

# 氮氧化物减排对策技术手册



EX 都市研究所有限公司

公益财团法人国际环境技术转让中心

# 目 录

## 前言

1. 日本氮氧化物减排对策的概要.....	1
1.1 日本大气污染问题的历史推移.....	1
1.2 日本大气污染对策(法制建设)的变迁.....	2
1.2.1 与重工业的发展相对应的大气污染对策.....	2
1.2.2 经济高速增长时期的大气污染对策~地方政府所开展的工作~.....	2
1.2.3 经济高速增长时期的大气污染对策~国家层面所开展的工作~.....	3
1.2.4 在公害国会上加强对策(1970年~).....	4
1.2.5 环境标准的发展过程.....	4
1.2.6 引进了工厂车间总量控制制度.....	5
1.2.7 汽车 NO <sub>x</sub> 法、汽车 NO <sub>x</sub> · PM 法.....	6
1.2.8 特种汽车的控制.....	6
1.3 以氮氧化物为中心各种标准值的推移.....	6
1.3.1 环境标准.....	6
1.3.2 针对每个固定发生源设施的浓度管制.....	7
1.3.3 控制汽车尾气排放.....	8
1.4 关于采取对策引进设备的补贴制度.....	8
1.4.1 防止公害事业团的补贴.....	9
1.4.2 对中小企业的融资.....	11
1.4.3 日本开发银行的融资.....	12
1.4.4 税收方面的措施.....	12
1.5 建设监控体制和改善大气环境质量.....	12
1.5.1 地方政府的组织建设.....	12
1.5.2 民间层面的组织建设.....	13
1.5.3 大气环境质量的改善状况.....	13
1.6 为中国今后采取对策提供建议.....	14
2. 中国引进氮氧化物排放对策技术的要点.....	16

2.1	近几年来火力发电的 NO <sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术状况 .....	16
2.2	引进火力发电对策技术时应注意事项、考虑要点 .....	18
2.2.1	对策技术适应注意事项 .....	18
2.3	近几年来工业用锅炉的 NO <sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术状况 .....	22
2.4	工业锅炉对策技术适应注意事项、考虑要点 .....	23
2.4.1	前言 .....	23
2.4.2	工业用锅炉 NO <sub>x</sub> 减排的相关背景 .....	25
2.4.3	有关小型煤炭燃烧锅炉的学习案例事例 .....	26
2.4.4	针对小型煤炭焚烧工业用锅炉的 NO <sub>x</sub> 削减对策的提案 .....	29
2.5	近几年来钢铁厂 NO <sub>x</sub> 减排技术及其运行管理技术状况 .....	33
2.5.1	钢铁产业的生存环境 .....	33
2.5.2	各公司的 NO <sub>x</sub> 排放状况 .....	35
2.5.3	各公司的 NO <sub>x</sub> 削减对策 .....	36
2.6	引进炼钢相关对策技术时的注意点、要点 .....	37
2.6.1	引进技术时的注意点、应考虑的要 点 .....	37
2.7	近几年有关水泥生产方面的 NO <sub>x</sub> 减排对策技术以及运行管理技术的状况 .....	41
2.7.1	水泥生产中氮氧化物削减对策 .....	41
2.7.2	中国水泥工厂采取氮氧化物减排对策应注意事项 .....	44
2.8	导入玻璃工业相关对策技术时的注意事项及应考虑的要 点 .....	46
2.8.1	玻璃工业削减 NO <sub>x</sub> 排放的相关背景 .....	46
2.8.2	玻璃工业的学习案例事例（燃烧改善） .....	46
2.8.3	针对玻璃工业的 NO <sub>x</sub> 削减对策方案（燃烧改善） .....	48
2.8.4	玻璃工业的学习案例事例（废气处理） .....	50
2.8.5	针对玻璃工业的 NO <sub>x</sub> 削减对策的提案（废气处理） .....	54
3.	各行业的 NO <sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术 .....	55
3.1	火力发电的 NO <sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术 .....	55
3.1.1	火力发电的大气污染防治技术 .....	55
3.1.2	运转管理（排烟脱硝装置、燃烧技术） .....	67
3.1.3	火力发电厂的排气测定技术 .....	69

3.2	钢铁工业的 NO <sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术 .....	72
3.2.1	钢铁工业的大气污染防治技术.....	72
3.2.2	钢铁工业的废气测定技术 .....	88
3.3	水泥制造工厂的 NO <sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术 .....	98
3.3.1	氮氧化物防治技术.....	98
3.3.2	水泥制造工厂的监测 .....	100
3.4	玻璃制造业的 NO <sub>x</sub> 排放对策和运行管理技术 .....	112
3.4.1	玻璃制造业的 NO <sub>x</sub> 对策设备的设计.....	112
3.4.2	玻璃制造业中的燃烧管理 .....	112
3.4.3	玻璃制造业中的 NO <sub>x</sub> 削减法 .....	113
4.	中国引进 NO <sub>x</sub> 排放对策技术的事例.....	129
4.1	电力行业 NO <sub>x</sub> 排放对策技术引进事例.....	129
4.2	中国烧结机排气干式脱硫脱硝技术引进事例 .....	132
4.3	在中国提高工业用蒸汽锅炉的效率和降低 NO <sub>x</sub> 的事例.....	139
4.4	NO <sub>x</sub> 监测原理及中国监测技术的引进事例.....	148
4.5	运用光触媒技术降低大气 NO <sub>x</sub> 的事例.....	154

参考资料：关于减排氮氧化物日本企业技术一览表

## 前 言

这个《氮氧化物减排对策技术手册》是受环境省的委托，由株式会社 EX 都市研究所作为实施《基于国际开展日本的示范环保对策技术普及环保技术的调查项目》的一环，总结编写出来，并在此基础上，由公益财团法人国际环境技术转让中心进行了局部修改。

从 2011 年开始的中国“第十二个五年规划”，已经把氮氧化物当作新的总量排放控制对象，全社会对于采取氮氧化物减排对策的关注度急速得到提高。而在日本，正如我们在第 1 章中介绍的那样，20 世纪 40 年代后期开始了经济复兴、经济高速增长，70 年代开始采取了大气污染物质的对策，1981 年开始了控制固定发生源的氮氧化物总量排放。象这样的氮氧化物减排措施，不仅包括控制发生、提高排烟脱硝技术，而且包括了改善燃料、燃料转换、提高操作管理技术等等，也就是说综合性地采取了减排措施。为了运用日本以往的经验，为今后致力于采取氮氧化物减排对策的中国提供帮助，是我们编写这份《减排对策技术手册》的初衷。

本次修订中，在手册中新增了玻璃制造业领域的同时，还在第 2 章与第 4 章中追述了 2013 年度以湖北省武汉市的小型燃煤工业锅炉、与玻璃制造业领域的示范企业为对象制作的学习案例的成果。

我们设想该手册的读者是中国地方政府环境保护局的负责人。负责人在对固定发生源进行场内检查和提出采取对策的建议时，需要了解氮氧化物的削减对策技术以及运行管理技术的种类以及它们的特征、减排能取得哪些效果等基础知识。在这方面如能为他们提供一些帮助，我们将感到十分的荣幸。

这个手册的第 3 章“关于按行业分类的 NO<sub>x</sub> 减排技术以及运行管理技术”部分，是从 1997 年和 1999 年环境厅监修的《发展中国家大气污染固定发生源对策手册》电力行业篇、钢铁行业篇、水泥制造业篇、以及 2001 年环境省监修的同手册中玻璃制造业篇关于氮氧化物减排对策的部分内容摘录（就玻璃制造业篇的废气脱硝进行了部分修改）。

另外，关于具体的氮氧化物减排技术信息，在卷尾我们附上了参考资料。请参考 2010 年财团法人国际环境技术转让研究中心（现为公益财团法人国际环境技术转让中心）编写的“关于氮氧化物减排技术一览表”。

最后，我们诚挚地希望这个手册能为中日环境商务进一步发展做出贡献。同时我们谨向在手册编制过程中给予我们帮助的各位有关人士表示衷心的感谢！

公益财团法人国际环境技术转让中心

2014 年 3 月

# 1. 日本氮氧化物减排对策的概要

## 1.1 日本大气污染问题的历史推移

日本的大气污染问题的源泉，一般认为可以追溯到 1880~1890 年代。在这个时代，明治维新政府实施了“殖产兴业政策”，开始了工业近代化。根据文献记载，在足尾铜矿、别子铜矿、日立铜矿等地，发生了精炼工序中生产的氧化硫危害农作物等问题，而在东京深川的水泥工厂则发生了粉尘等问题。

1910 年以后，在神奈川县、大阪府、福冈县等工业城市，随着钢铁行业等重工业的不断发展，煤炭燃烧导致的大气污染问题也变得越来越严重。20 世纪 20~40 年代，以制铁业和机器工业等重工业为核心的产业活动越来越活跃，同时大量的农村人口流入城市，城市的生活环境逐渐恶化，公害问题逐渐成为严重的社会问题。

第二次世界大战几乎摧毁了日本所有的工业生产设施。但是 50 年代以后，经济有了高速的复兴和增长。根据 1960 年发布的《所得倍增计划》，由于采取了经济高速增长政策，采矿工业被迅速发展起来，同时建设了一些大规模的石油联合企业、钢铁厂等。在这个时期，以工业城市为中心，因煤炭燃烧产生的煤灰、粉尘、氧化硫导致的大气污染现象也逐渐明显，此后，随着燃料转换为重油，更加剧了氧化硫的污染。四日市市发生了日本公害历史上最著名的大气污染问题，1963 年 3 月四日市市矶津地区的测量结果，近 1ppm 的浓度持续了长达 12 个小时。

1970 年，公害问题由于被媒体不断地报道宣传，成为国民非常关注的问题。这件事情的契机，是 1970 年 5 月在东京都牛込柳町十字路口附近发生的铅污染问题。根据民间医疗团体对十字路口附近居民实施的调查显示，该地区居民有铅中毒的可能性，这件事情引起了广泛的关注，从而发生成为当时严重的社会问题。以这个事件为契机，日本开始降低汽油里面的铅含有量，同时在全球率先开始了汽油无铅化的工作。之后逐步发展成为采取三元催化系统减少汽车尾气排放的氮氧化物对策。同时，7 月份在东京都杉并区立正高中发生了大气污染造成的危害健康事件。这天，在这家高中的操场上运动的学生中，有咳嗽、头晕、眼疼、恶心等重病患者被送进了急救医院。附近设置的东京都光化学氧化剂连续测量仪纪录下了高浓度，因此人们有理由怀疑是光化学反应导致了大气污染公害问题。这个事件作为宣传材料，被媒体大势渲染，从而以此为契机导致了在这一年 12 月召开的临时国会(俗称：公害国会)上集中审议公害对策。在日本首都发生的这 2 个事件，不仅对日本公害对策此后的发展带来了很大的影响，同时也对如何解决防止大气污染这个重要课题带来了很大的变化。也就是说，以往大气污染的主要课题是针对落在工厂车间的煤灰、粉尘、氧化硫，汽车尾气排放的一氧化碳，而从这一时刻开始人们开始关注氮氧化物造成的污染问题。1973 年国家公布了二氧化氮环境标准(日平均值 0.02ppm)、光化学氧化剂环境标准(小时值 0.06ppm)，为了实现这个标准，对工厂车间、汽车等都开始了氮氧化物的排放管制。

1970 年也是美国提议《防止大气污染法修改方案(Muskie 法)》通过颁布实施的年份。这个法律的管制内容是以 5 年为期把一氧化碳、烃、氮氧化物的容许排放量降到 10 分之 1，当然也适用于进口车(日本出口到美国的汽车)。当时大家都认为利用技术来降低氮氧化物的排放非常困难，但是日本的汽车制造厂为了达到这个管制标准努力开发技术，在美国取消氮氧化物管制的形势下，日本却实施了同样水准的管制(1978 年管制：日本版 Muskie 法)。

此后，1978 年重新评估了二氧化氮环境标准，将日平均值 0.04ppm 改为“日平均值从 0.04ppm 到 0.06ppm 的范围内或该范围以下”。在修订过程中，赞成派和反对派双方进行了激烈地讨论，引

起了社会的极大关注，此后，氮氧化物对策也成为媒体十分关注的内容。另一方面，由于采取燃料对策、普及排烟脱硫装置，从而改善了二氧化硫造成的污染。70年代后期开始，逐渐地开始重视采取氮氧化物减排措施。

从1975年到1985年，作为工厂车间的氮氧化物对策，主要是采取全国统一的按设施种类分别进行浓度控制，在污染严重的地域采取总量控制，使得一般环境大气测量局(对道路影响小的地点)的二氧化氮浓度慢慢得到改善。没有达标的主要是东京、横滨、川崎、大阪、神户、名古屋等大城市的干线道路沿线附近。在这以后，汽车尾气排放的氮氧化物对策也被逐步重视，成为日本大气污染对策的主要课题。

进入2000年之后，大城市的干线道路沿线的二氧化氮浓度有了某种程度的改善，日本的大气污染问题的关注点逐步向光化学氧化剂对策、柴油排气微粒对策等方面转移。

## 1.2 日本大气污染对策(法制建设)的变迁

### 1.2.1 与重工业的发展相对应的大气污染对策

1900年代中后期开始，随着重工业化的发展，全国主要工业城市的大气污染现象越来越严重，但是在国家出台相关措施之前，地方政府先行采取了一系列的措施。比如大阪府，在1891年出台了控制建设烟囱的大阪府令，在建设烟囱时必须提交工程建设说明书以及周围60间(约108m)范围内的居民同意书。这个规定后来被制定为《制造场取缔规则》，1920年又发展为《工厂取缔规则》。

1907年神奈川县制定了日本最早的《制造工厂取缔规则》，1916年公布了《工厂取缔规则》，规定对“有毒煤气、恶臭或噪音或有明显的飞灰”的工厂、“产生危害或危害健康或有危害的危险”的工厂进行取缔。

另一方面，国家在1911年制定颁布了《工厂法》，规定投资建设一定规模以上的工厂，必须申请批准，对于工厂的投产也建立了各种监督处分的机制。

1932年，大阪府施行了《防止煤烟规则》，1933年京都府也颁布施行了同样的规则。东京和神奈川县等一些大城市虽然没有在同一时期颁布类似的规则，但是也在防止大气污染方面采取了各种对策。

### 1.2.2 经济高速增长时期的大气污染对策～地方政府所开展的工作～

20世纪40年代后期，日本开始进入经济复兴和经济高速增长的时代。由于煤烟等的大气污染和由此造成的危害开始表面化，以1949年东京都制定了《工厂防止公害条例》为开端，1950年《大阪府事业场防止公害条例》、1951年《神奈川县事业场防止公害条例》、1955年《福冈县防止公害条例》等，一个个条例竞相出台。通过出台这些条例，各地方政府从各自独立的立场开始采取措施，开展防止大气污染的工作。这些条例以防止特定的工厂和车间发生的噪音、振动、粉尘、煤烟、废水等危害周边地区为主要目的，规定了在建设公害相关设施时的许可证发放制度、事前备案义务、改善命令、停止开工命令等内容，但是并没有具体规定大气污染物质排放标准等内容。

1955年东京都制定了《防止煤烟条例》，这是有关大气污染排放限制标准最初的条例。这个条例将煤烟定义为“随着燃烧飞散到空气中的煤灰、燃烧渣滓等可视物质”，并规定了浓度的测量方法和浓度标准。并且对于违反这个标准的要进行警告、入内检查、改善命令和违反命令处以惩罚等，

这个条例是现在的公害管制法的原型。在东京都的《防止煤烟条例》之后，20世纪50年代中期开始，全国各地的地方政府都制定了关于防止大气污染的条例。

在这个时代，地方政府都做出了极大的努力，特别值得一提的是签署了《防止公害协定》。1964年横浜市与准备进驻该市的根岸临海工业用填埋地的火力发电站之间，签署了《防止公害协定》。防止公害协定的前身，人们说是源于1952年岛根县政府与纸浆工厂及纺织工厂之间签署的《有关防止公害备忘录》，但是横浜市签署的《防止公害协定》具有以下特征：

- ① 在大气污染的现状和未来预测值等科学数据的基础上，在舆论背景下签署的协议。
- ② 采取的方式是：让企业提交与出售工业用地有关的《建设规划》及《防止公害计划》，由市政府提出审议意见，企业承诺实施。
- ③ 市政府给企业的审议意见尽可能具体。

通过这样的手法，使得签署《防止公害协定》非常成功，这种方式后来被称为“横滨方式”。此后《防止公害协定》与防止公害条例等法律措施一起，作为地方政府层面的环保防止公害对策的重要手段，在全国得到了普及推广。现在，作为高度的氮氧化物对策，日本有1000多个排烟脱硝装置，但是这些装置大多数并不是根据国家的《防止大气污染法》和地方政府的《防止公害条例管制标准》，而是根据《防止公害协定》的内容而建设的。

### 1.2.3 经济高速增长时期的大气污染对策～国家层面所开展的工作～

1962年成立的《煤烟管制法》，指定大气污染明显地域为对象地区，在该地区建设产生煤烟的设施时必须申报，同时煤烟发生设施所排出的煤烟浓度超标时，会被勒令对其结构进行改良等。另一方面，汽车排放废气并未成为管制对象。按照本法，东京、川崎、大阪、四日市、北九州等主要工业城市几乎都被指定为管制对象地区，实行管制。

《煤烟管制法》，是针对煤烟发生设施的管制措施，对于缓和当时最大的问题——降尘所导致的大气污染起到了一定的缓和作用，但是对于煤炭向石油的大规模能源转换所发生的氧化硫和汽车尾气排放，由于没能采取恰当的措施，由此带来的大气污染变得更加严重。

1967年，国家制定了《公害对策基本法》。50～60年代，一方面，就国家层面而言，除了国家制定了上述的《煤烟管制法》之外，还制定《关于保护公共用水水质法》（1958年）、《关于工厂排水等管制法》（1958年）等对于发生源进行管制，同时防止公害事业团（1965年成立）对防止公害设施提供补贴、实施优惠政策。另一方面，就地方政府层面而言，实施了《防止公害条例》采取管制措施，签署《防止公害协定》推进企业采取措施。但是，尽管如此，这些对策整体来说都是应急的、个别性的措施。因此需要建立一个能综合性有计划性地促进采取公害对策的体制，明确公害的范围以及国家、地方公共团体、企业各自的责任和义务。也就是说需要明确应采取对策的基本原则。因此应社会的需求终于出台了《公害对策基本法》。

《公害对策基本法》以综合性地推进采取公害对策，保护国民的健康，保全生活环境为目的，明确了企业、国家及地方公共团体的责任和义务，规定了防止公害的基本对策等，对基本原则作了规定。特别是提出了以下几项防止公害的基本对策，为此后日本解决公害问题发挥了重要作用。

- (a) 为防止公害加强管制措施的建设
- (b) 制定环境标准
- (c) 制定《防止公害计划》

(d) 建立处理公害纠纷制度及受害救济制度

1993 年为了应对地球环境问题，对该法进行了改定，增加并修改了相关规定，成为《环境基本法》一直适用至今。

1968 年，根据《公害对策基本法》的宗旨制定的《煤烟管制法》也被全面地重新修改，后来重新制定为《防止大气污染法》。增加了以下新的项目：

- (a) 从事前预防的角度出发进一步扩大了指定地区
- (b) 排放标准的设定方式合理化(引进了所谓的 K 值管制方式)
- (c) 设定特别排放标准 (对新建设施要求更严)
- (d) 加强了紧急措施
- (e) 设定了汽车尾气排放的容许限度

#### 1.2.4 在公害国会上加强对策(1970 年～)

1968 年制定了《大气污染防治法》以后，随着日本经济的高速增长，煤烟等排放量仍然有所增加，大气污染问题在全国各地继续蔓延。同时，光化学烟雾事件、铅污染事件以及氟化氢造成的大气污染问题本身也出现了多样化，污染程度更加严重。为了应对这种大面积、多样化的大气污染问题，在 1970 年召开的第 64 次国会上(俗称：公害国会)，对《防止大气污染法》进行了如下重要的修改。

- (a) 修改目的 (删掉了经济和谐条款)
- (b) 管制对象地区扩大到全国范围(废止了指定地区制度)
- (c) 扩大了管制对象物质(有害物质、粉尘、汽车尾气排放)
- (d) 授予都道府县知事(省长级领导)设定烟尘、有害物质另立标准的权限
- (e) 引进违反煤烟有关排放标准的直接处罚制度
- (f) 对多次违反排放标准的单位可命令其停产
- (g) 引进燃料使用管制制度
- (h) 对粉尘发生设施的管制
- (i) 强化紧急措施(增加紧急措施命令、要求交通管制等)

随着这个《防止大气污染法》全面修改，开始依法对氮氧化物的排放进行控制。也就是说，把氮氧化物作为固定发生源的“有害物质”之一、“汽车尾气排放”之一，纳入了防止大气污染法的控制对象物质的框架当中了。

#### 1.2.5 环境标准的发展过程

根据《公害对策基本法(现在称环境基本法)》中的规定，环境标准是指“在保护人类健康上需要维持的良好标准”。该基本法还规定，“政府必须综合有效地采取防止公害等政策措施，为确保保

障环境做出努力”。

以 1969 年的《二氧化硫相关环境标准》为起点，至今为止逐步增加、扩大了对象物质，加强了制定大气环境标准的工作。（表 1.2-1 参照）

表 1.2-1 大气环境标准制定工作的推移

1969 年	制定了二氧化硫 (SO <sub>x</sub> ) 相关环境标准
1970 年	制定了一氧化碳 (CO) 相关环境标准
1972 年	制定了浮游颗粒物 (SPM) 相关环境标准
1973 年	制定了二氧化氮及光化学氧化剂相关环境标准 修改了二氧化硫相关环境标准 (二氧化硫相关环境标准)
1978 年	修改了二氧化氮相关环境标准
1997 年	制定了苯、三氯乙烯及四氯乙烯的环境标准
1999 年	制定了二恶英相关环境标准 (二恶英类对策特别措施法)
2001 年	制定了二氯甲烷相关环境标准
2009 年	制定了微小颗粒物相关环境标准

### 1.2.6 引进了工厂车间总量控制制度

当初开始的对二氧化硫排放浓度的管制，后来转变成根据个别排放源的排放量以及烟囱高度进行控制的“K 值控制方式”，而且变得越来越严格。但是在工厂密集的地域，环境浓度的改善还不够，还没能达到环境标准。因此在 1974 年 5 月国家对《防止大气污染法》又进行了修改，引进了“总量控制方式”。这个控制方式要求，在一定的地域内科学地估算工厂排出的大气污染物质容许总量，为了严格地控制总量，使其达到容许总量以下，必须对个别发生源进行管制。随着不断地采取措施，二氧化硫造成的大气污染在全国范围内逐步得到改善。

早在 1974 年修改法律的时候，就针对制定氮氧化物总量控制制度的必要性进行过讨论。由于不仅是工厂、汽车等发生源存在多样性；以及氮氧化物起因于燃烧时空气中的氮，排放特性很复杂；再加上大气中的 NO 变化成 NO<sub>2</sub>，其污染预测手法、控制方法等比二氧化硫要更加复杂。因此当时得出的结论是总量控制为时尚早，还需要进一步进行研究讨论。

为了导入氮氧化物的总量控制制度，1974 年开始着手研究污染预测手法，调查降低氮氧化物的技术开发状况，以及研究氮氧化物的评估以及控制方法。1979 年开始，在高浓度污染的 6 个地域 (东京都特别区等、横浜市等、名古屋市等、大阪市等、神户市等及北九州市等地区)，分别对大气环境浓度水平进行了调查，取得资料为在 1985 年度出台环境标准做准备。根据对这些地区实施调查的结果，3 个地域 (东京特别区等、横浜市等、大阪市等) 在 1981 年开始实行总量控制制度。

1982 年这 3 个地区制定了《总量削减计划》，提出了到颁布环境标准的 1985 年 3 月为止，削减 20~30% 排放负荷量的目标。根据这个计划，一定规模以上的工厂开始执行这个总量控制标准。

其结果是确实削减了这些地域内固定发生源的排放量，与 1975 年相比，1985 年度的排放量各个地域都减少到 6 成以下。可是，尽管象这样减少了固定发生源的氮氧化物排放，但是还是没有大幅度地改善大气环境的浓度，特别是以汽车尾气排放测量局为中心，没有达到环境标准的非常之多。

因此，从 80 年代中期开始，进一步强化了以汽车为中心采取对策措施。

### 1.2.7 汽车 NO<sub>x</sub> 法、汽车 NO<sub>x</sub> · PM 法

在 20 世纪 80 年代，虽然逐步加强了对每个车辆的汽车尾气排放控制(单体控制)，但是随着汽车交通量的增加以及占货车很大比率的柴油车辆的不断增加，以大城市地区为中心因二氧化氮造成的大气污染仍然得不到显著改善，这种情况仍然在继续。在这种情况下，1992 年制定了《汽车 NO<sub>x</sub> 法(关于在特定地区削减汽车排放的氮氧化物总量等的特别措施法)》，这个法律的直接目的是为了保障二氧化氮(NO<sub>2</sub>)的大气环境标准。依据这个法律，对汽车尾气排放采取的措施，主要有以下 3 点组成。

- 1) 在汽车排放氮氧化物导致大气污染明显的特定地域，必须制定《总量控制基本方针》和《总量削减计划》。
- 2) 规定了主要在该特定地区使用的一定的汽车的氮氧化物排放标准(特别排放标准)。
- 3) 必须采取措施控制因事业活动使用汽车所造成的氮氧化物排放。

根据这个法律，1992 年涉及 6 个都府县(埼玉、千叶、东京、神奈川、大阪、兵庫)的区域被指定为特定地区，实施了特别排放标准(车型控制)。然而，大气环境中的二氧化氮浓度仍然没有得到很大的改善，而且因浮游颗粒物导致的大气污染也越来越严重，再加上又发现了柴油汽车所排放的柴油废气里面的微粒具有致癌作用，会对国民的健康造成不良影响，因此 2001 年国家对该法进行了修改。(《汽车 NO<sub>x</sub> · PM 法》)修改后的法律，把浮游颗粒物增加为控制对象物质，进一步又将涉及爱知县、三重县的地区增加为指定地区。

2007 年，国家又对该法进行了修改，增加了对进入指定地区的汽车采取措施等内容。

### 1.2.8 特种汽车的控制

2005 年，为了解决在建设现场被使用的推土机等不走公共道路的特种汽车的尾气排放问题，颁布实施了《关于控制特定特殊汽车排放废气等的法律》。这是由于一方面以大城市地区为中心，二氧化氮、浮游颗粒物的环境标准达标状况不理想，而另一方面，建设机器、产业机械等不走公共道路的特种汽车(即越野特殊汽车:至此为止一直属于尾气排放管制范围外)的大气污染物质排放量不容忽视(排放量占汽车整体排放量的比例，氮氧化物约 25%，浮游颗粒物约 12%)，因此需要加强管制将越野车辆的排放控制纳入到控制体系当中。

## 1.3 以氮氧化物为中心各种标准值的推移

### 1.3.1 环境标准

氮氧化物一旦吸入会到达肺部的深层，对肺等内脏器官带来影响，而且在太阳光的照射下，烃、特别是不饱和烃会发生反应，产生二次性的光化学氧化剂等污染物质，这也是众所周知的事实。同时，光化学氧化剂会刺激眼睛，对呼吸器官产生不良的影响，在 1970 年前后实际上曾发生了多起因急性影响造成的受害事例。因为这个缘故，需要制定环境标准，1970 年以后在举办的审议会上多次对此进行了讨论。

1973年5月，国家发布了有关二氧化氮及光化学氧化剂的环境标准。因二氧化氮的影响是慢性的，并且它与二氧化硫有累加效应，因此二氧化氮的标准值被设定为“1小时值的1天平均应在0.02ppm以下”。而对于光化学氧化剂而言，重点放在防止短期暴露的影响上，光化学氧化剂的标准值设定为“1小时值应在0.06ppm以下”。

当时设定这个标准，科学依据还不十分成熟。虽然进行了大量的动物实验，积累了相当大的数据，但是有关传染病学等对人类健康的影响方面能用的数据仍然不多。同时，氮氧化物的环境测量数据与氧化硫相比准确度上也有很大的问题。但是，由于已经认识到以往的防止大气污染的对策都是在经历了疾病增加健康受损之后采取亡羊补牢般的措施，出于对以上认识的反省，虽然还没有氮氧化物危害健康的具体案例，但是因光化学烟雾事件使得全社会对此高度关注，以及大气中的氮氧化物浓度呈现增加倾向，在这种背景下，从预防健康受损防患于未然观点出发，在当时有限的知识和见解的基础上，大胆果断地预测安全性，对环境标准进行了设定。

此后国内针对这个设定环境标准的科学依据展开了各种各样的讨论。直到1975年开始，随着国内外二氧化氮影响健康的科学知识越来越充实，多年的努力终于被普遍认同。1977年在公害对策审议会上开始审议，第二年1978年根据审议结果，将标准值修改成“1小时值的1天平均值在0.04ppm~0.06ppm范围内或者该范围以下”。

### 1.3.2 针对每个固定发生源设施的浓度管制

再看看规定和加强固定发生源排放标准的推移情况，1973年5月公布了有关二氧化氮的环境标准，为了实现这个目标在同年8月实施了第一次管制。此后，随着控制发生源的实际状态和评估对策技术的进展，多次加强了管制，增加了实施管制的对象设施。（请参照表1.3-1）根据这个《防止大气污染法》，以改善燃烧方法为前提评估对策技术从而设定了全国统一的浓度控制标准值，但这并不是一个要求设置排烟脱硝装置的标准。

表 1.3-1 加强固定发生源的氮氧化物浓度控制

	管制的概要		管制对象设施数量
第一次限制 1973年	设定NOx排放标准	大型锅炉等	约1,500 (所有煤烟发生设施的1.1%)
第二次限制 1975年	强化排放标准值 扩大限制对象设施的规模 扩大限制对象设施的种类	中型锅炉等 大型水泥烧成炉等	约3,400 (所有煤烟发生设施的2.5%)
第三次限制 1977年	强化排放标准值 扩大限制对象设施的规模 扩大限制对象设施的种类	小型锅炉等 烧结炉等	约13,000 (所有煤烟发生设施的9.5%)
第四次限制 1979年	强化排放标准值 扩大限制对象设施的规模 扩大限制对象设施的种类	小型锅炉等 煤气发生炉等	约105,000 (所有煤烟发生设施的72.9%)
第五次限制 1983年	强化排放标准值	个体燃烧锅炉等	约105,000 (所有煤烟发生设施的72.9%)

### 1.3.3 控制汽车尾气排放

日本的大气污染物质中对汽车的限制措施始于 1966 年。当时的运输省进行了行政指导，对使用汽油的普通汽车及小型汽车实施了一氧化碳的浓度控制。当时，在大城市的十字路口周边由于交通堵塞带来一氧化碳的大气污染受到了广泛关注。1968 年随着《防止大气污染法》的制定，明确了汽车尾气排放是限制对象物质，并建立了进行控制的法律体系。此后，由于光化学烟雾问题等的影响，增加了对氮氧化物、烃的控制。

从 1978 年开始，实施了日本版 Muskie 法对汽油汽车进行了管制。同时作为对策技术，三元催化系统得到了普及推广。因为这个缘故，每台汽油汽车的氮氧化物排放量变得特别少，相对地人们更加关注对柴油汽车的氮氧化物、尾气微粒采取对策。因为三元催化系统对限制柴油机的废气排放不起效果，柴油汽车的排放限制主要以改善发动机燃烧的技术为中心，需要一点一点地努力反复深入来进行控制。概略如图 1.3-1，图 1.3-2 所示。（2010 年版《环境·循环型社会·生物多样性白皮书》）

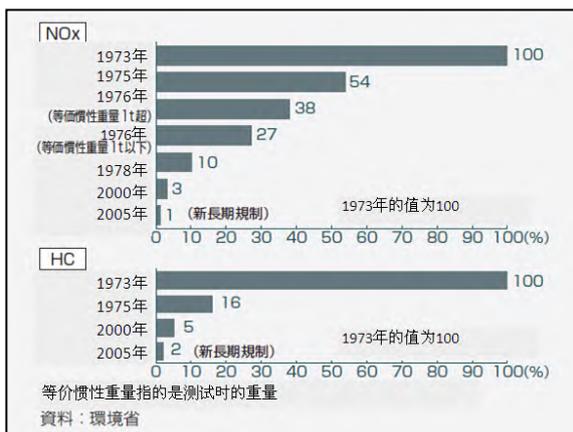


图 1.3-1 对汽油汽车加强管制的推移

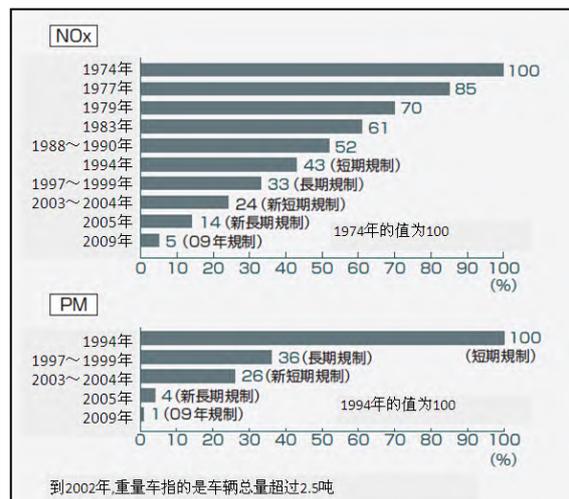


图 1.3-2 对柴油重量车加强管制的推移

## 1.4 关于采取对策引进设备的补贴制度

1967 年制定的《公害对策基本法》第 24 条规定，“对于企业投资建设防止公害的设施，国家或者地方公共团体必须努力采取必要的金融、税收以及其他措施给予支持”。而且还规定“在构建前述的措施时，要特别考虑到中小企业”。根据这样的基本思路，为了促进污染发生源的企业采取防止公害措施，日本实施了补贴、公共金融、税制优惠措施、工厂搬迁及指导措施、技术指导提供信息、企业内部组织建设以及人才培养等各种措施。在这之后，有政府背景的机关进行了统合重组，机关团体的名称、事业内容频繁地发生了变动，但是在这里，按照当时的名称，我们介绍一下日本的产业公害对策非常活跃的 20 世纪 60 年代以后开展的主要工作。

### 1.4.1 防止公害事业团的补贴

防止公害事业团是为落实政府对公害问题的补贴政策而在 1965 年成立的专业机构。1992 年法律修改后，防止公害事业团更名为“环境事业团”，2004 年又改名为“环境保护机构”，事业内容也进行了重新调整评估。同时，成立当初是属于通商产业省的下属单位，环境厅成立之后，转为由环境厅管辖。防止公害事业团实施的主要补贴项目如下。

#### 建设转让项目

对于建设防止公害设施技术、资金方面比较困难的企业及公共团体，事业团直接建设设施，完工后转让的项目。运营方式是：建设费用由政府提供低息贷款，转让后由委托方的企业及公共团体来偿还贷款给事业团。偿还期设施是 20 年以内，机械设备是 15 年以内，是低息贷款。具体的事业项目如下。

- 共同防止公害设施

在同行业的工厂比较集中的地区，相比每个工厂和企业单独建设处理设施，共同建设一个设施的话有可能降低成本。出于这样的考虑，才会实施这种共同防止公害设施的建设转让项目。与大气有关的，比如煤烟处理设施、粉尘防止设施等，也成为建设转让项目的对象。

- 集体建设建筑物

随着城市化的发展和产业结构的变化，难以确保空间来建设防止公害的设施，会造成近邻地区公害已经是不可避免的。因为这些理由，因此为多家企业集体搬迁，准备搬迁土地、平整土地、建设厂房以及建设防止公害设施、然后进行转让的项目。这个项目中也有可能包括在搬迁后的地点建设共同防止公害设施。

- 缓冲绿地

为了防止从工业地带排放的煤烟和粉尘等造成公害问题，非常有效的做法是在工业区和居民区之间种植缓冲绿地，将两个区隔开。大规模的建设绿地需要大量的费用，事业团代替地方公共团体来建设绿化地带，然后再转让给地方公共团体。

- 大气污染对策绿地

树木能吸收污染物质，具有净化大气的功能。利用树木的这个优点，为了缓和大气污染开展绿地建设项目。这个项目不仅包括在工厂周边建设绿地，还包含在城市区域内建设大规模的绿地项目。

图 1.4-1 显示建设转让项目成果的推移。

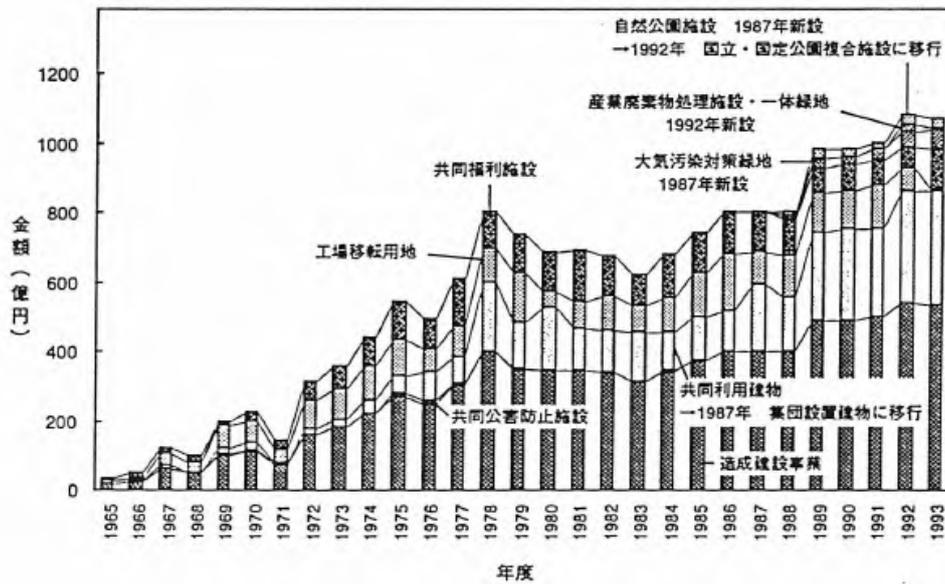


图 1.4-1 建设转让项目成果的推移

(出典：《环境事业团的概要和事例》，环境事业团，1994)

### 融资项目

对企业及公共团体发放低息贷款，来促进大家开展防止公害的活动。偿还事业团贷款，除了一部分项目外，一般设施在 20 年以内，机械设备在 15 年以内。可以融资的设施和项目如下。

- 防止产业公害设施

单独或者复数的工厂建设共同利用的防止公害设施，对其所需费用发放贷款。防止公害设施里面包括煤烟处理设施和粉尘防止设施等防止大气污染的设施。

- 控制特定氟利昂排放设施

为了防止对臭氧层的破坏，对于企业建设控制特定氟利昂及卤排放的设施或者再生利用设施发放贷款。

图 1.4-2所示实际融资金额的推移。

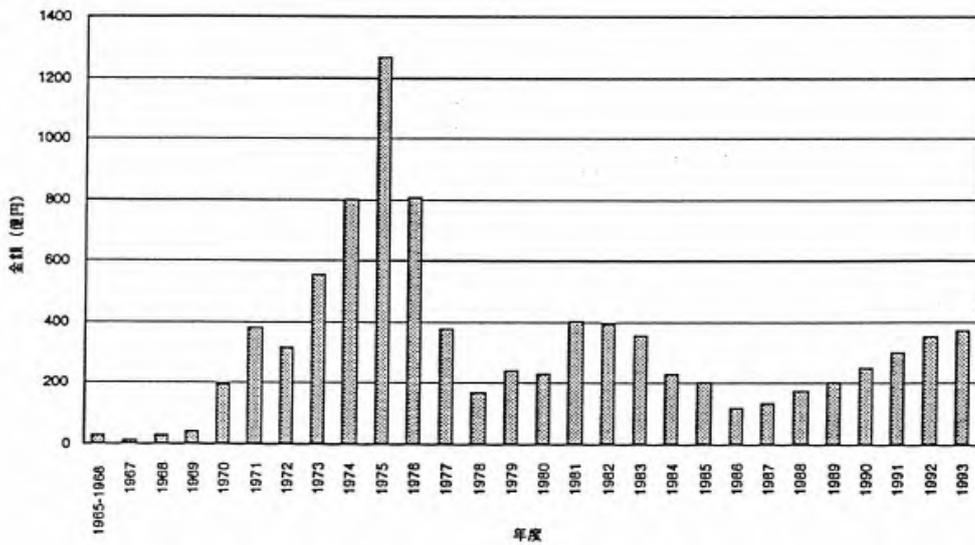


图 1.4-2 融资金额的推移 (出典:《环境事业团的概要和事例》, 环境事业团, 1994)

### 1.4.2 对中小企业的融资

#### 中小企业金融公库

是对中小企业者发放贷款的由政府全额出资的金融机关。为了促进中小企业的增长和发展, 向中小企业发放一般金融机关不愿意发放的设备资金和长期周转资金。1965 年开始, 为建设防止产业公害的设施以及实施防止公害的工厂搬迁等所需资金, 发放特别利息的贷款。防止大气污染方面, 如集尘除尘装置以及改善燃烧设施、测量分析装置等也是融资的对象。

#### 国民金融公库

国民金融公库是政府全额出资的金融机构, 目的在于向很难得到银行及其他一般金融机关的资金融资的国民大众提供必要的项目资金。从 1970 年开始, 为建设防止产业公害设施发放特别贷款。贷款发放的对象企业及设施, 与中小企业金融公库的情况大体相同。

#### 中小企业事业团

依据《中小企业事业团法》作为综合性地实施中小企业对策的机构, 由原来的中小企业振兴事业团和原来的中小企业共济事业团合并而成立了中小企业事业团。针对防止产业公害的相关项目, 实施资金补贴。

- 共同防止公害项目
- 防止公害设施共同利用项目
- 工厂等集群化项目(建设工业园等)
- 工厂共同化项目(共用工厂的建设)

- 共同设施项目

### 中小企业设备近代化资金

依据《中小企业近代化资金等助成法》规定，以为中小企业设备近代化做出贡献为目的，在各都道府县的窗口为个别的中小企业发放贷款。对象包括：通商产业大臣指定的行业种类的企业、及通产局长批准都道府县知事(省长)指定的地方产业振兴行业的企业为对象，对防止公害设施发放贷款。

#### 1.4.3 日本开发银行的融资

日本开发银行是为了提供长期的设备资金，促进经济的重建以及产业开发，为一般金融机关开展的金融业务进行互补、或者奖励而成立的银行。自 1960 年开始发放防止产业公害贷款，针对再生资源设施和节能设施等范围广泛的环境对策，实施贷款和贴息、债务担保等业务。

#### 1.4.4 税收方面的措施

作为针对防止公害对策的税收方面的优惠措施，国家税收以及地方税收各采取了一些措施。

(国家税收)

- 防止公害相关特定设备等的特别折旧
- 使用年限的特例
- 特定资产的以旧换新时的征税特例

(地方税收)

- 固定资产税的非课税措施
- 固定资产税的征税标准的特例
- 特别土地保有税的非课税
- 企业税的特例

### 1.5 建设监控体制和改善大气环境质量

#### 1.5.1 地方政府的组织建设

大气污染等的公害具有很强的地区性，会给当地地区带来不好的影响。从 20 世纪 50 年代开始，有重工业地区的地方政府在国家采取措施之前，率先成立了执行公害对策的机构。20 世纪 60 年代中期开始，随着《公害对策基本法》的制定和国家成立了环境厅，国家层面上采取的一系列措施，更进一步加速了全国各个都道府县、市镇村成立环境相关部门。

### 1.5.2 民间层面的组织建设

按照《公害对策基本法》规定加强了对公害的管制。但另一方面，为了加强工厂的防止公害体制，规定企业有义务成立防止公害的组织，加强防止公害的工作，在 1971 年又颁布实施了《关于特定工厂建设防止公害组织法》。这个法律，目的在于“组建防止公害负责人制度，致力于在特定工厂建设防止公害的组织，来为防止公害做出贡献”。属于制造业、供电行业、煤气供给行业以及供热行业的工厂，特定工厂指设置有一定的煤烟发生设施、污水等排放设施、噪音发生设施、粉尘发生设施或者振荡发生设施的工厂，规定特定工厂有以下的设置义务。

- 防止公害负责人

防止公害负责人是指为了防止公害执行指导和监督业务的人。但是，防止公害负责人应是管理统括该工厂业务的人，也就是说应该由厂长担任，资格方面没有其他特别的要求。

- 防止公害管理者

在执行防止公害时，从事技术性业务管理的人。防止公害管理者只能由拥有所定国家资质的人担任。

- 防止公害主任管理者

与防止公害管理者相同，从事技术性管理业务的人。不过，防止公害主任管理者在与大气和水质有关的工厂中，需要有两方面的管理技术。防止公害主任管理者也只能由拥有所定国家资质的人担任。

### 1.5.3 大气环境质量的改善状况

图 1.5-1、图 1.5-2 表示的是二氧化硫和二氧化氮的大气浓度(各测量局年平均值的全国平均值)、从 1970 年开始的推移。

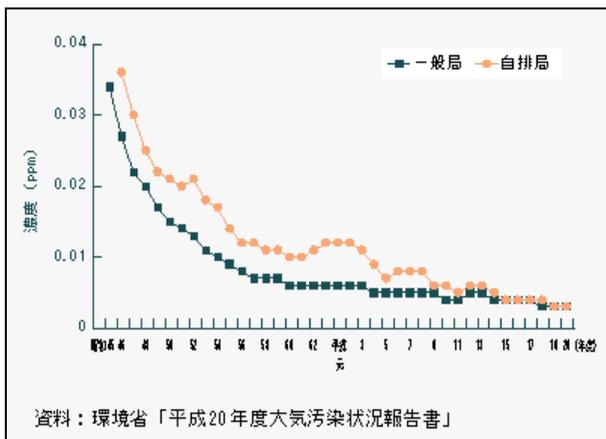


图 1.5-1 二氧化硫环境浓度的推移

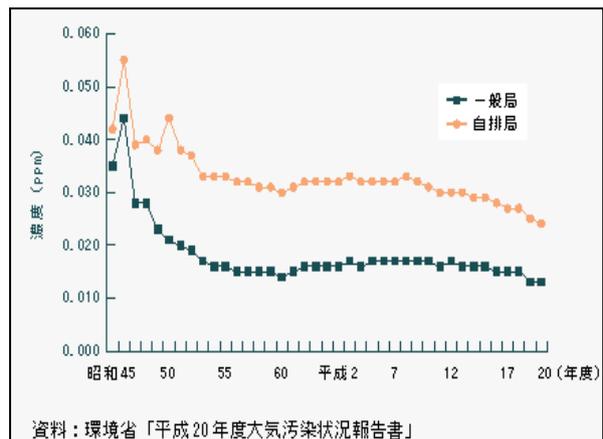


图 1.5-2 二氧化氮环境浓度的推移

就二氧化硫而言，因为导入了 1968 年《防止大气污染法》的 K 值限制以及之后的加强管制、1970 年修改此法又增加了使用燃料限制、1974 年修改后增加了总量控制等，取得了一定的效果。

一般环境大气测量局、汽车尾气排放测量局的测量数据表明，1980 年左右二氧化硫的排放确实有了明显的减少，此后虽然比较缓慢但是继续呈现减少的趋势。

二氧化硫的大气环境标准 1 天平均值在 0.04ppm 以下，但是按照这个水平算年平均的话，大家认为大概相当于 0.02ppm，根据我们了解，目前应该是低于这个水准在推移。

其次，就二氧化氮而言，根据一般环境大气测量局的数据，我们发现 1980 年时呈现减少趋势，此后，基本上持平没有很大的变化。到 1980 年为止，二氧化氮的浓度出现减少趋势，这是由于从 1973 年开始对固定发生源采取了全国统一的浓度控制，并多次加强了管制所取得的结果。二氧化氮的大气环境标准 1 天的平均值应该在 0.04~0.06ppm 之间或者以下，但是这个数据如果换算成年平均值的话，大概相当于 0.02~0.03ppm 左右。一般环境大气测量局的数据表明，与二氧化硫相同，二氧化氮的水平也在以比环境标准更低的水准推移。另一方面，汽车尾气排放测量局的数据表明，从 1970 年到 1990 年尾气排放一直出现减少的倾向，之后大体上在很长一段时期也是呈现出持平的状况。而且，这个浓度水平超过着环境标准的上限(年平均值按照 0.03ppm 比较)。这是由于 1978 年对汽油轿车采取了管制措施(日本版 Muskie 法)，之后多次对柴油汽车加强了控制所取得的成效，被汽车行车量的增加等抵消了。20 世纪 90 年代后期开始，《汽车 NO<sub>x</sub> 法(1992 年)》的车型限制开始发挥效果，2005 年又制定了《越野特殊汽车限制法》。到这个时期为止，总算日本的汽车保有台数也达到了饱和状态，NO<sub>2</sub> 大气环境浓度呈现了较小的减少趋势。

## 1.6 为中国今后采取对策提供建议

因氧化硫发生的大气污染，主要是来自于固定发生源，而且燃料、原料中的硫磺成份在燃烧设施、反应设施等被氧化，成为氧化硫排放到大气中去。因此，治理氧化硫的对策，从控制燃料中的硫磺成份等入手相对来说比较容易。同时，不用测量直接排放量和排放浓度，从燃料、原料中所含的硫磺成份及其使用量上也可以掌握排放量。而后者的方法，对于需要掌握较长时间(譬如月、年为单位)的总排放量极为有效。而与二氧化硫相比，氮氧化物对策则不那么简单。其差异主要有以下几个方面：

- 1) 固定发生源的排放，除了燃料、原料中的氮成份被氧化之后排放出来的氮氧化物以外，空气中的氮气在燃烧过程中由于高温被氧化也会产生氮氧化物。也就是被称为“thermal NO<sub>x</sub>”(热力型 NO<sub>x</sub>)的部分，而这部分因燃烧设施的种类和形态不同而不同，很难对此进行排放量的管理。
- 2) 测量排放废气量和估算浓度是掌握排放量的基本方法。如果需要测量一定期间(譬如月、年)的总排放量需要进行连续性的测量，而中小规模的设施基本上都没有配置连续测量仪，实际上很难测算出来。因此需要有一个假设，在这个假设的基础上进行推算。
- 3) 除了固定发生源以外，汽车尾气排放，特别是柴油汽车的排放占有很大的比例。因此，在考虑氮氧化物对策时，需要考虑固定发生源对策和移动发生源对策的平衡问题。
- 4) 与氧化硫作为一次污染物质以二氧化硫的形式产生并被排放不同，氮氧化物是在燃烧过程中主要是以一氧化氮(NO)的形式产生并排放到大气中。在大气环境中被氧化成为二氧化氮，给人类的健康造成不好的影响。除此之外，在大气环境中氮氧化物还与烃进行光化学反应，生成光化学氧化剂，而这也会给人类和植物等造成影响。进一步来说，如果在大气环境中进行反应会产生硝酸，被雨水吸收后发生酸雨。这些说明在大气中的反应很复杂，因此也会要求更加复杂的科学预测·模拟手法。

因为具有以上的特征，采取氮氧化物的大气污染对策比氧化硫要更加困难。因此，需要我们充分了解到这些因素，制定灵活应对的削减方策。

其次，我们认为应该根据中国的社会、经济、文化等实际情况来创造出更好的对策方法。日本和美国实施的氮氧化物减排政策，可以在中国实施政策时起到一定的参考作用，但是并不意味着能照搬照套。譬如日本实施的政策是在当时的社会背景下形成的政策，但是在经济效益方面、在内容是否合理等方面相对来说考虑得较少。而现在，从整个国家来看、为了最经济地实现减排目标，认为“CAP&TRADE”（总量控制和交易）的方式更加有效，但是日本在当时构建制度过程中并没有这样的创意。尽管如此，日本的工厂总量控制制度，基本上具备了“CAP&TRADE”制度化所需要的各种要素。

#### 参考资料：

1. 《关于发展中国家的大气污染问题的固定发生源对策手册 一汇总编-》，社团法人海外环境协力中心，1997年3月
2. 《日本大气污染的历史》，大气环境学会史料处理研究委员会，2000年3月
3. 《日本的产业公害对策经验-从发展中国家和价格、市场、清洁生产的观点出发-》，独立行政法人国际协力机构(JICA)，2004年3月
4. 《2010年版环境·循环型社会·生物多样性白皮书》，环境省，2010年6月

## 2. 中国引进氮氧化物排放对策技术的要点

### 2.1 近几年来火力发电的 NO<sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术状况

关于日本电力行业的 NO<sub>x</sub> 减排对策，从 20 世纪 70 年代开始不论新建或现有的发电锅炉，都分阶段地加强了管制。当时研究了各种方法，也采取了种种对策，到 20 世纪 80 年代基本完成了减排设施的建设，而到 2002 年，电力行业的 NO<sub>x</sub> 排放量只占全部工业排放量的 26.5%。进入本世纪后，该课题已不再列入电气事业连合会的年度环境行动计划的环保课题中。日本目前的发电量中约 50% 由火力发电产生，最近来看大部分是包含高效联合发电在内的天然气发电。按发电量的火力燃料结构比率来看，如表 2.1-1 所示，天然气的比例超过了石油和煤碳火力。以核电为主的日本电力市场结构虽然不变，天然气、煤碳、石油作为燃料的火力电源，不仅采取最佳混合对策考虑到了 NO<sub>x</sub> 对环境的影响，而且在应对高峰电力和需求变动，降低运行成本等方面起到了重要的作用。同时，热效率也有显著提高，10 家电力公司平均热效率达到 41%，最先进的 1500℃ 联合发电热效率达到约 59%。

表 2.1-1 按火力燃料分类的结构比率

	1990 年	1997 年	2007 年
煤炭	9.6	14.5	21.2
石油	29.5	16.7	11.0
天然气	21.9	23.3	22.5

现在，日本的火力发电站的排放原单位中的 NO<sub>x</sub> 排放量，与欧美主要国家相比数值极低。表 2.1-2 显示了各国的单位火力发电的 NO<sub>x</sub> 排放量。表 2.1-3 显示了各主要电力公司的单位电力的 NO<sub>x</sub> 排放量。关西电力(株)把火力发电燃料中的约 74% 转为用天然气，以 2009 年度的排放量为例，与同样发电量的 1974 年度相比削减了约 14%。同样中部电力(株)的排放量从 1974 年 0.97g/kWh 减到 2009 年度 0.08 g/kWh，削减了 92%。日本电力行业的火力锅炉因为容量都很大，因而对所在地区环境的影响也非常大。因此在国家规定的公害限值之外，电力公司会与当地签署更为严厉的公害协定。

表 2.1-2 各国的单位火力发电 NO<sub>x</sub> 排放量(2008 年度电气事业连合会调查)

国名	美国	英国	德国	法国	意大利	日本
NO <sub>x</sub> 原单位 (g/kWh)	1.2	1.4	0.8	3.2	0.6	0.2

表 2.1-3 日本各电力公司的 NO<sub>x</sub> 排放原单位(2009 年度各公司数据)

电力公司	东京电力	关西电力	中部电力
NO <sub>x</sub> 原单位(g/kWh)	0.14	0.1	0.08

日本的这些 NO<sub>x</sub> 减排效果，是采取改善燃烧方法、转换成低氮燃料、设置排烟脱硝装置等综合性对策的成果。表 2.1-4 显示了日本的火力发电设施中按不同燃料采取的具有代表性的氮氧化物减排对策。电力行业中的火力锅炉由于规模、开工、运用方面等的限制，仅用燃料转换和改变燃烧方法来降低排放量所取得的效果有限，为达到更为严格的排放标准，附设了排烟脱硝装置，所有废气中 90% 用干式选择性接触还原法 (SCR 法) 来作脱硝处理。

表 2.1-4 各种燃料具有代表性的氮氧化物对策

燃料	油	LNG	煤碳
燃烧	低 NO <sub>x</sub> 燃烧器 (浓淡燃烧·火焰分割兼用) 二段燃烧 炉内脱硝 废气混合	低 NO <sub>x</sub> 燃烧器 (浓淡烧·火焰分割兼用) 二段燃烧 炉内脱硝 废气混合 增加火炉冷却面积 「联合」 预混合稀薄燃烧+HRSG 内脱硝	低 NO <sub>x</sub> ·低烟尘燃烧器 (浓淡燃烧·火焰分割兼用) 二段燃烧 废气混合
排烟脱硝	干式：氨接触还原法、无催化还原法、活性炭法、电子束照射法 湿式：氧化还原法		

进入 21 世纪后，为了防止气候变暖，用天然气替换 CO<sub>2</sub> 排放量较多的煤碳，并且推进了引进生物质混烧等新能源的开发。当然防止气候变暖、节省能源资源、采取 NO<sub>x</sub> 等环境对策，这三者很难同时都实现，这些政策是今后的电力等一次能源所存在的课题。图 2.1-1 显示的是日本各火力电源 CO<sub>2</sub> 排放原单位。

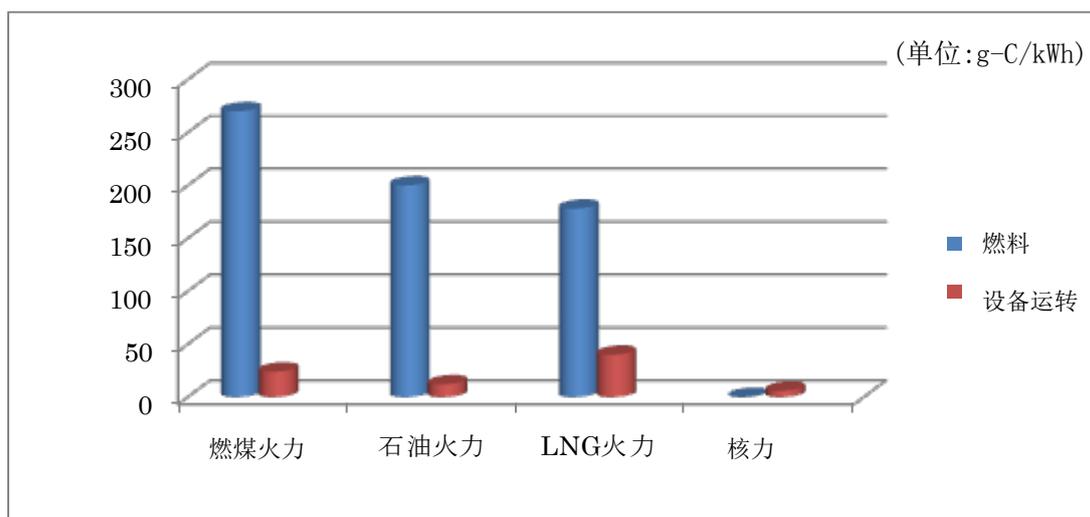


图 2.1-1 日本各火力电源 CO<sub>2</sub> 排放原单位 (出处：《新一代能源设想》，电中研)

## 2.2 引进火力发电对策技术时应注意事项、考虑要点

### 2.2.1 对策技术适应注意事项

在电力行业中锅炉按燃料分类有油、燃气、煤碳这几种，按燃烧方式分类的话燃烧器燃烧占一半以上。（在日本国内也有个别循环流动层和加压流动层的事例，但本报告主要以燃烧器燃烧为对象）

脱硝技术从氮氧化物的生成路径上分为燃烧型氮氧化物  $\text{NO}_x$  (Fuel  $\text{NO}_x$ ) 和热力型氮氧化物 (Thermal- $\text{NO}_x$ )，2 种物质各自受到使用燃料、燃烧机构、负荷状况等的影响。新建锅炉在设计时就考虑采取氮氧化物对策，做到这点并不难。而对现有的锅炉进行氮氧化物减排处理，就会受到很多条件的制约，引进技术时需要针对以下基本项目充分讨论。

- 1) 改造所需停用时间上的限制
- 2) 改造空间的制约——是否可以设置燃料操作设备、燃烧机的设置空间、传热面的改造、转换方法，导管施工空间等
- 3) 燃烧器、辅助设备是否可以切换或改善
- 4) 需要研究燃气量的变化和锅炉性能 (包括燃气构成 · 燃气温度 · 火焰形状等)
- 5) 燃气处理系统中排烟脱硝的最佳设置位置及通风气压降低对策
- 6) 需要研究煤碳和废弃物等固体燃烧时产生的尘埃和有害燃气成分 (卤化合物、硫氧化物、 $\text{HCl}$ ) 等 E / C 情况

具体的减排对策有转换燃料、改善燃烧效率、增设排烟脱硝设备等，各个方法在引进时需要注意以下事项。

#### ① 转换燃料

转换成低氮燃料时的注意点

- 需考虑发热量的变化和锅炉特性

在同类燃料中作转换也会因为发热量或性状 (例如: C/H、挥发物/固定碳、

灰分含有量、灰的熔点等)、形状等 (尺寸、破碎性、磨损性) 变化，从而影响到锅炉功能的一些基本要素，如：燃烧室热负荷 ( $\text{kJ}/\text{m}^3\text{h}$ )、炉膛热负荷 ( $\text{kJ}/\text{m}^2\text{h}$ )、燃烧温度、空气量/燃气量、可控性等。无论新建锅炉还是现有的锅炉，必须根据其计划条件来决定燃料是否适当。

- 对集尘性能的影响

由于燃烧性的变化会导致集灰量的增减、燃气气温的变化，因而会影响到集尘机的性能。

- 改善燃烧室的结构

根据热负荷的增减研究传热面的对策、火焰形状对策、增设燃烧机等一系列改造情况。

## ②燃烧改善

- 如采用燃烧器燃烧，基本是改善低氧燃烧、高温还原炎、强回旋气流等燃烧方式来达到氮氧化物的减排目的。改善过程中必须对风箱和管道作改善；需研究如何设置灌入燃烧室内的二次三次空气管嘴、需查看燃烧室容量和火焰形状是否适当；需研究废气再循环时是否产生腐蚀。
- 如采用流动层燃烧，需改善空气比、炉内负荷、流动层温度、流动层高度等的燃烧可控条件，同时还需改善自由板高度、燃料供给法、层内传热管排列等。采用流动层的话，燃烧温度相对较低，一般做法是要控制燃料中的氮元素。但是，由于流动层内燃烧反应不充分，自由板上的未燃烧气体(CO, H<sub>2</sub>)和飞散的灰尘会继续燃烧。在自由板部分NO还原分解成CO、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>等还原性气体和未燃烧粒子。但是为了控制生成NO<sub>x</sub>，为了进行二段燃烧、废气再循环、注入氨气等，需要考虑如何改造炉结构。

## ③排烟脱硝设备

- 把握脱硝率:NO<sub>x</sub>的入口浓度/出口浓度，性能的可靠性(寿命、脱硝比率)
- 负载变化:追从性、部分负载特性、燃气温度
- 二次公害:漏泄氨气等
- 燃气流动压力降低:经年变化等
- 维护管理费:要事先估算设备费、运行费(药剂、催化剂、维护费、动力费)等。
- 脱硝触媒:需要考虑最佳温度范围、脱硝性能、耐碱性、活性寿命、空间速度(SV)付尘、尘埃组成、耐热性、耐磨损性等

表 2.2-1 选定脱硝触媒应考虑的要

燃料		考虑要点
燃气		它的活性高吗、耐热性怎样?
重油		高活性、耐热性、耐硫氧化物性、耐烟尘毒性
煤碳	低尘脱硝	低硫氧化物转换率、煤尘的附着性等
煤碳	高尘脱硝	在上述内容里增加耐磨损性

(出处:《煤烟减排对策手册》,技术员用,JSIM)

- 建设位置:需考虑到燃气温度、尘埃浓度后决定建设位置。现有锅炉很多位置不恰当,设计时要注意避免燃气偏流和尘埃堆积。

### 2.2.2 进入设施内部检查适应考虑的事项

#### (1) 基本事项

电力用火力发电站中,为减排氮氧化物需要进入设施检查时,检测方与发电站方必须考虑的问

题，如表 2.2-2所示。

表 2.2-2 进入发电站设施检查时必须考虑的基本事项

项目	检验方(确认事项)	发电站方(具备条件)
锅炉设计元素等基本的信息	各设计元素(输出功率、废气量) 氮氧化物排放浓度标准值 运行记录 燃料使用量 燃料性状 热效率	设计说明书·图纸(锅炉·脱硝) 运行记录 维护记录 采购药剂记录(使用量) 燃料采购量(储藏量、使用量) 组成分析表(发热量、氮、灰分等)
运行状况	运行时间(含脱硝装置) 负荷状况	运行时间(含脱硝装置) 负荷状况
NOx	NOx、排放浓度记录 最大值、平均值、总量	NOx 测量记录 最大值、平均值、总量
监测	测量方法(测量者、日期和时间、机器)	测量仪的调整记录(跨度、校正) 机器规格(性能)

## (2) 进入设施检查适应注意的具体事项

### 锅炉及氮氧化物减排的信息

检查方和被检查方应该共享有关待检查锅炉的确切可靠的信息

#### 1) 有关锅炉的信息

- 额定输出、计划使用燃料(种类、混烧比、消费量、性质)、热效率
- 氮氧化物排放管制值(最高值、平均值、总量)
- 有关实际操作的信息(负载率、对负载变化、氮氧化物浓度、燃料、运行时间)
- 应该常备详细记载了锅炉及脱硝设备的结构、性能等内容的说明书、设计书、结构图纸、操作说明书等资料。

#### 2) 需检查确认运行数据等有关事项、确认劣化现象等

运行时间(年、月、日)，开停频率、燃料消费量、热效率

消费燃料的分析值(发热量、水分、灰分、氮成份)、种类(煤炭种类)颗粒直径分布等

脱硝需要的药剂消费记录

脱硝装置的开工时间(停止时间)

烟尘浓度测量记录

是否生成白烟或因氨气漏泄而产生恶臭现象

催化剂的劣化现象和网孔堵塞、粉尘堆积现象

酸性硫酸铵等对催化部位机器的腐蚀

### 3) 有关氮氧化物排放的事项

NO<sub>x</sub> 浓度记录、O<sub>2</sub> 浓度(空气比), SO<sub>x</sub> 排放浓度记录

脱硝装置的维修检查记录

### 4) 有关监测的事项

燃料:燃料的成份分析人、分析方法、分析频度、试料采样方法

锅炉输出功率等:计量仪器的型号(模拟、电子)、间歇/连续、可靠性

氮氧化物测量:计量仪器的型号、氧气测量方法、燃气量测量方法、燃气温度测量方法

测量间隔、测量人员

测量值的可靠性:仪器校对方向和时间、校对人

### 5) 检验时的注意点

检测的目的是从锅炉各设计元素和运行记录中把握实际氮氧化物的排放情况,以及探讨减排的对策。因此在检测时,有2件重要事项,一是对非现场的火力发电的管理及其氮氧化物减排技术信息管理状况的检查。同时对现场实际运行状况的检查。在现场,必须随时准备好能够接受在常规负荷下运转状况的检查。另外,为了能够检测到连续的动态特性,必须使用同一时间的记录。

### 2.3 近几年来工业用锅炉的 NO<sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术状况

日本在工业用锅炉方面所采取的氮氧化物减排对策，由于 1970~1980 年分阶段地加强管制取得了一定的效果、以及日本的燃料资源依赖从外国进口，发电燃料从煤碳燃料转换到油燃料，进一步转换为气体燃料，这种燃料的转换使 NO<sub>x</sub> 排放量大幅地得以削减。如果单从 NO<sub>x</sub> 减排技术来看，东京都等特定地区颁布的严格规定和惩罚条例等总量控制措施，促进了锅炉制造厂家为了占有市场份额开发出能够达到规定标准的脱硝技术，这么说丝毫不过分。2008 年修改的《节能法》公布了制造业使用工业锅炉要改善其热效率、催化燃烧器、高燃烧负荷燃烧器、空气比等的技术指标，期待着能产生更好的氮氧化物减排效果。

中国在考虑降低氮氧化物排放对策时，日本政府方面的实施成绩、生产厂家投资开发工业技术、以及企业家的守法行动，这些都具有很好的参考价值。日本的工业锅炉与电力行业不同，规模不大而运用及燃烧方式却多种多样。因此转换低氮燃料和改善燃烧方法采取这两种对策就占了大半。近几年，产业发展从能源多消费型转向节能型，工业用锅炉也不断普及，按《劳动安全卫生法》登记的锅炉建设数量，在 1978 年度达到峰值后持续减少，21 世纪后加速减少，2000~2009 年减少了 32%。传热面积小于 40 m<sup>2</sup> 的锅炉占 70%。在锅炉形式上，水管式占 11%，炉筒烟管·小型贯流·铸铁组合型占 59%。脱硝方法上，从排气脱硝转变为转换燃料和改变燃烧方式来减排。在中国，炉膛直接燃烧煤炭的情况较多，而且现有锅炉大多为难以改造的水管锅炉。因此，中国虽不能马上适用日本的经验，然而，将来在燃料供给情况、普及环境政策、追求投资效果等多方面综合研讨时，可以借鉴日本经验。

表 2.3-1 按燃料分类 产业锅炉的建设数量 2009 年度

燃料	建设数量	结构比率 (%)
油	29,938	73.7
煤碳	173	0.4
煤气	6,460	15.9
其他	4,040	9.9

出处：日本锅炉协会 不包括小型锅炉

表 2.3-2 产业锅炉的规模 2009 年度

传热面积 (m <sup>2</sup> )	<39	40~99	100~199	200~499	500<
建设数量	28,374	7,118	2,703	1,658	761
%	70	18	7	3	2

出处：日本锅炉协会

## 2.4 工业锅炉对策技术适应注意事项、考虑要点

### 2.4.1 前言

在工业锅炉中引进脱硝技术，为了达到改善和普及的效果，要多留意该国的锅炉市场特征。日本国内的工业用以及非民用锅炉市场，如上所述因为进化为小型锅炉批量生产，加之燃气燃料正在努力向低氮氧化物转换，大部分采用改善燃烧的措施来脱硝，能达到规定指标。仅有一部分城市垃圾和工业废弃物等固体废弃物的焚烧炉中加入了排烟脱硝设备。中国在引进氮氧化物减排技术时，需根据石油、燃气、煤炭、废弃物等各种燃料的不同而注意以下几点。

#### • 改善燃料以及燃烧(石油燃料)

##### 1) 研究低氮燃料转换的可能性

一般情况下，石油中的含氮量，每降低 0.01% 就可以减少 4~5ppm (O<sub>2</sub>=4% vol 换算) 的排放量。轻质油的减排效果更佳(重油>灯油)

##### 2) 火焰形状的变化和火焰最高温度降低会影响锅炉特性。

##### 3) 研究水蒸气灌入和添加乳胶的可能性

有专家认为加入乳胶的做法对含有大量氮化合物的重质油效果较差，因此采取这一措施的话事先要实验一下。

##### 4) 低空气比燃烧

低空气比恰当的话是不会由不完全燃烧产生一氧化碳、煤尘的。有必要设定低负荷的管理标准。

##### 4) 空气预热温度降低对锅炉输出的影响

##### 5) 引进低氮氧化物燃烧器的情况

研究喷雾特性

低空气比燃烧: 研究煤尘增加问题

降低燃烧室热负荷: 输出功率降低

废气再循环和锅炉输出，强制通风机容量的变更等

下降比

#### • 改善燃烧(燃气燃料)

##### 1) 燃气种类: 天然气、煤气、废气等的成分组成

##### 2) 火焰形状: 薄膜火焰、炉内燃气再循环法、二段燃烧法、稀薄燃烧法、分散火焰法等

##### 3) 下降比

##### 4) 结构面的限制: 管群燃烧、陶瓷燃烧器等

##### 5) 安全对策: 煤气相关的规则，技术标准

将煤炭燃料转换为油、气体燃料时，可根据锅炉日志等进行节能诊断；通过导入高效的锅炉系统实现节能化、污染物质的减排。该手法的具体内容，记载于本指南的 4.3 “中国工业用蒸汽锅炉效率提升和 NO<sub>x</sub> 削减事例” 章节中。

## • 改善燃料、燃烧(煤碳)

煤碳等固体燃料根据燃烧方式的不同改善的方法也有很大区别。燃烧方式基本分链条炉排燃烧(Stoker)、流动床燃烧、燃烧器燃烧(细粉末炭燃烧)。在引进氮氧化物减排技术时要探讨以下几点。

1) 煤中氮含量、燃料比率,

2) 链条炉排燃烧(Stoker):

链条炉排燃烧方式按给煤方式不同,分为撒播型和上挤型。按移动方向不同分为正转给煤和逆转给煤。每个方法都有相适合的煤炭特质和颗粒大小,对氮氧化物的生成也有很大影响。负载率、空气比、空气分配、火层厚度、局部燃烧、火焰、浮游燃烧率、空气温度等与煤炭特质相互作用,影响热力型氮氧化物的生成。这些锅炉厂商设计燃烧结构时采用的技术特性,根据每个锅炉型式各不相同,因而引进技术时需要接受设计厂商的辅导,或充分确认相关技术信息。中国大量使用煤粉,煤的尺寸关系到通风现象的发生、火层厚度、通气性,所以也是生成氮氧化物的重要因素。

一般从低空气比燃烧着手改善。

3) 流动床(层)燃烧:

有气泡型流动(层)和循环流动层,流动层内温度低于热力型氮氧化物生成温度,可以有效降低氮氧化物排放,相比其他燃烧方法产生的氮氧化物少。

为了降低流动层内温度,可以装备层内管。如发生层内温度低而氮氧化物浓度高的情况,应该认为这是由煤生成的氮氧化物。

4) 燃烧器燃烧(煤粉燃烧、燃气燃烧、油燃烧):

技术上根据电力火力标准,现有锅炉规模较小受到一定的限制。使用煤粉燃烧时要注意跟煤炭粉碎机的关系、以及二段燃烧、浓淡燃烧、分割燃烧各自的空气比,熟化、未燃部分、火焰形状、燃烧室的结构。燃气燃烧、石油燃烧时,燃烧室热负荷通常过高,需要考虑降低燃烧温度的方法。

## • 排烟脱硝设备

基本与电力锅炉一样。但如果是蒸汽量在 20t/h 以下的小型锅炉,建议使用燃料转换或炉内脱硝的做法。

参考资料:

1. 脱硝装置、煤碳火力发电特集,火力核能发电,Vol 35 No10
2. 氮氧化物减排对策、能源事典(百科词典)、日本能源学会(2009)
3. 火力发电技术、能源便览、工艺篇、KORONA(可若那(音译))公司(2005)
4. 锅炉年鉴、48号、JBA(2010)
5. 锅炉中煤尘处理系统的指标、JSIM(1983)
6. 《降低煤烟技术手册(技术员用)》,JSIM(1992)

7. 《新能源设想》，电中研(1998)
8. 《电事业联合会调查资料(2008)》
9. 各电力公司的环境报告、环境行动报告书(2010)

#### 2.4.2 工业用锅炉 NO<sub>x</sub> 减排的相关背景

工业用锅炉的炉罐不同于发电事业用锅炉或民生用（大厦暖气等）锅炉中所用的炉罐，一般处于多种运转条件下使用。特别是由于不同行业有不同的锅炉使用方法，因此，实施的燃烧管理和排烟处理方面的对策要符合各类型锅炉特性（锅炉类型、煤炭燃料等）。

近年来，在中国城市中，已有导入以石油、燃气为燃料的高性能小型锅炉取代已有的工业用煤炭锅炉的事例。但另一方面，在全中国范围内，仍主要使用以煤炭为燃料的锅炉，且在限制 NO<sub>x</sub> 排放前的年代设置的采用移动床炉箄子燃烧方式的锅炉占多数，NO<sub>x</sub> 排放量少的流动层燃烧方式还未普及。表 2.4-1 中展示了工业用锅炉的一般特点。这些特点是今后在制定针对已有锅炉的 NO<sub>x</sub> 减排对策、进行炉罐改造和设计燃烧设备等机器时，应加以考虑的内容。

表 2.4-1 中国工业用煤炭锅炉的一般特点

项目	特点
规模	小规模（蒸发输出 <30t/h 占大半）
使用燃料	煤炭：烟煤，粒子直径大、煤粉比高 石油、燃气类：轻油、LNG 等
锅炉类型	煤炭、石油、燃气类：自然循环水管式 燃气、石油类：强制循环水管式、炉筒烟管式
燃烧方式	煤炭：顺送链式炉箄子、分离式燃烧、流动层燃烧 石油、燃气类：燃烧器燃烧
热媒介	饱和蒸汽（蒸汽压一般<1MPa）
排烟处理	除尘：水膜除尘、单气旋、多气旋 脱硫：湿式排烟脱硫 脱硝：导入的事业所较少
运转形态	一般为 DSS(每天启动/停止)，且热需求较大的工厂一般都配备备用炉罐，采取多罐运转的方式。
控制	煤炭：手动供炭控制方式占大多数 石油、燃气类：ACC 方式（比例控制、位置控制等）有望得到普及

除了上表所示的一般特点外，作为导入已有炉罐的 NO<sub>x</sub> 减排技术的相关信息，还包括为兼顾生产活动研究在改造期间能否停止送气、为进行下一项学习案例中所述的工程设计研究的负载特性、燃料品质及变动幅度、燃烧室构造、燃烧设备类型、通风方式、热效率、烟道风道有无改造空间、废气性状等。另外，从管理角度来说，还需要贯彻标准运转法；针对煤炭和液体燃料中的 N 含量、S 含量、灰分、水含量等，确立采购条件；实施保管管理以防止燃料劣化；针对废气中的大气污染物质，定期实施测量管理。

### 2.4.3 有关小型煤炭燃烧锅炉的学习案例事例

#### (1) 学习案例对象

作为 NO<sub>x</sub> 减排的学习案例事例，将以表 2.4-2 中所示的中国工业用锅炉中使用最多的典型性双罐式小型煤炭焚烧锅炉为对象，通过实施该学习案例，研究 NO<sub>x</sub> 减排所需的改善对策、筛选课题。该学习案例事例在 NO<sub>x</sub> 减排对策的改善手法和课题发现方面，与设置于相同条件下的产业用和供热所用小型煤炭焚烧锅炉具有不少共同点，可进行参考。

表 2.4-2 制定 NO<sub>x</sub> 减排对策的学习案例锅炉的要点和规格

锅炉设置工厂所在的行业	A 公司（乳制品制造业）	B 公司（食用油制造业）
锅炉类型	自然循环 水管式	自然循环 水管式
所用的煤炭燃料	烟煤：煤粉/煤块 粒子直径：3-5 mm Max 5 mm 组成 <sup>(1)</sup> ： ① 碳 水含量 5.72%、Ash 10.82%、 V/M 27.36%、F/C 55.48%、 N *%、HHV 5,293 kcal/kg ② 碳 水含量 1.96%、Ash 30.11%、 N 0.22%	烟煤：煤粉+煤块 粒子直径：平均 20mm 组成 <sup>(2)</sup> ： 水含量 15.35%、Ash 17.29-19.61%、 V/M 33.38-30.41%、 F/C 54.68-55.29%、 N *%、HHV 5,178-5,049kcal/kg
燃烧方式	顺送链式炉炉箅子	顺送链式炉炉箅子
通风方式	平衡通风式	平衡通风式
最高使用压力(MPa)	10	1.6
常用压力(MPa)	8.5	1.35
蒸发量(额定 t/h)	15	25
蒸发量(常用 t/h)	Max. 9 Min. 4	22

蒸汽温度 (°C)	饱和	饱和
供水温度 (°C)	Max. 38 Nor. 30 Min. 25	105
计划热效率 (%)	—	78
运转时间 (hr/yr)	24hr × 300day=7,200	24hr 连续
NOx 排放浓度 (mg/Nm <sup>3</sup> )	224 (O <sub>2</sub> = 12.9%vol.)	150 (O <sub>2</sub> =8.2%vol.)
其他	设置湿式排烟脱硫装置 常态负载为额定输出的约 30%	设置湿式排烟脱硫装置 常态负载为额定输出的约 85%

备注：(1 (2 : 分析值中有不一致的地方。V/M: 挥发量 F/C: 固定碳含量 HHV: 高放热量

\*无测量值

## (2) 研究领域

此次着眼于燃烧、废气处理、工程设计领域，对学习案例中的 NOx 排放抑制对策进行了研究。

### ① 燃烧领域

- Fuel NOx 的影响
- 改善燃烧机构带来的削减效果
- 低 O<sub>2</sub> 燃烧等的削减效果
- 提升热效率等的削减效果

### ② 排烟脱硝装置的设置

- 设置的可能性等

### ③ 工程设计领域

- 改造所需的计划、设计、制作、工程、验收等课题
- 辅助机构的性能等相关信息

### ④ 其他对策

- 燃烧方式的改造等 · · 微细煤粉燃烧、流动层燃烧、分离式燃烧等

## (3) 针对学习案例的研究结果

### ① Fuel NOx 的削减

关于使用的煤炭中的 N 含量，接收方未进行炭质管理，使用时仅参考了供应方提供的点式分析值和预测值，未实施充分的成分管理。只是设想若 N<0.2%db，则生成的 NOx 中 Fuel NOx 的量较少。因此，将该炉罐的燃料转换为低 N 煤炭后收到的效果不显著。

### ② 燃烧改善

顺送链式炉炉箅子燃烧是一种难以对 NO<sub>x</sub> 的排放进行控制的燃烧方式。图 2.4-1 中展示了使用该炉箅子的燃烧机构。顺送火层中的燃烧仅在较长方向的火层面范围内进行，在该火层中将完成干燥、加热、干馏、氧化、还原这一连串的燃烧过程。如火层较厚，则容易因产生的灰分造成卷入现象或粘结导致窜气现象，从而形成局部高温燃烧区域。在低负载时容易形成的薄火层中，由于燃烧区域短，燃烧将在短时间内结束，因此，在氧化区域内局部区域会进行激烈的燃烧。上述的所有现象都是导致 NO<sub>x</sub> 生成的要因。另外，由于炉箅子构造上的原因，燃烧容易受到煤炭粒子直径的影响，形成妨碍均匀燃烧的窜气燃烧、灰渣增加、形成过剩空气燃烧。在学习案例的对象炉罐中，A 公司以额定输出的约 30% 的低负载运转的炉罐，针对炉箅子燃烧过程的 NO<sub>x</sub> 削减对策，空气分配的改善和燃烧火层的可控范围在低负载条件下无法实现，因此，对策的实施存在困难。

而在 B 公司以额定输出的 85% 以上的高负载运转的炉罐方面，倾向形成 100~150mm 厚的火层，容易加快炭层上部的挥发成分的燃烧，堆积于表层部的灰尘将阻碍下层燃烧，还会发生灰尘卷入，未燃烧部分增加，均匀燃烧的状态遭破坏，局部出现窜气燃烧的现象，成为导致 NO<sub>x</sub> 生成的要因。因此，要抑制 NO<sub>x</sub> 的生成，必须从炉箅子着手进行改善，如在炉箅子下风箱处设置分隔，采用可对风压力进行控制的构造，在煤炭切割高度和供应速度调整方面，采用与蒸汽输出关联的自动控制方式，以此根据燃烧进展状况，在必要的区域供应合适的空气量，从而有效抑制 NO<sub>x</sub> 的产生。从一般倾向来看，顺送炉箅子燃烧难以进行对火面的控制，这种类型炉箅子无法整面在燃烧中使用。另外，这种燃烧方式无法从构造上对二次空气带来的削减效果和火焰的还原环境进行改善，因此是一种难以抑制 NO<sub>x</sub> 生成的燃烧方式。

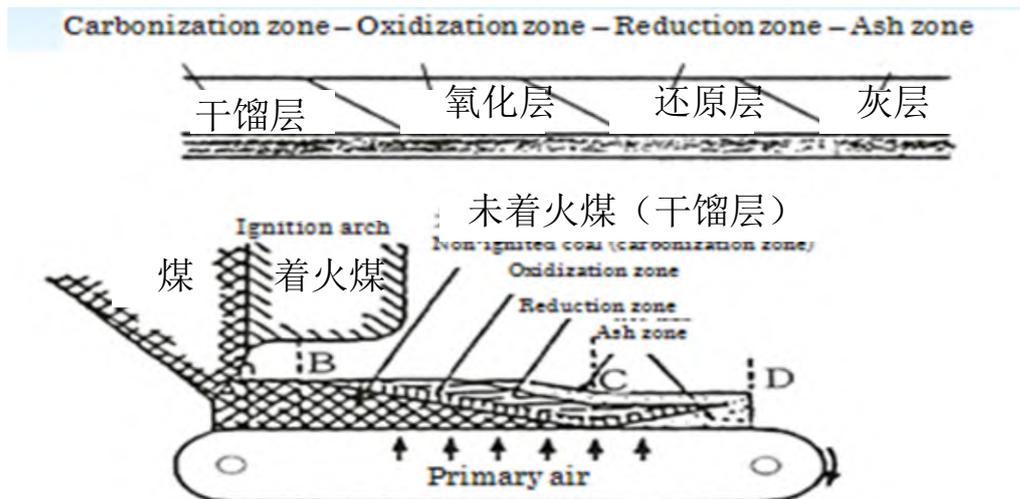


图 2.4-1 顺送链式炉炉箅子的燃烧机构

(出处：TAKUMA 产品目录)

### ③ 低 O<sub>2</sub> 燃烧

在低 O<sub>2</sub> 环境中进行燃烧的方式是通过废气循环法和抑制一次空气量，使空气量接近理论空气量，抑制 O<sub>2</sub> 量，从而削减 NO、NO<sub>2</sub> 生成的方式。从燃烧机构来看，由于燃烧区域广且难以维持稳定的反应相，所以顺送移动床燃烧对一次空气量的削减以空气比 < 1.4~1.5 的程度为最低限度。因此，难以期待该炉罐的 NO<sub>x</sub> 生成量削减效果，低 O<sub>2</sub> 燃烧运转的实现存在困难。

废气再循环法是将浓度为 6~12% vol. 的 O<sub>2</sub> 和部分低燃烧废气与新鲜空气混合后，作为燃烧用空气加入炉内的方法。采用这一方法时需研究的课题是，应注意炉箅子成分的耐火性、露

点的形成、风道等气体接触部的防腐蚀对策。

NO<sub>x</sub> 削减效果与负载状况、炭质、气体温度、循环气体量密切相关，虽然有通过试焚烧进行实证的前提，但如果解决了上述研究课题，采用该方法就有望实现 10~15%的削减效果。但目前，B 公司的已有炉罐燃烧后生成的 NO<sub>x</sub> 浓度为 150mg/Nm<sup>3</sup>，在此情况下，要实现 5~10%以上的削减可能会导致燃烧状况的不稳定，因此该方法可能无法取得显著效果。另外，A 公司的炉罐是在低负载状态下运转的，难以进行空气分配的调整。

#### (4) 其他削减对策的探索

##### ① 热效率的提升

作为 NO<sub>x</sub> 排放总量的削减方法，可通过提升热效率，削减燃料消耗量和废气量。如配备了节碳器和空气预热器，仅以负载平均化和燃烧改善为改善对象，NO<sub>x</sub> 削减效果将 <2%。空气预热在火层方面受到烧结块生成等炭质方面的限制，在高温回收方面受到限制。

##### ② 燃烧室热负载的削减

学习案例中的锅炉的燃烧室热负载是合理的，而对于高负载条件下运转的锅炉或高热负载的锅炉，将蒸汽喷入炉内，可降低燃烧温度，从而抑制 NO<sub>x</sub> 的生成。此时，为避免蒸发量的降低，必须在低温部增加热回收导热面。

##### ③ 排烟脱硝（喷入 NH<sub>3</sub> 等）

该锅炉中，不存在可获得 NH<sub>3</sub> 的脱硝效果的烟道废气温度 >300℃ 的温度区域，如将 NH<sub>3</sub> 喷入 150℃ 的低温部，则损耗较大，且脱硝效果甚微。另外，缺乏保障充分反应时间的空间。

##### ④ 向微细煤粉的转换（采用低 NO<sub>x</sub> 燃烧器（使用煤炭燃料的案例））

从燃烧室构造角度来看，必须对设置燃烧器所需的水管构造进行大幅度的改善。{例：改造为可保证完整的火焰形状的燃烧室、变更辐射传热面的构造、对燃烧气体量和锅炉输出的关系等进行研究} 最大的课题是由于是小规模锅炉，采用微细煤粉将导致动力费用增加、操作复杂化，得益较少。

#### (5) 工程设计

不仅是该炉罐，作为使用工业用锅炉的企业面临的共通课题，可列举出以下几点。

① 没有常备设置锅炉相关的设计资料、规格书、构造图和性能试验结果表。因此，针对 NO<sub>x</sub> 对策的技术性研究仅凭交货厂家难以实现。企业应在采购时索要最低限度的维持管理、改善维护所需的相关文件。

② 尤其是热平衡计算书、风量特性试验表、材料明细表、燃烧功能相关文件不完备时，难以从工学角度制定改善对策。

#### 2.4.4 针对小型煤炭焚烧工业用锅炉的 NO<sub>x</sub> 削减对策的提案

针对已有锅炉和新设锅炉采取的 NO<sub>x</sub> 削减对策存在一定差异。尤其是针对已有锅炉的对策需要一定的步骤，实施时必须对实态把握、改善停止期间、对策费用等问题进行研究。

#### 已有锅炉的改善

(1) 对使用的煤炭实施彻底的炭质管理

视煤炭的 N 含量对 Fuel NOx 的影响。由于燃烧条件会因为炭质而改变，因此应进行管理，使用符合计划的基准炭质的煤炭。而目前，工业用煤炭锅炉的管理者基本对炭质的管理都不到位。建议根据以下项目，对采购的每种炭的分析值进行确认。

- 放热量 (kcal/kg kJ/kg) ……对燃烧性、煤炭价格、煤炭消耗量有影响
- S (%db) N (%db) ……对 SOx/NOx 浓度有影响
- 粒子直径分布 ……对燃烧性、NOx 生成有影响
- 挥发物质含量 (%db) 水含量 (%) 固定炭 (%db) 灰分 (%)  
……对燃烧性、NOx 生成有影响

(2) 对运转现状的确认

为把握改善的大致标准，应对表 2.4.3 中所示的运转状况加以把握。尤其是针对负载变动剧烈的锅炉、低负载或过负载运转的锅炉，必须确认运转时火床上燃烧点的移动、局部燃烧状况、火层厚度等信息。

表 2.4.3 运转状况的确认项目

确认项目	单位	备注
NOx 排放浓度	mg/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> 浓度测量值
常态蒸发量负载率	%	平均蒸发量/额定蒸发量×100
燃烧用空气温度	℃	预热空气量率
煤炭炭质	%, kcal/kg	N、S、放热量、灰分、挥发物质
废气温度	℃	
NH <sub>3</sub> 喷入量	kg/h、%	实施脱硝时，NH <sub>3</sub> 的纯度

(3) NOx 排放削减对策

以对已有锅炉的运转状况的确认为基础，改善对策如下所示。

- ① 转换为低 N 炭……削减 Fuel NOx 的产生量
- ② 燃烧改善……削减 Thermal NOx 的产生量

低 O<sub>2</sub> 燃烧

移动床燃烧……改善风箱、实现火层的均匀化、控制空气量（低空气比燃烧）

微细煤粉燃烧……实现低空气比燃烧

流动床燃烧……实现低温燃烧和流动层内温度的控制

废气再循环废气作为燃烧用空气实现循环。（低 O<sub>2</sub> 燃烧）

削 减燃烧室热负荷 室内喷入蒸汽实现低温燃烧

采用低 NO<sub>x</sub> 燃烧器……二段燃烧法、浓淡燃烧法等，市面上已有不少该类设备

### ③ 排烟脱硝

选择性非催化还原脱硝法

在燃烧炉内或废气烟道中喷洒 NH<sub>3</sub> 的喷雾作为还原剂进行脱硝的方法。  
气体温度较低时，脱硝率会下降。

## 针对新建锅炉的对策

### (1) 导入低NO<sub>x</sub>排放型燃烧方式

按照使用煤炭燃料时，不同燃烧形式的锅炉实施 NO<sub>x</sub> 生成抑制对策的难易度，对锅炉排序，以烟煤为例，排序结果如下。在选定机种时，应确保导入的机种符合 NO<sub>x</sub> 排放限制时代的要求。固定炭含量较多的煤炭无法使用以一定火焰长度和辐射持续进行燃烧的炉算子燃烧方式。另一方面，流动床燃烧（沸腾型、循环型）是利用流动媒介进行低温燃烧的方式，生成的 Thermal-NO<sub>x</sub> 最少，主要是在低温区域生成的 N<sub>2</sub>O，因此，只需注意煤炭中的 N 含量。同时，可轻松实现 SO<sub>x</sub> 的炉内脱硫，因此可以说是一种大气污染抑制型的锅炉。

流动床燃烧（沸腾性、循环型） < 微细煤粉燃烧 < 分离式燃烧 < 移动床炉算子燃烧
--

### (2) 低空气比燃烧设备的应用

无论采用何种燃烧形式，低空气比都是抑制 NO<sub>x</sub> 生成的基本条件，也有助于节能。

### (3) 燃烧室热负载

应避免选择燃烧室热负载过度的锅炉。虽然热负载越高，NO<sub>x</sub> 生成量越容易增加，但由于燃烧室容积变小，价格也相对低廉。导入时，在对厂家进行比较选定时，应作为 NO<sub>x</sub> 减排的指标加以注意。

热效率高的锅炉一般辐射热的吸收率也较大，因此，目前有将燃烧室热负载设计得较高的倾向，这一点从产生 NO<sub>x</sub> 的角度来看有不利影响。在导入前应对使用的炭质、锅炉价格、蒸汽负载变化等因素进行全面考虑。

### (4) 排烟脱硝

如果仅利用使用的煤炭和燃烧方面的对策无法达成标准时，应进行排烟脱硝。考虑到工业用锅炉运用方面等因素，建议实施选择性非催化还原脱硝法（SNCR）或干式同时脱硝脱硫。虽然还有其他多种排烟脱硝方式，但由于工业用锅炉多为小规模锅炉，因此应采用无需催化剂再生和水处理，维护和维持费较低的方式，以实现简化排烟脱硝的过程。

参考资料

1. 脱硝装置、煤炭火力发电特辑、火力核能发电 Vol 35 No10
2. NO<sub>x</sub> 减排对策、能源的百科全书 日本能源学会（2009）
3. 火力发电技术、能源手册、过程篇 CORONA 出版社（2005）
4. 锅炉年鉴 48 期 JBA（2010）
5. 锅炉用煤尘处理系统指南 JSIM（1983）

6. 煤烟削减技术手册（技术者用）JSIM(1992)
7. 新时代能源构想 电中研（1998）
8. 电气事业联合会调查资料（2008）
9. 各电力公司环境信息、环境行动报告（2010）

## 2.5 近几年来钢铁厂 NO<sub>x</sub> 减排技术及其运行管理技术状况

### 2.5.1 钢铁产业的生存环境

钢铁产业代表了一个国家的实力，也是基础生产力。所以针对这个行业，各主要国家都采取了一系列政策来保持具有一定的产业规模。日本的钢铁产业所处的市场环境非常严峻。国内的需求基本停顿，还受到中国、印度、韩国等赶超的影响，企业需淘汰一些老朽设备、资产合并、重组。日本的钢铁行业从最初的 1953 年川崎制铁所(千叶)开始生产，之后陆续建设了一批大型高炉、带钢热轧机、纯氧转炉等最先进的设备。日本在 1973 年粗钢产量达 1.2 亿吨，继前苏联、美国之后排世界第 3，到了 1982 年更是达到世界第 2 位。不过，此后钢产量逐年下降，至今维持在每年 1 亿吨左右。另一方面中国的粗钢生产量增长显著，1996 年达到世界第 1 位，2010 年的产量占全世界总量的 45%，中国、印度、韩国 3 国都呈现持续增长。图 2.5-1 显示了最近几年日本、中国、印度、欧盟的粗钢产量推移。

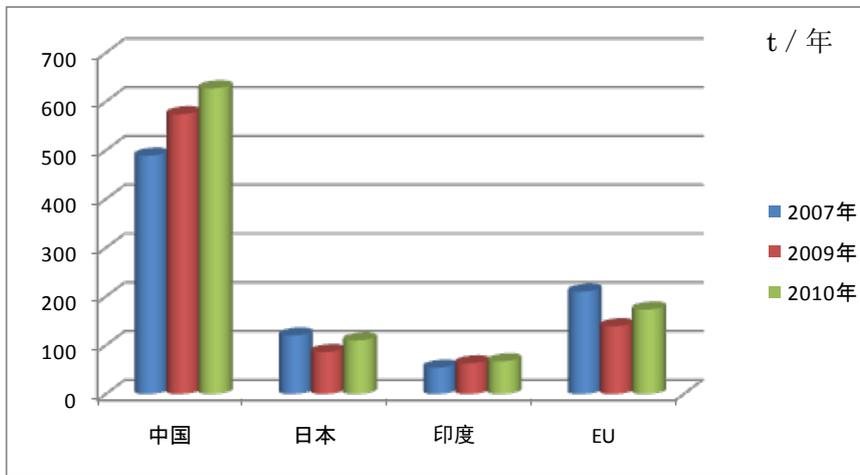


图 2.5-1 最近粗钢产量的推移 (出处: 日本钢铁连盟)

钢铁生产过程整个工序以高炉为核心由烧结炉、焦炭炉、高炉、转炉、电炉和铸铁锭、分块、轧钢加工等构成。炼钢过程中产生的导致污染空气的物质主要有 SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、煤尘。日本的 5 大高炉公司对 NO<sub>x</sub> 采取以下措施：减少燃料使用量、使用 LNG·LPG 等清洁燃料、使用低硫磺/低氮煤；合理管理燃烧、设置低 NO<sub>x</sub> 燃烧器、加入废气处理装置等。从直接污染大气环境的单位能源来看，日本的炼钢厂具有世界最高水准。如以日本为 100 指数，中国则是 129，韩国是 107，印度是 132。而且，为了使能源消费合理化、防止全球变暖、确保燃料资源有效利用，日本在 2008 年修改了《节能法》，该法律将钢铁产业(高炉炼钢产业、炼钢轧钢产业、钢材制造业等)指定为高能耗特定行业，从中长期的角度要求行业采取合理化使用能源的相关措施。表 2.5-1 显示了 5 大高炉公司 15 个高炉设施的运行状况。图 2.5-2 表示各主要国钢铁产业能耗情况。表 2.5-2 显示了按制造业行业分类的能耗比率。

表 2.5-1 日本高炉设施的运行状况

企业名称	炼钢厂	高炉编号	炉容量(m <sup>3</sup> )	最近一次点火
新日铁	君津	第 2 高炉	3,273	2009 年 10 月
		第 3 高炉	4,822	2001 年 5 月
		第 4 高炉	5,555	2003 年 5 月
	大分	第 1 高炉	5,775	2009 年 8 月
		第 2 高炉	5,775	2004 年 5 月
	名古屋	第 1 高炉	5,443	2007 年 4 月
		第 3 高炉	4,300	2000 年 4 月
	八幡	户田第 4 高炉	4,250	1998 年 2 月
室兰	第 2 高炉	2,902	2001 年 11 月	
日新制钢	吴	第 1 高炉	2,650	
		第 2 高炉	2,080	2003 年 11 月
住友金属	鹿岛	第 1 高炉	5,370	2004 年 9 月
		第 3 高炉		2007 年 5 月
	和歌山	第 5 高炉		2012 年休止预定
		新第 1 高炉	3,700	2009 年 7 月
		新第 2 高炉	3,700	2012 年预定
	小仓	高炉		2002 年
神户制钢所	加古川	2 号高炉	5,400	2007 年 5 月
		3 号高炉	4,500	2007 年
	神户	新第 3 高炉	2,112	2007 年 12 月
JFE	千叶	第 6 高炉	5,153	1998 年 5 月
	京浜	第 2 高炉	5,000	2004 年 3 月
		第 2 高炉	4,100	2003 年 11 月
	仓敷	第 3 高炉	5,055	2010 年 2 月
		第 4 高炉	5,005	2002 年 1 月
	福山	第 2 高炉	2,828	1998 年 9 月
		第 4 高炉	5,000	2006 年 5 月
		第 5 高炉	5,500	2005 年 3 月

(出处:日本钢铁连盟)

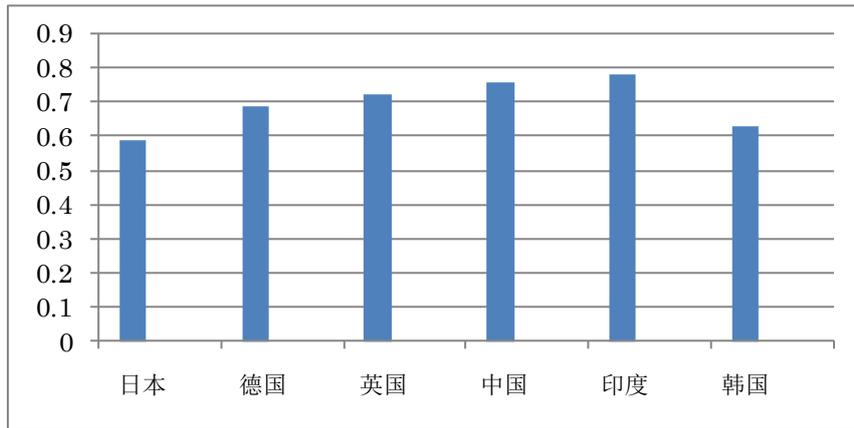


图 2.5-2 各主要国钢铁产业的能耗比较 (单位:t-oil/t 粗钢)  
(出处:能源效率的国际比较 RITE, 2008)

表 2.5-2 各制造业能源消费比率 (2008 年度)

行业	能源消费率(%)
钢铁产业	27.2 (内原材料 74%)
化学制造业	35.5
造纸·纸浆业	6
窑业·土石产业	5.5
非原材料相关	25.8

出处:《能源白皮书 2010 年度》

## 2.5.2 各公司的 NOx 排放状况

日本各钢铁公司的经营基本方针之一就是要把环境放在首位,将环保成果公开,编制《环境报告书》。虽然各钢铁公司每年的氮氧化物排放量因为高炉停运、炉容量基数不同而很难做比较,但数据显示各公司都在尽力做好减排的工作。图 2.5-3 显示各炼钢厂 NOx 排放量的推移。

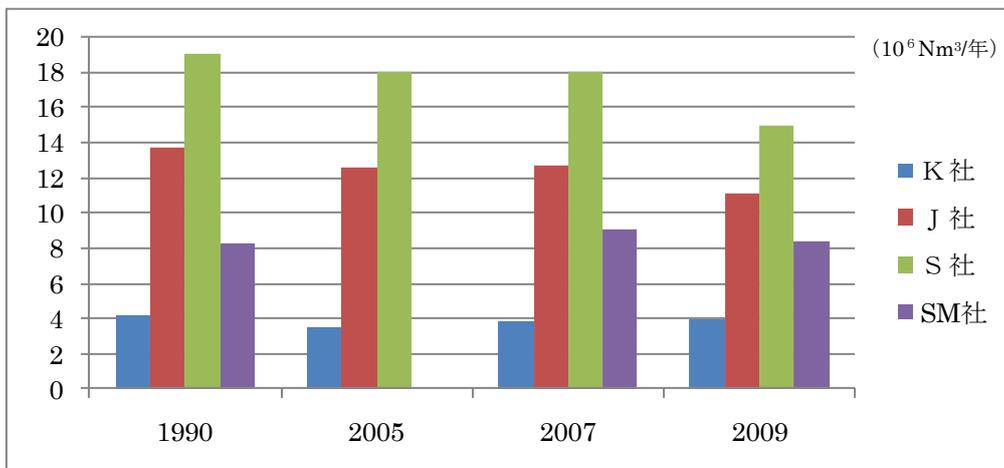


图 2.5-3 各钢铁公司 NOx 排放量的推移 (出处:各公司 2010 年版环境报告书)

### 2.5.3 各公司的 NOx 削减对策

各钢铁公司都致力于削减 NOx 以及 SOx、煤尘、化学物质(苯·VOC·Dxn 类等), 从而降低环境负荷。以 K 公司为例, 其投资在环保及相关设备的维护费用约 30 亿日元(2009 年度设备投资额), 维护管理费 310 亿日元。其中防止大气污染所需的维护管理费占 37%。据报告显示, 各公司在 NOx 减排上采取了以下措施。

- ① 节能对策:减少燃料的使用,
- ② 转换燃料:使用清洁燃料
- ③ 燃烧管理的合理化:低空气比燃烧、限制炉温过高、稳定炉压,
- ④ 设置低 NOx 燃烧器、废气循环利用
- ⑤ 增设或改造脱硝装置:烧结设施等
- ⑥ 通过回收利用焦炭干式灭火设备 CDQ(Coke Dry Quenching)产生的余热, 达到节能和废气处理的目的
- ⑦ 通过实时监控管理来改善操作管理: 确认是否正常运行

监控标准值和协定值,

履行与当地签署《环保协议》中的责任



照片 2.5-1 新设节能形 CDQ 的事例 (出处:J 公司环境报告 HP)



照片 2.5-2 烧成炉废气处理设备(出处:J 公司环境报告 HP)

## 2.6 引进炼钢相关对策技术时的注意点、要点

### 2.6.1 引进技术时的注意点、应考虑的要

钢铁产业由于在各种工业领域中规模最大、能耗最高。排放 NO<sub>x</sub> 的设备有烧结炉、焦炭炉、加热炉、锅炉等；燃料的种类也涉及很广，有高炉煤气、焦炭炉煤气、重油、液化天然气、液化煤、粉炭等。钢铁产业排放的废气具有高浓度粉尘、含有有毒物质的特征，其主要对策是把燃料转换为低氮燃料。引进技术时，必须充分考虑每个设备在燃烧过程中的适应性、经济性、运用、技术可靠性、减排效果等。对于各关键设备具体需针对以下事项进行研究。

- 对投资效果作出正确的评价：要从社会影响、降低地区环境负荷等广泛的角度对于环保效果进行计量性评价。由于这些设备规模大且长期连续运行，设备建设后的可靠性和寿命都会对当地环境具有潜在的风险，因而运用环境会计法去评价其投资效果非常重要。
- 中长期角度考虑固定费用和变动费用之后决定设备种类：正确估算固定资产折旧、设备维护费、潜在风险、消耗品、药剂费等的损益分界点，
- 烧结炉：很大程度受到焦炭投放比率、吸风量、原料层厚度的影响，要求从技术角度选择烧结矿的品质、生产效率
- 轧钢工序：增设低 NO<sub>x</sub> 燃烧器时需要讨论火焰形状、通风方式、燃烧器风箱空间等项目。
- 焦炭炉：一般需考虑燃料转换、低空气比燃烧、二段供给燃烧等。同时，COG 的脱硫脱硝也是必须考虑的重要事项。炉内构造和温度，控制方法都是锅炉制造厂的重要技术。如果自己公司不具备管理技术，那就需要请锅炉制造厂进行技术指导。
- 燃料转换：跟油和燃气相比，粉炭燃烧产生绝大多数的是燃烧型 FuelNO<sub>x</sub>，如果使用低氮煤效果较好。根据炉内构造不同可探讨低氧燃烧、炉内脱硝等方法。
- 排烟脱硝设备：对于烧结炉的排烟脱硝的课题是高浓度粉尘以及催化剂所含毒素。对于焦炭炉需讨论燃气温度和催化反应温度。

### 2.6.2 进入设施内部检查时应考虑的事项

#### (1) 基本事项

表 2.6-1 中列举了为了达到 NO<sub>x</sub> 减排目的，对烧结炉、焦炭炉、高炉、转炉构成的整个钢铁产业工序设备进行现场检查时需要注意的基本事项。这与其他工业设备现场检查不同，检查在设备持续运行条件下进行，而且排放 NO<sub>x</sub> 的各个设备都是独立的体系，需要特别选定检查对象。检查的设备规模大、用气量也大，检查方与受检方之间要对检查的要领、次序、项目、实施时间、开工等各方面，细心地事先去调整。

表 2.6-1 发电站设施现场检查时应考虑的基本事项

项目	检查方检查(确认事项)	炼钢厂方(具备条件)
炼钢厂的基本信息	明确检查对象设施 确认炼钢厂的基本要件 • 原料→产品的物质收支 • 把握整体工序 确认主要设备规格 NO <sub>x</sub> 排放浓度的标准值 运行记录 燃料使用量·燃料特性	计划说明书·图纸(特定设备及脱硝对策) 运行记录 维护记录 采购药剂记录(使用量) 燃料采购量(储藏量、使用量) 组成分析表(出发热量、氮、灰分等) 原料
运行状况 (特定设施)	运行时间(脱硝装置含) 负荷状况	运行时间(含脱硝装置) 负荷状况
NO <sub>x</sub> (特定设施)	NO <sub>x</sub> 、排放浓度记录 最高值、平均值、总量	NO <sub>x</sub> 测量记录 最高值、平均值、总量
监测 (特定设施)	测量方法(测量人、测量时间、机械)	测量仪的调整记录(跨度、校正) 机器规格(性能)

(2) 现场检查中具体应考虑的事项

1) 关于明确的检查对象设备检查及NO<sub>x</sub>减排对策的信息

对于将要检查的设备，检查方和被检方需要共享正确的信息。

① 焦炭炉

1) 焦炭炉相关信息

- 额定煤碳投放量、煤碳种类及特性、粉碎后的尺寸
- NO<sub>x</sub> 规定排放量(最高值、平均值、总量)
- 实际运行的相关信息(负载率、负载变化、NO<sub>x</sub> 浓度、燃料、运行时间)
- 常备关于炉内构造、COD/CDQ 等燃气及机器性能的详细规格书、设计书、构造图纸、操作说明书等

2) 运行数据等有关事项、劣化等的确认检查

运行时间(年、月、日)、开停频率、煤炭消费量、热效率

煤碳分析值(发热量、水分、灰分、氮成份)、种类(煤炭种类)颗粒直径分布等

空气比控制方法和实际操作情况(包含预热温度)

如装有脱硝设备→脱硝药剂的消费记录

脱硝设备的运行时间(停止时间)

煤尘浓度测量记录

是否生成白烟或因氨气漏泄而产生恶臭现象

催化的劣化现象和网孔堵塞、粉尘堆积现象

酸性硫酸铵等对催化部位、机器部位的腐蚀

### 3) 关于 NO<sub>x</sub> 排放

NO<sub>x</sub> 浓度记录、O<sub>2</sub> 浓度(空气比)、SO<sub>x</sub> 排放浓度记录

脱硝装置的维护检查记录

### 4) 关于监测

燃料：燃料的组成分析人、分析方法、分析频率、试料采样方法

环境测定计量仪器的型号(模拟、电子)、间歇/连续、可靠性

NO<sub>x</sub> 测量：计量仪器的型号、O<sub>2</sub>测量方法、气体测量方法、气体温度测量方法

测量间隔、测量人

测定值的可靠性：机器校正方法和时间、校正人员

## ② 烧结工序

### 1) 关于烧结炉的信息

使用燃料的种类、特性(氮分、硫分等)，

炉内构造、废气脱硫脱硝的规格、结构图等相关信息

2) 运行数据相关事项：按照上述焦炭炉标准。

3) NO<sub>x</sub> 排放相关事项：按照上述焦炭炉标准。

4) 监测相关事项：按照上述焦炭炉标准。

## ③ 高炉

一般情况下，高炉废气可以通过炉顶压发电、除尘后作为钢铁厂内热能使用等进行再利用。因此通过燃烧等不同用途，最终各自在不同的燃烧设备中做脱硝处理。检查的时候按照上述设备检测标准执行。

## ④ 轧钢工序等

### 1) 关于加热炉等燃烧设备的技术信息

按照上述设备标准。使用燃料包括液化 LNG、石油等的特性(氮分、硫分等)的信息

与连续铸造相关的再资源化工序信息

关于燃烧管理的控制、记录、设备等信息

2) 排烟脱硝设备的信息等按照上述设备标准。

## 2) 检查检查时应留意的事项

### ① 复合检查检查和评估

关于一贯式炼钢厂的 NO<sub>x</sub> 排放的检查，需要从两方面进行检查，一方面是各工序的规模、设备组成、原料、燃料等设备规格方面的静态特性，另一方面是关于操作技术的动态特性。从各工序排出来的大气污染物质，产生的原因有多方面而且会带来综合性的影响。因此在控制发生和采取减排对策方面，就需要根据煤尘、SO<sub>x</sub> 和其他的气体成分、温度等计量性的数据对行为进行评价。

### ② 节能对策和其他相关事项

如果把检查当成是单纯地了解实际状态以及是一种行政行为的话，检查只达到一半的目的。对于所有燃烧设备来说，燃料消费量和废气排放量的减少是和节能政策息息相关的。而节能政策来说是防止空气污染政策中不可缺少的技术政策。日本的钢铁产业主动制定了二氧化碳(CO<sub>2</sub>)减排的行业行动指南。即使在竞争激烈的市场环境下，近几年也对节能减排进行了大规模的投资。节能减排对策是和 NO<sub>x</sub> 的减排密切相关、能够取得更大的协同效果的对策。具体的协同效果的事例如下所示。

- 燃烧温度的降低→延长炉内耐火寿命、减少散热损失
- 低空气比→减少动力
- 高度自动化燃烧控制→高效率、减少人工

#### 参考资料：

1. 日本钢铁连盟调查资料(2010)
2. 能源效率的国际比较，RITE(2008)
3. 新日本制铁、JFE 钢铁、神户制钢所、日新制钢等各家公司的环境报告书(2010)
4. 《锅炉年鉴》48 号，JBA(2010)
5. 《锅炉中的煤尘处理系统指南》，JSIM(1983)
6. 《降低煤烟技术手册(技术员)》，JSIM(1992)
7. 《新一代能源设想》，电中研(1998)
8. 《电气事业联合会调查资料(2008)》
9. 《降低煤烟技术调查报告书》，JSIM(1991)
10. 《能源白皮书 2010 年度版》(2010)

## 2.7 近几年有关水泥生产方面的 NO<sub>x</sub> 减排对策技术以及运行管理技术的状况

### 2.7.1 水泥生产中氮氧化物削减对策

#### (1) NO<sub>x</sub>的运行管理

作为防止 NO<sub>x</sub> 排放管理的措施，水泥窑在运行过程中，通过红外线吸收法连续监测废气中的 NO<sub>x</sub> 浓度，烧成控制室做连续记录，来进行监控。另外，以实际数值按照 10%的氧化浓度换算出 NO<sub>x</sub> 数值，连续纪录瞬间值、1 小时平均值以及 24 小时平均值，进行运行管理以便排放量始终能满足排放标准及总量控制标准值。同时，向各市镇村政府汇报排放量。

表 2.7-1 日本的 NO<sub>x</sub> 排放标准

设备种类	标准值(O <sub>2</sub> =10%)
1975 年 12 月 9 日以前安装的设备	480ppm
1975 年 12 月 10 日以后安装的设备	250ppm

#### (2) NO<sub>x</sub>削减对策

NO<sub>x</sub> 削减对策有燃料、燃烧法、装置等各种技术，对策技术一览表如表 2.7-2所示。

表 2.7-2 NO<sub>x</sub> 对策手法一览表

技术分类	降低原理	降低效果 (%)
改善燃料 1.低N成份燃料 2.乳胶燃料	N成份降低 火炎温度、O <sub>2</sub> 降低	30-50
改善燃烧方法 1.低空气比燃烧 2.低负荷燃烧 3.空气低温余热	O <sub>2</sub> 低减 火炎温度低减 火炎温度低减	10-20 10-30 10-30
低NO <sub>x</sub> 燃烧器	火炎温度降低 O <sub>2</sub> 降低 滞留时间降低	20-40
燃烧装置の改造 1.排气再循环 2.注入水分 3.二段燃烧 4.多段燃烧	火炎温度、O <sub>2</sub> 降低 火炎温度降低 火炎温度、O <sub>2</sub> 降低 还原反应	30-50 30-50 30-50 30-50
脱硝装置 1.无催化·还原脱硝 2.催化·还原脱硝	NH <sub>3</sub> 还原	30-70 90以上

表 2.7-2是目前在水泥工厂普遍采用的手法，下面选择其中几例进行介绍。

#### 1) 低空气比燃烧

这种方法一方面能减少过剩空气量，尽可能按照接近理论空气量的空气比进行燃烧，以控制 NO<sub>x</sub>

的生成，并能取得节能效果。

通常降低空气比的话，就会减少燃烧领域的氧气浓度，另外也会降低实际的燃烧器火焰温度，通过两者的相乘效果能控制 NO<sub>x</sub> 的生成量。在这个情况下不仅减少热力型 Thermal NO<sub>x</sub> 的生成量，同时也减少了燃烧性 NO<sub>x</sub> 的生成量。随着空气比增加，氧气浓度也会增加，热力型 NO<sub>x</sub> 和燃烧型 NO<sub>x</sub> 都会增加。如果空气比再进一步增加的话，虽然能够因燃烧温度的降低减少 NO<sub>x</sub> 但是不实用。

另一方面，如果空气比降低过多的话，会容易发生煤尘。因此需要通过必须的最低限度的低空气比燃烧来加强燃烧管理。一般而言，低空气比燃烧也是一种节能措施，但是不能期待它能大幅度地控制 NO<sub>x</sub> 生成量。

燃烧温度以及燃烧区域的氧气浓度越低，燃气在高温区滞留的时间越短，NO 的生成量就会越少。图 2.7-1 用技术参数表示了空气比和生成 NO 浓度的关系、在理论燃烧温度中滞留时间。

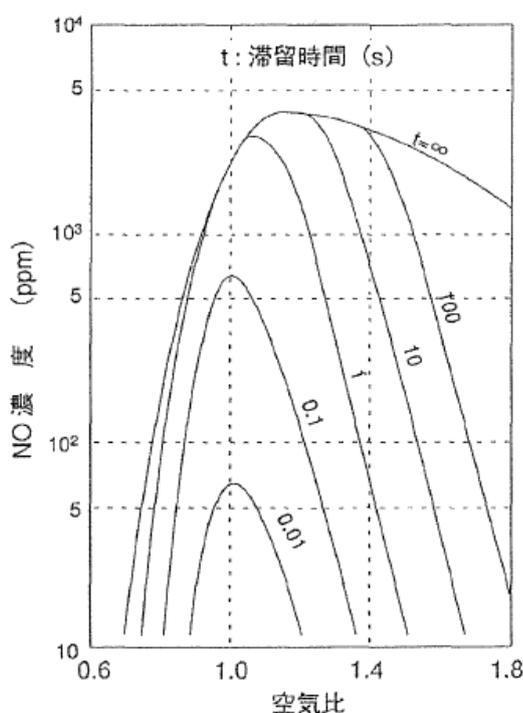


图 2.7-1 理论燃烧温度中滞留时间以及 NO<sub>x</sub> 生成量

(出处：《防止公害机器设备机械材料事典》·防止公害机器设备机械材料事典编辑委员会)

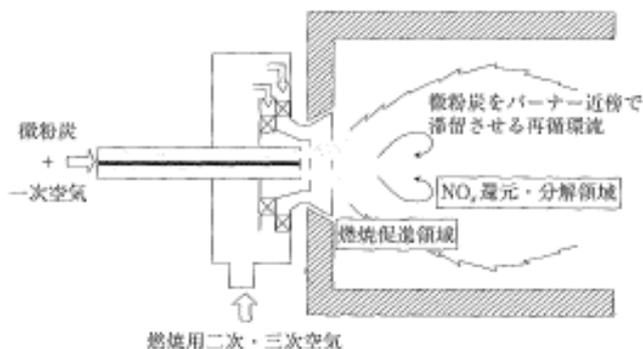
## 2) 低NO<sub>x</sub>燃烧器

低 NO<sub>x</sub> 燃烧器由各生产厂家按照各种原理开发出来，已经普遍实用化。

降低 NO<sub>x</sub> 方法有降低氧气浓度、降低火焰最高温度、缩短高温阶段煤气的逗留时间等等。燃烧器采取其中一种或几种方式组合来试图降低 NO<sub>x</sub> 的生成，各个厂家提出各种建议。

低 NO<sub>x</sub> 燃烧器概念图如图 2.7-2所示。这种形式是导入了二段燃烧以及浓淡燃烧等的原理，分阶段燃烧使得在第 1 段时造成氧气浓度较低的燃烧状态，来控制 NO<sub>x</sub> 生成。

(用于水泥烧成的低 NO<sub>x</sub> 燃烧器，在日本国内有太平洋水泥株式会社、国外有 KHD Humboldt Wedag Aktiengesellschaft 等开发并进行了实用普及。)

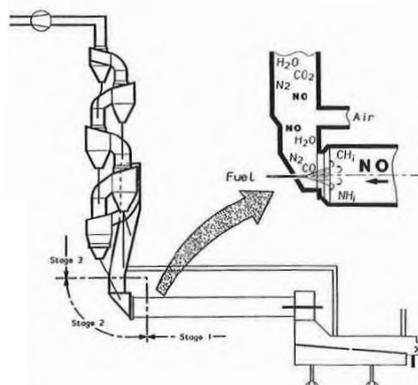


出处：《新・防止公害技术法规 2011(大气)》 社团法人产业环境管理协会

图 2.7-2 导入阶段性燃烧的低 NO<sub>x</sub> 燃烧器概念图

### 3) 多段燃烧

如图 2.7-3所示，预热后的原料投放到水泥窑入口处，投入燃料，造成还原气氛抑制 NO<sub>x</sub> 生成。水泥窑内的高温区发生的 NO<sub>x</sub> 用燃料还原，之后投入预热过的高温空气使得燃料在 870~980℃进行完全燃烧。这个温度区域 NO<sub>x</sub> 的发生量与水泥窑内高温区发生的 NO<sub>x</sub> 相比是微不足道的。而且可以利用这里发生的热能来进行预热，是经济良好的还原方法。但是需要注意不要有原料附着在还原气氛部分。



出处：ZKG international (1999 No.6)

图 2.7-3 水泥窑入口部位燃烧减少 NO<sub>x</sub> 发生的概念图

#### 4) 脱硝装置

##### ① 无催化还原法

把氨气或者尿素作为还原剂投放到排气中，用气相无催化方法来将 NO<sub>x</sub> 还原成氮气。脱硝剂的最佳投放温度，如图 2.7-4所示，尿素时是 950~1050℃，氨气时是 900~1000℃。一般而言，多加入氨气或者尿素的还原剂，脱销量也就越多。但是氨气泄漏也会增加。氨气泄漏与在燃烧过程中发生的氧化硫反应产生硫酸铵，这个硫酸铵是造成排烟不透明的原因因此需多加注意。

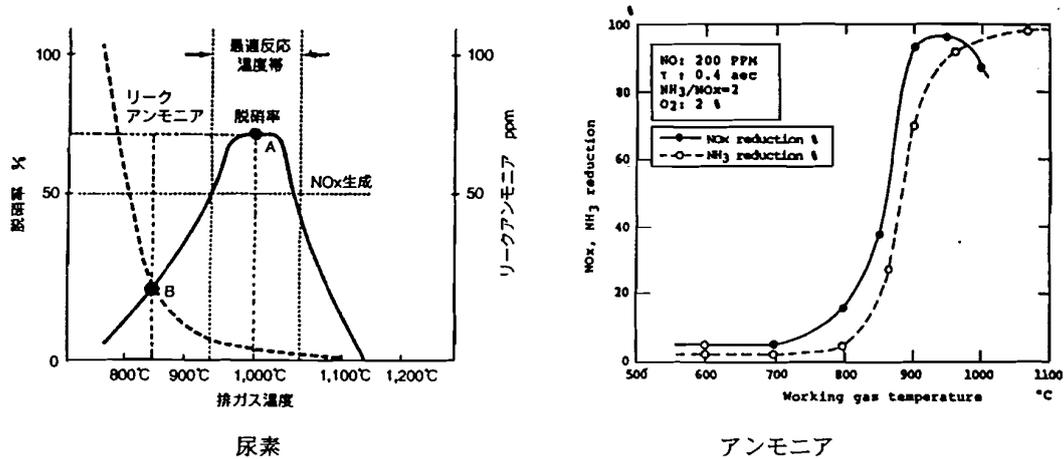


图 2.7-4 尿素及氨气脱硝的温度影响

出处：《新环境管理设备事典》（防止大气污染机器）·产业调查会 事典出版中心

##### ② 氨气接触还原法

用催化剂让氨气和 NO<sub>x</sub> 反应，还原成无害的氮水和蒸气的方法。

##### ③ 活性炭法

用活性炭(又称为活性焦炭)吸附废气中的 SO<sub>x</sub>，根据活性炭(活性焦炭)的催化作用，用氨气将 NO<sub>x</sub> 中的氮还原、同时达到脱硫、脱硝的方法。

### 2.7.2 中国水泥工厂采取氮氧化物减排对策应注意事项

#### (1) NO<sub>x</sub>排放管理

将监控的结果反映到数据表格，采取抑制 NO<sub>x</sub> 的措施。同时，将 1 小时平均值、1 天平均值进行纪录，向各市镇村政府汇报备案。

#### (2) NO<sub>x</sub>减排对策

原则上来说需要选择含氮成份少的燃料不生成 NO<sub>x</sub>，或者调整燃烧器的位置、燃料及一次空气的量。设备方面来说，可以考虑引进低 NO<sub>x</sub> 燃烧器、利用入炉部位改造设备进行多段燃烧、增设脱硝

装置，来控制 NO<sub>x</sub> 不超过标准值。

参考资料：

1. 《有关发展中国家防止大气污染的固定发生源对策手册》财团法人北九州国际技术协力协会
2. 《新・防止公害技术法规 2011(大气)》 社团法人产业环境管理协会
3. 《防止公害机器设备机械材料事典》防止公害机器设备机械材料事典编辑委员会
4. 《新环境管理设备事典(防止大气污染机器)》 产业调查会 事典出版中心

## 2.8 导入玻璃工业相关对策技术时的注意事项及应考虑的要害

### 2.8.1 玻璃工业削减 NOx 排放的相关背景

中国平板玻璃的生产量，虽说与数年前的建筑热潮时相比逐渐趋于沉静，但根据中国统计局发表的 2013 年度各月生产月报数据，同比上一年依然处于+13~15%的增长趋势。玻璃制造业的制造品种除建筑所需的平板玻璃外，还包括汽车用玻璃、光通信用光纤玻璃、磁盘基板、显示器用玻璃等，但在中国，平板玻璃的生产量明显占据绝大比例。日本平板玻璃制造业的 NOx 排放限制政策，相比一般制造业采取的措施比较宽松，这点中国也相同。主要原因在于，在平板玻璃制造工序中，是将原料（硅砂、苏打灰、芒硝、碎玻璃等）投入熔窑中，以约 1,500~1,600℃的高温使其熔解，后续的浮法槽与徐冷工序也需要 1,200℃的高温等，由于大多工序均处于高温状态下，因此容易产生 Thermal NOx。但是，中国正面临着改善大气环境的课题，因此与其他产业相同，必须重新讨论设定 NOx 总量限制及排放标准值，现针对玻璃制造业的现有工厂及新设工厂，已规定了更加严格的 NOx 排放标准值。

### 2.8.2 玻璃工业的学习案例事例（燃烧改善）

#### (1) 学习案例对象

作为 NOx 排放削减学习案例事例，以截至 2013 年度末，就 NOx 排放浓度 700mg/Nm<sup>3</sup> 需要采取对策的工厂为对象，实施了改善方案及适用技术的研究。表 2.8-1 所示内容为学习案例对象工厂平板玻璃制造工序的燃烧相关各要素。

表 2.8-1 学习案例的熔窑燃烧条件等

项目	参数、燃烧条件等
生产能力	1,000t/day×1 Line, 700t/day×1 Line
熔窑	8 section/Line
使用燃料	使用 3 种燃料 ①石油焦炭 发热量：8,000kcal/kg 挥发量：10%、固定碳：90%、灰分：0.5% N 含量：不明确、S 含量：1.5% 粒子直径（燃烧时）<120mesh-100%pass ②重油 发热量：9,000kcal/kg、N 含量：不明确 ③天然气 发热量：8,500kcal/kg 供给压力：0.03Pa
NOx 排放浓度现状	2,800mg/Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> =12~13vol（烟囱出口测量值）。

削减目标值	700mg/Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> =8%vol.
熔窑内温度	1,300~1,600℃ (测量方法、日期不明) 炉顶部: 1,610℃、玻璃溶液: 1,550℃ 火焰部: 1,620℃
作业体制	24 hr 连续作业

(备注) 1. 燃料发热量为燃料供给方提供的热量计分析值。单位等存在错误点。

2. 各参数至值全部为工厂提供的信息。

## (2) 研究领域

玻璃制造工序的 NO<sub>x</sub> 产生源自原料熔融工序的燃烧。在其他产业中，主要在燃烧阶段实施抑制 NO<sub>x</sub> 产生的对策，而且还研究使用排烟脱硝装置清除已产生的 NO<sub>x</sub> 的对策。但是，玻璃制造业存在下述 1) 平板玻璃制造工序特征所示的限制，因此属于很难在“燃烧”与“排烟脱硝”两方面采取有效削减技术的制造业。

### 1) 平板玻璃制造工序的特征

- 熔解工序所需的熔融温度为 1,500~1,600℃ 的高温，无论哪种燃料，在利用空气中的 O<sub>2</sub> 的燃烧方式中，皆会处于实用最高温度范围，从而成为 Thermal NO<sub>x</sub> 产生源。
- 玻璃材质熔解状态下的熔融、浮法槽、徐冷等所有生产工序，在规定的温度管理下连续流动、固化并形成产品。因此，粘性、流动性及温度下降梯度等非常易于受到温度控制的影响，若要采取不对玻璃品质造成影响的改善温度条件的对策极其困难。
- 现有生产设施由设备厂家及工程企业设计建设，在开始运转后，玻璃制造企业通常基于原料、品质、生产成本等生产经验技术实施生产。为此，若实施 NO<sub>x</sub> 对策需要对玻璃制造企业的这些条件进行变更时，便会与厂家之间发生关于担保责任的问题。

### 2) 研究项目

从抑制燃烧产生的 NO<sub>x</sub> 的对策观点出发，对以下燃烧领域及工程领域的各项进行研究。

#### a. 燃烧领域

—Fuel NO<sub>x</sub>

使用燃料中的 N 成分含量、各种燃料的燃烧量、控制方法等

—Thermal NO<sub>x</sub>

低 O<sub>2</sub> 燃烧方法、熔窑内的热负荷及温度、燃烧设备类型、熔窑构造等

#### b. 工程领域

—实施改善的计划、设计、制作、工程、验收等课题

## (3) 研究结果

### • Fuel NO<sub>x</sub>

该对象工厂不了解使用的固态、液态、气体 3 种燃料中的 N 含量，也未实施管理。未掌握燃

烧量时间轴的趋势及控制记录，已确认为实施 Fuel NO<sub>x</sub> 研究所需信息不充分的状况。这种情况不仅该玻璃制造业，在中国的产业界要研究燃烧产生的 NO<sub>x</sub> 削减对策时，应实施研究的两种污染源（Fuel NO<sub>x</sub> 及 Thermal NO<sub>x</sub>）中，未对燃料中 N 含量产生的 Fuel NO<sub>x</sub> 相关燃料的性状，实施彻底管理的事例极为常见。

- Thermal NO<sub>x</sub>

产生 Thermal NO<sub>x</sub> 的相关因素包括燃烧火焰形状、火焰亮度、空气比、空气温度、熔窑温度、燃气对流时间、窑炉构造、窑炉内热负荷、燃气流动等。要削减现有熔炉的 NO<sub>x</sub> 量，首先必须确认这些因素与 NO<sub>x</sub> 值的关系（Parameter）以及在此条件下生产的玻璃品质。但是，从该工厂得到的信息，无法针对在燃烧过程中抑制 NO<sub>x</sub> 产生的方法进行充分研究。

作为低 O<sub>2</sub> 燃烧方法，虽然可对燃烧器类型及低 NO<sub>x</sub> 燃烧方法等实施研究，但最终必然会涉及到降低燃烧温度及更改火焰形状。在对现有熔炉采取这些技术时，由于与熔解温度条件密切相关，因此必须根据窑炉相关的温度分布、热负荷、构造等技术信息，对合理的导入技术进行研究。

燃烧气体在炉内的滞留时间对产生 Thermal NO<sub>x</sub> 的影响巨大。为了缩短气体在炉内的滞留时间，通过低空气比燃烧及节能效果等削减燃烧气体量应该非常有效。这种情况下，有必要一边确认对熔融条件造成的影响等，一边进行实证试验。

有关燃烧控制（Automatic Combustion Control System），有必要对各公司的最佳熔解温度趋势及炉内各部分的最佳燃料结构实施程序化，或构建基于数据值的控制方法。

- 工程领域

在采取改善及对策时，该设施的设计条件、功能及构造的工程学信息缺一不可。

由于对象工厂未提供研究所需的信息，因此未制作该领域的学习案例。在交付机器时，有必要规定厂家有义务提供有关规格书、设计计算书、物料平衡（燃气、燃料、空气等）、构造图、记录有保证值的合同等。

### 2.8.3 针对玻璃工业的 NO<sub>x</sub> 削减对策方案（燃烧改善）

就平板玻璃制造工序的一般 NO<sub>x</sub> 削减对策提出以下方案。

(1) 现有制造工序的 NO<sub>x</sub> 削减对策

1) 研究抑制燃烧工序产生的 NO<sub>x</sub> 的对策时，就以下步骤及项目实施研究。

- 收集并确认有关熔窑的工程学信息

- 炉内构造（容积、尺寸、炉壁材质、燃气流等）

- 炉内热负荷率（kJ/m<sup>3</sup>h）

- 炉内温度分布（考虑火焰分布、负荷率）

- 改造机器的装备及可改善的空间等

- 燃料性状的掌握及管理

- N 含量管理、燃烧温度的变化、火焰形状的变化、控制方法的最佳条件

- 决定燃烧设备的最佳机种

空气比、火焰形状、预热空气、燃料性状变化的对应

- 2) 在实施改善与对策时，燃烧设备厂家、熔炉厂家、玻璃制造厂家3方合作，针对各个导入技术就使用机器的功能、运转状况、品质影响等进行试行及实证。
- 3) 研究实施改善与对策工程期间的作业停止、试验及验证等所需的时间

## (2) 针对新建制造工序的对策

### 1) 贯彻节能

实现高热效率，不仅可削减燃料消耗量，还可削减 NO<sub>x</sub> 的总排放量。采用低空气比燃烧设备、实施热回收，采用所有可削减热损耗的对策（炉体发热损耗、燃气/空气泄漏损耗、未燃烧损耗等）等方法。

### 2) 掌握使用燃料的性状及贯彻管理

注意燃料组成及性状变化对燃烧温度变化的影响。所用燃料的组成与性状的容许变动范围不明确时，应事先通过实验等进行验证。

实际燃烧温度根据“燃烧效率”、“低位发热量”、“燃料显热”等以及“燃烧气体的低压比热-燃气温度”与“燃气量-空气比”发生变化。尤其灰分、水分、发热量、燃烧效率的变动，均会间接影响 NO<sub>x</sub> 的产生量，因此应注意使用燃料的性状管理及对燃烧量/空气比的控制。

燃料中的 N 含量是产生 Fuel NO<sub>x</sub> 的源头，采购燃料时设定 N 含量的限制值极为重要。

当为石油焦炭及煤炭等固体燃料时，根据含有成分的挥发量及固定碳等，对产生 NO<sub>x</sub> 因素的火焰形状进行短火焰~长火焰及宽广形状等的改变。此外，由于固定碳燃烧的影响，火焰亮度及辐射率会发生变化，并对玻璃熔融相的温度造成影响，因此应特别注意对使用燃料的挥发量及固定碳成分进行管理。固定碳是决定燃烧时间、燃烧效率、燃煤残炭等燃烧设备类型参数时应该注意的成分。

### 3) 燃烧设备

在熔解工序中必须确保品质，因此要求具备稳定的炉内温度。为此，削减燃烧面产生 NO<sub>x</sub> 的技术仅限于可以适用的技术，而其削减效果也很难得到保证。但是，在考虑炉内温度范围的基础上，各国制造厂家现正自主开发 CH 系列燃气燃料的使用、预混合燃烧燃烧器、低 NO<sub>x</sub> 燃烧器、低 O<sub>2</sub> 分区等 NO<sub>x</sub> 对策手法。目前，玻璃制造商及燃烧设备厂家持有许多此类专利技术，以技术合作的形式导入也是选择之一。

### 4) 设施管理

针对下列有关设施管理的功能管理及售后维护等必要信息，工厂管理者在接收设备时，应与设备供应商之间签订交货时履行提交义务的合同。

- NO<sub>x</sub> 相关计划条件及验收条件（温度、燃气量、浓度、燃气性状、负荷条件、验收方法等）
- 技术图纸（构造、机器、材质等）
- 保证期间（例：催化剂、接触燃气部、控制功能等）

## 2.8.4 玻璃工业的学习案例事例（废气处理）

### （1） 废气条件的验证

本次实施学习案例的玻璃熔炉所使用的燃料，是日本没有使用实绩的石油焦炭、重油与天然气的混烧。现就学习案例对象工厂所提供的各种废气成分含量（废气量 100,000Nm<sup>3</sup>/h、SO<sub>x</sub> 浓度 3,500mg/Nm<sup>3</sup>、NO<sub>x</sub> 浓度 2,500mg/Nm<sup>3</sup>、灰尘浓度 1,000mg/Nm<sup>3</sup>）分别进行验证。关于 SO<sub>x</sub> 含量（提供值 3,500mg/Nm<sup>3</sup>），燃料石油焦炭中的 S 含量为表 2.8.2.1(学习案例熔窑的燃烧条件等)所示的 1.5%，但该数据与燃烧计算的理论值产生了很大背离。在本次的学习案例中，假定在玻璃熔炉中燃烧的是基于燃烧计算的 S 含量 3%左右的燃料。此外，NO<sub>x</sub> 含量（提供值 2,500mg/Nm<sup>3</sup>）高于中国某公司天然气专用熔炉的实绩值 2,300mg/Nm<sup>3</sup>，假定这是来自石油焦炭中 N 含量（1.3%~3%）的 Fuel NO<sub>x</sub>。此外，由于没有未燃烧成分飞散程度的实绩，煤尘含量不明确。通常重油专用玻璃熔炉的煤尘含量为 200mg/Nm<sup>3</sup>~500mg/Nm<sup>3</sup>，天然气专用燃烧炉则为 200mg/Nm<sup>3</sup> 左右，但所提供的灰尘量数据（1,000mg/Nm<sup>3</sup>）高于以上数据，因此在本次学习案例中，依照煤尘含量 1,000mg/Nm<sup>3</sup> 实施学习案例。

现将以上废气处理设备入口条件整理为表 2.8-2 所示内容。

表 2.8-2 废气处理设备入口条件

项目	数据
废气量	100,000Nm <sup>3</sup> /hr
温度	200℃（废热锅炉出口）
SO <sub>x</sub> 浓度	3,500mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub> 浓度	2,500mg/Nm <sup>3</sup>
煤尘浓度	1,000mg/Nm <sup>3</sup>

### （2） 废气排放标准

适用于现有浮法玻璃熔炉的废气排放标准值为表 2.8-3 所示内容。现有设备从 2014 年 1 月 1 日起适用，新设设备从 2011 年 10 月 1 日起适用。

表 2.8-3 Emission Standard of air pollutants for flat glass industry (GB26453-2011)

2011 年 4 月 2 日发行 平板玻璃工业大气污染物排放标准

	修改前	修改后
煤尘	100mg/Nm <sup>3</sup>	50mg/Nm <sup>3</sup>
SO <sub>x</sub> （以 SO <sub>2</sub> 计算）	600mg/Nm <sup>3</sup> （210ppm）	400mg/Nm <sup>3</sup> （140ppm）
F	5mg/Nm <sup>3</sup>	5mg/Nm <sup>3</sup>
HCl	30mg/Nm <sup>3</sup>	30mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub> （以 NO <sub>2</sub> 计算）	无限制	700mg/Nm <sup>3</sup> （341ppm）

均为氧浓度 8%换算值。

### （3） 周边国家及地区的浮法玻璃熔炉的NO<sub>x</sub>限制值

中国在修改前未规定 NO<sub>x</sub> 的排放标准值，修改后的标准值高于日本排放标准值的 2 倍多。韩国

的标准值如下表 2.8-4 所示，虽与中国修改后的标准相近，但已开始施行，且几乎所有玻璃熔炉均设置了脱硝设备。

表 2.8-4 周边国家及地区的浮法玻璃熔炉的 NO<sub>x</sub> 标准

国家、地区	浓度 (mg/Nm <sup>3</sup> ) O <sub>2</sub> 8%换算值
中国	700mg/Nm <sup>3</sup> (341ppm) 但不清楚城市是否有更低的浓度标准。
台湾	1,602mg/Nm <sup>3</sup> (780ppm) 但城市存在更低的浓度标准。 2019年1月1日~780mg/Nm <sup>3</sup> (390ppm)
韩国	834mg/Nm <sup>3</sup> (406ppm)
日本	1,602mg/Nm <sup>3</sup> (780ppm) 但城市存在更低的浓度标准。

设置脱硝设备的测试结果如下项所述。

(4) 实际使用燃气实施的脱硝催化剂活性测试 (于本事业实施前面向实用化的测试结果)

在浮法玻璃熔炉中实际使用燃气实施的脱硝催化剂活性测试，如图 2.8-1 所示，在废气处理灰尘内，放入如图 2.8-2 所示的小正方形催化剂样品，每隔一段时间抽样调查催化剂活性程度的经时变化。①为玻璃熔炉中排放的未经处理的废气 (稳定器入口)，②为在稳定器中进行 NaOH 喷雾、脱硫同时对灰尘改质后的废气 (EP 入口)，③为在灰尘中将脱硫、除尘后的废气 (烟囱入口) 与催化剂接触后的气体。

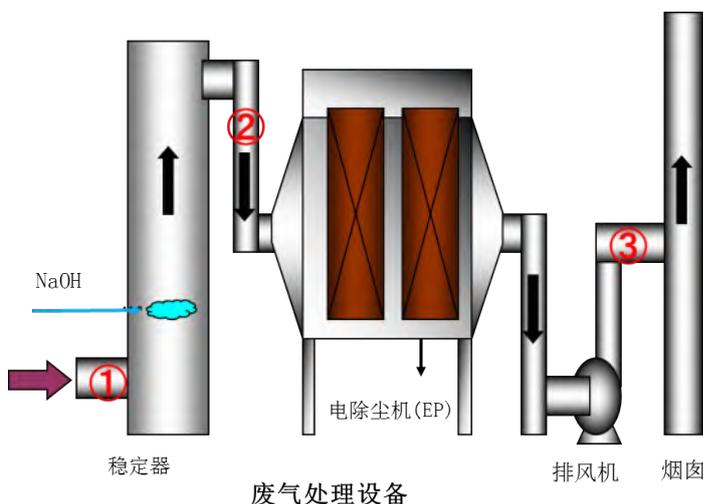


图 2.8-1 废气处理设备流程

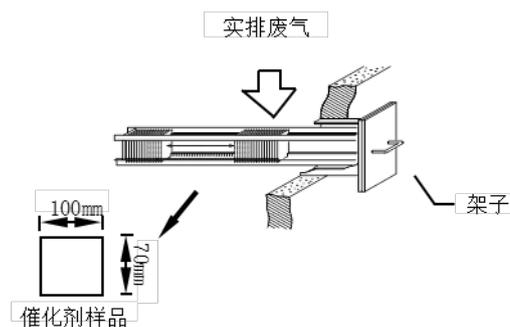


图 2.8-2 催化剂样品盒

根据抽样调查催化剂活性测试结果，如图 2.8-3 所示判明：催化剂的最佳设置位置在对废气脱硫、除尘后，也就是在烟囱前的位置。

在稳定器入口①处，催化剂的活性作用约 2 个月（2064 小时）后几乎完全消失，在 EP 入口处约 2 个月后为 80%左右，但结果表明劣化稳定性的最佳位置位于烟囱入口处。

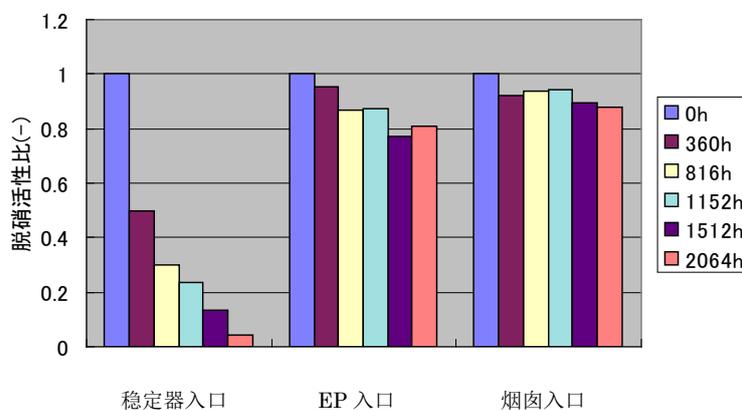


图 2.8-3 催化剂活性的经时变化

煤炭燃烧锅炉等的几乎所有工业废气，均可在除尘器前实施脱硝处理，但由于玻璃熔炉的灰尘性状比较独特，必须在除尘器后设置，这也是玻璃熔炉脱硝设备的技术难点所在。

### (5) 学习案例结果

本次学习案例的玻璃熔炉为如图 2.8.-1 所示的废气设备，在此设备上设置脱硝设备时，为如图 2.8.-4 所示的流程、物料平衡。在稳定器入口①处，催化剂的活性作用约 2 个月（2064 小时）后几乎完全消失，在 EP 入口处约 2 个月后为 80%左右，但结果表明劣化稳定性的最佳位置位于烟囱入口处。

**Material Balance 入口 SO<sub>x</sub> 浓度 3,500mg/Nm<sup>3</sup> 时**

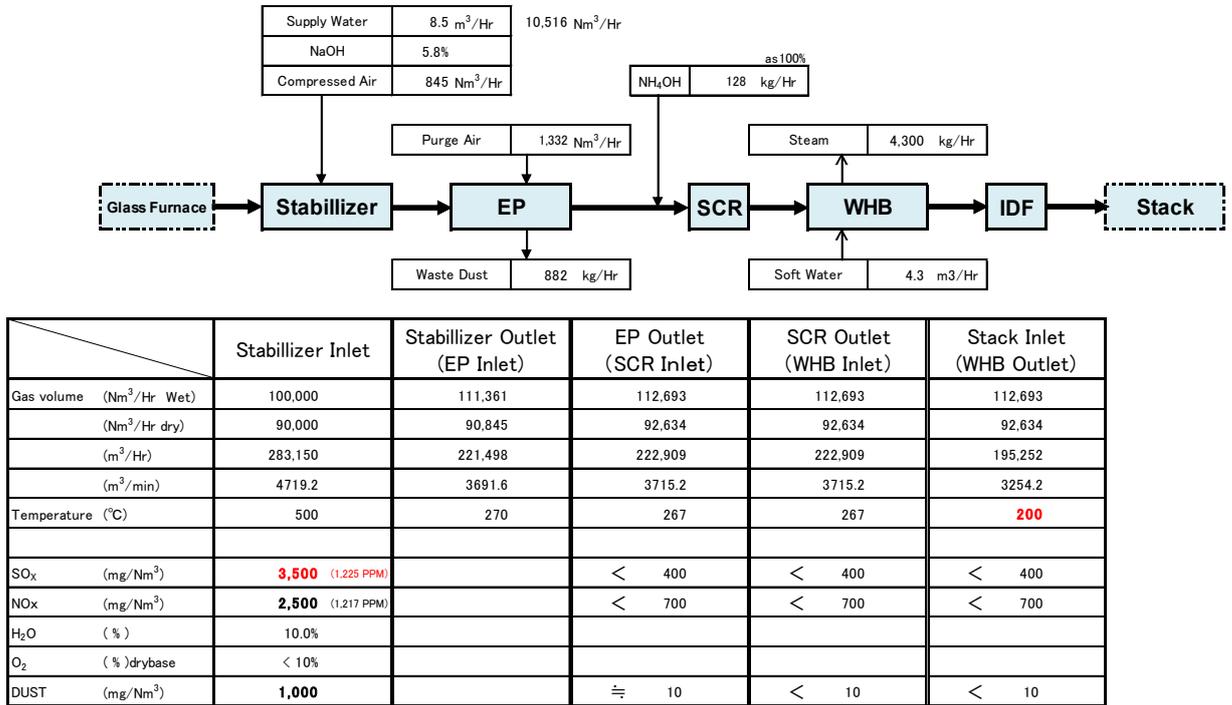


图 2.8.-4 入口 SO<sub>x</sub> 浓度 3,500mg/Nm<sup>3</sup> 的流程、物料平衡

此种情况下，为了实施脱硫，稳定器内废气温度降低，从而无法达到脱硝设备所需的温度。为了防止 SO<sub>x</sub> 与脱硝所用的氨气发生反应析出硫酸氢铵，必须达到下图 2.8.5 所示的温度以上，但由于稳定器造成的温度降低，从而成为在脱硝设备前无法高于废气温度的原因。

例如 SO<sub>x</sub> 浓度为 100ppm, SO<sub>3</sub> 在玻璃熔炉中的废气实绩约为 3%。那么此时 SO<sub>3</sub> 的浓度为 3ppm, 此时的废气温度必须为 283°C 以上。

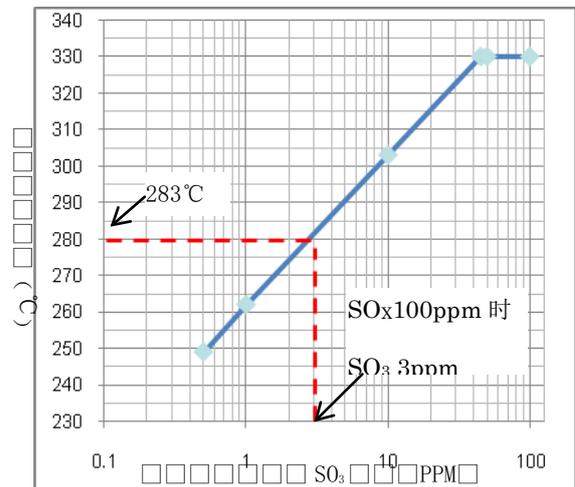
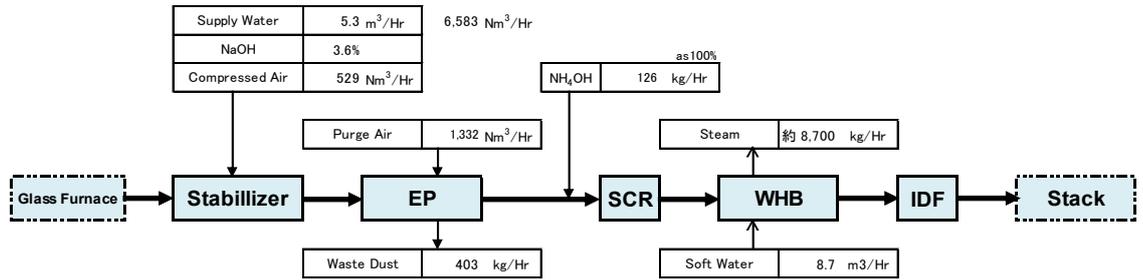


图 2.8.5 脱硝装置前的 NH<sub>3</sub> 注入下限温度

假如燃料中的 S 含量约为 1.5%，那么 SO<sub>x</sub> 排放量将减少约一半成为 1,750mg/Nm<sup>3</sup> 左右，通过上述案例改善稳定器中温度降低的情况，便可如图 2.8.6 所示设置脱硝设备。

**Material Balance** 入口 SO<sub>x</sub> 浓度 3,500mg/Nm<sup>3</sup> 时



	Stabilizer Inlet	Stabilizer Outlet (EP Inlet)	EP Outlet (SCR Inlet)	SCR Outlet (WHB Inlet)	Stack Inlet (WHB Outlet)
Gas volume (Nm <sup>3</sup> /Hr Wet)	100,000	107,112	108,444	108,444	108,444
(Nm <sup>3</sup> /Hr dry)	90,000	90,529	91,310	91,310	91,310
(m <sup>3</sup> /Hr)	283,150	244,435	245,886	245,886	195,835
(m <sup>3</sup> /min)	4719.2	4073.9	4098.1	4098.1	3263.9
Temperature (°C)	500	350	346	346	<b>220</b>
SO <sub>x</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	<b>1,750 (613 PPM)</b>		< 400	< 400	< 400
NO <sub>x</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	<b>2,500 (1,217 PPM)</b>		< 700	< 700	< 700
H <sub>2</sub> O (%)	10.0%				
O <sub>2</sub> (%) drybase	< 10%				
DUST (mg/Nm <sup>3</sup> )	<b>1,000</b>		≈ 10	< 10	< 10

图 2.8.-6 入口 SO<sub>x</sub> 浓度 1,750mg/Nm<sup>3</sup> 的流程、物料平衡

但在设置了脱硝设备的情况下，废热锅炉的热回收量约减少一半，而中国的浮法玻璃工厂，利用废热锅炉产生的蒸汽发电的工厂较多，若设置了废气处理设备，发电量将伴随着减少一半。

### 2.8.5 针对玻璃工业的 NO<sub>x</sub> 削减对策的提案（废气处理）

如上所述，中国的玻璃熔炉利用废热锅炉设置废热发电设备的工厂较多，此外，由于使用的燃料为石油焦炭，若要与脱硝设备兼顾，就只能牺牲节能。

废热发电所需投资的设备费用虽然很大，但约 2 年后便可充分回收设备投资费用，此外，石油焦炭与重油相比，从发热量考虑还可节省 25% 的燃料费。

本次学习案例中制作的脱硝方法（SCR 方法），需要满足 SCR 入口的废气温度。即使使用的燃料为低硫磺重油，玻璃熔炉废气灰尘也带有粘性，若不实施上述在稳定器内通过 NaOH 喷雾改变灰尘性质的步骤，电除尘器的效率便会降低，从而导致灰尘堵塞催化剂。但是，若燃料为专用天然气，便不必实施灰尘改质所需的 NaOH 喷雾，因此可通过废热发电回收与使用石油焦炭燃料相同的发电量，但燃料费用将增加 25% 以上。

最后，若不考虑使用燃料使玻璃公司的经营成本达成一致，则必须具备低温 SCR 方法的脱硝技术，同时还需设置脱硫及除尘等设备，遗憾的是这种技术还无法实现。不如对玻璃熔炉的使用燃料实施限制，比如制定燃料中的 S 含量为 1.0% 以下的法律等，并牺牲一定的废热回收利益，那么完全可以设置如上所述的采用 SCR 方法实施脱硝处理的设备。

### 3. 各行业的 NO<sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术

#### 3.1 火力发电的 NO<sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术

##### 3.1.1 火力发电的大气污染防治技术

###### (1) 氮氧化物(NO<sub>x</sub>)对策

日本电力工业氮氧化物对策，从燃料对策，燃料改善，排烟脱硝技术的开发和引进三个侧面进行实施。以下叙述其措施。

###### 1) 燃料对策

燃料对策由于合作低氮燃料的轻质油(粗汽油、NGL)进行锅炉的改良，使用良质油使氮氧化物的排放受到抑制。

###### 2) 燃烧改善

通过燃烧改善抑制 NO<sub>x</sub> 排放的对策，从 1968 年前后开始调查和研究，到 1970—1971 年，进行了实际的锅炉试验。

其结果，从 1972 年起，开始采用“二段燃烧法”和“排气混合(再循环)法”改善燃烧方式，从 1973 年起开始设置了“低 NO<sub>x</sub> 燃烧器”，改善燃烧的各种方法如图 3.1-1 所示。

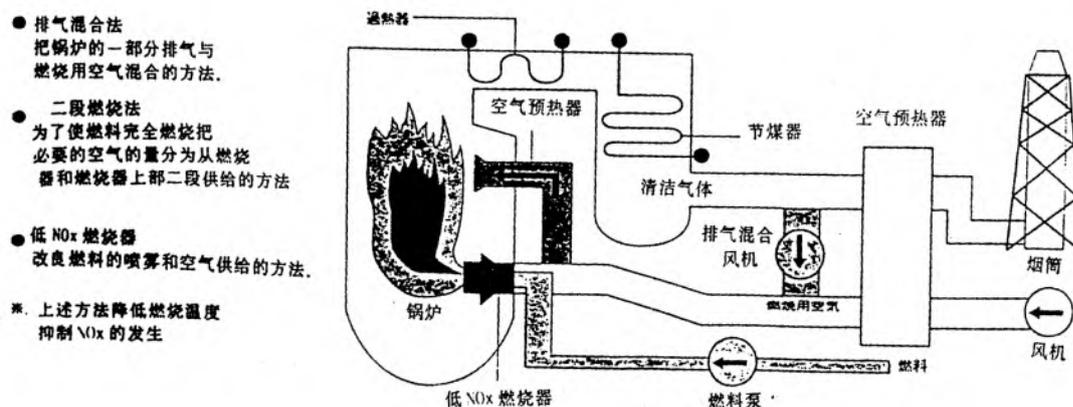


图 3.1-1 采用改善燃烧降低 NO<sub>x</sub> 的对策

引自：环境和能源(1995 年)电气事业联合会

到 1987 年火力发电站单位台数为 258 台中，233 台采用了二段燃烧法之外，采用排气混合法的为 202 台，采用低 NO<sub>x</sub> 燃烧器的为 140 台。另外，其中的 3 个方法全都采用的上升到 111 台。

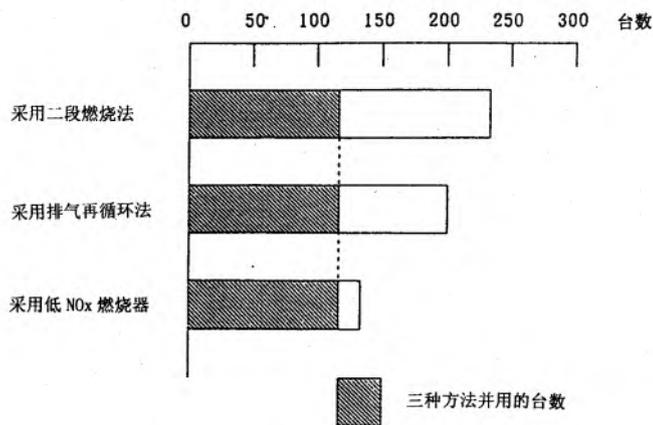


图 3.1-2 采用燃烧改善对策的单位台数

引自：电气事业联合会调查

### 3) 排烟脱硝技术的研究开发引进

日本的排烟脱硝技术的研究开发，从 1973 年前后，以各个厂家为中心活跃地进行了研究开发。

其结果，从 1970 年代的中期起到后半期，确立了 LNG 的燃烧排气等所谓清洁气体的干式氨接触还原法技术。

一方面，关于重油和原油的燃气脱硝技术，从 1977 年起促进其引进。

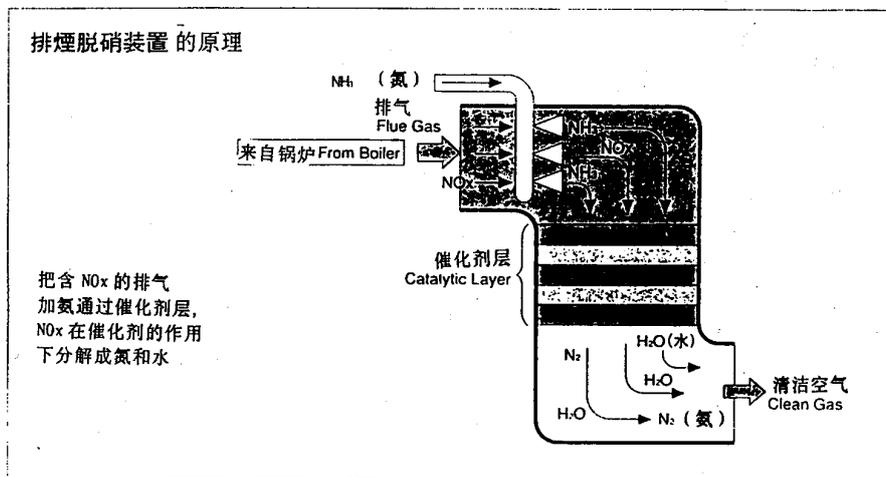


图 3.1-3 采用干式氨接触还原法的排烟脱硝装置的构造图

引自：环境和能源(1995 年)电气事业联合会

到 1986 年设置排烟脱硝装置的单位台数为 87 台，建设中的 16 台，此外采用炉内脱硝方式(通过在炉内伴随燃烧的中间生成物的还原作用的脱硝方式)的为 11 台。

图 3.1-4 及图 3.1-5 分别表示采用三种对策(燃烧对策、燃烧改善和排烟脱硝)场合的烟筒出口

的 NO<sub>x</sub> 浓度的幅度和平均值。

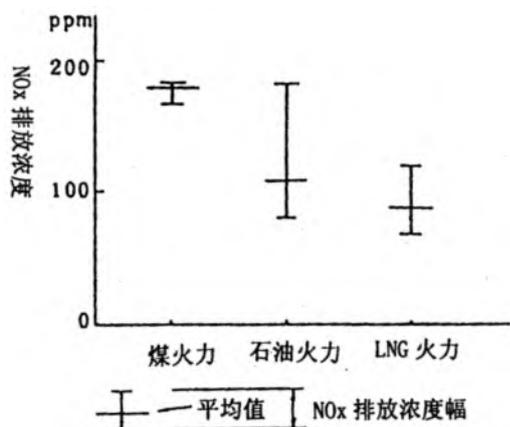


图 3.1-4

不同对策的 NO<sub>x</sub> 排放浓度  
(进行燃料对策和燃烧改善の場合)

引自：电气事业联合会调查

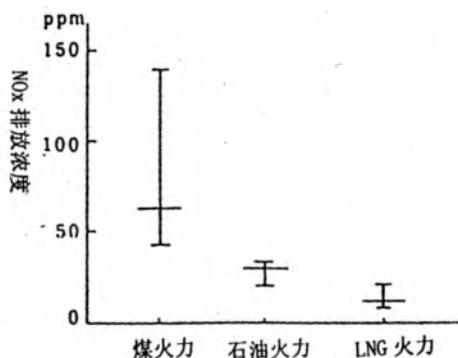


图 3.1-5

不同对策的 NO<sub>x</sub> 排放浓度  
(进行燃烧改善和排烟脱硝の場合)

引自：电气事业联合会调查

单位火力发电站综合发电量的氮氧化物排放量，从 1974 年的约 1.1g/kwh 降低到 1994 年的约 0.4g/kwh。

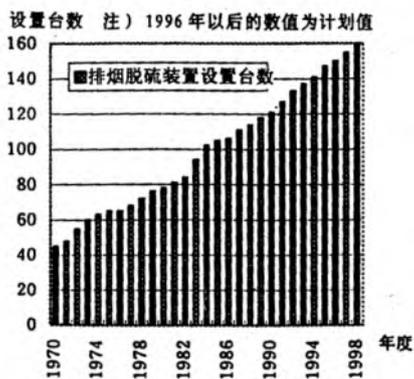


图 3.1-6

排烟脱硝装置的设置台数的演变  
引自：电源开发的概要(1995年)  
通产省资源能源厅编

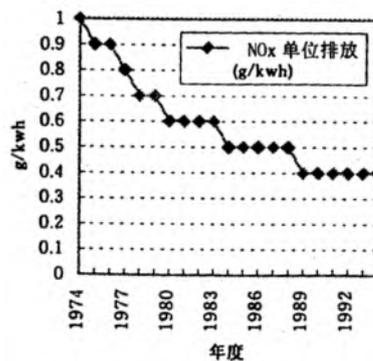


图 3.1-7

单位火力发电站综合发电量的 NO<sub>x</sub> 推出的演变  
引自：电源开发的概要(1995年)  
通产省资源能源厅编

## (2) 低NO<sub>x</sub>燃烧法概要

### 1) 烧微粉煤锅炉的低NO<sub>x</sub>燃烧技术

控制锅炉低 NO<sub>x</sub> 的燃烧法，一般采用如下方法：

#### (a) 降低过剩空气率

减少向锅炉供给空气，以减少燃烧范围里的过剩氧，从而抑制 NO<sub>x</sub> 的发生。

#### (b) 降低燃烧用空气的温度

一般锅炉的燃烧用空气的温度为 250~350℃左右，将此温度减低就会使燃烧温度降低，随之 NO<sub>x</sub> 的生成量也降低。

#### (c) 2 段燃烧

2 段燃烧法为分 2 段供给燃烧用空气，第 1 阶段(燃烧器部分)空气比在 1 以下进行燃烧，继续第 2 段供给不足部分的空气，使其完全燃烧的方法。第 1 阶段，空气量越少，降低 NO<sub>x</sub> 的效果越大，但可能出现燃烧不稳定与增多未燃烧的现象。必须充分注意。

#### (d) 排放燃气再循环

将燃烧排放燃气的一部分混入燃烧用空气中，从而减低燃烧空气中的 O<sub>2</sub> 浓度，如此就得出出现缓慢的燃烧，降低燃烧温度，以达到减少产生 NO<sub>x</sub> 的目的。再循环燃气量越多抑制 NO<sub>x</sub> 的效果越大，但是太多就会出现燃烧不稳定，所以对于燃烧用空气量，以 20~30% 为其限度

#### (e) 低 NO<sub>x</sub> 燃烧器

通过改进燃烧器构造来抑制 NO<sub>x</sub> 大致有如下三种办法：

##### a) 使燃料与空气的扩散相混合

通过减低火焰的热发生率，以期达到降低火焰温度的抑制温度的效果

##### b) 促使燃烧的不均匀化

数只燃烧器中，用几只处于燃料过剩状态，在它附近配置空气过剩的燃烧器或只送空气的喷咀或一只燃烧器喷出的燃料分布疏密不等，这样一种方法。

##### c) 促进火焰的热辐射

通过调节燃料与空气混合等方法，使火焰形状处于最大辐射热状态，以期缩短高温区的燃烧燃气的停留时间。

#### (f) 炉内脱硝法

炉内脱硝法为在燃烧室内，由碳氢化合物使燃烧室内生成的 NO<sub>x</sub> 还原的方法。

炉内脱硝由两部分工程所构成，第 1 工程为通过碳氢化合物的 NO 还原工程。本工程之所以成立，需要 3 个条件如下：

##### a) 周围气温必须超过碳氢化合物的分解温度(约 900℃)

##### b) 氧的存在

##### c) 混入的还原用碳氢化合(燃料)的量，必须超过所存在氧的化学当量。

第2工程为使第1工程发生的未燃部分完全燃烧的工程，需要2个条件如下：

d) 周围气温需在未燃部分的反应温度之上。

e) 为未燃部分的完全燃烧，供给充分的氧量。但是供氧最好以低氧浓度逐渐混入。

以上，大致叙述了NO<sub>x</sub>燃烧法，然而自从近来控制NO<sub>x</sub>的规定严格起来，一般都在合并使用低NO<sub>x</sub>燃烧器和炉内脱硝法。

### (3) 排烟脱硝技术

#### 1) 排烟脱硝法的概要与特征

作为降低从锅炉等固定发生源而来的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)的治理办法，与改进燃烧技术的开发和燃料转换办法并行，正在进行分解排烟中的NO<sub>x</sub>的排烟脱硝技术，尤其使用催化剂，以氨作为还原剂的，有选择性的接触还原法的排烟脱硝法的实行，且取得不少成绩。

排烟脱硝技术的研究从1970年前后开始活跃进展在原理上考虑出各种方法，主要排烟脱硝法如表3.1-1所示。于此，以氨催化接触还原法的排烟脱硝技术为中心，加以概述。

表 3.1-1 排烟脱硝法的种类

干式	湿式
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 有选择的接触还原法</li> <li>• 非选择的接触还原法</li> <li>• 无接触还原法</li> <li>• 接触分解法</li> <li>• 吸收法</li> <li>• 吸附法</li> <li>• 电子照射法</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>气相氧化吸收法</li> <li>液相氧化吸收法</li> <li>络盐生成吸收法</li> </ul>

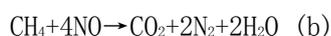
#### 2) 各种排烟脱硝法的原理

##### ① 干式脱硝法

干式脱硝法的程序简单，早已开始研究开发。

1) 择的接触还原法是在排放的气体中添加氨(NH<sub>3</sub>)，由于通过触媒层，把NO<sub>x</sub>分解为无害的氮(N<sub>2</sub>)和水(H<sub>2</sub>O)这样一种简单的程序，适用于大容量排放气体的处理，是最实用的方法。

2) 非选择性接触还原法是把CH<sub>4</sub>、CO和H<sub>2</sub>等作为还原剂，用白金(Pt)等作为触媒，而进行接触还原的方法，把CH<sub>4</sub>作还原剂的反应如下：



反应速度(a)比(b)大，所以O<sub>2</sub>消费之后，开始NO的还原，因此很难适用于气体量多，O<sub>2</sub>浓

度高的锅炉排放的气体。

- 3) 无接触还原法是气体温度在约 800~1,000℃ 高温范围, 注入氨不用触媒, 脱硝的方法。然而此法氨的注入量多而脱硝率较低, 以及对温度变化的脱硝性的影响大, 是个问题。
- 4) 使用 Pt 等贵金属或各种非金属氧化物的接触分解法, 用 Li、Na 和 K 的碳酸盐共融物, 在高温下 (约 450℃) 吸收 NO<sub>x</sub> 的吸收法, 以及 NO<sub>x</sub> 吸附在硅凝胶或分子筛上的吸附法等脱硝法, 都在被研究中。但是, 这些方法作为锅炉排放气体用的排烟脱硝方法, 都还没达到实用领域。
- 5) 电子照射法是用电子束照射气体, 就会生成 OH<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O 和 O 的游离基和原子, 它们与 NO 或 SO<sub>2</sub> 反应而生成 HNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

应用这个原理, 对气体中 NO<sub>x</sub> 或 SO<sub>2</sub> 浓度, 添加大约当量的 NH<sub>3</sub> 而照射电子线 β, 如此将由于生成硝酸铵 (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 和硫酸铵 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 的固体粒子, 同时除掉 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的方法。而且, 集尘装置收集固体粒子。

## ② 湿式脱硝法

湿式脱硝法作为可以同时脱硫脱硝的方式, 与开发干式法并行在研究开发中。然而每种方法的程序却较复杂, 又伴有排水处理等问题, 所以有大量气体处理需要的火电厂, 尚未作为实际使用。于此就不加说明了。

### 3) 采用氨催化接触还原法的理由

处理锅炉燃烧排放气体中的 NO<sub>x</sub> 时, 有如下问题:

- ① 应处理的气体量大。
- ② NO<sub>x</sub> 浓度为 ppm, 其大部分是缺乏反应性的 NO。
- ③ 排放的气体中大量含有氧、水、二氧化碳、硫氧化物以及粉尘等有害成分。

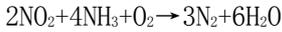
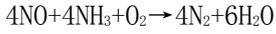
同时, 为了作为排烟脱硝装置的实际应用, 必须具备如下各条件:

- ① 脱硝率高, 可以较长时间维持稳定的性能
- ② 可以追随负载的变动。
- ③ 不产生二次公害。
- ④ 装置可以紧凑, 通风损失少。
- ⑤ 设备费和运输费廉价的。

用氨还原剂作为催化剂的脱硝法, 已证实任何一种都可满足目的条件, 现在对 LNG、重油; 原油和煤炭锅炉的任何一种, 作为可靠性高的程序, 在广泛采用。

#### 4) 氨催化接触还原法的原理和特征

向物体中添加氨(NH<sub>3</sub>), 由于经过催化层, 把 NO<sub>x</sub> 分解为无害的氮(N<sub>2</sub>)和水(H<sub>2</sub>O), 其反应式如下:



此反应的最佳温度范围为 300~400℃, 作为锅炉相当于省煤器出口气体的温度。有如下各特征:

- ① 程序简单、运转容易, 事故少、可靠性高
- ② 干式法, 无须排水, 且无须排放气体的再加热
- ③ 可取得高脱硝性能
- ④ 无副产品
- ⑤ 因运转操纵单纯, 跟锅炉容易协调。

#### 5) 脱硝工艺

脱硝装置由装设在取得最佳反应温度的省煤器与空气预热器之间的脱硝反应器以及为向气体中注入还原剂 NH<sub>3</sub> 的 NH<sub>3</sub> 供给装置所构成。

从锅炉排放的气体与从注入 NH<sub>3</sub> 的喷嘴喷射进来的 NH<sub>3</sub> 相混合, 然后被导入脱硝反应器。于此, 排放气体中的 NO<sub>x</sub> 在触媒的表面上, 与 NH<sub>3</sub> 有选择地进行反应, 还原为无害的 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

另一方面, 在气化器气化了了的 NH<sub>3</sub>, 经过储存器, 用锅炉压力鼓风机的一部分空气稀释, 再把 NH<sub>3</sub> 注入喷嘴注入气体中。

于此, NH<sub>3</sub> 的注入量, 如图 3.1-9 所, 求得脱硝装置入口的 NO<sub>x</sub> 浓度与由锅炉负载信号(代表气体量的信号)流入反应器的 NO<sub>x</sub> 量, 最后再乘以规定的 NH<sub>3</sub> / NO<sub>x</sub> 摩尔比。

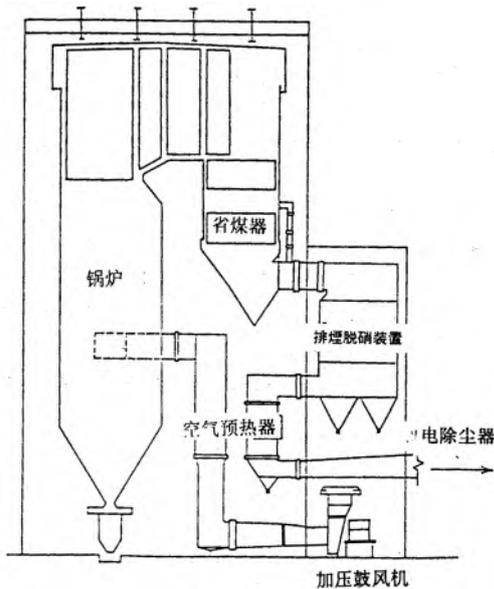


图 3.1-8 包含氨催化剂接触还原脱硝装置的整体配置图

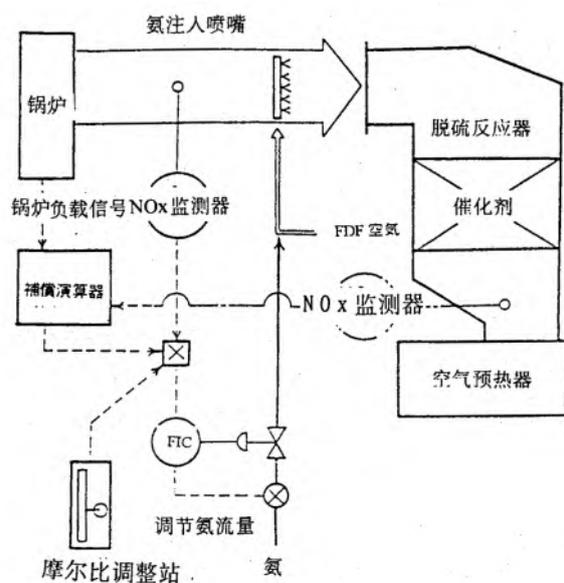


图 3.1-9 NH<sub>3</sub>注入量控制系统概要图  
(自《火力核能发电》1984年。10)

## 6) 脱硝方式

根据脱硝反应器的位置，有两种脱硝方式。

### ① 高粉尘脱硝方式

是把从锅炉排放的气体直接导入脱硝装置，之后采用集尘器除尘的方式，本方式一般采用在以 LNG 重油或原油为燃料的锅炉上。

### ② 低粉尘脱硝方式

设置集尘器于脱硝装置的上流除尘后再脱硝的方式。有时采用在  $\text{SO}_x$  和粉尘多的气体脱硝上。两方式都没有脱硝装置方面的限制，当计划实际设备时，可综合考虑以决定用哪种方式为宜。

## 7) 脱硝触媒

### ① 脱硝触媒应具备的条件

- 1) 在所使用的温度范围，脱硝性能高。
- 2) 不存在由  $\text{SO}_2$  向  $\text{SO}_3$  转换等副反应
- 3) 充分的耐久性
- 4) 充分的机械强度和耐热性
- 5) 含有磨损性高的粉尘的排放气体情况下，具有耐磨损性

作为满足这些条件的触媒，现在实用几种

触媒，其主要的是作为载体，用钛、铝等多孔质陶瓷再作为活性成分加以数种金属氧化物等。

### ② 选择脱硝催化剂

要求具备相应于排放气体性状的性能

以 LNG 作为燃料的洁净燃气的情况下，因为在排放气体中不含污染因素的粉尘或  $\text{SO}_x$ ，所选择耐热的催化剂即可。

以重油、原油和煤炭为燃料的脏气体时，排放气体中含有粉尘和  $\text{SO}_x$ ，因此，对此必须另行考虑。

表 3.1-2 表示锅炉燃料的种别与催化剂选择上的应考虑项目

燃料种类别		应考虑的项目
燃气		高活性、耐热性
重油、原油		高活性、耐热性、耐煤尘 表面中毒,耐SO <sub>x</sub> 、低SO <sub>3</sub> 转换率
煤	低粉尘脱硝	同上
炭	高粉尘脱硝	同上、耐磨性

(自《火力核能源发电》1993. 10)

### ③ 催化剂的形状

实际在使用的催化剂形状有粒状, 松子状、蜂窝状和板状等。

使用洁净燃气时, 不存在粉尘带来的堵塞, 所以使用粒状, 格子状或蜂窝状催化剂。如果气体脏的情况, 一般使用粉尘堆积小的格子状、蜂窝状或板状催化剂(参照表 3.1-3)。

表 3.1-3 催化剂层的形状

触媒层形状	(触媒)  粒状催化剂 床移动床式 (径数mm~10mm的球状等粒状催化剂)	 板状催化剂 气体并行流形	 蜂窝状催化剂 气体并行流形	 格状催化剂 气体并行流形
主要对象的排放气体	如烧LNG排放气体, 对粉尘或SO <sub>x</sub> 极少的清洁气体, 使用固定床式, 如烧油, 中程度的含硫重油的排放气体, 粉尘或SO <sub>2</sub> 多的脏排气体就用间隔移动式。	如同烧煤炭或高硫重油的排放气体, 用于粉尘和SO <sub>2</sub> 多的脏排气上		

(自《公害防治的技术和法规》通产省立地公害局监修)

### 8) 脱硝反应器

脱硝反应器是充填催化剂容器, 使其有效进行脱硝反应的装置。为此需要不容易发生偏流或堵塞等构造。作为防治偏流的措施, 设置导向叶片, 以使气体流均匀流动。对于堵塞可采取如下措施:

- ① 使用气体平行流型催化剂
- ② 粉尘多时, 使成为气体纵流方式
- ③ 选择不发生粉尘蓄积的合适的气体流速

④ 为了防治积除去粉尘的堆积，根据需要，装煤烟鼓风机

## 9) 设备设计上的考虑事项

计划脱硝装置时应考虑的事项如下

### ① 排放气体的温度

排放气体的温度，给脱硝性能带来巨大影响。脱硝性能与排放气体的温度的关系如图 3.1-10 所示。

低温情况下，不仅性能也低，气体中含  $\text{SO}_x$  时将产生酸性硫酸铵，成为触媒活性降低的原因。

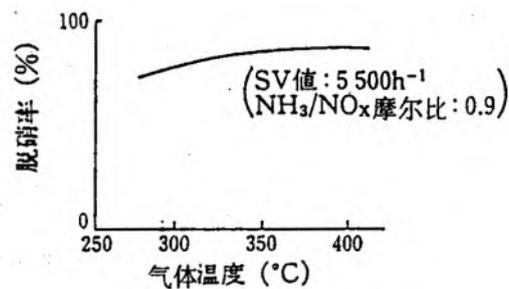


图 3.1-10 排放气体温度与脱硝率的关系(自《火力核能发电》96。2)

### ② 排放气体的组成

气体中含有多种物质，与性能有直接关系的是  $\text{SO}_x$  和煤尘。

- 1) 据燃料中的硫成分，排放气体中的  $\text{SO}_x$  也随之改变。烧煤炭时，有数百数千 ppm 的  $\text{SO}_x$  浓度。对于含  $\text{SO}_x$  气体，一般使用钛系列触媒。
- 2) 据燃料和运转条件，排放气体中的煤尘量也变化。烧燃油情况下，为零，而烧煤炭锅炉就从数  $\text{g} / \text{Nm}^3$  到数  $10\text{g} / \text{Nm}^3$  的范围了，将会成为触媒的磨损、堵塞以及性能降低的原因。

### ③ 触媒的寿命

根据排放的气体中所含物质和温度条件，触媒的活性随时间的推移而降低。其原因：1) 排放气体中的成分(碱性金属等)与触媒的化学结合；2) 排气中的成分(煤尘等)附着到触媒的表面上；3) 由于高温，触媒的高温等。

### ④ 触媒量与运用条件的设想

需要充分考虑触媒的特性，适宜设想触媒量及其运用条件。

#### 1) 触媒量(SV 值)的设想

随着 SV 值(气体量 / 触媒量)的增加, 脱硝率有减少的倾向。因此, 需要进行取得适合设计条件的脱硝性能的触媒量的设想。

一般, 在煤炭火电 3,000h<sup>-1</sup> / 重油火电 5,000h<sup>-1</sup>, 80% 以上的脱硝率是可能的。(图 3.1-11)

## 2) 运用条件的设想

脱硝反应以前式表示, 理论上对 NO<sub>1</sub> 克分子需要 NH<sub>3</sub>1 克分子, 因此根据氨的注入量, 脱硝率将大不一样(图 3.1-12)

因此, 考虑到氨泄漏, 如同取得目标脱硝率, 设想 NH<sub>3</sub> / NO<sub>x</sub> 克分子比。克分子比(摩尔比)约 0.8~1 为一般。

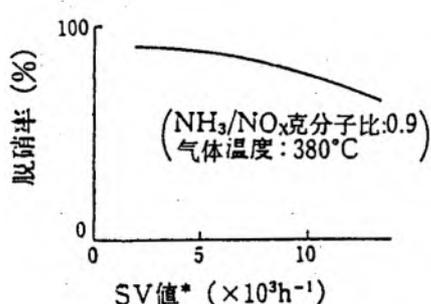


图 3.1-11 SV 值与脱硝率的关系

(自《火力核能发电》96. 2)

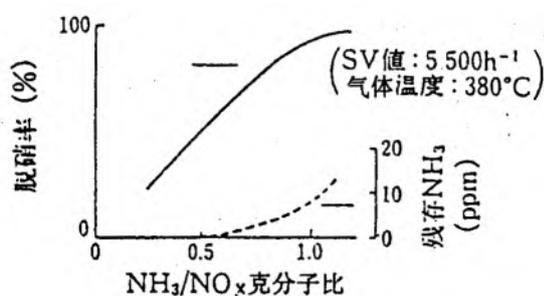


图 3.1-12 克分子与脱硝率的关系

(自《火力核能发电》96. 2)

## 10) 触媒的管理

排放的气体与运转条件将给触媒的耐久性和寿命以影响。因此日常或定期的管理, 为维持其性能以及决定更换触媒的时间等是必需的。触媒的劣化一般缓慢进行, 因此重要的是搞清楚经过长时间的经时变化。

### ① 通常运转状态下的经时变化的调查

1) 日常的性能管理

2) 定期的性能管理

记录一定条件下的脱硝率, 触煤层的通风损失以及其他运转数据以调查了解其经时的变化。

### ② 调查停止运转时装置的经时变化

检查触煤层和氨注入喷嘴等的经时变化, 调查有无降低性能的原因。

### ③ 调查触媒标本的经时变化

以实际受检装置取触媒样品, 检测其脱硝率、强度、物性和组成等, 以调查其经时变化。

### 1.1) 脱硝装置的建设 费

脱硝装置的建设费，根据燃料种类和所要求的性能很不一样。例如氨注入克分子比 0.8~1.0 脱硝率 80% 的设备费，概略如下：

烧重油、原油锅炉：4~5 千日元 / KW

燃煤锅炉：6~7 千日元 / KW

同时，脱硝装置所需氨注入装置的设备费，大部分被储存罐所占，其装置的概略设备费为 4~5 千日元 / 罐容量 (m<sup>3</sup>)，而且上述费用，都不包括基础工程费。

表 3.1-4 是发电用脱氮装置的成本例子 (1981 年数据)。

表 3.1-4 发电用脱氮装置的成本例子

条件	方法	设备费 千日元 /m <sup>3</sup> /h	运转成本 千日元/年/Nm <sup>3</sup> /h ①NOx浓度 ②运转率 ③药品费	效率 %	运转 难易度	使用范围 气量 Nm <sup>3</sup> /h	用途 发生设备	维修保养 难易度 难/普/易
	氨接触还原法	0.6-7.0 ≥0.7	0.3-2.8 ①60-400ppm ②70%利用率 ③6万日元/t	90 以下	普	7万- 300万	●锅炉 ●燃气轮机 ●重油机 ●垃圾焚烧 炉 ●化学设备 加热炉	普
	氨无催化剂法		≥0.8 ①100-150ppm ②70%利用率 ③6万日元/t	40 以下	易	57万 -100万	●垃圾焚烧 炉 ●化学设备 加热炉 ●锅炉	易

参考资料：

1. 《火力核能发电》(社团法人火力核能发电协会)82. 10; 84. 10; 93. 10
2. 《防治公害的技术与法规》大气篇 四订(监修: 通产省厂地公害局)
3. 三菱重工业株式会社技术资料

### 3.1.2 运转管理(排烟脱硝装置、燃烧技术)

#### (1) 排烟脱硝装置

##### 1) 日常管理

###### (a) 运转管理

关于排烟脱硝装置，仪器日常监视运转状态极为重要，通常以常规仪器监视：是否用摩尔比取得了规定的脱硝率、残余氯浓度是否增加、以及反应器与空气预热器的压差是否上升、下流的升压鼓风机振动有无异常等。

以这些日常的监测，如发现脱硝率降低等异常时，要立刻进行性能测试，搞清其原因是关键。

###### (b) 日常检查与维修

日常检测上，进行关于氨注入装置，反应器、混合器、管道以及有关器件的空气预热器和缓冲板等的一般检测，必须防治事故于未然。

###### (c) 性能管理

为了有效运转脱硝装置，应掌握触媒的性能和预测其寿命，为此进行适当的性能管理极为重要，为了掌握性能的陈旧变化，经常要进行运转时附近条件的摩尔比恒定的性能测试和摩尔比的变化性能测试。

###### (d) 触媒测试

所谓实际机器上的性能测试是，另外为了掌握媒的活性以及物理的基本特性的推移，定期采取反应器上的触媒样品，进行触媒的性能测试。触媒采样时，要充分注意不使别的触媒产生裂缝的同时，还要仔细检测并记录触媒表面的粉尘附着情况和反应器的孔隙堵塞等。

##### 2) 运转时的注意点

氨接触还原法对于燃料、机种和规模等并无限制，而且在经济也比较优越，所以排烟脱硝对多数火电厂是适用的。关于氨接触还原法的排烟脱硝装置的运转时的注意点、维修和检测以及特性管理，叙述如下：

###### (a) 运用气体的温度

排气中含有三氧化硫(SO<sub>3</sub>)时(烧油或烧煤炭锅炉等)，由排气温度低的低负载时，注入氨(NH<sub>3</sub>)而运转，就如下式由于气体中的SO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O而生成酸性硫氨(NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>)，因触媒细孔堵塞而使触媒性能降低：
$$\text{NH}_3 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$$

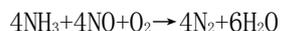
氨与SO<sub>3</sub>的浓度越高，酸性硫氨的析出温度也高，所以需要在SO<sub>3</sub>浓度相应的下限温度以上注入氨，来运转脱硝装置。

把气体温度升高到约300~350℃，酸性硫氨就会分解，所以其生成量如果很少，对脱硝性能无影响。然而，如果积蓄大量酸性硫氨，温度就会升高，使性能恢复也需时间，造成性能降低。

###### b) 设定运转用NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>摩尔比

考虑到涉及向下流机器给以坏影响的泄漏氨，为了取得作为目标的脱硝率，需设定  $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$  摩尔比。

脱硝的主要反应可以用下式表示：



因此，对氧化氮 / 摩尔比需要氨 / 摩尔比根据氨的注入量，很能左右脱硝率。随着  $\text{NO}_x / \text{NO}_x$  摩尔比的增加，脱硝率也升高，因为泄漏氨也增加，所以需要设定适当的  $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$  摩尔比。

#### (c) 对下流机器的影响

脱硝装置安装之际，应考虑不给下流机器的运转造成障碍。能给下流机器造成障碍的物质，主要是排气中的  $\text{SO}_3$  以及由泄漏与  $\text{SO}_3$  的反应而生成的酸性硫酸氨 ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ )。  $\text{SO}_3$  在露点温度以下的硫酸腐蚀与酸性硫酸铵将成为堵塞和腐蚀的原因。

#### (d) 反应器的压差

排气中粉尘多时，粉尘将堆积于触煤层，以致增加触煤层的压损失，将成为性能降低的原因，因此当出现压差上升时，将进行煤烟吹风。

#### (e) 催化剂寿命的变化

催化刑经长时使用，会因排气中的热与煤尘，脱硝性能就逐渐减弱，因  $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$  摩尔比升高，虽然能维持一定水平的脱硝率，但泄漏氨也增多所以须监视脱硝性能与泄漏氨。

### 3.1.3 火力发电厂的排气测定技术

#### (1) 火力发电厂的排气测定技术

##### 1) 概论

根据法律规定大气污染物质的监测，要由火电厂连续检测烟囱入口处的硫化合物，氮氧化物和氧。为了管理煤烟处理设备的性能等，还要定期检测分析从锅炉出口到烟囱的烟道各部位的硫氧化物、氮氧化物以及灰尘等排放气体的成分。举例如下：

(目的)	(检测部位)	(排放气体成分)
(1)大气污染物质排放监测	烟囱入口	SO <sub>x</sub> 、NO <sub>x</sub> 、灰尘和有害物质
(2)煤烟处理设备的性能管理		
1)排烟脱硫装置	装置入口，装置出口	SO <sub>x</sub>
2)排烟脱硫装置	装置入口，装置出口	NO <sub>x</sub> 、NH <sub>3</sub>
3)集尘装置	装置入口，装置出口	粉尘
(3)锅炉等煤烟发生设施的性能		

ECO 烟道出口，CO、O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 粉尘及燃烧管理采取烟道各检测部位的位置，要避免管道的弯曲部分和急剧变化的部分，要选择排放气体流动较均匀的部位，检测作业安全且容易的地方。同时采样点要根据烟道断面的形状而选择，各检测点的分析结果的差异要小，在采取气体浓度的位置断面上，证明大致均匀的部位检测任意一点即可。

#### 2) 排气成分的测量分析方法

火力发电站中的连续测量方法，SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 是红外线吸收法，氧浓度采用磁风法，这里就 JIS 规定的人工测量法做一个简介。而有关连续测量法请参照 3.2 钢铁工业篇。

##### ① 排放气体中氮氧化物连续分析法(红外线吸收方式)

##### 1) 测量范围与测量对象成分

测量范围(以下称为量程)与测量对象成分如表 3.1-5 所示。量程要选择表 3.1-6 所示上限和下限之间的适当位置。

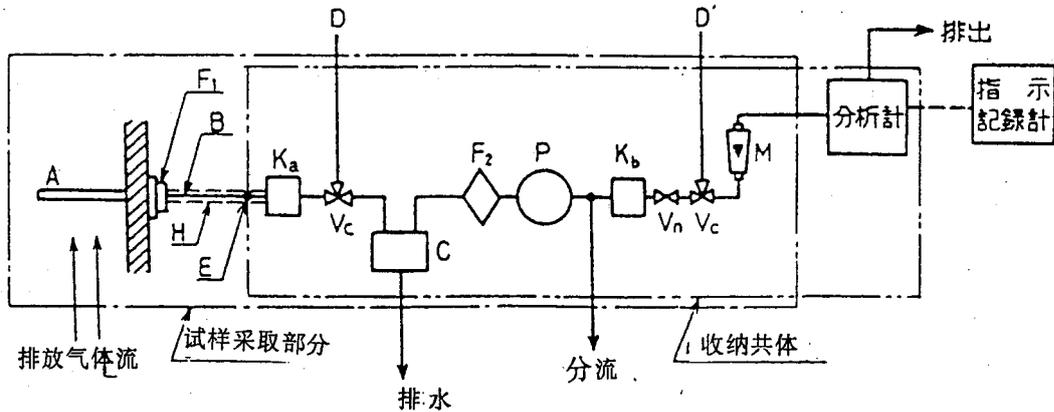
表 3.1-5 测量对象及测量对象成分

各原理种类	测量范围ppm	测量对象物质	适用条件
化学发生方式	0~20	一氧化氮	适用于可以无视共存的二氧化氮的影响或可以去掉影响的情况。
	0~20000	氮氧化物	
红外线吸收方式	1~20	一氧化氮	适用于可以无视一氧化氮与吸收光谱重点的气体，例如二氧化碳，二氧化氮，水分和碳氢化合物的影响以及可以除掉影响的情况
	0~2000	氮氧化物	

## 2) 计测器的构造

### (a) 一般构造

(b) 构成：计测器由图 3.1-13所示采样部分、分析仪器和指示记录计等构成。



- |                 |                       |                                       |         |
|-----------------|-----------------------|---------------------------------------|---------|
| A : 采样管         | E : 试样气体导入口           | K <sub>a</sub> , K <sub>b</sub> : 变频器 | P : 抽气泵 |
| B : 导管          | F <sub>1</sub> : 粗过滤器 | V <sub>c</sub> : 转换阀                  |         |
| C : 除湿器         | F <sub>2</sub> : 细过滤器 | V <sub>n</sub> : 节流阀                  |         |
| D, D' : 试样气体导入口 | H : 加热器               | M : 流量计                               |         |

图 3.1-13 计测器的构成(一例)

### (c) 材料：

(d) 采样部分：采样部分为，具有去除排放气体中的粉尘、除湿的功能，并尽可能减少对象成分的损失，连续向分析器提供所需一定量的试样气体部分，由采取管、粗过滤器、导管、除湿器、细过滤器、抽气泵、流量计、转换阀、节流阀、试验用气体导入口和转换器等新构成。

- 采取管：采用不锈钢管、陶瓷管、石英管等。
- 粗过滤器：在水分不冷凝温度下使用。过滤器的材料采用无机玻璃纤维、不锈钢网与多孔陶瓷等制品。
- 导管：采用聚四氟乙烯树脂。必要时要进行保温或加热。
- 采样箱：放置除湿器、抽气泵、细过滤器等部分采样器和分析仪等的箱子。
- 除湿器：采用空冷、电子冷却等方式。
- 细过滤器：采用硅纤维、合成树脂等材料制品。
- 抽气泵：采用薄膜泵。接触气体部分用耐腐蚀材料，例如硬质氯化乙烯树脂、聚四氟化乙烯树脂等。

- h) 流量计：用浮子流量计。
- i) 切换阀：样品气体与标气的流路转换或其他的流路转换的阀门，用手动或电磁转换的阀门，其材料要耐腐蚀的。
- j) 节流阀：是用于调节试样气体的流量或为使其稳定的阀门，用针阀等。应使用耐腐蚀材料的制品。
- k) 转换器：为使排放气体或试样气体中的一氧化氮向二氧化氮或使二氧化氮向一氧化氮转换的装置，前者称为氧化型转换器，后者称为还原型转换器。设置在由采样口到分析部入口的适当位置。

### 3) 分析器：

(a)分析方法概要：是利用一氧化氮的红外线领域  $5.3\mu\text{m}$  附近 (5300nm) 的光吸收，用非分散型红外线分析仪测量试样气体中的 NO 浓度的方法。

其强度与试样气体中的 NO 浓度成正比。

测量  $\text{NO}_x$  时，用还原型转换器将  $\text{NO}_2$  还原成 NO，求得  $\text{NO}_x$  的总量。

该方法与  $\text{SO}_2$  相同，受排放气体中水分和  $\text{CO}_2$  的影响，所以在低浓度的测量时最好使用备有补偿型检测器的分析器为宜。

### 4) 分析结果

测定值整时开始到整时结束的一小时平均值，读取最大刻度(量程)的  $1/100$  作为有效数字，取两位数。但是不用读取校正计量器时的 1 小时值。

## 3.2 钢铁工业的 NO<sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术

### 3.2.1 钢铁工业的大气污染防治技术

大气污染防治对策的基本是省能对策。硫氧化物、氮氧化物、烟尘等大气污染物质，伴随着燃料及其它物质燃烧而发生。因此，为抑制其发生量首先要谋求燃烧的改善，削减燃料是重要的。其结果，与污染负荷量的减轻有关连。进而由于减少了排气量，与进行排气处理时降低设备成本有关。粉尘也是同样的要谋求极有效的除尘，把除尘容量减少是重要的。

#### (1) 氮氧化物(NO<sub>x</sub>)对策

在钢铁业中，烧结炉、炼焦炉、加热炉、锅炉等所有的燃烧设备是发生源。但其中的烧结炉和炼焦炉是 NO<sub>x</sub> 负荷量的主要发生源。

由于发生源种类多，预防 NO<sub>x</sub> 是困难的问题，但在钢铁工业界内作成研究协作体制，得到广泛的政界、学界、关连企业界的协作，促进了 NO<sub>x</sub> 预防技术的开发。同时，在各钢铁公司推行了各自的 NO<sub>x</sub> 预防技术的开发。

##### 1) 燃烧改善

燃烧改善中，低空气比燃烧如考虑成本的效果是有效的对策，低 NO<sub>x</sub> 化同时，对省能对策也有很大的贡献。加热炉、锅炉等燃烧设备全面普及。另外，对低 NO<sub>x</sub> 燃烧器的开发也投入力量，开发出二段燃烧式，排气自己再循环式、水蒸气添加等燃烧器并实用化。

##### 2) 排烟脱硝技术的开发

烧结炉是钢铁厂的主要的 NO<sub>x</sub> 发生源，但其排气含尘浓度高，温度也低。因此，作为代表的排烟脱硝技术是对烧炉排气直接采用氨选择接触式还原法，由于粉尘引起催化剂的堵塞和中毒，以及达到反应温度要加热费用等问题的存在。为此，进行了具有低温活性，耐粉尘的催化剂的开发。现在，烧结排烟脱硝装置在脱硝的前面进行脱硫，除尘，进一步把排气进行加温和升温。另外，氧化含在排气中的 CO 气体，利用得到的氧化热升温。

#### (2) 大气污染防治对策的成果

实施上述对策的结果，从各钢铁厂的各环境污染物质的排出量大幅度减少，遵守严格的排出标准是理所当然的，对区域的环境改善也起重要的贡献。

##### 1) 氮氧化物

燃烧方法的改善和采用低 NO<sub>x</sub> 燃烧器，使通过加热炉和锅炉等的 NO<sub>x</sub> 低减。其结果，从钢铁厂的 NO<sub>x</sub> 排出量约减少 3 成，但钢铁厂周围的 NO<sub>2</sub> 环境浓度处于持平的状况，现在也是同水平，可以认为这是由于移动发生源的影响较大的原因。

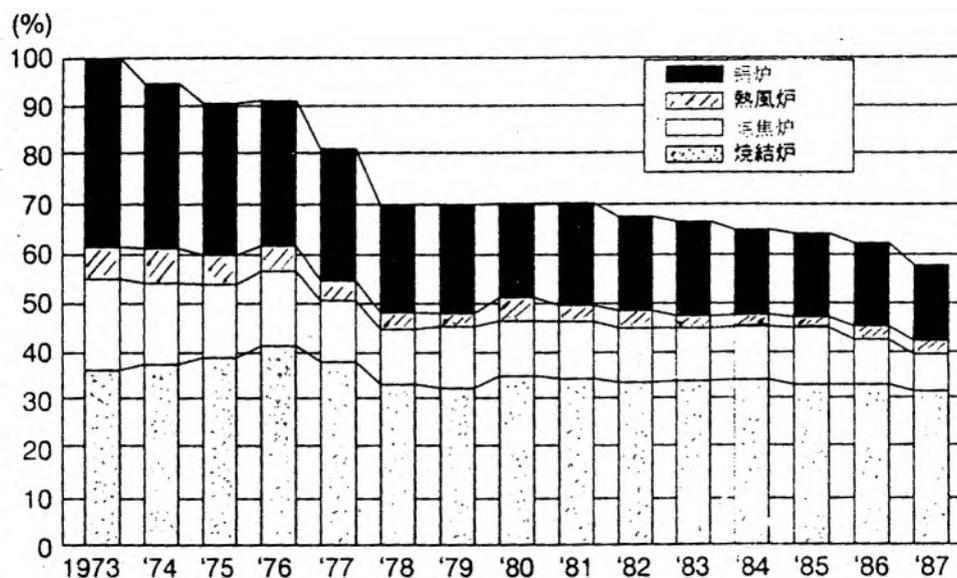


图 3.2-1 NO<sub>x</sub> 排山量的变化 (把 1973 年作为 100 的比例表示)

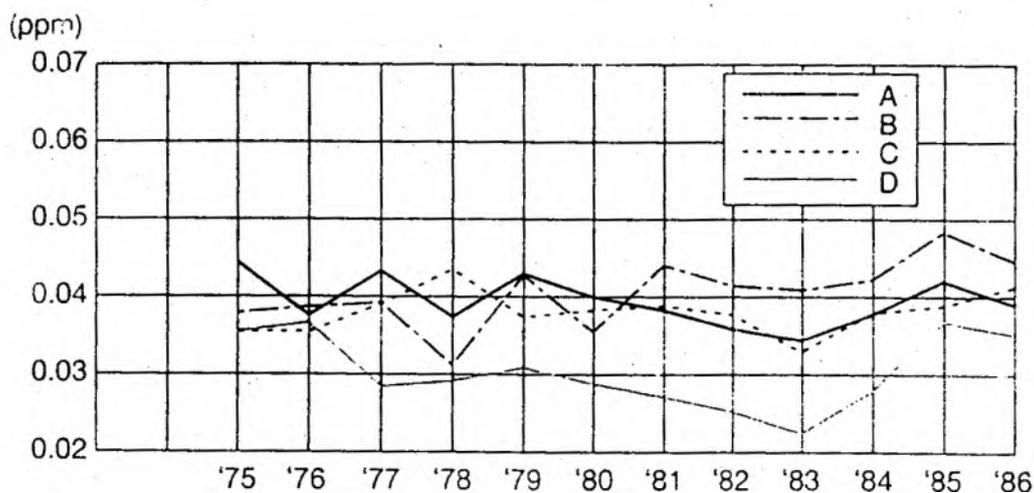


图 3.2-2 钢铁厂周边的 NO<sub>2</sub> 环境浓度

### (3) 各生产过程的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)对策

NO<sub>x</sub> 是所有物质燃烧所发生的物质。在钢铁工业中,有烧结炉、炼焦炉、加热炉、锅炉等多种的设备。另外,使用的燃料也涉及到高炉气体、炼焦炉气体、重油、LPG 和 LNG 等多种类,NO<sub>x</sub> 发生的主要原因富于变化。查明每台设备的 NO<sub>x</sub> 发生的主要原因,充分地研讨适应性,低减效果和经济性等,必须采取适应各种情况的对策。

图 3.2-3表示各工业的主要大气对策。

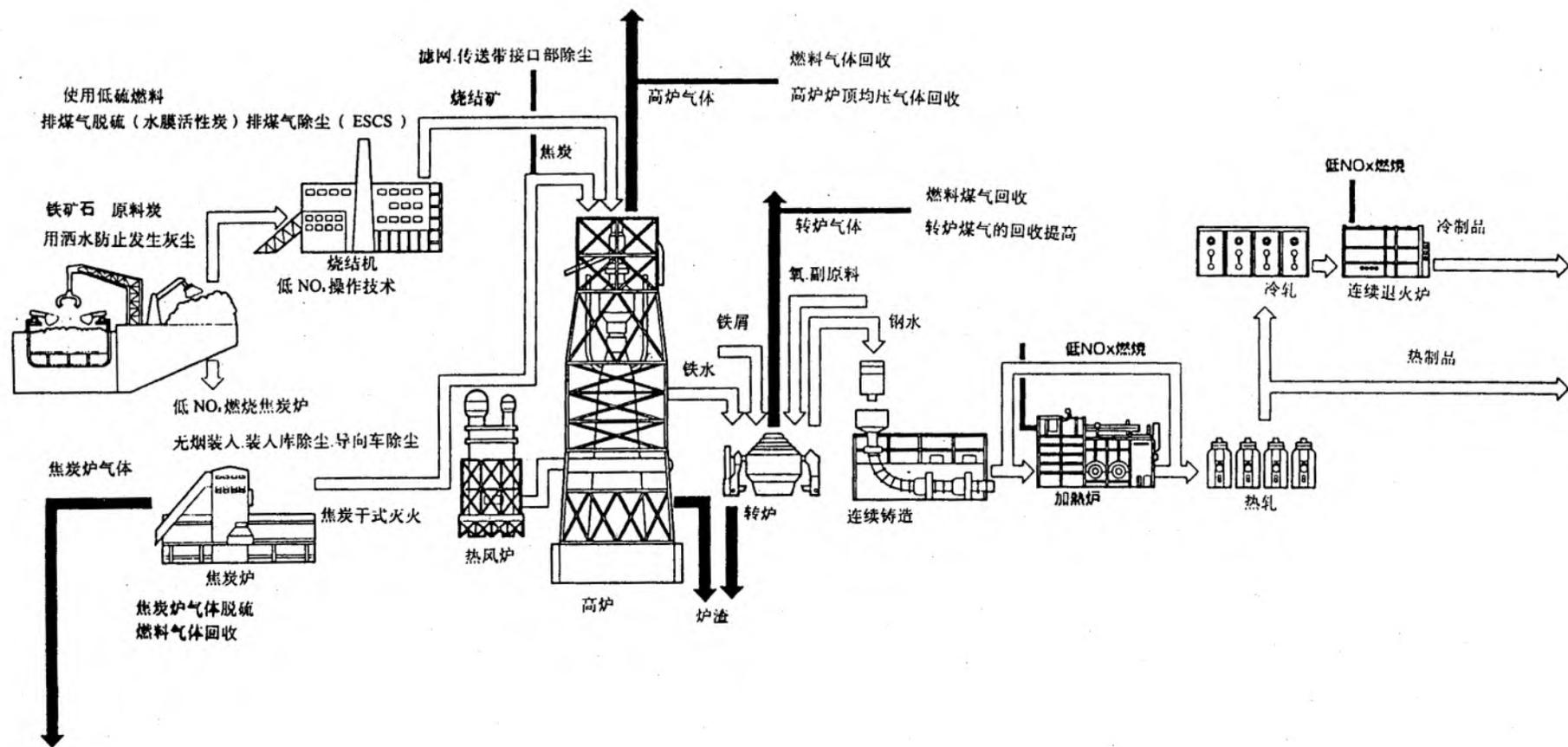


图 3.2-3 钢铁业的环境对策(大气天连对策)

#### (4) 制造过程与大气污染物质

##### 1) 烧结工程

烧结工程发生的大气污染物质，是原料处理输送系统，烧结机排矿部及成品处理输送系统的粉尘，烧结矿的烧成所排出的气体中含有的SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>等。

原料处理系统，烧结机排矿部及成品处理输送系统为主进行环境除尘。对各自每个系统设置袋式除尘器或者EP，希望在集中烧结烧成的大量排气的主排风机上设置大型的电除尘器(EP或ESCS)。

SO<sub>x</sub>对策有制造烧结矿使用低硫化燃料、排气脱硫及采用集中高烟筒降低周边环境影晌等方法，但作为对策的方向理应采用降低排气中的SO<sub>x</sub>方法。排气脱硫有多种的方法，研讨对排气量、脱硫效率、设备成本和排出标准值(目标排出量)等应该决定采用的设备。

NO<sub>x</sub>是全部的物质燃烧所产生的物质，当然也包含对烧结工厂的排出的气体。NO<sub>x</sub>发生的机理是复杂的，根据使用燃料和燃烧条件等发生量也有变化。因而，应充分考虑NO<sub>x</sub>对策设备的NO<sub>x</sub>发生原因，设备的适应性、降低效果、经济性和周边条件等采用适当的设备。

表 3.2-1表示在烧结工程中大气污染物质和防止对策例。

表 3.2-1 烧结工程的发生污染物质

工程	发生场所	发生污染物质	防止对策例
矿石处理	矿石输送机	粉尘	袋式除尘器或EP
	配合槽	粉尘	袋式除尘器或EP
烧结矿烧成	烧结机主排气	烟尘	高烟筒、EP
		SO <sub>x</sub>	排烟脱硫设备
		NO <sub>x</sub>	排烟脱硝设备
破碎、冷却	冷却机	粉尘	袋式除尘器或EP
烧结矿处理	破碎机、筛、输送机、 烧结矿槽	粉尘	袋式除尘器或者EP
集尘粉尘处理	粉尘处理场	粉尘	洒水、密闭化、集尘

##### 2) 轧制工程

在轧制工程中发生的大气污染物质，有加热炉的烟尘、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>及为钢坯表面清理的火焰清理，钢坯的切断等引起的粉尘。加热炉的SO<sub>x</sub>对策燃料的低硫化是最有效果的，希望使用脱硫的炼焦炉煤气，低硫重油，LNG等。粉尘对策有局部除尘及建房屋除尘的组合处理。

表 3.2-2表示轧制工程中的大气污染物质防止对策例。

表 3.2-2 在轧制工程中的发生污染物质

工 程	发生场所	发生污染物质	防止对策例
钢块、钢坯加热、轧钢机	加热炉排气烟筒	烟尘 SOx NOx	湿式集尘机 (旋风除尘器、离心集尘器、EP) 脱硫设备 —
煤气溶削, 切断	钢坯收拾作业场 钢板切断场所	粉尘 粉尘	集尘机 (旋风除尘器、袋) 集尘机 (旋风除尘器、袋)
集尘粉尘处理	粉尘处理场	粉尘	洒水、密闭化、集尘

#### (5) 氮氧化物控制技术

##### 1) 氮氧化物的生成机制

我们知道, 氮氧化物是氮与氧以若干种化合方式的结合状态, 一般燃烧装置排出的氮氧化物 90% 以上为一氧化氮, 含有少量的二氧化氮。一氧化氮与二氧化氮的总称为氮氧化物。

燃烧生成的氮氧化物, 由以下两种方式生成。

- 燃烧时空气中的氮和氧在高温下反应生成氮氧化物。

这种在高温下易生成的叫做热因氮氧化物。

- 燃料中含有的各种含氮化合物中的一部分在燃烧使氧化生成氮氧化物。

这种称为燃料氮氧化物。

##### ① 热因氮氧化物 (Thermal NOx) 的生成

热因氮氧化物的生成, 一般认为是以 Zeldovich 的反应机制。



M 为第三种物质

在氧与燃料的比例低时, 火焰中的 OH 浓度高, 下式为重要的反应机制



图 3.2-4是适用于 Zeldovich 反应机制的情况下生成 NO 浓度与空气比，滞留时间及燃烧温度的关系。空气比在高到一定值，且滞留时间足够长时，NO 的浓度增高。然而，空气比超过这一值时，燃烧温度降低 NO 的浓度反而降低。

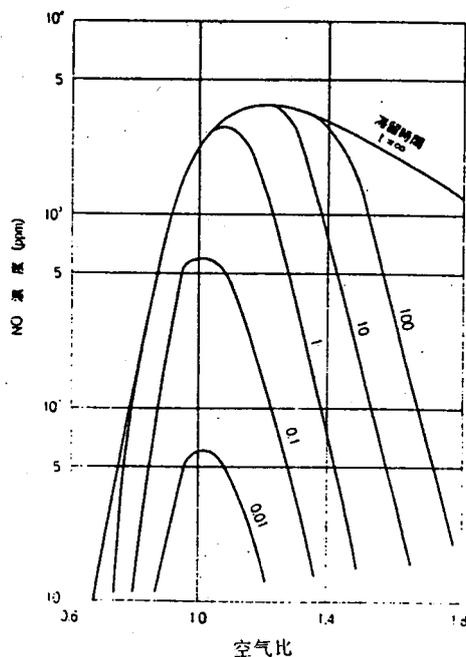


图 3.2-4 理论燃烧温度的空气比、滞留时间与 NO 浓度的关系

## ② 燃料氮氧化物 (Fuel NO<sub>x</sub>) 的生成

燃料氮氧化物的生成，认为是氮氧化物在火焰中先生成 CN 化合物，至于 NO 是以怎样的机制形成尚无定论。但是，认为氮氧化物在火焰中存在，有相当部分成为 NO。

石油类燃料及煤中的喹啉、吡啶、气体燃料中的 HCN、氨等含氮化合物中的氮与空气中向 N<sub>2</sub> 相比，更容易生成一氧化氮。主要燃料中的氮及硫的含量列于表 3.2-3 燃料中氮和硫的含量。

表 3.2-3 燃料中氮和硫的含量

燃料种类		氮	硫
固体 (wt%)	煤	0.7 ~ 2.2	0.3 ~ 2.6
	焦炭	0.6 ~ 1.4	0.2 ~ 1.0
液体 (wt%)	原油	0.03 ~ 0.34	0.1 ~ 3.0
	C 重油	0.2 ~ 0.4	) 0.2 ~ 3.0
	B 重油	0.08 ~ 0.35	
	A 重油	0.005 ~ 0.08	
	轻油	0.004 ~ 0.006	0.03 ~ 0.50
	煤油	0.0005 ~ 0.01	0.001 ~ 0.2
气体 (g/m <sup>3</sup> )	COG (粗)	0 ~ 9	1.5 ~ 7
	COG (精)	0.02 ~ 0.5	0.05 ~ 0.7
	BFG	tr	tr
	LDG	tr	tr
	LPG, LNG	tr	tr

引自：日本钢铁联盟《钢铁工业的氮氧化物防治技术开发现状》（1977 / 4）

假定燃料中的氮全部转换成 NO 与实际变换量的比称作燃料 NO 变换率，这一值大致在 12~15% 的范围内。

### ③ 氮氧化物抑制的原理

为了抑制伴随燃烧产生氮氧化物，据上述生成机制实施以下的措施会产生较好的效果。

- 使用含氮量低的燃料。
- 降低燃烧区域氧的含量。
- 缩短高温区域燃烧气体的滞留时间
- 降低燃烧温度，特别是消除局部的高温区域。

图 3.2-5 为氮氧化物生成的主要因素、降低原理及降低对策技术的关系示意。

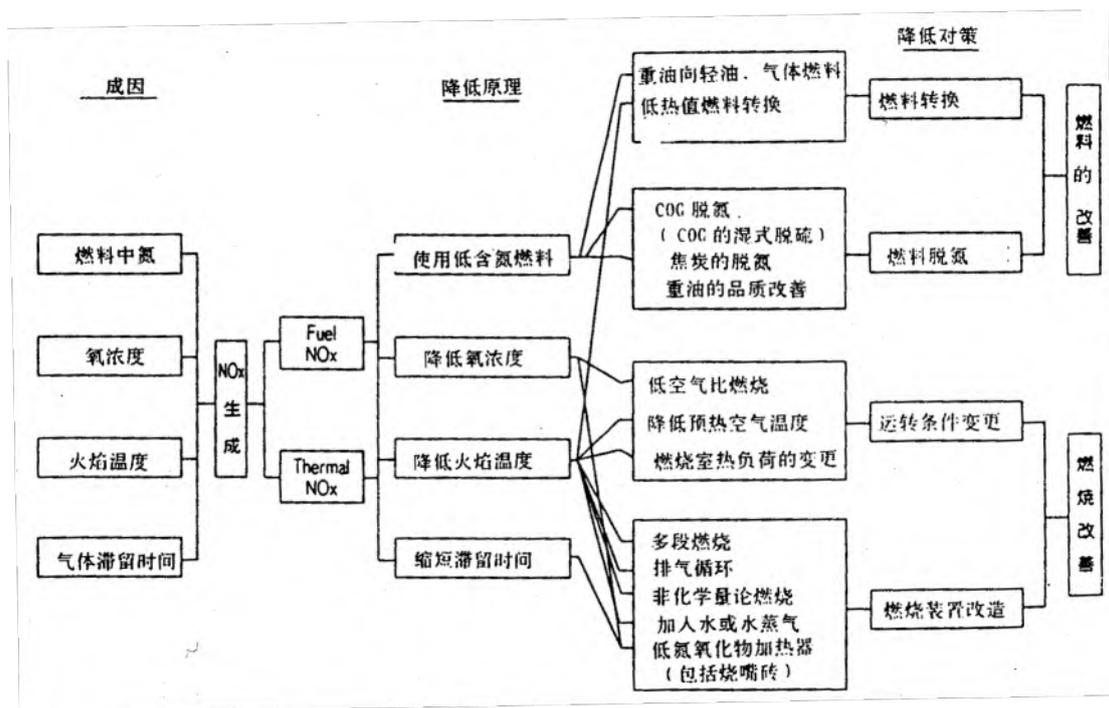


图 3.2-5 氮氧化物的成因、降低原理及降低对策

## 2) 氮氧化物的抑制技术

### ① 燃料改善

#### (a) 燃料转换

燃料中的氮由于燃烧氧化生成燃料氮氧化物，所以含氮量低的优质燃料的转换是降低氮氧化物有效的对策。

一般来说，含硫低的燃料含氮量也低，从而，做为推进硫氧化物的对策，使用低硫的优质燃料同时也是降低氮氧化物的对策。

#### (b) 焦炉气体脱氮

炼铁厂做为能源利用的 COG 中含氮量在  $1\sim 9\text{g}/\text{m}^3$  左右。这一燃料气体及燃烧时所用的空气预热温度高达  $800\sim 1000^\circ\text{C}$ ，且在燃烧室的滞留时间长达  $4\sim 6$  秒，另外燃烧室的数目较多，其分别的空气比的细节调整较为困难。

做为焦炉脱硝设备，干式氨选择还原方法的试验例如图 3.2-6 所示。这一设备采用了开放旁路方式，反应塔使用的催化剂在较低的温度下具有高的脱硝活性，且使用了耐硫氧化物的 PARANOX 催化剂。

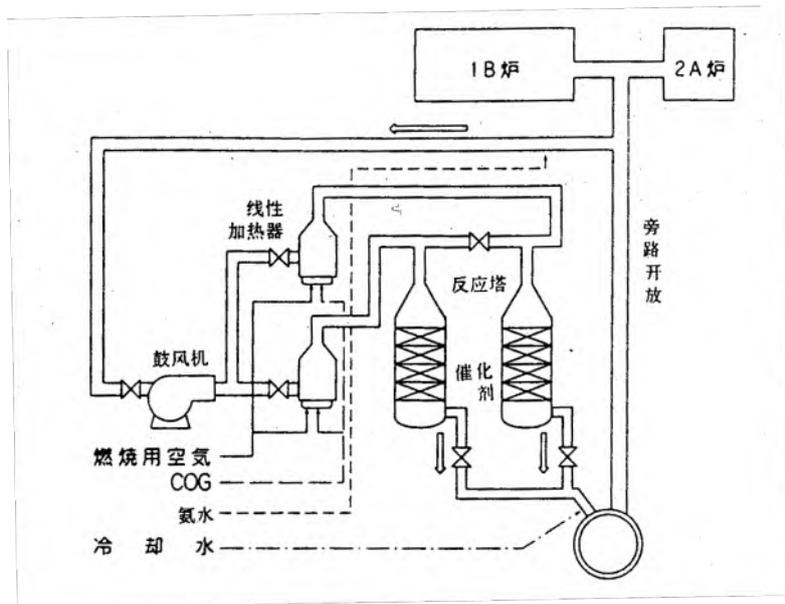


图 3.2-6 焦炉脱硝设备工艺流程(试验例)

以这样的燃料源对 COG 进行脱硫、脱硝，使用 COG 的设备氮氧化物的发生量得以大幅度降低。进行脱硫、脱硝处理，COG 中 90% 以上的硫和氮被去除，其作为加热炉的燃料使用时氮氧化物的降低效果如图 3.2-7 所示。

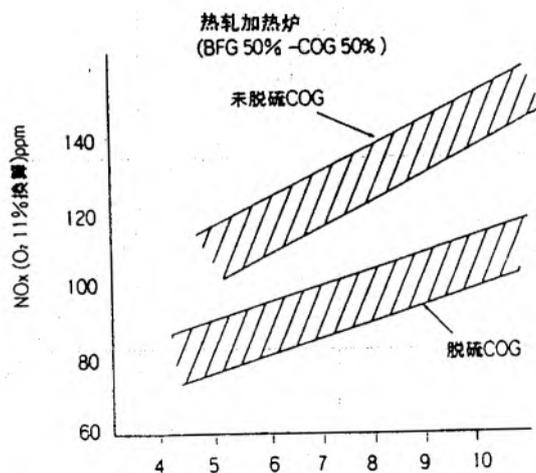


图 3.2-7 脱硫、脱硝 COG 使用的效果

## ② 燃料的改善

### (a) 低空气比操作

低空气比操作是，减少过剩空气量，以尽可能接近理论空气需要量的空气比进行燃

烧，可抑制氮氧化物的发生，也是节能对策。故此是首选实施方案。

图 3. 2-8 示出了低空气比燃烧降低氮氧化物的效果。但是，空气比过低易产生烟尘，需要进行最适当的燃烧管理。

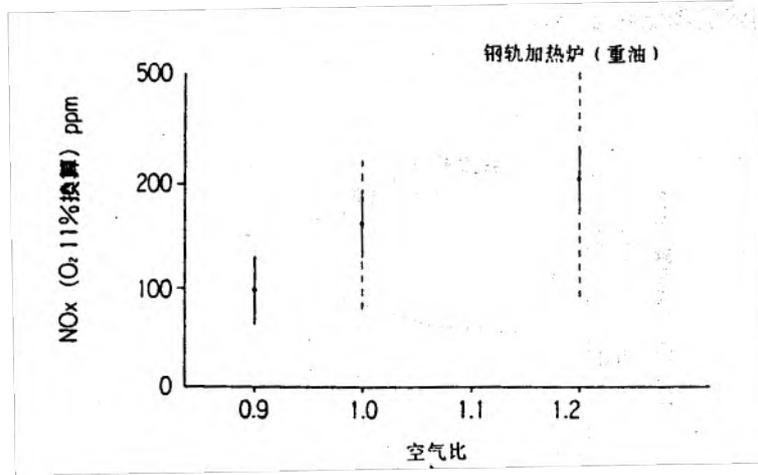


图 3.2-8 低空气比燃烧降低氮氧化物的效果例

为此，燃烧管理采用自动控制系统是最为理想的，图 3.2-9示出了实施自动控制的例子，如图所示，排气中的氧浓度降低 1%，氮氧化物约减少 10%。这时的节能量为，1%的氧相当于 5000Kcal / t-slab。

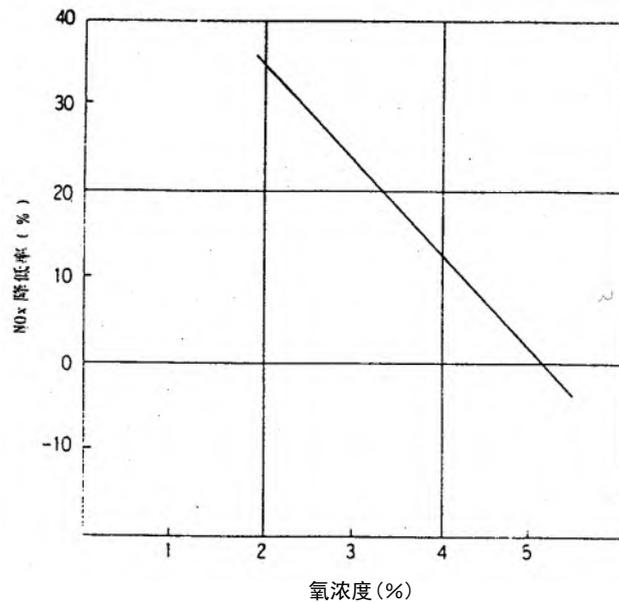


图 3.2-9 低氧自动控制操作降低氮氧化物效果例

(b) 多段燃烧法

燃烧用空气分割成两段或两段以上，方法是第一段供给的空气量限制在理论空气量 80—90% 的程度，不足的空气在第二段供给使之完全燃烧。这样可以抑制剧烈的燃烧反应，防止火焰温度上升造成局部出现高温区域同时氧浓度较低，抑制氮氧化物的生成。

图 3.2-10 为热延加热炉的示例。均热带的空气比由 1.1 降至 0.9，不足的空气在其他区域加入，氮氧化物的浓度降低约 20%。

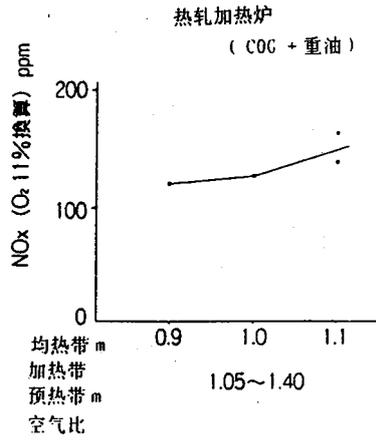


图 3.2-10 二段燃烧降低氮氧化物的效果(例)

(c) 排气循环

燃烧排气的一部分混入燃烧使用的空气中，这一混合气体作为燃烧用空气使用。由于以排气稀释后的空气氧浓度低于空气，燃料与氧的反应减弱，火焰的温度变低，氮氧化物的浓度也降低。图 3.2-11 为排气循环的实施例。

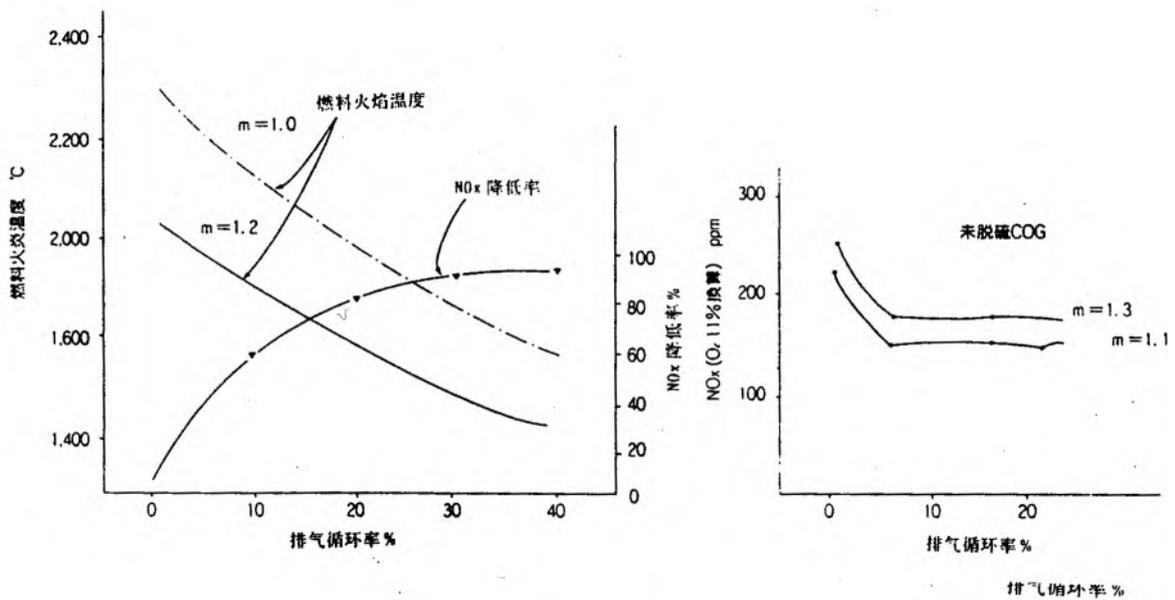


图 3.2-11 排气循环法降低氮氧化物的效果(例)

(d) 吹入水蒸气及加水

在燃烧的火焰中吹入水蒸气及加水，利用其潜热以及使热容量增大，使火焰的发热量较同一火焰温度降低，从而抑制氮氧化物。图 3.2-12为热轧加热炉的示例，LPG 燃烧的情况下，吹入水蒸气的量在 0.3~0.4kg / 104kcal 降低 25%~30%。

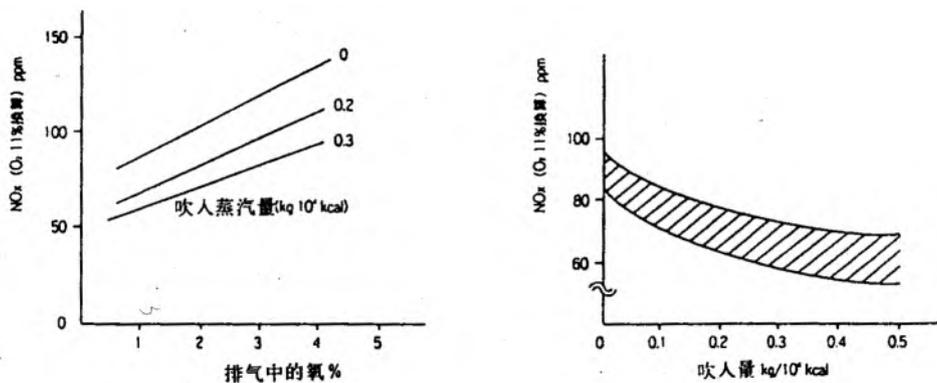


图 3.2-12 热延加热炉吹入水蒸气的效果(例)

(e) 低氮氧化物燃烧器

降低氧浓度、降低火焰温度以及缩短气体在高温区域的滞留时间等的低氮氧化物对策之一或几个加以组合，再加上燃烧器结构的作用可减低氮氧化物。

- 烧嘴砖广角化的燃烧器

将烧嘴砖广角化，砖附近的燃烧排气在火焰动能的作用下卷入砖的内侧，从而使燃

烧用空气中氧的分压减小，火焰温度降低，以图降低氮氧化物。图 3.2-13为烧嘴砖广角化的原理，图 3.2 -14 示出了氮氧化物降低的效果。

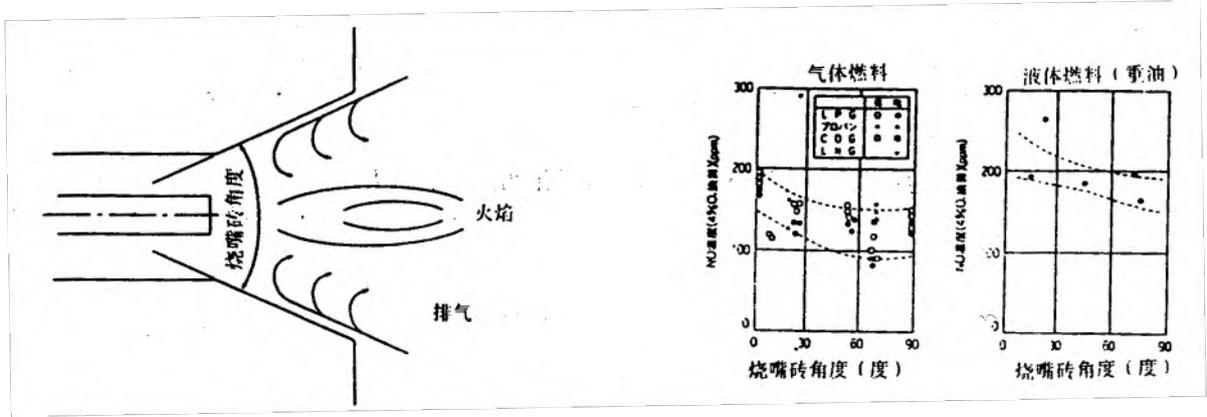


图 3.2-13 烧嘴砖广角化的原理

图 3.2-14 烧嘴砖广角化降低氮氧化物的效果(例)

• 两段燃烧器

在燃烧器内进行两段燃烧，以使氮氧化物在其发生区域内的发生量减少，并且实行长焰燃烧使火焰最高温度降低。图 3.2-15为燃烧器的形状，图 3.2-16为实施实例。

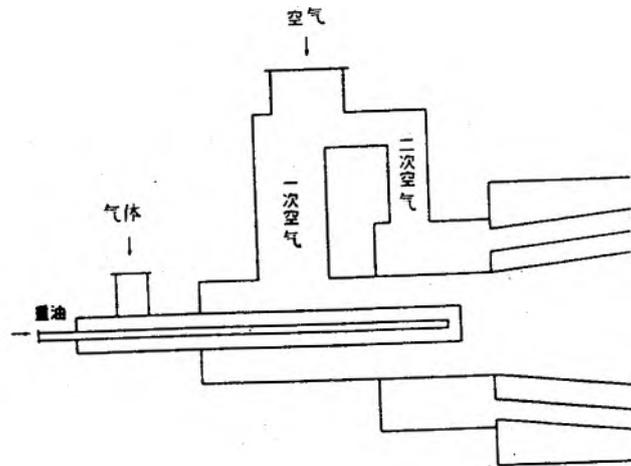


图 3.2-15 二段燃烧型加热器

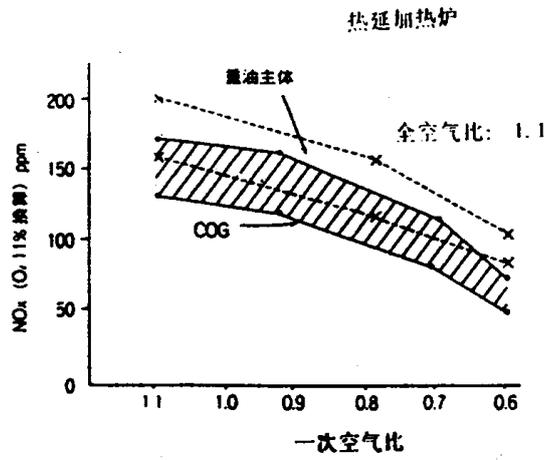


图 3.2-16 二段燃烧型加热器氮氧化物的降低效果

• 排气循环燃烧器

图 3.2-17为燃烧排气自身再循环型的燃烧器，燃烧排气在燃烧用空气的动能的作用下，卷入火焰之中，从而降低火焰温度。图 3.2-18为实施实例。

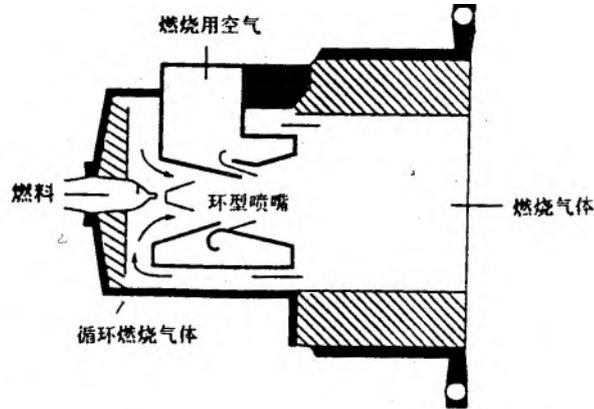


图 3.2-17 燃烧排气再循环型加热器

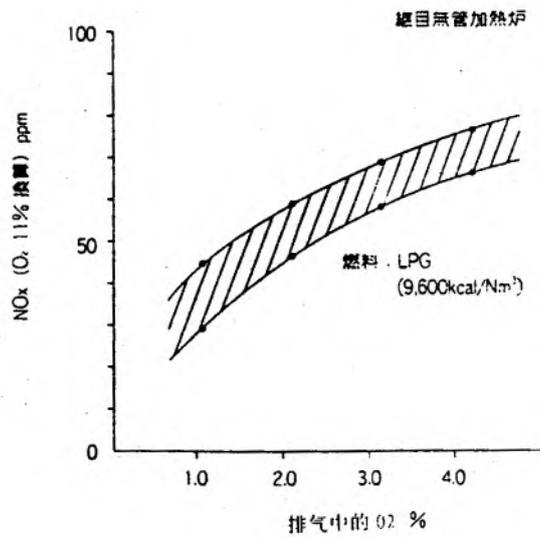


图 3.2-18 排气循环型加热器降低氮氧化物的效果

(f) 排烟脱硝

由于燃料燃烧产生的氮氧化物中大部分的反应性较低，所以其去除技术较为困难。尽管研究开发了各种各样的方法，最为先进的方法是干湿法的氨选择接触还原法。这种方法对清洁气体(含粉尘及硫氧化物较少的气体)较为实用，但在对重油气体特别是烧结炉排气来说，还存在催化剂活性较低、催化剂层网眼堵塞等问题。其反应机制如下。

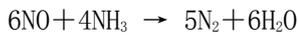


图 3.2-19为烧结排气脱硝设备设置的工艺流程的示例，表 3.2-4为设备的规格。

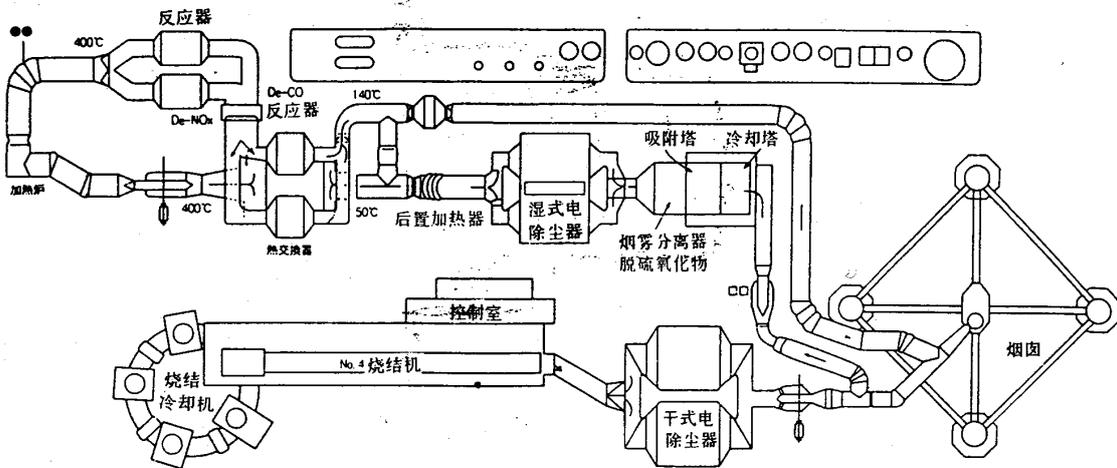


图 3.2-19 烧结工厂排气脱硫、脱硝设备流程

表 3.2-4 烧结工厂排气脱硫、脱硝设备规格例

烧 结	吸引面積	210m <sup>2</sup>
	生産量	7000 t/日
脱SO <sub>x</sub> 装置	型式	湿式 石灰石膏法
	处理量	650,000 Nm <sup>3</sup> /時
	脱SO <sub>x</sub> 率	90% 以上
湿式电除尘器	处理量	750,000 Nm <sup>3</sup> /時
热交换器	型式	回轉式
	处理量	375,000 Nm <sup>3</sup> /時 × 2
反应器	型式	乾式 选择接触还原法
	处理量	375,000 Nm <sup>3</sup> /時 × 2
	脱NO <sub>x</sub> 率	90% 以上
脱硫氧化物鼓风机	型式	翼型液体混合控制系统 410mmAq. 100℃ 16,500m <sup>3</sup> /分
脱氮氧化物鼓风机	型式	Aerofoil, scherbius system 830mmAq. 319℃ 30,000m <sup>3</sup> /分
脱CO装置	型式	氧化式
	处理量	150,000 Nm <sup>3</sup> /時 × 4
	脱CO率	85% 以上

#### (6) 氮氧化物生成的防止对策

使用空气燃料燃烧时，空气中的氮气与氧反应以及燃料中的氮的分解、氧化，造成燃烧气体中一氧化氮、二氧化氮等的生成。这些氮氧化物是光化学烟雾的原因物质之一，对其排放的防止是必要的。

对于实际的燃烧装置，氮氧化物中一氧化氮占 95% 以上，二氧化氮不足 5%。根据化学平衡理论，燃烧装置的火焰温度在相当高时，存在的氮氧化物几乎全部为一氧化氮，二氧化氮很少，在温度降低时平衡气体偏向二氧化氮一边。

影响一氧化氮生成的因素很多，燃烧温度、氧浓度、燃烧方法的种类、燃料中的氮含量、气体扩散及混合状态等为起作用的因素，其中主要的是燃烧温度和氧浓度。图 3.2-20 为重油燃烧时的实验结果和化学平衡值，燃烧温度高且氧浓度高时，排气中的一氧化氮浓度变大。此外，实验值为平衡值的 1/2 的程度。

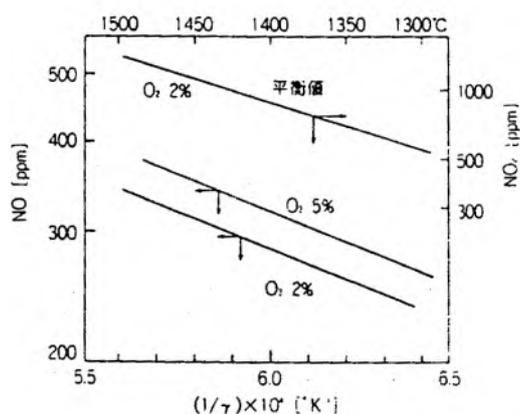


图 3.2-20 燃烧气体中氮氧化物受温度、氧浓度的影响

实际装置发生的排烟中氮氧化物的测定例如表 3.2-5 所示。燃烧装置产生氮氧化物的防止方法由燃烧条件的改变方法及排烟处理也有所不同。

表 3.2-5 不同设施氮氧化物的测定例

设施名称	测定温度范围 (ppm)		测定次数
	最大~最小	平均	
加热器(液体燃料)	92~600	280	262
加热器(气体燃料)	28~230	190	24
加热器(固体燃料)	270~1080	670	58
烧结炉	71~350	210	29
熔矿炉(热风炉)	15~157	50	26
转炉	50~80	65	2
金属加热炉	20~427	150	83
石油加热炉	85~350	150	67
甲烷炉	140~1605	380	7
玻璃熔解炉	310~1400	1030	7
干燥炉	62	62	1
电炉	20	20	1
硝酸制造装置	170~2000	800	6

### 3.2.2 钢铁工业的废气测定技术

#### (1) 测定、监测的规定

为正确进行环境管理的业务。必须定量地掌握所排放的污染物，为此，就必须正确地实施环境监测。另外，在谋求改善地区整体环境及新建设备，并制定其相应对策时，定量地评价污染源给周边环境带来的影响是有效的，并且要实施各种模拟实验。

在环境测定时，重要的是充分把握测定的目的及对象。目的不同，所需的数据也不同。若不能够充分理解对象设施的对象物质，就容易出现得不到正确数据：错误评价得到的数据等现象。

例如，判定是否符合规定数值，就必须依据其指定的测定方法。在设计集尘装置时，不单要考虑颗粒浓度，还需考虑粒径的分布，象电炉这样，测定变化极其激烈的设施，若不能充分掌握其运转状况，很可能错误地评价。另外，也有忽视其存在物影响的分析测定。

环境的测定，由于在测定值上肯定存在着时间及空间的变化，对此必须采取措施。测定污染源时，要记录对象设施的运转情况是不可缺的，在环境中的测定，也必须注明周边建筑，地形及气象所带来的影响。

监测器材日常的维护、检查、管理也很重要。对监测仪器不实施正常的维修管理，就不能得到正确的测定数值。

模拟实验是实施为了将来的预测，为此，做为预测的过程，就很需要目前的环境浓度，污染物质的排放情况，影响浓度形成的自然条件等各种数据，实施可信度很高的模拟实验，就必须收集整理这类数据。

## 1) 监测的责任

### ① 污染源的管理

业务人员有责任义务根据大气污染防治法，对从煤烟污染源排放出的煤烟实施性质测定，并把测定数据保存3年。因此，各从业人员要完善各类测定设施，并且由本单位的人员或外单位的测定机关，实施对本单位人员的监督，并把其结果上报有关的自治体。

一方面，法律在行政上提供了可以从事业人员那里得到测定结果，并进行介入检查的权限。据此，行政方面可以监测事业单位的煤烟，是否满足所制定的标准，不符合标准的情况一下可以命令改造或停止使用。

### ② 一般环境的监测

行政方面有义务监测大气污染状况，并公布其结果。行政上在其行政管辖区域内设置大气污染监测所，掌握该地区的人气状况，做为行政措施的基础资料。与此同时，在紧急情况时，行政方面也逐渐可以讨论采取削减污染源排放的措施。

日本全国的测定点数大致为，1996年二氧化硫1608家，二氧化氮1609家，悬浮颗粒物855家。

事业人员虽然没有测定一般环境的污染状态，但是在钢铁厂，掌握对其周边环境的影响程度，资助有成效的环境改善对策，以此为目的，独自实施钢铁厂周围的人气环境监测。

## 2) 测定项目及频率

### ① 测定项目

所测定的物质、项目，在污染源及环境中多少有差别。在污染源上，必须测定排放控制总量控制所规定的物质及项目。在环境中主要测定环境标准所规定的物质及项目。

1) 大气质量

排放标准及环境标准所规定的物质，如下所示。

表 3.2-6 与大气排放标准环境标准相关的物质

	排出标准	环境标准
物质或项目	煤烟	悬浮粒子状物质
	硫氧化物	二氧化硫（硫氧化物）
	氮氧化物	二氧化氮（氮氧化物）
	Cd 及其化合物	
	氯、氯化氢	
	氟、氟化氢、氟化硅	一氧化碳
	铅及其化合物	光化学氧化剂

与钢铁行业有关联的主要是煤尘，SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>。

② 测定频率

测定项目及频率，根据法律规定，煤烟发生装置的规模，如表 3.2-7所示。但是多数工厂，都实施依据条例或合同，高出法律规定频率以上的测定。

表 3.2-7 大气污染防治法所规定的测定频率

测定项目	煤烟发生设施的规模	测定频率
煤烟	废气量 40,000N m <sup>3</sup> /h 以上	2 月一次以上
	废气量 40,000N m <sup>3</sup> /h 以上	一年 2 次以上
硫氧化物	10N m <sup>3</sup> /h 以上 硫氧化物量（设置于特定工厂）	经常
	硫氧化物量 10N m <sup>3</sup> /h 以上	2 月一次以上
氮氧化物	40,000N m <sup>3</sup> /h 以上 废气量（设置于特定工厂）	经常
	废气量 40,000N m <sup>3</sup> /h 以上	2 月一次以上
	废气量 40,000N m <sup>3</sup> /h 以上	一年 2 次以上
有害物质	废气量 40,000N m <sup>3</sup> /h 以上	2 月一次以上
	废气量 40,000N m <sup>3</sup> /h 以上	一年 2 次以上

(2) 钢铁厂的自主测定，自主监测

在钢铁厂的环境管理部署上，设立了对大气、水质、废弃物、噪音、绿化等实施全面管理的专门组织，在环保对策上尽可能地完善。

并且,对SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>等主要染物质的管理,在完善通过自动监测(90%以上)及记算机处理的集中管理体制的同时,还实行向多地方自治体提供数据(监测)。

但是,环境管理的根本在于从业人员的自觉及对污染物发生部署上的自主管理,因此,钢铁厂使其标准化,并制定了管理标准,对各自的业务开展,都很有帮助。

钢铁厂为了使这些业务有效地开展,在环境管理部署上,也设置了承担多项作用的班或队,在其下又设置了具体担当。这些具体负责人在内部进行日常环境的测定利管理,在外部承担对自治体的对应业务工作。

### (3) 测定技术

#### 1) 氮氧化物JISB7982

##### ①发生源

JIS 中,规定了4种废气中的氢氧化物自动计测器。这其中红外线吸收、紫外线吸收、定电位电解三种方式与硫氧化物同一原理。

##### (a)化学发光法

###### i)测定原理

所谓发光,是指化学反应中假定受到激起的反应物质,在恢复基底状态时的发光现象,反应物质的浓度在稀薄情况下,发光强度与物质的浓度成比例。NO与O<sub>3</sub>的反应生成NO<sub>2</sub>时,一部分被激起,测定还原其底状态对放射的近科红外线光,以求得NO浓度。



###### ii)测定器结构:

在反应槽内引入试剂气体,检测出伴随反应的发光光度。试剂气体中的NO<sub>2</sub>,在换流器中由于热分离而还原为NO, O<sub>3</sub>由臭氧发生器提供。化学发光法在广范围里有直线性,干涉成分少感度高等特点,多数被使用。

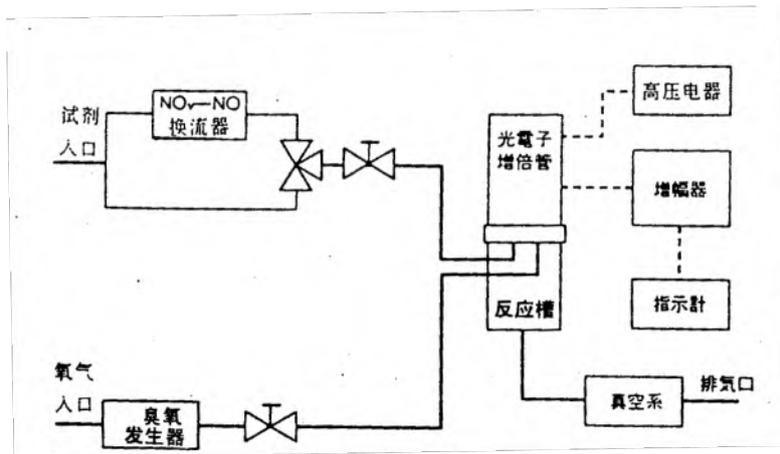


图 3.2-21 化学发光分析计结构例

iii) 测定精度

测定范围：化学发光法： $0 \sim 25 \cdots 0 \sim 1000 \text{ppm}$ ，紫外线吸收法及红外线吸收法为  $0 \sim 50 \cdots 0 \sim 1000 \text{ppm}$ ，定电位定电解法为  $0 \sim 100 \cdots 0 \sim 1000 \text{ppm}$ ，指示误差在  $\text{FS} \pm 0.5\%$  之间。

(b) 化学发光法：

i) 测定原理

与①发生源 (a) 化学发光法相同

ii) 测定器结构：

由于试剂大气中  $\text{NO}$  与  $\text{O}_3$  的反应而生成的化学发光强度，利用与  $\text{NO}$  存在比例关系的测定方法。测定  $\text{NO}_2$  时，从试剂气体通过转换器测定的  $\text{NO}_x (\text{NO} + \text{NO}_2)$  浓度，扣除未通过搅流器的测定值来求得。

化学发光分析计的 3 种方式为气路转换方式，光路切换方式，二气路二光路方式的三种方式。

• 流路转换方式：

经由转换器的流路与不經由转换器的气路通过转换器，与反应槽接触，各气路的试剂，流入交互组合于一个检测器的反应槽中的分式。

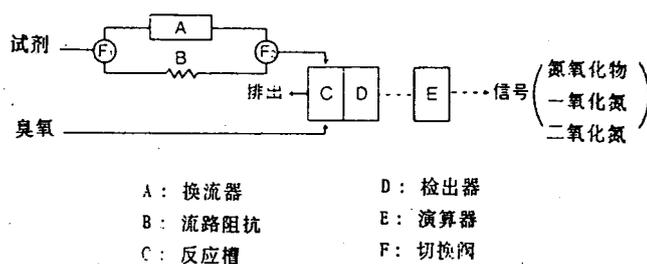


图 3.2-22 化学发光法分析计结构例(一例) 流路切换方式

• 光路转换方式:

经由转换器的流路与不经由转换器的气路各自接近, 在配置的反应槽中联接, 各自的化学发光根据断流器, 交互进入到一个检测器内的方式。

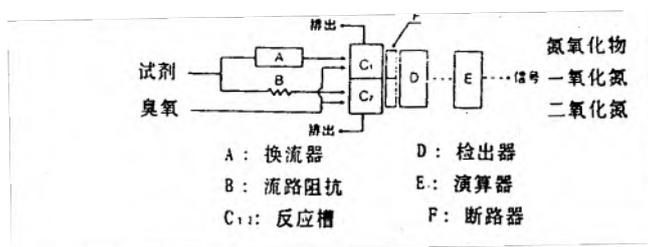


图 3.2-23 化学发光法分析计结构例(一例) 光路转换方式

• 二流路二光路方式

经由转换器与未经由转换器的气路, 各自与检测器组合的反应槽中连接的方式。

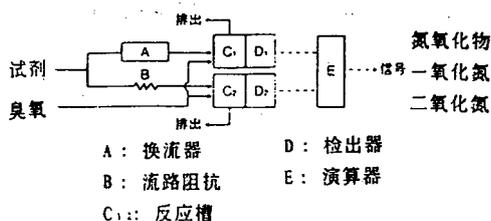


图 3.2-24 化学发光法分析计结构例(一例) 二流路二光路方式

iii) 测定精度

- 测定范围为 0~0.1, 0~0.2, 0~0.5, 0~1, 0~2, 0~5, 0~10ppm 的全部及包括一部分测定阶段, 由于转换可以做多阶段的测定。
- 再现性为每个测定限度内 F.S. ±2% 之间。
- 指示误差指在每个测定限度内 F.S. ±4% 之间。

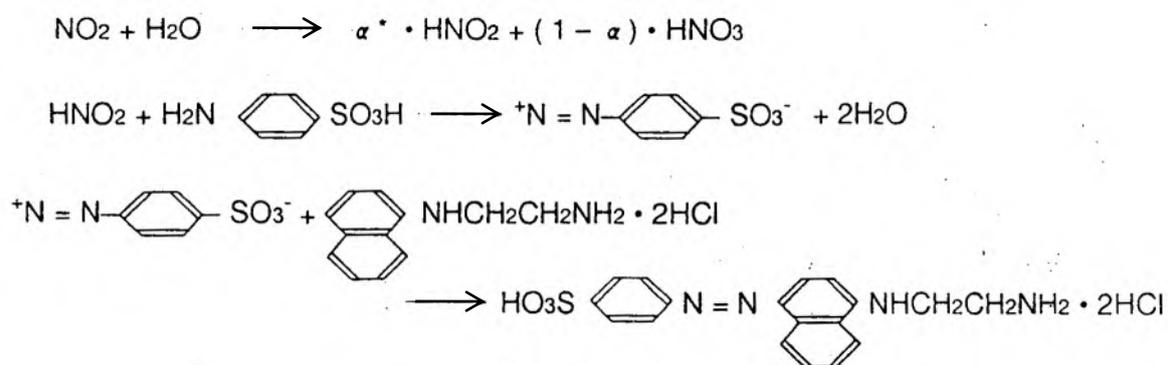
② 一般环境 JISB9953

JIS 中做为大气中氮氧化物的自动计测器，规定了吸光光度法与化学发光法，但日本做为环境标准的测定法，只采用了吸光光度法。

(a) 吸光光度法

i) 测定原理

NO<sub>2</sub> 与 Saltzman 试剂药品的反应生成偶氮基染料，吸收液的吸光度发生变化。浓度与吸光度将根据伴随 Lambert-Beer 法则，来求取 NO<sub>2</sub> 浓度。Saltzman 试剂药品是氨基苯磺酸，冰醋酸、盐酸萘乙二胺盐的混合溶液，与 NO<sub>2</sub> 的反应，如下所示。



$\alpha$  是 HNO<sub>2</sub> 的生成率，被称为 Saltzman 系数，一般取 0.72。

ii) 测定器的结构：

在定量的吸收液中，在一定时间内通过定量的试剂大气，吸收其 NO<sub>2</sub>，来测定吸收液的吸光度。NO 是利用硫酸酸性 KMnO<sub>4</sub> 溶液，氧化为 NO<sub>2</sub> 测定。

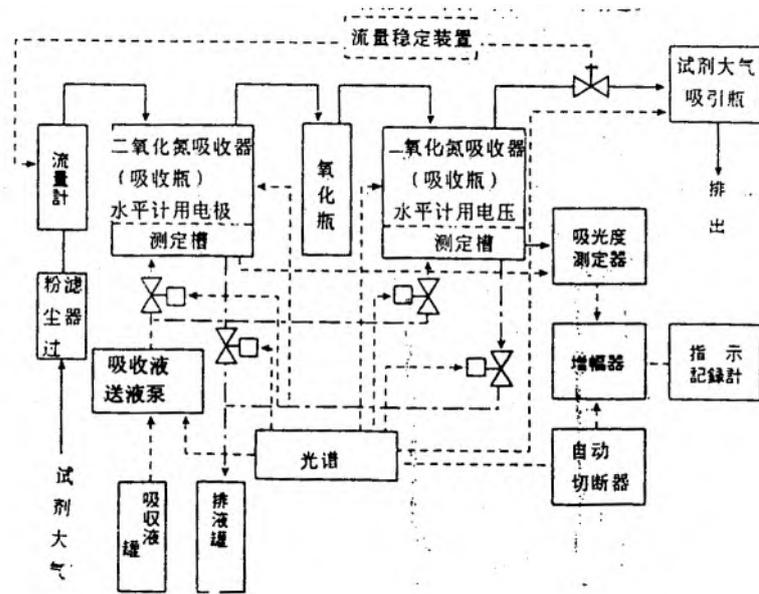


图 3.2-25 吸光光度法计测器的结构例

iii) 测定精度

测定范围为吸光光度法  $0 \sim 0.1 \cdots 0 \sim 1 \text{ppm}$ ，化学发光法为  $0 \sim 0.1 \cdots 0 \sim 10 \text{ppm}$ ，指示误差为  $FS \pm 4\%$  之间，连续形为  $\pm 4\%$  之间。

2) 遥测系统

1) 遥测系统的概要

遥测系统是对钢铁厂的多煤烟发生设施的燃料用量，排放  $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$  的浓度，排气量，或废水排放口的 COD 浓度，排水量等通过自动测定器来测定，并利用通信系统输送到中心，收集整理，在每一个时间段里掌握并管理各污染物的排放情况及各自的总量，在大气、水质的总量控制区域内、向都道府县及市的监测中心汇报。

## 2) 遥测系统的例

### ① 事务所内遥测系统

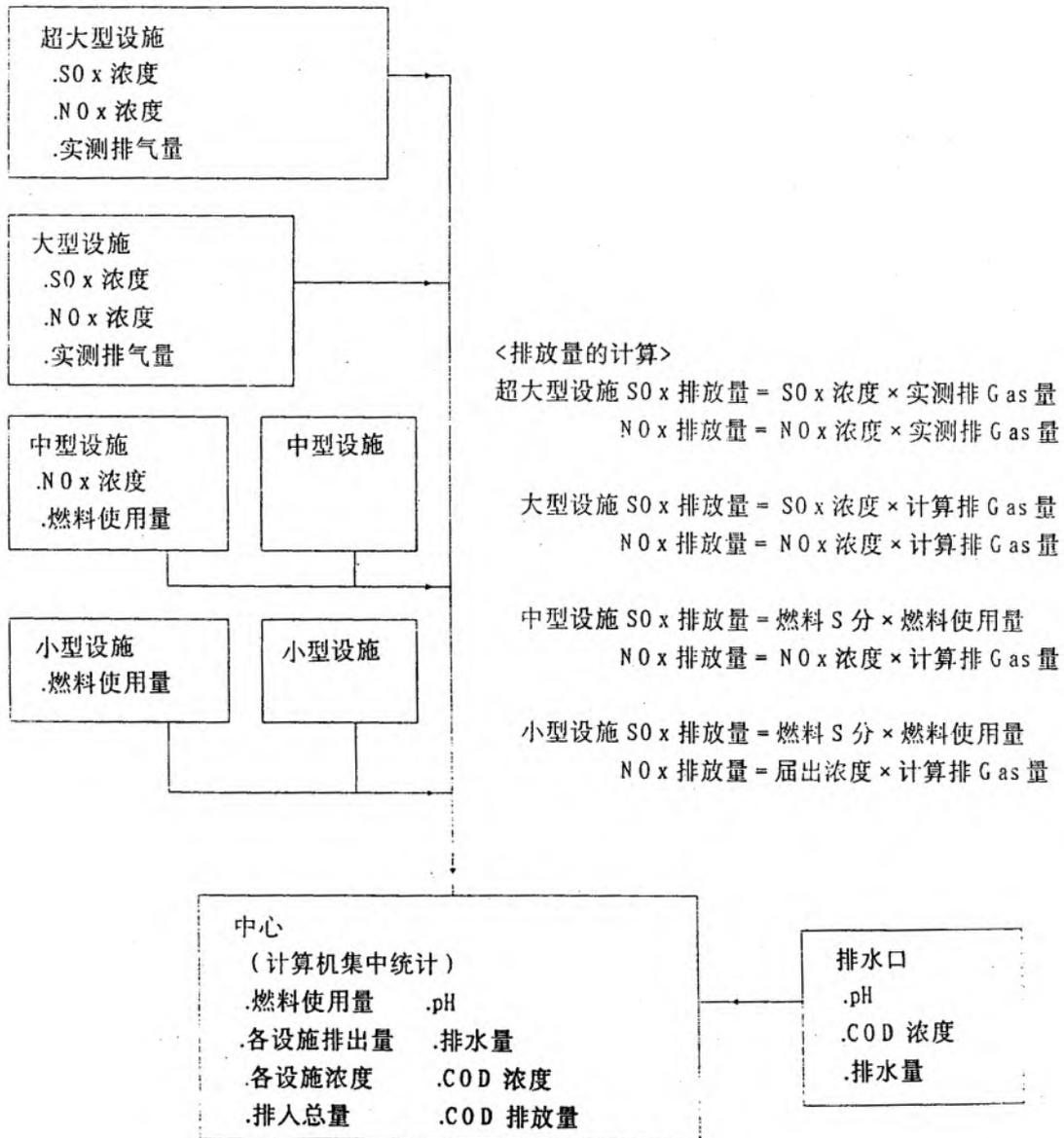


图 3.2-26 事务内的遥测系统例

### ② 地方政府的遥控监测体系

各地方政府通过环境测定局接收环境数据集中，从污染源接收污染物排放量的信息，在监测环境状况的同时，讨论高浓度时如何削减排放量的要求措施，而设置了遥感监测系统。

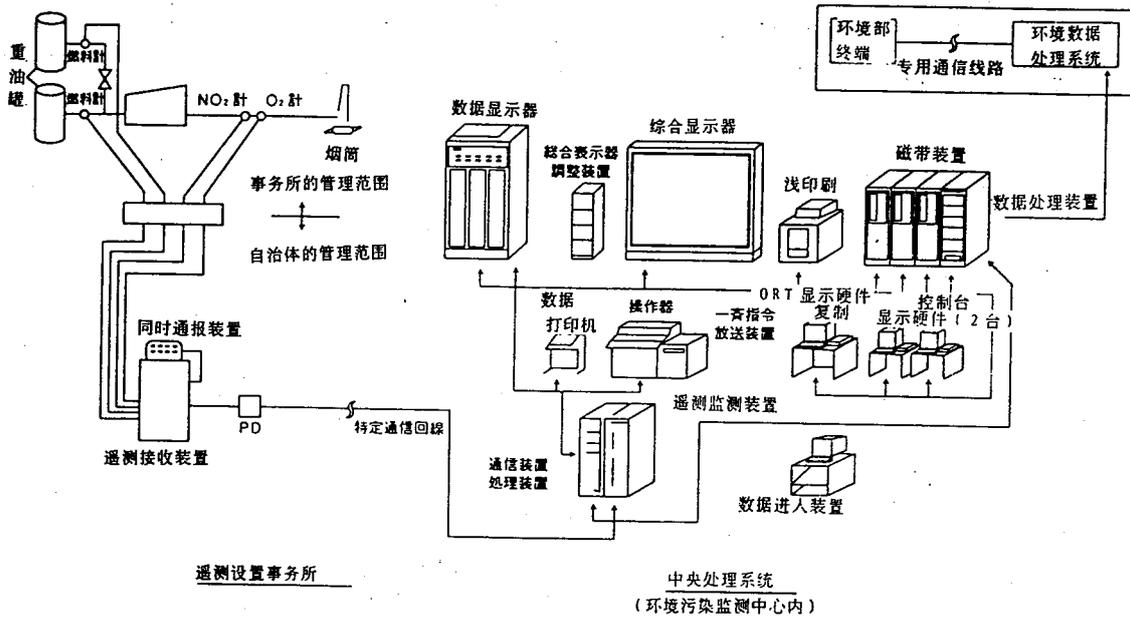


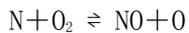
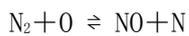
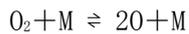
图 3.2-27 地方政府的遥测监测系统例

### 3.3 水泥制造工厂的 NO<sub>x</sub> 减排技术· 运行管理技术

#### 3.3.1 氮氧化物防治技术

NO<sub>x</sub> 来源有，燃烧时燃料中的氮生成的 Fuel NO<sub>x</sub>，和空气中的氮和氧在高温下反应生成 Thermal NO<sub>x</sub> 共两种。在水泥工厂高温环境下生产产品的情况下，多产生 Thermal NO<sub>x</sub>。

Thermal NO<sub>x</sub> 的生成一般认为是 Zeldovich 反应机理：



其中，M 为第三物质。

而对于燃料，O<sub>2</sub> 的比例越小火焰中 OH 的浓度越高，下式的反应十分重要：

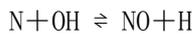
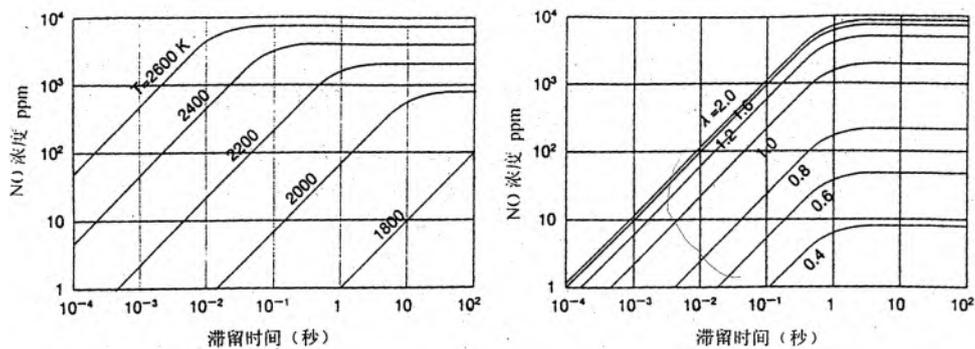


图 3.3-1、图 3.3-2 显示了燃烧温度、氧浓度、高温带滞留时间与 NO<sub>x</sub> 浓度之间的关系。



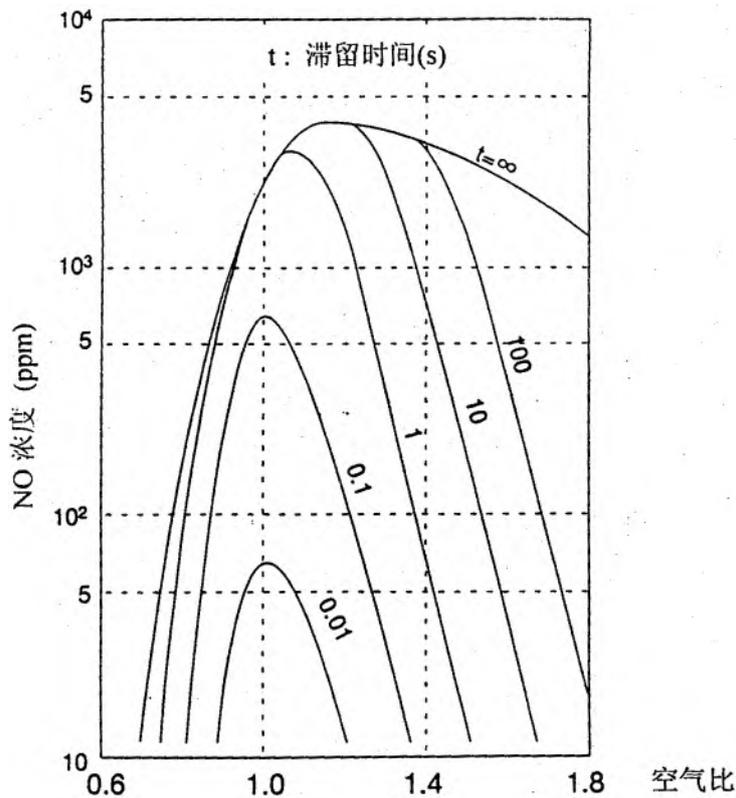
(资料来源：公害防止机械设备器材事典、公害防止机械设备器材事典编辑委员会)

(温度的影响)空气比：1.0

(空气比的影响)温度：2200° K

图 3.3-1 NO 的生成量与滞留时间的关系

图 3.3-2 NO 的生成量与滞留时间的关系



(资料来源：公害防止机械设备器材事典、公害防止机械设备器材事典编辑委员会)

图 3.3-3 在理论燃烧温度下滞留时间与 NO<sub>x</sub> 生成量

从这些图可以看出：

- 燃烧温度高；
- 燃烧带氧浓度高；
- 高温带滞留时间长；

Thermal NO<sub>x</sub> 浓度的产生量就多。

针对上述情况，水泥工厂采取了如下措施：

- 为尽可能降低燃烧带氧的浓度，实行低空气比运行；
- 为降低燃烧室热负荷，采用 NSP 方式；
- 为调节燃烧温度，调整煤和原料的进料量。

为进行防止 NO<sub>x</sub> 排放的管理，在煅烧窑运行中用紫外吸收法对 NO<sub>x</sub> 浓度进行连续测定，并传送到控制室连续记录、监视，进一步通过这个实测值求得氧浓度 10% 时的换算 NO<sub>x</sub> 浓度，并连续记录瞬间值、1 小时平均值和 24 小时平均值，使排放量始终满足排放标准和总量控制值。

- 降低 NO<sub>x</sub> 的排放

回转窑产生的 NO<sub>x</sub> 大部分为 Thermal NO<sub>x</sub>，因此防止技术的关键是防止在高温状态下生成 NO<sub>x</sub>，在设备上 NSP 炉是最有效的，在运行方面有如下要点：

- 1) 防止燃烧过度使烧成带温度过高。
- 2) 避免长火焰的形成，一般来说，长火焰使烧成带延长，也就使气体长时间保持高温，从而生成大量的 NO<sub>x</sub>，而这种情况往往是由于烧成带氧浓度过高引起的。

### 3.3.2 水泥制造工厂的监测

#### (1) 水泥制造工厂的监测系统

##### 1) 水泥工厂的综合集中监测系统的例子

将各种从自动测定仪器取得的测定数据与生产过程中的各种数据对应收集，使综合集中监视系统在公害防止对策方面更加有效。水泥工厂的综合集中监视系统如图 3.3-4所示。

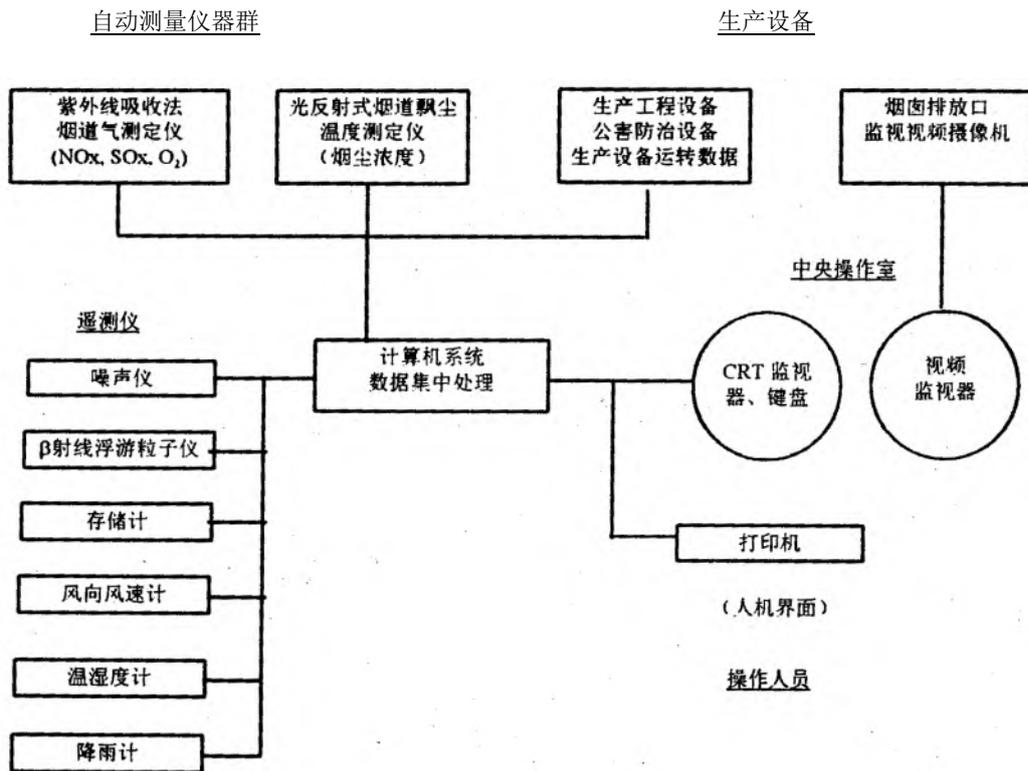
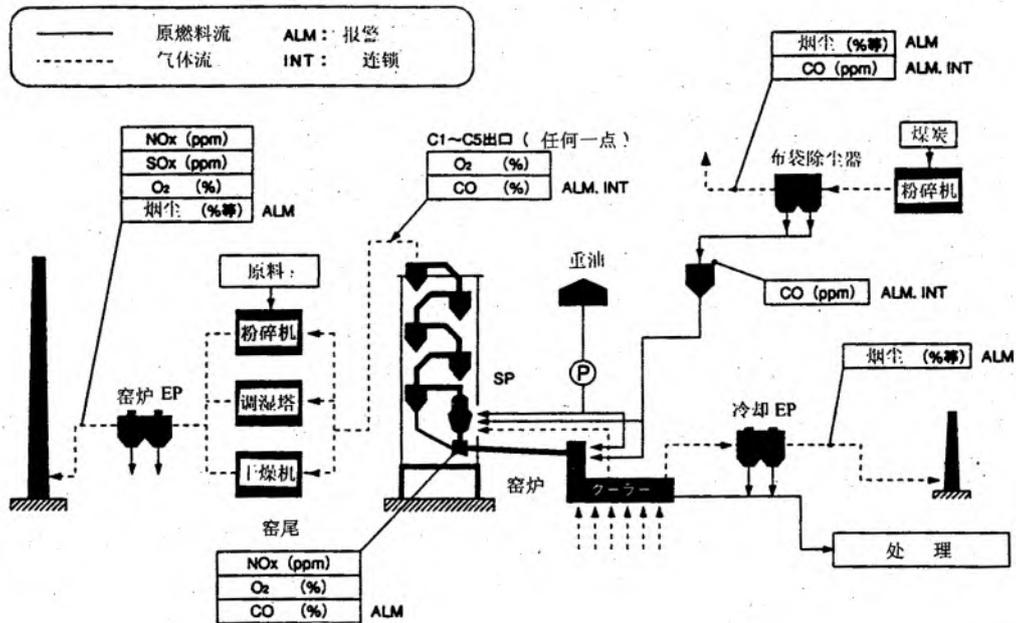


图 3.3-4 水泥工厂中综合集中监测系统一例

(2) 分析技术

现在, 日本的水泥工厂为进行环境和安全监视, 在制造过程中对产生气体的成分实行连续分析、测定, 图 3.3-5 为其中一例。



(资料来源: 宇部兴产株式会社资料) (部包括温度、压力、流量)

图 3.3-5 水泥工厂中环境、安全监视所设连续分析、测量设备一例

另外, 在工厂中设置的测定仪器的作用如

表 3.3-1所示。

表 3.3-1 气体测量仪器的比例

项目	测定场所	目的、内容
NOx	窑炉 EP 出口	日本大气污染防治法中载有连续监测、记录、保管的义务。 (限制值为 O <sub>2</sub> =10%换算值)
	窑尾	Fuel Nox 的发生量是由燃料中的 N 分和氛围气体的转换率决定的,但是, Thermal NOx 的发生量当温度超过 1400℃ 时将急剧上升。因此,灵活运用作为监视窑炉内燃烧状态的参数也是应该的,有的工厂监视燃点温度直上的可靠性运转指标。
SOx	窑炉 EP 出口	日本大气污染防治法中载有连续监测、记录、保管的义务。 (限制值为 O <sub>2</sub> =10%换算值), 当在 SP,NSP 窑炉场合, SP 起到脱硫装置的作用, 因此在 10ppm 以下完全没有问题。
O <sub>2</sub>	窑炉 EP 出口	日本大气污染防治法中载有连续监测、记录、保管的义务。(限制值为 O <sub>2</sub> =10%换算值) SP 以后的泄露管理亦被利用。
	SP 出口	利用窑炉+SP 全体的燃烧管理和泄露管理。
	窑尾	利用窑炉的燃烧管理和泄露管理。
CO	SP 出口	利用窑炉+SP 全体的燃烧管理, 为了防止窑炉 EP 的爆发具备报警(超过一次、二次设定值)和联动功能(超二次设定值 X 超过时间=停止燃料等等)。
	窑尾	利用窑炉的燃烧管理, SP 出口同样, 也有警报、联动功能。
	煤炭碾磨机 BF 出口	碾磨机和布袋除尘器内微粉煤燃烧, 大多是从堆积处自然开始的, 应能监测温度变化。
	微粉煤炭罐内	微粉煤炭罐内着火探测用。
烟尘	窑炉 EP 出口	进行 EP 时常监测用, 用度和%表示装置的场合, 用定期的实际测量结果与设定值对比来进行管理。
	冷冻机 EP 出口	同上
	煤炭碾磨机 BF 出口	由于微粉煤的飞散会给有色原料、制品带来很大的危害, 所以用来监视滤布破损等布袋式除尘器性能异常。

对于自动分析仪等精密仪器来说, 水泥生产成套设备各测定点的热、振动和烟尘等造成的环境可以说是十分恶劣的。

因此, 不需维修保养的测定装置是不存在的, 对采样装置的定期检查和保养是理所当然的, 而针对分析仪器还需进行精度的确认和校正, 而且培养和确保专业人员也是必不可少的。

### 1) 排气中氮氧化物的连续测定方法(自动测定仪)

对排气中一氧化氮、二氧化氮及氮氧化物(NO+NO<sub>2</sub>)进行连续测定的自动测定仪, 在 JIS B 7982 “排气中氮氧化物自动测定仪”中被规定使用。但不适用于汽车尾气的测定。

#### ① 专业术语的意思

臭氧源气体: 为产生臭氧的氧或含有氧的气体(干燥空气、氩稀释氧等)。其他术语与硫化物共通。

#### ② 测定仪的种类

种类、测定范围和测定对象如

表 3.3-2所示，所需时间均在 4 分钟以内。

表 3.3-2 测量范围以及测量对象成分

原 理	测量范围 (ppm)	测量对象物质	
化学发光法	0~20	NO NO <sub>x</sub> (NO <sub>2</sub> 还原成 NO)	
	~ 0~2000		
红外线吸收法	0~20	NO NO <sub>x</sub> (NO <sub>2</sub> 还原成 NO)	
	~ 0~2000		
紫外线吸收法	0~50	分散型	NO NO <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> (NO+NO <sub>2</sub> )
	~ 0~2000		非分散型
定电位电解法	0~100	NO <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> (NO <sub>2</sub> 还原成 NO)	
	~ 0~2000		

(资料来源防止技术与法规, 大气篇“公害”)

③ 测定仪性能

- a. 转换器的效率：一氧化氮与二氧化氮相互转换时的效率为 90% 以上。
- b. 换器的氮转化率：吸入氮时，指示值氮浓度的 5% 以内。
- c. 其他项目与硫化物共通。

④ 采样部分

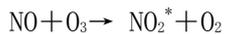
硫化物自动测定仪几乎相同，但在除湿器(C)的前部或泵的部位装置有转换器

⑤ 分析方法

(化学发光法)

i) 概要

一氧化氮与臭氧发生反应生成二氧化碳的过程中，在 590~875 附近的波长区域产生化学发光，将发光强度与样气的浓度进行比例

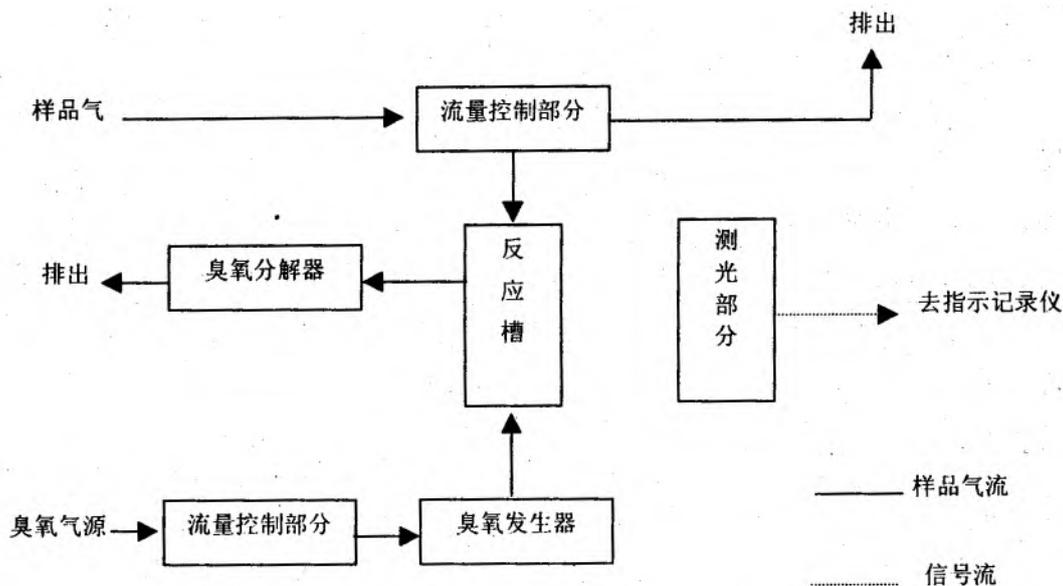


NO 反应成为 NO<sub>2</sub>，一部分(约 10%)处于激发态，在向基态移动时过剩的能量转换为光放出，通过光电子倍增管转换为电流求得 NO 的浓度。

此法的特点是 0~数% 的浓度范围内存在直线关系，从低浓度到高浓度任意的范围内可进行电气切换，检出敏感度高，干扰成分的影响较小，所需时间短等。

### ii) 共存气体的影响

在排气共存成分中，与臭氧发生反应产生化学发光的只有  $\text{NO}_2$ ， $\text{CO}_2$  具有争夺激起能量的性质，回产生负影响。对此，进行反应槽减压，减少  $\text{NO}_2$  与  $\text{O}_3$  分子之间碰撞的概率，或稀释样气，降低  $\text{CO}_2$  的浓度。



(资料来源：公害防止技术与法规、大气篇、(社)产业环境管理协会)

图 3.3-6 化学发光分析计的结构一例

### iii) 分析装置

如图 3.3-6 所示，由流量控制部分(抵抗管、压力调节器、指针阀、板状面积流量计、压力计等)、反应槽(减压型和常压型)、检出器(光电子倍增管)、臭氧发生器(通过无声放电、紫外线照射产生 0.3~3% 的臭氧)、构成。另外增设臭氧分解器，将从反应槽排出的排气中的臭氧经接触热分解分解成氧。

测定氮氧化物时，通过还原型转换器将  $\text{NO}_2$  转换为  $\text{NO}$ ，求出总量。

### iv) 操作

检查测定仪的各个部分，向臭氧发生器输入臭氧源气体，接通电源等待仪器稳定，经 3 次零气和范围调整后吸入样气进行测定。

### (红外吸收法)

利用一氧化氮在红外区域  $5.3\mu\text{m}$  附近 (5300nm) 的光吸收，使用非分散型红外线分析仪进行测定。测定氮氧化物时，通过还原型转换器将  $\text{NO}_2$  转换为  $\text{NO}$ ，求出总量。

这种方法与 SO<sub>2</sub> 相同受 CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 的影响，在进行低浓度测定时，最好使用装有补正型检出器的测定仪。其他事项与的红外吸收法相同。

### (紫外吸收法)

#### i) 概要

对一氧化氮的紫外区域(195~225nm 附近)和二氧化氮的紫外区域(350~450nm)的紫外线吸收量的变化进行光电测定，连续求得样气中 NO<sub>2</sub> 和 NO 的浓度。

#### ii) 共存气体的影响

与 NO<sub>2</sub> 没有重叠的成分，但 NO 的吸收区域有 NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的一部分重叠，作为对策可采用与 SO<sub>2</sub> 相同的多成分演算方法，或氧化 NO 成 NO<sub>2</sub> 后进行测定。

#### iii) 分析装置

分为分散型(多成分演算方法)和非分散型(臭氧氧化热分解型)两种。光源与 SO<sub>2</sub> 相同。

##### a. 分散型:

NO 吸收所利用的 195~225nm 附近与 NO<sub>2</sub> 重叠，与 SO<sub>2</sub> 的情况相同，求取各自的吸光系数，经过演算求出 NO 的浓度，而 NO<sub>2</sub> 的 350~450nm 处没有重叠，可直接读取，但在排气中的含量极少，常由于吸附损失而难以定量。

##### b. 非分散型:

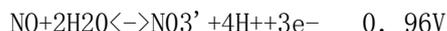
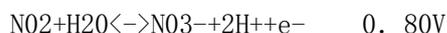
向样气中加入过剩臭氧，氧化 NO<sub>2</sub> 及 NO 生成五氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)，通过分解炉(300~400 度)还原为 NO<sub>2</sub> 进行测定。

其他事项与 SO<sub>2</sub> 的情况相同。

### (定电位电解法)

样气通过可透性隔膜被导入电解槽，电解液中被扩散吸收的 NO<sub>2</sub> 及 NO 在所定氧化电位进行定电位电解，通过电解电流求得 NO<sub>2</sub> 及 NO 浓度。其氧化反应和各自的固有氧化电位如下：

(氧化电位)



O<sub>2</sub> 有 2.07V 的氧化电位，比 NO<sub>x</sub> 高，不会妨碍；N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 在电化学方面不活跃，没有什么影响；而 SO<sub>2</sub> 有 0.17V 的氧化电位，低于 NO<sub>x</sub>，造成妨碍，因此，以碱溶液或双氧水为吸收液，设置空气洗涤器，予以除去。

这样就无法避免 NO<sub>2</sub> 的溶解损失，而且 NO<sub>x</sub> 中 NO<sub>2</sub> 的浓度比例较高(5%以上)时，归零能力不佳，因此，最好增设转换器，将 NO<sub>2</sub> 还原为 NO，作为 NO<sub>x</sub> 进行测定。另外，已确认不存在其他的影响。

其他事项与 SO<sub>2</sub> 相同。

⑥ 附属装置

i) 转换器

有将 NO<sub>2</sub> 还原为 NO，和将 NO 氧化为 NO<sub>2</sub> 两种，任何一种的转换率都应在 90% 以上。

ii) 其他

与 SO<sub>2</sub> 相同，还需要线性调节器、自动校正器和平均值演算器。

(3) 水泥工厂大气污染的解决方案

1) 通过维护管理解决

① 防止大气污染的测定仪的设置及其维护管理

为进行经常性的环境管理，对设备的连续状态的监测和把握是十分重要的，而各个测点的热、振动、烟尘等条件都十分恶劣，不需维护的烟气分析仪或烟尘浓度仪是不可能有的。各种测定仪器由于烟尘的附着、排气浓缩物质使泵和滤膜堵塞，光学部件污损，配管系统进入排水或空气妨碍正常的测定，尤其是排气采样系统容易发生故障，应引起注意。

另外，计量仪器也有显示不正常数据的时候，出现异常值时应进行点检调整，并与复数的计量仪器相比较，作出综合的判断。

由此可见，通过确定和培养专职保养员，使设备定期保养维修的管理制度得以持续实施是十分必要的。

表 3.3-3 有电气系统进行大气污染监测机器的定期保养巡查一例

监测项目	监测场所	监测方式	保养巡查周期
烟尘（飘尘）浓度	EP 出口（原料、冷气机）	光散射法	每周一次监察调整
NO <sub>x</sub> 、SO <sub>x</sub>	EP 出口（原料）、SP 出口、窑尾	紫外线吸收法	采样系统每周一次 整个系统每月检查调整一次
CO	EP 出口（原料）、SP 出口、窑尾	红外线吸收法	每月检查调整一次
O <sub>2</sub>	EP 出口（原料）、SP 出口、窑尾	磁风法	每月实测比较一次

注) 其它要求操作员随时检查。

如图 3.3-4 所示，这些计测值经计算机系统被综合集中监视，向操作人员时刻提供情报，例如，EP 的烟尘浓度上升时，可以通过读取排气温度的变化和荷电状况变化的瞬间值和趋势值，采取适当的对策。此外，通过异常值的警报设定和监视画面监视烟囱相结合，更确实有效地进行防止大气污

染的管理。

不仅仅为公害防止提供情报，也可起到燃烧管理的作用，与温度计、压力计、风量计并用，通过适当流畅的稳定运行为降低燃料费用、电力费用等成本作出贡献。

CO、NO<sub>x</sub> 值：确认喷口的燃烧状况和燃料使用量的增减，通过调整 1 次空气量从而调整予烧、内烧等不同时刻的喷口火焰的形状；

O<sub>2</sub> 值：通过空气量控制、漏气的发现及其对烧成状况的影响，对水泥的色泽、F-CaO、强度等进行品质管理和检查。

定期巡查时所用的检查表如表 3.3-4 表 ~3.3-5 所示。

表 3.3-4 检查单 (原料 EP: O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 计)

课 长	课 代	系 长	班 长

**原料 EP: O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 计巡检表**

实施日期 年 月 日 天候 \_\_\_\_\_ 检查者 \_\_\_\_\_

仪器名	检点项目	1 EP	2 EP	3 EP	4 EP	5 EP	6 EP	
O <sub>2</sub> 仪	O <sub>2</sub> %检查、气体							
	过滤器							
	气体流量							
	气水分离器水位							
NO <sub>x</sub> 仪	二次空气分离器							
	除湿器工作							
	气体流量							
	零 点	NO <sub>2</sub>						
		SO <sub>2</sub>						
		NO						
	量 程	NO						
		SO <sub>2</sub>						
	光 电 倍 增 管	PM1						
		PM2						
		PM3						
	加 热 器	温度						
		石英管						
软管								
备 注								

(资料来源: 三菱原料株式会社)

表 3.3-5 检查单 (烧制: O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO 计)

课 长	课 代	系 长	班 长

**烧制: O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO 计巡检表**

实施日期      年   月   日

检查者 \_\_\_\_\_

仪器名	检点项目	1K	2K	3K	4K	5K	
O <sub>2</sub> 仪	O <sub>2</sub> %指示检查						
	总流量过滤器						
	气体流量						
	气水分离器水位						
NO <sub>x</sub> 仪	二次过滤器						
	除湿器工作						
	气体流量						
	零 点	NO <sub>2</sub>					
		SO <sub>2</sub>					
		NO					
	量 程	NO					
		SO <sub>2</sub>					
	光电倍增管	PM1					
		PM2					
PM3							
加热器	温度						
	石英管						
	软管						
CO 仪	零 点						
	量 程						
	气体流量						
	滤 纸						
O <sub>2</sub> 实施比较	实 测 值						
	指 示 例 子						
备 注							

(资料来源: 三菱原料株式会社)

### 3.4 玻璃制造业的 NO<sub>x</sub> 排放对策和运行管理技术

#### 3.4.1 玻璃制造业的 NO<sub>x</sub> 对策设备的设计

由于玻璃熔解炉中必须进行高温加热，因而会产生高浓度的 NO<sub>x</sub>。因此在抑制 NO<sub>x</sub> 产生的方法中，除了可改用低含 N 量的原燃料，改善燃烧方式的方法也已投入实际应用。这一方法的原理为①低氧燃烧、②减少高温带停留时间、③降低火焰温度等，目前，既有对上述手段的单独使用，也有组合使用。改善燃烧方式的方法有①二段燃烧、②废气循环燃烧、③浓淡燃烧、④喷入水蒸气或水、⑤采用低 NO<sub>x</sub> 燃烧器、⑥使用乳胶燃料等，这些针对污染源的对策在目前采用的对策中占主导。建议从上述方法中选择适合玻璃熔解炉废气（多为含有高浓度 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、煤灰的含尘气体）且简便的方法，使废气产生量符合上限值要求。

目前，最常采用且高效的方法是，通过严格的燃烧管理实现稳定的低氧燃烧，再结合使用低 NO<sub>x</sub> 燃烧器。

另一方面，虽已开发出各种借助排烟脱硝技术的方法并投入实际应用中，但仍有不少问题遗留。其中就有使用催化剂的氨催化还原法。该方法使已经过湿式脱硫处理的约 80℃ 的废气升温至 300℃ 以上的反应温度，然后送入 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 类网格状催化剂反应槽内，以此可实现 90% 以上的脱硝效率，且可确保 2 年以上的持续运行。但这一方法无法避免成本大幅增加的问题。

针对 SO<sub>x</sub>、煤灰等含量较多的含尘气体，脱硝率较低（50-70%），但设备费用低廉且简便的选择性非催化还原法更值得关注。在此情况下，还原剂中一般会使用氨或碳化氢（液体或气体燃料），然后喷入换热室或蓄热室的上段或下段。

另外，针对相对小规模玻璃熔解炉，有利用玻璃的导电性，直接通电加热以削减 NO<sub>x</sub>，或以纯氧燃烧代替燃烧用空气，以此削减 NO<sub>x</sub> 等方法，在新建玻璃熔解炉时，从经济性角度出发，这些方法都具有一定的研究价值。

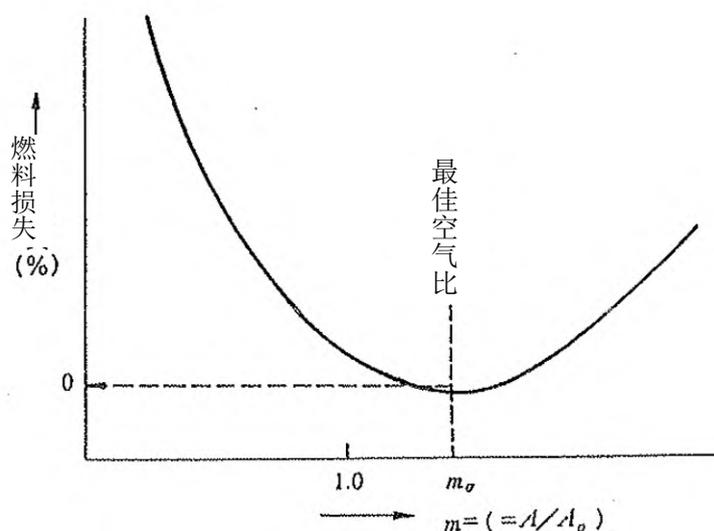
#### 3.4.2 玻璃制造业中的燃烧管理

玻璃熔解炉中所用的燃料有发生炉煤气、炼焦炉煤气、天然气、城市燃气、重油等。但近年来，受能源成本、操作的简易性等因素的影响，重油燃烧方式逐渐得到普及。另外，为削减 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、CO<sub>2</sub>，天然气的使用也逐渐开始受到关注。但无论使用哪种燃料，对燃烧的管理都与能源消耗量的削减有着密切的关系。

在玻璃熔解过程中，主要需要通过管理温度来实现燃烧管理。具体来说即测量熔解炉炉顶、炉底、炉壁和玻璃本身的温度，设定这些温度的目标温度，使炉温稳定并保持为一定数值，以此进行燃烧操作。上述温度会受到炉类型、负载（控制量、注入量）的增减、燃烧用空气的温度和量、燃料热量和数量、火焰状态等的影响，但必须在稳定的燃烧状态下，对各温度进行调整。为保持稳定的燃烧状态，应确保负载变动的最小化、消除外界干扰，确定最佳空气比  $m_0$ （实际空气量/理论空气量）并稳定为这一数值（参照图 3.4-1）。 $m_0$  值受到燃料、熔解炉和燃烧器类型的影响，会出现些许差异。另外，也会受到燃料的投入状态（量和雾化的变化）的影响。因此，必须通过连续测量 O<sub>2</sub> 来实施燃烧管理。

通过测量废气中的 O<sub>2</sub> 实施燃烧管理时，区分是在最佳空气比状态下进行燃烧还是为削减 NO<sub>x</sub>，以接近还原的状态进行燃烧管理非常重要。近年来，由于计测技术、控制技术的发展和电脑控制技术的日益普及，燃烧管理日趋简便。但是，不能忽视对计测机器的维修。若计测不显示正确数值，

将会对控制造成干扰。



出处：（社）日本玻璃制品工业会(1993b)

图 3.4-1 燃料损耗与空气比的关系

### 3.4.3 玻璃制造业中的 NO<sub>x</sub> 削减法

玻璃熔解炉排放的 NO<sub>x</sub> 可分为由燃料燃烧产生的 NO<sub>x</sub> 和作为氧化澄清剂少量用于原料中的硝酸盐分解产生的 NO<sub>x</sub>。（也有不少熔解炉并不使用后者）。

而燃料燃烧时产生的 NO<sub>x</sub> 又可分为因所用燃料中的 N<sub>2</sub> 的氧化而生成的燃料 NO<sub>x</sub> 和燃烧空气中的 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 在高温下激烈反应而生成的热 NO<sub>x</sub>。玻璃熔解炉由于多在高温环境下运作，因此排放的 NO<sub>x</sub> 中大部分为热 NO<sub>x</sub>。

与热 NO<sub>x</sub> 的产生浓度相关的因素有以下几种：

- ① 炉温度
- ② 二次空气量和温度
- ③ 重油喷雾用气体的种类和量
- ④ 燃烧器的 NO<sub>x</sub> 产生特性
- ⑤ 熔解环境的氧化、还原程度
- ⑥ 被吸入炉内的空气（三次空气）的量和位置

涉及玻璃熔解炉时，在实施 NO<sub>x</sub> 削减法时可能面临如下问题。

- ① 玻璃熔解炉一般采用从原料表面开始加热的方式，且为满足熔融玻璃的种类和品质方面的要求，炉内温度必须保持为 400-1600℃ 的高温。同时，考虑到热效率，燃烧火焰必须保持高亮度。

- ② 另外，由于熔融玻璃的着色和澄清等方面的原因，炉内的氧化还原程度通常会受到限制。一般，需要炉内环境在氧化时进行锅炉操作。
- ③ 无论是液体燃料还是气体燃料，与二次空气混合后形成的混合体一般都会呈现不均匀的状态。因此，火焰的温度分布也会出现差异，要即时把握火焰各点的温度、局部氧气的压力、残留的碳含量、流速等信息存在一定难度。

以上正是在抑制燃烧时产生的 NO<sub>x</sub> 方面面临的困难。

因此，可以说找出并尽力维持适合各锅炉的局部最佳条件是削减 NO<sub>x</sub> 时的锅炉操作要点。

### (1) 硝酸盐的削减

要削减来源于原料的 NO<sub>x</sub> (Material NO<sub>x</sub> 或 Batch NO<sub>x</sub>)，可削减硝酸盐的使用。停止和削减硝酸盐的使用可使 NO<sub>x</sub> 得到明显的削减，但有时为了维持玻璃的品质，硝酸盐的使用也是必不可少的。

曾有事例证明因为削减了某铅玻璃熔解炉中硝酸钠 (NaNO<sub>3</sub>) 的使用，导致玻璃品质难以维持，因而不得不增加火焰的氧化性，最终无法实现理论上的 NO<sub>x</sub> 削减量。因此，在硝酸盐的使用方面，必须充分考虑到玻璃的种类和火焰的状态，一边确认玻璃品质的变化一边努力削减。

作为削减硝酸盐的效果实例，以下对以硝酸钠 (NaNO<sub>3</sub>) 为氧化剂、玻璃拉制量 (Pull) 为 100t/天的马蹄焰池窑中的 NaNO<sub>3</sub> 使用量进行变更后的估算效果和实测值进行了比较。

(锅炉操作条件)	控制量 (Pull)	100t/天	
	废气量	17,000Nm <sup>3</sup> /h	(O <sub>2</sub> 浓度=15%)
(估算)	①NaNO <sub>3</sub> 使用量为 0.5/砂 100 小时	10.94kg/h	
	产生自 NaNO <sub>3</sub> 的 NO <sub>x</sub> 量为	2.88Nm <sup>3</sup> /h	
	换算到废气中的 NO <sub>x</sub> 浓度为	169ppm	
	②NaNO <sub>3</sub> 使用量减少到 0.3/砂 100 小时	6.56kg/h	
	产生自 NaNO <sub>3</sub> 的 NO <sub>x</sub> 量为	1.73Nm <sup>3</sup> /h	
	换算到废气中的 NO <sub>x</sub> 浓度为	102ppm	

因此，如将 NaNO<sub>3</sub> 使用量从混合比 0.5/砂 100 减少到 0.3/砂 100，则根据理论，可计算得出 NO<sub>x</sub> 浓度将实现 169-102=67ppm 的减少。

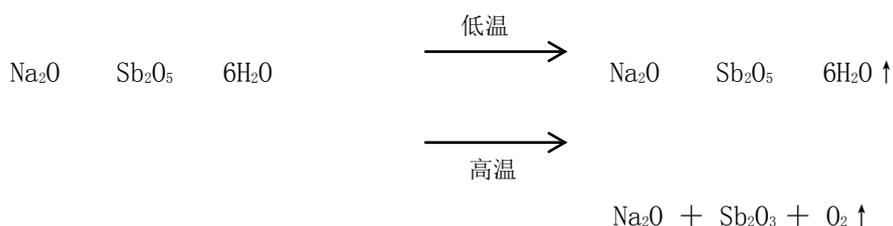
(实测值)

根据对 NO<sub>x</sub> 的连续测量，发现执行上述的将 NaNO<sub>3</sub> 减少 0.2/砂 100 的操作前后，NO<sub>x</sub> 的浓度分别为 400ppm、350ppm，即削减后减少了 50ppm。由此可知，实际产生自 NaNO<sub>3</sub> 的 NO<sub>x</sub> 大致可实现理论上的削减效果。

最近也出现了通过改变澄清剂来停止硝酸盐使用的案例。以往，硝酸钠主要被用于氧化澄清，常与三氧化二锑 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 结合使用。如下所示， $\text{Sb}_2\text{O}_3$  一旦吸收了  $\text{NaNO}_3$  在低温环境下分解释放的氧气，就会生成高级氧化物。在这一反应过程中，会产生大量的  $\text{NO}_x$ 。



然而，最近开始使用的锑酸钠 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )，其中的锑是以 5 价形式存在的，因此无需使用  $\text{NaNO}_3$ 。



锑酸钠在低温状态下会释放结晶水，但由于可保持稳定状态直至达到玻璃澄清作用所需的高温，因此也可发挥澄清剂的作用。

目前已有在照明用玻璃的熔解炉中，通过将澄清剂变更为锑酸钠，停止硝酸钠的使用，使得  $\text{NO}_x$  产生量大幅减少的事例。

## (2) 燃烧方面 $\text{NO}_x$ 的削减

产生自燃料的燃料  $\text{NO}_x$  会因燃料中含有的  $\text{N}_2$  量的增加而变多。一般，燃料中  $\text{N}_2$  的量按照气体燃料、轻油、重油的顺序依次增加(表 3.4-1)。

将燃料由重油转换为轻油或气体燃料，以此来削减  $\text{NO}_x$  的方法的效果已经利用锅炉和加热炉得以证实。但是，涉及到玻璃熔解炉时，由于必须在炉内温度为 1500-1600℃ 的高温环境下作业，因此产生的  $\text{NO}_x$  中，相比产生自燃料中的  $\text{N}_2$  的燃料  $\text{NO}_x$ ，热  $\text{NO}_x$  的比例占绝大多数。

表 3.4-1 燃料中氮的含有量

种类	氮(wt%)
煤炭	0.7 - 2.2
C 重油	0.2 - 0.4
A 重油	0.005 - 0.08
轻油	0.004 - 0.006
煤油	0.0005 - 0.01

液化天然气 (LNG)	tr.
液化石油气 (LPG)	tr.

出处：根据公害防止技术与法规編集委员会(1998)制作

另外，由于轻油和气体燃料相比重油放热量较低且难以形成光焰（一般，残留的碳含量越多，火焰亮度越高），因此在导热机构几乎完全依赖于热辐射的玻璃熔解炉中，若将重油变更为轻油或气体燃料，燃料消耗量会有显著增加。有事例证明，将重油转换为天然气后，因为火焰亮度下降，熔融玻璃的温度降低，最终不得不提升炉内温度，结果导致 NO<sub>x</sub> 浓度增加。燃料消耗量的增加是 NO<sub>x</sub> 总排放量增加的要因，因此，很难说这是一项有效对策。实际上，在涉及玻璃熔解炉时，将燃料转换为电气能源是切实有效的对策。虽然尚不能断言用于大型玻璃池窑的纯电气熔解技术已经确立，但电气 Boosting 已得到了广泛采用。电气熔解主要采用了内部加热的方式（对熔融玻璃直接通电的电阻加热方式），热效率较高。

如采用了电气 Boosting，将有可能大幅降低炉内温度，从而大幅削减 NO<sub>x</sub>。但是，也存在熔融玻璃材料的对流模式变化、局部加热、炉材损伤等问题，因此，为制造合适的熔解炉，必须根据熔解炉的形状、尺寸、电极的形状、配置以及玻璃的种类、生产规模，分别进行合理的设计。

### (3) 通过锅炉操作削减 NO<sub>x</sub>

#### 1) 降低玻璃熔解温度

降低玻璃熔解温度是尽可能削减 NO<sub>x</sub> 生成的根本性对策，但与提升玻璃各项特性的要求存在矛盾。因此，为克服上述问题，首先应着眼于批料，考虑①在确保实用性的范围内，采用低熔解温度玻璃的化学组成；②开发尽可能大量使用硅酸钠的方法。一般，硅酸钠（玻璃屑）较多的批料可在低温环境下熔解，但存在容易在玻璃中残留气泡等缺点。

#### 2) 燃料喷雾用气体

为了将液体燃料进行喷雾，通常会使用高压空气（一次空气）。但如果一次空气量过剩，局部空气过剩的部分会接近火焰，且燃烧器孔吸入的空气（三次空气）也会增加，从而导致 NO<sub>x</sub> 产生量增加。因此，应通过尽可能降低一次空气压力的方法来解决这一问题。

在此情况下，会出现①燃烧器喷嘴易堵塞、②火焰升高的问题，但从抑制 NO<sub>x</sub> 产生的角度出发，建议在允许的范围内尽可能降低一次空气压。虽然根据不同条件，具体情况会略有差异，但已有事例证明，将一次空气压从 4kg/cm<sup>2</sup> 降低到 3kg/cm<sup>2</sup> 可使 NO<sub>x</sub> 的产生削减 24%。虽然重油喷雾用气体为普通空气，但有时为了削减 NO<sub>x</sub> 也会使用水蒸气。虽然效果也取决于水蒸气的喷雾压力，但有事例表明，在此情况下 NO<sub>x</sub> 的产生可削减约 19%。然而，由于①燃烧器喷嘴易堵塞等维护方面的问题，②从长远来看，存在燃料使用量会增加等问题，此方法仅在不得不抑制 NO<sub>x</sub> 产生量的紧急情况下使用。另一方面，有报告表明，作为喷雾气体，使用燃料气体的气体混烧方式在维护方面不存在问题，同时对于 NO<sub>x</sub> 的削减也具有效果。

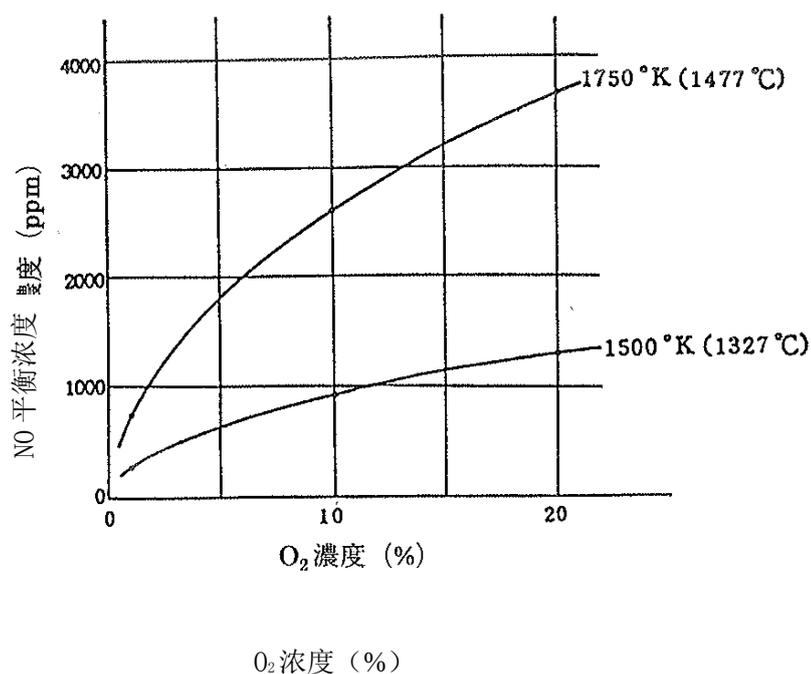
#### 3) 二次空气压、温度

若能以理论空气量（空气比为 1）获得良好的火焰状态和高燃烧效率，就可大幅削减热 NO<sub>x</sub>，但现实的玻璃炉无法实现理论上的空气燃烧。这是因为当空气比从较高数值逐渐向 1 接近时，会产生燃烧不稳定、炉温降低、火焰过度升高的现象，从而导致还原性环境对蓄热室炉材造成不良影响，产生玻璃颜色变化等问题。但如图 3.4-2 中所示，已有事例可证明将空气比从 1.2 降低到 1.1 时，NO<sub>x</sub> 将减少 25%，因此，建议在锅炉操作状况允许的范围内，以尽可能接近下限的空气比进行燃烧。而为了实施这样的锅炉操作，必须实施下述操作，同时逐渐降低空气比。

- ① 正确计测 O<sub>2</sub>，合理控制废气的组成
- ② 对接口内的二次空气进行整流（防止偏流）并以此防止局部过剩空气的产生
- ③ 针对带多个接口的锅炉，确保各接口内的空气比均一化 等

不过，最近出现的精密的燃烧管理用 O<sub>2</sub> 传感器也是一种有效的装置，可考虑加以利用。另外，请务必定期对各接口的废气进行分析（可采用奥色特分析），并进行细致的调整，确保不产生过剩的 O<sub>2</sub>。

二次空气的温度在玻璃熔解炉中通过热回收进行预热，采用蓄热方式时一般为 1000 - 1200℃，采用换热方式时一般为 800 - 900℃。降低预热温度，即可降低 NO<sub>x</sub> 浓度。但此方法有违节能原则，因此不建议使用。应将尽可能降低空气比作为主要方式。



出处：通商产业省立地公害局（1981）

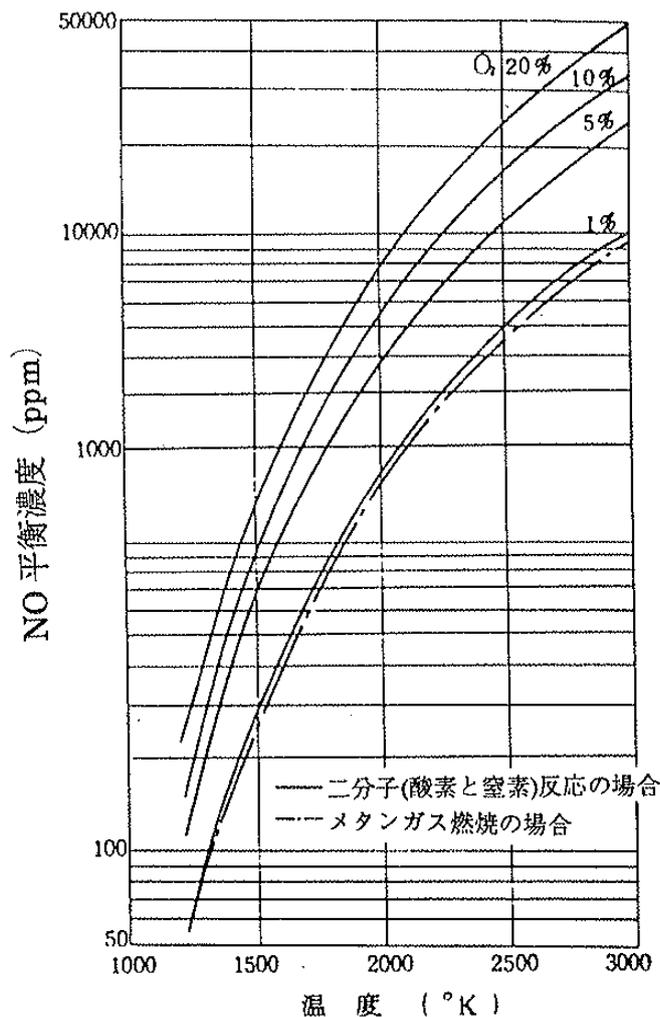
图 3.4-2 NO 平衡浓度和 O<sub>2</sub> 浓度

#### 4) 降低炉内温度（最高温度）

现已明确，高温作业会增加 NO<sub>x</sub> 的产生，但是有些玻璃的熔解温度的允许范围极其狭窄，现实

情况下，平均地降低炉内温度存在相当难度。但是，仍有必要通过变更操作条件避免炉内局部高温部位的产生，或避免火焰出现局部高温，降低火焰的最高温度等。以带侧边接口的池窑为例，通过合理配置接口的燃料分布，避免最高温度领域集中于炉内某一处，略微降低最高温度水平，并尽可能保持炉内整体的平均温度，是削减 NO<sub>x</sub> 的有效的锅炉操作法。另外，结合使用通过直接通电方式进行的高效加热法（电气 Boosting），对于降低炉内的最高温度具有显著的效果。

根据图 3.4-3可明确，降低最高温度，即可相应削减 NO<sub>x</sub>。



出处：通商产业省立地公害局（1981）

图 3.4-3 NO 平衡浓度

### 5) 燃烧管理作业标准

在通过锅炉操作削减 NO<sub>x</sub> 的方法中，占主导的是降低空气比和温度的方法。但一般玻璃熔解需要高温和氧化火焰，因而，很多情况下会与低 NO<sub>x</sub> 锅炉操作法存在一定矛盾。因此，为切实有效地削减 NO<sub>x</sub>，必须在玻璃熔解、品质维持方面，在允许的极限条件下进行锅炉操作。为此，尤其需要重视以下的管理要点。

- ① 锅炉操作管理用的测量场所、测量方法、测量精度是否合理（确认要点、炉温测量值是否受到了火焰和炉压变动的影响）
- ② 炉内温度是否过度上升
- ③ 燃烧器喷嘴有无堵塞
- ④ 一次空气压、二次空气流量等是否妥当，控制中是否有异常
- ⑤ 一次空气内是否含有大量的冷凝水
- ⑥ 火焰高度是否妥当
- ⑦ 烧嘴砖周边的砖块有无脱落（烧嘴砖的孔变大会导致三次空气量的增加，从而导致 NO<sub>x</sub> 增加）
- ⑧ 接口内是否堆积了残留物和上部砖块掉落的残渣，是否扰乱了二次空气的流动
- ⑨ 炉内压力是否妥当
- ⑩ 炉的密封和保温装置是否劣化，炉内释放的热有无增加（若出现密封劣化，涉及某些部位时有可能导致三次空气的大量流入，造成温度降低）等

上述锅炉操作的基本要点必须努力坚守。

#### （4）低 NO<sub>x</sub> 燃烧器

##### 1) 低 NO<sub>x</sub> 燃烧器的定义及特点

玻璃存在多种不同的种类，根据各种类的特点设计了各种玻璃炉。燃烧设备的设计是设计玻璃炉时最基本的一项，在设计玻璃炉的同时，必须确定要使用的燃烧器类型。在确定燃烧设备的规格时，必须考虑的项目有

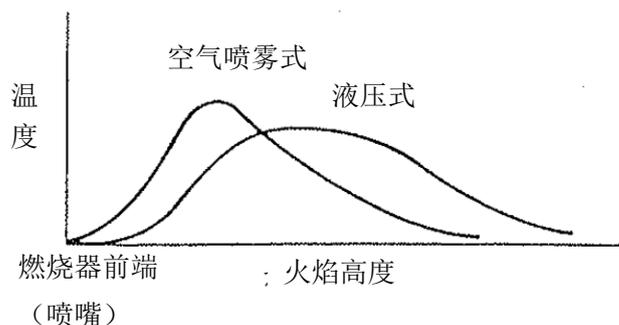
- ① 接口的形状、尺寸、数量
- ② 使用的油的性状（放热量、粘度、残留的碳含量等）和使用量
- ③ 燃烧室（炉）和蓄热室的形状、尺寸
- ④ 最高温度和氧化还原状态

等。必须选择适合上述条件的燃烧器类型。燃料燃烧所需的最低限度的空气量被称为理论空气量，但若仅以理论空气量燃烧，煤烟以及未燃物的生成不仅会导致难以维持炉内温度，有时甚至有可能导致玻璃的着色等品质上的缺陷。因此，一般会增加 10-30% 的过剩空气（空气比 1.1-1.3）来进行燃烧。如以低空气比进行燃烧，则无论采用何种燃烧设备，都可削减 NO<sub>x</sub>。

但由于会出现上述的缺陷，因此，长期持续这样的操作存在一定困难。所以，作为低 NO<sub>x</sub> 燃烧器，应具备的条件是“能在不降低燃烧效率的情况下，以低空气比进行燃烧”。为在使用同等数量的燃料时，保持炉内的高燃烧效率，应制造能最大范围均匀覆盖炉内被加热物（批料）的高温火焰。但针对通过改善燃烧方法实现低 NO<sub>x</sub> 化的炉，根据其具体的条件有多种合适的方法，并非唯有低 NO<sub>x</sub> 燃烧器一种方法可选。例如，对于因接口形状、燃烧器主体及安装方法等不合适导

致燃烧用空气和喷洒的燃料喷雾混合不充分，火焰易升高，火焰高度延伸至炉外的炉，就必须增加燃烧用空气，进行高空气燃烧。而这样则会增加 NO<sub>x</sub> 的浓度。一般，一次空气量的增加会导致燃烧器孔吸入的三次空气量增加。这些一次及三次空气会在火焰底部与燃料喷雾混合并扩散，并最终在火焰纵向的下方形成局部高温带。因此，对于这样的炉，即使减少一次空气并采用会降低火焰高度的燃烧设备，如超声波燃烧器或 Laidlaw Drew 燃烧器等，也可削减 NO<sub>x</sub>。这类燃烧器的特点是通过将喷雾燃料更加微粒化，使其更早被点燃并尽早结束燃烧。这样，传统的高空气比尤其是一次空气较多的燃烧的必要性将被削弱，有望在以低空气比燃烧削减 NO<sub>x</sub> 的同时达到节能效果。

另外，避免在火焰中造成局部高温部这一点可以说是低 NO<sub>x</sub> 燃烧法的要件，而原理上不使用一次空气即可有效实现这一点。因此，液压式燃烧器或以煤气取代一次空气进行燃烧的方法可达成这一目的。与空气喷雾型相比，液压式燃烧器的特点在于其携带喷雾气体的运动量较小，因而喷雾滴的粒径相对较大。而火焰底部，气流紊乱的现象较少，因此，会形成完全扩散型的火焰，从而延缓火焰的点火，降低燃烧速度。因此，这一类型的火焰的特点如图 3.4-4 中所示，最高温度部的温度被明显抑制，但另一方面由于火焰高度有增大的趋势，因此在燃烧室（炉）横向较宽的炉内可取得明显成效。



出处：通商产业省立地公害局（1981）

图 3.4-4 喷雾类型和火焰高度、温度分布的关系（原理图）

## 2) 液压式燃烧器

这类燃烧器最初是出于节能、削减 NO<sub>x</sub> 的目的，被开发用于平板玻璃熔解炉中，但现在也被用于多种熔解炉中。这类燃烧器在雾化重油燃料时不使用喷雾空气，而是采用通过增加重油压力，使其从喷雾器前端喷射而出方式，使重油微粒化，可同时达到节能和削减 NO<sub>x</sub> 的效果。由于喷雾器的开口呈椭圆形状，火焰将以扇形在水平方向延展开，从而增加火焰向批料的热辐射。以某平板玻璃炉为例，在炉内温度和空气比稳定的条件下，测量该扇形平面液压式燃烧器的重油使用量和废气中的 NO<sub>x</sub> 浓度后，发现结果如下所示，与传统的空气喷雾型燃烧器相比，NO<sub>x</sub> 的总排放量减少了 45%。

燃烧器的种类	重油使用比率	NO <sub>x</sub> 浓度比率
空气喷雾燃烧器	1.00	1.00
扇形平面液压式燃烧器	0.88	0.62

液压式喷雾器的优点在于不使用喷雾空气，属于节能型低 NO<sub>x</sub> 燃烧器，维护相对容易。但由于油滴粒径大，火焰高度高，且不易调整，因此存在操作范围较为狭窄的缺陷。因此不适合负载变动较大的炉和小型炉。另外，由于连接到燃烧器的重油配管是 30-40kg/cm<sup>2</sup> 的压力配管，因此设备费用相对较高。

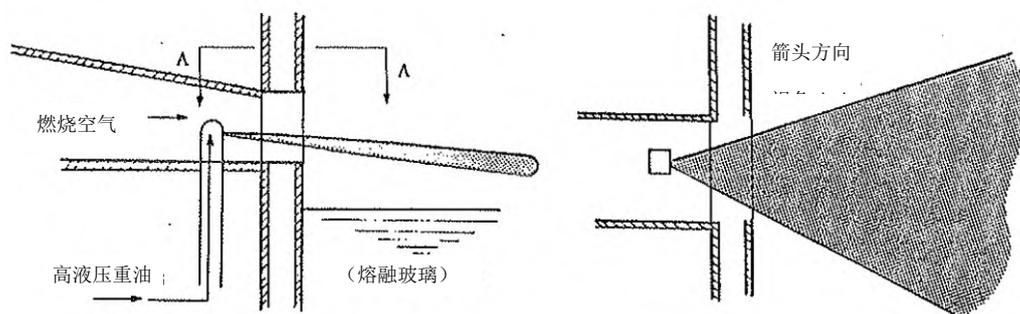
由于液压式燃烧器的火焰是以扁平扇形延展的，因此必须注意确保燃烧用二次空气的流动状态与此匹配。所以，应对接口的设计（开口部的大小、形状等）加以考虑，以确保获得合理的二次空气流。

液压式燃烧器的位置如图 3.4-5 中所示，一般是被水冷管覆盖，直接设置于接口内的贯穿接口型。这一类型具有①可抑制三次空气从烧嘴砖进入、②可通过改善喷雾油滴与二次空气的混合，降低空气比的优点。

### 3) 超声波燃烧器

这一类燃烧器的特点是利用超声波，使燃料油微粒化。超声波燃烧器的特点如下所示①可轻松实现低氧燃烧（空气比 1.1 - 1.2）、②可有效抑制 NO<sub>x</sub>、③属于节能型燃烧器等。据悉，其喷雾气体（空气、蒸汽）的量为传统燃烧器的约 1/2。目前，已有在某瓶玻璃熔解炉中，将喷雾空气的消耗量为 170m<sup>3</sup>/h 的内部混气式燃烧器更换为喷雾空气使用量为 120m<sup>3</sup>/h 的超声波燃烧器后，NO<sub>x</sub> 的产生削减了 25-30% 的实绩。

这种燃烧器的特点是在穿过燃料内筒的高压气体外筒的端部设置一次喷射用腔室，在该腔室上设置燃料喷嘴，并在燃料喷嘴周边设置多个气体喷嘴。然后使安装在前方的共鸣体的共鸣孔对准各喷嘴，并在腔室前侧的分隔部材上安装乳胶喷嘴，利用腔室内发出的超声波、声波能和气体、燃料的一次喷射压，生成乳胶，再利用该乳胶进行二次喷射。



出处：（社）日本玻璃制品工业会(1993b)

图 3.4-5 贯穿接口型液压式燃烧器

#### 4) Laidlaw Drew 燃烧器

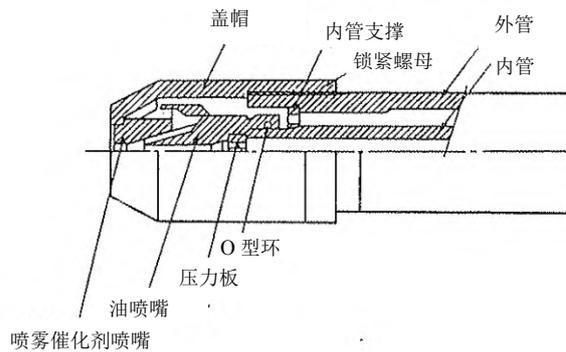
这是由英国的 Drew 公司开发的燃烧器，作为节能型燃烧器被广泛用于瓶玻璃熔解炉中。据悉，在使用这种燃烧器时，若不同时将炉变更为以接口结构为主的设计，则收效甚微。

据悉，与超声波燃烧器事例所示的一样，由于其一次空气量相比传统的燃烧器减少了 30-40%，火焰更为柔和，热效率上升，燃料的消耗和 NO<sub>x</sub> 都将得到削减。但在设计变更的当时（1970 年代初），NO<sub>x</sub> 几乎还未得到重视，因此，未能正确把握变更后 NO<sub>x</sub> 浓度的削减率。

#### 5) 气体喷雾型重油燃烧器（气体混烧）

直接使用高压空气喷雾型重油燃烧器或仅对其一小部分实施细微改造，以城市燃气等代替一次空气，由于一次空气减少，就可定性地推断出 NO<sub>x</sub> 也将削减。

如图 3.4-6 中展示了以马蹄焰池窑（控制量=100t/天）为例，将燃烧器变更为气体喷雾型燃烧器进行试验后的结果。该试验在维持每个燃烧器的放热量的同时，改变了气体的添加率，而图 3.4-7 中显示的则是当气体添加率为 25-28% 时的 NO<sub>x</sub> 浓度。根据实验，可发现无论氧气浓度是多少，NO<sub>x</sub> 浓度都减少了。气体使用的是城市燃气（80% 的甲烷，其余为乙烷等）。

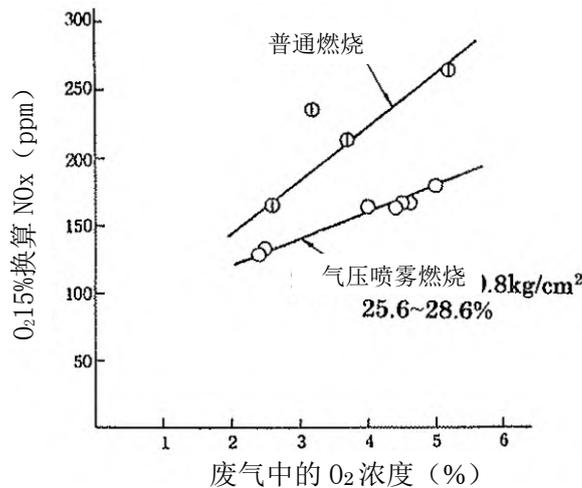


出处：通商产业省立地公害局（1981）

图 3.4-6 试验用气体喷雾型重油燃烧器

根据 1985 年将气体混烧方式导入瓶玻璃的马蹄焰熔解炉后的报告结果，可得出如下结论。

- ① NO<sub>x</sub> 浓度将降低 20-25%
- ② 能源消耗率将提升 3%



出处：通商产业省立地公害局（1981）

图 3.4-7 气体喷雾型重油燃烧器的 NO<sub>x</sub> 削减效果

#### (5) NO<sub>x</sub> 的净化（脱硝）

要在玻璃熔解炉中实施废气脱硝，必须确保煤灰浓度在 10mg/m<sup>3</sup> 以下，且维持不会生成硫酸氢铵的废气温度，以避免脱硝催化剂性能的下降。目前，由于导入了 NaOH 喷雾器的稳定器，可改变粘性灰尘的性质，实施高效率脱硫。但过去曾发生过因灰尘附着在催化剂上导致的故障，在实际应用上面临困境。作为参考，下面将展示 NaOH 喷雾器稳定器实际应用前实施的排烟脱硝测试实例的概要。

（平板玻璃熔解炉排烟脱硝测试实例）（1976 年）实际运行 144 天

过程 使用贱金属催化剂的氨选择性接触式还原法

设备能力 废气处理量 75,000Nm<sup>3</sup>/h

设备运行后，以 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> = 1.3 当量，可实现 90% 的脱硝率，但无法长期维持。原因是废气中的灰尘附着于催化剂放置机构上，导致气体偏流，脱硝率急剧下降。且灰尘附着的同时，压力损失也急剧增加，必须每隔 10-15 天停止通气，取出催化剂进行清扫。灰尘附着非常牢固，因此在运转状态下无论是刷还是吹都无法将其去除。另外，为维持脱硝率，必须喷入过量的 NH<sub>3</sub>。而残存在反应装置出口处的约 100ppm 剩余 NH<sub>3</sub> 会与废气中的 SO<sub>x</sub> 反应，生成硫酸氢铵，导致装置被严重腐蚀。这也是必须面临的问题。

因此，对这类含尘的废气进行脱硝存在很大的难度。不过，从原理上来说，只要让废气通过湿式脱硫装置，使其成为纯净气体后，就可实现脱硝。然而，在设想了将 75,000Nm<sup>3</sup>/h 的废气通过湿式脱硫装置，进行集尘、脱硫后，再加热到脱硝必需的 400℃ 进行脱硝，然后进行废热回收

和清除残存氨的这一过程，并进行试算后发现，该过程需要庞大的投资和高额的运行成本，且会增加能源的消耗，因此，难以实现。

目前，虽然废气脱硝技术已经得到了实际应用（详情请参照 2.8 有关玻璃制造业对策技术导入时的注意点，应考虑的要害），但除了着眼于废气处理的 NO<sub>x</sub> 削减对策，还应实施通过改善燃烧设备和操作抑制 NO<sub>x</sub> 产生的对策和节能对策。

#### 4. 废气中的 NO<sub>x</sub> 的测量方法

##### (1) 化学分析法 (JIS K0104)

JIS K0104 规定的化学分析法中，锌还原萘基乙二胺吸光光度法 (Zn-NEDA 法) 和酚二磺酸吸光光度法 (PDS 法) 以 NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) 为分析对象，Salzmann 吸光光度法以 NO<sub>2</sub> 为分析对象。

##### 1) 锌还原萘基乙二胺吸光光度法 (Zn-NEDA 法)

###### ① 分析方法的概要

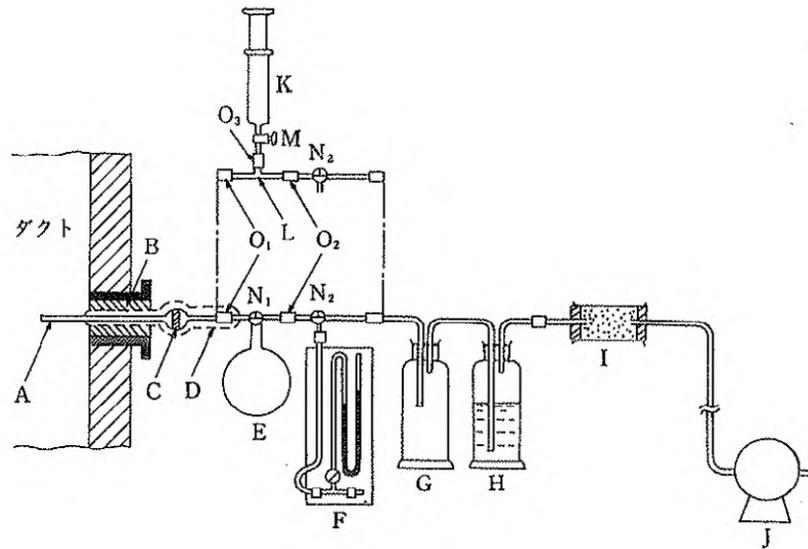
在臭氧环境下使样品气体中的 NO<sub>x</sub> 被吸收液吸收，生成硝酸离子。然后使用锌粉末将其还原为亚硝酸离子，加入磺胺和萘基乙二胺，通过重氮偶联反应得到显色液（偶氮染料、红紫色系），再测量其吸光度后，计算出 NO<sub>2</sub> 的定量值。利用该方法得到的定量范围如表 3.4-2 中所示。

表 3.4-2 Zn-NEDA 法的定量范围

样品气体的采集工具	样品采集量 (ml)	定量范围 (vol ppm)
100ml 注射筒	约 50	15-800
200ml 注射筒	约 150	5-250
1L 烧瓶	800-1000	1-50

###### ② 样品气体的采集方法和装置

有关样品气体的采集方法和采集装置等，除下述外，还可参照 JIS K0095(3.1.1(1) “1) 样品气体的采集方法” 和 “2) 样品气体的采集装置”)。图 3.4-8 中展示了样品气体采集装置的一例。样品气体采集器具可使用带 T 型旋塞的烧瓶或玻璃制的带旋塞注射器，将吸收液（硫酸水溶液）和含臭氧的氧气注入其中，充分震荡混合后即成为样品溶液。



- |                       |  |
|-----------------------|--|
| A: 样品气体采集管            | I: 干燥管   |
| B: 保温材料               | J: 吸引泵   |
| C: 过滤材料               | K: 样品气体采集用注射筒  |
| D: 加热器                | L: T字管   |
| E: 样品气体采集用烧瓶          | M: 注射筒(K)用旋塞   |
| F: 闭管式水银压力计           | N <sub>1</sub> 、N <sub>2</sub> : T型旋塞                  |
| G: 空瓶(防逆流用)           | O <sub>1</sub> 、O <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> : 硅酮橡胶管 |
| H: 洗净瓶「加入氢氧化钠溶液(4%)。」 |  |

出处：公害防止技术与法规編集委员会(1998)

图 3.4-8 Zn-NEDA 法中使用的样品气体采集装置的一例

### ③ 测量方法

用锌粉末还原该分析用样品溶液，然后使用萘基乙二胺溶液使其显色，再以光电分光光度计或光电光度计测量 545nm 附近的吸光度。根据事前制作的 NO<sub>2</sub> 量和吸光度的关系线（检量线），计算出样品气体中的 NO<sub>x</sub> 浓度作为 NO<sub>2</sub> 的量。

$$C = \frac{v}{V \cdot n} \times 1,000$$

$C$  : NO<sub>x</sub> 浓度 (vol ppm)

$v$  : 根据检量线计算得到的 NO<sub>2</sub> 的体积 ( $\mu$  l)

$V_s$  : 样品气体采集量 (ml)

$n$  : 常数 (滤液量为 20ml 时为 1、10ml 时为 1/2、5ml 时为 1/4)

## 2) 酚二磺酸吸光光度法 (PDS 法)

### ①分析方法的概要

在臭氧或氧气环境中使样品气体中的 NO<sub>x</sub> 被作为吸收液的硫酸酸性过氧化氢溶液吸收, 生成硝酸离子, 并与酚二磺酸反应, 生成硝基酚二磺酸。在测量这种显色液 (黄色) 的吸光度后, 可计算出 NO<sub>2</sub> 的定量值。利用该方法得到的定量范围如表 3.4-3 中所示。

表 3.4-3 PDS 法的定量范围

样品气体的采集工具	样品采集量 (ml)	定量范围 (vol ppm)
100ml 注射筒	约 50	150-4900
200ml 注射筒	约 150	50-1600
1L 烧瓶	800-1000	10-300

注) 采用该方法时, 如含有大量的含卤化合物、亚硝酸盐、硝酸盐、有机氮等, 会对定量值产生影响。

出处: 公害防止技术与法规编集委员会 (1998)

### ②样品气体的采集方法和装置

样品气体的采集方法、器具、装置和臭氧产生装置与“1) Zn-NEDA 法”相同。吸收液使用硫酸和过氧化氢水的混合溶液, NO<sub>x</sub> 的氧化处理也与“Zn-NEDA 法”相同。

### ③定量方法

使分析用样品溶液与酚二磺酸反应, 生成硝基酚二磺酸并使其显色, 然后用光电分光光度计或光电光度计测量 400nm 附近的吸光度。与“Zn-NEDA 法”一样, 根据事前制作的检量线, 计算 NO<sub>x</sub> 浓度。

## 3) Saltzman 吸光光度法 (Saltzman 法)

### ①分析方法的概要

该方法的分析对象为 NO<sub>2</sub>, 需注意若样品中含有大量 NO, 将对定量值产生影响。

使样品气体通过吸收显色液, 然后测量获得的显色液 (偶氮染料) 的吸光度, 计算 NO<sub>2</sub> 的定量。定量范围为当样品气体的采集量为 100ml 时, NO<sub>2</sub> 浓度为 5-200vol ppm。超过这一范围时, 可在调节样品采集量后进行测量。

## ②样品气体的采集方法

在吸收瓶中注入吸收液（磺胺酸和冰醋酸的混合液+氨基乙二胺溶液），连接注射筒，抽取样品气体。应使用毛管前端带玻璃过滤器的吸收瓶。抽取后，取出吸收瓶，连接另外准备好的含有 N<sub>2</sub> 的注射筒，迅速排出吸收瓶中残存的 NO。然后将该溶液作为分析用样品溶液。

## ③定量方法

用光电分光光度计或光电光度计测量分液用样品溶液的吸光度。然后使用另外制作的检量线计算 NO<sub>2</sub> 浓度。

## (2) 连续分析、自动计测仪 (JIS B7982)

### 1) 自动计测仪的种类和性能

JIS B7982 中对利用化学发光方式、红外线吸收方式和紫外线吸收方式的计测仪进行了相应规定。表 3.4-4 中展示了计测仪的种类、测量范围和适用条件。

表 3.4-4 NO<sub>x</sub> 自动计测仪的种类、测量范围和测量对象成分

计测仪的种类	测量范围 <sup>*1</sup>	测量对象物质	适用条件
原理	(vol ppm)		
化学发光方式	0 - 10 ~ 0 - 2000	NO NO <sub>x</sub> <sup>*2</sup>	适用于可忽略共存的 CO <sub>2</sub> 的影响或可消除其影响时。
红外线吸收方式	0 - 10 ~ 0 - 2000	NO NO <sub>x</sub> <sup>*2</sup>	适用于可忽略共存的 CO <sub>2</sub> 、SO <sub>2</sub> 、水分、碳化氢的影响或可消除其影响时。
紫外线吸收方式	0 - 50 ~ 0 - 2000	NO NO <sub>2</sub> NO <sub>x</sub> <sup>*3</sup>	适用于可忽略共存的 SO <sub>2</sub> 、碳化氢的影响或可消除其影响时。

出处：公害防止技术与法规編集委员会(1998)

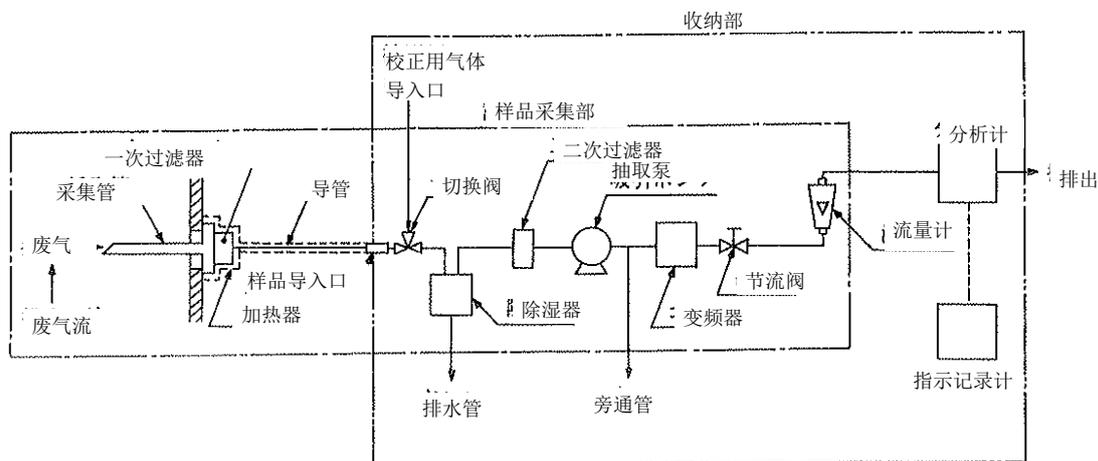
<sup>1</sup> 在该范围内，根据测量目的，可适当对范围进行分割。

<sup>2</sup> 关于 NO<sub>x</sub>，应事先将 NO<sub>2</sub> 转换为 NO 后进行测量。

<sup>3</sup> 分别为 NO 与 NO<sub>2</sub> 测定值的含量

## 2) 自动计测仪的构成

图 3.4-9 中展示了自动计测仪构成的一例。



出处：公害防止技术与法规編集委员会(1998)

图 3.4-9 NO<sub>x</sub> 自动计测仪构成的一例

## 3) 分析计的概要

### ①化学发光分析计

NO 和臭氧反应后生成的 NO<sub>2</sub>，其一部分处于激发态 (NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>)，这部分 NO<sub>2</sub> 返回到基态时会将能量以光的形式释放出(化学发光)。光的强度与气体中 NO 的浓度成比例，分析计会使用光电倍增管将光转换为电流，进而进行指示记录。这一方式具有检测灵敏度较高，干扰成分的影响相对较小，响应速度快等特点。

### ②红外线气体分析计

红外线分析计是测量 NO 的 5.3 μm 附近的红外线吸收量的变化，连续计算出浓度的非破坏测量方式的一种。测量 NO<sub>x</sub> 时，与化学发光分析计一样，使用变频器。这种方式不受废气采集流量的影响，易于维护和管理。

### ③紫外线吸收分析计

这是一种通过测量紫外线区域(波长 280 - 320nm)中 NO、NO<sub>2</sub> 吸收量的变化，连续计算出浓度的方式。

## 4. 中国引进 NO<sub>x</sub> 排放对策技术的事例

### 4.1 电力行业 NO<sub>x</sub> 排放对策技术引进事例

日挥触媒化成（北京）商贸有限公司

#### 1. 前言

中国固定发生源气体排放控制政策始于 2004 年的 SO<sub>x</sub> 排放量限制值的出台，这一政策促进了排烟脱硫装置的安装。排烟脱硫装置的安装于 2008-2009 年达到高峰，现已基本完成。

在 NO<sub>x</sub> 的对策方面，我公司从 2004 年就开始了前期市场调研，当时业界对 NO<sub>x</sub> 本身尚不太了解。在 NO<sub>x</sub> 对策方面，当时有传闻北京奥运会前要出台相关政策，我们开始对 SNCR 及 SCR 进行了研究，终于于 2012 年 1 月 1 日开始实施了符合补助资金的控制措施。

关于中国的 NO<sub>x</sub> 对策，5 大电力集团旗下的工程公司于 2005 年秋，就世界主流 SCR 触媒技术向我公司进行了洽询，从那时起，大城市及沿海地区出现了安装 SCR 装置的动议。

此后，SCR 装置逐渐开始安装。据中国环保部的公开资料，截止 2011 年 3 月，已安装 SCR 装置的电力设施容量达到 91,000MW（见表 1）。

另外，2015 年前中国新建及现有电力设施中，共有 817,000MW 的火力发电设施的 NO<sub>x</sub> 需要处理，今后将采取何种措施倍受关注。

表 1 中国 SCR 装置安装情况

	已安装 SCR 装置的设备容量 (MW)
2005 年以前	3,600
2005 年	600
2006 年	5,400
2007 年	5,510
2008 年	4,400
2009 年	18,870
2010 年	37,045
截至 2011 年 3 月	15,660
合计	91,085

#### 2. 中国煤碳火力发电厂触媒引进事例

如上所述，本公司自 2005 年的最初洽询之后，逐渐为人所知，2007 年春，就 SCR 用触媒（300MW

×1 台) 签订了首个合同并在 2008 年交付触媒。之后, 在 2008 年春又就 1 个项目 (PJ) (350MW×2 台) 签订合同, 并于 2009 年春交付触媒。其后, 考虑到中国巨大规模的市场, 实施了触媒制造技术许可的工作, 因此, 针对燃煤火力发电厂的业绩只有 2 个项目, 以下将就其进行介绍。

#### 安装事例 1

安装地点	广东省	截止 2012 年 2 月底的运行状况
NOx 对策	SCR	—
设施容量	300MW×1 座	—
开始运行时间	2008 年	—
还原剂	尿素	尿素
保证脱硝率	80%以上	80%以上
保证 SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> 氧化率	1%以下	1%以下
保证 Leak NH <sub>3</sub>	3ppm 以下	3ppm 以下
保证时间	8,000 小时以上	已运转约 4 年

施工中照片



本项目截止 2012 年 2 月底仍在正常运行中, 虽然自 2008 年开始运行起已经过了近 4 年时间, 但性能仍维持良好状态, 获得好评。

#### 安装事例 2

安装地点	海南省	截止 2012 年 2 月底的运行状况
NOx 对策	SCR	—
设施容量	350MW×2 座	—
开始运行时间	2009 年	—
还原剂	尿素	尿素
保证脱硝率	60%以上	60%以上
保证 SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> 氧化率	1%以下	1%以下
保证 Leak NH <sub>3</sub>	3ppm 以下	3ppm 以下
保证时间	24,000 小时以上	已运转约 3 年

施工中照片



本项目从 2009 年开始运行起已经过了 3 年, 借助 CFD (电脑流动分析), 及时发现了难以发现的燃气偏流, 对装置上的偏流对策需要进行改进, SCR 设计及施工公司目前正在进行相关作业。

本公司脱硝触媒技术的特点是, 基于 40 年积累的技术及经验, 高性能、长寿命, 只要装置本身不出问题, 可以象事例 1 那样, 即便过了保证期, 性能也不会急剧下降。

### 最近的洽询项目（标准）

安装地点	-
NO <sub>x</sub> 对策	SCR
设施容量	300MW~600MW
保证脱硝率	80%以上
保证 SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> 氧化率	1%以下
保证 Leak NH <sub>3</sub>	3ppm 以下
保证时间	24,000 小时以上

最近的洽询项目基本上都是新建项目，大容量设施较多。中国的火力发电以煤碳为主，且煤炭品质比日本差，含 Ash 成分较多。

因此，今后在 SCR 技术方面，要充分考虑中国的煤碳情况（高尘埃），在设备上要采取相应措施，另外，触媒损耗的应对方法也在研讨中。

### 3. 建议

日本自上世纪 70 年代实施氮氧化物排放限制以来，针对各种课题进行了技术革新。

上述含有高浓度尘埃的气体排放，由于尘埃吸附会导致触媒功能降低，如第 3 章 1.3 (8) 所述，我们采取了触媒形态改进或设置煤烟鼓风机，以及基于实绩的装置内部改进、管路设置等各种措施。另外，在现有设备中加装排气脱硝装置时，如何确保新的安装空间是待解决的课题，我们采用在空气预热器上方安装脱硝反应器等措施，有效利用了空间。

在发电设备负荷降低时，如何应对脱硝效率下降也是需要解决的课题。实际上中国国内的煤碳火力发电厂夜间低负荷运行时排放气体的温度会降低，会导致脱硝触媒的性能无法充分发挥，通过在省煤器设置旁路，可维持脱硝所需的必要温度。

中国在引进排气脱硝装置时，通常采用招投标方式，一些缺乏实绩、技术实力不强的企业也参与了投标。投标时要预见到以上课题，充分做好标书，这一点很重要。如果能按照适当的技术规格引入脱硝设备，尽管初期资金投入较大，但可以预防上述问题的发生，从而降低维护管理成本，确保排气脱硝设备的稳定运行。

### 1. 绪言

大容量燃烧排气的脱硝技术通常采用 Ti-V 系的金属触媒（SCR 触媒）的还原反应。但是为了发挥 SCR 触媒的效果，需要 300℃ 以上高温。火力发电厂锅炉空气加热器上流的气体温度高达 300~400℃，是 SCR 触媒的性能充分发挥的最佳温度。另外，生产炼钢厂高炉原料烧结矿的烧结机在进行排气处理时，其排气温度低于锅炉，通常在 100~150℃ 左右，因此，在烧结机排气使用 SCR 触媒时，需要对排气进行升温，这样就会加大成本。近年来，作为 SCR 脱硝技术的换代技术，活性炭脱



照片 1 脱硫脱硝装置全景

硝技术受到业界关注。活性炭法不仅能脱硝，还能脱硫、脱二恶英、除尘，并能消除水银等挥发性重金属。由于本方法在低温下也能发挥作用，在日本多用于烧结机排气处理。中国的太原钢铁有限公司，在烧结机的排气处理上首次引进了活性炭法，2010 年 8 月开始正式运行。照片 1 为该公司引进的干式脱硫脱硝装置全景。该公司此后又引进了一套同样的并行装置，目前两套设备运行顺利。本文对太原钢铁有限公司引进的干式脱硫脱硝装置做一简要介绍。另外，对近年来受到业界关注的半干式脱硫法中附加 SCR 脱硝法的一体化系统及活性炭法的维护管理费用做一比较分析。

### 2. 活性炭移动层式脱硫脱硝技术

主要设备构成如图 1 所示。由去除有害物质的吸附塔、使活性炭再生的脱离塔、以及使活性炭循环使用的一体化系统构成。在现有烧结机上加装本设备时，通常需要在主鼓风机（MB）的下流一侧安装升压通风机（BUF），BUF 的下流一侧安装脱硫脱硝设备。另外，还需加装一套副产品回收设备，从活性炭再生时脱离出的硫氧化物中回收石膏或硫酸等有用物质。

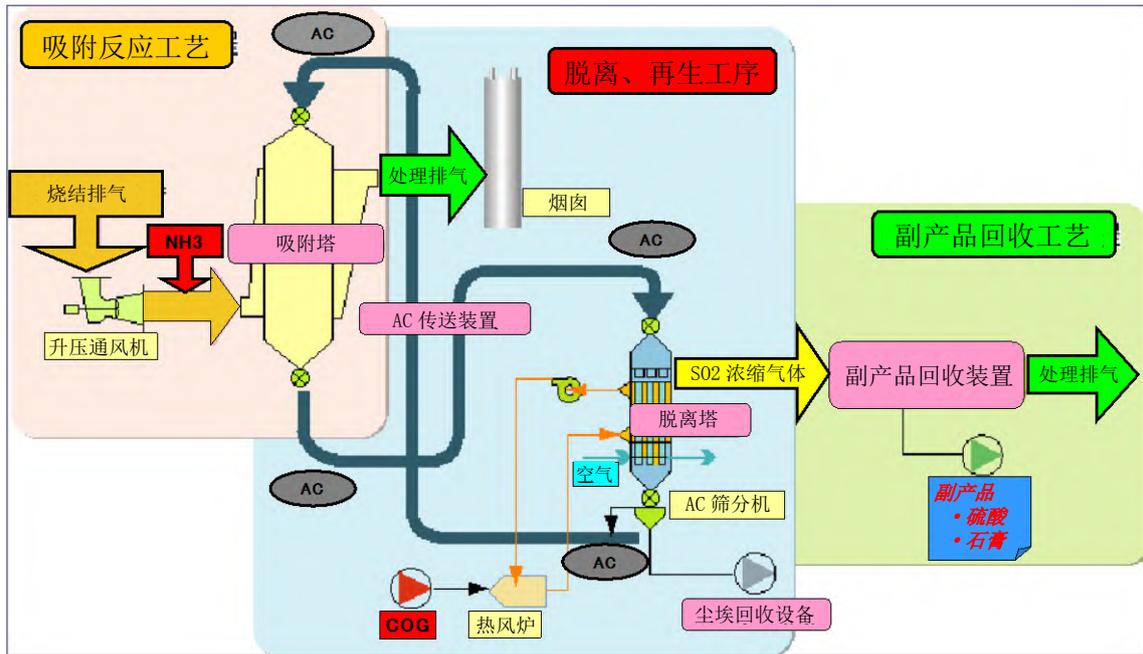
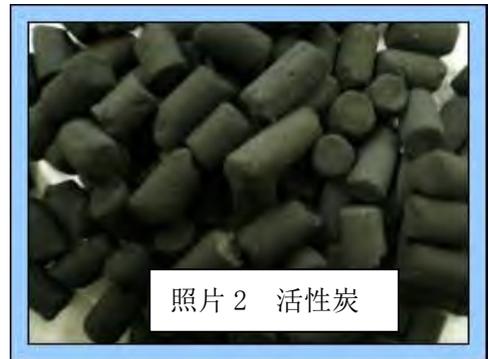


图1 活性炭干式脱硫脱硝工艺示意图

本工艺所使用的活性炭如照片2所示。平均直径9mm，长度10~15mm，呈圆柱形。选用活性炭时最重要的指标是SO<sub>2</sub>的吸附能力、燃点及强度。



照片2 活性炭

### 3. 干式脱硫脱硝装置设计概要

#### 3.1 主体设备

此处的主体设备是指吸附塔、脱离塔及活性炭循环的一体化系统。首先必须确定吸附塔的能力，即活性炭的有效容量。确定有效容量的必需条件是表1所示的吸附塔入口的排气条件、各种有害物质的消除要求及所使用的活性炭的性能。以这些条件为参数，才能确定吸附塔的能力及活性炭循环量。其次是要根据活性炭的循环量来确定一体化系统的运送能力。再考虑好用脱离塔活性炭再生所需的传热面积、再生后活性炭冷却所需的传热面积，这样就可以确定脱离塔的大小尺寸了，至此主要设备的规格就确定好了，再依次确定附属设备的规格即可。

表 1 吸附塔入口排气条件

项目	单位	吸附塔入口排气条件			
		最大值	平均值	设计值	备注
排气流量	m <sup>3</sup> N-wet/h	1,444,000	1,369,000	1,444,000	BUF Inlet
排气压力	kPa		5.0	5.0	BUF Outlet
排气温度	°C	138	135	138	BUF Inlet
煤尘	mg/m <sup>3</sup> N-dry	100	90	100	
O <sub>2</sub>	%-dry	14.4	14.3	14.4	
CO <sub>2</sub>	%-dry	6*		6*	
CO	%-dry		0.6	0.6	
N <sub>2</sub>	%-dry		Balance	Balance	
H <sub>2</sub> O	%	13	12	12	
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup> N-dry	815	639	815	
SO <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup> N-dry		微量	微量	
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> N-dry	317	260	317	
HCl	mg/m <sup>3</sup> N-dry		40*	40*	
HF	mg/m <sup>3</sup> N-dry		2.5*	2.5*	
PCDD/F	ng-TEQ/m <sup>3</sup> N-dry		1.5*	1.5*	
Hg	μg/m <sup>3</sup> N-dry		微量	微量	

### 3.2 硫酸回收设备

上述工艺中作为副产品回收的有石膏或硫酸，太原钢铁有限公司选定了硫酸。通常期（春季、夏季、秋季）的硫酸产品纯度为 98%，冬季由于要考虑防止冻结，所以将硫酸产品纯度定为 92.5%。日本国内以回收石膏者居多。

## 4. 运行情况介绍

### 4.1 脱硫脱硝性能的时间性变化及保证性能

活性炭在排气开始后脱硫性能及脱硝性能逐渐上升，此现象称为在线激活。图 2 所示为 NH<sub>3</sub> 注入开始后脱硝性能随时间的变化情况。脱硫率已超过了承诺的保证性能 95%。脱硝率从图上可看出，呈逐渐上升趋势，NH<sub>3</sub> 注入开始后约 3 周时间即达保证值 33%。一个月后的 2010 年 12 月 6 日~10 日，平均脱硫率达到 97%，平均脱硝率达到 42%。

表 2 所示为保证性能与实测值。各项性能数据为排气开始约 4 个月后的实测结果。所有项目皆超过了承诺的保证性能，证明活性炭移动层法用于处理含有多种有害物质的排气是有效的。另外，

所回收的硫酸作为工业用硫酸，其质量得到保障，已在该公司炼钢厂内有效使用。

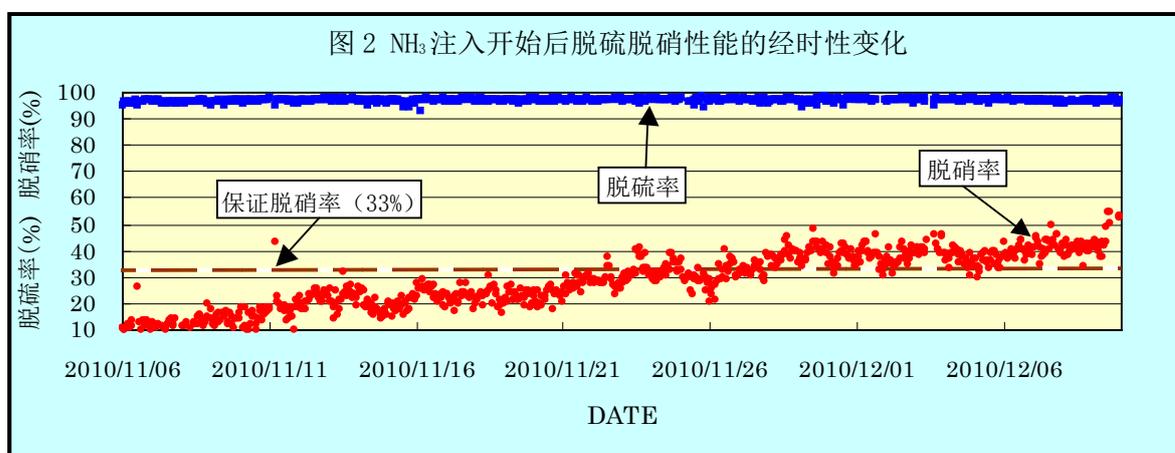


表 2 保证性能与性能实测结果

保证项目			保证值	实测值	判定
SO <sub>2</sub> (脱硫)	烟囱入口浓度	mg/m <sup>3</sup> N-dry	≤41	7.5	合格
	脱硫率	%	≥95	98	合格
NO <sub>x</sub> (脱硝)	烟囱入口浓度	mg/m <sup>3</sup> N-dry	≤213	101	合格
	脱硝率	%	≥33	50	合格
煤尘	烟囱入口浓度	mg/m <sup>3</sup> N-dry	≤20	17.1	合格
PCDD/F	烟囱入口浓度	ng-TEQ/m <sup>3</sup> N-dry	≤0.2	0.15	合格
NH <sub>3</sub> Slip	烟囱入口浓度	ppm-dry	≤39.5	0.3	合格
回收硫酸	纯度	%	≥98		
	等级		一等品	一等品	合格

#### 4.2 维护管理费用

以单位时间平均使用量推算出的维护管理费用如表 3 所示。其中，活性炭粉可以作为燃料再利用，硫酸可在炼钢厂内使用。因此，一年的维护管理费用为 4,880 万元，换算成每 ton 烧结矿约为 9.38 元/t-s。另外，硫酸采用了冬季 92.5%纯度的价格，在其他季节可生产出 98%纯度的硫酸，因此可以进一步降低维护管理费用。

表 3 维护管理费用测算结果

项目	消耗量		费用	
	每小时平均	每天	万元/天	万元/年

1	活性炭	~0.358 t/h	6.9 t/d	4.179	1,463
2	生活用水	1.20 t/h	28.8 t/d	0.109	3.83
3	工业用水	2.0 t/h	48.0 t/d	0.0182	6.34
4	循环水	250 t/h	6,000 t/d	0.186	65.1
5	压缩空气	220 m <sup>3</sup> N/h	5,280 m <sup>3</sup> N/d	0.0422	14.8
6	氮	1,100 m <sup>3</sup> N/h	26,400 m <sup>3</sup> N/d	0.924	323
7	蒸气	4.0 t/h	96.0 t/d	0.576	202
8	电力	4,449 kWh	106,786 kWh	5.34	1,869
9	COG	15.06 GJ/h	361 GJ/d	1.815	635
10	活性炭粉	产 0.299 t/h	7.16 t/d	-0.0716	-25.1
11	液体 NH <sub>3</sub>	0.092 t/h	2.22 t/d	0.710	249
12	硫酸		22.0 t/d	-1.32	-462
13	人工			0.411	144
11	维修			1.123	393
合计				13.9	4,880

## 5. 与其他方式的比较

近年来，中国多采用半干式脱硫法替代湿式脱硫法。另外，新增的烧结机的NO<sub>x</sub>排放限制会日趋严格。因此，笔者对半干式脱硫法+SCR脱硝法与活性炭法的成本作了比较分析。

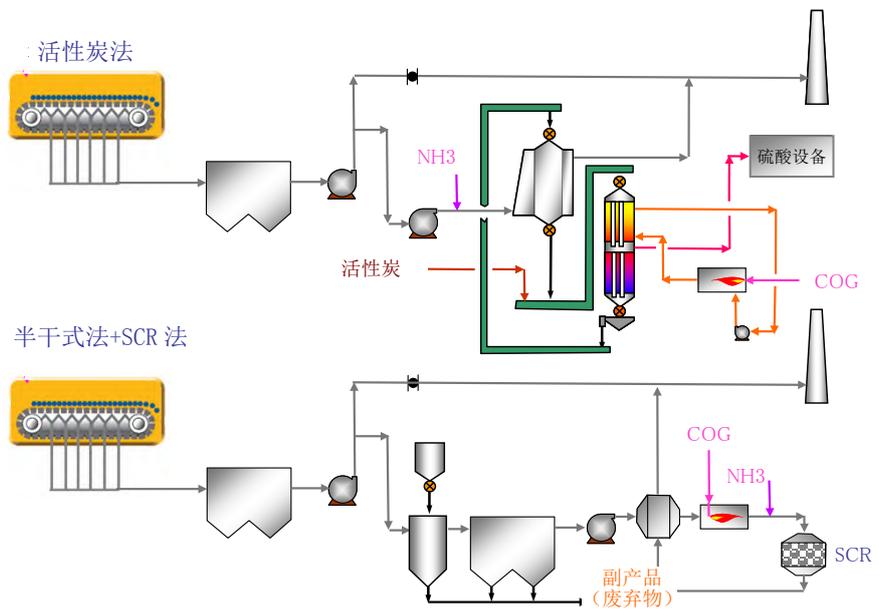


图3 活性炭法与半干式法的脱硝工艺比较

结果表明，如果是单纯脱硫，则初期投资及维护管理费用皆为半干式脱硫法更低。若为半干式脱硫法+SCR 脱硝法，则情况有所变化。图 3 所示为两者工艺的比较。两者用于烧结面积 600m<sup>2</sup> 的烧结机排气时的维护管理费用比较如表 4 所示。活性炭法按太原钢铁有限公司的实际运行数据计算，半干式法采用笔者对中国市场调查结果的数据。另外，本比较中按脱硝率 40%的事例进行计算。

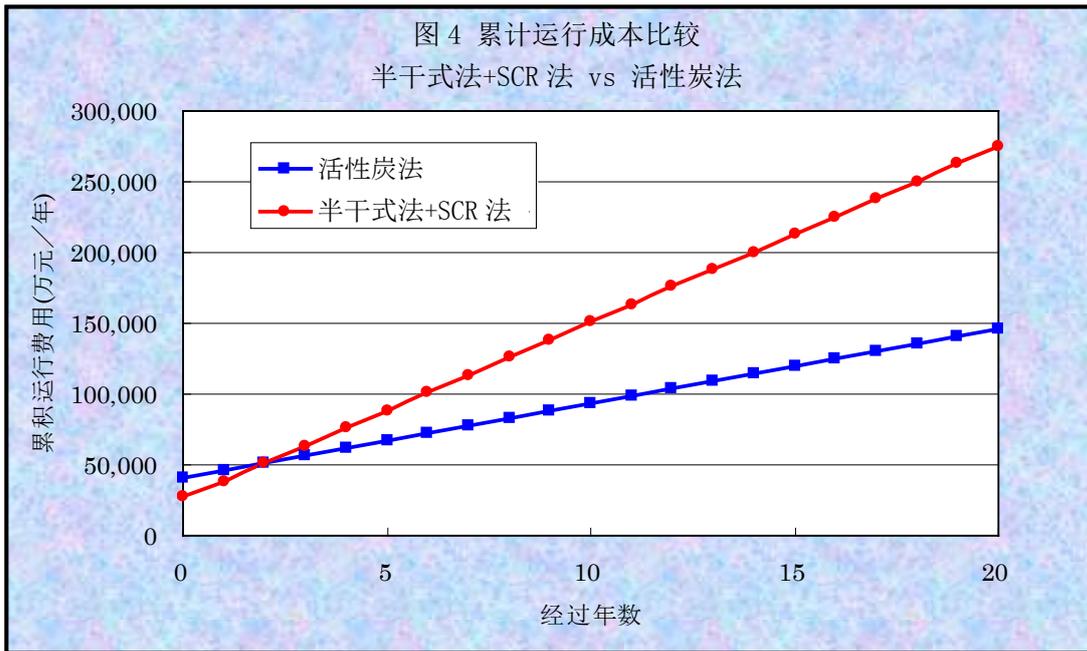
表 4 维护管理费用比较

项目	半干式+SCR 法		活性炭法	
	详细	费用	详细	费用
		万元/年		万元/年
脱硫剂	石灰	350	活性炭	1,743
NH <sub>3</sub>		676		700
COG		5,640		659
N <sub>2</sub>		445		458
工业用水		60		18
纯水		—		20
压缩空气		24		24
蒸气		6		323
电力		2,822		2,612
触媒交换		1,980		—
滤布交换		600		—
副产品	石膏等	142	硫酸	-678
			活性炭粉	-362
人工	12 人	180	12 人	180
减排效益		-465		-465
合计		12,461		5,233

电力消耗方面，由于需要与排气流量相适应的排风机，不会有大的出入。若要细究，则在 SCR 触媒层的压降方面，半干式的电力消耗会高一些。若除去电力消耗，则活性炭法在维护管理费用方面活性炭的补充费用占一大半。半干式法的 COG 费用占维护管理费的 50%。活性炭法中，作为活性炭再生用的热源，使用少量 COG，而半干式法中为了有效脱硝，必须对全部气体流量进行加热处理。换算成 CO<sub>2</sub> 排放量，活性炭法为 7,000 吨/年，半干式法为 60,000 吨/年，从地球温室效应的角度来说，这一点是不利的。其次，半干式法还有触媒功能退化所需的触媒交换费用、袋式除尘器的滤布交换费用。而在活性炭法，在副产品及活性炭粉的有效利用上可以创造收益。综合考虑以上比较，活性炭法的每年维护管理费用约为半干式法的 40%左右。

以上仅为维护管理费用的分析，本来应当对包括初期投资的寿命周期成本（LCC: Life Cycle Cost）进行比较分析。为此，笔者根据中国制造的设备对初期投资费用进行了比较，结果表明，半干式法+SCR 法的初期投资费用更低。

根据以上结果进一步做 LCC 分析，结果如图 4 所示。图中计划了第一年度的初期投资费用，并构想出了次年度开始历年的维护管理费用累计金额的变化情况。从图中可以看出，2 年半后，半干式法+SCR 法的累计费用高于活性炭法。以寿命周期 20 年计算，累计费用相差 13 亿元。



## 6. 结束语

本设备于 2008 年 8 月初由太原钢铁有限公司向住友重机械工业株式会社订购并安装，于 2010 年 8 月 31 日开始正式运行。吸附塔及脱离塔的设计由住友重机械工业株式会社承担，其他设计及安装工程由太原钢铁有限公司承担。运行开始后一直很顺利。

以上对半干式法+SCR 法的运行成本进行了比较，可供选定方式时参考。

## 4.3 在中国提高工业用蒸汽锅炉的效率和降低 NOx 的事例

三浦工业株式会社

### 1. 工业用蒸汽锅炉的现状

蒸汽锅炉作为生产工厂的重要热源是必不可少的设备。但同时还是会消耗大量能量并排出污染物质的设备，从环保的观点来看，提高效率与节能同样重要。

现在，中国主要使用水管或炉筒烟管式锅炉，约有 45 万台工业用蒸汽锅炉，包括预备锅炉在内，其中大部分配置超出最大蒸汽负荷的大容量，并在该大容量下运行。

此处，图 1 是日本工业用蒸汽锅炉运转状况的抽样调查结果。从图中可以看出，占总数约 70% 的锅炉正在 10~50% 的低负荷率范围内进行运转，经确认在中国同样存有这种趋势。

此外，图 2 的例子中表示了一般炉筒烟管式锅炉单机运转时的负荷率和运转效率的关系，在低负荷率范围中运转效率低下。

从图中可以看出，在提高蒸汽锅炉的效率时，重点应在于尽量减少低负荷率时会出现的运转效率降低。

另外，中国目前约有 80% 的锅炉使用煤炭作为燃料，从提高锅炉效率和减少污染物质排放的观点出发，需要转换为天然气等绿色燃料。

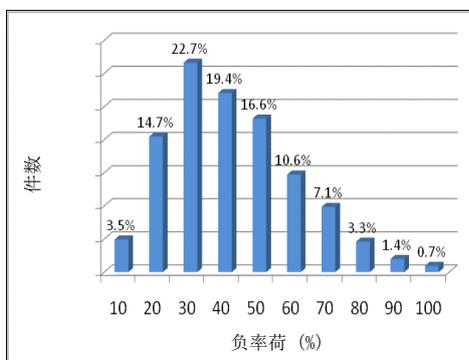


图 1 锅炉的运转状况

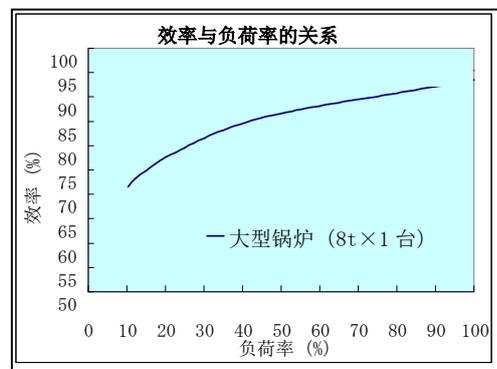


图 2 锅炉的负荷率与效率的关系

### 2. 锅炉的节能诊断（负荷分析）

为提高锅炉的效率，必须定量地掌握当前的锅炉效率和蒸汽的使用负荷变动，即实施节能诊断。

实施节能诊断时可采取以下两种方法，即“日志分析”和“负荷分析”。

#### 1) 日志分析

日志分析是通过整理锅炉管理日志的蒸汽压力和燃料、供水的使用量等数据（图 3），将其

制成图表（图 4）等方式，分析全年的蒸汽使用量和锅炉运转效率的状况，从而掌握提高效率的改善要点的方法。

图 3 通过锅炉日志整理数据

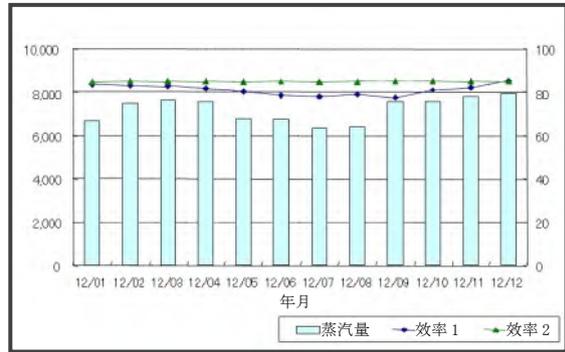


图 4 将数据制成图表（可视化）

## 2) 负荷分析

想要较日志分析更详细地掌握蒸汽的使用负荷变动时，可在实际设备上安装测量仪进行负荷分析。（图 5）

这是通过水流量计、燃料流量计、以及蒸汽压力传感器收集数据，将时刻变化的蒸汽使用负荷等数据化，从而掌握改善要点的方法。

图 6 是分析事例，从其中可以看出 1 日内各小时段的蒸汽使用量存在较大变动。

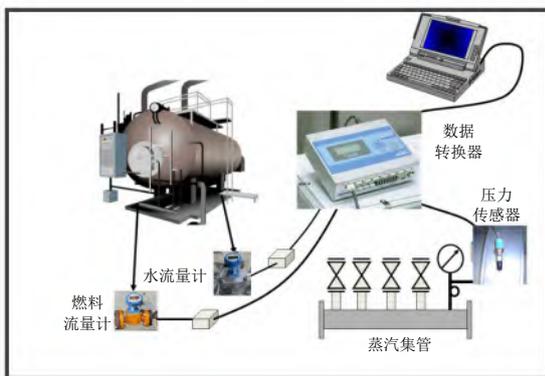


图 5 负荷分析的机制

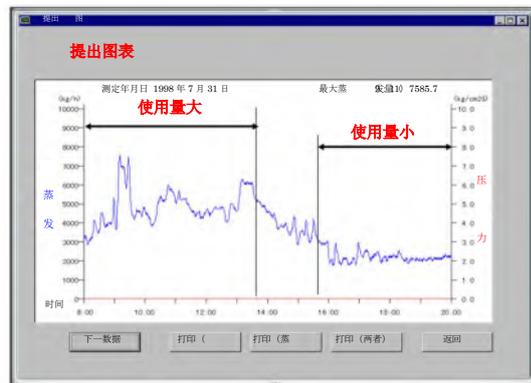


图 6 数据分析例

## 3. 锅炉运转效率的改善

为提高锅炉的效率，重要的是在提高效率（包括燃料转换）的同时，改善低负荷率运转时会出现的运转效率降低。

造成该运转效率降低的最重要原因是，实际的蒸汽负荷要低于按照蒸汽的最大使用负荷选择的锅炉容量，反复启停锅炉会增大热损失。

作为其改善措施，在日本广泛普及了“使用小型贯流锅炉的多缸设置系统”，经确认其具有较高的节能效果。

该系统可根据蒸汽使用量设置多台小型贯流锅炉并自动实施最佳控制，始终相应蒸汽负荷的变动在高效率范围中运转必要台数的锅炉。（图 7）（图 8）

(关于小型贯流锅炉)

与以往的水管或者炉筒烟管式锅炉相比,小型贯流锅炉具有以下优点。

- 效率高 (最高 98%: 日本)、全自动
- 安全性高
- 体积小、重量轻并节能空间

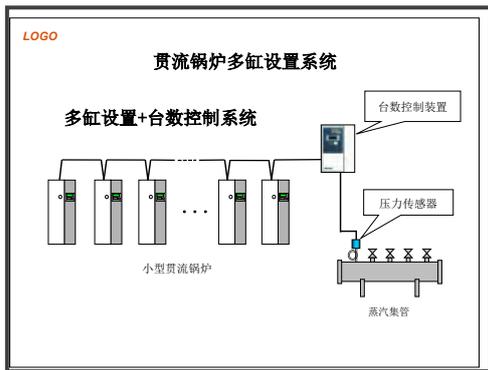


图 7 多缸设置系统例

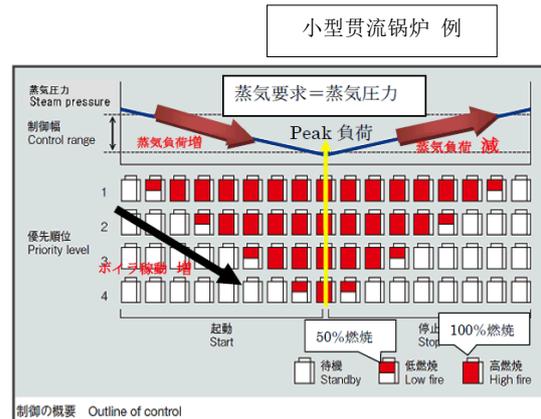


图 8 燃烧控制示意图

#### 4. 节能诊断的学习案例事例

如锅炉运转日志完备,就可使用其中的数值进行节能诊断。作为通过实际的日志分析,进行节能诊断的学习案例,这里将展示湖北省武汉市使用锅炉(蒸汽)频繁的食品、饮料制造业中的2家公司通过节能诊断和设备更新,估算改善效果的事例。

日志分析是通过对2家提供的运转日志中的蒸汽量、蒸汽压力、燃料使用量、运转状况等数据进行整理,根据月平均值和年平均值实施的。以下展示了2家公司的日志数据例。

项目	时 间 (2013)							
	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	
管理装置的数据 (连续数据)	蒸汽量 (吨/时)	11.5	10.4	10.5	13	10.3	11.33	7.5
	煤炭用量 (吨/时)	11.5	10.4	10.5	13	10.3	11.33	7.5
日志的数据 (每天的数值)	蒸汽压力 (MPa)	1.3	1.35	1.37	1.31	1.28	1.33	1.2
	供水温度 (°C)	105	105	105	105	105	105	105
	排气温度 (°C)	140	140	147	149	152	148	140
	排气量 (m <sup>3</sup> /日)	6377986.2	603902.7	665014.1	661353.3	623041.7	671732.7	
其他数据 (废气自动监控系统, 日均值)	排气 NOx 浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	120	112	140	154	153	98	51
	排气 SOx 浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	337	333	442	447	462	378	137

项目	时 间 (2013年)							
	7.10	7.16	7.17	7.18	7.19	7.20	7.21	
管理装置的数据 (连续数据)	蒸汽量 (吨/日)	43.8	32.8	76.2	58.8	66.2	38.2	63.8
	煤炭用量 (吨/日)	43.8	32.8	76.2	58.8	66.2	38.2	63.8
日志的数据 (每天的数值)	蒸汽压力 (MPa)	12.4	14.4	13.1	11.7	13.2	6.9	13.0
	供水温度 (°C)	0.94	0.97	0.95	0.95	0.93	0.95	0.96
	排气温度 (°C)	20	20	20	20	20	20	20
	排气量 (m <sup>3</sup> /日)	133	133	133	134	135	136	133
其他数据 (无在线监控数据)	排气量	6.33m <sup>3</sup> /s						
	排气 NOx 浓度	2013 年 7 月 18 日监测数据: 122.7mg/m <sup>3</sup>						
	排气 SOx 浓度	2013 年 7 月 18 日监测数据: 265.9mg/m <sup>3</sup>						

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	合计
蒸汽量	5,294	14,554	15,082	14,823	14,083	11,700	10,194	10,396	12,539	12,156	12,810	12,185	152,539
煤炭用量	777.9	770.4	763.7	748.4	777.2	755.4	683.6	586.4	569.2	623.3	616.0	620.0	777.9
煤炭发热量	5,405	5,367	5,521	5,410	5,329	5,529	5,187	5,284	5,439	5,300	5,286	5,395	
煤炭热效率	1.643	2.496	2.263	2.679	2.264	1.985	1.698	2.172	1.980	2.012	1.932	2.041	25,437
热效率	2.87	4.00	2.40	2.10	2.43	2.83	2.28	2.25	2.75	2.45	2.87		
总发电量	18,083	14,438	14,618	14,840	15,890	12,893	12,194	14,573	14,888	15,039	14,517	14,005	171,730
热效率	0.63	0.60	0.62	0.60	0.60	0.67	0.67	0.64	0.62	0.62	0.63	0.54	
电耗	55,451	67,934	77,460	76,285	70,739	67,895	53,883	59,893	62,787	65,785	61,521	51,234	756,236

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	合计
蒸汽量	3304.234	4433.503	2707.210	1910.84	1988.716	2196.100	2117.606	1938.411	2491.803	1883.507	1777.77	2011.019	28842.437
煤炭用量	3489	3460	3465	3469	3465	3465	3465	3465	3465	3465	3465	3465	3465
煤炭发热量	6000.0	6000.0	6000.0	6000.0	6000.0	6000.0	6000.0	6000.0	6000.0	6000.0	6000.0	6000.0	6000.0
煤炭热效率	837.3	589.24	430.01	380.3	449.48	548.8	438.06	421.4	518.4	408	382.66	427.9	1776.12
热效率	62.11204	55.96095	45.46204	38.05204	42.51006	51.83864	47.21608	39.84672	49.14432	41.23678	36.27606	40.52778	547.481178
电耗	1.08	1.18	1.03	1.07	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
总发电量	481044	57,401	38,140	37,280	38,140	42,930	42,267	38,267	44,014	38,217	38,730	38,398	475,048
热效率	69.7	76.39	72.72	71.77	77.82	86.2	77.02	87.4	87.96	81.45	72.18	71.21	81.88
电耗	0.7887	0.8733	0.8233	0.8541	0.8441	0.7968	0.7908	0.7433	0.7103	0.7433	0.8233	0.8664	0.808775
电耗	55,451	67,934	77,460	76,285	70,739	67,895	53,883	59,893	62,787	65,785	61,521	51,234	756,236
电耗	26,008	29,105	29,330	29,460	29,588	29,678	29,800	29,780	29,780	29,900	30,010	30,105	354,463

(Y 公司数据例)

(H 公司数据例)

#### 4.1 节能诊断的学习案例

对 2 家公司提供的运转日志的数据进行分析后, 把握了现有锅炉的平均蒸发量和运转效率等信息, 同时还估算了将锅炉更新为燃气贯流锅炉多罐设置系统后的结果。

### 1) 食品制造业 Y 公司实施例

#### <诊断结果和更新后的估算>

	节能诊断结果 (现有锅炉) 改善模拟实验	更新后的估算
--	-------------------------	--------

#### (锅炉规格)

类型	燃煤水管锅炉 (炉算子式)	燃气小型贯流锅炉
燃料种类	煤炭	天然气
台数	1 台	7 台
额定蒸发量	25 ton/h	4 ton/h
设备能力	25 ton/h	28 ton/h
最高蒸汽压力	1.6 MPa	2.0 MPa
设计效率	78 %	95 %
附带设备	节炭器、空气预热器、脱硫装置	节炭器

#### (锅炉运转状况) .....根据日志

蒸汽量 (全年)	152,539 ton/year	←
燃料使用量 (全年)	25,437 ton/year	11,539,946 m <sup>3</sup> N/year
常用蒸汽压力	1.35 MPa	←
供水温度	105 °C	←
燃料放热量	5,200 kcal/kg	8,000 kcal/m <sup>3</sup> N
废气 NOx 浓度	173 mg/m <sup>3</sup>	112 mg/m <sup>3</sup>

废气 SO <sub>x</sub> 浓度	369 mg/m <sup>3</sup>	7 mg/m <sup>3</sup>
-----------------------	-----------------------	---------------------

(分析数据)

平均蒸发量	21,186 kg/h	←
平均运转效率	64.7 %	92.7 %
平均负载率	85 %	—
能源使用量	553,692 MJ/year	386,450 MJ/year
NO <sub>x</sub> 排放量	62,137 kg/year	16,256 kg/year
SO <sub>x</sub> 排放量	132,535 kg/h	1,016 kg/h
CO <sub>2</sub> 排放量	52,400 ton/year	21,695 ton/year

- 锅炉及数据管理良好。
- 分析时使用的是公司提供的运转日志中的全年数据。
- 锅炉是以高负载率连续运转的，从运转效率角度来看，条件良好，但实际的平均效率为 64.7%，低于设计效率 13.3%，数值较低。
- 将原有锅炉更换为 7 台燃气贯流锅炉后，在相同条件下，获得了 92.7%的运转效率，达到了预期结果。
- 由于使用的是燃煤锅炉，因此现有设备的 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>x</sub> 排放浓度高。

2) 饮料制造业 H 公司实施例

<诊断结果和更新后的估算>

	节能诊断结果（现有锅炉） 改善模拟实验	更新后的估算
--	------------------------	--------

(锅炉规格)

类型	燃煤水管锅炉（炉算子式）	燃气小型贯流锅炉
燃料种类	煤炭	天然气
台数	2 台	4 台
额定蒸发量	15 ton/h	2 ton/h
设备能力	30 ton/h	8 ton/h <sup>*</sup>
最高蒸汽压力	1.25 MPa	1.0 MPa
设计效率	—	95 %
附带设备	节炭器、脱硫装置	节炭器

(锅炉运转状况) ……根据日志

蒸汽量（全年）	27,000 ton/year	←
燃料使用量（全年）	5,000 ton/year	2,112,323 m <sup>3</sup> N/year
常用蒸汽压力	0.95 MPa	←
供水温度	90 °C	←
燃料放热量	5,200 kcal/kg	8,000 kcal/m <sup>3</sup> N
废气 NO <sub>x</sub> 浓度	123 mg/m <sup>3</sup>	68 mg/m <sup>3</sup>
废气 SO <sub>x</sub> 浓度	245 mg/m <sup>3</sup>	9 mg/m <sup>3</sup>

(分析数据)

平均蒸发量	3,082 kg/h	←
平均运转效率	59.6 %	91.7 %
平均负载率	21 %	—
能源使用量	108,836 MJ/year	70,737 MJ/year
NOx 排放量	8,684 kg/year	1,720 kg/year
SOx 排放量	17,297 kg/h	228 kg/h
CO <sub>2</sub> 排放量	10,300 ton/year	3,971 ton/year

※更新方案中的设备容量，根据平均蒸发量，设定了 2 倍的安全率。

- 锅炉及数据管理良好。
- 分析时使用的是公司提供的运转日志中的全年数据。
- 相对于使用的蒸汽量，设备能力较大，锅炉的平均负载率为 21%。  
因此，放热损失等较大，平均运转率为 59.6%，数值较低。
- 将原有锅炉更换为 4 台燃气贯流锅炉后，在相同条件下，获得了 91.7%的运转效率，达到了预期结果。
- 跟 Y 公司一样，使用的是燃煤锅炉，因此现有设备的 NOx 和 SOx 排放浓度高。

#### 4.2 锅炉更新带来的预期效果

根据节能诊断的结果，将现有设备更新为高效率贯流锅炉多罐设置系统，并将燃料转换为天然气。在此条件下进行模拟实验后，获得的预期效果如下。

结果表明有望实现大幅度的运转效率提升和 NOx 等废气的减排，证明是实现中国工业用锅炉的节能改造和环境保护的有效方案。

<改善方案的估算效果>

项目	Y 公司	H 公司
运转效率	64.7%→92.7% 28 point 改善	59.6%→91.7% 32.1 point 改善
能源使用量	削减 30 %	削减 35 %
NOx 排放量	削减 74 %	削减 80 %
SOx 排放量	削减 99 %	削减 99 %
CO <sub>2</sub> 排放量	削减 59 %	削减 61 %

#### 4.3 节能诊断和系统导入的课题

- 为了对锅炉设备的现状进行把握（诊断），重要的是应切实进行锅炉运转状况的记录（日志数据），包括测量 NOx 排放。
- 为对包括蒸汽负载变动在内的状况进行分析和改善，必须记录每季节的蒸汽使用量变化。一天内蒸汽量变化等更为详细的日志数据或进行负载分析。
- 将燃料转换为天然气导致的运营费用（燃料费）的增加是导入贯流锅炉多罐设置系统时必须跨越的障碍。因此，为推进节能和环保工作，需要确立有效对策，以普及补贴制度。

## 5. 在中国提高锅炉效率的实施事例

以下显示了使用小型贯流锅炉的多缸设置系统提高锅炉设备的效率并改善环境的实施事例。  
(包括燃料转换)

### 1) 酿造厂家的实施事例 (燃料: 煤炭⇒天然气)

	改善前	改善后
设备全貌		
锅炉类型	炉筒烟管式锅炉	小型贯流锅炉
锅炉容量	10 ton/h	2 ton/h
锅炉台数	3 台	12 台
燃料	煤炭	天然气
运转效率	72 %	93 % (改善 29%)
燃料费降低率	- ※	
CO <sub>2</sub>	26,888 ton/年	9,826 ton/年 (降低 63%)
S0x	43,184 kg/年	594 kg/年 (降低 99%)
N0x	43,184 kg/年	7,787 kg/年 (降低 82%)

※ 燃煤锅炉用于燃料费以外的费用比例较大，因此予以省略。

### 2) 宾馆的实施事例 (燃料: 柴油 天然气)

	改善前	改善后
设备全貌		
锅炉类型	炉筒烟管式锅炉	小型贯流锅炉
锅炉容量	7 ton/h	2 ton/h
锅炉台数	3 台	3 台
燃料	柴油	天然气
运转效率	82.2 %	91.2 % (改善 11%)
燃料费降低率	55 %	
CO <sub>2</sub>	3,355 ton/年	2,145 ton/年 (降低 36%)
S0x	4,705 kg/年	56 kg/年 (降低 99%)

N0x	6,274 kg/年	1,700 kg/年	(降低 73%)
-----	------------	------------	----------

### 3) 制造业的实施事例 (燃料: 柴油⇒柴油)

	改善前	改善后
设备全貌		
锅炉类型	炉筒烟管式锅炉	小型贯流锅炉
锅炉容量	6 ton/h	2 ton/h
锅炉台数	2 台	6 台
燃料	柴油	柴油
运转效率	85.0 %	92.5 % (改善 9%)
燃料费降低率	9 %	
CO <sub>2</sub>	7,438 ton/年	6,838 ton/年 (降低 8%)
S0x	9,852 kg/年	9,057 kg/年 (降低 8%)
N0x	18,077 kg/年	7,353 kg/年 (降低 59%)

#### 备注

1. 计算污染物质的排放量时,使用的是依据上海市“锅炉大气污染物排放标准”的排放标准值。
2. 未加入改善前后的设备运转状况。

从上述实施事例可以看出,通过实施节能诊断并进行适当的设备改善,切实地提高了锅炉的运转效率。

特别是工业用中小型燃煤锅炉的运转效率一般低于使用其他燃料的锅炉,因此可期待更大的效果。

此外,如果配合面向天然气的燃料转换实施设备改善,则可期待大幅降低以 NO<sub>x</sub> 为首的环境污染物质,从而有益于环境改善。

### 6. 日本的工业用锅炉的低 NO<sub>x</sub> 燃烧技术

以下介绍工业用燃气锅炉的低 NO<sub>x</sub> 燃烧技术中采用优化锅炉结构和燃烧方法的低 NO<sub>x</sub> 燃烧技术。

#### (无炉缸体和大型预混式燃烧器技术)

一般随着锅炉的小型化和高功率化,相对于燃烧室容积,燃烧热产生量(燃烧室热负荷)会增大,燃烧室内火焰温度会上升,因此热 NO<sub>x</sub> 会增加。

本技术通过无燃烧室的方形无炉缸体中组合大型预混式燃烧器，可在水管群空间中同时进行燃烧反应和传热效果（图 9）。

因此，能够降低燃烧火焰温度，并减少热 NO<sub>x</sub> 的产生。

并且，配合对燃烧器的燃气和空气的混合进行改良（图 10）并实施均匀燃烧的技术，能够大幅降低 NO<sub>x</sub> 值。

通过以上技术，在日本已经开始实际使用实现低 NO<sub>x</sub> 燃烧的锅炉，该锅炉通过燃烧天然气可使 NO<sub>x</sub> 值降至 25ppm 以下（O<sub>2</sub>=0%换算值）。

该性能不仅满足了中国“锅炉大气污染物排放标准 GB13271-2011”的 NO<sub>x</sub> 排放限值 400mg/m<sup>3</sup>（195ppm）以下（O<sub>2</sub>=3.5%换算值），也远远低于最为严格的北京市标准值 150mg/m<sup>3</sup>（73ppm）以下（O<sub>2</sub>=3.5%换算值）。

我们认为，在当前燃煤锅炉仍然较多且污染物质排放对大气污染影响严重的状况下，在实施燃料转换的同时引入上述先进的环境对应技术是非常有效的。

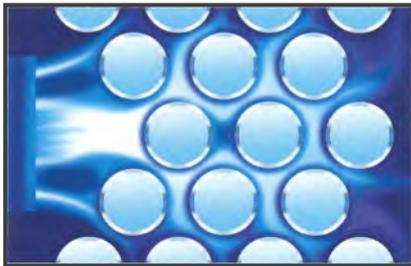


图 9 无炉锅炉的燃烧示意图

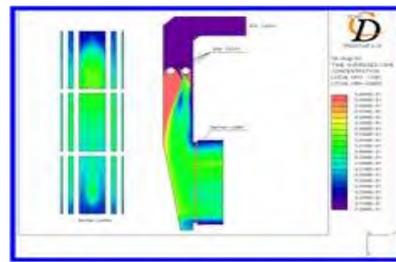


图 10 混合分析例

### 1. 火力发电厂固定污染源烟气连续监测系统（CEMS）使用事例

日本的煤炭火力发电厂全部依赖进口煤炭，成本虽低，但含硫量高，产生煤尘较多，因而采取了各种环保措施。作为发电设备附属的环保设备，由脱硝装置（De-NO<sub>x</sub> Device）、静电除尘器（Electric Precipitator, EP）、脱硫装置（De-SO<sub>x</sub> Device）及烟囱等组成，另外还有控制或监测用的排放烟气分析装置。在锅炉出口设有用于监控燃烧状况的氧气及一氧化碳浓度监测仪，烟囱入口处设有环保监测用的烟气连续监测系统（CEMS）。

火力发电厂的烟囱入口设有能监测烟气中多种成分的装置、测尘仪、流量计及遥测设备等组成的 CEMS。图 1 所示为烟气连续监测系统（CEMS）一例。

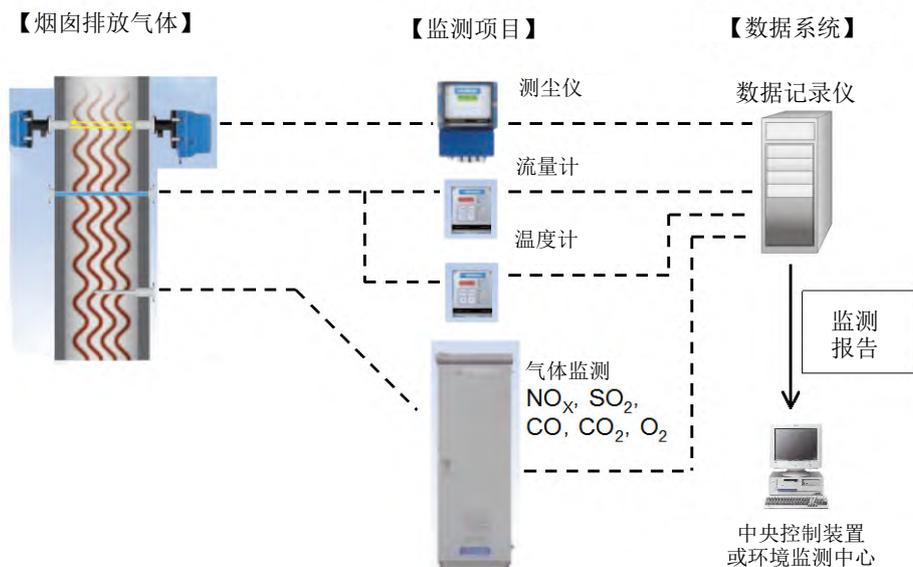


图 1 烟气连续监测系统（CEMS）一例

在采用非发散型红外线吸收法及化学发光法原理测定 NO<sub>x</sub> 时，烟气中的 NO<sub>2</sub> 会通过转换器还原成 NO 后进行测定。为了对应高浓度的 NO<sub>2</sub>，需要设置大型的 NO<sub>x</sub> 转换器。

在对高浓度烟尘的烟气进行采样时，需要使用具有反吹功能的采样探头及反吹盘。

若采用 SO<sub>3</sub> 除酸雾器，可以防止管道堵塞。为了降低 SO<sub>2</sub> 测定仪中氨气的干扰，需要设置 NH<sub>3</sub> 洗

涤器。

图 2 为中国山东省火力发电厂水平烟道中安装的 CEMS 采样点。



图 2 中国某火力发电厂水平烟道上 CEMS 采样点

一直以来中国重要的固定污染源较多，通过安装 CEMS，可以方便地对大气污染物质（ $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、尘埃等）的排放情况进行监测，特别是非分散红外线吸收法的烟气分析方法，由于其可靠性高，且对于校正和维护管理都很方便等优点已通过实际使用得到了证明，因此被大多数用户采用，发挥了很好的作用。

## 2. 脱硝设备出口 $\text{NH}_3$ 逃逸率的连续监测装置

以下对火力发电厂选择性催化剂还原法（Selective Catalytic Reduction, SCR）脱硝设备出口处  $\text{NH}_3$  逃逸率监测装置的使用进行介绍。

本装置用于  $\text{NH}_3$  注入脱硝装置（SCR）出口处的  $\text{NH}_3$  逃逸率的监测。

根据不同的烟气条件，有直接法及间接法。对于微量浓度的  $\text{NH}_3$ ，采用催化剂的间接法已处于实用化阶段。此方法是通过监测催化剂将  $\text{NH}_3$  转变成其他物质时的  $\text{NO}_x$  浓度，从而计算出  $\text{NH}_3$  的浓度。另外，直接监测的方法也在开发中。

### [间接测定法]

脱硝设备出口的烟气通常含有大量水分并呈酸性，微量的  $\text{NH}_3$  容易与  $\text{SO}_3$ 、 $\text{SO}_2$  及  $\text{NO}_2$  等酸性气体发生中和反应，生成盐类，因而很难准确测定  $\text{NH}_3$  的浓度。为了解决这一课题，可以将烟道内转换加热后的  $\text{NH}_3$  转换器设置在探头的内部，使  $\text{NH}_3$  通过催化剂转变成其他物质的过程中，与  $\text{NH}_3$  进行等摩尔反应，从这一过程中  $\text{NO}_x$  的浓度变化来计算出  $\text{NH}_3$  的浓度。

### [还原型及氧化型测定法的测定原理]

采用还原或氧化催化剂，对减少或增加的  $\text{NO}_x$  量通过差量法进行测定，从而计算出  $\text{NH}_3$  浓度。

由于  $\text{NH}_3$  气体容易与烟气成分发生反应，采样很困难，所以在烟道内的采样点位置插入安装了催化剂柱的反应器，在有催化剂柱的气路及无催化剂柱的气路进行等流量吸附采样，根据各气路的  $\text{NO}_x$  浓度计数值进行推算。另外，在 1 台检测器测定腔中交替引入样气，则可以以  $\text{NO}_x$  的浓度差为信号进行计算，这样就能获得连续信号，且灵敏度高。无论何种方法，皆可解决直接法的难题，且稳定性好。

催化剂管部接近烟道安装，样气中微量的  $\text{NH}_3$  进入催化剂管之前几乎不会发生吸附或化学反应，可以准确地监测  $\text{NH}_3$ 。

#### [特点]

还原催化法（催化剂温度约  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ）可用于煤炭及重油锅炉脱硝装置  $\text{NH}_3$  逃逸率的监测。采用还原型催化剂，通过氨与氮氧化物的脱硝反应，对经过催化剂的气路的氮氧化物与未经过催化剂的气路的氮氧化物的浓度进行测定，通过其差值就可计算出氨气的浓度。

#### [2 级流动调制高灵敏度监测法]

催化剂气路与非催化剂气路的  $\text{NO}_x$  浓度差即为  $\text{NH}_3$  的浓度差，因此可将样气从烟道内通过同一探测器管吸引出来，一侧是  $\text{NH}_3$  催化剂气路，另一侧是无催化剂气路，两者皆以相同流量吸引并进行测定。 $\text{NH}_3$  催化剂气路及无催化剂气路两者的流量与气路容积的差异容易导致显示误差，2 台测定仪同时进行测定时皆为高灵敏度监测，因此很小的漂移或仪器误差都会导致监测结果的误差。另外，两条气路发生响应时间延迟或  $\text{NO}_x$  浓度剧烈变化时，两气路的误差值会变大，此时采用 1 台监测仪器的流动调制法可有效解决这些问题。若采用增加了大气比较气体气路的 2 级流动调制法，则可以在 1 台测定仪上同时测定  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_x$ 。

图 3 为同时测定  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_x$  的 2 级流动调制法的工作原理。

此外，图 4 为掘场制作所在中国河北省的火力发电厂脱硝设备出口处的氨逃逸率连续监测装置。

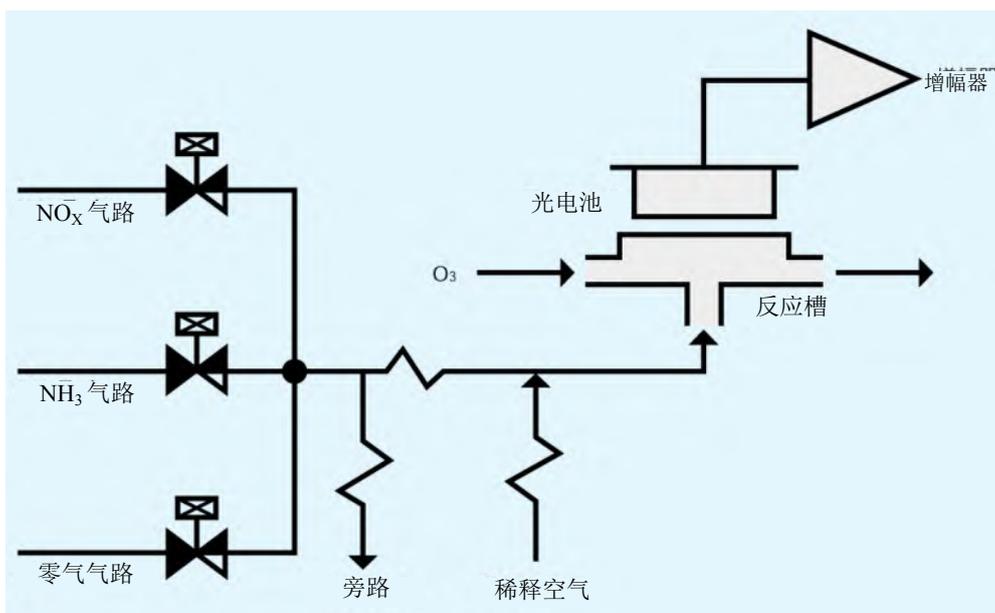


图3 同时监测  $\text{NH}_3$  及  $\text{NO}_x$  的系统



图4 中国某火力发电厂脱硝设备出口处的  $\text{NH}_3$  逃逸率监测装置

作为高灵敏度的  $\text{NH}_3$  连续监测手段，它具有高度可靠性。另外，与 CEMS 一样，由于采用非分散红外线吸收法的烟气分析，维护管理也很方便。它能保持适量的  $\text{NH}_3$  导入，从而节省成本，并可防止高浓度  $\text{NH}_3$  而导致的盐类产生。

### 3. CEMS 监测数据的检查

作为对 CEMS 监测数据的质量保证及质量管理 (QA/QC)，需要对安装 CEMS 后的采样位置、安装状况及监测数据进行检查验收。另外，在 CEMS 日常监测期间，也需要定期进行检查。在对 CEMS 气体分析仪器的  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  及  $\text{O}_2$  进行检查时，需要有与气体分析仪相同灵敏度及准确度的检测方法，通常使用便携式气体分析仪。

目前经常使用的便携式气体分析仪的监测原理主要是光学式和定电位电解法，特别是光学式便携气体分析仪，它的工作原理与 CEMS 相同。 $\text{NO}_x$  的监测一般使用高灵敏度的化学发光法或非分散红外线吸收法，通常  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的监测也使用非分散红外线吸收法。 $\text{O}_2$  的监测经常使用顺磁哑铃法或氧化锆法。光学式便携分析仪的优点是灵敏度、准确度及稳定性好，对样气中的干扰成分耐受性好、维护费用低廉，与定电位电解法的监测仪器相比，测定数据的漂移稳定，适用于长时间监测。另外，监测仪器寿命长，可使用 10 年以上。定电位电解法便携式气体分析仪的优点是价格低廉，体积小。但在对光学式 CEMS 气体分析仪进行检查时，灵敏度、准确度及数据漂移等方面的特性比 CEMS 气体分析仪差，不适于用作标准监测仪器。

另外，在对 CEMS 气体分析仪进行比较测试时，尤其是当样气的湿度高或监测时间长的情况下，需要使用电子冷却装置对样气进行除湿。图 5 为堀场制作所的光学法便携气体分析仪 (HORIBA PG-350) 照片。



图 5 光学法便携气体分析仪的实例

根据国家技术规定，采用可靠性强的测定原理，作为必要的工具，光学法便携气体分析仪为了确保 CEMS 的监测，可为 CEMS 气体分析仪监测数据的 QA/QC 做出贡献，尤其是适用于脱硫、脱硝后低浓度  $\text{SO}_2$  及  $\text{NO}_x$  的监测。

#### 4. 监测数据的应用及系统装置

以下介绍日本对监测数据应用的事例。

对工厂内固定发生源的烟气监测数据以浓度输出信号的形式输入到中央管理室的数据处理装

置中，经数据记录、统计处理、记录表格生成、趋势图表显示等处理并加以保存。

这些环境数据可用于对公司内部环保设备的稳定运行的记录、性能及效率的掌握，并与其他设备仪器数据的联合检查，对环保标准值的符合度做出判断等。另外，还用于向地方政府报告监测数据、向签订了公害防止协定的周边地区公布数据等。

污染源设备的监测数据及相关数据的使用去向。为了对数据加以利用，工厂内中央管理室的数据处理装置根据应用目的对数据进行整理加工，并传送至外部应用方。图6为烟气监测数据的流向及应用示例。

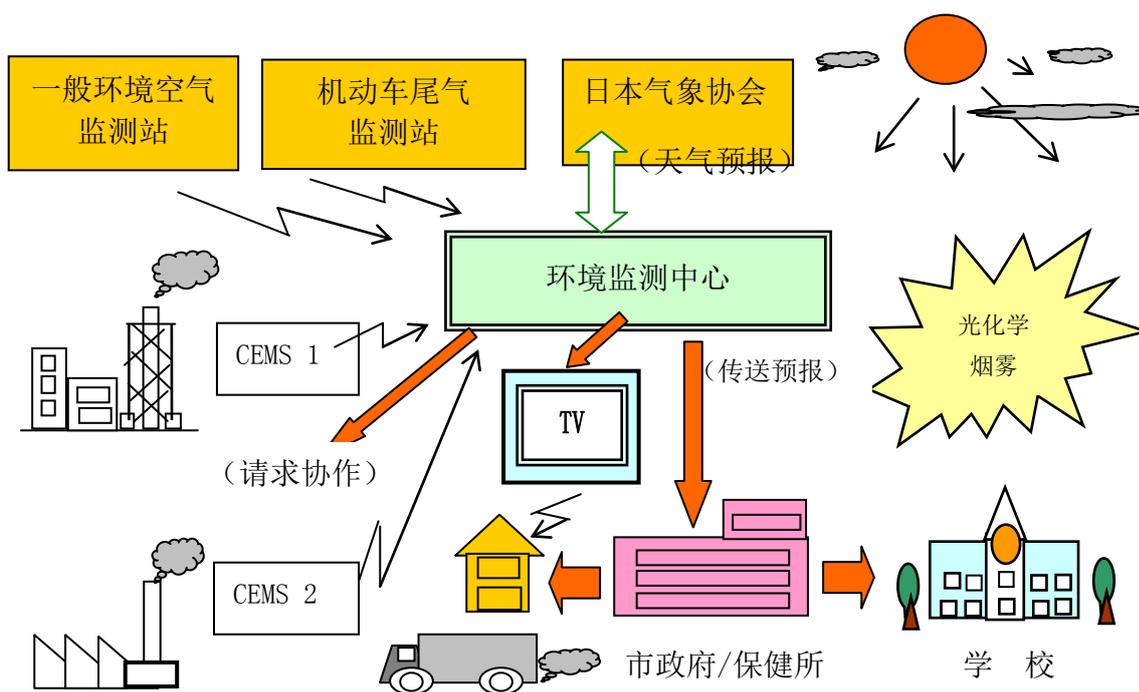


图6 烟气监测数据的流程及应用

#### 参考文献

1. 环境自动连续监测技术，化学工业出版社，2008年（中文）
2. Engineering technical specification of flue gas selective catalytic reduction denitration for thermal power plant, HJ562-2010, Ministry of Environmental Protection of People's Republic of China, 2010（中文）

## 4.5 运用光触媒技术降低大气 NO<sub>x</sub> 的事例

TOTO 株式会社

### 1. 采用光触媒涂料“HYDROTECT 彩色外涂 ECO-EX (TOTO)”降低 NO<sub>x</sub> 的事例

光触媒技术虽然无法像固定发生源氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 对策那样对氮氧化物排放量的降低进行监测, 但其可净化并降低 NO<sub>x</sub>, 这在日本国内和欧洲已经得到公认。并且, 光触媒还能够净化并降低\*另一种污染气体即硫氧化物 (SO<sub>x</sub>)。

因此, 可以认为通过运用光触媒能够更大范围地改善空气环境\*\*。

※依据 ISO22197-1, 将试验气体换为 SO<sub>2</sub> 进行评价时, 其结果为, SO<sub>x</sub> 消除量为 1.1 μmol。

评价样本: HYDROTECT 彩色外涂 ECO-EX 涂板

评价机构: 财团法人 化学物质评价研究机构

※※在近年来的观测中, 已有报告显示作为 PM2.5 等微小粒子状物质的二次粒子, 其构成成分为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等 SO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的氧化物<sup>(1)(2)</sup>。

此外, 运用光触媒实施空气净化时, 会具有以下特征和优点, 例如:

- 1) 与使用来自化石燃料的能量的方法不同, 其可有效利用降落到地面上的太阳光和雨水等自然能量, 是一种环保型的净化方法。
- 2) 无需准备特殊的装置, 仅需在使用时替代通常的涂料和外墙材料, 之后就可以持久地净化空气。

此次, 将通过以下内容介绍在武汉市和日本国内通过光触媒涂料“HYDROTECT 彩色外涂 ECO-EX (生产商: TOTO)”降低 NO<sub>x</sub> 的事例。

### 1-1. 武汉市环境保护科学研究院·附院的运用事例

准备好分别涂有具有 NO<sub>x</sub>（氮氧化物）净化能力的光触媒涂料 HYDROTECT 彩色外涂 ECO-EX（TOTO）和一般涂料的墙面。在该墙面附近测定浓度，确认光触媒涂料的 NO<sub>x</sub> 净化效果。并且回收墙面的硝酸离子，确认 NO<sub>x</sub> 净化效果。

#### 实施事例（1）武汉市环境保护科学研究院·附院

##### ① NO<sub>x</sub> 浓度测定

测定日：2012 年 12 月 11 日、12 日、18、19 日

测定环境：天气）多云转晴、气温）4℃ ~ 9℃、紫外线强度）30~100 μW/cm<sup>2</sup>

测定方法：直接测定 NO<sub>x</sub> 浓度

测量仪……化学发光式氮氧化物浓度监测仪 APNA-370（堀场制作所）

测定场所：武汉市环境保护科学研究院·副馆的墙面附近



图 1. 测定对象墙壁（2012 年 7 月中旬 施工）

（武汉市环境保护科学研究院·副馆）

光触媒涂料：HYDROTECT 彩色外涂

ECO-EX（TOTO）



图 2. 采样 ~ 对墙面附近（吸气口与墙面的距离约为 1mm）的空气进行采样

同时测定了光触媒涂料“HYDROTECT 彩色外涂 ECO-EX (TOTO)”和一般涂料的墙面附近的 NO<sub>x</sub> 浓度。由于一般涂料不具有 NO<sub>x</sub> 净化功能，所以通过测定一般涂料墙面附近的空气浓度和光触媒涂料“HYDROTECT 彩色外涂 ECO-EX (TOTO)”墙面附近的空气浓度的差，能够确认光触媒涂料的 NO<sub>x</sub> 净化效果。



图 3. 氮氧化物浓度监测仪 APNA-370  
(堀场制作所)

### 测定结果

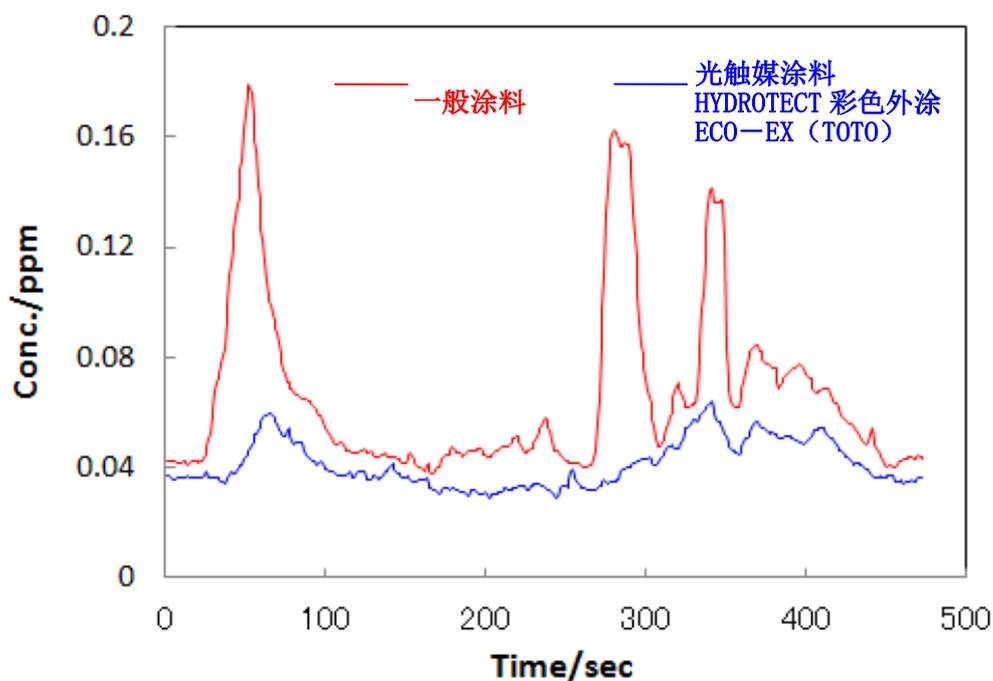


图 4. 墙面附近的 NO<sub>x</sub> 浓度 (测定日: 2012. 12. 12)

从图 4 可以看出，HYDROTECT 彩色外涂 ECO-EX (蓝线) 的浓度低于一般涂料 (红线)。图 4 中降低 NO<sub>x</sub> 的效果最大为 75%，测定平均值为 25%。根据该结果可以确认，通过光触媒反应净化了空气。图 4 的 NO<sub>x</sub> 浓度是 NO<sub>2</sub> 与 NO 浓度的和，图 5 和图 6 分别显示了这些 NO<sub>2</sub> 与 NO 的浓度推移。根据这两个图计算 NO 浓度与 NO<sub>2</sub> 浓度的比时，可以看出其在约 30~60% 的范围内进行推移。因此，关于图 4 中出现的 NO<sub>x</sub> 浓度骤升的情况，可以认为高浓度的空气块并不是因墙壁附近产生的汽车尾气等造成的 (刚从排出源排出的 NO<sub>x</sub> 的主成分为 NO，如果是尾气的原因，则图 5 与图 6 的值可能会颠倒过来)，而是由较远的排出源排出后在到达采样场所之前自然氧化为 NO<sub>2</sub> 的空气块。是含有高浓度 NO<sub>x</sub> 的空气块因风向等原因有间隔地依次流动过来的状态。

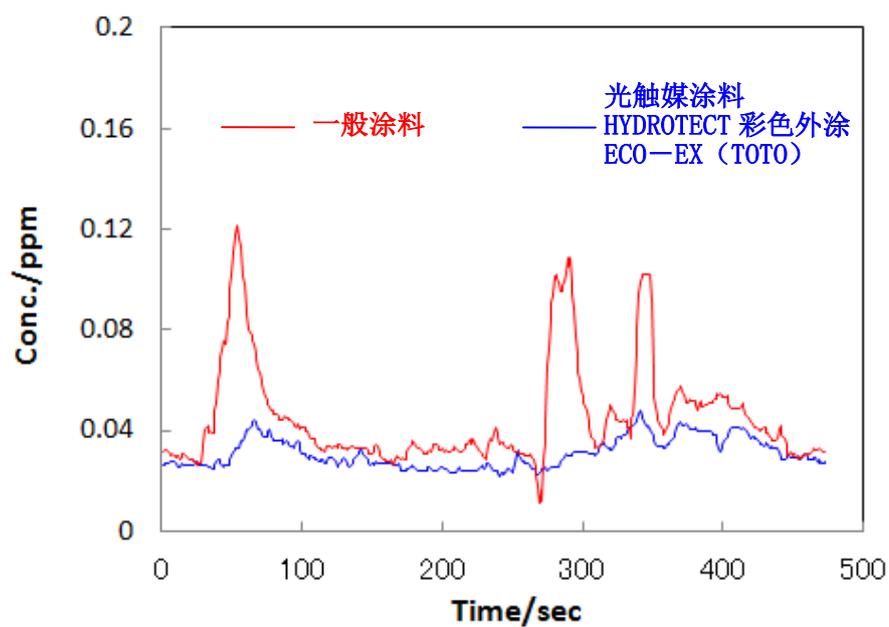


图 5. 墙面附近的 NO<sub>2</sub> 浓度  
 (图 4 NO<sub>x</sub> 浓度中的 NO<sub>2</sub> 浓度、测定日: 2012. 12. 12)

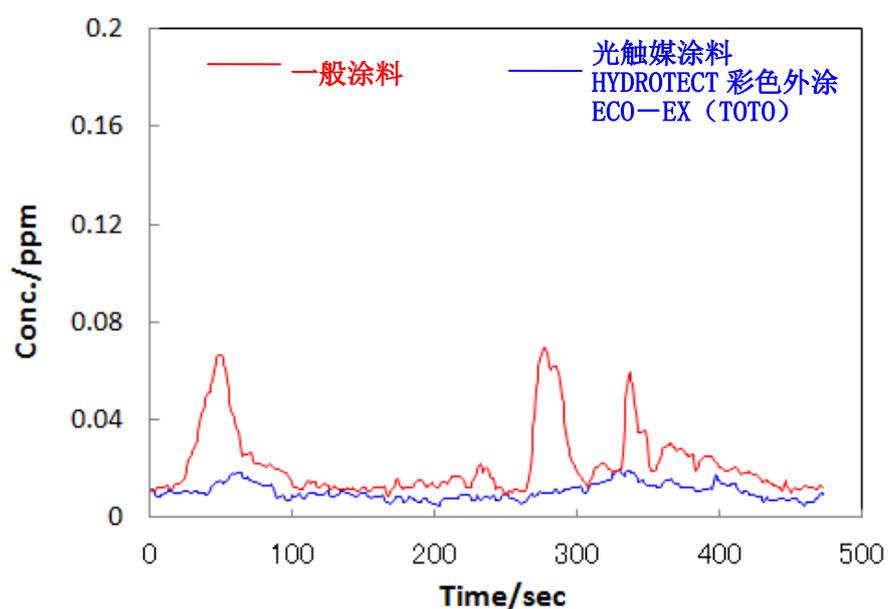


图 6. 墙面附近的 NO 浓度  
 (图 4 NO<sub>x</sub> 浓度中的 NO 浓度、测定日: 2012. 12. 12)

## ② 硝酸离子的回收和定量

在实施过上述 NO<sub>x</sub> 浓度测定的墙面上定量因 NO<sub>x</sub> 净化而积蓄的硝酸离子。

测定日：2012 年 12 月 11~12 日、18~19 日

测定环境：天气) 多云转晴、气温) 4℃ ~ 9℃、紫外线强度) 30~100 μW/cm<sup>2</sup>

测定方法：通过采样硝酸离子，计算 NO<sub>x</sub> 净化量

1) 使用经水清洗后曝露 24 小时然后再浸过蒸馏水的不织布在墙面上滑动，回收硝酸离子。

回收部位：武汉市环境保护科学研究院·副馆的墙面、回收面积 25cm<sup>2</sup>

2) 使用硝酸离子浓度测量仪 RQ flex (MERCK 公司) 定量回收液的硝酸离子浓度。

## 测定结果

表 1 硝酸离子定量结果

	回收液浓度	每 1m <sup>2</sup> 的硝酸量	
	(mg/l)	(mg/m <sup>2</sup> /day)	(mmol/m <sup>2</sup> /day)
(1) 光触媒涂装部 (2012. 12. 12 测定)	17	6.8	0.11
一般涂料涂装部 (2012. 12. 12 测定)	未检出	—	—
(2) 光触媒涂装部 (2012. 12. 19 测定)	22	8.8	0.14
一般涂料涂装部 (2012. 12. 19 测定)	未检出	—	—

表 1 显示了硝酸离子的定量结果。净化 NO<sub>x</sub> 气体后硝酸离子会残留在墙面上。可以认为净化 1 分子 NO<sub>x</sub> (NO 和 NO<sub>2</sub>)，会在墙面上留下 1 分子硝酸离子，因此根据上述表 1 可以看出光触媒涂装部净化了 NO<sub>x</sub>。另外，考虑到硝酸离子会扩散到空气中，因此净化后生成的硝酸离子可能无法全部回收。因此，可以认为作为净化结果，此处测定的硝酸离子是最低值。

【参考】NO<sub>x</sub> 净化量<sup>\*\*\*</sup>的计算。

如上所述，净化过的 NO<sub>x</sub> 与生成的硝酸离子为 1 比 1 的关系，可以认为表 1 的硝酸的 mol 数与净化过的 NO<sub>x</sub> 的 mol 数相同。此处，在将 NO<sub>x</sub> 的 mol 数转换为 NO<sub>x</sub> 的气体浓度时，考虑的是将 NO<sub>x</sub> 分散到 1m<sup>3</sup> 的空气中的情况。

将浓度单位设为 ppm，可导出以下关系式。

$$\begin{aligned} \text{NO}_x \text{ 净化量 (ppm} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}) &= \text{NO}_x \text{ 量 (mol//m}^2/\text{day}) / 1\text{m}^3 \text{ 的空气量 (mol/m}^3) \\ &= \text{NO}_x \text{ 量 (mol//m}^2/\text{day}) / 44.64 \text{ (mol/m}^3) \\ &\dots\dots\dots \text{式 (A)} \end{aligned}$$

根据该公式 (A) 和表 1 的结果, 计算出以 NO<sub>x</sub> 浓度和空气的积表示的 NO<sub>x</sub> 净化量。

- (1) 光触媒涂装部 (2012. 12. 12 测定) 中, 净化量为 2450 ppb · m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/day
- (2) 光触媒涂装部 (2012. 12. 19 测定) 中, 净化量为 3170 ppb · m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/day

#### ※※※关于 NO<sub>x</sub> 净化量

(例) 使用上述实施事例 (1) 武汉市环境保护科学研究院 · 附院的结果来考虑的话,

- 武汉测定时的平均 NO<sub>x</sub> 气体浓度为 50ppb

使用光触媒涂料 HYDROTECT 彩色外涂 ECO-EX 实施净化时的浓度为 40ppb (净化 25%)

- 净化量 2450 ppb · m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/day

可以如下计算出上述 NO<sub>x</sub> 浓度减少 10ppb 时的空气量。

$$2450 (\text{ppb} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}) / 10 (\text{ppb}) = 254 (\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day})$$

在 1m<sup>2</sup> 的光触媒涂装面上每日可将 245m<sup>3</sup> 空气的 NO<sub>x</sub> 浓度降低 10ppb。

#### 1—2. NO<sub>x</sub> 净化的测定方法和在日本实施测定的结果事例

在实验室中对使用光触媒净化氮氧化物进行评价的方法为 IS022197-1, 已知在现场评价时可采用从上述墙面采样硝酸离子进行测定的方法。以下介绍在日本国内数处场所使用光触媒进行净化的事例。

##### 硝酸离子的采样方法

HYDROTECT 涂料能在涂膜表面捕捉机动车尾气中的 NO<sub>x</sub>, 使其转变为安全的硝酸离子。通过测定附着于该涂膜表面的硝酸离子的量, 就能推算出 NO<sub>x</sub> 消除量。实施本检测方法时, 会按以下 1) ~3) 步骤对一定时间内被 HYDROTECT 涂料表面捕获的硝酸离子进行采样, 测定。

- 1) 检测部位用自来水清洗 (照片 1) 后, 再用蒸馏水清洗一遍 (照片 2)。
- 2) 24 小时后, 用镊子夹取含有纯净水的石英棉, 用石英棉拭取附着于采样部位的硝酸离子 (照片 3)。
- 3) 将拭取了硝酸离子的石英棉保存于采样容器内。

照片 1



照片 2



照片 3



### 硝酸离子浓度测定

按以下 1) ~2) 的步骤, 对采样水中的硝酸离子浓度进行定量测定。

- 1) 采样容器中加入纯净水, 使附着于石英棉的硝酸离子溶于纯净水中并进行回收。
- 2) 用离子色谱法对溶于纯净水中的硝酸离子进行定量测定。

### 实施事例 (2) “某日系大型汽车制造企业” 立体停车楼

#### 1. 测定时间:

2008 年 7 月 26 日 (周六) 9: 00~2008 年 7 月 27 日 (周日) 10: 00

#### 2. 测定环境

天气 : 晴

最高气温 : 33.4℃

大气中 NO<sub>x</sub> 浓度: 40ppb

#### 3. 测定结果

<表 2> 测定部位 NO<sub>x</sub> 的消除量 (每 1000m<sup>2</sup>)

南	乘用车约 22 台/日
西	乘用车约 18 台/日
北	乘用车约 10 台/日

### 实施事例 (3) “某日系大型企业” 货车停车场

#### 1. 测定时间:

2008 年 11 月 13 日 (周四) 10: 00~2008 年 11 月 14 日 (周五) 13: 30

#### 2. 测定环境

天气 : 晴  
 最高气温 : 21.1℃  
 大气中 NO<sub>x</sub> 浓度: 27ppb

### 3. 测定结果

〈表 3〉测定部位 NO<sub>x</sub> 的消除量 (每 1000m<sup>2</sup>)

东	乘用车约4台/日
西	乘用车约5台/日

#### 【换算为乘用车的方法】

车型: 乘用车 (汽油), 方式: DBA 排放系数 (0.0125), 按私家车每天平均行驶距离 29.0km 时的 NO<sub>x</sub> 排放量换算出。

此次介绍并非利用机械装置而是使用光触媒净化氮氧化物的方法。如上所述, 光触媒技术是利用自然能量的环保型净化技术。此次介绍的是光触媒涂料 HYDROTECT 彩色外涂 ECO-EX 的事例, 东陶 (TOTO) 正在推广具有同等净化性能的产品 HYDROTECT 彩色外涂 ECO-SP, 请将其一同作为 NO<sub>x</sub> 净化对策进行研究。

### 在中国采用“HYDROTECT 彩色外涂 (光触媒涂料)”的主要建筑物



## 2. 运用环境净化技术“HYDROTECT”，为地球环境做贡献

### 2.1 何谓 HYDROTECT

HYDROTECT 是 TOTO 公司独家研发的一项光触媒技术，它可利用自然能量（太阳光和雨水）为净化环境做出贡献。

在使用了 HYDROTECT 的涂料等表面，当受到太阳光中所含的紫外线照射时，光触媒会利用紫外线的能量与空气中的氧及水分子发生反应，产生活性氧。活性氧具有强大的氧化分解能力，能分解污染物（有机物）（见图 7）。这种活性氧还能氧化污染气体 NO<sub>x</sub>，从而净化空气。另外，使用了 HYDROTECT 的产品受到紫外线照射时，不仅有分解作用，而且还会产生超亲水性现象，使表面的亲水性更好（见图 8）。运用这些作用，可以开发出具有净化空气、防止污染（自净作用）等功能的产品。

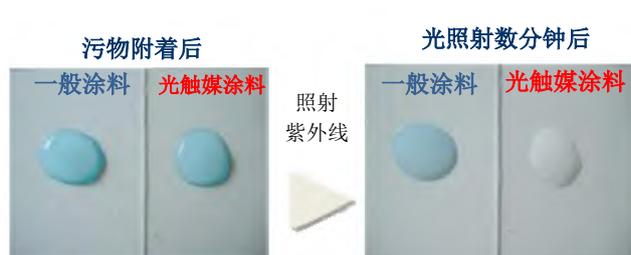


图 7 HYDROTECT 的氧化·分解作用



图 8 HYDROTECT 的亲水作用

## 2.2 为环境做贡献的 HYDROTECT

HYDROTECT 能发挥以下作用，为地球环境做贡献。

- 空气净化作用※。能氧化、净化酸雨和 NO<sub>x</sub>。酸雨会破坏森林，从而妨碍其光合作用对 CO<sub>2</sub> 的削减作用，大气中的 NO<sub>x</sub> 气体是引发呼吸系统障碍的光化学氧化剂的诱因物质。
- 自净作用。能保持建筑物外墙面、道路材料等的美观，减少清洗负担。

过去的产品（建筑材料、道路材料等）无法净化上述的 NO<sub>x</sub> 气体，自净作用弱，在外墙面清洗等作业中要使用水及能源，会产生 CO<sub>2</sub>。使用了 HYDROTECT 技术的产品后，能净化空气，为地球环境做贡献，对于客户来说也是一种清洁消费。

※HYDROTECT 涂料根据 JIS R 1701-1 的检测结果，具有 1.35 μmol 的氮氧化物净化能力。

## 2.3 HYDROTECT 涂料

以下介绍一下具有上述自净作用及空气净化作用的 HYDROTECT 涂料。

外装污染的原因主要是亲水性的土、沙等无机微粒子尘埃，以及工厂排烟、机动车尾气等拨水性的有机物污染。HYDROTECT 涂料因其分解性与亲水性作用，具备出色的防污性能。即通过其亲水性作用，能提高表面的导电性，防止带电，使无机微粒子尘埃不易附着；通过其光触媒的有机物分解作用，能缓慢地分解附着于表面的有机污染物，或使其附着力降低。此外，由于表面被亲水化，降雨时的雨水在外墙表面扩散，渗入污染物的下面，使污染物上浮，更易被雨水冲刷掉。这些都是利用自然能量的太阳光及雨水的自净作用。

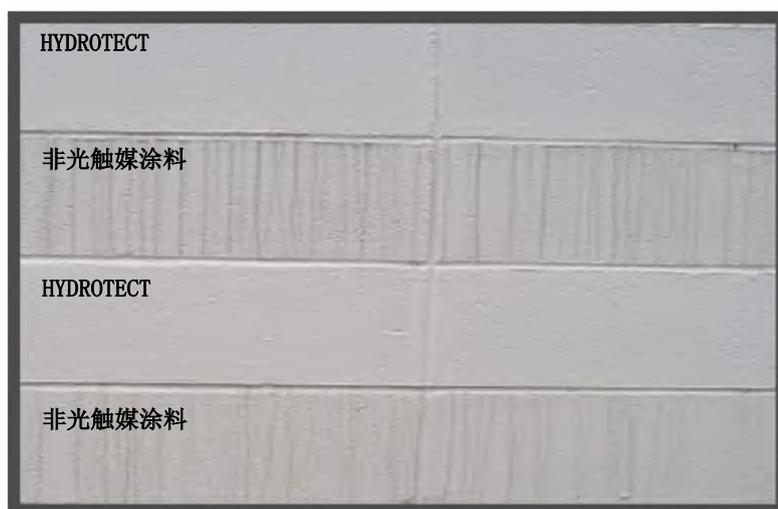


图 9 HYDROTECT 涂料与非光触媒涂料的曝露实验（户外曝露，期间：1 年）



图 10 加硅胶密封后的曝露实验（户外曝露，期间：1 年）

此外，HYDROTECT 涂料能氧化大气中含有的 NO<sub>x</sub> 等环境污染物质，使其以硝酸离子的形态附着于表面，从而将它从大气中去除。附着于表面的硝酸离子中的大部分会与空气中的氨等碱性化合物产生反应，并中和为硝酸铵等，与雨水一起被冲走，流入土壤中。

### 3. 光触媒的原理

所谓光触媒，是对一些具有特殊作用的触媒物质的总称，这些触媒物质能利用光线（紫外线）的能量，在自身不发生变化的情况下，通过化学反应使周围的物质发生变化。氧化钛（TiO<sub>2</sub>）即为其中代表性的光触媒，能促进植物光合作用的叶绿素也是一种存在于自然界的光触媒。

运用光触媒消除大气中的氮氧化物，这一技术具体来说基于以下原理。首先，将含有光触媒的

涂料涂于墙壁，在墙面形成光触媒层。当光线照射到墙面时，在光（紫外线）能量的作用下引起化学反应，墙壁表面（光触媒层）会产生活性酶。借助这些活性酶的强大氧化及分解能力，使大气中的氮氧化物、硫氧化物及有机物等被氧化、分解（见图 11）。氮氧化物被氧化分解成硝酸。另外，光触媒氧化钛具有很强的亲水性，当墙壁受雨淋时，由于其亲水作用，会起到对附着于墙面的污垢及污染物清洗的作用（见图 12）。

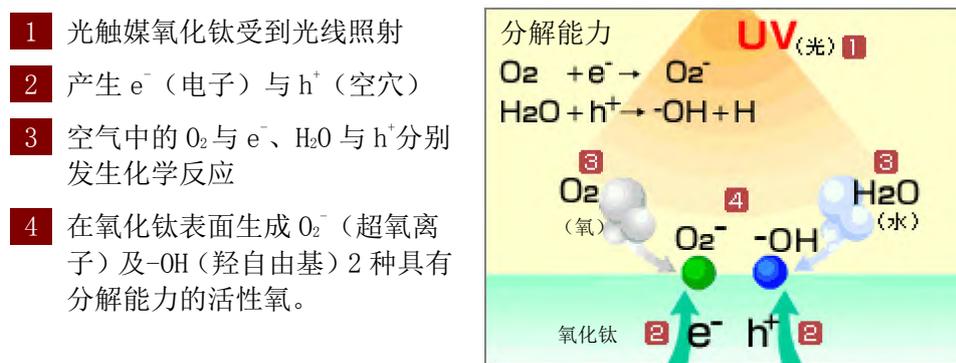


图 11 光触媒的氧化·分解原理（出处：光触媒工业会资料）

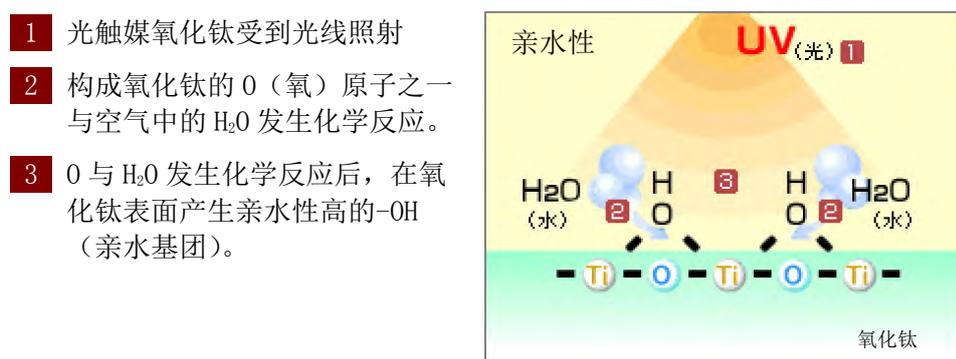


图 12 光触媒的亲水作用原理（出处：光触媒工业会资料）

### 空气净化功能（氮氧化物）的性能判定标准

2009. 07. 30

光触媒工业会  
标准化委员会

光触媒工业会所属的会员（以下简称会员）在销售户外使用的标明空气净化功能（氮氧化物）的光触媒产品（以下简称产品）时，必须在指定的测试机构进行 JIS 测试，以符合性能判定标准。

同时，会员必须获得效果持续性及安全性方面的数据，并确保随时可以接受查询。

### (1) 空气净化功能（氮氧化物）测试法

在获取空气净化功能（氮氧化物）的数据时，要实施以下测试。

另外，测试实施机构不得对测试内容进行任何变更，即便当事者间同意。

JIS R 1701-1	精细陶瓷—光触媒材料的空气净化性能试验方法— 第 1 部：氮氧化物消除性能
--------------	--

### (2) 性能评价测试机构

实施 JIS 测试的机构，必须通过 NITE 技能考试，并在 JNLA 注册登记。

但光触媒工业会标准化委员会推荐的测试机构可以作为 JIS 评价测试实施机构。

### (3) 性能判定标准

会员在销售产品时，必须符合以下初期性能。

JIS R 1701-1	氮氧化物消除性能达 0.50 $\mu\text{mol}$ 以上 (测试气体流量为 1.5L/min、试验片 2 片的条件下可以进行测试)
--------------	---

### (4) 效果的持续性

获得效果持续性的相关数据（促进试验、曝露试验），确保消费者随时可查询状态。会员机构实施的促进试验中应实施 JIS 测试，以符合性能判定标准。

### (5) 安全性

接受产品认证时，根据使用产品的安全性测试结果或构成原料的 MSDS 等对其安全性做出评价，以符合以下安全性标准。

#### ● 必须测试项目

(1) 急性经口毒性:	$LD_{50} \geq 2,000\text{mg/kg}$
(2) 皮肤一次刺激性试验:	无刺激性，或弱刺激性
(3) 致突变性试验:	致突变性应为阴性

使用中需要长时间接触皮肤的产品，还需做以下追加确认试验。

(4) 皮肤过敏性试验:	应为阴性
--------------	------

#### 补充事项:

本性能判定标准中所述的光触媒产品，是指用光触媒喷涂或进行加工制作的最终产品。

光触媒产品上的标示方法及标示内容，按规格运用委员会的规定执行。

---

#### 参考文献

- (1) 微小粒子状物质曝露影响调查报告书、2007 年 7 月、环境省

(2) 城市大气环境中微小粒子的二次生成物质的影响评价和预测 (2006~2008 年度)、  
国立环境研究所

参考资料

# 关于减排氮氧化物日本企业技术一览表

2010年3月

财团法人 国际环境技术转让研究中心