们首先注意到矿物燃料燃烧后排出的二氧化碳引起的温室效应。工业革命以来，地球大气层中二氧化碳含量已从19世纪中叶的270ppm增加到现在的345ppm。从第二次世界大战以来增加尤为迅速。据估计，如果按现在的速度增加燃料消耗而不采取相应的措施，那么在今后50—100年内，大气中二氧化碳含量将会达到600ppm。我们知道，地球大气层中的二氧化碳和氧化亚氮等气体起着类似温室玻璃的作用，它们不仅能让阳光透过，照射到地球表面，而且还能挡住地球表面红外线辐射进入外层空间，这种“只进不出”的特性使热量在地球表面留聚下来。假如二氧化碳和氧化亚氮等气体含量增加，将使地球气温持续上升，造成“温室效应”。一些研究结果表明，如果地球大气中二氧化碳含量加倍或其它气体含量（如氧化亚氮）同样也加倍，那么其结果将会使地球气温上升1.5—4.5℃（很可能增加近4℃）。由此将造成全球性气候反常，将给人类带来灾难性的后果。历史资料表明，从上一次冰河时期（大约18000年以前）以来地球气温变暖约4—5℃。如果我们返回到18000年以前，那时的地球气候寒冷，大气干燥。冰帽覆盖着北美大部分地区，美国的佛罗里达州（现在的气候类似我国的海南岛）生长着橡树（寒带树种）。如果人类不采取措施，那么现在这种温室效应会在短短的50—100年间使地球气温升高达到18000年内升高的相同数量级。气候这样快速的变化，对温度、降雨、大

气湿度、风暴、生长季节和海平面等等都有明显的影响，而这些变化又会影 响农业、水资源、森林和人类生存以及经济环境。《1991年世界环境状况》报告表明：“随着温度的升高，海洋也将变暖和膨胀，从而导致海平面上升，并将淹没包括孟加拉国、埃及、印度尼西亚、中国和印度等广大地区在内的世界上许多高产的三角洲地区”。政府间气候变化委员会的计算表明，到2030年全球海平面将升高约20cm；到下个世纪末将升高65cm，致使约300个太平洋环礁可能消失，太平洋、印度洋和加勒比海上的一些岛国的生存将受到威胁。《中华人民共和国环境和发展报告》指出：“如果海平面上升的情况发生，中国第三大城市天津市的70%人口、80%的工业产值将受到威胁。一些大化工厂、大电厂、大盐厂、大油田将受到损害。天津地区的农业也会因海水入侵、土壤盐渍化加重、排水困难而受到危害”。温室效应所带来的危害将是难以想象的。

全球的气温主要是由水蒸气和二氧化碳来调节的。但现在人们认识到二氧化碳在温室效应中只起到一半的作用，另一半作用则是其它气体（如氯氟化碳、氧化亚氮和甲烷等）含量增加引起的。其中氧化亚氮含量的增加处于举足轻重的地位。科学家们现在对氧化亚氮的增加予以特别的重视。全球气候的变化和同温层中臭氧的减少都直接与它有关。下面我们将分别叙述氧化亚氮在大气中的浓度、来源及对气候和臭氧层的影响。

1. 氧化亚氮在大气中的浓度

氧化亚氮 (N_2O) 全球的平均浓度大约是300ppbv¹⁾。

1) ppbv为容积的十亿分之一。