

4. 中国引进 NO_x 排放对策技术的事例

4.1 电力行业 NO_x 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_x 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_x 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_x 本身尚不太了解。在 NO_x 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_x 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_x 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
NO _x 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 ₂ /SO ₃ 氧化率	1%以下	1%以下
保证 Leak NH ₃	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
NO _x 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 ₂ /SO ₃ 氧化率	1%以下	1%以下
保证 Leak NH ₃	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 _x 对策	SCR
设施容量	300MW~600MW
保证脱硝率	80%以上
保证 SO ₂ /SO ₃ 氧化率	1%以下
保证 Leak NH ₃	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电为主，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电情况（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电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。

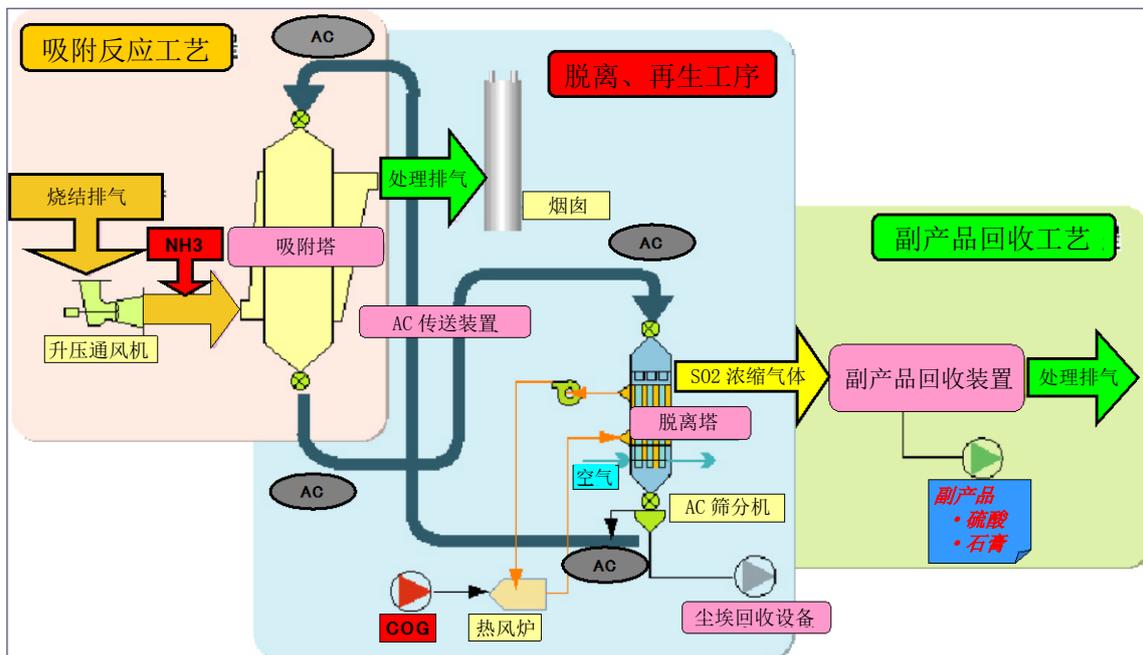


图 1 活性炭干式脱硫脱硝工艺示意图

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 SO₂ 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容量，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，才能确定吸附塔容量及活性炭循环量。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 ³ 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	℃	138	135	138	BUF Inlet
煤尘	mg/m ³ N-dry	100	90	100	
O ₂	%-dry	14.4	14.3	14.4	
CO ₂	%-dry	6*		6*	
CO	%-dry		0.6	0.6	
N ₂	%-dry		Balance	Balance	
H ₂ O	%	13	12	12	
SO ₂	mg/m ³ N-dry	815	639	815	
SO ₃	mg/m ³ N-dry		微量	微量	
NO _x	mg/m ³ N-dry	317	260	317	
HCl	mg/m ³ N-dry		40*	40*	
HF	mg/m ³ N-dry		2.5*	2.5*	
PCDD/F	ng-TEQ/m ³ N-dry		1.5*	1.5*	
Hg	μg/m ³ 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 NH₃ 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，NH₃ 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。

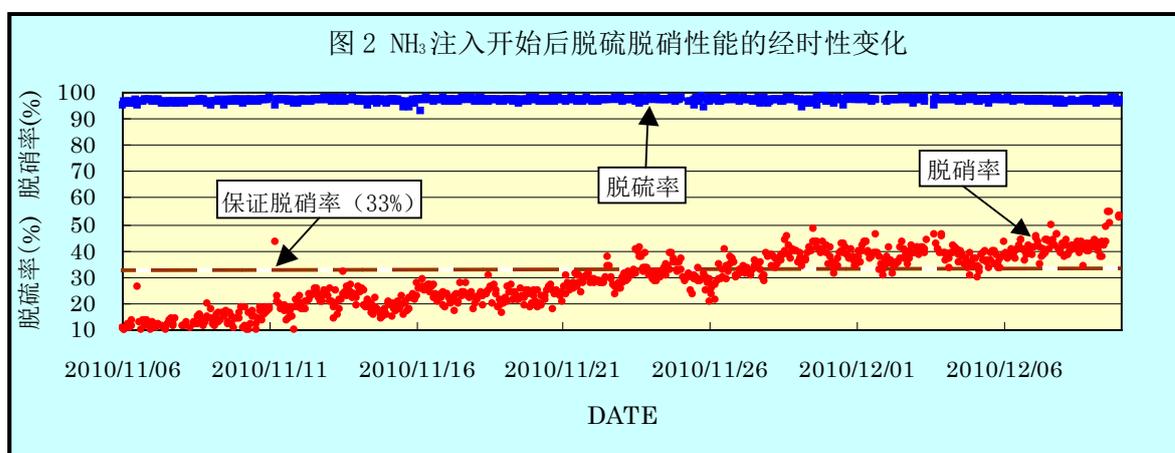


表 2 保证性能与性能实测结果

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

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 ³ N/h	5,280 m ³ N/d	0.0422	14.8
6	氮	1,100 m ³ N/h	26,400 m ³ 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 ₃	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_x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。

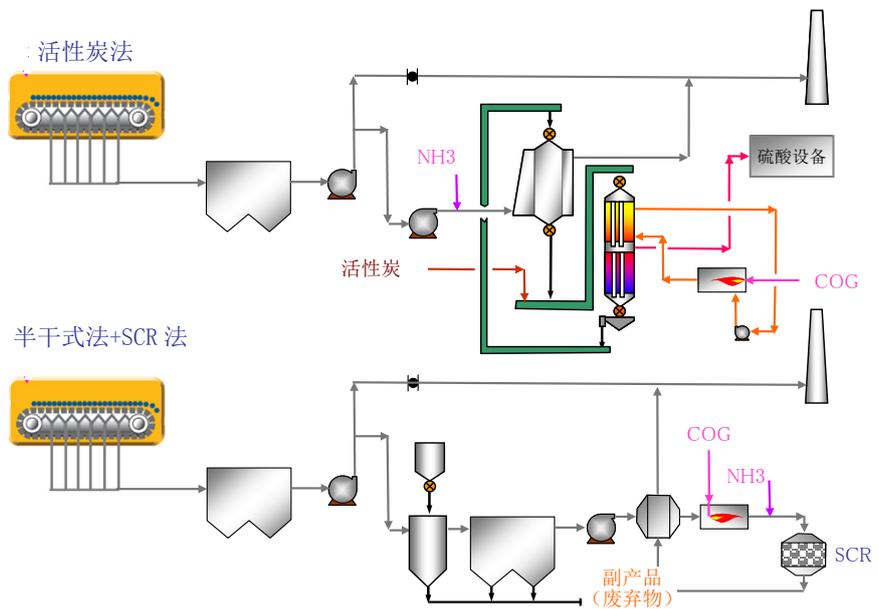


图3 活性炭法与半干式法的脱硝工艺比较

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 600m² 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。

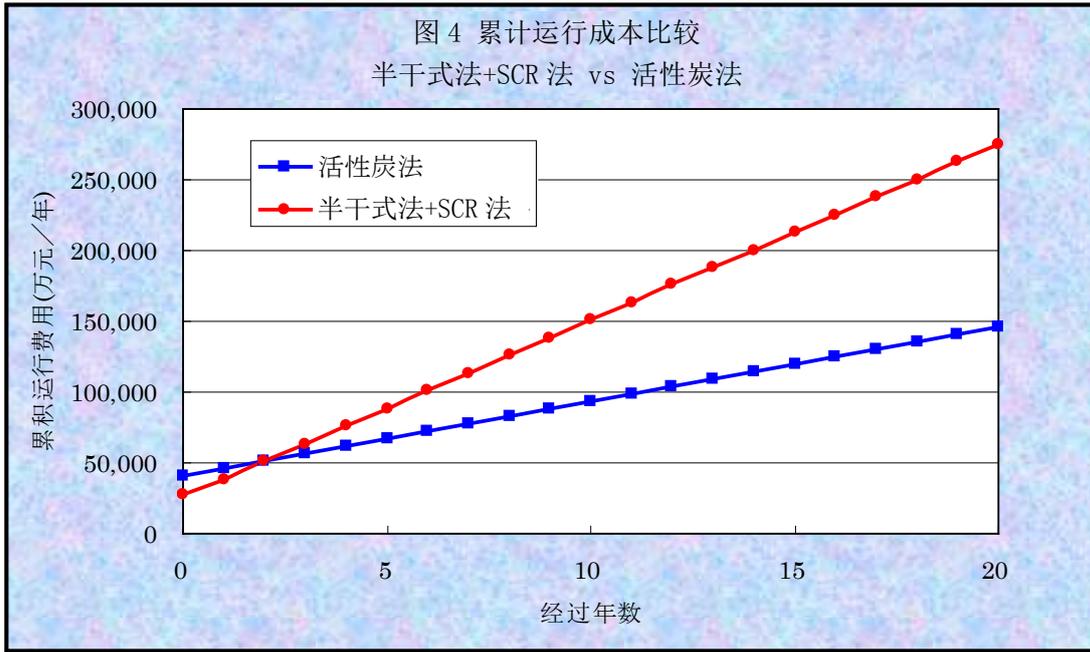
表 4 维护管理费用比较

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 ₃		676		700
COG		5,640		659
N ₂		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 CO₂ 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。

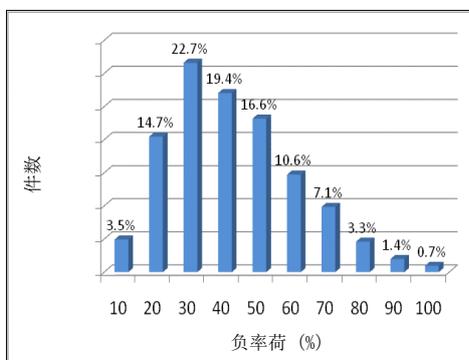


图 1 锅炉的运转状况

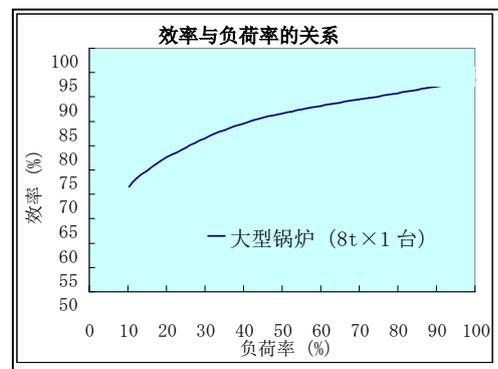


图 2 锅炉的负荷率与效率的关系

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

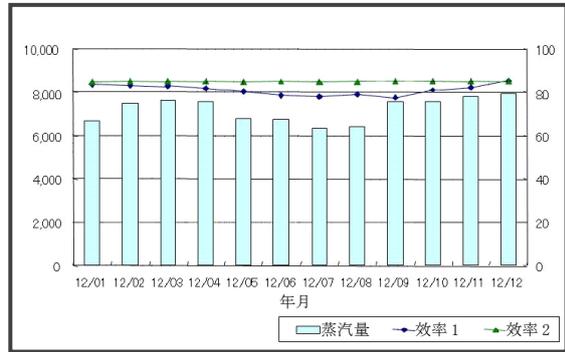


图 4 将数据制成图表（可视化）

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。

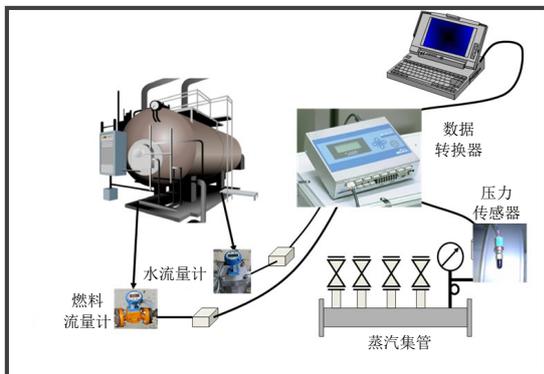


图 5 负荷分析的机制

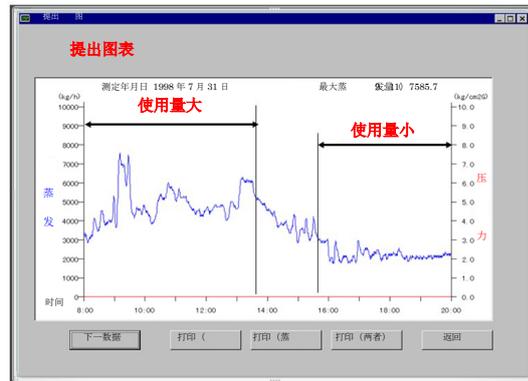


图 6 数据分析例

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

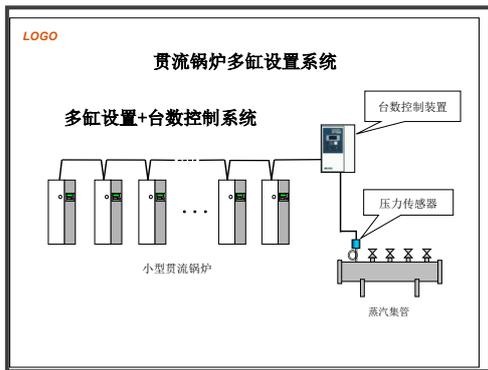


图 7 多缸设置系统例

小型贯流锅炉 例

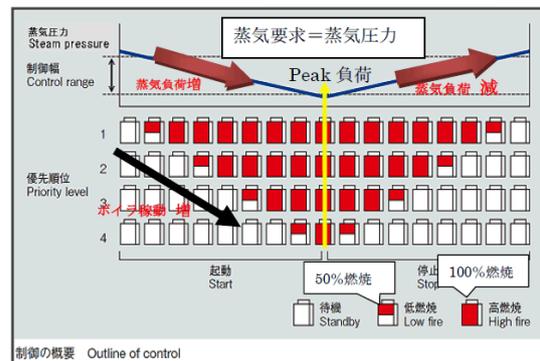


图 8 燃烧控制示意图

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)	11.8	18.6	18.5	19	19.3	11.33	7.5
	蒸汽量 (吨/日)	11.8	18.6	18.5	19	19.3	11.33	7.5
	煤使用量 (吨/时)	1.8	2.86	2.85	2.9	2.96	1.75	1.2
日志的数据 (每天的数据)	蒸汽压力 (MPa)	1.3	1.29	1.27	1.31	1.28	1.25	1.2
	给水温度 (°C)	105	105	105	105	105	105	105
	排气温度 (°C)	140	146	147	149	152	148	140
	排气量 (m ³ /日)	637086.2	633902.7	665314.1	661555.3	630417.7	571722.7	
其他数据 (废气自动监控数据, 日均值)	排气 NOx 浓度 (mg/m ³)	120	112	168	154	153	96	51
	排气 SOx 浓度 (mg/m ³)	337	552	442	447	462	278	137

项目	时 间 (2013年)							
	7.15	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)	63.8	72.8	76.2	59.8	66.2	30.2	65.0
	蒸汽量 (吨/日)	63.8	72.8	76.2	59.8	66.2	30.2	65.0
	煤使用量 (吨/日)	12.4	14.4	15.1	11.7	13.2	8.0	15.0
日志的数据 (每天的数据)	蒸汽压力 (MPa)	0.91	0.97	0.95	0.96	0.95	0.95	0.96
	给水温度 (°C)	20	20	20	20	20	20	20
	排气温度 (°C)	151	155	153	154	155	156	155
	排气量	6.38m ³ /s						
其他数据 (无在线监控数据)	排气 NOx 浓度	2013年1月18日监测报告: 122.7mg/m ³						
	排气 SOx 浓度	2013年1月18日监测报告: 245.4mg/m ³						

	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	9,294	14,594	15,982	14,623	14,093	11,700	10,194	13,398	12,539	12,116	12,810	12,185	152,538
煤炭单价	777.6	770.4	760.7	748.4	777.2	755.6	663.9	586.6	549.2	603.5	616.6	620.0	777.6
煤炭总用量	5,425	5,387	5,521	5,419	5,329	5,520	5,387	5,286	5,439	5,300	5,286	5,395	
煤炭总用量	1,640	2,496	2,563	2,479	2,264	1,885	1,698	2,172	1,980	2,012	2,102	2,041	25,437
水单价	2.87	4.00	2.45	2.10	2.45	2.60	2.28	2.35	2.70	2.49	2.87		
水总用量	10,083	14,439	14,618	14,640	16,666	12,850	12,194	16,573	14,896	15,559	14,517	14,605	171,750
电单价	0.63	0.60	0.62	0.66	0.66	0.67	0.67	0.64	0.65	0.65	0.63	0.54	
电总用量	53,451	67,534	77,450	76,295	70,739	57,595	53,650	59,890	60,797	65,785	61,521	51,234	756,298

	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	3344.234	3475.020	2707.212	1910.84	1958.716	2196.339	2117.609	1988.411	2411.609	1983.207	1777.77	2011.619	26842.437
煤炭单价	348	348	348	348	348	348	348	348	348	348	348	348	348
煤炭总用量	8000.0	8000.0	8000.0	8000.0	8000.0	8000.0	8000.0	8000.0	8000.0	8000.0	8000.0	8000.0	
煤炭总用量	657.3	569.24	450.01	380.3	448.45	548.8	458.06	421.4	518.4	435	382.66	427.5	5775.12
煤炭总用量	62.31204	53.96395	45.46294	36.05244	42.51306	51.03664	47.21608	39.94872	49.14432	41.25071	35.27616	40.52771	547.481376
水单价	1.65	1.58	1.65	1.57	1.63	1.65	1.65	1.63	1.65	1.64	1.63	1.63	1.65
水总用量	48,344	37,821	38,165	27,480	38,165	42,800	42,467	38,467	44,074	39,471	38,733	38,388	473,548
电单价	69.7	78.38	72.72	71.77	77.82	91.2	110.32	97.4	87.96	81.45	72.18	71.21	81.88
电总用量	0.7887	0.8733	0.8203	0.8541	0.8441	0.798	0.7906	0.7432	0.7925	0.7632	0.8283	0.864	0.809775
电总用量				12.843				12.843					
煤炭总用量	28,008	28,105	28,350	28,480	28,568	28,678	28,689	28,760	28,760	28,900	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 ³ 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 ³ N
废气 NOx 浓度	173 mg/m ³	112 mg/m ³

废气 SO _x 浓度	369 mg/m ³	7 mg/m ³
-----------------------	-----------------------	---------------------

(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 _x 排放量	62,137 kg/year	16,256 kg/year
SO _x 排放量	132,535 kg/h	1,016 kg/h
CO ₂ 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_x 和 SO_x 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 [*]
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 ³ 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 ³ N
废气 NO _x 浓度	123 mg/m ³	68 mg/m ³
废气 SO _x 浓度	245 mg/m ³	9 mg/m ³

(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 ₂ 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 ₂ 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 ₂	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 ₂	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 ₂	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_x 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_x 燃烧技术

以下介绍工业用燃气锅炉的低 NO_x 燃烧技术中采用优化锅炉结构和燃烧方法的低 NO_x 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_x 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_x 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_x 值。

通过以上技术，在日本已经开始实际使用实现低 NO_x 燃烧的锅炉，该锅炉通过燃烧天然气可使 NO_x 值降至 25ppm 以下（O₂=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 GB13271-2001”的 NO_x 排放限值 400mg/m³（195ppm）以下（O₂=3.5%换算值），也远远低于最为严格的北京市标准值 150mg/m³（73ppm）以下（O₂=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。

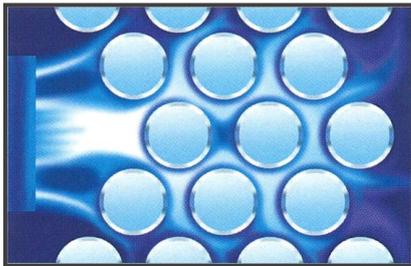


图 9 无炉锅炉的燃烧示意图

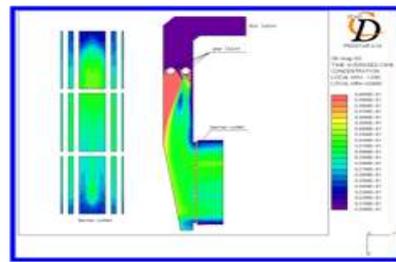


图 10 混合分析例

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_x Device）、静电除尘器（Electric Precipitator, EP）、脱硫装置（De-SO_x 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。

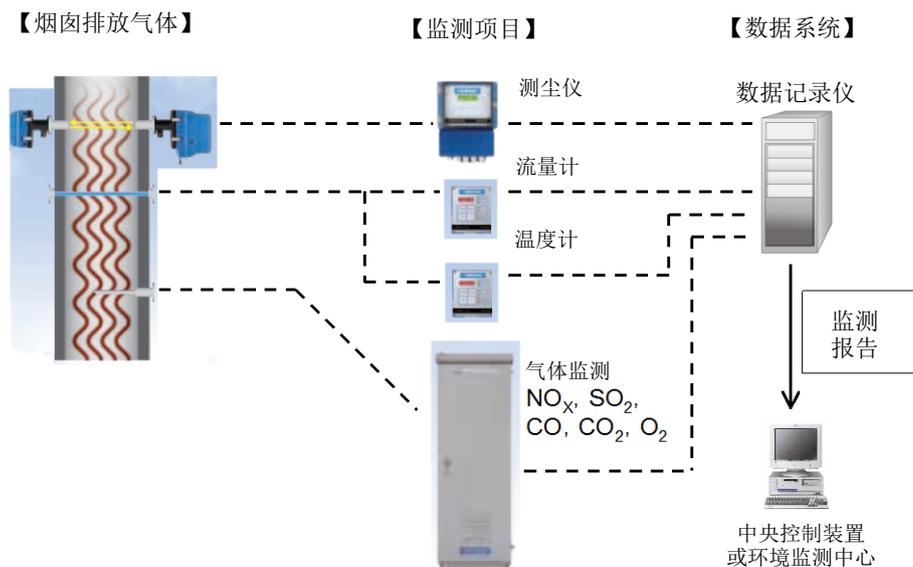


图 1 烟气连续监测系统（CEMS）一例

在采用非发散型红外线吸收法及化学发光法原理测定 NO_x 时，烟气中的 NO₂ 会通过转换器还原成 NO 后进行测定。为了对应高浓度的 NO₂，需要设置大型的 NO_x 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 SO₃ 除酸雾器，可以防止管道堵塞。为了降低 SO₂ 测定仪中氨气的干扰，需要设置 NH₃ 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。

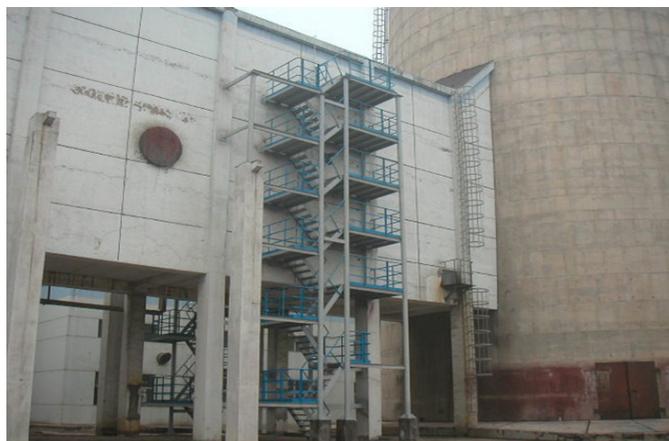


图 2 中国某火力发电厂水平烟道上 CEMS 采样点

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（ SO_2 、 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 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 NH_3 逃逸率监测装置的使用进行介绍。

本装置用于 NH_3 注入脱硝装置（SCR）出口处的 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 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 NH_3 转变成其他物质时的 NO_x 浓度，从而计算出 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 NH_3 容易与 SO_3 、 SO_2 及 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 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 NH_3 转换器设置在探头的内部，使 NH_3 通过催化剂转变成其他物质的过程中，与 NH_3 进行等摩尔反应，从这一过程中 NO_x 的浓度变化来计算出 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 NO_x 量通过差量法进行测定，从而计算出 NH_3 浓度。

由于 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 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 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 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 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 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 NO_x 浓度差即为 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 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。 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 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 NH_3 和 NO_x 。

图 3 为同时测定 NH_3 和 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。

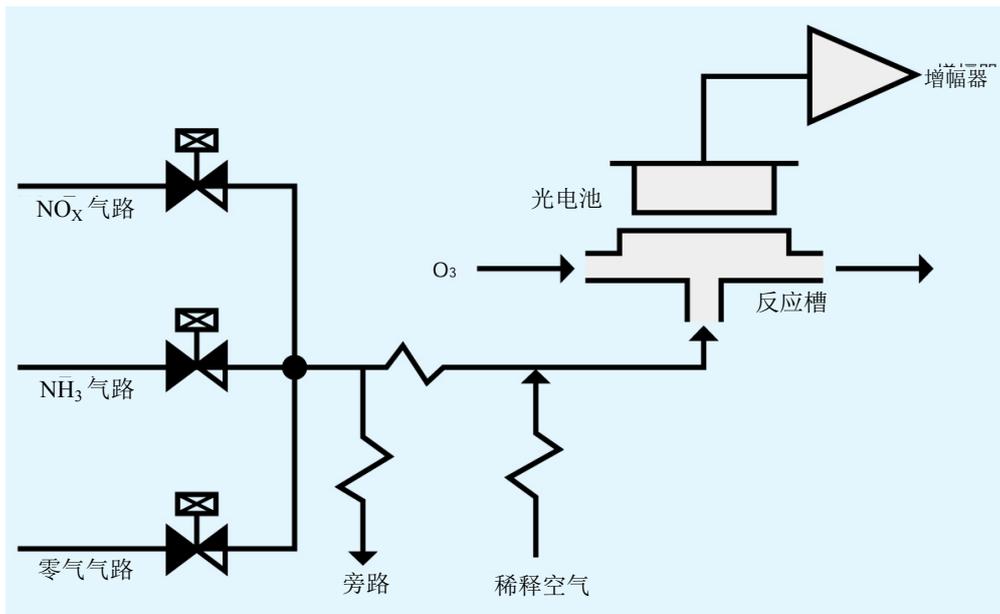


图3 同时监测 NH₃ 及 NO_x 的系统



图4 中国某火力发电厂脱硝设备出口处的 NH₃ 逃逸率监测装置

作为高灵敏度的 NH₃ 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 NH₃ 导入，从而节省成本，并可防止高浓度 NH₃ 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 NO_x 、 SO_2 、 CO 、 CO_2 及 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。 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 SO_2 、 CO 、 CO_2 的监测也使用非分散红外线吸收法。 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。定位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 SO_2 及 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。

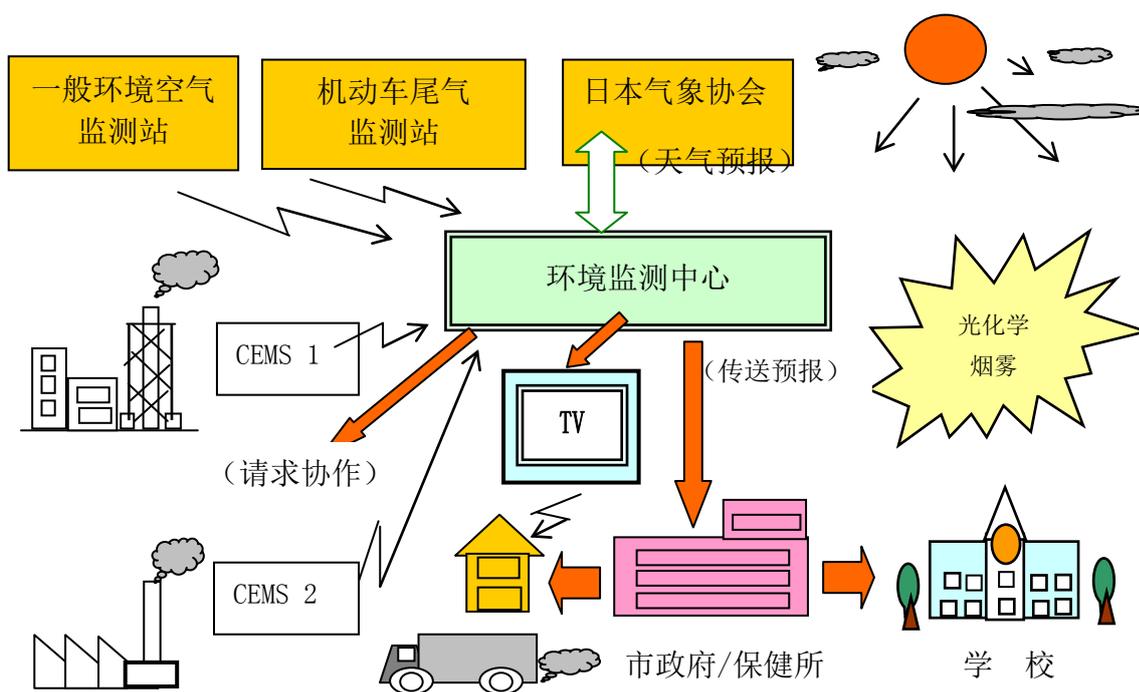


图6 烟气监测数据的流程及应用

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_x 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_x 的事例

光触媒技术虽然无法像固定发生源氮氧化物 (NO_x) 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_x, 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_x)。

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 SO₂ 进行评价时, 其结果为, SO_x 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 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 等 SO_x 和 NO_x 的氧化物⁽¹⁾⁽²⁾。

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_x 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_x（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_x 净化效果。并且回收墙面的硝酸离子，确认 NO_x 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_x 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/cm²

测定方法：直接测定 NO_x 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）

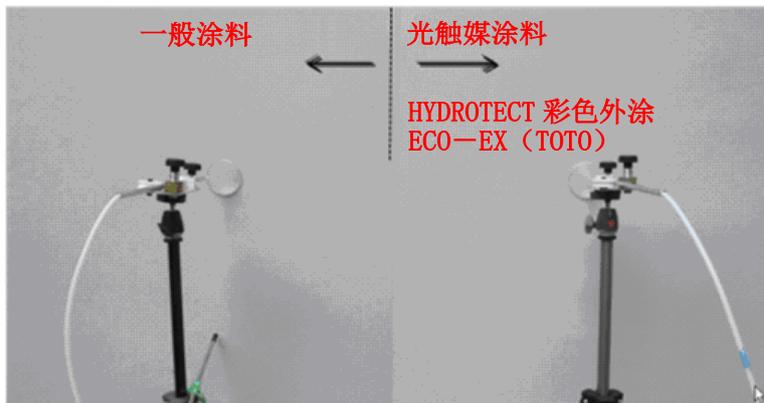


图 2. 采样 ~ 对墙面附近（吸气口与墙面的距离约为 1mm）的空气进行采样

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_x 浓度。由于一般涂料不具有 NO_x 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_x 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

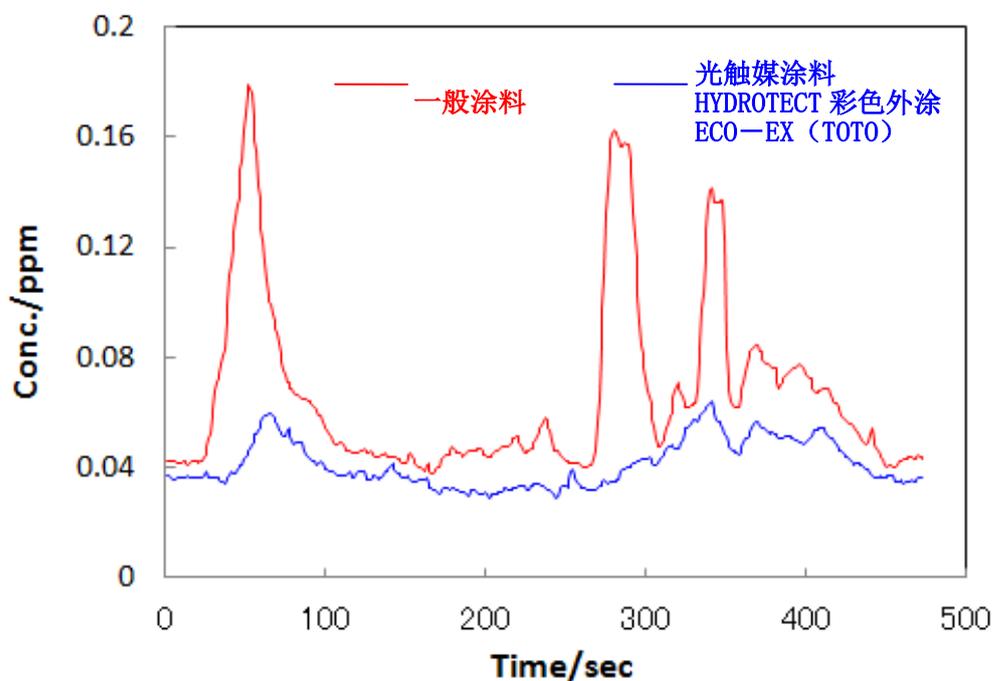


图 4. 墙面附近的 NO_x 浓度 (测定日: 2012. 12. 12)

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_x 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_x 浓度是 NO₂ 与 NO 浓度的和，图 5 和图 6 分别显示了这些 NO₂ 与 NO 的浓度推移。根据这两个图计算 NO 浓度与 NO₂ 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_x 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_x 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 NO₂ 的空气块。是含有高浓度 NO_x 的空气块因风向等原因有间隔地依次流动过来的状态。

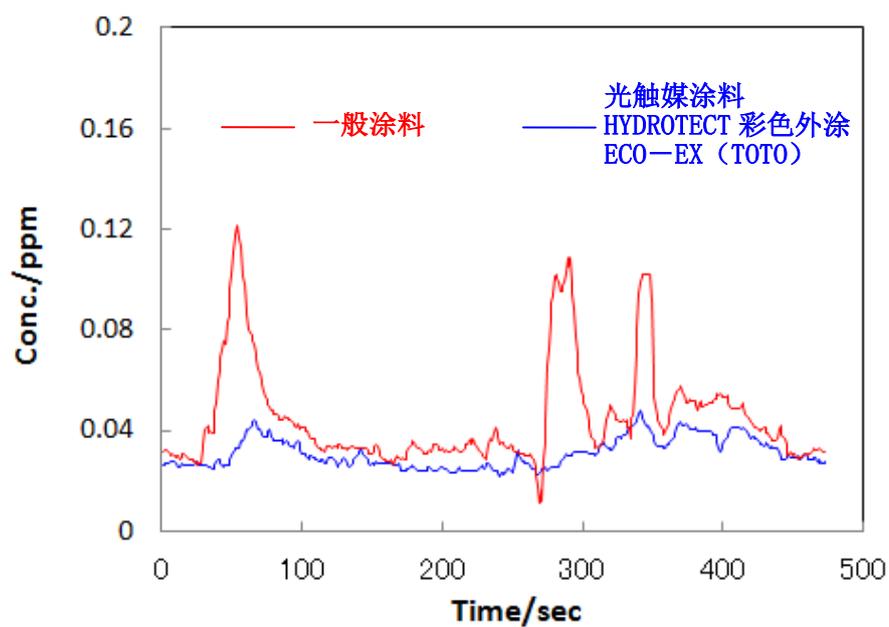


图 5. 墙面附近的 NO₂ 浓度
 (图 4 NO_x 浓度中的 NO₂ 浓度、测定日: 2012. 12. 12)

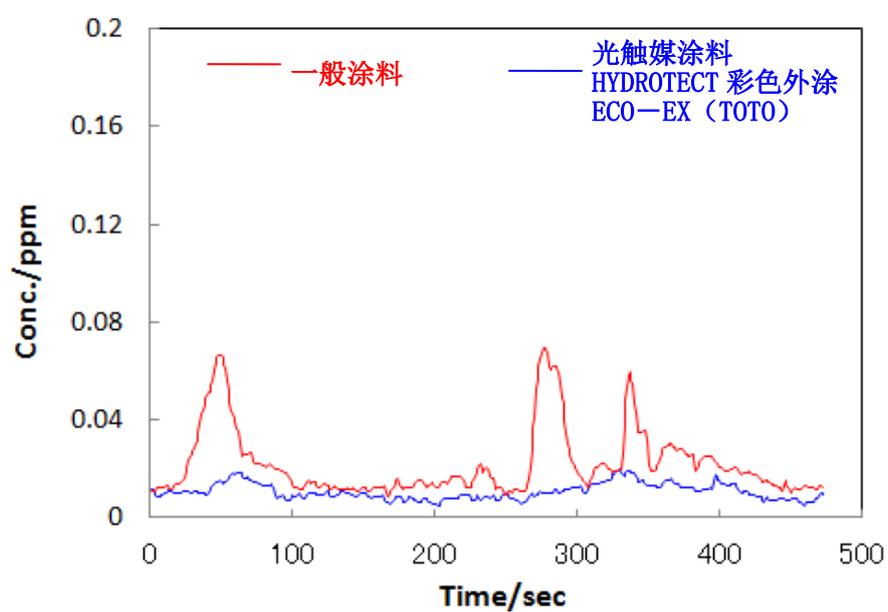


图 6. 墙面附近的 NO 浓度
 (图 4 NO_x 浓度中的 NO 浓度、测定日: 2012. 12. 12)

② 硝酸离子的回收和定量

在实施过上述 NO_x 浓度测定的墙面上定量因 NO_x 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/cm²

测定方法：通过采样硝酸离子，计算 NO_x 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 25cm²

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 ² 的硝酸量	
	(mg/l)	(mg/m ² /day)	(mmol/m ² /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_x 气体后硝酸离子会残留在墙面上。可以认为净化 1 分子 NO_x (NO 和 NO₂)，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_x。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_x 净化量^{***}的计算。

如上所述，净化过的 NO_x 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_x 的 mol 数相同。此处，在将 NO_x 的 mol 数转换为 NO_x 的气体浓度时，考虑的是将 NO_x 分散到 1m³ 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_x 浓度和空气的积表示的 NO_x 净化量。

(1) 光触媒涂装部 (2012. 12. 12 测定) 中, 净化量为 2450 ppb · m³/m²/day

(2) 光触媒涂装部 (2012. 12. 19 测定) 中, 净化量为 3170 ppb · m³/m²/day

※※※关于 NO_x 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_x 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 · m³/m²/day

可以如下计算出上述 NO_x 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 1m² 的光触媒涂装面上每日可将 245m³ 空气的 NO_x 浓度降低 10ppb。

1—2. NO_x 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_x, 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_x 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_x 浓度: 40ppb

3. 测定结果

<表 2> 测定部位 NO_x 的消除量 (每 1000m²)

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_x 浓度: 27ppb

3. 测定结果

<表 3>测定部位 NO_x 的消除量 (每 1000m²)

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_x 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_x 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_x，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。

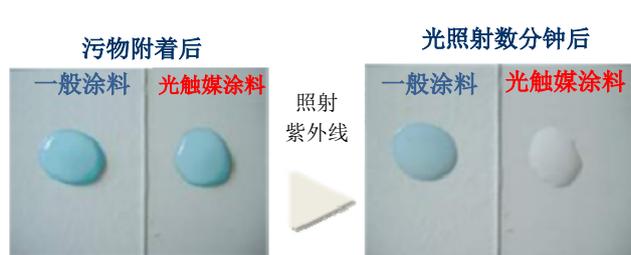


图 7 HYDROTECT 的氧化·分解作用

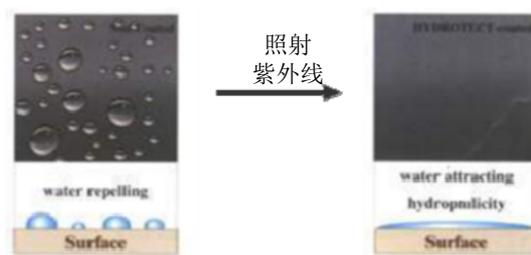


图 8 HYDROTECT 的亲水作用

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_x。酸雨会破坏森林，从而妨碍其光合作用对 CO₂ 的削减作用，大气中的 NO_x 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_x 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 CO₂。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。

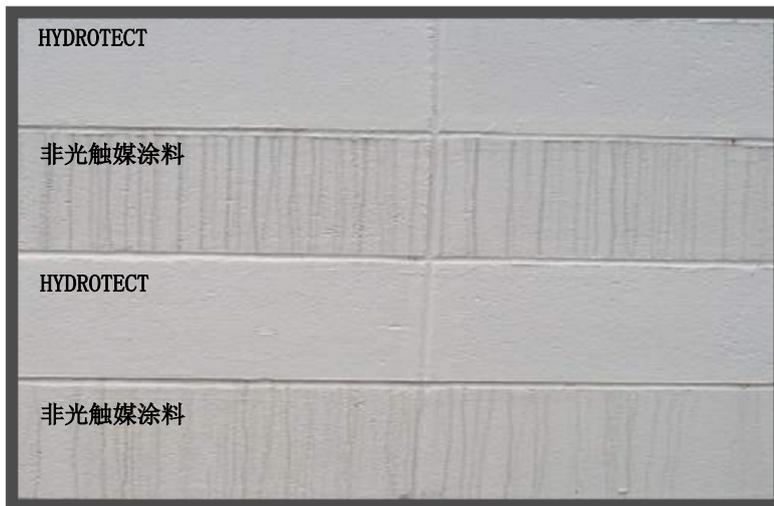


图 9 HYDROTECT 涂料与非光触媒涂料的曝露实验（户外曝露，期间：1 年）



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 NOx 等环境染污物质，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（TiO₂）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）。

- 1 光触媒氧化钛受到光线照射
- 2 产生 e^- （电子）与 h^+ （空穴）
- 3 空气中的 O_2 与 e^- 、 H_2O 与 h^+ 分别发生化学反应
- 4 在氧化钛表面生成 O_2^- （超氧离子）及 $-OH$ （羟自由基）2 种具有分解能力的活性氧。

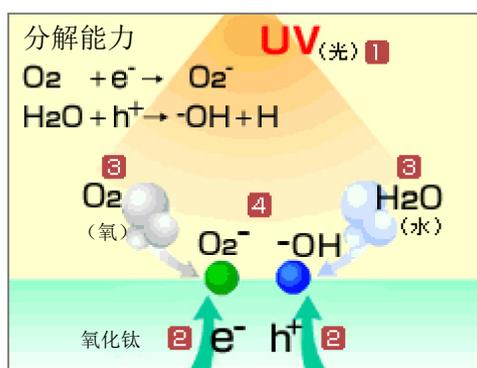


图 11 光触媒的氧化·分解原理（出处：光触媒工业会资料）

- 1 光触媒氧化钛受到光线照射
- 2 构成氧化钛的 O（氧）原子之一与空气中的 H_2O 发生化学反应。
- 3 O 与 H_2O 发生化学反应后，在氧化钛表面产生亲水性高的 $-OH$ （亲水基团）。

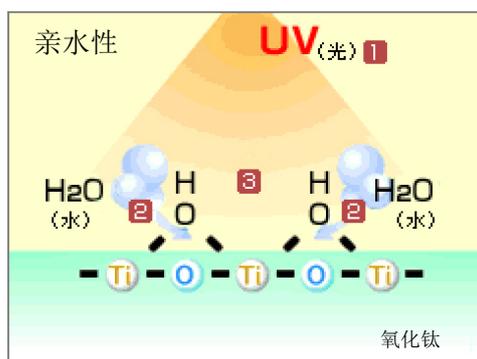


图 12 光触媒的亲水作用原理（出处：光触媒工业会资料）

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 $1.5\text{L}/\text{min}$ 、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:	$LD_{50} \geq 2,000\text{mg}/\text{kg}$
(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