

低温选择性催化还原 NO_x 技术及反应机理

唐晓龙 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

低温选择性催化还原 NO_x 技术及反应机理

唐晓龙 著

北 京
冶金工业出版社
2007

内 容 简 介

本书共 6 章:第 1 章氮氧化物净化技术;第 2 章实验系统与实验方法;第 3 章负载型金属氧化物催化剂;第 4 章非负载型金属氧化物催化剂;第 5 章无定形 MnO_x 催化剂上原位 DRIFTS 分析;第 6 章结论与建议。

本书可供环境工程以及相关专业的科研人员、大专院校师生等参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

低温选择性催化还原 NO_x 技术及反应机理/唐晓龙著.
—北京:冶金工业出版社,2007.3
ISBN 978-7-5024-4221-7

I. 低… II. 唐… III. 氮化合物:氧化物—催化—
还原反应 IV. 0613.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 020671 号

出 版 人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)
责任编辑 杨盈园 美术编辑 李 心
责任校对 杨 力 符燕蓉 李文彦 责任印制 牛晓波
北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销
2007 年 3 月第 1 版,2007 年 3 月第 1 次印刷
850mm×1168mm 1/32;6.625 印张;175 千字;201 页;1—1500 册
20.00 元
冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893
冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081
(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
锡	黄位森 主编	65.00
有色金属材料的真空冶金	戴永年 等编著	42.00
有色金属冶金动力学及新工艺(英文版)	刘纯鹏 著	28.00
湿法冶金	杨显万 等著	38.00
固液分离	杨守志 等编著	33.00
有色金属熔池熔炼	任鸿九 等编著	32.00
有色金属熔炼与铸锭	陈存中 主编	23.00
微生物湿法冶金	杨显万 等编著	33.00
电磁冶金学	韩至成 著	35.00
轻金属冶金学	杨重愚 主编	39.80
稀有金属冶金学	李洪桂 主编	34.80
稀土(上、中、下册)	徐光宪 主编	88.00
冶金物理化学教程	郭汉杰 编著	30.00
预焙槽炼铝(第3版)	邱竹贤 编著	79.00
铝加工技术实用手册	肖亚庆 主编	248.00
有色冶金分析手册	符 斌 主编	149.00
有色金属压力加工	白星良 主编	38.00
矿浆电解	邱定蕃 编著	20.00
湿法锌工艺与技术	杨大锦 等编著	26.00
现代锆冶金	王吉坤 等编著	48.00
湿法冶金污染控制技术	赵由才 等编著	36.00
锆钪冶金	熊炳昆 等编著	36.00
铟冶金	王树楷 编著	45.00

前 言

随着现代工业的迅速发展以及化石燃料的大量使用,环境空气中氮氧化物污染问题日益突出,严重影响着人类的可持续发展进程。如何对其进行有效的净化控制成为各国政府和广大环境保护工作者共同面临的重大问题。本书对固定源尾气中氮氧化物净化技术进行了分类介绍和对比,包括吸附法、吸收法、催化分解法、催化还原法等,其中选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)技术因其转化率高、选择性好、实用性强等特点而备受青睐,现已成为烟气脱硝的主流技术。

本书对 SCR 专项研究技术进行了详细介绍。研究中模拟固定源尾气排放特征,研制低温条件下氨选择性催化还原 NO_x 催化剂,开展了相关的催化剂技术和反应机理研究。研究工作围绕负载型 MnO_x 和非负载型 MnO_x 两大类催化剂展开,系统考察了各种催化剂对该反应的催化活性以及各影响因素;借助 N_2 吸附、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、热重(TG)、透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、 NO_x 程序升温脱附(NO_x -TPD)等技术手段对催化剂进行表征。此外,还利用先进的原位红外(In situ DRIFTS)技术,进一步分析催化反应的微观途径,结合活性评价及表征数据,探讨了选择性催化还原 NO_x 的反应机理。

目 录

1 氮氧化物净化技术	1
1.1 概述	1
1.1.1 技术背景	1
1.1.2 氮氧化物的形成	2
1.1.3 中国 NO_x 排放历史及现状	5
1.2 固定源氮氧化物净化技术	6
1.2.1 燃烧过程控制技术	7
1.2.2 尾气控制净化技术	8
1.3 发达国家电站锅炉 NO_x 排放控制	13
1.3.1 美国	13
1.3.2 日本	16
1.3.3 德国	17
1.4 中国火电厂 NO_x 排放控制现状	18
1.5 NH_3 选择性催化还原 NO_x	20
1.5.1 NH_3 -SCR 技术原理	21
1.5.2 催化剂技术研究概况	23
1.6 低温 SCR 技术研究的意义和内容	33
1.6.1 研究目的及意义	33
1.6.2 研究内容	34
2 实验系统与实验方法	35
2.1 实验系统	35
2.1.1 催化剂活性评价系统	35
2.1.2 实验使用仪器及设备	36
2.2 实验材料	42

2.3	实验研究技术路线	43
2.4	催化剂的制备	43
2.5	催化剂的评价	44
2.6	催化剂的表征	44
2.6.1	催化剂比表面积测定	44
2.6.2	XRD 物相分析	45
2.6.3	催化剂微观形貌观测	46
2.6.4	催化剂 XPS 分析	46
2.6.5	程序升温脱附(TPD)	48
3	负载型金属氧化物催化剂	50
3.1	$\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 选择性催化还原 NO	51
3.1.1	实验部分	51
3.1.2	结果与讨论	52
3.2	MnO_x/AC 选择性催化还原 NO	59
3.2.1	实验部分	59
3.2.2	结果与讨论	60
3.3	$\text{MnO}_x/\text{AC}/\text{C}$ 整体催化剂选择性催化还原 NO	62
3.3.1	实验部分	62
3.3.2	结果与讨论	64
3.4	结论	75
4	非负载型金属氧化物催化剂	77
4.1	$\text{MnO}_x(\text{CA})$ 选择性催化还原 NO	77
4.1.1	实验部分	77
4.1.2	结果与讨论	78
4.2	$\text{MnO}_x(\text{SP})$ 催化剂选择性催化还原 NO	83
4.2.1	实验部分	83
4.2.2	结果与讨论	84
4.3	$\text{MnO}_x(\text{RP})$ 催化剂选择性催化还原 NO	93

4.3.1	实验部分	93
4.3.2	结果与讨论	93
4.4	$\text{MnO}_x(\text{CP})$ 催化剂选择性催化还原 NO	101
4.4.1	实验部分	102
4.4.2	结果与讨论	103
4.5	无定形 MnO_x 催化剂	104
4.5.1	不同催化剂物性表征数据对比	105
4.5.2	XRD 结果分析	105
4.5.3	不同催化剂的 TEM 分析	106
4.5.4	催化剂活性对比	108
4.6	结论	109
5	无定形 MnO_x 催化剂上原位 DRIFTS 分析	110
5.1	$\text{MnO}_x(\text{CP})$ 催化剂的原位 DRIFTS 实验	110
5.1.1	吸附过程 DRIFTS 实验	110
5.1.2	瞬态实验 DRIFTS 实验	111
5.1.3	稳态实验 DRIFTS 实验	111
5.2	结果与讨论	111
5.2.1	30°C $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 的吸附红外实验	111
5.2.2	80°C $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 的吸附红外实验	113
5.2.3	30°C $\text{NO} + \text{O}_2$ 的吸附红外实验	115
5.2.4	80°C $\text{NO} + \text{O}_2$ 的吸附红外实验	121
5.2.5	瞬态实验的 DRIFTS 结果分析	122
5.2.6	稳态实验的 DRIFTS 结果分析	126
5.3	原位 DRIFTS 实验结果小结	129
5.4	无定形 MnO_x 催化剂上的 SCR 反应机理推测	129
6	结论与建议	132
6.1	结论	132
6.2	建议	134

附 录	135
附录 1 《中华人民共和国大气污染防治法》	135
附录 2 《中华人民共和国大气污染防治法 实施细则》	143
附录 3 《大气污染物综合排放标准》	149
附录 A (标准的附录)等效排气筒 有关参数计算	169
附录 B (标准的附录)确定某排气筒最高 允许排放速率的内插法和外推法	170
附录 C (标准的附录)无组织排放 监控点设置方法	171
附录 4 《工业炉窑大气污染物排放标准》	173
附录 5 《火电厂大气污染物排放标准》	183
附录 A 烟气抬升高度计算方法	192
参考文献	194

1 氮氧化物净化技术

1.1 概述

1.1.1 技术背景

氮氧化物种类很多,造成大气污染的主要是一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂),因此通常将二者统称为 NO_x。大气中的 NO_x 主要来自于移动源(机动车)和固定源(主要为火力发电厂、工业燃烧装置)两个方面,全球 95% 的 NO_x 来源于机动车排放(49%)和电厂排放(46%)。随着能源消费的增长和机动车保有量的迅猛增加,大量化石燃料消耗后所排放到大气中的二氧化硫(SO₂)和氮氧化物(NO_x)等致酸物质越来越多,大气环境污染程度不断加重。氮氧化物污染不仅是造成酸雨的原因之一,也是形成近地层大气臭氧污染、二次微细颗粒污染和地表水富营养化的前提物,由此引起的问题已经与臭氧层破坏、全球气候变化一起成为最为突出的大气环境热点问题。因此,世界各国都先后制定了严格而具体的氮氧化物排放法规。

目前,随着 SO₂ 排放控制技术与措施的实施和推广,中国 SO₂ 排放增长的趋势将逐步得到控制。然而,我国 NO_x 排放量却在快速增加,未来 30 年内,我国将成为世界上最大的 NO_x 排放国:1996 年我国 NO_x 排放总量为 12.03 Mt,1997 年后略有下降;2000 年排放总量为 11.12 Mt,其中固定源占 60.8%,移动源占 39.2%。随着近年来我国机动车保有量的迅速增加,固定源排放的比例已有所下降,但燃煤固定源仍是主要的 NO_x 排放来源,其排放量占燃料型 NO_x 排放量的 72.3% 左右。我国中长期能源消费需求预测,如图 1-1 所示,2005 年全国原煤消费量占所有能源消费量的 63.2%,预计 5 年后该比例减少至 61%,而到 2020 年时

原煤消费需求将下降至 54%。由此可见,不仅当前我国的能源消费结构是以原煤为主,而且在相当长的时期内,原煤消费仍是我国的主要能源消费类型。

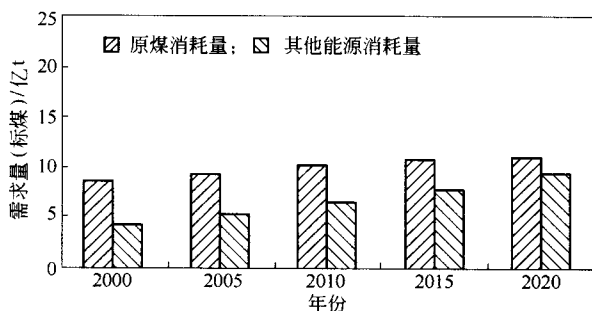


图 1-1 我国中长期能源消费需求预测

环境空气中 NO_x/SO_2 比例的改变不仅将使 NO_x 对我国酸沉降的相对贡献不断增加,进而会在特定条件下,产生二次光化学污染,使空气中的强氧化剂 O_3 的含量增加,并在空气中形成大量二次细微颗粒物,给公众健康及生态环境造成严重危害。正是由于 NO_x 排放对环境影响的复杂性,使得 NO_x 的排放控制技术一直是发达国家的关注重点。我国 NO_x 排放法规的已经出台,加强 NO_x 控制新技术和新原理的科学研究,开发出适合中国国情并拥有自主知识产权的脱硝技术变得越来越迫切。

1.1.2 氮氧化物的形成

各种燃料燃烧过程中产生的 NO_x 主要是 NO , 约占 90% ~ 95% 左右, NO_2 占 5% ~ 10%, N_2O 仅占 1% 左右。从化学生成机理来看,燃烧过程产生 NO_x 有三种途径:热力型 NO_x (Thermal- NO_x)、燃料型 NO_x (Fuel- NO_x) 和瞬时型 NO_x (Prompt- NO_x)。

1.1.2.1 热力型 NO_x

燃料燃烧时空气中的 N_2 和 O_2 在高温下生成的,其化学生成

机理可以由前苏联科学家 Zeldvich 于 1964 年提出的不分支自由链式反应机理来表示:



热力型 NO_x 的生成速率与反应温度有很强的相关性,温度是控制热力型 NO_x 形成的主要控制因素,当燃烧温度低于 1500°C 时,热力型 NO_x 生成量极少,当燃烧温度高于 1500°C 时,热力型 NO_x 生成量明显增大。此外,燃烧设备的过剩空气系数和烟气的停留时间对 NO_x 的生成也有很大影响。

1.1.2.2 燃料型 NO_x

是由化学结合在燃料中的杂环氮化物热分解并进而于 O_2 结合生成的,其生成机理非常复杂。对于燃煤而言,燃料型 NO_x 的生成和破坏不仅与煤种特性、燃料结构、燃料中的 N 受热分解后在挥发分和焦炭中的比例、成分和分布有关,而且大量的反应过程还和燃烧条件,如温度、氧浓度等密切相关。

常规燃料中,除天然气基本上不含氮化物外,其他燃料或多或少地含有氮化物,其中石油的平均含氮量为 0.65%,煤的含氮量为 0.5% ~ 2.5% 左右。燃料燃烧时生成的含氮挥发性物质如 HCN 、 CN 、 NH_3 等燃烧中间产物与氧结合生成 NO_x 。一般而言,燃料中大约有 20% ~ 80% 的氮转化为 NO_x ,其中 NO 又占 90% ~ 95%。研究表明,当燃料中的 N 含量超过重量的 0.1% 时,燃料型 NO_x 排放将是主要的。煤燃烧时,75% ~ 90% 的 NO_x 来自燃料型 NO_x ,燃料的 N 含量增加时,虽然生成的 NO_x 含量增加,但 NO_x 的转化率却减少;煤的燃料比 FC/V 越高, NO_x 的转化率越低。几乎所有的试验都表明,过剩空气系数越高, NO_x 的生成浓度与转化率也越高。

1.1.2.3 瞬时型 NO_x (Prompt- NO_x)

瞬时型 NO_x 是 1971 年由费尼莫尔(Fenimore)通过实验发现的。瞬时型 NO_x 对温度的依赖性很弱。通常,对不含 N 的碳氢

燃料在较低的温度燃烧时,才重点考虑瞬时型 NO_x 。对燃煤设备而言,瞬时型 NO_x 与前两种相比,其生成量要小得多,一般在总 NO_x 生成量的 5% 以下。

由 NO_x 的生成机理可知,影响燃烧过程中 NO_x 生成的基本因素主要包括:燃料中的 N 含量、火焰峰值温度、高温区内的氧浓度以及烟气在高温燃烧区的停留时间等。但是,热力型、燃料型和瞬时型三种不同类型的 NO_x 的生成机理各不相同,主要表现在 N 的来源不同、生成途径不同和生成的条件不同。因此,控制 NO_x 的生成应根据不同的燃料及燃烧方式,针对主导型 NO_x 的生成机制,选择能够抑制或破坏 NO_x 生成的条件。对燃煤设备而言,三种类型的 NO_x 生成量所占比例相差悬殊。快速型 NO_x 所占比例不足 5%;在燃烧温度低于 1350°C 时几乎没有热力型 NO_x 生成,只有当燃烧温度超过 1600°C ,如液态排渣煤粉炉,热力型 NO_x 才可能占到 25%~30%。而对常规燃煤设备, NO_x 主要通过燃料型 NO_x 的生成途径产生。因此,控制和减少燃煤时产生的 NO_x 主要应控制燃料型 NO_x 的生成。对燃气燃烧装置,由于气体燃料 N 含量非常低,高温下的热力型 NO_x 是主要的,因此主要通过控制火焰温度峰值来达到削减 NO_x 排放的目的。

对不同类型的燃煤设备,由于燃烧条件不同,因而其 NO_x 的原始排放值也大不相同。液态排渣煤粉炉由于燃烧温度高,除了燃料型 NO_x ,还生成大量热力型 NO_x ,因此液态排渣煤粉炉的 NO_x 原始排放值在所有燃煤设备中最高;固态排渣煤粉炉由于燃烧温度较低,燃烧过程中生成的主要是燃料型 NO_x ,因此其 NO_x 原始排放值比液态排渣煤粉炉低得多。即使同样是固态排渣煤粉炉,当燃烧器在炉膛上布置方式不同,形成不同的燃烧方式时,由于具体的燃烧条件不同,其 NO_x 的排放值也存在很大差异。

由 NO_x 的生成机理可知,燃料特性、燃烧设备类型以及燃烧条件等均对燃烧过程中 NO_x 生成量有显著的影响。因此,与粉尘和 SO_2 相比, NO_x 的排放控制要复杂得多。

1.1.3 中国 NO_x 排放历史及现状

图 1-2 所示为 1990~2003 年中国 NO_x 排放总量变化情况,而图 1-3 给出了 1990~2003 年中国国内生产总值(GDP)和能源消费总量的变化发展情况。可见,自 1990 年以来,随着中国国民经济的持续快速增长和能源消费量的增加,中国 NO_x 排放总量总体上呈现较快增长的势头。到 2003 年,全国 NO_x 排放总量达到约 1613 万 t。

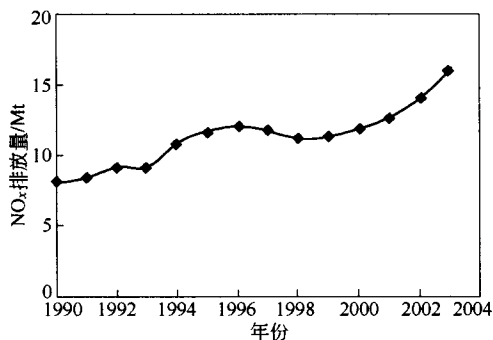


图 1-2 1990~2003 年中国 NO_x 排放总量变化情况

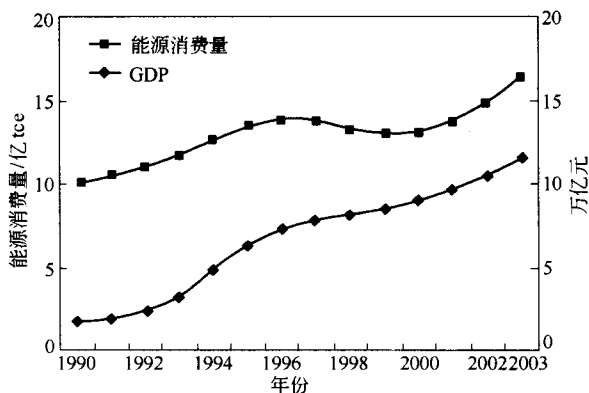


图 1-3 1990~2003 年中国国内生产总值(GDP)和能源消费总量的变化发展情况

由上述图表分析可以看出,中国 NO_x 排放量的增长速度高于能源消费增长速度的主要原因是由于中国能源消费的部门及燃料构成变化和不同燃烧设备 NO_x 排放水平的差别造成的。例如,燃煤电站锅炉的 NO_x 排放水平比工业锅炉、茶浴炉、居民炉灶等燃烧设备高,而近年中国火力发电的耗煤量增长较快。另外,随着机动车保有量的快速增长,汽油、柴油等燃料消费量的快速增长也是导致中国 NO_x 排放增长高于能源消费增长速度的一个重要原因。

进入 21 世纪,随着中国国民经济的快速发展和国内产业结构的升级,国家实施积极的财政政策和稳健的货币政策、积极扩大内需的方针等,带动了大规模的基础设施建设,给国民经济注入了新的活力,城乡居民生活水平不断改善。近几年,工业行业保持了较快速度的增长,尤其是钢铁、水泥、化工、电解铝等高耗能行业的无序建设和膨胀,带动了我国能源生产和消费的快速增加。不仅如此,与在 21 世纪的 90 年代末期呈现的增长趋势不同,终端能源消费总量和终端煤炭消费总量在近几年均呈现较快的增长趋势。经历了短暂的能源相对过剩后,中国重新出现了能源和电力紧缺的局面。据统计,2004 年中国能源生产与消费总量已快速增长至 1846.00 Mtce 和 1970.00 Mtce,与 2000 年相比年均增长率分别高达 14.6% 和 10.9%。2004 年煤炭生产和消费总量分别达到 19.56 亿 t 和 18.70 亿 t,与 2000 年增长年均增长率高达 18.3% 和 10.7%。另外,交通运输行业和私人用车的快速发展,也带动汽油和柴油消费的快速增长。到 2003 年,汽油和柴油消费总量已分别达到 4072 万 t 和 8401 万 t。

由于目前我国对燃烧源的 NO_x 排放基本未采取有效的控制措施,因此,近几年能源消费的快速增长导致我国 NO_x 排放呈现较快的增长势头。2002 年和 2003 年全国 NO_x 排放总量已分别增至 14.01 Mt 和 16.14 Mt,与 2000 年相比,年均增长率达到 8.6% 和 10.8%。

1.2 固定源氮氧化物净化技术

近几十年来,全世界已经开出了多种 NO_x 控制技术并应用于

燃煤电厂等固定源。现有的固定源脱硝技术可分为两大类:燃烧过程控制技术和尾气控制净化技术。燃烧过程控制改进通过调整燃料空气混合状况,降低燃烧温度和燃烧初期湍流度,从而减少炉内 NO_x 的生成量;而尾气净化控制技术则是在末端采用各种物理化学手段将炉膛内已经形成的 NO_x 减量化或无害化。

1.2.1 燃烧过程控制技术

燃烧过程控制主要是通过新型燃烧器的设计和炉内燃烧条件来改进燃烧方式而实现的,亦称为低 NO_x 燃烧技术。

工业实践表明,与尾气控制净化技术相比,燃烧过程控制技术相对简单,使目前采用最广泛、且经济有效的措施。根据燃烧过程中 NO_x 的生成和破坏机理,燃烧过程控制技术控制 NO_x 排放主要基于如下的策略:降低燃烧室内火焰的峰值温度;减少气体在火焰区的停留时间;降低火焰区的氧气浓度,即减少燃烧器内过量空气系数和减少着火区的氧浓度;加入 NO_x 还原剂等。主要包括以下几类方法:低过剩空气系数 (LEA)、空气分级燃烧 (OFA)、烟气再循环 (FGR)、燃料分级或再燃烧技术、低 NO_x 燃烧器 (LNBs) 等。

LNBs 是通过改进燃烧器的结构,以及通过改变燃烧器的空燃比 (A/F),将空气分级、燃料分级、烟气再循环通过降低 NO_x 排放的原理用于燃烧器,以尽可能降低着火区的氧浓度,适当降低着火区的温度,缩短烟气在高温区的停留时间,来抑制 NO_x 的生成。由于低 NO_x 燃烧器能在着火阶段就抑制 NO_x 的生成,可以达到更低的 NO_x 排放浓度,因此,低 NO_x 燃烧器得到了广泛的开发和应用。

目前,各国实际应用的低 NO_x 燃烧器种类繁多。例如,美国 B&W 公司的 DRB 型低 NO_x 燃烧器、B&W 公司的 XCL 型低 NO_x 燃烧器、美国 FW 公司的 CF/SF 低 NO_x 燃烧器等均是基于空气分级原理的旋流燃烧器,适用于燃烧器前墙或前后墙布置的燃烧方式;日本三菱公司的 PM 型空气分级低 NO_x 燃烧器则适用

于四角布置的切向燃烧方式;德国斯坦缪勒公司的 MSM 型旋流煤粉燃烧器则是按照燃料分级的原理开发的;三菱公司的 SGR 型烟气再循环燃烧器则基于烟气再循环原理设计的。另外,国内清华大学自行研制的火焰稳定船式低 NO_x 直流煤粉燃烧器大速差同向射流火焰稳定技术,以及中科院提出的采用不对称射流原理的煤粉火焰稳定燃烧技术等,均是具有降低 NO_x 排放的低 NO_x 燃烧器,已在我国电站锅炉和工业锅炉上推广应用。工业应用实践表明,根据所采用的措施不同,各种不同类型的低 NO_x 燃烧器可以达到的 NO_x 降低率通常在 30%~60% 之间。

实际上,对于不同燃料类型、燃烧设备以及设备规模,甚至对基于同样控制原理的技术而言,各种改进燃烧的 NO_x 控制技术的 NO_x 降低率是有差别的,而且基于一般原理的几种 NO_x 控制技术的组合控制效率也不等于每一种技术的效率之和。此外,由于各种燃烧改进技术本身的特性,它必须仔细地与燃烧装置的设计和运行综合起来考虑。

到目前为止,采用燃烧改进技术降低 NO_x 排放是最经济和较为有效的技术措施,已被工业界广泛采用。实验确认单一的低 NO_x 燃烧器可以削减 NO_x 达 50%;若再结合 OFA 或再燃烧技术, NO_x 可削减 75%。

1.2.2 尾气控制净化技术

通常情况下,采用各种低 NO_x 燃烧技术最多仅能降低约 50% 的 NO_x 排放。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,就需要采用尾气控制净化技术来进一步减少 NO_x 的排放。

固定源尾气脱硝技术是指通过各种物理、化学过程等手段使烟气中的 NO_x 还原分解为 N_2 和其他物质,或者以清除含 N 物质的方式去除 NO_x 的各种技术措施。按照反应体系的状态,脱硝技术可以大致分为湿法和干法。其中湿法包括:水吸收法、酸吸收法、碱液吸收法、氧化吸收法、络合吸收法以及生物净化法等。干