

烟气脱硝技术及其在不锈钢酸洗废气治理中的应用

谌永红 郭 正 潘 琼

(长沙环境保护职业技术学院 湖南 长沙 410004)

摘 要:文章概述了国内外烟气脱硝常用技术的特点、原理,对目前应用较多的 NO_x 治理技术催化还原法、液体吸收法和固体吸附法进行了分析比较,将催化还原法与氧化吸收法联合应用于不锈钢酸洗废气治理中,工程实践证明,酸洗废气可达标排放。

关键词:氮氧化物;烟气;脱硝;催化还原;氧化吸收

中图分类号:X701.1 文献标识码:A 文章编号:1006-8937(2009)09-0056-03

Flue gas De- NO_x technology and its application in stainless steel acid gas control

CHEN Yong-hong GUO Zheng PAN Qiong

(Changsha Environmental Protection College, Changsha, Hunan 410004, China)

Abstract:This article provides an overview of commonly used at home and abroad denitration of flue gas characteristics, the principle of the current application of more nitrogen oxide catalytic reduction control technology, liquid absorption and solid adsorption are analyzed and compared. The catalytic reduction method and oxidation-absorption used in stainless steel Acid gas control, engineering practice has shown that acid gas emission standards can be achieved.

Keywords nitric oxide acid gas De- NO_x catalytic reduction oxidation-absorption

许多工业烟气中都含有较多的氮氧化物,排放到大气中易形成酸雨及光化学烟雾,破坏臭氧层,造成温室效应,给自然环境和人类健康带来了严重的危害^[1]。我国长期以来对大气污染物的控制主要集中于 SO_x 上,对 NO_x 的排放控制相对重视不够^[2]。随着《大气污染防治法》等法律法规的颁布实施以及《京都议定书》的正式生效,国内对 NO_x 的排放控制日趋严格。

近年来,随着我国冶金工业的发展,不锈钢产品被广泛的应用,不锈钢板、线、管材生产量急剧增加。不锈钢生产企业的酸洗生产过程中有大量的含氮氧化物和氟化氢的烟气排放。目前只有少数企业有酸雾污染控制设备,技术水平较低。本文对已工业应用的烟气脱硝技术进行比较,并就氨催化脱硝技术在不锈钢酸洗废气治理中的应用效果进行分析。

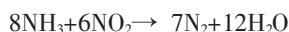
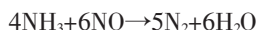
1 烟气脱硝技术

烟气脱硝技术根据反应介质状态的不同,可分为液相反应法和气相反应法^[1,2]。前者又称湿法,是指利用氧化剂如臭氧、二氧化氯等将 NO 先氧化成 NO_2 ,再用水或碱液等加以吸收处理,应用较多的如液体吸收法;后者又称干法,是指在气相中利用还原剂(氨、尿素或碳氢化合物等)或高能电子束、微波等手段,将 NO 和 NO_2 还原为对

环境无毒害作用的 N_2 或转化为硝酸盐并进行回收利用。应用较多的如选择性催化还原法、选择性非催化还原法、电子束法、脉冲电晕法及微波法等。目前国内应用较多烟气脱硝技术有:催化还原法、液体吸收法和固体吸附法。

1.1 催化还原法

催化还原法包含非选择性催化还原法和选择性催化还原法两种。非选择性催化还原法:用 CH_4 、 H_2 、CO 及其它燃料气作还原剂与 NO_x 进行催化还原反应,废气中的氧参加反应,放热量大^[3]。选择性催化还原法(SCR):用 NH_3 作还原剂将 NO_x 催化还原为 N_2 ,废气中的氧很少与 NH_3 反应,放热量小。



在没有催化剂条件下,上述反应只能在 980℃ 左右进行。而采用催化剂时,其反应温度可降低。

选择性催化还原法中低温 SCR 工艺是目前 SCR 工艺发展的一个重要研究方向^[4-7],该工艺的最佳反应温度为 150~250℃,克服了常规 SCR 工艺中待处理烟气需预热的缺点,降低了运行费用。陕西国电热工研究所开发了低温稀土 SCR 催化剂,能在 200℃ 以下实现脱硝^[6];Wang 等人^[7]开发的 CuO/活性炭催化剂,在 125~250℃ 时脱硝率可达 90%。

1.2 液体吸收法

液体吸收法包括水吸收法、稀硝酸吸收法、碱性溶液吸收法、氧化吸收法、吸收还原法、络合吸收法 6 种。

水吸收法:用水作吸收剂对 NO_x 进行吸收,吸收效率

收稿日期:2009-02-02

作者简介:谌永红(1968—),女,湖南长沙人,副教授、高级工程师,主要研究方向:污染治理技术。

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2007sk4034)

低 ,仅可用于气量小、净化要求不高的场合 ,不能净化含NO 为主的 NO_x 稀硝酸吸收法 :用稀硝酸作吸收剂对NO_x 进行物理吸收与化学吸收 ,可以回收 NO_x ,消耗动力较大 ;碱性溶液吸收法 :用 NaOH、Na₂CO₃、Ca(OH)₂、NH₄OH 等碱溶液作吸收剂对 NO_x 进行化学吸收 ,对于含 NO 较多的 NO_x 废气 ,净化效率低。

为了提高 NO_x 的净化效果 ,近年来又发展了氧化吸收法、吸收还原法及络合吸收法等^[1-3]。氧化吸收法 :用浓硝酸、O₃、ClO₂ 等作氧化剂 ,先将 NO 部分氧化成 NO₂ ,然后再用碱溶液吸收 ,使净化效率提高 ;吸收还原法 :将 NO_x 吸收到溶液中 ,与 (NH₄)₂SO₃、(NH₄)HSO₃、Na₂SO₃ 等还原剂反应 ,NO_x 被还原为 N₂ ,净化效率较好 ;络合吸收法 :利用络合吸收剂 FeSO₄·Fe()-EDTA 及 Fe()-EDTA-Na₂SO₃ 等直接同 NO 反应 ,NO 生成的络合物加热时重新释放出 NO ,从而使 NO 能富集回收。

几种典型的液体吸收法的工艺比较如表 1 所示。

表 1 几种典型液体吸收法比较

净化方法	技术要点	主要优缺点
臭氧氧化吸收法	通过 O ₃ 与烟气混和 ,使 NO 氧化为 NO ₂ ,然后再用碱液或水溶液加以吸收	吸收剂较廉价 ,副产物可回收 ;但 O ₃ 需高压电制取 ,耗电量 ,费用高
ClO ₂ 气相氧化吸收法	用 ClO ₂ 将烟气中的 NO 氧化为 NO ₂ ,然后再用 Na ₂ SO ₃ 水溶液吸收 ,使 NO _x 转化为 N ₂	可同时脱硫脱硝 ;ClO ₂ 制备成本高 ,易腐蚀设备 ;氧化剂的回收及吸收废气后水溶液处理困难
吸收还原法	将氮氧化物吸收至液相 ,再通过液相还原反应 ,将其转化为 N ₂ ,吸收剂可采用尿素、亚硫酸盐等	可同时脱硫脱硝 ,NO _x 的氧化度对吸收效果影响大 ,NO _x 氧化度大于 50% 时 ,脱硝率达 90% 以上
络合吸收法	采用 Fe-EDTA(或 NTA 等)配合物将 NO 吸收固定 ,然后用 SO ₃ ²⁻ 将 NO 还原为 N ₂	配位剂可循环使用 ;但配位剂的损失较大 ,运行成本偏高 ,目前仍处于实验阶段

液体吸收法工艺过程简单 ,投资少 ,可供应用的吸收剂很多 ;又能以硝酸盐的形式回收利用 ,并可同时脱硫 ,但由于去除率低 ,一般适用于小型的 NO_x 排放源。

1.3 固体吸附法

固体吸附法是用丝光沸石分子筛、泥煤、风化煤、活性炭等吸附废气中的 NO_x ,将废气净化。吸附法既能较彻底地消除 NO_x 的污染 ,又能回收有用物质 ,但一般吸附剂的吸附容量较小 ,吸附剂用量大 ,设备庞大 ,再生周期长。

三类 NO_x 治理技术的对比见表 2。

表 2 三类 NO_x 治理技术的对比

治理技术	净化效率	投资	运行费用	NO _x 回收情况	消耗情况	操作情况	其它
催化还原法	很高	中	较高	NO _x 被破坏	消耗还原剂、催化剂	连续操作方便、平稳	尾气中有 SO ₂ 存在时 ,催化剂易中毒
液体吸收法	70~80%	中	低	硝酸盐、稀硝酸	消耗碱、动力消耗大	连续操作方便、简单	可同时除去 SO ₂ 等其它酸雾气体
固体吸附法	高	分子筛价格贵	中	高浓度 NO ₂	吸附剂需定期更换	间歇操作	耐酸分子筛来源较少

2 烟气脱硝技术在不锈钢酸洗废气治理中的应用

2.1 不锈钢酸洗废气处理工艺流程

2007 年 5 月~2009 年 3 月 ,长沙环境保护职业技术学院环境工程系承担了湖南省科技厅的氨催化脱硝治理技术的研究。综合考虑各种烟气脱硝技术的特点 ,采用吸气-氨催化转化-氧化吸收技术路线治理含氮氧化物的不锈钢酸洗废气 ,在福建某不锈钢制品有限公司酸洗生产线上进行了工程应用。

将不锈钢酸洗车间酸槽内挥发的酸性气体强行引入吸气罩、再经吸风管道将废气输送到酸雾净化塔中。在进入酸雾净化塔之前的吸风管中 ,将液氨经流量计适量加入 ,经催化器对 NO_x 进行第一阶段还原反应 ,使之生成水和氮气 ,废气再进入洗涤塔内充分氧化吸收。废气得到有效处理后 ,经风机进入排气筒排放。为确保吸收效果 ,吸收液在循环中应得到一定的补充和更换。

2.2 酸洗废气治理工程主要设备

工程主要设计参数及主要设备见表 3。

2.3 酸洗废气治理效果

该工程处理规模 60 000 m³/h ,工程验收结果表明 :净化后的废气达到 GB16297-1996 《大气污染物综合排放标准》表 2“新污染源大气污染物综合排放值”中氮氧化物排放标准。氨的排放速率符合 GB14554-1993 《恶臭污染物排放标准》 ,处理后的废气可达标排放。

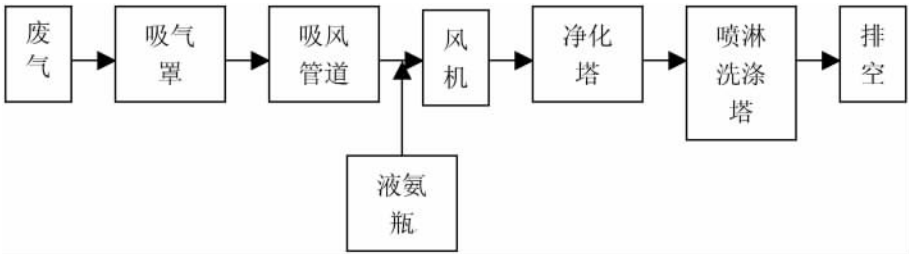


图 1 酸洗废气处理工艺流程图

表 3 主要设备一览表

设备名称	规格尺寸	数量	材质	设计参数
喷淋洗涤塔	Φ3.4 m； 总高 20 m	6	塔体钙质 PP 板	空塔气速为 2.7 m/s ,设计 流量 6 万~6.5 万 m³/h
净化塔	Φ3.4 m； 塔高为 11 m	4	塔体钙质 PP 板、 催化层黄铜丝网	空塔气速为 2.7 m/s ,设计 流量 6 万~6.5 万 m³/h
风机	BF-4-72-12C	2		风量 43 375~60 712 m³/h 风压 1 176~1 399 Pa
	BF-4-72-10C	8		风量 23 015~39 283 m³/h 风压 1 186~1 940 Pa
耐腐蚀		8 台 (2 台备用)		流量:80 m³/h ;扬程:35 m； 功率:18.5 kW

4 结 语

近年来 ,随着国内对氮氧化物污染的重视和相关法律法规的出台及实施 ,我国对氮氧化物排放的控制将日趋严格。目前国内许多中小企业不治理氮氧化物而直接超标排放 ,或采用尿素、碱喷淋吸收法等进行简单控制 ,由于氮氧化物特别是 NO 难溶于水 ,直接吸收法效率低 ,污染物难以达标排放 ,而大型企业多选择进口设备进行烟气的焚烧处理 ,价格昂贵 ,运行费用亦很高。上海宝山钢铁厂采用德国引进的高温燃烧转化法技术 ,每 10 万 t 不锈钢酸洗的氮氧化物酸雾控制投资达 900 余万美元 ,国内中小型企业难以承受。针对我国烟气脱硝技术的研究与应用现状 ,在不锈钢酸洗废气的治理中可考虑催化

还原法与氧化吸收法的联合使用 ,工程实践证明 ,这两种方法的联合使用 ,可保证废气的达标排放。特别是低温 SCR 技术 ,可降低脱硝成本。

参考文献：

[1] 钟秦.燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例[M].北京 :化学工业出版社 ,2002.
[2] 孙锦宜,林西平.环保催化材料与应用[M].北京 :化学工业出版社 2002.

[3] 王海强 ,吴忠标.烟气氮氧化物脱除技术的特点分析[J].能源工程 ,2004 ,(3) 27-30.
[4] Pio Forzatti. Present status and perspectives in de-NO_x SCR Catalysis [J]. Applied Catalysis A: General 2001 , 22(2) 221-236.
[5] 史亚乐.燃煤电站脱硝技术的研究[J]. 电力勘测设计 ,2004 , 6(2) 39-43.
[6] 张强 ,许世森 ,王志强.选择性催化还原烟气脱硝技术进展及工程应用[J].热力发电 ,2004 ,(4) :1-6.
[7] Yanli Wang Zhang Huang, et al. A novel activated carbon honeycomb catalyst for simultaneous SO₂ and NO removal at low temperature[J]. Carbon 2004 42(21):423-460.

(上接第 55 页)

注水量是电脱盐可调参数中的关键 ,是决定电脱盐平稳操作的首要条件。注水量不够 ,原油中的悬浮盐和含盐水滴不能与注入的水接触和稀释 ,同时 ,洗涤作用也会相应降低 ,但是 ,注水量过大会导致电流增大 ,甚至导致电极间短路。针对这种现象 ,应严格控制注水量。

5.2 提高原油进电脱盐罐温度

电脱盐进罐温度就越低 ,油水在电脱盐罐内的分离效果就越差 ,油水在电脱盐罐内分层不好 ,送电不正常 ,导致电脱盐切水含油量超标和原油脱后含盐超标。同时 ,电脱盐进罐温度低 ,还影响破乳剂和脱盐剂破乳和脱盐效果。因此在生产中应优化操作 ,提高电脱盐进罐温度。

5.3 根据原油性质的变化调节破乳剂的用量

原油中注入破乳剂是降低乳化层厚度的有效方法 ,能大大提高脱盐率。根据原油性质的变化 ,适应地增加或降低电脱盐破乳剂的注入量 ,提高破乳效果。

5.4 1[#]、3[#]电脱盐罐进行交直流电改造

通过 2[#]电脱盐罐运行可以看出 ,改造后的 2[#]电脱盐

罐 ,即由原来的交流电脱盐改为交直流电脱盐 ,无论是脱盐脱水还是在能耗上都取得了较好的效果 ,因此建议1[#]、3[#]电脱盐罐也进行交直流电改造。

5.5 采用超声波强化原油破乳技术

齐鲁石化公司研发的超声波强化原油破乳技术具有良好的原油破乳和脱盐效果。如果将该技术与电脱盐技术结合使用 ,在工艺设计、设备性能、环境方面会有较好的效果 ,特别是能有效降低下游炼油装置的腐蚀率 ,提升装置长周期运行水平 ,经济效益也会十分显著。

参考文献：

[1] 王瑞明 ,李富宽 ,余明华.交 - 直流双重电场电脱盐水装置 [J].炼油技术与工程 ,1995 ,(3).
[2] 徐春明 ,鲍晓军 ,马安.石油炼制与化工技术进展[M].北京 :石油工业出版社 ,2006..
[3] 张兴华 ,崔桂梅 ,王洪希.交直流传动技术实训教程[M].北京 :科学出版社 ,2005.