

SO₂ 和 NO_x 对大气的污染及其净化处理*

陈笃慧

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘 要

燃烧等带来的 SO₂、NO_x 是酸雨的主要来源。当 SO₂ 排放量正逐渐得到控制时, NO_x 却还在增长, 因而应推广较成熟的选择催化还原(SCR)除 NO_x 法和加强氧化气氛下烃类化合物还原 NO_x 的研究, 也应该寻找比石灰石-石膏法更好的除 SO₂ 措施。除 SO₂、NO_x 吸收-催化一体化净化方案正取得进展, 还副产急需的硫酸, 对我国尤为适用。

关键词: 选择催化还原除 NO_x 烃类对 NO_x 的还原 烟道气净化 除 NO_x、SO₂ 一体化

前 言

国民经济离不开能源, 而从可燃矿物原料提取能量的过程中, 排放出许多对环境有害的物质, 例如烟气中的 SO₂、NO_x 是酸雨的主要来源, 它对大气、森林和农作物等造成的不良影响已经引起广泛关注, 许多研究工作者在 SO₂、NO_x 净化处理方面已经作了大量的工作^[1, 2]。经过持续不断的努力, 1970 至 1986 年间, 西欧及美国的 SO₂ 排放量分别下降 40% 和 25%; 可是, 在同样的时期内, 上述两地区空气中的 NO_x 含量却增加了 20% 和 6%。图 1 表示了几年来美国 SO₂ 和 NO_x 排放总量的变化趋势^[3, 4]。这些现象似乎反映了 SO₂ 净化技术相对于 NO_x 的转化处理更为成熟的现状。本文对近几年 SO₂、NO_x 净化的基础研究和防治技术进行了系统的总结, 并对那些更适合我国国情的净化方案进行探讨。

一、NO_x 的转化和防治

NO_x 不仅转化成酸雨, 它在阳光下与碳氢化合物或挥发性有机物(VOC)作用产生臭氧, 从而引起呼吸道的疾病, 因而, 不少国家已经立法对 NO_x 的排放进行严格的控制。

NO_x 既来源于雷电, 也来自自然界有机物的腐烂发酵, 更大量地产生于工业废气。就美国而言, 当前的 NO_x 排放总量达两千万吨, 其中发电厂的烟气, 汽车尾气和其他工业过程的排放气带出的 NO_x 各占 1/3^[4]。美国在 80 年代初期就规定了汽车尾气的排放标准, 推广三效汽车尾气净化器, 开始对 NO_x 实施控制。尽管这样, 80 年代里, 它的 NO_x 排放量仍持续上升, 这多是电力工业发展引起的。1990 年通过的空气净化修正案(CAAA 即 The

Clean Air Act Amendments) 中, 即对汽车尾气排放 CO、烃类化合物和 NO_x 作出更严格的规定(表 1), 估计 1995 年前其 NO_x 的排放标准达到了 10ppm^[5]。

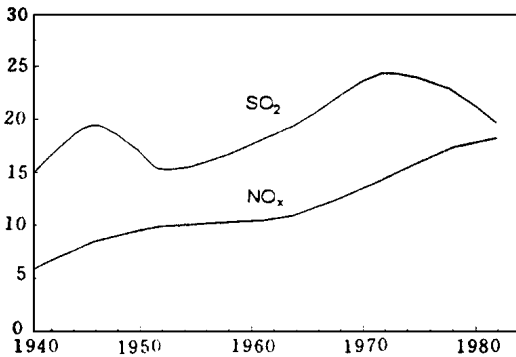


图 1 NO_x、SO₂ 的年度排放量

表 1 美国 CAAA-90 汽车尾气排放标准

年	CO g·km ⁻¹	NMHC g·km ⁻¹	NO _x g·km ⁻¹
1991	2.1	0.26	0.63
2004	1.1	0.078	0.13

NO_x 主要由燃料及空气中的氮化物(或 N₂) 在高温下转化而成, 分别称为燃料基 NO_x 和热 NO_x, 因而控制好燃烧温度能有效地抑制这两类 NO_x 的生成, 这称为一级防范法, 而烟道气中形成的 NO_x 的化学转化, 则称为二级防范法。显然, 第一种治理方案较合理, 它将逐渐成为防治 NO_x 的主流^[6]。

1. 以催化助热燃烧(CST)技术抑制 NO_x 的生成

根据美国能源部预测, 90 年代里美国电力设备的装机容量将增加 100,000MW, 其中

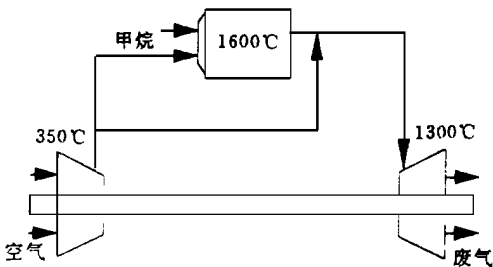


图 2 传统火焰燃烧装置

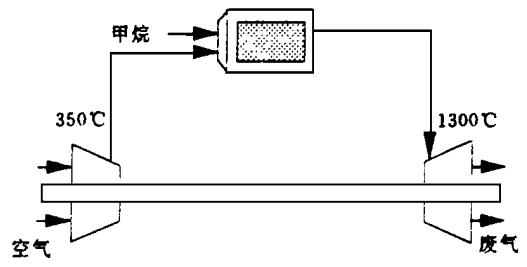


图 3 无焰催化燃烧装置

约 15% 是以天然气或油料作燃料得来的, 这些燃料的含氮量较少, 排放的 NO_x 比煤炭燃料来得少, 但在燃烧工艺未加改造之前, 其生成的 NO_x 仍会明显超出控制标准。图 2 是传统的燃烧装置: 燃料与空气先混合并预热到 350, 然后在燃烧室中绝热燃烧, 其温度将超过 1800。在这样的高温下, 空气中的 N₂ 与 O₂ 反应, 使燃气中 NO_x 的排放水平在 300mg/m³ (~230ppm); 采用无焰的催化燃烧法可把燃烧温度降至 1500 以下, 从而大大降低因燃烧所生成的 NO_x^[7]。这种经改进的燃烧装置如图 3 所示。制取在 1500 高温下持续工作而不烧结, 且保持足够活性的助燃材料是实现催化燃烧的关键^[8], 科技工作者为此已奋斗了多年, 他们试过贵金属催化剂^[9], 稀土基钙钛矿型复氧化物活性材料^[10,11], 更注意到了 Al₂O₃ 基六铝酸盐的良好高温特性: 那是在 Al₂O₃ 中引入碱土和稀土金属氧化物 BaO、SrO、La₂O₃ 等之后形成抗烧结的层状化合物造成的^[12]; 在上述的六铝酸盐中引

入部分与 Al³⁺ 半径相近似的离子(如 Mn²⁺ 等),能更好地促进纯净的层状化合物的形成,并改善该六铝酸盐的燃烧性能^[13]。这项技术正越来越引起燃气轮机制造商的兴趣。良好的商业前景,使美国著名的 Engelhard、Catalytica 公司、电力研究所等都积极投入了催化助热燃烧(CST)技术的开发,其试验厂的运行结果颇令人鼓舞,排出的 NO_x 为 2mg/m³,CO 和未燃烧的碳氢化合物则小于 3mg/m³。在模试成功的基础上,1993 年底开始实施商业规模的试验。

商业规模的试验是在通用电力公司实验室 7M W 发电装置的汽轮机组上完成的。它属于通用电力公司(GE)和东京电力公司(TEPCO)共同赞助的以催化燃烧法降低 NO_x 排放研究计划的组成部分,催化燃烧器的开发商是美国的 Catalytica 和日本的 Tanaka 公司,实验取得满意的结果(详见 1995 年 10 月日本召开的国际汽轮机大会论文集)。该项技术开发商对推广应用催化燃烧法的前景充满了信心。当前美国使用天然气燃料的汽轮机装机容量 48000M W(约占总发电装机容量的 10%),在今后的十年里,每年计划增加 6000M W 的天然气燃气轮机,日本、韩国等更是主要使用天然气发电的国家,他们都对催化燃烧技术有着迫切的需求。在成功的工业试验的基础上,Catalytica 和 Tanaka 公司最近达成了新协议:前者将在全球范围内供应大于 25MW 的汽轮机用催化燃烧器,并在西半球出售小于 25M W 的中型催化燃烧装置,Tanaka 公司则取得向东半球提供中小型催化燃烧技术的权利^[14]。这些表明,美国和日本在控制天然气发电厂 NO_x 排放的技术开发中已处在领先的地位。

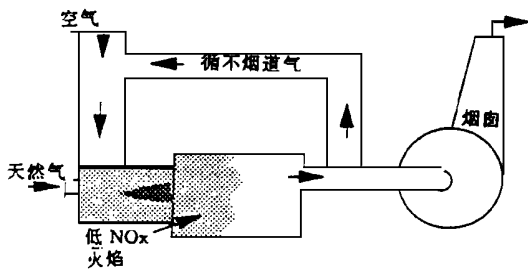


图 4 烟道气循环式燃烧过程示意图

3. 低 NO_x 燃烧器(LNB)

这是一种简便,投资费用不多的燃烧新技术,其中分段进燃料的燃烧器的火焰较短,应用于使用气体燃料的场合。对于燃煤锅炉则采用空气分段进入的燃烧器(图 5),这时在第一燃烧段内空气不足,火焰温度较低,能阻止热 NO_x 的形成,且燃料中的氮化物在这样的氛围下,更多地转化为 N₂。

最近又出现了超低 NO_x 燃烧器,它将分段进燃料和令燃烧产物在炉膛内循环的技术结合起来,进一步降低了燃烧时形成 NO_x 的可能性。美国 John Zink 公司提供的燃烧器中令循环的烟气与燃料混合(图 6),其效果比烟气与空气混合的效果还要好。

由美国 Babcock & Wilcox 公司提供的低 NO_x 燃烧器分别对燃料和二次空气量进行独立调节,在 Colorado 州 100MW 电厂试运行,可把 NO_x 从 130mg/m³ 降至 50mg/m³。

4. 选择催化还原(SCR)

2. 烟道气循环(FGR)法

这是指将部分烟道气抽回,令其与燃料或燃烧用的空气混合,再一起进入燃烧室的技术,有关过程如图 4 所示。该技术可以降低火焰的温度,且减少了燃烧用的空气中的含氮量,因而有效地阻止热 NO_x 的形成。该方法大多用于含氮量较少的气体燃料燃烧设备,一般控制 20% 左右的烟气循环量。

FGR 法常与低 NO_x 燃烧器配合使用。

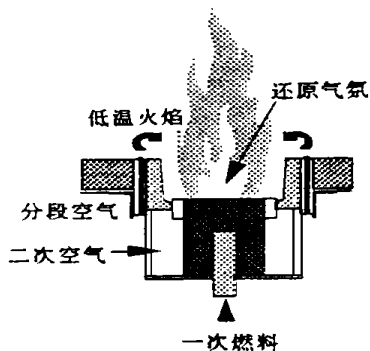


图5 空气分段进料的燃烧器示意图

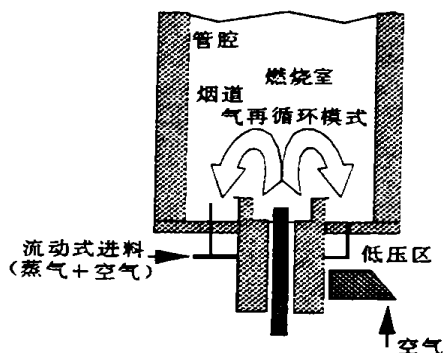


图6 结合烟道气循环技术的分段进料燃烧器

选择催化剂还原(Selective Catalytic Reduction)是在催化剂帮助下,以NH₃把NO_x还原为N₂,这反应可概括为以下的表达式:



这是属于NO_x生成后,再设法予以转化的净化技术。日本率先于70年代对这项技术实现了工业化,目前日本国内配备SCR除NO_x的装置已超过300套,占该国除NO_x总能力的93%。继日本之后,德国于80年代中叶引进了SCR技术,现在他们装备SCR除NO_x的发电设备的装机容量已超过60000MW,且50MW以上的电厂都配备了SCR除NO_x系统。美国在1990年空气净化修正案(CAAA)的推动下,也加快SCR除NO_x技术的应用和普及。

SCR一般采用载于金属蜂窝状载体的贵金属或在陶瓷独石上的氧化物作为催化剂。前者的孔径小、活性高、反应温度低(约250)、较容易受到SO₂的毒害,用于以天然气作燃料的较洁净的场合;后者的主要成分是V₂O₅,反应温度300~400,适宜以煤或油为燃料的装置。

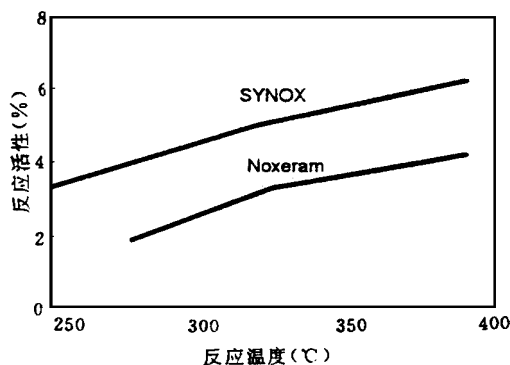


图7 不同SCR催化剂体系的活性比较

SCR除NO_x技术备有复杂的NH₃分配系统,操作不当反使NH₃被氧化成NO_x,或者泄漏出NH₃造成新的污染(该装置中NH₃的排放标准为5ppm);NH₃还可能与烟道气中的SO₂反应,形成腐蚀性的NH₄HSO₄,并引起堵塞,恶化催化剂的工作条件;催化剂也可能被烟气中的粉状细粒磨损造成堵塞。这些是早期的SCR过程遇到的困难,后来由于优化操作条件,改进了催化剂及其载体,使SCR技术日趋成熟。文献[15]对该过程作了详尽的评述。

SCR除NO_x技术的主要缺点是其投资和日常操作费用仍偏高,这些缺点近来已有所改进。图7是第二代SCR催化剂SYNOX与第一代催化剂性能的比较^[16]。采用第二代

SCR 催化剂, 使去除每吨 NO_x 的费用降低了一倍。Engelhard 公司以分子筛为载体, 它可运行于不同的温度条件下, 费用也降低了。美国第一套燃煤系统 SCR 装置 1993 年于新泽西州的 285MW 热电厂建成投产。

5. 非催化选择还原(SNCR)法

它通过喷入 NH₃ 将烟气中的 NO_x 还原为 N₂, 即



由于没有催化剂的帮助, 故其操作温度高于 SCR 法, 但同样勿使温度过高, 以免 NH₃ 被氧化为 NO_x。目前的趋势是用脲素代替 NH₃ 作为还原剂, 使得操作系统更加安全可靠, 而不必担心因 NH₃ 的泄漏造成新的污染。

SNCR 法的除 NO_x 效率为 50% ~ 60%, 其费用也低于 SCR 法。以上几种除 NO_x 技术的主要性能和所需费用见表 2。

表 2 几种 NO_x 控制法的比较

技术类别	NO _x 消除率 (%)	SO _x 消除率 (%)	费用 (\$/kW)	技术类别	NO _x 消除率 (%)	SO _x 消除率 (%)	费用 (\$/kW)
低 NO _x 燃烧器(LNB)	40	0	20	非催化选择还原(SNCR)	50	0	15
催化选择还原(SCR)	80	0	80	分段燃烧法	60	12	30
分段燃烧加 LNB	75	12	50				

6. NO_x 的直接分解法

NO 直接催化分解为 N₂ 和 O₂ 是简洁且颇具吸引力的净化法。Pt 等贵金属有着高的分解 NO 的活性, 但不能在氧化气氛下工作^[17]; 具备 3d 电子的过渡金属氧化物能有效地分解 NO, 一般认为它分解 NO 的活性与其晶格氧-金属间的连接键的强弱有关, 表面的氧缺位则很可能是分解 NO 的活性中心。在这类金属氧化物中, Co₃O₄ 的催化分解能力最突出, 加入少量 Ag 明显提高其活性^[18]; 钙钛矿型复氧化物也是有希望分解 NO 的催化剂^[19], YBa₂Cu₃O_{7-x} 超导材料的发现, 又为 NO 分解剂增添了新成员^[20], 它们的优点是高温时结构稳定, 但因灼烧温度高, 致使表面积过小, 还不具备实用价值。Cu 离子置换的分子筛, 尤其 Cu/ZSM-5 是迄今为止分解 NO 活性最高、最有发展前途的催化剂, 400 °C 时即表现出良好的分解 NO 的能力^[21]。基质材料 ZSM-5 具有比其他分子筛更优异的性能。Cu 的置换度也很有影响, 采用过度置换法和引入其他的助催离子, 可得到更高活性的 NO 净化剂^[22]。常规的 XRD 分析和 TPD 法有效地检测经交换后铜离子在 ZSM-5 超笼中的位置和比率^[23-25]。在反应温度下(约 400 °C), SO₂ 使 Cu/ZSM-5 完全丧失分解 NO 的催化活性, 而经 700 °C 以上高温处理后又恢复分解能力, 表现了 SO₂ 和 NO 对活性中心的竞争吸附, 却不对 ZSM-5 结构产生破坏性影响, 这个优点是其他分子筛材料所没有的^[26]。实验表明 Cu²⁺/Cu⁺ 氧化还原对组成了 Cu/ZSM-5 催化分解 NO 的活性中心。稳定 Cu⁺ 而不被过度还原为 Cu⁰ 是以分子筛为基质材料的另一优点, 硅胶或铝胶载体就不具备这样的特点。Cu/ZSM-5 无需任何还原剂的帮助, 即表现出分解 NO 的良好性能, 从而为净化 NO 带来令人鼓舞的前景, 但在 O₂ 或 SO₂ 共存的条件下, 其分解 NO 的活性却迅速下降。在该方法的基础上发展了氧化气氛下对 NO 的催化还原的新路线。

7. 氧化气氛下烃类化合物对 NO_x 的催化还原

这种氧化气氛中对 NO 的催化还原法有别于上述的以 NH₃ 为还原剂的 SCR 过程, 后者的缺点是费用高, 对 SO₂ 敏感。在氧化气氛下于 Cu/ZSM-5 上可利用烃类化合物还原 NO^[27]。其他类型的分子筛, 如丝光沸石等也具有这样的性能^[28, 29], 甚至 TiO₂、ZrO₂ 基的超强酸同样表现出在过量氧存在下, 以 C₃H₈ 将 NO 还原为 N₂, 并使烷烃转化为 CO₂ 的本领^[30]。这类催化剂的优点是它们都不受 SO₂ 的毒害, 而且工作环境与电厂尾气及汽车排出气的情况相类似, 即这些废气中都含一定量的 O₂ 和未烧尽的烃类化合物, 因此, 在氧剩余条件下烃类化合物对 NO 的还原反应很快引起了科技界和产业界的浓厚兴趣。为了达到如表 1 所示的对汽车排放气之 NO_x 等的严格限制, 目前普遍采用的以贵金属 Pt-Rh 为主体的三效催化剂将难于满足要求。这是因为该催化剂必须工作在空气燃料比为 14.6 ~ 14.7 的化学计量条件下, 超过了这个特定范围, 其消除 NO_x 的效率迅速下降^[29]。但是, 汽车的进步正朝着采用空气燃料比为 18 ~ 22 之富氧燃烧的方向发展, 以获得更大的功率, 并节省约 15% 的汽油, 为此, 只好逐渐摒弃原有的贵金属催化剂, 转而开发在氧化气氛下还原处理 NO_x 的技术^[31]。许多汽车制造商, 如 Toyota, Mazda 等对此均很重视, 有关的专利正在申请中。

与此同时, 学术界的研究也很活跃, 科技工作者热烈讨论着上述反应中烃类化合物扮演的角色, O₂ 的作用及活性组分 Cu 的表面状态, 等等。这些意见是:

① NO 分解为 N 和 O, 而烃类化合物与表面生成的活性中心可消除分解的 O, 使反应得以不断进行。

② 活性表面由表面积炭所组成。

③ NO 先与 O₂ 反应生成 NO₂, 后者又被烃类化合物所还原。

④ 烃类化合物先部分氧化, 然后反应生成物对 NO 进行选择还原。

广泛的讨论将继续深化对氧化气氛下烃类化合物选择还原 NO 之本质的认识, 也对汽车工业、电力工业的发展产生重要影响。

二、烟道气除硫(FGD)净化法

大气中的 SO₂ 绝大部分与燃烧有关, 而且主要是由煤炭的燃烧所产生的, 这些 SO₂ 转化为酸雨严重地破坏着人类的生态环境。消除 SO₂ 的方法可以有燃烧时的固硫法, 煤气化联合循环发电(IGCC)^[32]等, 但烟道气除硫仍是最主要的净化手段, 特别是它不仅着眼于降低大气污染, 更因为它能变废为利, 转化和利用煤炭中的硫组分, 以弥补硫资源的不足, 因而值得重视; 此外, 正成功推行着的除 SO₂、除 NO_x 一体化法, 也有着光明的发展前途。

1. 干式或湿式的石灰石石膏烟气脱硫法

这是最成熟的烟道气除硫法, 它用石灰石粉(或石灰乳)喷射到炉膛或吸收塔, 与烟气中的 SO₂ 结合成 CaSO₄, 除硫效率达 90% 以上。我国重庆珞璜电厂从日本引进的配合 360MW 发电机组的处理烟气能力为 1.08 × 10⁶ m³/h 的脱硫装置就是属于这一类^[33]。这种除硫法容易为发电厂的企业家所接受, 只是它副产的大量石膏需要找到好的办法加以

综合利用, 一般采用另设厂让 CaSO₄ 分解: CaO 可制水泥, SO₂ 则用于生产硫酸。可以看出这样的生产过程过于长, 即煤的燃烧使其中的硫转化为 SO₂, 经吸收变成 CaSO₄, 再分解出 SO₂ 才能用于制硫酸。它对石灰浆的要求也较高, 若掺入过多的杂质, 将影响以这部分 CaO 为原料的水泥的质量; 还有, 该过程的热能利用率不高, 也是个缺点。因为这些原因, 故多年来仍继续寻找着更好的烟道气脱硫方案。改用 NaOH 或 Na₂CO₃ 作为吸收剂, 得到的是溶于水中的 Na₂SO₄, 废水经处理后排放; 建于海岸边的电厂, 可用盐水作为吸收剂, 吸收了 SO₂ 的海水用新鲜海水中和及加氧处理后直接排入大海。

清洗器可选用喷淋塔、泡盖塔、托盘塔、填充塔等, 它们都可提供较大的接触面积, 使 SO₂ 能充分与吸收剂相互作用。喷淋塔除 SO₂ 效率高, 但喷淋系统可能被固体细粒所堵; 填充塔也只除 SO₂, 而不宜对付炉灰; 泡盖塔兼有了高的剔除粉状颗粒的性能; 干式清洗塔则与袋式除尘器或电除尘器配合, 收集其固体副产物。

2. 经吸收再令其析出的 SO₂ 与合成气作用制硫磺, 或先转化为 H₂S 再按 Claus 过程变为硫磺

烟道气中的 SO₂ 先用碱性溶液吸收, 再分解析出高浓度 SO₂, 接着与合成气(来自煤炭时 H₂/CO = 0.3 ~ 1, 而以甲烷制备时, H₂/CO = 3) 作用, 直接把 SO₂ 转化为硫磺。



通过适当催化剂的帮助, 在 540 °C, GHSV = 2000h⁻¹ 的条件下, 单程转化即可得到 97% 的硫磺的收率。

高浓度 SO₂ 也可先在还原气氛下燃烧, 转化为 H₂S, 再以 Claus 过程制取硫磺。Claus 反应是成熟的工业过程, 已有近 60 年历史, 它先在燃烧段把 H₂S 转化为 SO₂, 再经由 H₂S 和 SO₂ 的作用生成硫磺, 即



接着还得联接若干个催化转化过程, 促使 H₂S 按以下方式进一步转化。



就整体而言, 控制好燃烧空气量是重要的, 并以此保证催化反应段中 H₂S/SO₂ = 2/1, 和获得 H₂S 高的转化率。但是, 由于热力学平衡的限制, 致使经过三段催化反应处理后, 转化率也仅达到 97% 左右, 这对越来越严格的 SO₂ 排放标准, 就不太符合要求了。近年来出现的 Superclaus 过程是对原工艺的重大改进: 那是在 Claus 过程的催化转化段之后再加接一个选择氧化段, 让 H₂S 氧化成硫磺^[24]。



Superclaus 流程图见图 8, 其中除保留 Claus 反应的 H₂S 燃烧段和催化反应段(图中有两个催化反应器)外, 增添了一个选择反应段, 总的 H₂S 转化率可超过 99%。实现 Superclaus 过程的关键在于掌握好 H₂S 的适度氧化, 勿使新生成的硫磺继续向 SO₂ 转化。它的操作条件也有所变化, 传统的 Claus 过程中必须尽量控制和保持 H₂S/SO₂ = 2/1, 而现在则可使 H₂S 稍许过量, 即离开第二催化反应段的尾气中的 H₂S 含量为 0.8% ~ 1.5%, 过量 H₂S 降低了尾气中 SO₂ 的含量, 燃烧用的空气也分成两路, 其中一小部分直接与离开

第二催化反应段的尾气混合,然后导入选择氧化段。

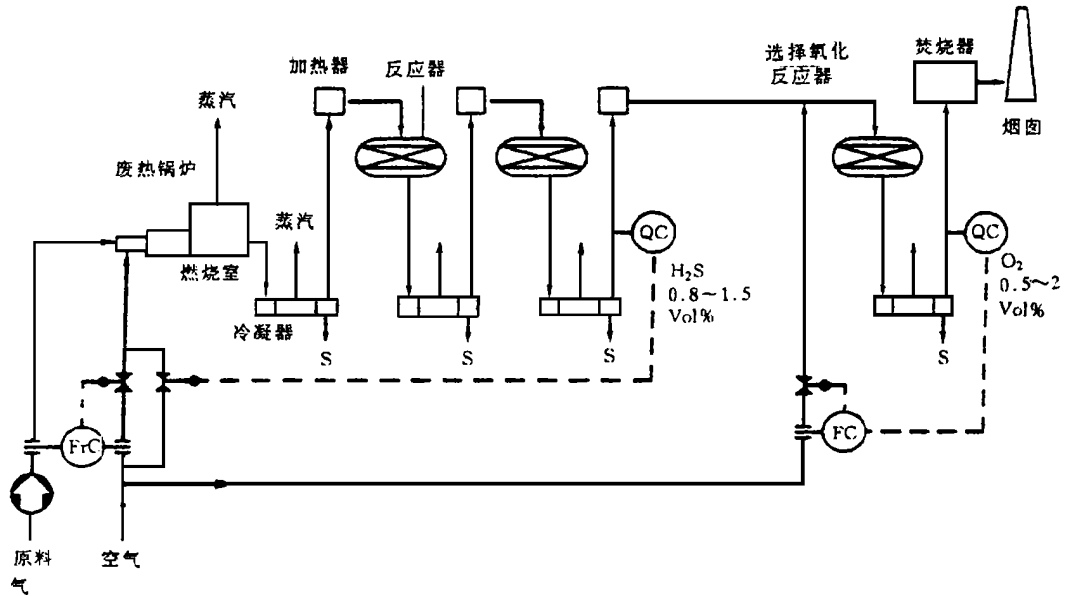


图 8 Superclaus 过程的示意图

显然,适当的催化剂能控制好 Superclaus 过程中关键的选择氧化段:一般促进 H₂S 氧化的催化剂对 H₂O 和 O₂ 都很敏感(见反应式 7),含水量大,以及 H₂S/O₂ 偏离 2:1,均使硫磺的得率迅速下降。由于 H₂S 变成硫磺并转化为 SO₂ 的过程可表示为



那么,如果能尽量加大 k_1/k_2 ,就能提高该反应的选择性。为此,可要求催化剂的孔径不要太小,勿使反应产物水蒸汽冷凝而加快逆向的 Claus 反应;还有,若孔径较大,即比表面小,硫磺蒸汽与之接触的时间短,也可降低硫磺继续氧化的可能性。按照这些要求选择了小比表面的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为载体,活性组份是铁基复氧化物,它们在 250℃ 附近有效地促进 H₂S 氧化为硫磺。这些是从动力学角度改善 H₂S 部分氧化的选择性的尝试,已获得良好结果。这样的 Superclaus 过程开始在工业上得到应用。

三、烟道气进行脱 SO₂ 和 NO_x 的一体化方案

如图 1 的示,若只是烟道气脱 SO₂ 取得满意结果,还不足以很好保证大气的质量。从发展的趋势看,由于在除 NO_x 方面给予的重视相对较少,使 NO_x 可能取代 SO₂,成为大气中酸雨的更主要来源。所以,为了与烟气脱 SO₂ 的进展相适应,必须加强氧化气氛下烃类化合物对 NO_x 还原的研究与开发,也应积极推广较成熟的 SCR 除 NO_x 工艺。

对于既除 NO_x 又除 SO₂ 的烟道气净化系统可以有图 9 和图 10 两种安排方式。当 SCR 除 NO_x 单元较耐烟灰的摩擦、侵蚀,也较不被粉尘阻塞时,可以按图 9 安排净化流程:即把 NO_x 单元放在除尘器和喷淋除 SO₂ 单元之前,这时热能的利用率高,但除 NO_x 的催化剂被 SO₂ 毒害失活的可能性却增加了。与此相反,图 10 是把除 NO_x 单元安排在除

尘器和除 SO₂ 的喷淋装置之后, 粉尘堵塞和磨损的危险性减小了, 因而可采用通道较小的除 NO_x 催化系统, 这时由于表面积增加, 催化剂用量加大, 使催化剂的利用率和寿命均随之提高。可是除 SO₂ 喷淋后烟气温度的大大下降, 而进入除 NO_x 单元之前, 又得重新加热大量的烟气。所以, 发电厂应该根据所用燃料的含硫量、含灰量及其他参数进行优化选型。

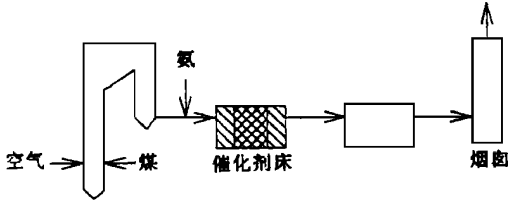


图 9 低灰分 SCR NO_x 净化系统

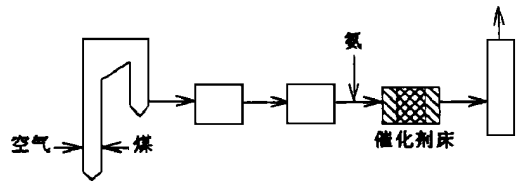


图 10 抗灰分 SCR NO_x 净化系统

显然, 以上的模式都还没有离开除 SO₂ 装置普遍采用的石灰喷淋法的框架, 使得烟道气净化系统投资大, 最终产物 CaSO₄ 的利用较麻烦的难题仍未得到解决。

曾经研究过不少除 SO₂、除 NO_x 的一体化方案, 都因较复杂和投资费用甚高而无法推广。

德国是个产煤和用煤的主要国家, 存在严重的空气污染问题。80 年代初他们通过立法控制 SO₂、NO_x 的排放量, 开始引进 SCR 除 NO_x 技术, 并规定大于 300MW 的发电厂必须在 1988 年前配备除 SO₂ 装置, 对较小的发电厂, 则把限期推迟到 1993 年。由于时间紧迫, 大型发电厂大多选用了石灰石-石膏净化流程, 较小的厂就利用这个时间探索效率更高的烟气净化方案。在这样的背景下, Munster 市诞生了第一套配合 100MW 发电厂的 0.125 × 10⁶ m³/h 烟气的除 NO_x、除 SO₂ 一体化中试装置。该装置开发者的目标是: 容易为这净化装置的最终产品找到市场, 而且既除 SO₂ 又除 NO_x。他们认为适宜的最终产品应该是浓度不太低(例如

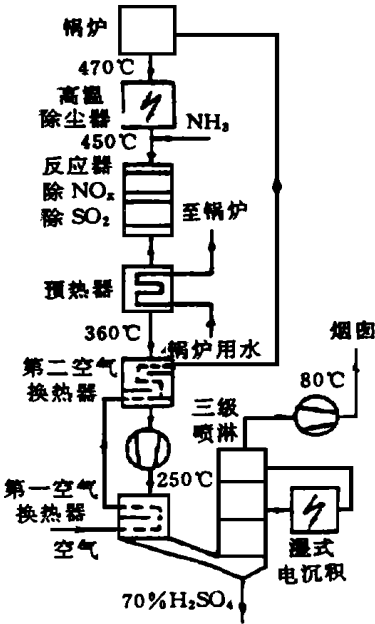


图 11 除 NO_x、除 SO₂ 一体化流程

70%) 的硫酸, 因为 H₂SO₄ 仍是最大吨位的化工产品, 70% 用于化肥生产。所以, 如果能够利用煤炭中的硫生产硫酸, 既利于环境, 也使农业受益。由此可见, 一体化除 NO_x、除 SO₂ 且副产 H₂SO₄ 的技术方案是受欢迎的。

图 11 是这套除 NO_x、除 SO₂ 一体化装置的流程图^[34]。

锅炉出口的烟气先经高温电除尘器, 使烟灰的含量降至 20mg/m³ (标况烟气) 以下, 接着将 450 左右的烟气导入除 NO_x 催化剂床层, 用 NH₃ 还原 NO_x, 再经氧化段让 SO₂ 转化为 SO₃。离开反应器后的烟气分几次降温, 这时尽可能多的 SO₃ 与 H₂O 作用生成 H₂SO₄。使生成的 H₂SO₄ 达到 70% 浓度是该过程的关键技术之一。

消除凝胶状细小的 H₂SO₄ 雾滴也是一项艰巨的任务, 只有把它们凝聚成较大的液滴

后才可能将其分离。一般用喷淋法、冷凝法等,强电场帮助下的湿式沉降法效果更好。烟气中HCl、HF也应分别除至小于100mg/m³和15mg/m³,否则将影响最终产品的质量,在净化系统的分离段通过萃取与汽提除去这部分卤化物。

在已开工的发电厂中安装除NO_x、除SO₂一体化装置的方法与此相仿,不另介绍。

实现上述除NO_x、除SO₂一体化方案的关键在于开发出高效的催化剂。抗SO₂的分子筛型除NO_x催化剂是新型净化剂,转化率不错,但运转几星期后就有可能被烟尘所堵塞,又无法用烟气吹扫法疏通,即使停下用压缩空气清洗后,再次运行不久,仍将继续堵塞引起过大的压力降。所以,还是用常规的SCR除NO_x催化剂较妥,该催化剂体系工作在400~460℃区间保持基本恒定的转化率,其性质使它能够适应发电厂负荷的变化,它可以使入口处800mg/m³的NO(约600ppm)减少至200mg/m³。

烟气脱NO_x后立即进入氧化段使SO₂转化为SO₃,工作温度仍保持为400~450℃。氧化段可使用Pt等贵金属催化剂。但这时SO₂的转化率是温度的函数,为达到90%左右的转化率,反应温度应在450℃以上,这性质使它无法适应发电厂负荷的变化;以V₂O₅为主体的催化剂则无这缺点,它在400~450℃范围内使SO₂的转化率恒定于92%~96%,当发电厂的负荷减小或进行蒸气吹扫而温度下降时,仍能保持原有的转化率。即使这时SO₂的含量略有上升,本净化系统也可采取喷淋H₂O₂的应急办法,确保净化后烟气中的SO₂不超出标准。这相当于满负荷工作状态时烟气中含SO₂为1800mg/m³,净化后的烟气中则仅含SO₂100~150mg/m³,而低负荷工作状态时,排向烟囱的烟气中所含的SO₂还将更低。

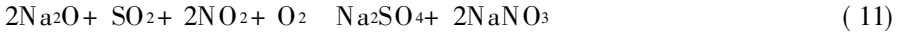
SO₂+1/2O₂⇌SO₃反应有着如下的特点,即含SO₂约1150mg/m³(0.04%)至14300mg/m³(0.55%)的烟气中,SO₂与SO₃的热力学平衡几乎不变,只是烟气中残氧量较多时,平衡移向生成更多的SO₃。

这除NO_x、除SO₂一体化净化工艺包括了对传统的石灰石-石膏法进行改革,使两个反应相互匹配地工作在400~450℃的范围内,既除SO₂,又除NO_x,也不再顾虑原除NO_x体系中使SO₂氧化为SO₃的有害副反应,还具有抗负荷变化和煤中含硫量波动的能力,更可直接把煤中的硫转化为有用的H₂SO₄等,这些优点使该一体化工艺很具吸引力。也由于它的成功运行,已经决定兴建第二套一体化装置,对一家100MW的老热电厂实施烟道气净化处理。

除了上述的德国的试验厂外,工业化国家对除NO_x、除SO₂一体化净化方案也相当重视,一个联合了美国和西欧国家的名叫BRITE的研究计划正加紧推行着。这是以CuO-V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂体系为主的SO₂吸收剂,而中间产物CuSO₄等又是NO_x的还原剂。这方面的研究和技术开发^[35-40]值得密切注意。

美国在俄亥俄州的Miles发电厂也试验了名为SNOX的除SO₂、NO_x一体化工艺。该工艺同样先用NH₃还原NO_x,再氧化SO₂和吸收制取工业硫酸,处理的烟道气量为1.36×10⁴m³/h,SO₂和NO_x的消除率都达到90%,已于1991建成^[41]。

还有采用再生式吸收剂Na₂CO₃/γ-Al₂O₃,同时对烟气中的SO₂和NO_x进行处理的,它可表示为:



将吸收了 NO_x 和 SO₂ 的吸收剂加热至 600 °C, 令 NO_x 脱出, 即



把 NO_x 送回燃烧室, 让它来抑制 NO_x 的生成, 而且它还会被辅助燃料 CH₄ 的碎片 CH^{*} 等还原为 N₂。接着继续用 CH₄ 逐出 SO₂, 并按 Claus 过程制取硫磺。经过以上再生处理后, 吸收剂返回吸收器重复使用。

这个被取名为 NOXSO 的一体化过程, 已进行过 0.017MW 规模的小试, 接着在 0.075MW 的装置上中试, 经过 250 次吸收-再生循环后, 除 SO₂ 和 NO_x 的效率分别为 90% 和 85%^[42]; 扩大试验(5MW) 经历过 2300 次循环(约 1000h), 净化率与中试结果相接近, 继续改进后便达到了 99% 的 SO₂ 消除率^[43]。该过程不仅效率高, 且副产有用的硫磺或硫酸, 能适用于高含硫量的煤炭燃料, 商业性质的实验厂正在筹建中。

四、小 结

我国是个燃煤大国, 大气中 87% 的 SO₂、2/3 的 NO_x 和 79% 的粉尘来源于燃煤过程, 因而要更注意改善大气的质量。我们应选择高效和投资不太多的方案, 我国又是个急需磷钾肥的农业大国, 相当珍视煤中的硫资源, 因而, 把它直接转化为宝贵的硫磺或硫酸, 是我们渴求的净化方案的综合利用资源的理想目标。所以, 除 SO₂、除 NO_x 一体化流程是我国应该优先选择的烟道气净化方案。

参 考 文 献

- [1] Eguchi, K., Inoue, H., Sekizawa, K. and Arai, H., Role of A- and B-cations in catalytic property of substituted hexaaluminate (ABA_{1-x}O_{19-3x}) for high temperature combustion. Stud. Surf. Sci. & Catal., 101: 417- 26(1994)
- [2] The NOXSO Process. Appl. Catal., B5(1/2): N7- 10(1994)
- [3] Cente, G., Perathoner, S., Karthensner, B., Rohan, D. and Hodnett, B. K., Assessment of Copper-Vanadium Oxide on Mixed Al₂O₃-TiO₂ Supports as SO₂ Sorbents and as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃. Appl. Catal., B1: 129(1992)
- [4] Boer, F. P., Hegedus, L. L., Gouker, T. R. and Zak, K. P., Controlling Power Plant NO_x Emissions. Chemtech., (5): 312(1990)
- [5] Cummano, J. A., New Technology and the Environment. Chemtech., (8): 482(1992)
- [6] Cusmano, J. A., Role of Catalysis in Achieving Environmentally Sustainable Growth in the 21st Century. Appl. Catal., 113: 181(1994)
- [7] 蔡俊修, 催化助热燃烧——一项重要的燃烧新技术, 煤炭转化, 16(1): 45- 54(1993)
- [8] Pfefferle, L. D. and Pfefferle, W. C., Catalysis in Combustion. Catal. Rev-Sci. Eng., 29(2/3): 219(1987)
- [9] Machida, M. and Arai, H., Recent Progress in High-temperature Catalytic Combustion. Catal. Today, 10: 81(1991)
- [10] Lee, H. H. and Ruckenstein, E., Catalyst Sintering and Reactor design. Catal. Rev. - Sci. Eng., 25: 475(1983)
- [11] McCarty, J. G. and Wise, H., Perovskite Catalysts for CH₄ Combustion. Catal. Today, 8: 231(1990)
- [12] 陈笃慧等, β-Al₂O₃ 型高温热稳定材料及其制备法, 功能材料, 26(sup.): 752- 755(1995)
- [13] Machida, M., Eguchi, K. and Arai, H., Analytical Electron Microscope Analysis of the Formation of BaO-6Al₂O₃. J. Am. Ceram. Soc., 71(12): 1142- 47(1988)
- [14] Catalytica and Tanaka Kikin zoku Kogyo Sign Commercialization Agreement for Catalytic Combustion Technology. Appl. Catal., 126(2): N12- 13(1995)

- [15] Bosch, H. and Janssen, F., Catalytic Reaction of NO— a Review of Fundamentals and Technology. *Catal. Today*, 2: 369(1988)
- [16] Beeckman, J. W. and Hegedus, L. L., Design of Monolith Catalysts for Power Plant NO_x Emission Control. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 969(1991)
- [17] Amirnazmi, A., Senson, J. E. and Bondart, M., Oxygen Inhibition in Decomposition of NO on Metal Oxides and Platinum. *J. Catal.*, 30: 55(1975)
- [18] Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M. and Ito, T., Silver-promoted Cobalt Oxide Catalysts for Direct Decomposition of Nitrogen Monoxide. *Chem. Lett.*, 1069(1990)
- [19] Tabata, K. and Misono, M., Elimination of Pollutant Gases—oxidation of CO, Reduction and Decomposition of NO. *Catal. Today*, 8: 249(1990)
- [20] Tabata, K., Decomposition of Nitric Oxide by Barium Yttrium Copper oxide YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *J. Mater. Sci. Lett.*, 7: 147(1988)
- [21] Iwamoto, M., Catalytic Decomposition of NO. *Surf. Sci. Catal.*, 54: 121(1990)
- [22] Iwamoto, M., Yahiro, H., Mine, Y. and Kagawa, S., Excessively Copper Ion-exchanged ZSM-5 Zeolites as High Active Catalysts for Direct Decomposition of NO. *Chem. Lett.*, 213(1989)
- [23] Gallezot, P., Taarit, Y. B. and Imelik, B., X-ray Diffraction Study of Cupric Ion Migrations in two Y-type Zeolites Containing Adsorbed Reagents. *J. Catal.*, 26: 295(1972)
- [24] Iwamoto, M., Nakamura, M., Nango, H. and Kagawa, S., Evidence for the Presence of Extraframework Oxygen Species in Partially Metal ion-exchanged Y-zeolites. *J. Phys. Chem.*, 86: 153(1982)
- [25] Iwamoto, M., Maruyama, K., Yamazoe, N. and Selyama, T., Study of Metal Oxide Catalysts by Temperature Programmed Desorption. 2. Chemisorption of Oxygen on copper(II) Ion-exchanged Y-type Zeolites. *J. Phys. Chem.*, 81(7): 622(1977)
- [26] Iwamoto, M., Yahiro, H., Shundo, S., Yui, Y. and Mizuno, N., Influence of SO₂ on Catalytic Removal of Nitric Oxide over Copper Ion-exchanged ZSM-5 zeolite. *Appl. Catal.*, 69: L16(1991)
- [27] Iwamoto, M., Yahiro, H., Shundo, S., Yui, Y. and Mizuno, N., Influence of SO₂ on Removal of Nitric Oxide over Cu/ZSM-5 Zeolite. *Shokubai*, 32: 439(1990)
- [28] Coq, B., Tachon, D., Figueras, F., Mabilon, G. and Prigent, M., Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide by Decane on Copper-exchanged Mordenites. *Appl. Catal.*, B6(3): 271-89(1995)
- [29] Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M. and Ito, T., Highly Selective Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbons over H-form zeolite Catalysts in Oxygen-rich Atmosphere. *Appl. Catal.*, 64: L1(1990)
- [30] Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M. and Ito, T., Sulfate-Promoted Metal Oxide Catalysts for the Selective Reduction of NO by Propane in Oxygen-rich Atmosphere. *Chem. Lett.*, 2179(1991)
- [31] Farrauto, R. J., Heck, R. M. and Speronello, B. K., Environmental Catalysts. *C & E News*, Sept. 7: 34(1992)
- [32] 李师仑, 关于我国煤转化研究的几点看法, *煤炭转化*, 15(2): 1(1992)
- [33] 陈利秋、缪天成, 我国燃煤大气污染控制对策探讨, *化工进展*, 6: 18(1991)
- [34] Berben, P. H. and Geus, J. W., Selective Catalytic Oxidation of Claus tail-gas. *Proc. 9th International Congress on Catal.*, Calgary, V-1: 284(1988)
- [35] Brand, R., Engler, B. H., Moellhoff, P. K. and Roberstein, E., The Degussa DESONOX Process for the Simultaneous Extraction of Nitrogen Oxides and SO₂ or Alternatively CO and Hydrocarbons for flue Gases. Presentation at the 81th Annual Meeting of APCA (The Association Dedicated to Air Pollution Control and Hazardous Waste Management), Dallas, Texas, June 19-24(1988)
- [36] Centi, G., Riva, A., Passarini, N., Brambilla, G., Hodnett, B. K., Delmon, B. and Ruwet, M., Simultaneous removal of SO₂/NO_x from flue gases. *Chem. Eng. Sci.*, 45(8): 2679(1990)
- [37] Pollack, S. S., Chisholm, Obermyer, R. T., Hedges, S. W., Ramanathan, M. and Montano, P. A., Properties of copper/alumina solvents used for the removal of SO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27: 2276(1988)

- [38] Riva, A. , Simultaneous removal of NO_x and SO₂ through Mobile bed catalytic processes. Presented at the first BRITE technological days, Brusse. , Belgium (1987)
- [39] Kiel, J. H. A. , Prins, W. and van Swaaij, W. P. M. , Performance of SiO₂-supported CuO sorbents for SO_x/NO_x-removal from flue gas. Appl. Catal. , B1: 13(1992)
- [40] Waquif, M. , Saur, O. , Lavaalley, J. C. , Parathoner, S. and Centi, G. , Nature and mechanism of formation of sulfate species on copper/ alumina sorbent-catalyst for SO₂ removal. J. Phys. Chem. , 95: 4051(1991)
- [41] Durrani, S. M. , The SNOX process-a success story, Environ. Sci. & Technol. , 28(2) : A88(1994)
- [42] Yeh, J. T. , et al. , The NOXSO process: simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas. Spring National Meeting of the AIChE. Houston, Texas, March 29(1987)
- [43] Yeh, J. T. , et al. , Integrated testing of the NOXSO process: simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas. Spring National Meeting of the AIChE. Orlando, Florida, March, (1990)

AIR POLLUTION BY SO₂、NO_x AND THEIR PURIFICATION

Chen Duhui

(Dept. of Chem. & State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf. , Xiamen University, Xiamen 361005)

ABSTRACT

SO₂、NO_x produced from combustion are main precursor of acid rain. It is necessary to extend the selective catalytic reduction (SCR) technology for NO_x emission control, especially the reduction of NO_x by light hydrocarbons under oxidative condition. At the same time, it is also anxious to find out a better technology for SO₂ conversion, rather than the well known gypsum route. The DESONOX or SNOX processes which mean the combined removal of SO₂ and NO_x from flue gases are being pushed forward. The by-products of the process (sulfuric acid or element sulfur) are very useful materials.

Keywords: reduction of NO_x by hydrocarbons; flue gas desulfurization; DESONOX; SCR for NO_x