

# 氨法选择性催化还原工艺 在硝酸尾气治理中的应用

张元春<sup>1,2</sup>, 高圣涛<sup>1\*</sup>

(1.安徽理工大学化学工程学院,安徽淮南232001; 2.安徽淮化集团有限公司,安徽淮南232038)

**摘要:**利用已有化工装置废氨水作为还原剂,选用N-847型催化剂,采用选择性催化还原(SCR)技术对硝酸尾气进行脱硝综合治理。通过对硝酸装置进行改造有效地减少了NO<sub>x</sub>的排放,转化率高达90%以上,达到了环保、节能减排的效果。

**关键词:**硝酸尾气;氨法选择性催化还原;环保;节能减排

**中图分类号:**X701.7

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)01-0177-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.01.042

## Treatment of nitric acid tail gas by SCR-NH<sub>3</sub> method

ZHANG Yuan-chun<sup>1,2</sup>, GAO Sheng-tao<sup>1\*</sup>

(1.School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2.Anhui Huainan Chemical Group Co., Ltd., Huainan 232038, China)

**Abstract:** This paper focuses on the application of selective catalytic reduction (SCR) technology and the technical innovation of nitric acid fabrication facility. By using the waste ammonia solution in existing chemical facility as reduction agent and adopting N-847 as catalyst, the nitric acid tail gas is comprehensively treated by SCR technology. Through the renovation on the nitric acid production facility of Anhui Huainan Chemical Group, the NO<sub>x</sub> emissions decrease effectively by 90% above, which conforms to the standards of national environmental protection and achieves the targets of energy conservation and emissions reduction.

**Key words:** nitric acid tail gas; SCR-NH<sub>3</sub> method; environmental protection; energy conservation and emissions reduction

安徽淮化集团有限公司(以下简称淮化)现有的3套综合法硝酸装置采用前苏联技术并自主改造运用于生产浓硝酸及航天推进剂高纯度四氧化二氮(体积分数99.8%)。尾气最大流量40 000 m<sup>3</sup>/h,主要含氮气(95%)及氮氧化物(NO<sub>x</sub>),氮氧化物主要是一氧化氮、二氧化氮、三氧化氮等,是影响大气环境的主要污染物,同时对周边居民的健康也带来很大的危害<sup>[1-2]</sup>。

淮化综合法硝酸装置运行几十年并经过多次改造,但仍不能改变硝酸尾气排放NO<sub>x</sub>浓度高的状况,正常工况下尾气NO<sub>x</sub>的体积分数500×10<sup>-6</sup>,开停车或其他特殊工况下高达800×10<sup>-6</sup>~1 000×10<sup>-6</sup>,远远超过《硝酸工业污染物排放标准》(GB 26131—2010)所规定的硝酸企业的排放标准(200 mg/m<sup>3</sup>)。随着国家对环境问题的关注以及企业对生产系统效率更高的需求,法律法规根据技术能力的变化,NO<sub>x</sub>的排放限制将会越来越严。为达到国家规定的硝酸尾气排放标准,淮化采取成熟合理的硝酸尾气治理技术进行综合治理,实现节能减排,有效地达到环保要求。

## 1 硝酸尾气处理方法

目前国内外硝酸尾气处理方法众多,按作用原理不同,主要有吸收法、吸附法和催化法3大类<sup>[3-4]</sup>。吸收法有碱吸收法、氧化吸收法、还原吸收法和延长吸收法等;吸附法有一般吸附法和变压吸附法;催化还原法早在1934年就有提及,向氧化氮气体中加入低于闪点的燃料,然后在催化剂表面反应生成氮气和水蒸汽。通常催化还原法分为选择性催化还原法(SCR)和非选择性催化还原法(NSCR)<sup>[5]</sup>;此外还有一些上述方法的组合工艺。

非选择性催化还原法(NSCR)的催化剂一般为铂、五氧化二钒、氧化铁或钛,所需的燃料量应去除所含的氧气并且适当过量。但是该工艺的主要副产物为一氧化碳和氰化氢,容易造成二次污染,使用碳氢化合物时,还需在催化反应前将尾气预热。预热的温度直接与选择的燃料有关,天然气450~480℃,丙烷340℃,丁烷340℃,石脑油340℃,使用氢气时预热温度较低,通常为150~200℃,但是费用较高。

对于选择性催化还原工艺,氨是一个经济性较

收稿日期:2017-09-21

作者简介:张元春(1985-),女,硕士,工程师,研究方向为无机催化材料;高圣涛(1987-),硕士,讲师,研究方向为无机催化材料,通讯联系人,0554-6668421, shtgao@ aust.edu.cn。

好的还原剂,消耗远低于非选择性催化还原工艺,多为贵金属(Pt、Rh、Ru、Pd)和铁系(Fe、Co、Ni)催化剂,反应的温度一般为 300~400℃,SCR 装置可以安装在硝酸尾气降压装置的前面或后面<sup>[3]</sup>。

此外,与 NSCR 相比,SCR 减排后尾气温度也低很多,从而可以采用更简单、便宜的结构材料。最优的催化剂温度为 250~350℃,操作温度可达到 500℃。但是必须考虑到氨的成本也较高,同时为了防止在透平或后序工序形成有爆炸危险的硝酸铵,必须监控排放物里的氨含量( $10 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ )。

## 2 硝酸尾气治理技术的选择

### 2.1 准化硝酸尾气初始状况及处理要求

准化现有的 3 套综合法制硝酸工艺尾气实施治理前具体参数如表 1 所示,尾气排放量为 40 000 m<sup>3</sup>/h,成分主要为氮气(95%)、氧气(2.5%)、二氧化碳(1.3%)及氮氧化物等,其中氮氧化物正常工况下为  $500 \times 10^{-6}$ ,特殊工况下高达  $800 \times 10^{-6} \sim 1\ 000 \times 10^{-6}$ 。根据《硝酸工业污染物排放标准》(GB 26131—2010)所规定的硝酸企业的排放标准,经处理后硝酸尾气中 NO<sub>x</sub> 的含量须  $\leq 200 \text{ mg/m}^3$ 。

表 1 硝酸尾气治理前基本参数

名称	指标
尾气量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	40000
尾气排放温度/℃	150
尾气排放压力/MPa	0.01
尾气成分(体积分数)	
氮气/%	95.00
氧气/%	2.50
二氧化碳/%	1.30
水/%	0.50
酸雾/%	0.15
氮氧化物/ $10^{-6}$	500
	特殊工况下高达 800~1000

### 2.2 技术方案的选择

我国硝酸工业生产使用的最广泛的尾气处理技术主要有 SCR 和 NSCR,通常 SCR 较 NSCR 反应温度低,可以使用更简单、便宜的结构材料。

由于 SCR 成熟可靠、效率高、选择性好和良好的性价比,在世界各地 NO<sub>x</sub> 排放控制中得到了更为普遍的应用,目前使用的 SCR 数量是 NSCR 的 2 倍左右。二者的详细比较见表 2。

表 2 SCR 和 NSCR 的比较

指标	SCR	NSCR
NO <sub>x</sub> 脱除效率/%	70~90	30~80
操作温度/℃	200~500	800~1100
NH <sub>3</sub> /NO 摩尔比	0.7~0.1	0.8~0.25
NH <sub>3</sub> 泄漏量/ $10^{-6}$	<5	5~20
投资成本	高	低
运行成本	中等	中等

文献[4,6]报道了中石化南京化学工业有限公司及黑龙江黑化集团有限公司均采用选择性催化还原工艺进行硝酸尾气处理,并且效果显著。其中南京化学工业有限公司稀硝酸尾气中 NO<sub>x</sub> 浓度由 400 mg/m<sup>3</sup> 降至 50 mg/m<sup>3</sup>,去除率高达 87.5%;黑化集团有限公司以氨库驰放气作为还原剂,脱硝率一直稳定维持在 95% 左右,同时年增加热回收  $1.55 \times 10^6 \text{ kWh}$ 。

从环保和经济效益考虑,准化借鉴成功经验,利用已有化工装置废氨水,采用氨法选择性催化还原技术进行硝酸尾气脱硝治理。其中,已有化工装置中每小时可产生质量分数为 13% 的废氨水约 10 t,作为脱硝剂不仅简便易得,还可降低化工装置精馏氨水的费用,在解决环保问题的同时,还可以节约成本,具有一定的经济效益。

## 3 工艺技术方案

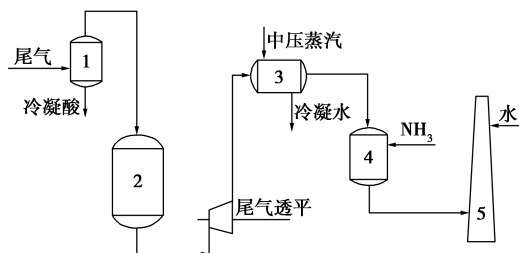
根据尾气排放和实际生产情况,准化硝酸尾气装置设计处理能力 40 000 m<sup>3</sup>/h,年操作时间 8 000 h。新增装置主要包括氨催化反应器 1 台,采用独特的气体分布器、气氨喷射器和耐高温瓷球等设计,保证较高的还原效果,降低氨的消耗量;尾气分离器 3 台,尾气加热器 3 台,1 个喷氨环,尾气处理后的分析取样装置和在线分析检测仪各 1 套。

此外,利用准化已有蒸氨器提供反应所需的气氨,为防止 3 套装置随机停跳车现象,催化还原装置所加的气氨管线设计快速切断阀,可第一时间切断气氨加入系统,保护装置安全。

### 3.1 工艺流程

准化以 NH<sub>3</sub> 作为还原剂,采用 SCR 选择性催化还原法,利用 NH<sub>3</sub> 与尾气中的 NO<sub>x</sub> 气体反应生成 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,使尾气中的 NO<sub>x</sub> 含量降至 200 mg/m<sup>3</sup> 以内,达到环保要求。为达到这一目标,对硝酸装置进行改造,具体流程见图 1。在吸收塔与尾气预热器

之间增加一尾气分离器,分离尾气中少量的酸雾及水分,以防止后序管道及尾气透平中产生铵盐,影响机组运行及安全;在尾气透平出口与排气筒之间增加尾气加热器,把尾气温度从 150℃ 升高至 180~200℃;增加氨催化反应器,内装催化剂,尾气中的  $\text{NO}_x$  气体在催化剂表面与气氨发生反应,最终生成氮气和水,达到降低  $\text{NO}_x$  排放的目的。在尾气排气筒中增加一喷水管线,每次停车后进行洗涤,以防止铵盐在排气筒中累积造成安全事故。



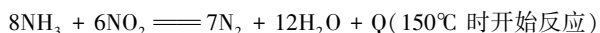
1—尾气分离器;2—尾气预热器;3—尾气加热器;  
4—催化反应器;5—排气筒

图1 硝酸尾气处理工艺流程

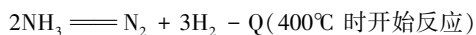
### 3.2 催化剂选择

国内经过多年发展已形成针对不同工艺,适应不同排放温度的尾气处理催化剂,主要有 170~220、220~260、320~400℃ 类型催化剂。

准化以  $\text{NH}_3$  作为还原剂,在较低的温度下, $\text{NH}_3$  基本上不与氧气发生反应,主要反应有:



随着温度的升高,由于硝酸尾气中含有 2.5% 左右的  $\text{O}_2$ ,则发生下列副反应:



因此,选择适合的反应温度和催化剂均可以降低副反应的反应速率<sup>[7]</sup>,同时结合准化硝酸装置的生产特点,选择使用 170~220℃ 类型催化剂,具体参数见表 3。此类催化剂主要成分为 W-V-Ti,经过特殊工艺高温焙烧而成,形状为颗类状,直径 3~4 mm。

表3 催化剂物性参数

名称	指标	名称	指标
型号	N-847	使用温度/℃	170~220
外观	颗粒状	使用压力/MPa	≤0.9
规格/mm	Φ(3~4)	转化率/%	≥90
压碎强度/(N·cm <sup>-1</sup> )	≥60	性能保证期/a	3

### 3.3 治理后实际运行结果

准化于 2016 年 10 月完成硝酸尾气  $\text{NO}_x$  的治理工作并成功投入使用,运行至今效果显著,催化反应器氮氧化物出口含量约  $46 \times 10^{-6}$ ,尾气脱除率高达 90% 以上,颜色由棕黄色变为无色,厂区上空不再有“黄龙”出现,完全达到脱除黄烟的效果。硝酸尾气 ( $\text{NO}_x$ ) 治理结果如表 4 所示,铵盐在排气筒中几乎没有累积,尾气加热器蒸汽消耗约 1.8 t/h (2.5 MPa 饱和蒸汽),气氨消耗约 52 kg/h,折合废氨水 400 kg/h,使废物得到了利用,节省了废氨水的处理成本。

表4 硝酸尾气 ( $\text{NO}_x$ ) 治理结果

名称	指标
氮氧化物减排率/%	≥90.8
出口氮氧化物体积分数/ $10^{-6}$	≤46
氨逃逸率/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	≤20
经过催化剂压力降/kPa	10
气氨消耗/( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	52
蒸汽消耗/( $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$ )	1.8

## 4 结论

准化采取国内外成熟的氨法选择性催化还原工艺技术和设备对硝酸尾气进行综合治理,工艺简单,催化剂寿命长,减少了  $\text{NO}_x$  排放,转化率高达 90% 以上,确保准化上空不再有“黄龙”,为环保管理上台阶奠定基础。同时,利用现有化工装置产的废氨水作为还原剂,变废为宝,达到了节能减排的良好效果。

### 参考文献

- [1] 赵明,张奇兵.选择性催化还原脱硝法(SCR)治理硝酸尾气的应用[J].化学工程师,2010,(1):38-39,42.
- [2] 霍广文,葛元义.硝酸尾气综合治理[J].中国高新技术企业,2010,(18):55-56.
- [3] 杨爱霞,王久昌.硝酸尾气处理技术分析及应用[J].当代化工,2010,42(6):791-793,802.
- [4] 彭春生.硝酸尾气治理工艺与实践[J].化肥工业,2016,43(2):50-54.
- [5] 马广大.大气污染控制工程[M].2版.北京:中国环境科学出版社,2004.
- [6] 潘利新.硝酸尾气脱硝 SCR 技术在黑化集团的应用[J].中氮肥,2014,(3):17-19.
- [7] 谭文斌,罗方舟,薛秀燕.PRO-HNO<sub>3</sub> 催化剂在硝酸尾气治理上的应用[J].化肥工业,2007,34(4):42-43,46. ■