

氮氧化合物的危害及降低控制技术

彭 杨 (中韩(武汉)石油化工有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘要: 随着经济技术的飞速发展以及人类社会跨越式进步, 生态环境问题逐渐显现出来, 由于汽车尾气、工厂废气中含有氮氧化物使得生态环境更加严峻。因此, 降低氮氧化物排放量是我国大气污染控制领域中迫在眉睫必须完成的任务之一。因我国在氮氧化物控制技术起步相对较晚, 且控制体系不够全面, 因此很多企业都存在氮氧化物含量排放超标等问题。中韩(武汉)石油化工有限公司作为一家大型的沿江国企, 在控制大气污染、创建绿色企业上要更加履行大国企的责任, 将尾气中氮氧化物含量将至最低, 达到国家标准。本篇论文研究了氮氧化物在焚烧炉中产生的机理, 对环境造成的影响, 以及如何降低中韩石化 EOEG 装置焚烧炉 B-1910 尾气中氮氧化物的方法。

关键词: 焚烧炉; 氮氧化物; 生态环境

1 氮氧化物的危害

氮氧化物 (NO_x) 是指由氮、氧两种元素组成的化合物。氮氧化物 (NO_x) 种类很多如一氧化氮、二氧化氮、一氧化二氮、三氧化二氮等。除了二氧化氮为红棕色气体、五氧化二氮为白色固体外其余的都为无色气体, 且氮氧化物都具有不同的毒性。造成环境污染的通常指一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO₂)。

1.1 酸雨

酸雨是 pH 值小于 5.6 的雨或雪。尾气本身存在一定温度, 排到空气中, 氮氧化物、二氧化硫与空气中的水蒸气反应分别生成硝酸和亚硫酸, 之后硝酸和亚硫酸溶解在水中形成酸雨。酸雨可以腐蚀建筑物, 酸化河流湖泊, 严重影响生态环境。我国的酸雨产生原因主要来源于汽车尾气以及燃煤尾气。

1.2 人身伤害

氮氧化物中除了二氧化氮外, 其余的遇光、湿或者热都会产生二氧化氮。二氧化氮的毒性作用主要损害深部呼吸道。一氧化氮可以与血红蛋白结合引起高铁血红蛋白血症。长时间吸入氮氧化物, 会造成呼吸系统疾病, 使人难以抵抗感冒之类的呼吸系统疾病。

1.3 加剧温室效应、污染臭氧层

造成温室效应的主要气体为 CO₂ 和氮氧化物, 这些气体可以吸收地面反射的太阳辐射, 并且把辐射重新发送给地球表面。氮氧化物吸收辐射能力是二氧化碳的 80-100 倍。同时氮氧化物会与臭氧发生氧化反应产生氧气, 打破了臭氧平衡, 导致臭氧浓度降低。

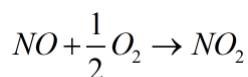
2 氮氧化物在焚烧炉中产生的机理及影响因素

按照焚烧炉的反应温度和燃烧物质不同, 氮氧化物产生机理可分为三种: 第一种为热力型, 第二种为快速性, 第三种为燃料型。EOEG 装置 B-1910 焚烧炉产生的氮氧化物为快速型。

2.1 氮氧化物生成机理

2.1.1 热力型氮氧化物生成机理

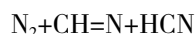
热力型 NO_x 生成机理是由 Zeldovich 在 1964 年提出, 其生成是在高温下由氧原子撞击氮分子发生下列反应:



其中, 第一反应方程式起主导作用, 而该方程式的条件温度最低为 1800K, 所以氮氧化物的生成与温度有关。按照这一机理, 空气中的氮气在高温下氧化, 整个反应速率与氧原子浓度与温度有很大关系, 温度上升的越快, 氧气浓度越高总的反应速率约大。由于反应为吸热反应, 所以升温有利于反应向正方向进行, 同样降低温度有利于抑制 NO_x 生成。

2.1.2 快速型氮氧化物生成机理

快速型氮氧化物的生成是空气中的氮气在低温火焰初始区域与 CH、CH₂、H₂ 等发生反应, 最终生成 NH、CN、HCN、NH₃ 等, 这些生成物进一步与氧气反应, 被氧化成 NO_x。反应方程式:



影响快速型氮氧化物生成的因素有三点: ①过量空气系数, 当过量空气系数小于 1 时有氮氧化物生成, 反之没有; ②温度小于 1500K 时几乎没有氮氧化物生成, 高于 1500K 时有氮氧化物, 反应速度随着温度的增加而增加; ③随着反应的时间增加, 氮氧化物的含量逐步增加同时速率渐渐变大。

2.1.3 燃料型氮氧化物生成机理

燃料型氮氧化物的生成原理是燃料中的含氮化合物在燃烧时生成的, 在 800k-1000k 时会生成 NO_x, 这种情况在以煤粉作为燃料的燃烧炉中最常见, 产生的氮氧化物在煤粉燃烧总 NO_x 产物占 60%-80%。影响燃料型氮氧化物生成的因素: ①燃料含氮量; ②过浓燃料; ③燃料温度; ④氧含量。

2.2 氮氧化物合成的影响因素

针对 EOEG 装置 B-1910 焚烧炉进行具体的氮氧化物生成分析, B-1910 焚烧炉氮氧化物生成机理为快速型生成机理。主要产生有两大原因: ①炉温对氮氧化物生成; ②进风量对氮氧化物的影响。

2.2.1 炉温对氮氧化物合成影响

快速型氮氧化物生成机理最主要的影响因素就是炉膛温度，控制好炉膛温度是解决本装置氮氧化物的关键。表1和图1为在风量一定时，不同温度对氮氧化物浓度的影响结果。

表1 氮氧化物含量与温度的关系

温度/℃	930	940	960	970	980
NO _x	82	111	112.5	125.6	150.6

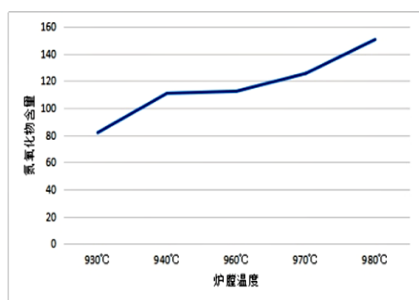


图1 氮氧化物含量与温度的关系折线图

通过图1可以看出随着温度的逐渐增加，氮氧化物浓度逐渐增大。说明氮氧化物的浓度与温度有着不可分割的关系。

2.2.2 进风量对氮氧化物的影响

产生氮氧化物最根本的原因是空气中含有70%的氮气，所以可以通过降低氮气含量来控制氮氧化物的生成。B-1910有三台风机，分别为K-002、K-003、K-004，改变K-002和K-003两台风机进风总量。表2和图2为在温度一定时，不同进风量对NO浓度的影响结果。

表2 氮氧化物含量与风量的关系（炉温：960℃）

总进风量 Nm ³	76.4	116.0	256.2	501.0	1498.7	2015.6
NO	35	32	45	95.6	107.6	113.1

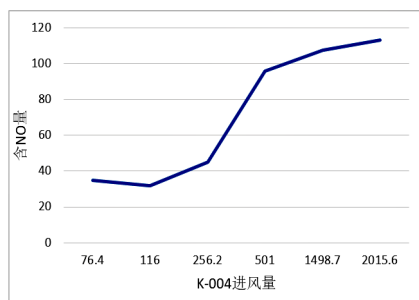


图2 氮氧化物含量与风量的关系折线图

通过表2和图2可以看出随着K-001风机进风量逐渐增加，进风量501Nm³之前NO的浓度增长飞快，在501Nm³/h之后增长趋于平缓。说明空气在炉子中的含量对NO的产生有着巨大的影响。

3 降低焚烧库氮氧化物的技术研究

通过对EOEG装置炉子氮氧化物产生原因进行分析研究，现总结出降低尾气NO_x浓度的四种有效的方法。分别为：①控制炉膛温度；②将进风量控制最低；③降低风中氮气比例；④改燃烧头。

3.1 炉温控制

B-1910炉子温度低于800℃时会有CO产生，同

时根据设计资料，炉温高于800℃，才可以将K-004引入炉膛燃烧。焚烧炉高温连锁为1150℃，炉温高于1050℃，一段时间过后水洒启动，水进入炉膛会导致炉膛壁有脱落现象。所以炉温控制范围在800~1050℃之间。表3和图3为改进温度后氮氧化物的检测结果。

表3 降低温度后B-1910尾气氮氧化物的含量

温度	880	890	900	910	920
NO	44	44	43	46	48
氮氧化物	102.03	97.15	98.2	100	100.82

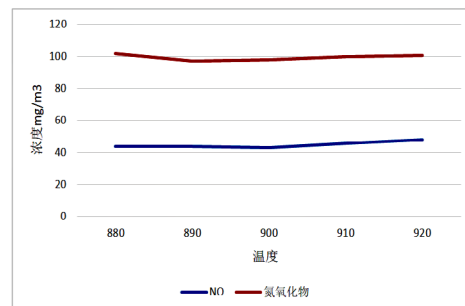


图3 降低温度后B-1910尾气氮氧化物的含量折线图

3.2 风量控制

进炉膛风量的大小对氮氧化物的产生有着直接的影响，将K-002和K-004两台风机进风量保持不变（K-002为150Nm³），根据工艺要求对K-003进行合页开度调整，逐渐降低炉膛进风量。表4和图4为在温度一定时，不同进风量对NO浓度的影响。

表4 改进后风量与氮氧化物浓度关系

	1	2	3	4	5	6
K-003进风量	83	101	118	146	174	203
氧气浓度	14.1%	14.5%	13.9%	14.1%	13.6%	14.0%
氮气浓度	11%	11.5%	13.1%	9.9%	14.4%	12.5%
NO浓度	39	43	44	40	46	45

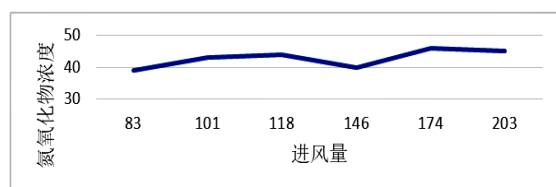


图4 改进后风量与氮氧化物浓度关系折线图

根据工艺需求，本次研究进风量在80~200Nm³之间，由于风量变化差距不大，一氧化氮浓度随着风量变化不大，且一氧化氮与风量关系不是正比关系。但是一氧化氮的浓度与氮气浓度关系密切。从表中可以看出氮气浓度增大，一氧化氮浓度会随着变大。

3.3 降低氮气占比

由于工艺要求，风量对氮氧化物产生影响较小，由3.2可知，组分中氮气含量对氮氧化物的影响。本节将甲烷等其他组分增大，相对降低氮气浓度，观察并记录氮氧化物的变化。结果见表5和图5。

表5 氮气浓度对氮氧化物浓度影响

	1	2	3	4	5	6
甲烷	50.8%	51.6%	51.9%	52.1%	52.4%	53.4%
N ₂	11%	10.2%	9.6%	9.0%	8.6%	8.3%

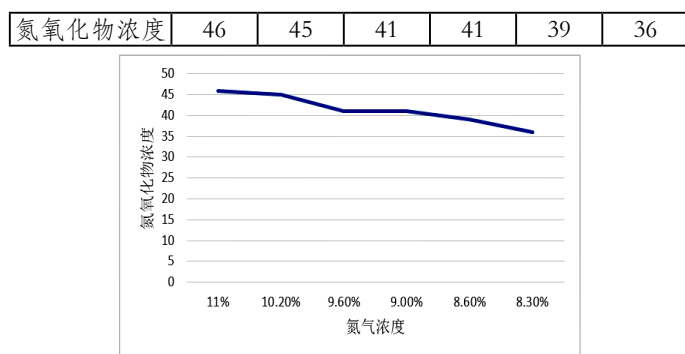


图5 氮气浓度对氮氧化物浓度影响折线图

通过表5可知随着氮气浓度逐渐减小,氮氧化物逐渐降低。在工艺允许的情况下尽量减少氮气的含量。

3.4 燃烧头改进

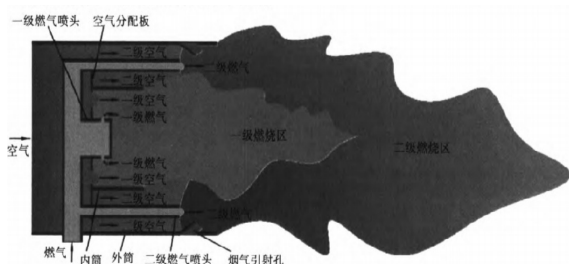


图6 多级燃烧

通过改变氮气比例和温度没有将氮氧化物降低到 $30\text{mg}/\text{m}^3$ 以下,B-1910锅炉降低氮氧化物中最为核心的

部分为燃烧头改进。传统火焰燃烧包括预混燃烧和扩散燃烧,只有将空气和燃料控制在可燃极限范围内,并配备必要的点火装置,方能建立一个火焰。通常点燃火焰需要温度达到一定值,然而较高的火焰温度容易产生较多的氮氧化物。通过将燃烧器改进,把单级燃烧变成多级燃烧。如图6所示。

通过把燃料气和风分为两级供给,在燃烧器内部形成两个燃烧区域,一级燃烧区域为火焰中心区域,在这个区域中,空气旋转气流和燃气径向气流相互交汇,形成旋转火焰,旋转火焰可以让高温区域的烟气停留时间缩减,从而导致中心火焰的温度降低,避免出现高温。二级燃烧区域中,燃料气和空气为轴向,气流平行流动,从而使两者混合减少,进而导致燃烧温度降低并且延长火焰长度,加大换热面积降低火焰温度。

4 展望

B-1910废热锅炉是一种余热利用,将化工生产装置产生的一些烃类废气集中燃烧,排放的一类环保设施类焚烧炉。在我国一直在改进排放制度,管理上越来越严格,对环境的要求越来越高,所以在提高燃烧效率,实现氮氧化物零排放的路上任重道远却未必不可实现。科技在进步,人类也在不停的探索,相信终有一天,废热锅炉的氮氧化物能实现零排放,二氧化碳也能回收利用,真正实现绿色企业,绿色工厂。

(上接第50页)

4.6 以人为本

“市场是企业的地位、客户是员工的岗位”,要围绕“人和客户做文章”,提升员工素质和提高客户满意度。一是要落实好人才三年提升计划,通过建立核心技术、核心管理、核心营销人才库,加强培育和价值引导,培养复合型和专业型人才,实现人才强企。二是要加快建立健全以岗位管理为基础、以价值创造为导向、适应企业和岗位特点的员工绩效考核体系,强化考核成果应用,同时推动人力资源转型,打造人力资源价值链,提高价值增值评估的科学性准确性。三是要坚持以客户为中心,结合销量、合作年限、忠诚度、社会影响等,建立客户大数据平台,围绕客户需求和消费习惯,精准营销,一户一策,一户一价,提高客户满意度,提升客户体验。

4.7 智慧竞争。

一是要坚定地走信息化的道路,应对市场竞争,信息化最重要的是智能化,要按照提高效率、提升客户体验、精细化管理来管控成本,强化智能化、信息化等新技术导向,提高加油站和门店内涵。二是要持续提升信息化综合能力,加快生产、经营、管理、服务平台融合建设,重点推进站级系统整合,打造办公综合管理云平台,全面消除信息孤岛,全面支撑业务运作,提高整体工作效率。三是要加快推进智慧库站建设,为客户提供全方位增值服务,锁定客户需求,努力构建高价值生态

圈,不断提升客户体验,真正为市场经营打造起差异化的竞争优势。

4.8 稳拓市场

加油站网点是成品油销售企业的生命线,稳定和拓展市场,要一如既往地重视网点建设,审慎发展,稳健发展。目前各级地方政府投资平台创效压力大,各级政府对能源行业的管控更加严格,传统国有成品油经营企业取得加油站网点的规划手续、特许经营权手续及土地使用权难上加难,为此,传统国有成品油销售企业可以考虑积极与地方政府投资平台谋求合作,成立合资公司共同经营、共同发展是首选,成品油经营企业要将与政府投资平台的合作从地市级向县乡(镇)延伸,要迅速借势加强与各级政府合作,锁定优质网点。如有必要,可以和乡镇级政府协商合作。网点建设既要抢要点、补空白,又要重质量、懂取舍,合理布局,审慎投资。

参考文献:

- [1] 2019年8月27日,国务院办公厅关于加快发展流通促进商业消费的意见,国办发[2019]42号[Z].
- [2] 成品油市场管理办法,商务部令2006年第23号,经商务部令2015年第2号、商务部令2019年第1号修订[Z].
- [3] 原油市场管理办法,商务部令2006年第24号,经商务部令2015年第2号修订[Z].
- [4] 商务部关于废止部分规章的决定,国家商务部令2020年第1号[Z].