

不锈钢酸洗混酸再生烟气 SCR 脱硝工艺设计

陈玉龙^{1*}, 赵宇鸿¹, 戴子剑¹, 吴涛¹, 金海波¹, 杨基和²

(1.常州埃瑞克环保科技有限公司, 江苏常州 213125;

2.常州大学江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏常州 213164)

摘要:针对不锈钢酸洗后混酸再生过程烟气的低流量、低温、高浓度氮氧化物、高腐蚀性的特点,采用选择性催化还原脱硝法,通过新颖的循环再热工艺设计,可以大大降低系统的再加热能耗,有效达到脱硝的效果,并分别讨论了烟气循环比、脱硝温度、氨气浓度及原始烟温等因素对该工艺的影响。

关键词:混酸再生;低流量;低温;高氮氧化物浓度;选择性催化还原脱硝

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)08-0166-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.038

Design on process of SCR denitrification of mixed acid regeneration flue gas after the stainless steel pickling

CHEN Yu-long^{1*}, ZHAO Yu-hong¹, DAI Zi-jian¹, WU Tao¹, JIN Hai-bo¹, YANG Ji-he²

(1.Changzhou ELEX Environmental Co., Ltd., Changzhou 213125, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The flue gas generated in the regeneration process of mixed acids after pickling stainless steel has characteristics of low flow, low temperature, high concentration of nitrogen oxides (NO_x) and high corrosion. Therefore, it is effectively de-nitrated by the selective catalytic reduction (SCR) denitration technology and through a novel cycle reheating process design that can greatly reduce the energy consumption of re-heating system. In addition, the influences of flue gas recycle ratio, denitration temperature, ammonia concentration and initial flue gas temperature respectively on this technology is discussed.

Key words: regeneration of mixed acids; low flow; low temperature; high concentration of NO_x ; selective catalytic reduction denitration

不锈钢在生产加工过程中,为了提高不锈钢的耐腐蚀性,国内特钢企业大多使用硝酸-氢氟酸混合而成的混酸^[1]去除不锈钢表面在加工过程中形成的氧化皮、油污及焊渣等,使用氢氟酸和硝酸的混酸清洗速度快,具有不易过酸洗的优点,但由此形成了大量的富含氢氟酸、硝酸、重金属盐等废液。

传统的废液处理有中和沉淀法、化学回收法、离子交换树脂法、萃取法、减压蒸馏^[2]5种方式。中和沉淀法需投加消石灰等碱性物质,只有投入无产出^[3];化学回收法仅回收1种或几种物质;离子交换树脂法和萃取法酸回收率低;蒸馏可回收大量的氢氟酸和硝酸,尤其现在的喷雾焙烧处理工艺,可同时回收废酸和废酸中的金属。

随着喷雾焙烧工艺形成主流,污染源由废液处理转移到废气治理,废气中含有超额浓度的氮氧化物(NO_x)和氟化氢(HF),HF易溶于水,经水洗可达到环保要求,而 NO_2 溶于水后产生硝酸和新的NO,NO为中性气体很难溶于水或碱液。在此焙烧烟气中无 SO_x 和碱金属等,不会由此造成脱硝催化剂的酸中毒或碱中毒^[4-5],而对于用于该混酸焙烧尾气处理仍存在问题。首先混酸再生烟气经水洗后

的温度较低,为40~60℃,需要使用外在热源将预处理烟气温度提升至260~430℃,此温度区间内催化剂具有高效的活性;其次废酸焙烧烟气中 NO_x 浓度高、烟气量较小,一个7.5 m³的焙烧炉产生的 NO_x 时均值相当于一条900 t/d玻璃窑烟气中的 NO_x 时均值, NO_x 产生量约330 kg/h,因此消耗的氨量较大,而SCR作为一种反应放热的脱硝工艺^[6],产生的化学反应热可导致SCR脱硝塔温度骤升,从几十度高达数百度,而较高的反应热可能会使催化剂高温失活。本文中针对这些问题做了大量的计算和设计进行优化。

1 酸洗废气处理流程及烟气参数

酸洗线混酸再生流程如图1所示,酸洗线的废酸储存于废酸罐中,经废酸泵输出、过滤除去杂质至预浓缩器,预浓缩器底部浓缩液经焙烧泵计量、喷射到焙烧炉的喷嘴进行雾化,与焙烧炉内的天然气燃烧后的高温烟气混合、焙烧及蒸发,产生的氧化铁粉从焙烧炉底部输出至氧化铁粉仓,废气从焙烧炉顶部离开进入预浓缩器,经预浓缩器混合换热、气液分离后从预浓缩器顶部离开至洗涤塔,洗涤塔采用多

级水洗可脱除大部分 NO_2 , 因此烟气中剩余 NO_x 成分主要为 NO , 最后进入 SCR 系统进行脱硝, 达标后排放至烟囱。

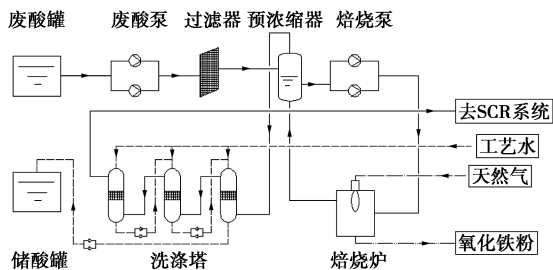


图1 酸洗线混酸再生流程

表1为某特钢企业提供的焙烧炉再生烟气经水洗后的烟气参数。可知烟气体积量较小仅为 $8\ 195\ \text{m}^3/\text{h}$, 烟温较低仅为 $40\sim 60^\circ\text{C}$, NO_x 含量折算后高达 $37\ 381\ \text{mg}/\text{m}^3$ (干基, $8\%\ \text{O}_2$)。

表1 预脱硝烟气参数

名称	含量	组分/ $(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	折算值
烟气体积	$8\ 195\ \text{m}^3/\text{h}$	365.83	
温度	$40\sim 60^\circ\text{C}$		
NO	1.89%	6.92	$37\ 381\ \text{mg}/\text{m}^3$ (干基, $8\%\ \text{O}_2$)
H_2O	5.98%	21.89	
O_2	6.23%	22.79	6.63% (干基)
N_2	72.86%	266.56	
HF	0.003%	0.01	
CO_2	13.03%	47.66	

表1中 NO 含量折算值按式(1)计算:

$$\text{NO}_{x,8\%\ \text{O}_2,\text{dry}} =$$

$$\left\{ (Q_{\text{wet}} \times y_{\text{NO}} \times 46 \times 10^6) / [22.4 \times Q_{\text{wet}} \times (1 - y_{\text{H}_2\text{O}})] \right\} \times \left[(0.21 - 0.08) / (0.21 - y_{\text{O}_2,\text{dry}}) \right] \quad (1)$$

式中, Q_{wet} 为湿基烟气体积量; $y_{\text{H}_2\text{O}}$ 为湿基烟气中 H_2O 的体积分数; y_{NO} 为湿基烟气中 NO 的体积分数; $y_{\text{O}_2,\text{dry}}$

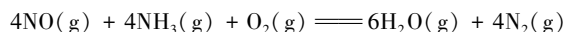
为干基烟气含氧量。

根据 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》, 该新建混酸再生系统烟气 NO_x 排放浓度应不高于 $240\ \text{mg}/\text{m}^3$ ($8\%\ \text{O}_2$ 下), NO_x 的脱除率高达 99.4%, 脱除率 η 按式(2)折算:

$$\eta = (\text{NO}_{x,8\%\ \text{O}_2,\text{dry}} - 240) / \text{NO}_{x,8\%\ \text{O}_2,\text{dry}} \quad (2)$$

2 SCR 工艺比选

酸洗烟气经水洗后的 SCR 系统中, 可以考虑只有 NO 气体, NO 、 NH_3 和 O_2 在脱硝催化剂的表面吸附, 反应生成无害的 H_2O 和 N_2 , 脱硝后随烟气排放, 反应方程式如下:



查阅相关资料, 以氨气为基准的脱硝化学反应热按式(3)计算; 脱硝氨气的耗量 n_{NH_3} 按式(4)计算; 烟气的比热容 \bar{C}_{pm} 按式(5)计算; 最终, 烟气脱硝反应热致使的系统温升 ΔT 按式(6)计算。

$$\Delta rH_m^\ominus = (1/v_{\text{NH}_3}) \times \sum_B v_B H_m^\ominus(B) \quad (3)$$

$$n_{\text{NH}_3} = Q_{\text{wet}} \times y_{\text{NO}} \times (\eta / 22.4) \quad (4)$$

$$\bar{C}_{pm} = \sum_{i=1}^n y_i \times C_{pm_i} \quad (5)$$

$$\Delta T = (n_{\text{NH}_3} \times \Delta rH_m^\ominus \times 10^3) / (n_{\text{烟气}} \times \bar{C}_{pm}) \quad (6)$$

以表1中的烟气参数, 经过式(1)~式(6)计算, 由 SCR 系统反应热引起的温升约为 228°C , 因脱硝催化剂活性范围 $260\sim 430^\circ\text{C}$, 若直接进行脱硝, SCR 系统出口温度将达到 $488\sim 658^\circ\text{C}$, 将直接引起催化剂的高温失活。另外, 初始预脱硝烟气温度仅为 $40\sim 60^\circ\text{C}$, 因此需额外热源将烟气温度提升至 260°C 以上, 本系统考虑采用燃烧器开车使用, SCR 出口产生的较高反应热可通过 GGH 来预热 SCR 入口的烟气, 尤其当 GGH 预热后烟气温度高达 260°C

(上接第165页)

从我国大量的地下盐卤和油气田地下水卤中低浓度碘的回收, 亦有积极的指导意义。项目的远景经济效益丰厚。

参考文献

- [1] 张红映, 雷学联. 中国碘资源和碘化工生产与消费[J]. 磷肥与复肥, 2011, 26(2): 76-78.
- [2] 王景刚, 冯丽娟, 相湛昌, 等. 碘提取方法的研究进展[J]. 无机盐工业, 2008, 40(11): 11-14.
- [3] 史春英, 胡宏, 解田, 等. 碘回收方法及发展现状[J]. 磷肥与复肥, 2011, 26(6): 6-8.
- [4] 张承屏, 李天祥, 朱静, 等. 碘的回收方法及其在磷化工中的应用[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27(6): 7-10.

- [5] 苗钧魁, 冷凯良, 许洋, 等. 活性炭吸附法回收海带化工提碘废水中的碘[J]. 无机盐工业, 2010, (10): 54-55.
- [6] 孙克萍, 陈肖虎, 陈效军, 等. 黄磷废水的综合治理及碘回收工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2007, 36(9): 6-8.
- [7] 魏剑英, 许炎妹, 韩周祥, 等. 含碘废液中碘的回收[J]. 无机盐工业, 2007, 39(9): 47-49.
- [8] 王彤. 液膜技术提取碘的研究[J]. 化学通报, 1995, (1): 28-30.
- [9] 杨跃华, 罗如意. 湿法磷酸中碘的回收利用[J]. 无机盐工业, 2013, 45(1): 8-9.
- [10] 陆显石. 从稀磷酸中回收碘工业化常见问题及应对措施[J]. 贵州化工, 2010, 35(3): 19-21.
- [11] 汤正河, 孙纯国, 刘璐, 等. 从湿法磷酸副产品氟硅酸中提碘的研究[J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2006, 35(4): 46-49.
- [12] 宋锡高, 宋子瞻. 磷矿伴生碘的回收及其精制加工[J]. 化学工业与工程技术, 2014, 35(4): 38-42. ■

以上,热平衡稳定后,燃烧器可停止工作。

初步设计的 4 种 SCR 流程,均为“GGH+燃烧器”组合形式,如图 2 所示。

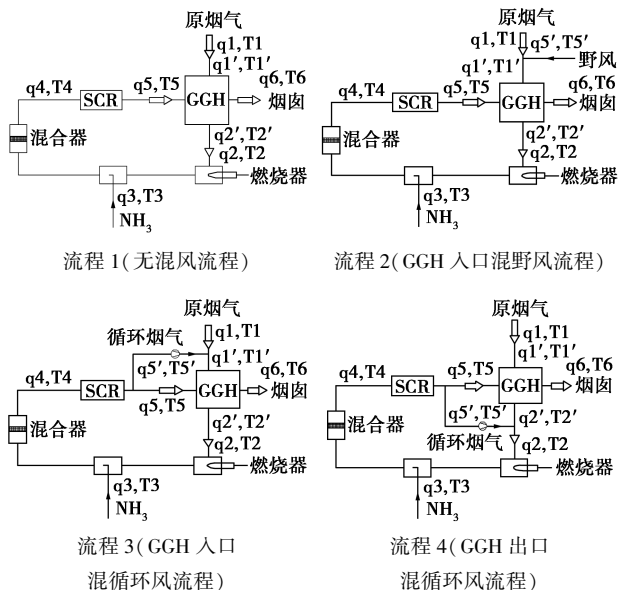


图 2 GGH+燃烧器组合 SCR 流程

当指定 SCR 进、出口脱硝温度分别为 280℃ 与 430℃,流程 2~流程 4 中脱硝塔和催化剂的体积相同,主要区别为 GGH,GGH 的传热面积影响系统的设备投资,流程 1~流程 4 的 GGH 技术参数见表 2。从表 2 可知,流程 1 需要开发出温度范围 260~508℃ 的高温催化剂,目前不可行;流程 2~流程 4 均为在不改变系统反应热的情况下,通过增加 SCR 反应塔进口的不含 NO_x 的烟气量来降低系统的温升。可知采用循环风流程 3 和流程 4 的 GGH 体积明显小于混野风流程 2 的 GGH 体积,且 GGH 出口混循环风流程 4 优于 GGH 入口混循环风流程 3,且当烟气量明显大的情况下,采用板式换热器可较管式换热器节省占地尺寸。因此采用流程 4 作为此工程的设计流程。

表 2 GGH 技术参数

项目	流程 1	流程 2	流程 3	流程 4
$q1/(m^3 \cdot h^{-1})$	8195	8195	8195	8195
$q5/(m^3 \cdot h^{-1})$	8350	12611	8350	8350
$T1(T1')/℃$	40(40)	40(33)	40(173)	40(40)
$T2(T2')/℃$	285(285)	283(283)	283(283)	283(207)
$T5/℃$	508	430	430	430
$T6/℃$	268	150	266	266
$\Delta T_m/℃$	225	131	118	225
管式换热器传热面积/ m^2	186	496	243	127
板式换热器传热面积/ m^2	74	198	97	51

图 3 所示为流程 4 的设备布置图,SCR 采用卧式脱硝塔,右侧与 GGH 相连,GGH 下侧为燃烧室,燃烧室左侧为喷氨格栅、混流格栅。冷烟气从 GGH 上口进入,换热后经 GGH 下口到达燃烧室,经燃烧器开车点火升温至 280℃,喷入 100% 浓度的氨气,经混流格栅混合进入 SCR 反应器左侧入口,SCR 脱硝后从右侧出口的热烟气进入 GGH 左侧入口,与 GGH 上口冷流体进行换热,换热后热烟气从 GGH 右侧排入指定烟囱。循环风机为 SCR 脱硝塔出口引至 GGH 冷流体出口。在系统稳定后可以靠 SCR 反应热维持系统平衡,若入口 NO_x 含量低于设计值时,燃烧器需低负荷连续运行;若出口 NO_x 浓度高于或等于设计值时燃烧器在 SCR 系统开车成功后可停运。

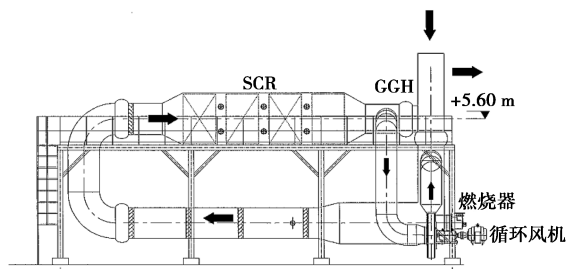
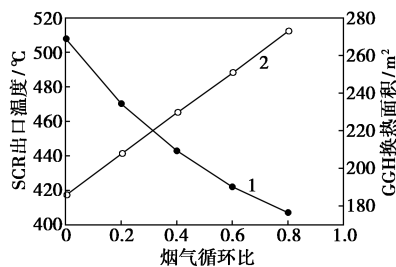


图 3 设备布置图

3 结果讨论

3.1 烟气循环比对 SCR 的影响

采用流程 4,在脱硝入口 280℃ 条件下,设计选取不同的烟气循环比对该流程进行设计。图 4 所示为烟气循环比对 SCR 出口温度和 GGH 传热面积的影响。可知随烟气循环比的增大,SCR 出口温度在逐渐降低,为保证 SCR 出口温度不高于 430℃,烟气循环比需 ≥ 0.5 。而 GGH 的传热面积随烟气循环比的变大在不断地变大。因此,选取 0.5 作为本设计的烟气循环比。



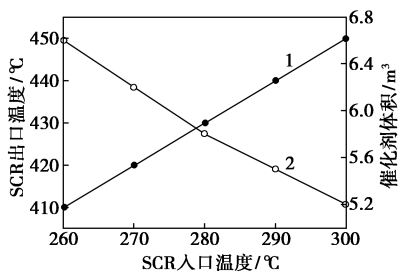
1—SCR 出口温度;2—GGH 换热面积

图 4 烟气循环比对 SCR 的影响

3.2 脱硝塔入口温度对 SCR 的影响

采用流程 4,在烟气循环比 0.5 的条件下,设计

选取不同的SCR入口温度,即脱硝温度,对该流程进行设计。图5所示为SCR入口温度对SCR出口温度和GGH传热面积的影响。可知随脱硝反应温度的增大,SCR出口温度在逐渐提高,为保证SCR出口温度不高于430℃,脱硝温度应 $\leq 280^\circ\text{C}$ 。根据文献[7]计算该SCR系统催化剂体积,可知催化剂的体积随脱硝温度的降低在不断地变大。因此,选取280℃作为本设计的脱硝SCR入口温度。

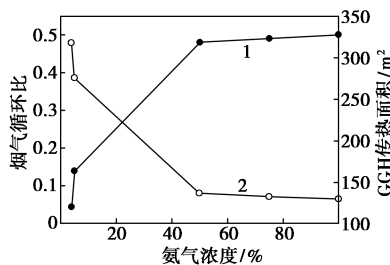


1—SCR出口温度;2—催化剂体积

图5 脱硝反应温度对SCR的影响

3.3 氨浓度对SCR的影响

采用流程4,在脱硝入口280℃及脱硝出口430℃的条件下,设计选取不同的氨气浓度对该流程进行设计。图6所示为氨气浓度对烟气循环比和GGH传热面积的影响。可知随氨气浓度的提高,GGH的传热面积在不断地降低,烟气循环比在不断地升高,从投资成本考虑,氨气浓度从2%提升至100%,GGH传热面积从330 m²降至130 m²,而GGH需采用316L材质的不锈钢来耐超浓度的酸腐蚀,GGH的投资成本影响较大。从运行成本考虑,采用100%浓度的氨气,只需将烟气循环比提升至0.5,循环风机在增大,而若采用2%~5%浓度的氨气,需额外增加稀释风机,稀释风机功率和循环风机相近。因此采用纯氨蒸发产生的100%浓度的氨气较适合本工程。



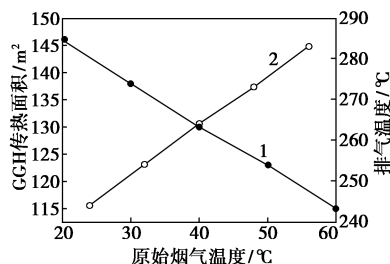
1—烟气循环比;2—GGH传热面积

图6 氨气浓度对SCR的影响

3.4 原始烟温对SCR的影响

采用流程4,在脱硝入口280℃、脱硝出口

430℃及烟气循环比0.5的条件下,设计选取不同的原始烟气温度对该流程进行设计。图7所示为原始烟气温度对GGH传热面积及排气温度的影响。可知随原始烟气温度的升高,GGH的传热面积在不断地降低,GGH热流体排气温度在不断地升高,但排气温度均高于酸露点。因此,在设计GGH选型时需采用原始烟气给定温度范围的最低温度,而非平均温度。本工程原始烟气温度40~60℃,设计选取40℃。



1—GGH换热面积;2—排气温度

图7 原始烟气温度对SCR的影响

4 结论

(1)该混酸再生过程SCR的最优设计条件为:SCR脱硝温度280℃,SCR出口控制为430℃,采用纯氨气脱硝和GGH出口混循环风工艺,GGH选型应根据原始烟气最低温度进行设计。

(2)针对同类型的混酸再生工程设计,应根据原始烟气参数进行热量衡算,计算系统温升,合理采用流程1~流程4的工艺流程。根据GGH传热面积的大小,选取管式换热器或板式换热器,对实际的工业场地状况和投资估算具有重要的指导意义。

(3)对于开发出脱硝催化剂在260~500℃,甚至更宽活性温度范围的脱硝催化剂对混酸再生SCR脱硝具有重要的工程意义。

参考文献

- [1] 张颖.国内不锈钢酸洗技术[J].金属制品,2011,37(5):37-41.
- [2] 李小明,李文峰,王尚杰,等.不锈钢酸洗废液的处理与回收技术综述[J].化工环保,2012,32(6):511-515.
- [3] 汤兵,朱又春,刘奕玲,等.钢材酸洗废酸资源化与无害化技术[J].工业水处理,2005,25(7):29-31.
- [4] 王静,沈伯雄,刘亭,等.钒钛基SCR催化剂中毒及再生研究进展[J].环境科学与技术,2010,33(9):104-108.
- [5] 于千.国内外SCR催化剂应用概述[J].应用化工,2010,39(6):921-924.
- [6] 刘福东,单文坡,石晓燕,等.用于NH₃选择性催化还原NO_x的钒基催化剂[J].化学进展,2012,22(4):445-455.
- [7] 陈玉龙,戴子剑,单春波,等.玻璃窑炉烟气选择性催化还原脱硝应用[J].现代化工,2017,37(1):164-167. ■