

王凡,田刚,王红梅,等.我国工业烟气 SCR/SNCR 脱硝技术与还原剂用量平衡[J].环境工程技术学报,2015,5(3):191-195.

WANG F, TIAN G, WANG H M, et al. Analysis of industrial waste gas SCR/SNCR technology and balancing of reducing agent consumption[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(3): 191-195.

我国工业烟气 SCR/SNCR 脱硝技术与还原剂用量平衡

王凡¹,田刚¹,王红梅¹,朱金伟¹,王相凤¹,张凡¹,路光杰²,
杨建辉²,桑健¹,石应杰^{1*}

1. 中国环境科学研究院,北京 100012

2. 北京国电龙源环保工程有限公司,北京 100039

摘要:通过分析国内外工业烟气 NO_x 控制技术措施和我国重点排放源 NO_x 排放状况,测算了工业烟气脱硝所需合成氨用量。结果表明,每年火电工业烟气脱硝可消耗合成氨 320×10^4 t,接近每年全国合成氨生产总量的 6.3%,产生废弃催化剂 5.9×10^4 m³/a;水泥工业烟气脱硝可消耗合成氨 83×10^4 t/a,占全国合成氨年产量的 1.6%;而工业锅炉、烧结机、玻璃窑炉和陶瓷窑炉等烟气脱硝需合成氨约 96×10^4 t/a,占全国合成氨年产量的 1.9%。分析认为,利用 NO_x 回收的方法可减排玻璃窑炉、陶瓷窑炉 NO_x 达 67×10^4 t/a,节省脱硝催化剂 1.5×10^4 m³,生成 50% 的工业硝酸 165×10^4 t,并可缓解硝酸工业带来的环境污染问题。

关键词:烟气脱硝;NO_x;控制;资源化

中图分类号:X701 文章编号:1674-991X(2015)03-0191-05 doi:10.3969/j.issn.1674-991X.2015.03.029

Analysis of Industrial Waste Gas SCR/SNCR Technology and Balancing of Reducing Agent Consumption

WANG Fan¹, TIAN Gang¹, WANG Hong-mei¹, ZHU Jin-wei¹, WANG Xiang-feng¹, ZHANG Fan¹,
LU Guang-jie², YANG Jian-hui², SANG Jian¹, SHI Ying-jie¹

1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. Beijing Guodian Longyuan Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Beijing 100039, China

Abstract: The industrial waste gas NO_x control technological measures at home and abroad were reviewed, the NO_x emission status from key sources in China analyzed, and the ammonia consumption required for industrial waste gas denitrification estimated. The results show that the annual ammonia consumption is 3.20 million metric tons for the thermal power industry, accounting for 6.3% of gross annual ammonia production in China, while generating 59 000 cubic meters of waste SCR DeNO_x catalyst annually. The annual ammonia consumption is 0.83 million metric tons for the cement industry, accounting for 1.6% of gross annual ammonia production. The annual ammonia consumption is 0.96 million metric tons for the industrial coal-fired boilers, sintering kilns, glass kilns and ceramic kilns, etc., accounting for 1.9% of gross annual ammonia production. The method of recovering NO_x from waste gas as the raw material for producing HNO₃ was evaluated. It was estimated that 0.67 million metric tons of NO_x could be reduced annually for the glass kilns and ceramic kilns, while saving 15 000 cubic meters of SCR DeNO_x catalyst. About 1.65 million metric tons of nitric acid with purity of 50% could be produced accordingly, thus relieving the serious environmental pollution problems from nitric acid industry.

收稿日期:2015-02-26

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2012AA06A113);青海省科技支撑项目(2012J144)

作者简介:王凡(1972—),男,副研究员,博士,主要从事大气污染控制与资源化研究,fanwangsd@yahoo.com

* 通讯作者:石应杰(1972—),男,副研究员,博士,主要从事大气污染控制技术研究,shiae@ sina.com

Key words: waste gas denitrification; NO_x; control; resource recovery

随着国民经济发展和能源消费量的增加,我国大气 NO_x 排放量已由 2007 年的 $2\ 200 \times 10^4$ t 增至 2012 年的 $2\ 337.8 \times 10^4$ t。根据国务院印发的《“十二五”节能减排综合性工作方案》规定,2015 年全国 NO_x 排放总量控制在 $2\ 046.2 \times 10^4$ t, 我国 NO_x 减排目标的实现面临巨大的压力, 环保部门也面临空前挑战。

目前, 我国 NO_x 总量控制主要以控制火电、水泥行业为主, 通过低 NO_x 燃烧器、分级燃烧等工艺可降低 NO_x 的排放, 如火电煤粉锅炉低氮燃烧后, NO_x 排放浓度可达 550 mg/m^3 ; 新型干法窑采用低氮燃烧器和分解炉分级燃烧后, NO_x 排放浓度可达 800 mg/m^3 左右。但要达到最新的大气污染物排放标准, 还需采用末端治理的方法, 如选择性催化还原(SCR)技术和选择性非催化还原(SNCR)技术。根据环境保护部发布的《2014 年上半年主要污染物排放量指标公报》, 到 2014 年上半年, 全国新增火电脱硝机组 1.2×10^8 kW, 脱硝装机容量累计达 5.5×10^8 kW, 占火电总装机容量的 62.5%, 全国累计产能达 8.2×10^8 t 的新型干法生产线新建了脱硝设施。我国的钢铁烧结机、陶瓷、玻璃等工业也是主要的 NO_x 排放源, 目前我国已完成 15% 以上的烧结机烟气脱硝设施^[1]。

SNCR 和 SCR 均是较为成熟的 NO_x 控制技术^[2-7], 目前火电厂 98% 以上的烟气脱硝设施采用 SCR 技术, 几乎所有的水泥回转窑采用 SNCR 技术。SCR 和 SNCR 技术均需要利用合成氨作还原剂, 合成氨主要来源有液氨、尿素或氨水^[8-11]。随着我国工业烟气脱硝的快速实施, 每年需要消耗大量的脱硝还原剂, 引发烟气脱硝与农业争“粮食”的问题, 同时废弃脱硝催化剂的处理也将面临巨大的环境压力。因而研究我国工业烟气脱硝效率与还原剂用量平衡对系统评估我国现有烟气脱硝工艺, 掌握不同行业 NO_x 控制最佳可行技术, 开发可持续的烟气脱硝技术具有重要意义。

1 我国工业烟气 NO_x 排放及脱硝技术现状

1.1 不同行业 NO_x 排放现状

根据《中国环境统计年报》的数据, 2012 年我国废气中 NO_x 排放量为 $2\ 337.8 \times 10^4$ t, 其中工业 NO_x

排放量为 $1\ 658.1 \times 10^4$ t。年排放量位于前 3 位的行业依次为电力、热力生产和供应业, 非金属矿物制品业, 黑色金属冶炼及压延加工业。各行业 NO_x 排放量如表 1 所示。随着火电工业和以水泥工业为主的非金属矿物制品业烟气脱硝设施的使用, NO_x 排放量逐年降低, 而以铁为主的黑色金属冶炼及压延加工业 NO_x 排放量逐年增加^[12]。

表 1 不同行业 NO_x 排放量

Table 1 Mass emission of NO_x of industrial flue gas 10^4 t

年份	火电工业	非金属矿物制品业	黑色金属冶炼及压延加工业
2011	1 106.8	269.4	95.1
2012	1 018.7	274.2	97.2
2013	896.9	271.6	99.7

1.2 国内外脱硝技术现状

日本、美国、欧洲是当今世界上对燃煤电厂 NO_x 排放控制最先进的国家和地区, 除了采取燃烧控制之外, 均大量采用 SCR 或 SNCR 技术。

2007 年, 美国国家环境保护局发布了最新的针对新型水泥窑 NO_x 排放控制技术更新文件, 介绍了过程控制、预分解炉阶段燃烧(SCC)技术、SNCR 技术和 SCR 技术。欧盟 2009 年发布的最新的针对水泥工业的最佳可行技术(BAT)文件草案, 提出水泥窑采用分级低氮燃烧 + SNCR 技术进行 NO_x 减排。

对于钢铁生产工艺的 NO_x 控制, 欧盟 BAT 文件草案及美国控制技术文件也提出了一些技术措施, 针对烧结工艺过程主要有排放优化烧结(EOS)技术、SCR 技术、焦粉脱氮和活性炭吸附技术, 针对焦化工艺过程主要有焦炉燃烧的过程减排和焦炉尾气脱硝技术等。

我国火电工业新的大气污染物排放标准实施以来, 大量机组安装了烟气脱硝设施, 其中 98% 以上采用 SCR 技术。目前水泥工业主要采用 SNCR 技术。其他技术如液体吸收法^[13-14]、活性炭吸附法^[15]和电子束法^[16]等新兴的烟气脱硝技术, 目前工业应用较少。

2 我国主要 NO_x 排放源脱硝技术

自 2015 年 1 月 1 日起, 火电工业现有机组 NO_x

排放限值要求低于 200 mg/m^3 , 自 2015 年 7 月 1 日起, 水泥工业现有窑炉 NO_x 排放限值要求低于 400 mg/m^3 ^[17]。重点地区还有执行特别排放限值的要求。

2.1 火电厂烟气脱硝技术

随着《火电厂大气污染物排放标准》的实施, 我国大量燃煤电厂新增烟气脱硝设施(SCR 技术)。到 2014 年底, 所有的燃煤机组需安装烟气脱硝设施。全国火电工业每年脱硝催化剂用量及合成氨用量如表 2 所示^[12]。

表 2 火电工业烟气脱硝催化剂及合成氨用量

Table 2 Consumption of catalyst and ammonia of flue gas denitrification of thermal power plant

年份	脱硝装机容量/ 10^6 kW	累计脱硝容量/ 10^6 kW	新增催化剂用量/ 10^4 m^3	催化剂总用量/ 10^4 m^3	合成氨用量/ 10^4 t
2011	49.52	152.1	3.96	3.55	48
2012	90.00	230.0	7.20	5.37	73
2013	200.00	430.0	16.00	10.03	136
2014	581.50	1 011.5	46.52	23.60	320

注: 2014 年数据为预测值。

2012 年, 全国合成氨总量达 $5 040 \times 10^4 \text{ t}$, 尿素产量为 $3 004 \times 10^4 \text{ t}$, 有 $2.3 \times 10^8 \text{ kW}$ 装机容量的火电机组安装脱硝设施, 年消耗合成氨约占全国合成氨总产量的 1.45%。2013 年, 全国合成氨产量为 $5 745 \times 10^4 \text{ t}$, 烟气脱硝年消耗合成氨占全国总产量的 2.37%。预计 2015 年全国 $1 011.5 \times 10^6 \text{ kW}$ 的燃煤机组均已安装烟气脱硝设施, 则仅火电工业烟气脱硝每年可消耗合成氨 $320 \times 10^4 \text{ t}$, 接近每年全国合成氨生产总量的 6.3%。

至 2015 年全国火电工业全面实施烟气脱硝后, 每年消耗催化剂 $23.60 \times 10^4 \text{ m}^3$, 同时有相同体积的催化剂失活并回收再生。以失活催化剂回收率为 75% 计算, 则 2015 年后, 每年约有 $5.9 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的废物待处理, 为环境保护带来巨大压力。

2.2 水泥工业烟气脱硝技术

我国水泥实际产量连续 20 多年位居世界第一。2010 年、2011 年和 2012 年我国水泥熟料产量分别为 18.8×10^8 、 20.9×10^8 和 $21.8 \times 10^8 \text{ t}$, 其中新型干法水泥窑产量分别为 14.9×10^8 、 18.6×10^8 和 $20.7 \times 10^8 \text{ t}$ ^[18]。据统计, 截至 2012 年底全国共有新型干法水泥窑生产线 1 673 条, 新型干法水泥窑水泥产量占总产量的 80% 以上^[19]。

水泥工业的快速发展, 资源、能源消耗大, 环境污染重将严重制约行业发展。根据全国抽样调查统计的平均结果以及污染源普查的排污系数计算, 1 t 熟料排放 NO_x 约 1.6 kg。目前我国水泥工业的 NO_x 排放约占全国总排放量的 10% ~ 12%, 是继火电厂、机动车之后的第三大排放源。表 3 为全国水泥工业 NO_x 排放量和脱硝所需合成氨用量。如果水泥工业开展 SNCR 技术, 按 NO_x 消减率 50% 计, 2012 年需要合成氨 $83 \times 10^4 \text{ t}$, 占全国合成氨年产量的 1.65%。

表 3 水泥工业 NO_x 排放量及脱硝所需合成氨用量

Table 3 NO_x mass emission and consumption of ammonia of flue gas denitrification for cement industry

年份	水泥产量/ 10^8 t	新型干法	新型干法	NO_x	合成氨
		水泥窑水泥产量/ 10^8 t	水泥窑生产线条数	排放量/ 10^4 t	用量/ 10^4 t
2010	18.8	14.9	1 273	238.4	59
2011	20.9	18.6	1 513	297.6	74
2012	21.8	20.7	1 637	331.2	83

2.3 其他主要排放源烟气脱硝技术

除火电工业、水泥工业两大国控源外, 其他主要的 NO_x 排放源有工业锅炉、烧结机、玻璃窑炉和陶瓷窑炉等。有色金属冶炼、化工等行业排放的 NO_x 也较多, 但目前还缺少相关数据。我国仅有少数工业锅炉、玻璃窑炉等采用了 SCR 或 SNCR 技术, 而对于上述其他主要 NO_x 排放源还没有较为成熟的烟气脱硝措施。

表 4 为除国控污染源外的主要 NO_x 排放源的排放浓度和排放量, 以及按消减 50% NO_x 计, 每年所需合成氨用量的测算值。上述重点 NO_x 排放源实施烟气脱硝需合成氨约 $96 \times 10^4 \text{ t}$, 占 2012 年全国合成氨年产量的 1.9%。

表 4 其他主要 NO_x 排放源排放状况

Table 4 NO_x mass emission and consumption of ammonia of flue gas denitrification for main sources

排放源	数量/台	NO_x 排放浓度/(mg/m^3)	NO_x 排放量/ 10^4 t	合成氨用量/ 10^4 t
工业锅炉 ^[19]	460 000	150 ~ 450	271	68
烧结机	1 200	300 ~ 600	48	12
玻璃窑炉 ^[20]	6 000	1 500 ~ 3 000	46	11
陶瓷窑炉 ^[21]	13 000	400 ~ 800	21	5

3 工业烟气脱硝所需合成氨

3.1 工业烟气脱硝所需合成氨消耗量

我国工业烟气脱硝主要采用 SNCR 技术和 SCR 技术,其中对火电工业、玻璃窑炉等重点排放源拟采用 SCR 技术,其 NH_3/NO 摩尔比为 1.05(式(1));而对水泥窑等排放源采用 SNCR 技术,其 NH_3/NO 摩尔比为 1.25(式(2))。表 5 为工业烟气脱硝所需合成氨的测算结果。

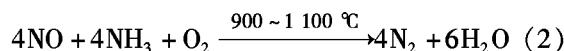


表 5 工业烟气脱硝所需合成氨测算结果

Table 5 NO_x mass emission and consumption of ammonia for total flue gas denitrification

年份	NO_x 排放量/ 10^4 t	合成氨用量/ 10^4 t
2011	1 729.7	460
2012	1 658.1	441
2013	1 545.6	411

由表 5 可见,在 2013 年工业 NO_x 排放的基础上消减 60%,所需合成氨约为 $411 \times 10^4 \text{ t/a}$,烟气脱硝所需还原剂接近全国合成氨产量的 7%。

3.2 工业烟气脱硝所需合成氨综合能耗

我国合成氨主要以煤为原料,2011 年统计平均综合能耗约为 $1 688 \text{ kg/t}$ (以标煤计)。如果按 2011 年的合成氨生产水平,全国工业烟气 NO_x 脱硝需合成氨 $460 \times 10^4 \text{ t}$,则消耗标煤 $776 \times 10^4 \text{ t}$ 。

3.3 基于资源化的工业烟气脱硝建议

我国的玻璃、陶瓷等工业窑炉排放的烟气污染物中 NO_x 排放浓度较高,平均浓度达 $1 500 \sim 3 000 \text{ mg/m}^3$,远高于燃煤锅炉。而现有的烟气脱硝技术需消耗大量的合成氨作为脱硝还原剂。因此脱硝技术直接移植到玻璃窑炉、陶瓷窑炉等高浓度 NO_x 的烟气治理势必造成投资、运行成本超高的问题,将严重制约行业的持续发展。因此迫切需要在玻璃、陶瓷行业推广资源回收型烟气脱硝技术。

通过氧化法将烟气中的 NO 部分氧化为 NO_2 ,使 NO_2 与 NO 在烟气中生成易被溶液吸收的 N_2O_3 ,采用吸收剂溶液脱除烟气中的 NO_x ,脱硝副产物通过回收抽取硝酸,达到副产物综合利用的同时,节省了作为脱硝还原剂的合成氨。

目前我国硝酸产能和产量位居世界第一,2012

年全年产量为 $262.5 \times 10^4 \text{ t}$ 。全国玻璃窑炉、陶瓷窑炉 NO_x 年排放量约为 $67 \times 10^4 \text{ t}$,如果回收制备硝酸,按脱硝效率 90% 计,则可生成 50% 的工业硝酸 $165 \times 10^4 \text{ t}$,节省脱硝催化剂 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3$,并可缓解硝酸工业带来的环境污染问题。

4 结论及建议

目前的火电、水泥工业分别采用 SCR 技术、SNCR 技术进行烟气脱硝,均以合成氨作还原剂。执行新的排放标准后,预测 2014 年火电工业烟气脱硝可消耗合成氨 $320 \times 10^4 \text{ t}$,接近全国合成氨生产总量的 6.3%;水泥工业烟气脱硝可消耗合成氨 $83 \times 10^4 \text{ t}$,占全国合成氨年产量的 1.6% 左右;工业锅炉、烧结机、玻璃窑炉和陶瓷窑炉等烟气脱硝需合成氨约 $96 \times 10^4 \text{ t/a}$,占全国合成氨年产量的 1.9%。随着我国各工业烟气脱硝的快速实施,每年需要消耗大量的合成氨,引发工业烟气脱硝与农业争“粮食”的问题。同时,2015 年后仅火电工业烟气脱硝每年产生 $5.9 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的废弃催化剂,给环境保护带来巨大压力。

合成氨需要大量的能耗,氮与氢在高温高压催化剂条件下制取氨,通过烟气脱硝生成氮和水,不利于可持续发展。合成氨属高耗能、高污染工艺,环境污染问题非常严重。

建议开发基于氮资源循环或氮资源回收型的烟气脱硝技术,将烟气中的氮转化为硝酸,最大限度地降低脱硝社会成本和能耗。分析表明,利用回收法制硝酸工艺可减排玻璃窑炉、陶瓷窑炉 NO_x 达 $67 \times 10^4 \text{ t/a}$,生成 50% 的工业硝酸 $165 \times 10^4 \text{ t}$,并可节省脱硝催化剂 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3$,可缓解硝酸工业带来的环境污染问题。

参考文献

- [1] 环境保护部. 2014 年上半年各省自治区直辖市主要污染物排放量指标公报 [EB/OL]. (2014-09-24). http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201409/l20140924_289464.htm.
- [2] 朱法华,王圣,孙雪丽,等. 氮氧化物控制技术在电力行业中的应用 [J]. 中国电力,2011,44(12):55-59.
- [3] 孙克勤,钟秦. 火电厂烟气脱硝技术及工程应用 [M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [4] 环境保护部. HJ 563—2010 火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性非催化还原法 [S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
- [5] 环境保护部. HJ 562—2010 火电厂烟气脱硫工程技术规范 选择性催化还原法 [S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
- [6] 环境保护部. 火电厂氮氧化物防治技术政策 [EB/OL].

- (2010-01-27). http://kjs.mep.gov.cn/hjhhbz/bzwb/wrfzjszc/201002/t20100201_185221.htm.
- [7] HOSSAIN K A, JAAFAR M N M, MUSTAFA A. Application of selective non-catalytic reduction of NO_x in small-scale combustion systems [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38 (39): 6823-6828.
- [8] HULGAARD T, DAM-JOHANSEN K. Homogeneous nitrous oxide formation and destruction under combustion conditions [J]. AIChE Journal, 1993, 39(8): 1342-1354.
- [9] JAVED M T, IRFAN N, GIBBS B M. Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction [J]. Journal of Environmental Management, 2007, 83(3): 251-289.
- [10] 张建宇,潘荔,杨帆,等.中国燃煤电厂大气污染物控制现状分析[J].环境工程技术学报,2011,1(3):185-196.
- [11] 胡浩毅.以尿素为还原剂的 SNCR 脱硝技术在电厂的应用 [J]. 电力技术,2009(3):22-24.
- [12] 环境保护部.2013 年中国环境状况公报[EB/OL].(2014-06-25). <http://jcs.mep.gov.cn/hjzl/zkgb/2013zkgb/>.
- [13] 赵毅,赵音,刘凤,等.液相同时脱硫脱硝技术[J].中国电力,2007,40(12):99-102.
- [14] 张金龙,辛志玲,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.
- [15] 段丽.活性炭吸附法联合脱硫脱硝技术分析[J].云南电力技术,2009,37(4):58-59.
- [16] 任志凌,杨睿慧,毛本将.电子束辐照烟气脱硫脱硝技术及模型模拟[J].能源环境保护,2006,20(6):24-28.
- [17] 环境保护部.GB 13223—2011 火电厂大气污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [18] 陈旭晔,丁明,张洪涛,等.浮法玻璃窑烟气治理和利用[J].材料科学与工程学报,2012,30(1):145-149.
- [19] 环境保护部.水泥工业大气污染物排放标准(征求意见稿)编制说明[EB/OL].(2012-11-06). http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201211/t20121108_241702.htm.
- [20] 环境保护部.锅炉大气污染物排放标准(二次征求意见稿)编制说明[EB/OL].(2013-12-27). http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201312/t20131227_265774.htm.
- [21] 环境保护部.陶瓷工业污染物排放标准(征求意见稿)编制说明[EB/OL].(2014-09-19). http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201409/t20140924_289486.htm. □

声 明

本刊已被美国《乌利希期刊指南(网络版)》(Ulrichsweb)、英国《农业与生物科学研究中心文摘》(CAB Abstracts)收录,被《中国核心期刊(遴选)数据库》、《万方数据 - 数字化期刊群》、《中国学术期刊网络出版总库》及 CNKI 系列数据库、《中文科技期刊数据库》(维普)全文收录,作者的网络及电子版著作权使用费已与本刊稿酬一次性给付,特此声明。如作者不同意将文稿编入以上数据库,请在来稿时向本刊声明,本刊将做适当处理,否则视作同意。

《环境工程技术学报》编辑部