

烟气脱硝技术研究进展

李红霞^{1*}, 薄雯¹, 李春颖², 张会宜¹

(1. 河北联合大学化学工程学院, 河北唐山 063009;

2. 沈阳市环境监测中心站, 辽宁沈阳 110015)

摘要: 对干法和湿法烟气脱硝技术的原理、效率、应用现状和优缺点进行了评述, 简要介绍了几种新型的烟气脱硝技术和国内外先进的烟气同时脱硫脱硝技术, 并对我国烟气脱硝技术的发展进行了总结与展望。

关键词: 氮氧化物; 烟气; 脱硝

中图分类号: X701.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0030-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.09.007

Research progress of flue gas denitrification technology

LI Hong-xia^{1*}, BO Wen¹, LI Chun-ying², ZHANG Hui-yi¹

(1. College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China;

2. Shenyang Environmental Monitoring Center, Shenyang 110015, China)

Abstract: The dry and wet process control techniques for NO_x in flue gas are reviewed, including their removal principle, efficiency, current application situation, advantages and disadvantages. Several new techniques for denitrification and simultaneous removal of NO_x and SO₂ from flue gas are also introduced. The development of denitrification techniques in China is summarized and prospected as well.

Key words: nitrogen oxides; flue gas; denitrification

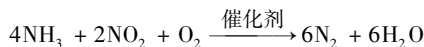
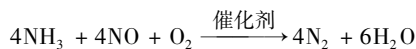
大气中的氮氧化物一般包括氧化亚氮(N₂O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)、三氧化二氮(N₂O₃)以及颗粒中的有机氮化物等, 其中总量最大对环境污染最严重的是NO和NO₂, 统称为NO_x。目前, NO_x已成为除SO₂外最主要的大气污染物之一, 不仅极大程度地威胁人类身体健康, 还会形成酸雨和破坏生态环境, 约束社会的可持续发展^[1]。对我国近年大气中氮氧化物排放量及增长率统计表明, 2006年—2011年, 氮氧化物排放量总体呈上升趋势, 从2006年的1 523.8万t增加到2011年的2 404.3万t, 自2012年开始才有所下降, 但是递减幅度不大, 2013年的排放量递减至2 227.3万t。排放总量依然很大, 形势依然严峻^[2-4]。许多国家对NO_x的排放量都有严格规定, 我国在2012年7月提出的《节能减排十二五规划》中指出, 要确保到2015年, 国内氮氧化物排放总量与2010年相比, 要减少10%左右, 即达到1 667.2万t。目前, 国内外对氮氧化物的控制与处理技术已取得一定进展。

1 干法烟气脱硝技术

1.1 选择性催化还原法

选择性催化还原法(SCR)是将氢气、氨、烃类等还原剂喷入烟气中, 在选择性催化剂的作用下, 使

NH₃与NO_x发生反应, 而不被O₂氧化, 从而使烟气中的NO_x转化为N₂和H₂O的一种技术。以NH₃为还原剂的主要反应式为:



该技术最早由美国Eegelhard公司发明并申请专利, 随后在20世纪70年代后得到了广泛的应用。其中, 催化剂是最主要的因素, 直接影响整体脱硝效果。目前, 对新型催化剂的研究已取得一定进展。张舒乐^[5]采用溶胶凝胶法制备TiO₂, 再分别负载WO₃和V₂O₅, 制备V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂, 并进行了F掺杂, 结果表明, F掺杂V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂脱硝活性达到96.4%。Long等^[6]在研究新型催化剂时, 得出Fe、Cr、Co、Ni、Cu与Al₂O₃交换柱黏土结合, 可用于脱除氮氧化物的结论。当存在过量氧化剂的时候, 可以认为铁交换柱黏土的活性最高, 当少许Ce离子或氧化物被加入后, Fe-TiO₂-PILC的催化活性可以大幅度提高。

SCR是目前应用最广的烟气脱硝方法, 具有净化率高、反应温度低、设备简单等特性。然而, 这种方法也存在一些弊端。在反应中, 尿素和氨水不能完全被消耗, 一些氨释放到大气中, 将会导致二次污染。另外, 一些研究表明, 当使用尿素作为还原剂

时,NO_x会转变成N₂O,可作为温室气体破坏臭氧层^[7]。

1.2 选择性非催化还原法

选择性非催化还原法(SNCR)是在没有催化剂作用下,将尿素等还原剂喷入到炉膛中的合适温度区,使其迅速热解为NH₃,从而与烟气中NO_x反应生成N₂和H₂O的一种技术。总反应方程式如下:



非选择性催化还原法受温度、氨氮摩尔比的影响较大。清华大学李穹等^[8]通过CFD模拟实验得出氨水最佳喷射温度范围在850~1050℃,当温度为980℃,氨氮摩尔比在1~1.5时,可以既保证脱硝效率又同时降低氨泄漏和N₂O生成量。

SNCR技术不需催化剂,投资费用低,建设周期短^[9]。但也存在着一些问题,主要是在其工艺中氨的利用率不高,可能产生氨泄漏的问题,会污染环境甚至堵塞下游设备。此外,在800℃以上的锅炉炉膛内喷入低温尿素溶液,可能会引发飞灰、碳不完全燃烧等情况^[10]。目前,该技术发展的一个重要方向是与SCR^[11]、再燃烧技术^[12]、低NO_x燃烧器^[13]等技术联用。国内江苏阚山电厂2×600 MW和江苏利港电厂2×600 MW+2×600 MW都是采用SCR-SNCR联合脱硝技术,设备运行稳定,效果良好。

2 湿法烟气脱硝技术

2.1 碱液吸收法

碱液吸收法是利用烟气中的NO_x能与碱性溶液发生中和反应从而脱除烟气中的NO_x。常用的碱吸收液包括NaOH、KOH、Na₂CO₃、NH₃·H₂O等,根据价格、来源等因素,其中氨的使用最广泛。碱液吸收法能够把氮氧化物转化为硝酸盐和亚硝酸盐,它们能生产出有一定经济效益的化工产品^[14],但是,这种方法脱除效率不高,一般情况下的脱硝效率只有10%~80%^[15],基本上无法满足目前的排放标准,只能用于处理NO₂含量较高的NO_x废气。

2.2 氧化吸收法

氧化吸收法是考虑将不溶于水或碱液的NO氧化成NO₂再进行碱液吸收脱硝的方法。这种方法的脱硝效率很大程度上取决于氧化剂和催化氧化反应的催化剂。目前广泛使用的氧化剂有HNO₃、KMnO₄^[16]、NaClO₂^[17]、NaClO、H₂O₂^[18]、K₂CrO₇等,催化这种反应的催化剂主要是V₂O₅(酸性溶液中)、活性炭、分子筛等。近期研究表明,NaClO₂/(NH₂)₂CO是一种比较理想的硝酸吸收溶液,且尿素基本上不会有副反应发生,随着NaClO₂浓度的升高,NO的去除率也逐步提升,在浓度为0.005 mol/L时达到最佳^[19]。氧化吸收法有着较高的NO_x脱除率,酸性废液经处理后可再利用,但是存在运输和贮藏成本高的问题。

2.3 还原吸收法

还原吸收法是将烟气中的氮氧化物吸收至液相,利用还原剂将其还原为N₂的一种方法。目前常用的还原剂有亚硫酸盐、硫代硫酸盐、硫化物、尿素水溶液等,其中尿素的应用最为普遍。杨晖等^[20]通过研究尿素溶液吸收含NO_x废气的工艺条件,得出最佳操作参数为液体流量0.2 m³/h、进气流量0.2 m³/h、定-转子反应器转速1400 r/min、尿素溶液质量分数20%、吸收温度60℃,在这些条件下,NO_x的脱除率可达到63%。还原吸收法的工艺流程比较简单,但是脱硝效率一般不高,距离工业应用还有一段距离。

2.4 络合吸收法

络合吸收法是利用络合剂Fe(II)EDTA或FeSO₄等直接同NO_x反应,生成的配合物加热时释放出NO,并使其富集回收的脱硝方法。叶小莉等^[21]以Fe(II)EDTA络合剂溶液为吸收液,在鼓泡反应器中反应,得出吸收液初始pH为6.5,温度为50℃,络合剂浓度为0.01 mol/L时,脱硝率可达到62.5%。Guo等^[22]采用亚硫酸钠辅助电化学还原法和直接电化学还原法去除烟气中的NO_x和SO₂,

(上接第29页)

- [22] Robertson L A, Kuenen J G. *Thiosphaera pantotropha* gen. nov. sp. nov., a facultatively anaerobic, facultatively autotrophic sulphur bacterium[J]. *General Microbiol*, 1983, 129(9): 2847-2855.
- [23] 刘杰凤, 周天, 刘正辉. 一株新型异养硝化细菌的分离鉴定及硝化特性[J]. *环境科学与技术*, 2014, 8(37): 99-103.
- [24] 曾庆梅, 司文攻, 李志强, 等. 一株高效好氧反硝化菌的选育、鉴定及其脱氮特性[A]. 中国环境科学学会学术年会论文集[C]. 上海: 中国环境科学学会, 2010.
- [25] 韩晓阳, 王乃栋, 于亚伟, 等. 茶园一株异养硝化-好氧脱氮菌的

鉴定及特性研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2012, 18(6): 1492-1498.

- [26] 苏俊峰, 黄文斌, 马放, 等. 异养硝化细菌处理氨氮废水及影响因素研究[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(9): 1599-1603.
- [27] 李焱生. 异养硝化细菌的分离鉴定及荧光标记和关键酶基因研究[D]. 杭州: 浙江工业大学生物与环境工程学院, 2010.
- [28] 余欢, 周健, 方春玉, 等. 降解屠宰废水异养硝化菌的筛选及其氨氮去除条件[J]. *水处理技术*, 2013, 39(6): 41-44.
- [29] 于大禹, 张琳颖, 高波. 异养硝化-好氧反硝化菌异养硝化性能的影响因素[J]. *化工进展*, 2012, 31(12): 2797-2800. ■

以 Fe(II)EDTA 为吸收液,以活性炭作为催化剂, NO_x 的去除率能达到 99%。然而,络合法存在的问题主要是反应的过程较慢,耗时较长。

3 新式脱硝方法

3.1 微生物法

微生物脱硝法是近年来兴起的一种新式的脱硝方法。其主要是利用驯化成功的脱氮菌以 NO_x 为氮源,在固相或液相中将 NO_x 转化为无害的 N_2 。其中 NO_2 先溶于水形成 NO_3^- 及 NO_2^- ,再被生物还原为 N_2 ,而 NO 则是被吸附在微生物的表面后,直接被还原为 N_2 ,因此微生物法净化 NO_x 主要是利用了反硝化细菌的异化反硝化作用^[23-24]。

近年来有关微生物法脱硝的成果较多。Zhang 等^[25]利用反硝化作用,采用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜生物反应器处理含有 NO 的废气,得出当 pH 为 8、气体停留时间为 30 s、 NO 浓度为 $2\ 680\ \text{mg}/\text{m}^3$ 时, NO 的去除率可达到 86%。天津大学的贾曼玲^[26]进行了耐热反硝化细菌的驯化、细菌动态挂膜与生物滴滤塔脱硝效率影响因素的实验,结果表明,当气体流量约为 $0.06\ \text{m}^3/\text{h}$ 、循环培养液流量约为 $0.12\ \text{m}^3/\text{h}$ 时,生物滴滤塔脱硝性能最好。

利用微生物法进行烟气脱硝,具有设备简单、投资和运行成本低、无二次污染、去除效率高等优点,目前已成为工业烟气处理的热门方法。未来,该技术的关键在于高效廉价脱氮菌的繁殖及相关固定化载体的研究^[1]。

3.2 微波法

微波法烟气脱硝技术是在微波诱导的情况下,活性炭、沸石催化剂催化 NO_x 直接分解成 N_2 、 CO_2 或水,并可以使 NO 分解的反应温度显著降低^[27]。

Ma 等^[28]研究了以活性炭为催化剂的微波辐射法中烟气共存成分对同时脱硫脱硝的影响,结果表明, SO_2 在一定程度上抑制反硝化反应,烟气中的水蒸汽促进反硝化反应。但是,当水分体积分数 $>9\%$ 时,脱硫和脱氮的效率会下降。在存在 O_2 和 CO_2 的情况下,脱硫脱硝的效率会有所提高,但高浓度的 O_2 和 CO_2 将导致活性炭的消耗,从而抑制脱硫和脱氮。这种方法的脱硝和脱硫效率可以达到 90% 以上,并且产物对环境无害,因此具有很大的研究价值。赵毅等^[29]采用微波放电 $\text{NO}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ 体系去除 NO ,结果表明,微波功率的增大有利于 NO 的脱除与转化, NO 初始浓度的增加会导致微波脱硝效率降低,此外,烟气相对湿度的增加也能增大脱硝

效率。研究还表明,在微波放电的情况下, O_2 的加入可使产物中 N_2 的生成量增加。

目前,对该方法的研究仍处于初级阶段,尽管 NO_x 的去除率较高,但还存在一些诸如能源消耗高、设备投资大、屏蔽防护困难等亟待解决的问题。

3.3 光催化氧化法

光催化氧化法即利用光催化效应去除 NO_x 。 TiO_2 受到一定能量的光照射时,激发电子进入导电带,同时价电子带上产生相应孔隙,孔隙具有较强的电子吸收能力,能捕获 NO_x 系统中的电子,使其活化和氧化^[30]。

光催化技术是近几年兴起的一种烟气处理技术,具有反应条件温和、能量消耗低、二次污染小等优点,很有发展前景。但其技术发展还不够成熟,去除率低。未来应着重研究不同因素对光催化效率和催化机能的影响,加强其对浓度的适应性,提高其去除率。

4 烟气同时脱硫脱硝技术

烟气同时脱硫脱硝技术是公认的最有前途的烟气处理新一代技术,这种方法可以在一个过程中将烟气中的 SO_2 和 NO_x 脱除,拥有占地面积小、运行方便和生产成本低等优点,具有广泛的应用前景。

典型的工艺主要有干法和湿法 2 种,干法包括高能电子氧化法和固相吸附再生技术,其中电子束照射法是目前的研究热门,该法在四川省成都电厂的示范项目中脱硫率可达 90% 左右,脱硝率达 18% 左右,在运行中没有废水废渣的排放,无二次污染,还可产生可作为农业肥料的加工原料的副产物,具有很大的综合效益^[31];湿法包括氧化吸收法和铁的螯合物吸收法等。目前,烟气同时脱硫脱硝技术基本上还处于研究阶段,技术尚不成熟,并且主要集中于干法烟气同时脱硫脱硝的研究。

5 总结与展望

目前,国内外对于烟气脱硝技术的研究都取得了很大进展。其中 SCR 技术的发展前景十分广阔,应用实例众多。同时,SNCR 与其他技术联用的脱硝技术的应用市场也十分紧俏。今后,应将热点集中在微生物、微波、光催化、液膜等脱硝新技术的研究,使其有所突破,确定最佳的应用工艺条件,实现工业应用。

在此背景下,根据我国的实际情况,对于新建的或者空间较大的燃煤发电厂,应选择采用脱硝效率

高运行稳定的 SCR 烟气脱硝技术;在已经建有石灰/石膏等湿法脱硫工艺的电厂中,建议在脱硫装置后用湿法脱硝技术去除尾气中的 NO;在冶炼厂、化工厂等烟气处理量较小或烟气量波动较大的地区,可采用湿法烟气脱硝技术如络合吸收法,在脱除烟气中 NO_x 的同时富集吸收络合剂溶液。

参考文献

- [1] Guo Lifang, Shu Youju, Gao Junmin. Present and future development of flue gas control technology of DeNO_x in the world[J]. *Energy Procedia*, 2012, 17(2):397-403.
- [2] 施亚岚, 崔胜辉, 许肃, 等. 需求视角的中国能源消费氮氧化物排放研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(10):2684-2692.
- [3] 张强, 耿冠楠, 王斯文, 等. 卫星遥感观测中国 1996—2010 年氮氧化物排放变化[J]. *科学通报*, 2012, 57(16):1446-1453.
- [4] 孙秀艳, 寇江泽. 去年环保量化指标全部完成[N]. *人民日报*, 2015-01-16(14).
- [5] 张舒乐. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 及其 F 掺杂催化剂的制备、脱硝特性与应用研究[D]. 南京:南京理工大学, 2013.
- [6] Long R Q, Yang R T. Superior pillared clay catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides for power plant emission control[J]. *Air & Waste Management Association*, 2000, 50(23):436-442.
- [7] Yang Juan, Ma Hongtao, Yo Yamamoto. SCR catalyst coated on low-cost monolith support for flue gas denitration of industrial furnaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230(6):513-521.
- [8] 李穹, 吴玉新, 杨海瑞, 等. SNCR 脱硝特性的模拟及优化[J]. *化工进展*, 2013, 64(5):1789-1796.
- [9] Yang Riguang, Han Li, Yang Tao. Review on new denitration technology in coal-fired power plants[J]. *Journal of Northeast Dianli University*, 2010, 11(2):23-29.
- [10] 陆涛, 贾双燕, 李晓芸. 关于烟气脱硝的 SNCR 工艺及其技术经济分析[J]. *现代电力*, 2004, 21(1):18-21.
- [11] Thanh D B Nguyen, Young-II Lim, Won Hyeon Eom. Experiment and CFD simulation of hybrid SNCR-SCR using urea solution in a pilot-scale reactor[J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2010, 34(4):1580-1589.
- [12] Han X H, Wei X L, Schnell U, *et al.* Detailed modeling of hybrid reburn/SNCR processes for NO_x reduction in coal-fired furnaces[J]. *Combustion and Flame*, 2003, 132(3):374-386.
- [13] Hunt T, Muzio L, Smith R, *et al.* Integrating low-NO_x burners, overfire air, and selective non-catalytic reduction on a utility coal-fired boiler[J]. *Environment Progress*, 1995, 14(2):115-120.
- [14] Wei Z S, Lin Z H, Niu H J, *et al.* Simultaneous desulfurization and denitrification by microwave reactor with ammonium bicarbonate and zeolite[J]. *Hazard Mater*, 2009, 162(2/3):837-841.
- [15] 张志龙, 辛金玲, 张大全. 湿法烟气脱硝技术研究进展[J]. *上海电力学院学报*, 2010, 26(2):151-156.
- [16] 张虎, 佟会玲, 王晋元, 等. 用 KMnO₄ 调制钙基吸收剂从燃煤烟气同时脱硫脱硝[J]. *化工学报*, 2007, 58(7):1810-1815.
- [17] Sara E, Kumazawa H, Kudo I, *et al.* Absorption of lean NO_x in aqueous solution of NaClO₂ and NaOH[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1979, 18:275-278.
- [18] Thomas D, Vanderschuren J. Effect of temperature on NO_x absorption into nitrite acid solutions containing hydrogen peroxide[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, (37):4418-4423.
- [19] Wei Jinchao, Luo Yunbai, Yu Ping. Removal of NO from flue gas by wet scrubbing with NaClO₂/(NH₂)₂CO solutions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(1):16-22.
- [20] 杨晖, 陈建铭, 宋云华. 超重力尿素湿法烟气脱硝技术的研究[J]. *北京化工大学学报*, 2012, 39(1):12-16.
- [21] 叶小莉, 吴晓琴, 王淑娟. Fe(II)EDTA 络合剂吸收 NO 的研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(7):141-144.
- [22] Guo Qingbin, He Yi, Sun Tonghua. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ from flue gas using combined Na₂SO₃ assisted electrochemical reduction and direct electrochemical reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276(5):371-376.
- [23] 顾卫荣, 周明吉, 马薇. 燃煤烟气脱硝技术的研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(9):2084-2092.
- [24] Chen J, Dai Q Z, Qian H F. Nitric oxide enhanced reduction in a rotating drum biofilter coupled with absorption by Fe(II)EDTA[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012, 88(4):579-584.
- [25] Zhang Xinyu, Jin Ruofei, Liu Guangfei. Removal of nitric oxide from simulated flue gas via denitrification in a hollow-fiber membrane bioreactor[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(11):2239-2246.
- [26] 贾曼玲. 反硝化细菌脱硝工艺与生物膜系统动力学模型的研究[D]. 天津:天津大学, 2012.
- [27] Ma S C, Zhao Y, Ma X Y. A study of the desulfurization and denitrification on active carbon beds provided with microwave irradiation[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy Power*, 2006, 21(4):338-341.
- [28] Ma S C, In Y J, Jin X. Influences of co-existing components in flue gas on simultaneous desulfurization and denitrification using microwave irradiation over activated carbon[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(6):460-464.
- [29] 赵毅, 曹春梅, 韩颖慧. 微波放电 NO-O₂-H₂O-He 体系脱除 NO 数值模拟[J]. *中国电机工程学报*, 2011, 31(29):55-60.
- [30] 韩静. 基于可见光催化 TiO₂/ACF 同时脱硫脱硝的实验研究[D]. 保定:华北电力大学, 2009.
- [31] 赵毅, 韩钟国, 韩颖慧, 等. 干法烟气同时脱硫脱硝技术的应用及新进展[J]. *工业安全与环保*, 2009, 35(2):4-6. ■