

3. 各行业的 NO_x 减排技术·运行管理技术

3.1 火力发电的 NO_x 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_x)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_x 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_x 燃烧器”，改善燃烧的各种方法如图 3.1-1 所示。

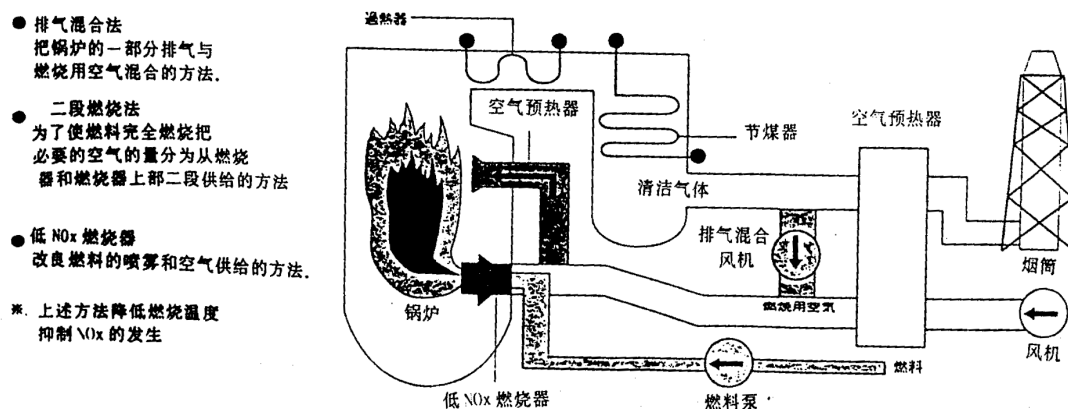


图 3.1-1 采用改善燃烧降低 NO_x 的对策

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_x 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。

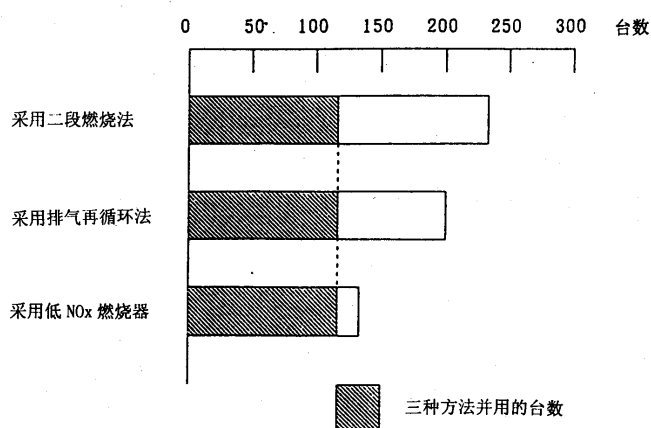


图 3.1-2 采用燃烧改善对策的单位台数

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。

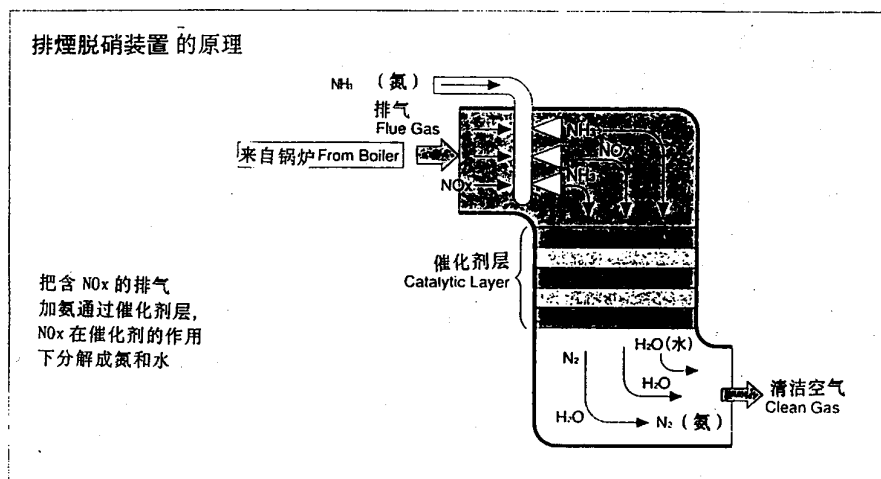


图 3.1-3 采用干式氨接触还原法的排烟脱硝装置的构造图

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_x 浓度的幅度和平均值。

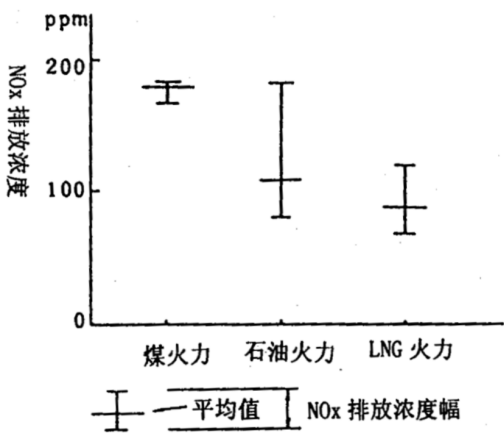


图 3.1-4

不同对策的 NO_x 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

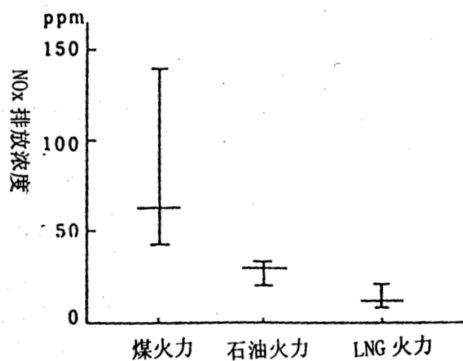


图 3.1-5

不同对策的 NO_x 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。

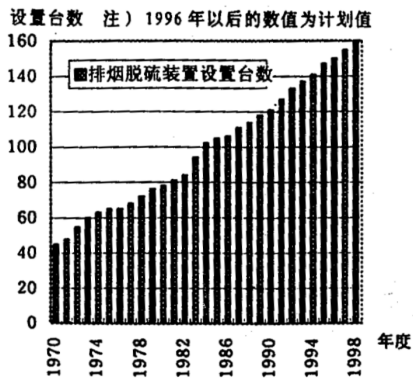


图 3.1-6

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

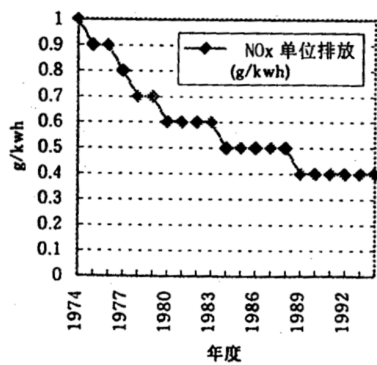


图 3.1-7

单位火力发电站综合发电量的 NO_x 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_x燃烧法概要

1) 烧微粉煤锅炉的低NO_x燃烧技术

控制锅炉低 NO_x 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_x 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_x 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_x 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 O₂ 浓度，如此就得出缓慢的燃烧，降低燃烧温度，以达到减少产生 NO_x 的目的。再循环燃气量越多抑制 NO_x 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_x 燃烧器

通过改进燃烧器构造来抑制 NO_x 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_x 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_x燃烧法，然而自从近来控制NO_x的规定严格起来，一般都在合并使用低NO_x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_x)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_x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
• 有选择的接触还原法 • 非选择的接触还原法 • 无接触还原法 • 接触分解法 • 吸收法 • 吸附法 • 电子照射法	- 气相氧化吸收法 - 液相氧化吸收法 - 络盐生成吸收法

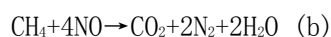
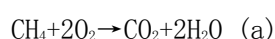
2) 各种排烟脱硝法的原理

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(NH₃)，由于通过触媒层，把NO_x分解为无害的氮(N₂)和水(H₂O)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CH₄、CO和H₂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CH₄作还原剂的反应如下：



反应速度(a)比(b)大，所以O₂消费之后，开始NO的还原，因此很难适用于气体量多，O₂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 $800\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ 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°C) 吸收 NO_x 的吸收法, 以及 NO_x 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^- 、 H_2O 和 O 的游离基和原子, 它们与 NO 或 SO_2 反应而生成 HNO_3 和 H_2SO_4 。

应用这个原理, 对气体中 NO_x 或 SO_2 浓度, 添加大约当量的 NH_3 而照射电子线 β , 如此将由于生成硝酸铵 (NH_4NO_3) 和硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 的固体粒子, 同时除掉 NO_x 和 SO_2 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_x 时, 有如下问题:

- ① 应处理的气体量大。
- ② NO_x 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。

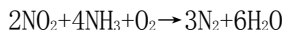
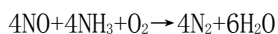
同时, 为了作为排烟脱硝装置的实际应用, 必须具备如下各条件:

- 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(NH₃), 由于经过催化层, 把 NO_x 分解为无害的氮(N₂) 和水(H₂O), 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 NH₃ 的 NH₃ 供给装置所构成。

从锅炉排放的气体与从注入 NH₃ 的喷嘴喷射进来的 NH₃ 相混合, 然后被导入脱硝反应器。于此, 排放气体中的 NO_x 在触媒的表面上, 与 NH₃ 有选择地进行反应, 还原为无害的 N₂ 和 H₂O。

另方面, 在气化器气化了了的 NH₃, 经过储存器, 用锅炉压力鼓风机的一部分空气衡释, 再把 NH₃ 注入喷嘴注入气体中。

于此, NH₃ 的注入量, 如图 3.1-9 所, 求得脱硝装置入口的 NO_x 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_x 量, 最后再乘以规定的 NH₃ / NO_x 摩尔比。

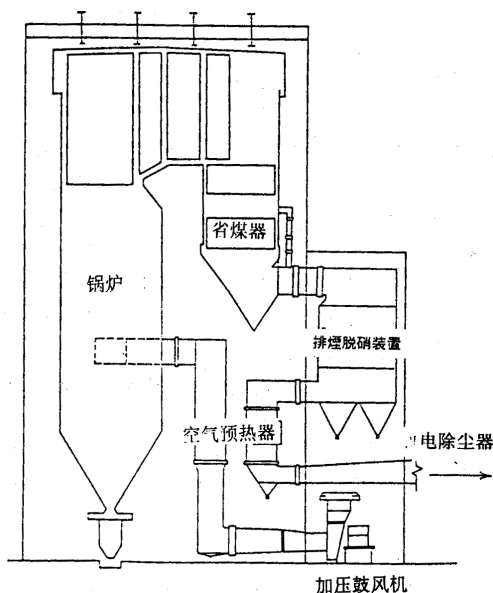


图 3.1-8 包含氨催化剂接触还原脱硝装置的整体配置图

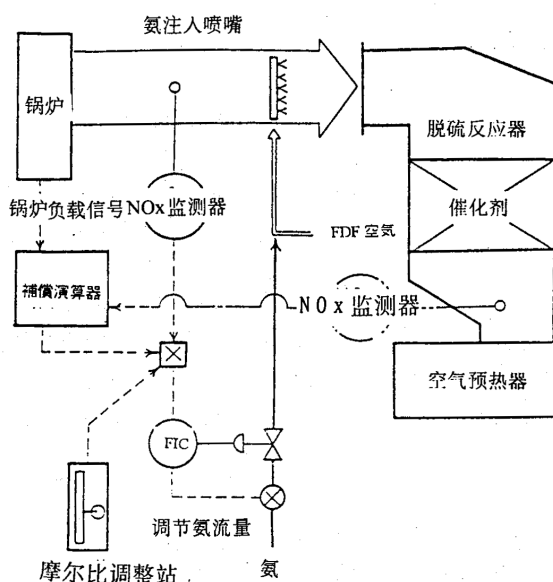


图 3.1-9 NH₃注入量控制系统概要图
(自《火力核能发电》1984 年。10)

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 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 SO_2 向 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 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 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 _x 、低SO ₃ 转换率
煤	低粉尘脱硝	同上
炭	高粉尘脱硝	同上、耐磨性

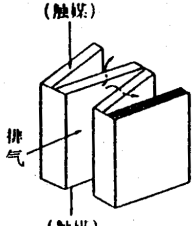
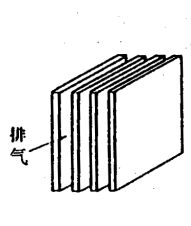
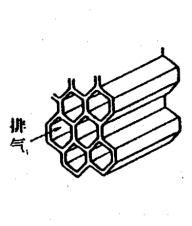
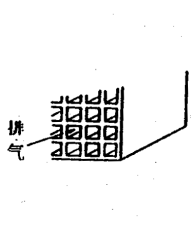
(自《火力核能源发电》1993. 10)

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	 粒状催化剂气体直流形固定床移动床式 (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 _x 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 ₂ 多的脏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 ₂ 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 SO_x 时将产生酸性硫酸铵，成为触媒活性降低的原因。

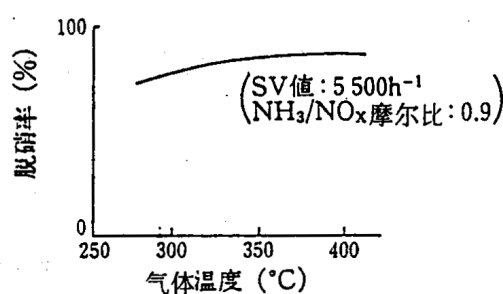


图 3.1-10 排放气体温度与脱硝率的关系(自《火力核能发电》96。2)

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 SO_x 和煤尘。

- 1) 据燃料中的硫成分，排放气体中的 SO_x 也随之改变。烧煤炭时，有数百数千 ppm 的 SO_x 浓度。对于含 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 g / 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⁻¹ / 重油火电 5,000-1, 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 NO1 克分子需要 NH₃1 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 NH₃ / NO_x 克分子比。克分子比(摩尔比)约 0.8~1 为一般。

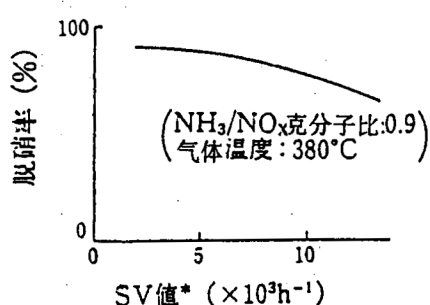


图 3.1-11 SV 值与脱硝率的关系

(自《火力核能发电》96. 2)

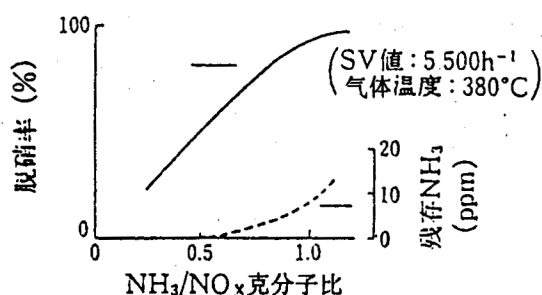


图 3.1-12 克分子与脱硝率的关系

(自《火力核能发电》96. 2)

1 0) 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,触媒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

检查触媒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 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 (m³)，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

	方法	设备费	运转成本	效率	运转 难易度	使用范围	用途	维修保养难 易度
条件		千日元 /m ³ /h	千日元/年/Nm ³ /h ①NOx浓度 ②运转率 ③药品费	%		气量 Nm ³ /h	发生设备	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_3)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_3)而运转，就如下式由于气体中的 SO_3 、 NH_3 和 H_2O 而生成酸性硫氨(NH_4HSO_4)，因触媒细孔堵塞而使触媒性能降低： $\text{NH}_3 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$

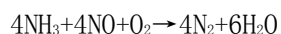
氨与 SO_3 的浓度越高，酸性硫氨的析出温度也高，所以需要在 SO_3 浓度相应的下限温度以上注入氨，来运转脱硝装置。

把气体温度升高到约 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ ，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 $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ 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 SO_3 以及由泄漏与 SO_3 的反应而生成的酸性硫酸氨 (NH_4HSO_4)。 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 _x 、NO _x 、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 _x
2)排烟脱硝装置	装置入口，装置出口	NO _x 、NH ₃
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、O₂、NO_x 粉尘及燃烧管理采取烟道各检测部位的位置，要避开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，SO₂、NO_x 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 0~20000	一氧化氮 氮氧化物	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。
红外线吸收方式	1~20 0~2000	一氧化氮 氮氧化物 69	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

- 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 NO_x 时，用还原型转换器将 NO_2 还原成 NO，求得 NO_x 的总量。

该方法与 SO_2 相同，受排放气体中水分和 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_x 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_x)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_x 负荷量的主要发生源。

由于发生源种类多，预防 NO_x 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_x 预防技术的开发。同时，在各钢铁公司推行了各自的 NO_x 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_x 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_x 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_x 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_x 燃烧器，使通过加热炉和锅炉等的 NO_x 低减。其结果，从钢铁厂的 NO_x 排出量约减少 3 成，但钢铁厂周围的 NO₂ 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。

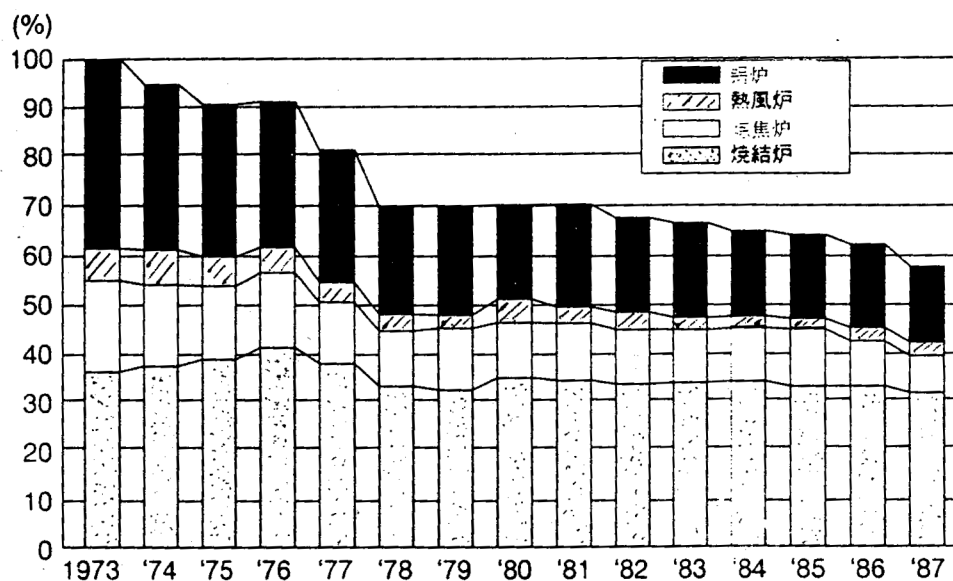


图 3.2-1 NO_x 排山量的变化(把 1973 年作为 100 的比例表示)

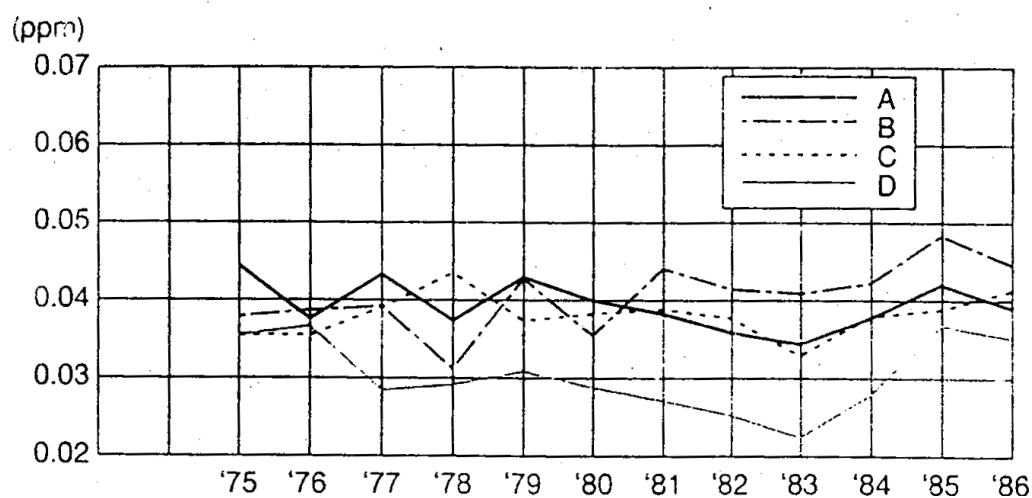


图 3.2-2 钢铁厂周边的 NO₂ 环境浓度

(3) 各生产过程的氮氧化物(NO_x)对策

NO_x 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_x 发生的主要原因富于变化。查明每台设备的 NO_x 发生的主要原因,充分地研讨适应性,低减效果和济性等,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。

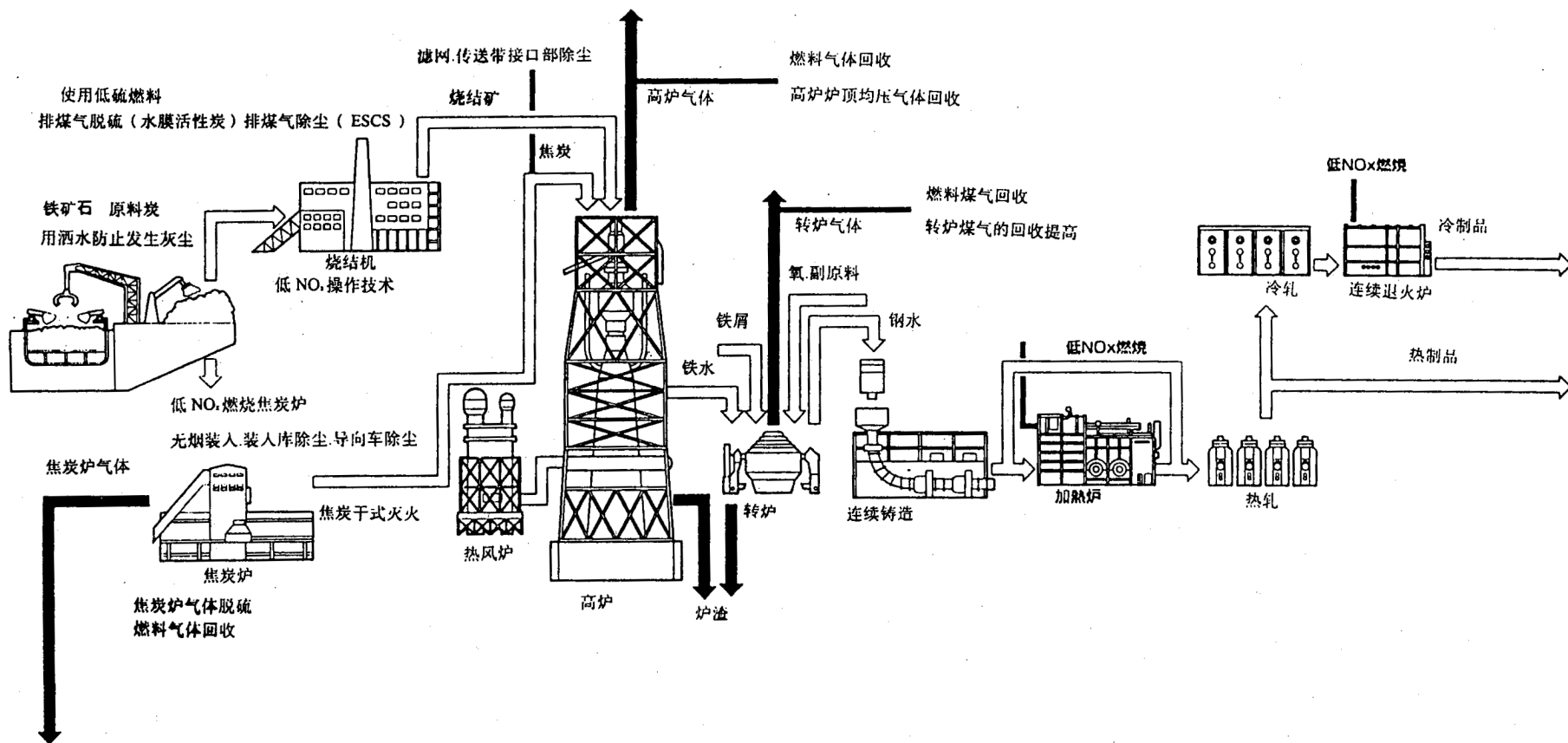


图 3.2-3 钢铁业的环境对策(大气天连对策)

(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_x 、 NO_x 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_x 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_x 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_x 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_x 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_x 对策设备的 NO_x 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_x	排烟脱硫设备
		NO_x	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_x 、 NO_x 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_x 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	湿式集尘机 (旋风除尘器、离心集尘器、EP)
		SO _x	脱硫设备
		NO _x	—
煤气溶削，切断	钢坯收拾作业场	粉尘	集尘机（旋风除尘器、袋）
	钢板切断场所	粉尘	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 NO_x) 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。

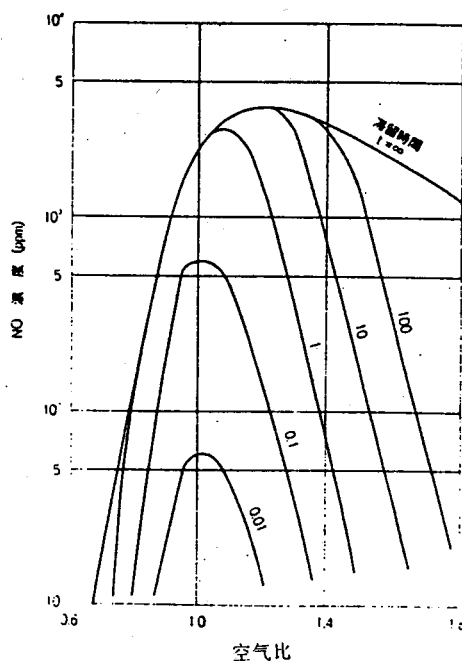


图 3.2-4 理论燃烧温度的空气比、滞留时间与 NO 浓度的关系

② 燃料氮氧化物 (Fuel NO_x) 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 N₂ 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/m³)	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变换成 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。

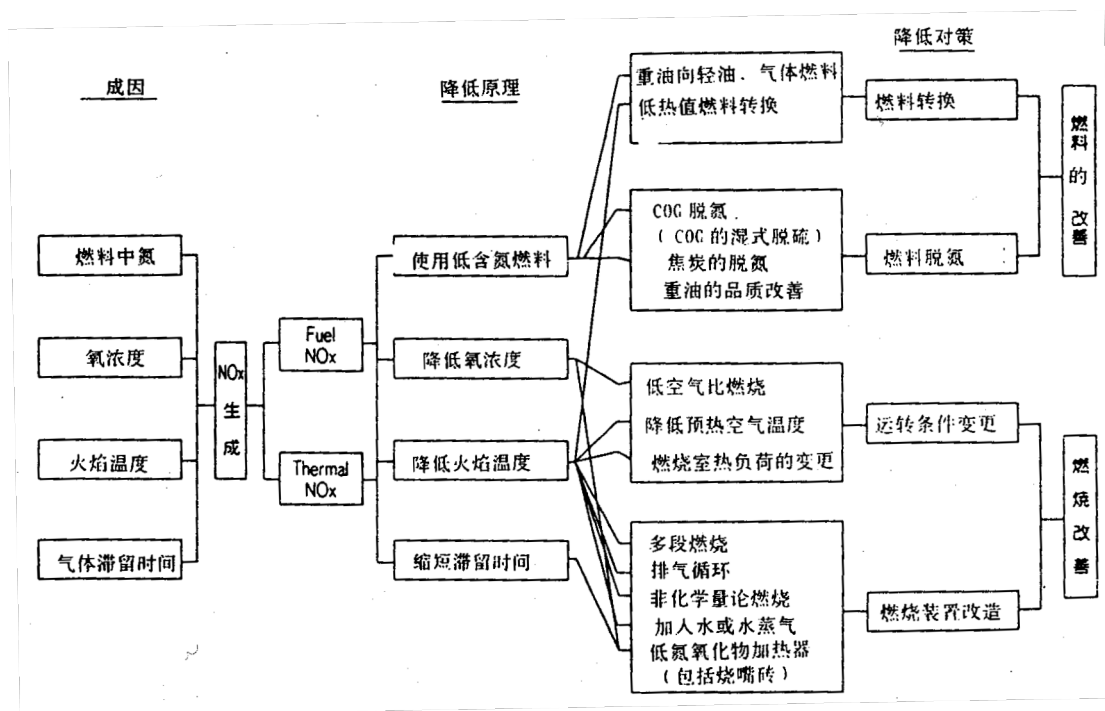


图 3.2-5 氮氧化物的成因、降低原理及降低对策

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。

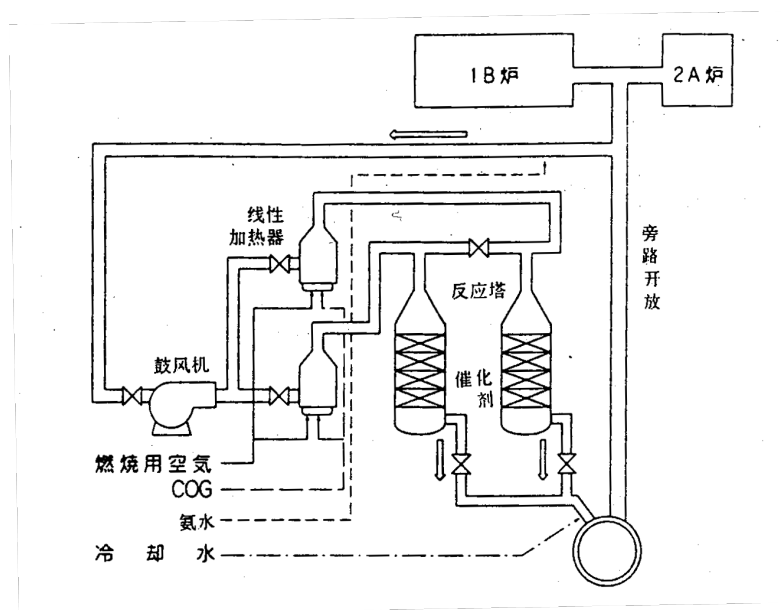


图 3.2-6 焦炉脱硝设备工艺流程(试验例)

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。

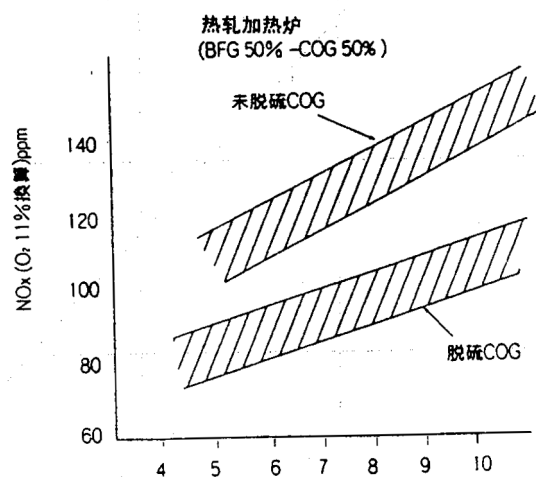


图 3.2-7 脱硫、脱硝 COG 使用的效果

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。

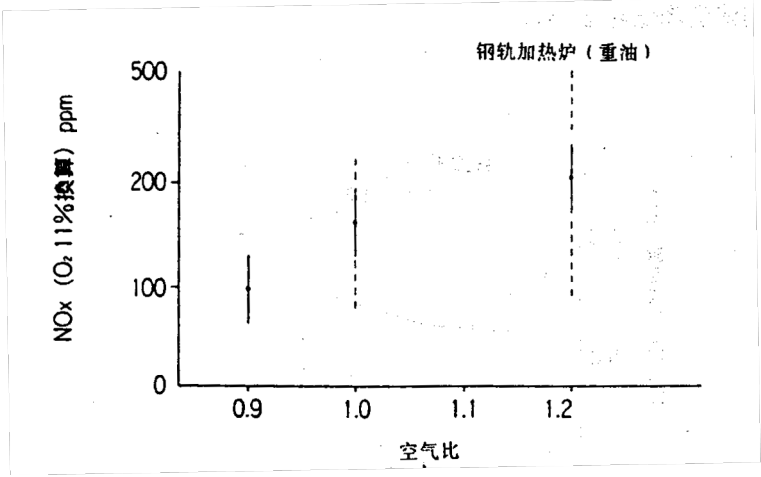


图 3.2-8 低空气比燃烧降低氮氧化物的效果例

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。

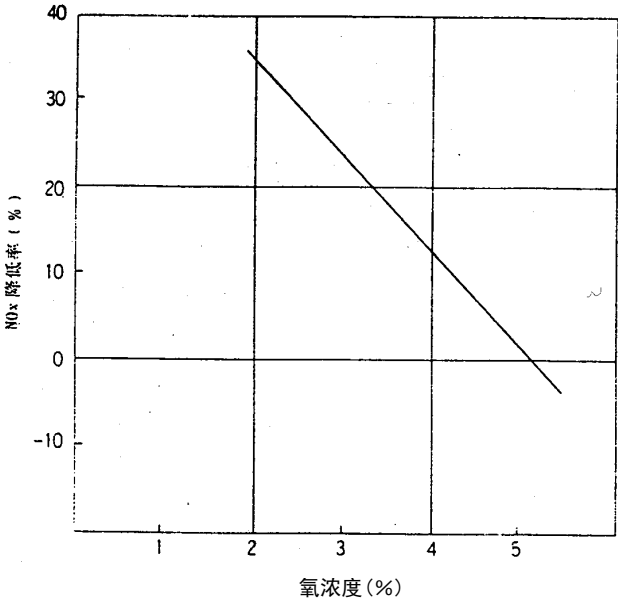


图 3.2-9 低氧自动控制操作降低氮氧化物效果例

(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%。

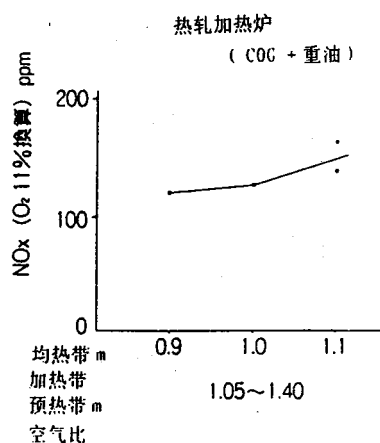


图 3.2-10 二段燃烧降低氮氧化物的效果(例)

(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。

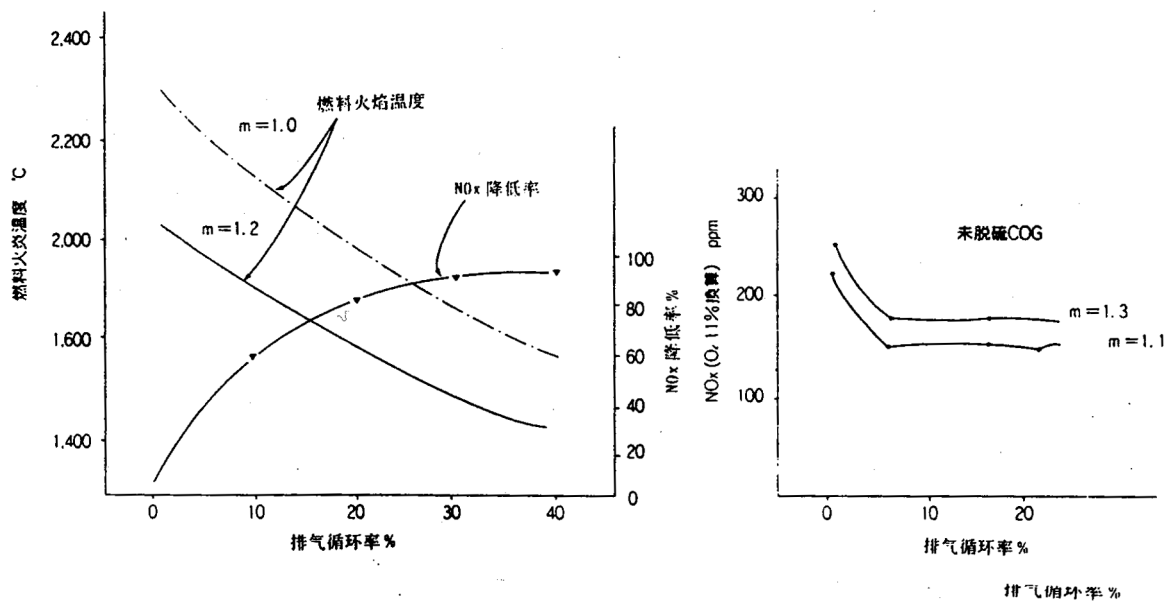


图 3.2-11 排气循环法降低氮氧化物的效果(例)

(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 $0.3 \sim 0.4 \text{ kg} / 104 \text{ kcal}$ 降低 $25\% \sim 30\%$ 。

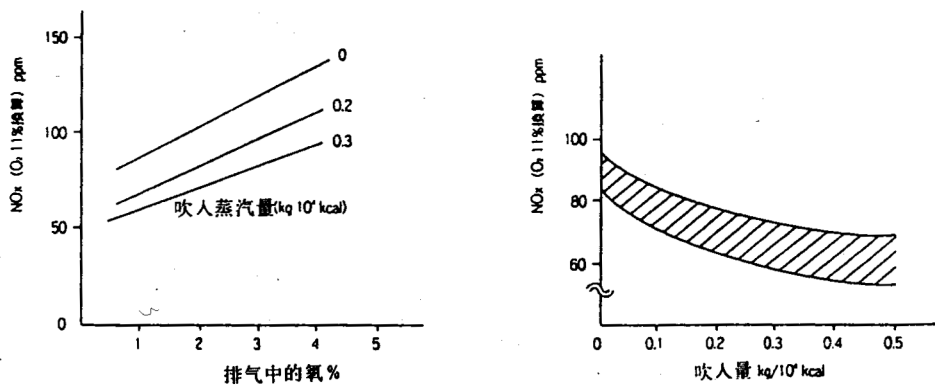


图 3.2-12 热延加热炉吹入水蒸气的效果(例)

(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。

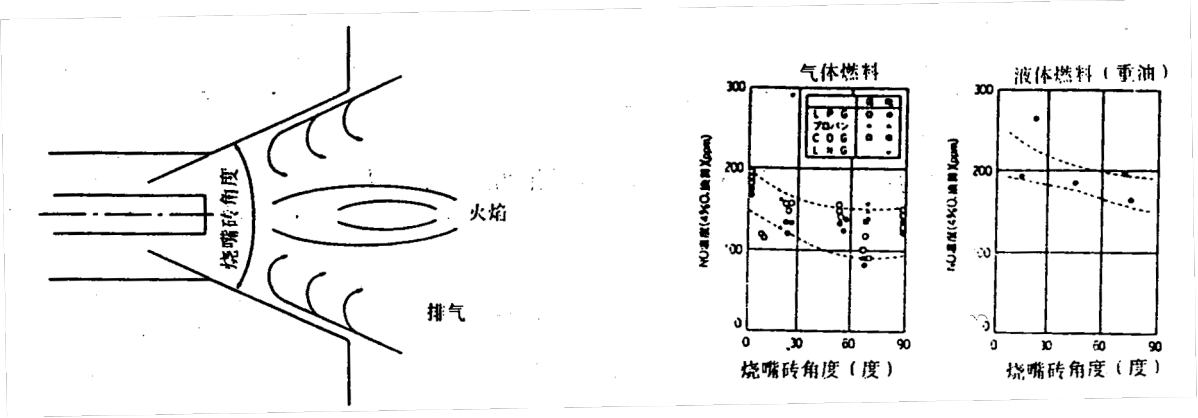


图 3.2-13 烧嘴砖广角化的原理 图 3.2-14 烧嘴砖广角化降低氮氧化物的效果(例)

• 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。

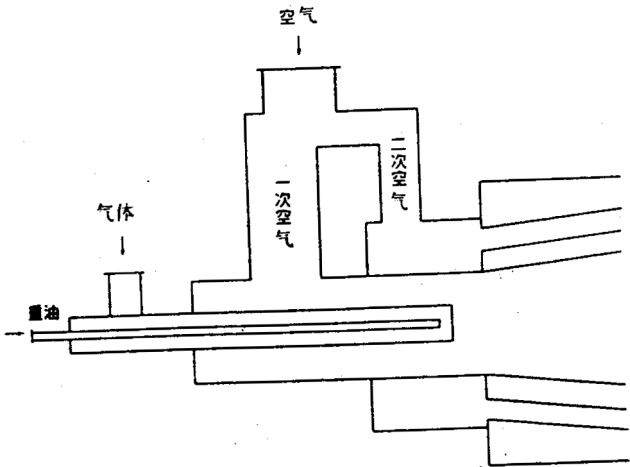


图 3.2-15 二段燃烧型加热器

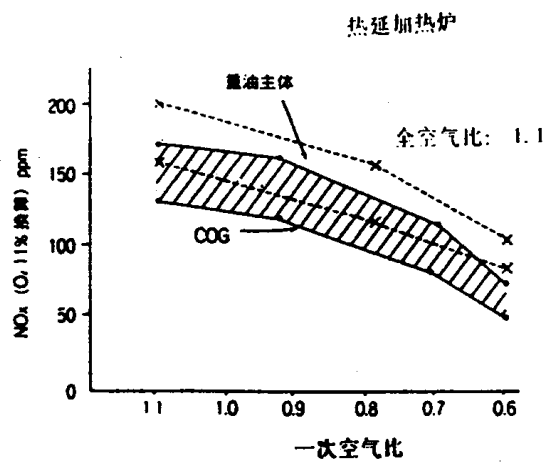


图 3.2-16 二段燃烧型加热器氮氧化物的降低效果

• 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。

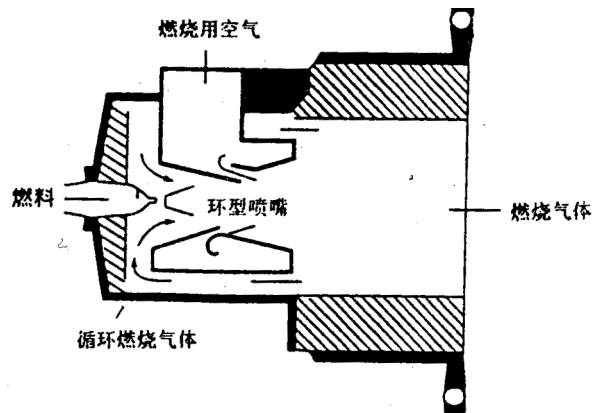


图 3.2-17 燃烧排气再循环型加热器

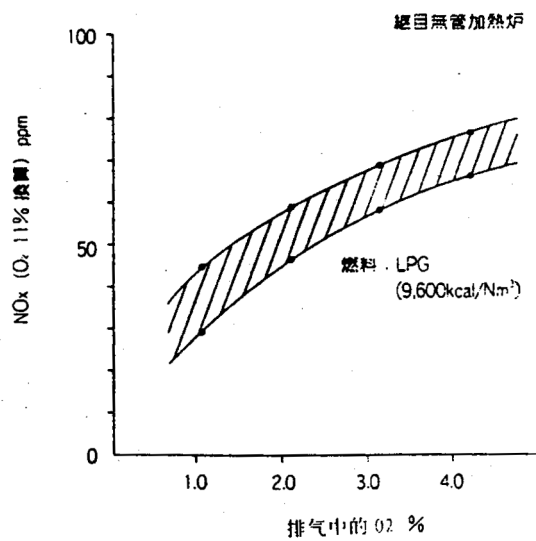


图 3.2-18 排气循环型加热器降低氮氧化物的效果

(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。

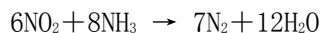
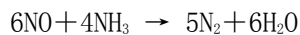


图 3.2-19为烧结排气脱硝设备设置的工艺流程的示例，表 3.2-4为设备的规格。

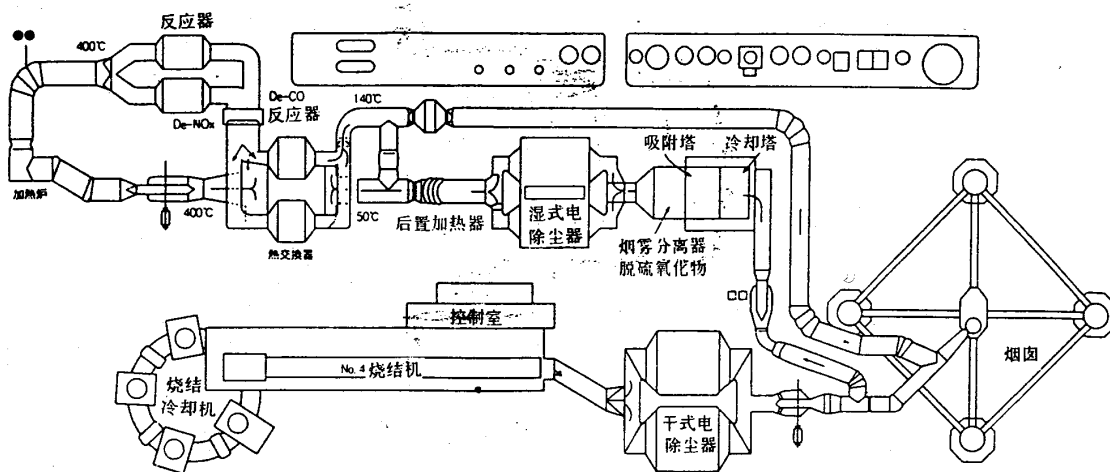


图 3.2-19 烧结工厂排气脱硫、脱硝设备流程

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 ²
	生産量	7000 t/日
脱SO _x 装置	型式	湿式 石灰石膏法
	处理量	650,000 Nm ³ /時
	脱SO _x 率	90% 以上
湿式电除尘器	处理量	750,000 Nm ³ /時
热交换器	型式	回轉式
	处理量	375,000 Nm ³ /時 × 2
反应器	型式	乾式 选择接触还原法
	处理量	375,000 Nm ³ /時 × 2
	脱NO _x 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 ³ /分
脱氮氧化物鼓风机	型式	Aerofoil, scherbius system 830mmAq. 319℃ 30,000m ³ /分
脱CO装置	型式	氧化式
	处理量	150,000 Nm ³ /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。

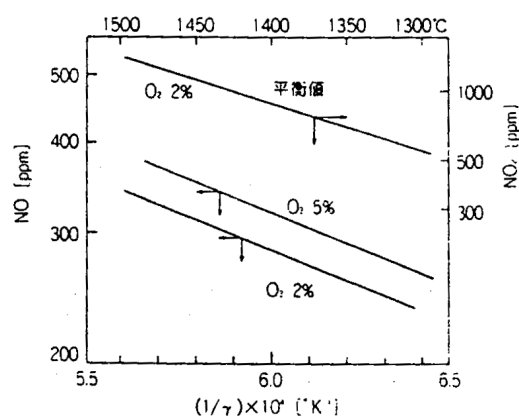


图 3.2-20 燃烧气体中氮氧化物受温度、氧浓度的影响

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 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，也必须注意周边建筑，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_x、NO_x。

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 ³ /h 以上	2 月一次以上
	废气量 40,000N m ³ /h 以上	一年 2 次以上
硫氧化物	10N m ³ /h 以上	经常
	硫氧化物量（设置于特定工厂）	
	硫氧化物量 10N m ³ /h 以上	2 月一次以上
氮氧化物	40,000N m ³ /h 以上	经常
	废气量（设置于特定工厂）	
	废气量 40,000N m ³ /h 以上	2 月一次以上
	废气量 40,000N m ³ /h 以上	一年 2 次以上
有害物质	废气量 40,000N m ³ /h 以上	2 月一次以上
	废气量 40,000N m ³ /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_x、NO_x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

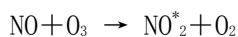
①发生源

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O₃的反应生成NO₂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NO₂,在换流器中由于热分离而还原为NO, O₃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。

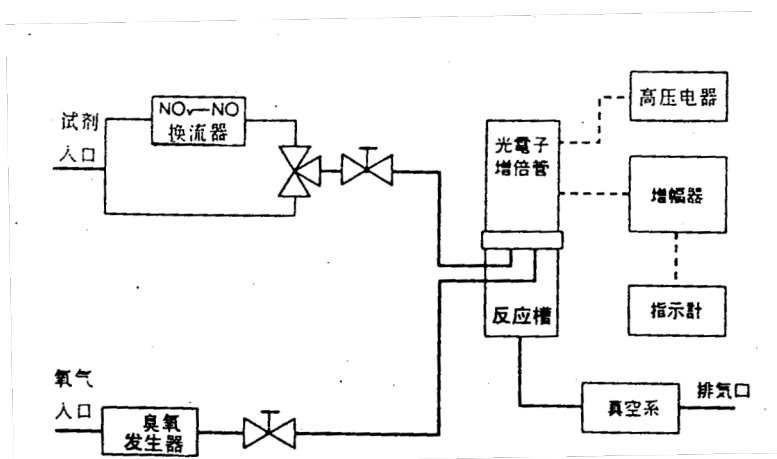


图 3.2-21 化学发光分析计结构例

iii) 测定精度

测定范围：化学发光法： 0~25...0~1000ppm，紫外线吸收法及红外线吸收法为 0~50...0~1000ppm，定电位定电解法为 0~100...0~1000ppm，指示误差在 FS±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 NO 与 O₃ 的反应而生成的化学发光强度，利用与 NO 存在比例关系的测定方法。测定 NO₂ 时，从试剂气体通过转换器测定的 NO_x (NO+NO₂) 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经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。

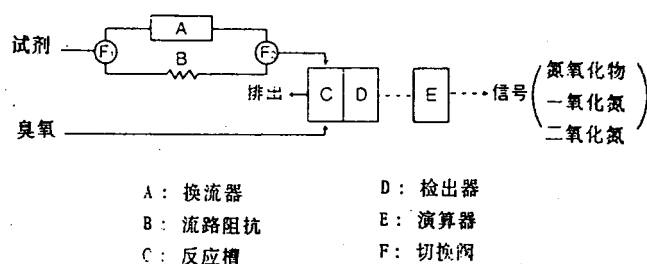


图 3.2-22 化学发光法分析计结构例(一例) 流路切换方式

• 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。

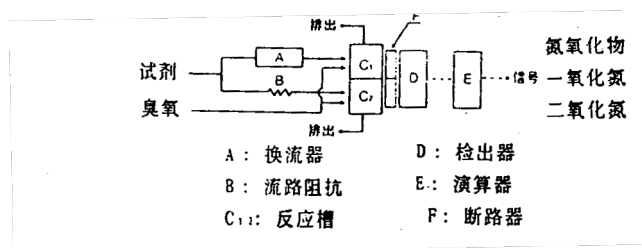


图 3.2-23 化学发光法分析计结构例(一例) 光路转换方式

• 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。

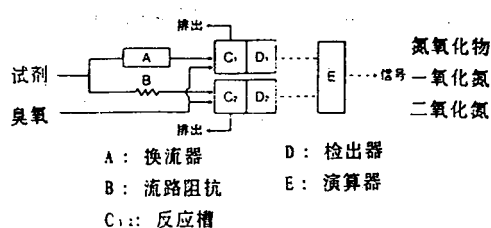


图 3.2-24 化学发光法分析计结构例(一例) 二流路二光路方式

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. $\pm 2\%$ 之间。
- 指示误差指在每个测定限度内 F.S. $\pm 4\%$ 之间。

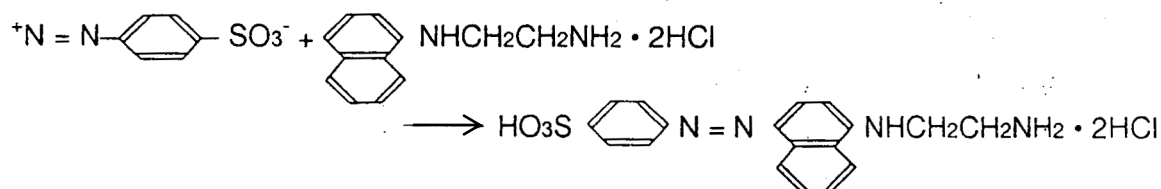
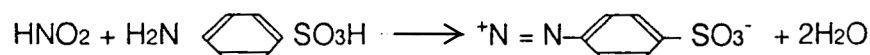
② 一般环境 JISB9953

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_2 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_2 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_2 的反应，如下所示。



α 是 HNO_2 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_2 ，来测定吸收液的吸光度。 NO 是利用硫酸酸性 KMnO_4 溶液，氧化为 NO_2 测定。

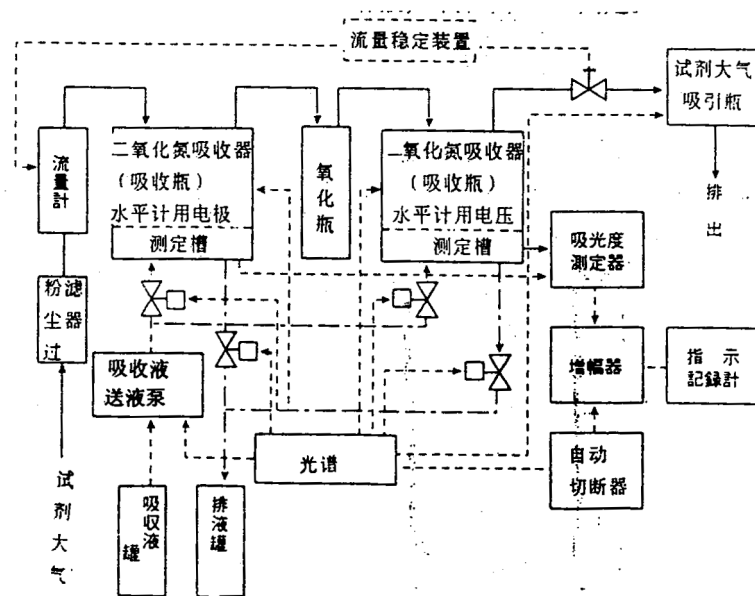


图 3.2-25 吸光光度法计测器的结构例

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 $\text{FS} \pm 4\%$ 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 SO_x 和 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

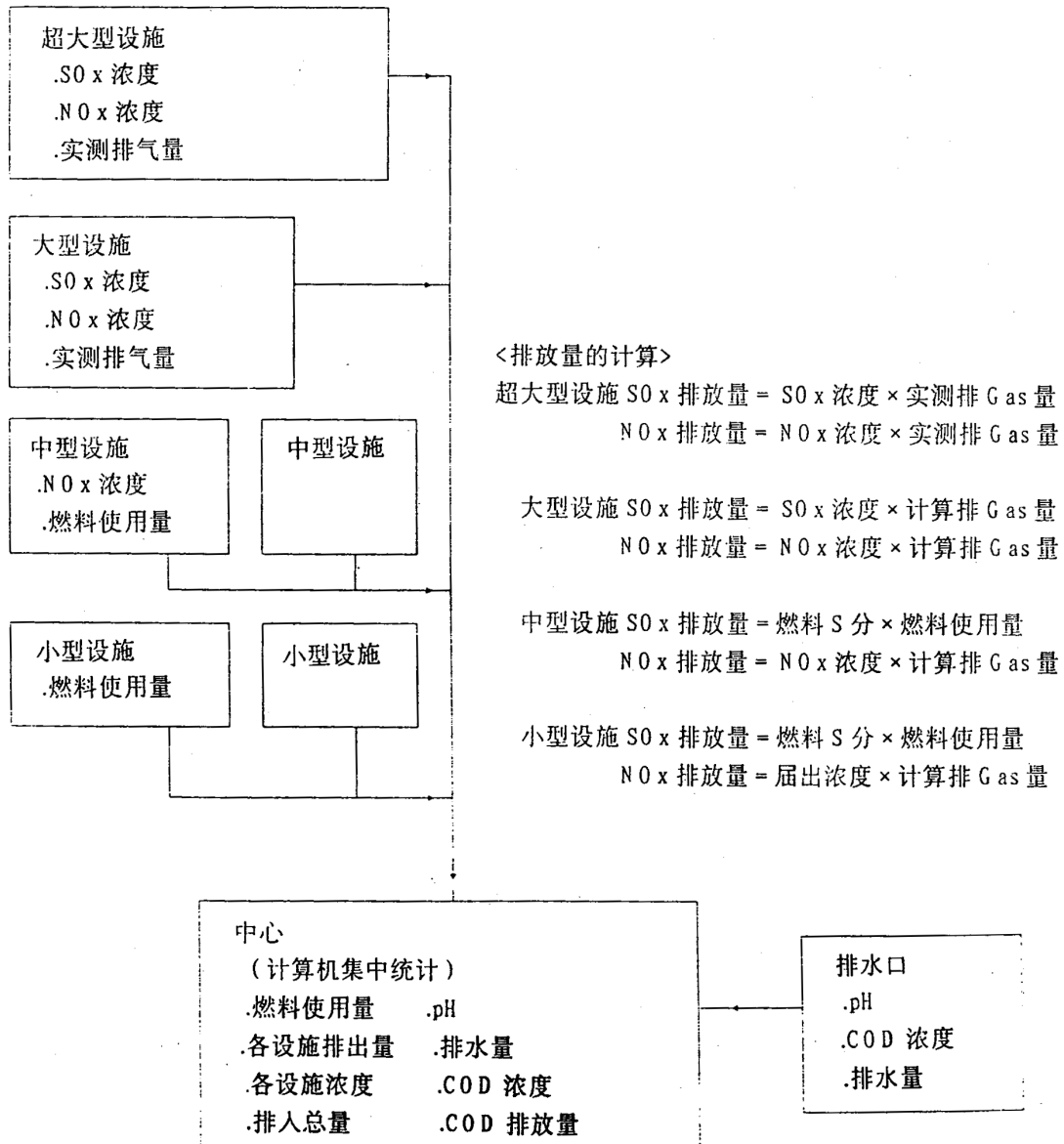


图 3.2-26 事务内的遥测系统例

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。

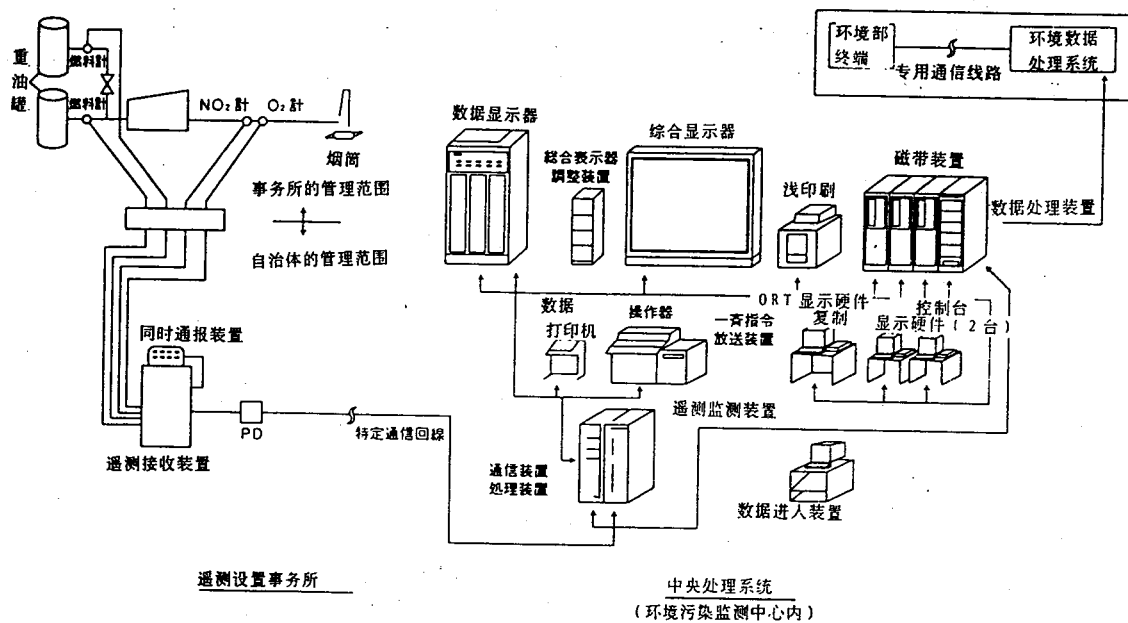


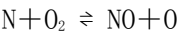
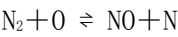
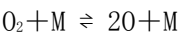
图 3.2-27 地方政府的遥测监测系统例

3.3水泥制造工厂的 NOx 减排技术• 运行管理技术

3.3.1 氮氧化物防治技术

NOx 来源有，燃烧时燃料中的氮生成的 Fuel NOx，和空气中的氮和氧在高温下反应生成 Thermal NOx 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 NOx。

Thermal NOx 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，O₂ 的比例越小火焰中 OH 的浓度越高，下式的反应十分重要：

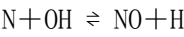
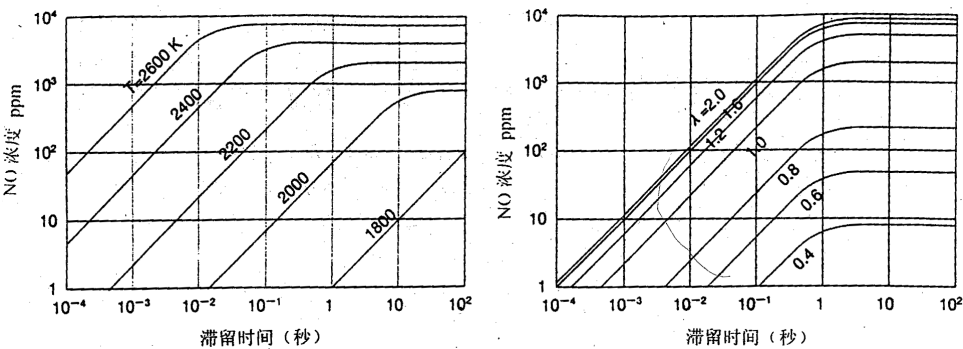


图 3.3-1、图 3.3-2 显示了燃烧温度、氧浓度、高温带滞留时间与 NOx 浓度之间的关系。

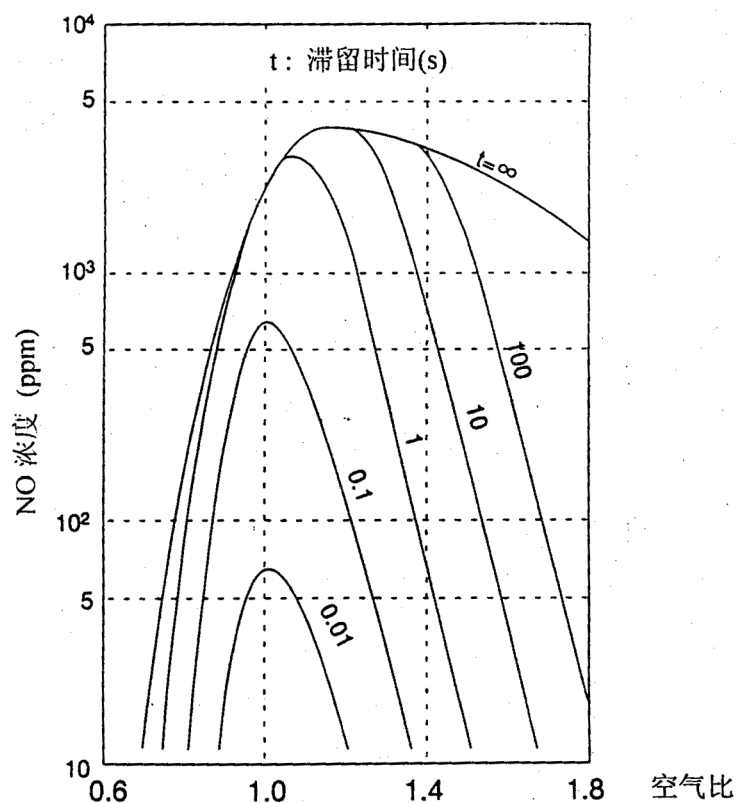


(资料来源：公害防止机械设备器材事典、公害防止机械设备器材事典编辑委员会)

(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 NOx 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 NOx 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 NOx 排放的管理，在煅烧窑运行中用紫外吸收法对 NOx 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 NOx 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_x 的排放

回转窑产生的 NO_x 大部分为 Thermal NO_x ，因此防止技术的关键是防止在高温状态下生成 NO_x ，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_x ，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。

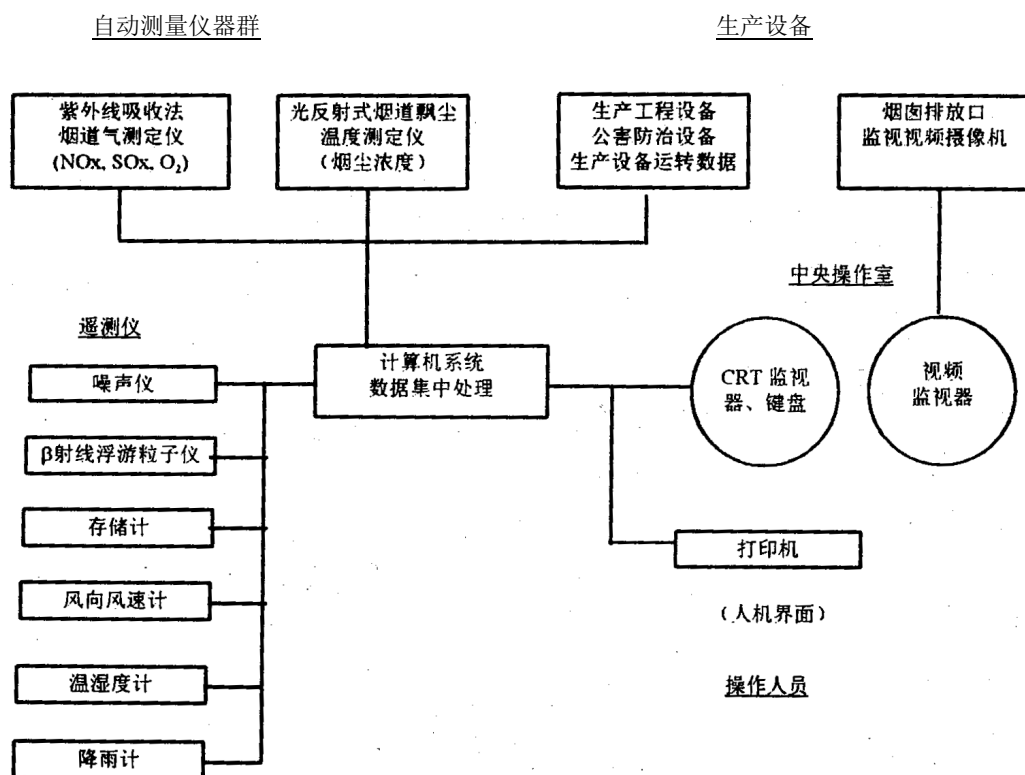
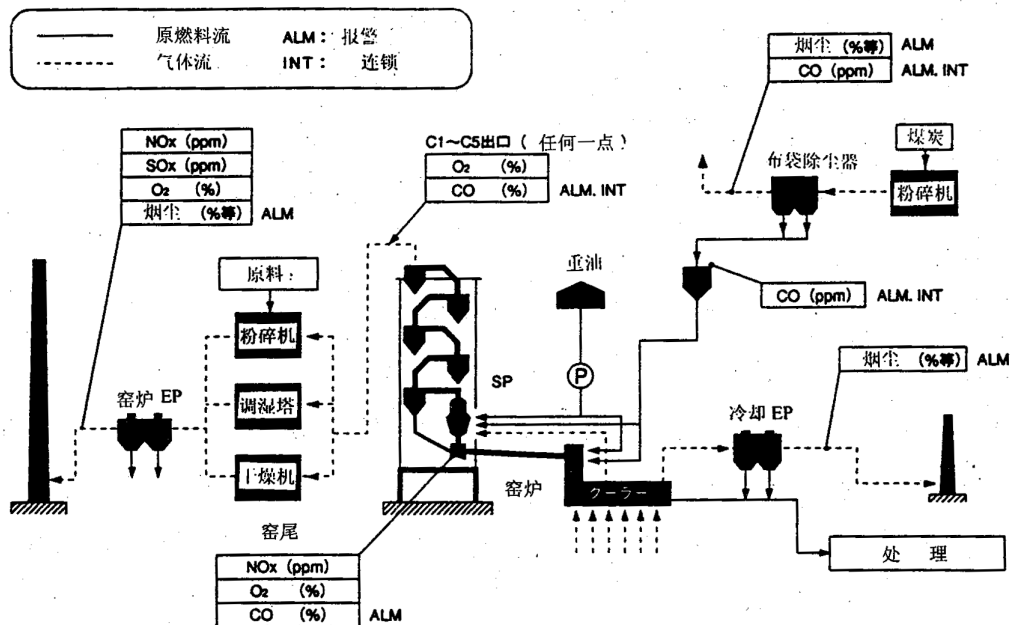


图 3.3-4 水泥工厂中综合集中监测系统一例

(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
NO _x	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 ₂ =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 NO _x 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。
SO _x	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 ₂ =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 ₂	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 ₂ =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,大多是从堆积处自燃开始的,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+NO₂)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 ~ 0~2000	NO NO _x (NO ₂ 还原成 NO)	
红外线吸收法	0~20 ~ 0~2000	NO NO _x (NO ₂ 还原成 NO)	
紫外线吸收法	0~50 ~ 0~2000	分散型	NO NO ₂ NO _x (NO+NO ₂)
		非分散型	NO ₂ NO _x (NO 氧化成 NO ₂)
定电位电解法	0~100 ~ 0~2000	NO ₂ NO _x (NO ₂ 还原成 NO)	

(资料来源防止技术与法规, 大气篇“公害”)

③ 测定仪性能

- 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。
- 换器的氮转换率：吸入氮时，指示值氮浓度的 5% 以内。
- 其他项目与硫化物共通。

④ 采样部分

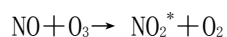
硫化物自动测定仪几乎相同，但在除湿器(C)的前部或泵的部位装置有转换器

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

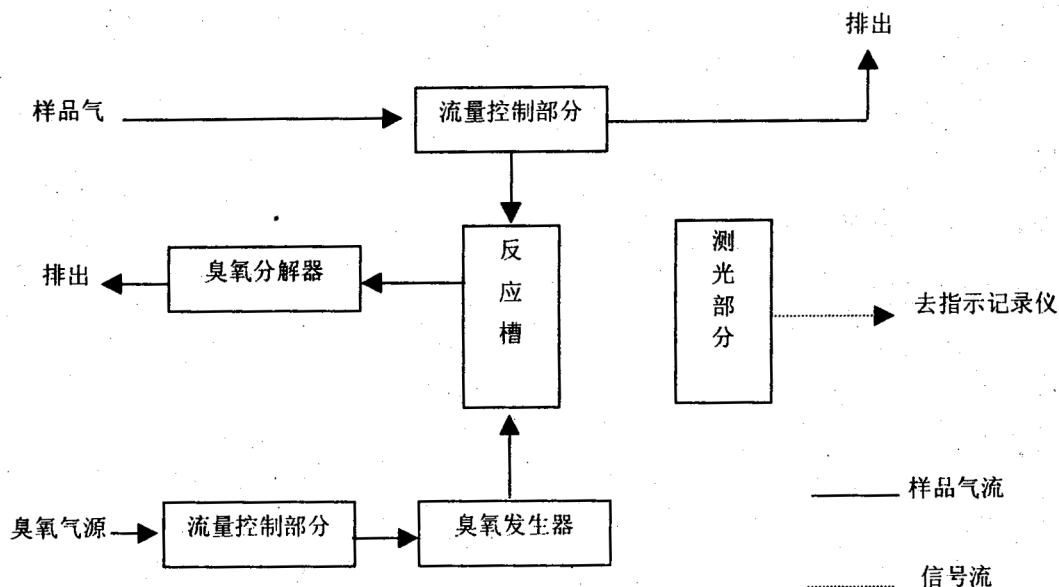


NO 反应成为 NO₂，一部分(约 10%)处于激发态, 在向基态移动时过剩的能量转换为光放出, 通过光电子倍增管转换为电流求得 NO 的浓度。

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 NO_2 , 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 NO_2 与 O_3 分子之间碰撞的概率, 或稀释样气, 降低 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 NO_2 转换为 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 NO_2 转换为 NO , 求出总量。

这种方法与 SO_2 相同受 $\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}$ 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_2 和 NO 的浓度。

ii) 共存气体的影响

与 NO_2 没有重叠的成分，但 NO 的吸收区域有 NO_2 和 SO_2 的一部分重叠，作为对策可采用与 SO_2 相同的多成分演算方法，或氧化 NO 成 NO_2 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_2 相同。

a. 分散型:

NO 吸收所利用的 195~225nm 附近与 NO_2 重叠，与 SO_2 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_2 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:

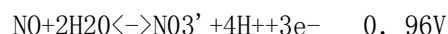
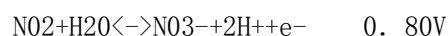
向样气中加入过剩臭氧，氧化 NO_2 及 NO 生成五氧化二氮(N_2O_5)，通过分解炉(300~400 度)还原为 NO_2 进行测定。

其他事项与 SO_2 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_2 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_2 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_2 有 2.07V 的氧化电位，比 NO_x 高，不会妨碍； N_2 、 O_2 在电化学方面不活跃，没有什么影响；而 SO_2 有 0.17V 的氧化电位，低于 NO_x ，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_2 的溶解损失，而且 NO_x 中 NO_2 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_2 还原为 NO ，作为 NO_x 进行测定。另外，已确认不存在其他的影响。

其他事项与 SO_2 相同。

⑥ 附属装置

i) 转换器

有将 NO_2 还原为 NO ，和将 NO 氧化为 NO_2 两种，任何一种的转换率都应在 90% 以上。

ii) 其他

与 SO_2 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_x 、 SO_x	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_2	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_x 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；

O₂ 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: O₂、NO_x 计)

课 长	课 代	系 长	班 长

原料 EP: O₂、NO_x 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 ₂ 仪	O ₂ %检查、气体							
	过 滤 器							
	气体流量							
	气水分离器水位							
NOx 仪	二次空气分离器							
	除湿器工作							
	气体流量							
	零 点	NO ₂						
		SO ₂						
		NO						
	量 程	NO						
		SO ₂						
	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: O₂、NO_x、CO 计)

课 长	课 代	系 长	班 长

烧制: O₂、NO_x、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 ₂ 仪	O ₂ %指示检查					
	总流量过滤器					
	气 体 流 量					
	气水分离器水位					
NO _x 仪	二次过滤器					
	除湿器工作					
	气 体 流 量					
	零 点	NO ₂				
		SO ₂				
		NO				
	量 程	NO				
		SO ₂				
	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 ₂ 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_x 排放对策和运行管理技术

3.4.1 玻璃制造业的 NO_x 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_x。因此在抑制 NO_x 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_x 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_x、SO_x、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_x 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 TiO₂-V₂O₅ 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_x、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_x，或以纯氧燃烧代替燃烧用空气，以此削减 NO_x 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。

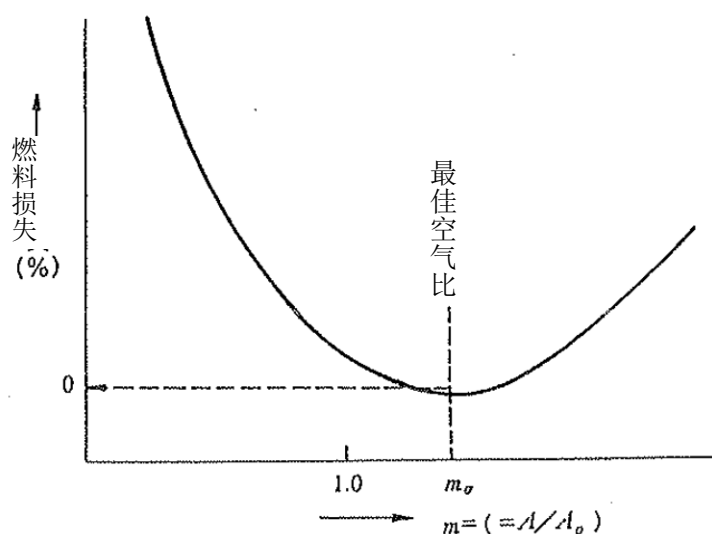
3.4.2 玻璃制造业中的燃烧管理

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_x、SO_x、CO₂，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 O₂ 来实施燃烧管理。

通过测量废气中的 O₂ 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_x，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、控制技术以及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_x 削减法

玻璃熔解炉排放的 NO_x 可分为由燃料燃烧产生的 NO_x 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_x。（也有不少熔解炉并不使用后者）。

而燃料燃烧时产生的 NO_x 又可分为因所用燃料中的 N₂ 的氧化而生成的燃料 NO_x 和燃烧空气中的 N₂ 和 O₂ 在高温下激烈反应而生成的热 NO_x。玻璃熔解炉由于多在高温环境下运作，因此排放的 NO_x 中大部分为热 NO_x。

与热 NO_x 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_x 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_x 削减法时可能面临如下问题。

- ① 玻璃溶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 NOx 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 NOx 时的锅炉操作要点。

(1) 硝酸盐的削减

要削减来源于原料的 NOx (Material NOx 或 Batch NOx)，可削减硝酸盐的使用。停止和削减硝酸盐的使用可使 NOx 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 (NaNO₃) 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 NOx 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 (NaNO₃) 为氧化剂、玻璃拉制量 (Pull) 为 100t/天的马蹄焰池窑中的 NaNO₃ 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)		
拉制量(Pull)	100t/天	
废气量	17,000Nm ³ /h (O ₂ 浓度=15%)	
(估算)	①NaNO ₃ 使用量为 0.5/砂 100 小时	10.94kg/h
	产生自 NaNO ₃ 的 NO _x 量为	2.88Nm ³ /h
	换算到废气中的 NO _x 浓度为	169ppm
	②NaNO ₃ 使用量减少到 0.3/砂 100 小时	6.56kg/h
	产生自 NaNO ₃ 的 NO _x 量为	1.73Nm ³ /h
	换算到废气中的 NO _x 浓度为	102ppm

因此，如将 NaNO₃ 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 NOx 浓度将实现 169-102=67ppm 的减少。

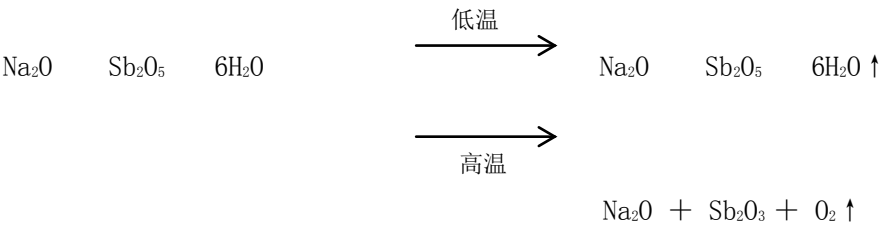
(实测值)

根据对 NOx 的连续测量，发现执行上述的将 NaNO₃ 减少 0.2/砂 100 的操作前后，NOx 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 NaNO₃ 的 NOx 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 (Sb_2O_3) 结合使用。如下所示， Sb_2O_3 一旦吸收了 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 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 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 NO_x 产生量大幅减少的事例。

(2) 燃烧方面 NO_x 的削减

产生自燃料的燃料 NO_x 会因燃料中含有的 N_2 量的增加而变多。一般，燃料中 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 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 NO_x 中，相比产生自燃料中的 N_2 的燃料 NO_x ，热 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_x 浓度增加。燃料消耗量的增加是 NO_x 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_x。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_x

1）降低玻璃熔解温度

降低玻璃熔解温度是尽可能削减 NO_x 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_x 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_x 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/cm² 降低到 3kg/cm² 可使 NO_x 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_x 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_x 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_x 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_x 的削减也具有效果。

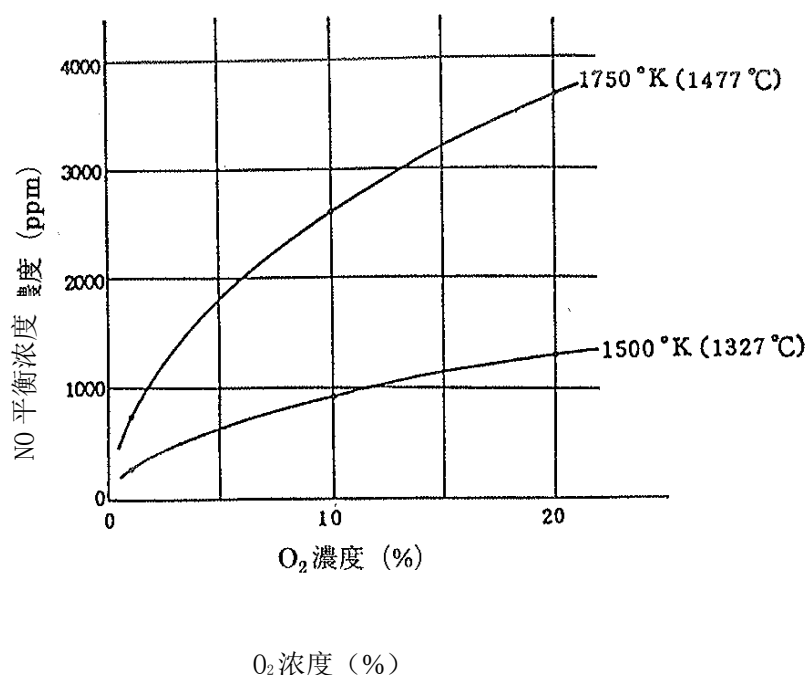
3）二次空气压、温度

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_x，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_x 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 O₂，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 O₂ 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 O₂。

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_x 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）

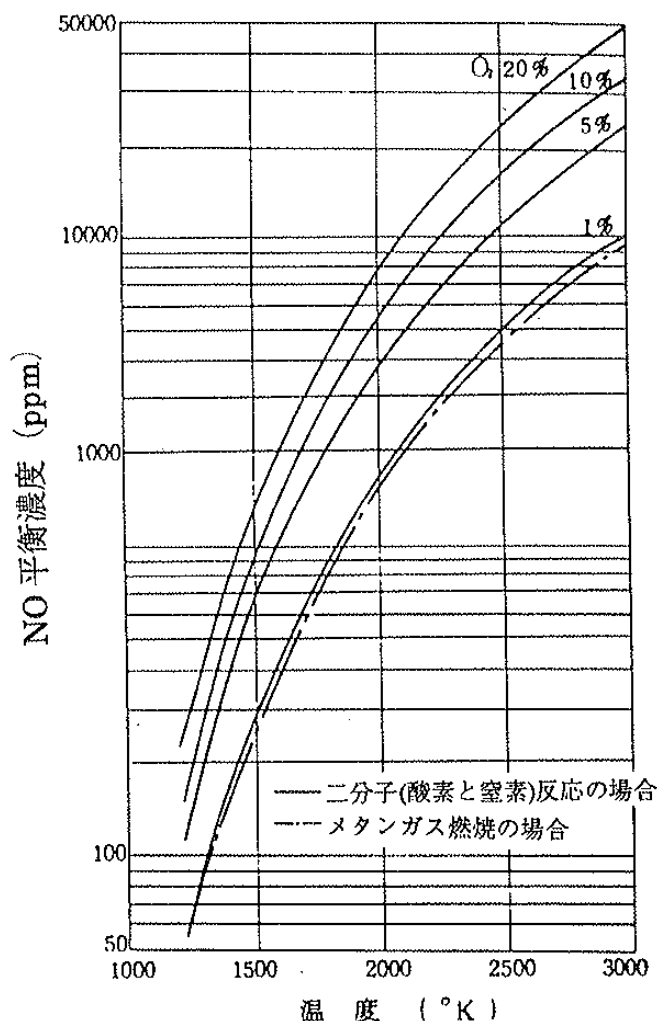
图 3.4-2 NO 平衡浓度和 O₂ 浓度

4) 降低炉内温度（最高温度）

现已明确，高温作业会增加 NO_x 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_x 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_x。



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_x 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_x 锅炉操作法存在一定矛盾。因此，为切实有效地削减 NO_x，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_x 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_x 燃烧器

1) 低 NO_x 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

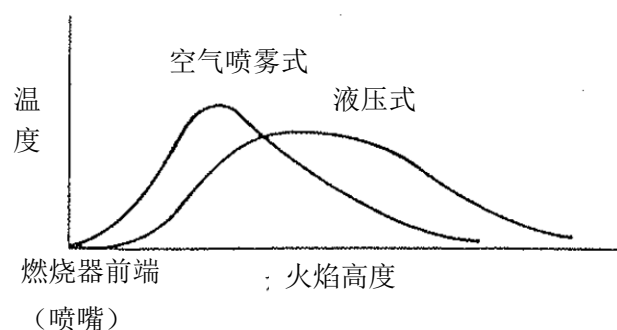
- ① 接口的形状、尺寸、数量
- ② 使用的油的性状（放热量、粘度、残留的碳含量等）和使用量
- ③ 燃烧室（炉）和蓄热室的形状、尺寸
- ④ 最高温度和氧化还原状态

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_x。

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_x 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_x 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_x 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_x 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_x 。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_x 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_x 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到这一目的。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_x 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_x 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_x 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_x 的总排放量减少了 45%。

燃烧器的种类	重油使用比率	NO _x 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_x 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/cm² 的压力配管，因此设备费用相对较高。

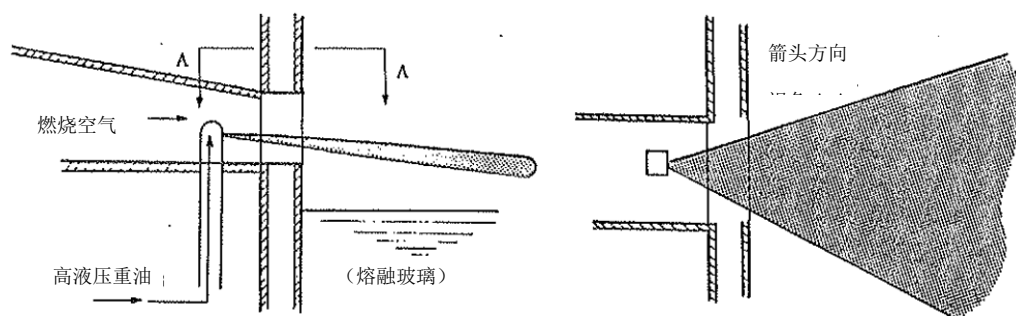
由于液压式燃烧器的火焰是以扁平扇形延展的，因此必须注意确保燃烧用二次空气的流动状态与此匹配。所以，应对接口的设计（开口部的大小、形状等）加以考虑，以确保获得合理的二次空气流。

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_x、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 170m³/h 的内部混气式燃烧器更换为喷雾空气使用量为 120m³/h 的超声波燃烧器后，NO_x 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

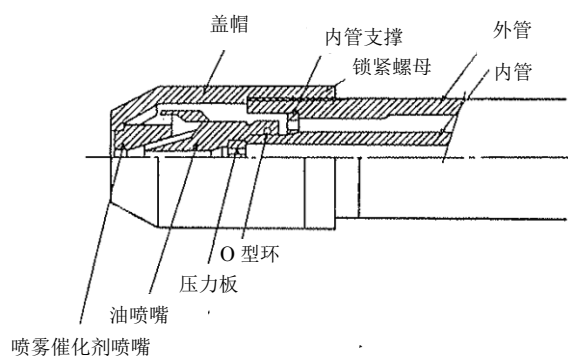
这是由英国的 Drew 公司开发的燃烧器，作为节能型燃烧器被广泛用于瓶玻璃熔解炉中。据悉，在使用这种燃烧器时，若不同时将炉变更为以接口结构为主的设计，则收效甚微。

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_x 都将得到削减。但在设计变更的当时（1970 年代初），NO_x 几乎还未得到重视，因此，未能正确把握变更后 NO_x 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_x 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_x 浓度。根据实验，可发现无论氧气浓度是多少，NO_x 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）。

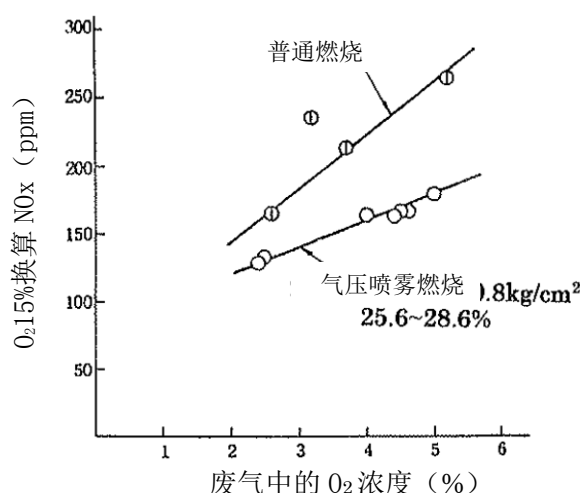


出处：通商产业省立地公害局（1981）

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_x 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_x 削减效果

(5) NO_x 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 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 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 $75,000\text{Nm}^3/\text{h}$

设备运行后，以 $\text{NH}_3/\text{NO}_x = 1.3$ 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_3 。而残存在反应装置出口处的约 100ppm 剩余 NH_3 会与废气中的 SO_x 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 $75,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 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°C 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_x 削减对策，还应实施通过改善燃烧设备和操作抑制 NO_x 产生的对策和节能对策。

4. 废气中的 NO_x 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_x (NO+NO₂) 为分析对象，Salzmann 吸光光度法以 NO₂ 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

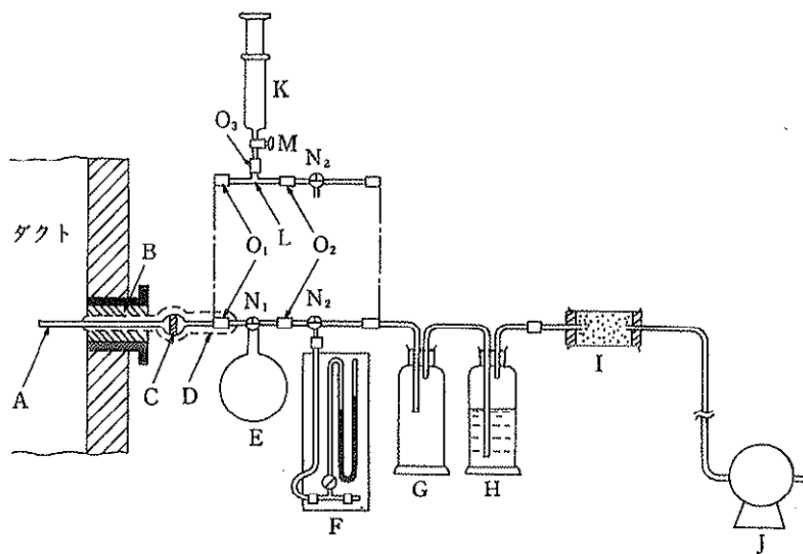
在臭氧环境下使样品气体中的 NO_x 被吸收液吸收，生成硝酸离子。然后使用锌粉末将其还原为亚硝酸离子，加入磺胺和萘基乙二胺，通过重氮偶联反应得到显色液 (偶氮染料、红紫色系)，再测量其吸光度后，计算出 NO₂ 的定量值。利用该方法得到的定量范围如表 3.4-2 中所示。

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 ₁ 、N ₂ : T 型旋塞 |
| G: 空瓶 (防逆流用) | O ₁ 、O ₂ 、O ₃ : 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 NO₂ 量和吸光度的关系线（检量线），计算出样品气体中的 NO_x 浓度作为 NO₂ 的量。

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

- C : NO_x 浓度 (vol ppm)
- v : 根据检量线计算得到的 NO₂ 的体积 (μ 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_x 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 NO₂ 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_x 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_x 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 NO₂，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 NO₂ 的定量。定量范围为当样品气体的采集量为 100ml 时，NO₂ 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发光液（磺胺酸和冰醋酸的混合液+萘基乙二胺溶液），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 N₂ 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 NO₂ 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_x 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 ^{*1}	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 _x ^{*2}	适用于可忽略共存的 CO ₂ 的影响或可消除其影响时。
红外线吸收方式	0 - 10 ~ 0 - 2000	NO NO _x ^{*2}	适用于可忽略共存的 CO ₂ 、SO ₂ 、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 ₂ NO _x ^{*3}	适用于可忽略共存的 SO ₂ 、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)

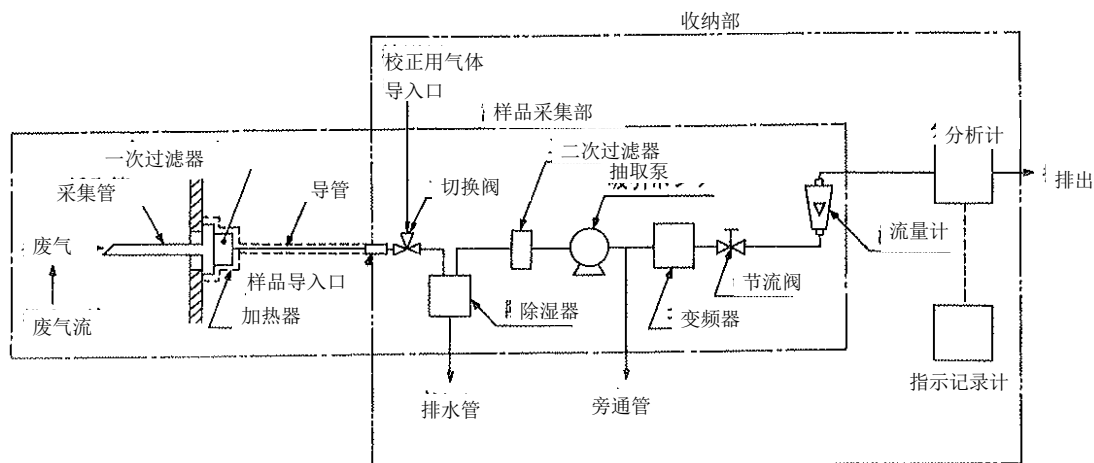
¹ 在该范围内，根据测量目的，可适当对范围进行分割。

² 关于 NO_x，应事先将 NO₂ 转换为 NO 后进行测量。

³ 分别为 NO 与 NO₂ 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_x 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 NO₂，其一部分处于激发态 (NO₂^{*})，这部分 NO₂ 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_x 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、NO₂ 吸收量的变化，连续计算出浓度的方式。