增强型选择性非催化还原技术的工业应用

于秀娟[1] 王英东[2] 李 强[2] 包忠臣[2] 赵国君[2]

(1. 中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心;2. 中国石油大庆石化公司炼油厂)

摘 要 介绍了 ESNCR(增强型选择性非催化还原法)脱硝技术在某 FCC(流化催化裂化)装置烟气脱硝系统中的应用效果,叙述了 ESNCR 技术在原 SNCR(选择性非催化还原)技术上的改进,指出 ESNCR 技术具有经济性高、反应可以在较低温度下进行等优势。分析了喷氨后、喷氢后以及降温后 2# 锅炉烟气中 NO_X 含量的变化情况,应用实践表明:在适宜温度及采用低氮燃烧的条件下,烟气中 NO_X 维持在约 100 mg/Nm^3,脱硝效果显著。验证了低氮燃烧改造和 ESNCR 脱硝技术的实用性。

关键词 催化裂化; ESNCR 技术; 烟气脱硝

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.06.008 文章编号: 1005-3158(2017)06-0029-03

0 引 言

随着国家环保要求的日益提高,对炼油企业节能减排的要求也随之提高,现在炼油厂大多加工重油和高含硫原油,使得 FCC(流化催化裂化)装置烟气中大气污染物的排放控制也受到更多关注[1]。烟气中的主要污染物为 SO_2、NO_X、颗粒物,面对"十三五"减排的要求,催化烟气净化工程迫在眉睫,某石化公司重油催化裂化装置烟气中的污染物部分超出 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》[2],需要尽早治理,以实现达标排放。

1 烟气性质

某石化公司 1.4 Mt/a 重油催化裂化装置主要以减压渣油和二次加工装置蜡油为原料,掺渣比为 60%,装置内有两台 CO 余热锅炉,锅炉入口烟气量为 15×10^4 Nm^3/h(湿基,3.025%O_2),温度为 450~490℃左右,补燃后炉膛烟气量为 22×10^4 Nm^3/h(湿基),温度为 780~840℃左右,初始 NO_X 排放浓度为 350 mg/Nm^3(以 NO_2 计,3.025%O_2,干基),超过了 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》的要求。为降低催化烟气中 NO_X 的含量,该装置采用"增强型选择性非催化还原(ESNCR)技术+低氮火嘴燃烧技术"对余热锅炉烟气进行脱硝处理,保证 ESNCR 脱硝后 NO_X 值≤200 mg/Nm^3(标况,干基,3%O_2),满足 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》的要求,且氨逃逸浓度≤8 mg/Nm^3(标况,干基,3%O_2)。脱硝前烟气性质见表 1。

表 1 脱硝前烟气性质

类别	项目	单位	数据
流量	CO 锅炉入口	Nm^3/h(wet)	150 000
	炉膛烟气	Nm^3/h(wet)	220 000
温度	炉膛	℃	780~840
	烟气脱硫入口	℃	170
烟气组成	N_2	mol%	70.88
	CO_2	mol%	14.57
	H_2O	mol%	12
	O_2	mol%	2.55
	CO	‰	0.1
	HCN	mol%	0
	NH_3	mol%	0
	SO_2	mg/Nm^3(dry)	<450
	NO_X	mg/Nm^3(dry)	<350
	颗粒物	mg/Nm^3(dry)	<130
颗粒物分布	15 μm 以下	%	100
	10 μm 以下	%	98
	5 μm 以下	%	76

2 ESNCR 技术

在烟气脱硝方面,该催化裂化装置首先选用低氮燃烧技术[3],将两台 CO 锅炉补燃火嘴更换为低氮燃烧喷嘴,形成分散火焰,使炉膛内温度分布均匀,无明显高温区,有效抑制烟气中 NO_X 的生成,降低了 NO_X 排放;其次该装置 CO 余热锅炉的烟气温度范围为 760~840 ℃,而传统的 SNCR 反应温度窗口为 850~1 050 ℃,所以只能采用 ESNCR[4]。

于秀娟,1997 年毕业于齐齐哈尔大学精细化工专业,现在中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心从事职业健康、安全环保技术研究工作。
通信地址:黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯呈祥路 2 号,163711

ESNCR 技术为增强型 SNCR 脱硝技术，传统的 SNCR 工艺反应温度较高，当催化装置采用完全再生时，装置内如无适宜的温度条件，SNCR 法不宜使用，且 SNCR 法脱硝效率低，通常仅能保证 50%脱硝效率，因而在脱硝要求高的区域也不宜使用[5]。ESNCR 通过在传统的 SNCR 工艺中加入氢气，使其与还原剂以一定的比例混合，从而将 SNCR 反应温度向低温方向偏移[6]，该工艺可适用于绝大部分的催化裂化装置。该 FCC 装置 CO 余热锅炉的烟气温度范围为 760～840 ℃，采用 ESNCR 技术后，用 NH_3 与氢气的混合物喷入炉内与 NO_X 进行选择性反应。还原剂(NH_3)喷入处炉膛温度为 760～840 ℃，NH_3 与烟气中的 NO_X 进行反应生成 N_2，其主要反应机理为：

$$4NO+4NH_3+O_2 \xrightarrow{H_2} 4N_2+6H_2O \quad (1)$$

$$NO+NO_2+2NH_3 \xrightarrow{H_2} 2N_2+3H_2O \quad (2)$$

该技术以锅炉炉膛为反应器，在炉膛内不同的高度上布置还原剂喷射口，主要是为了满足在不同的锅炉负荷下把还原剂喷射到具有合适温度窗口的炉膛区域内。在滞留时间方面，NH_3 必须和 NO_X 在合适的温度区域内有足够的停留时间，才能保证烟气中 NO_X 的还原率。氢气的参与增加了 NH_3 与 NO_X 反应的中间体(活性基元)，降低其反应活化能，促进反应的顺利进行。

3 ESNCR 技术优势

ESNCR 脱硝技术由于其独特的系统组成，具有以下特点：

①ESNCR 脱硝系统的建设为一次性投资[7]，运行成本低。在脱硝过程中不使用催化剂，不存在增加系统压力损失等其他烟气脱硝技术引起的弊端。

②ESNCR 脱硝系统设备占地面积小，当现有余热锅炉的脱硝技术改造效率较低时，ESNCR 脱硝技术经济性高。

③ESNCR 工艺的整个还原过程都在锅炉内部进行，不需要另外设立反应器。

④ESNCR 脱硝技术由于在锅炉内部进行，脱硝效率受锅炉设计、锅炉负荷等因素的影响较大。

⑤ESNCR 由于不采用催化剂，不受灰尘的影响，可以更经济有效地取得总量控制的较好效果[8]，可以单独使用或作为 SCR(烟气中的主要污染物为 SO_2、NO_X、颗粒物)及其他低氮燃烧技术的必要补充。

⑥氢气的参与增加了还原剂与 NO_X 反应的中间体(活性基元)，降低其反应活化能，促进反应可以在相对较低温度下进行。

4 调试过程

该 FCC 装置脱硝部分 ESNCR 系统于 2015 年 10 月引氨气、氢气开工运行，1# 锅炉、2# 锅炉均为 1 区喷氨、2 区冷却风保护的运行方式，具体调试过程如下。

4.1 喷氨后 NO_X 含量变化

2# 锅炉喷氨后 NO_X 含量变化趋势见图 1。

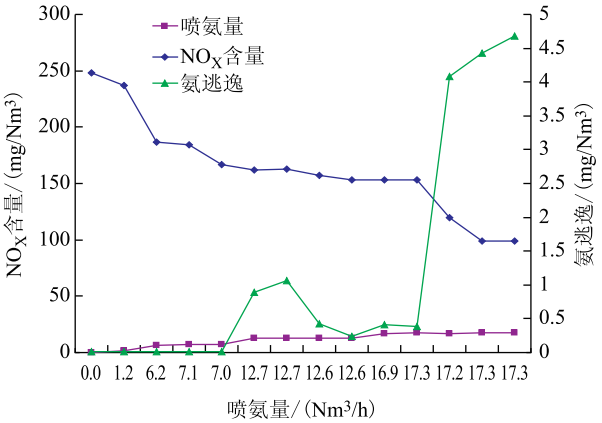

图 1 2# 锅炉喷氨后 NO_X 变化趋势

2# 锅炉不注入氢气仅注入氨气、炉膛温度为 827 ℃时，氨气可与烟气中 NO_X 反应，由图 1 可知，喷入氨气后，NO_X 很快降至 200 mg/Nm^3 以下，随着注氨量的增加，烟气中 NO_X 下降趋势明显，最低降至 99 mg/Nm^3，但注氨量大于 17 Nm^3/h 后，氨逃逸明显上升。

4.2 喷氢后 NO_X 含量变化

注入氢气后，烟气中 NO_X 含量略有增加，停止注入氢气，烟气中 NO_X 含量下降。主要原因为：在氢气存在的环境下，逃逸氨与过剩氧气反应生成 NO_X，造成烟气中 NO_X 的增加。

2# 锅炉固定喷氢气量条件下 NO_X 含量变化趋势见图 2。

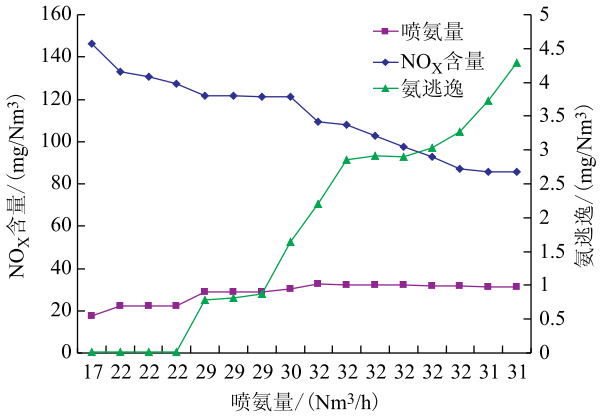

图 2 2# 锅炉固定喷氢量条件下 NO_X 含量变化趋势

由图 2 可知,注氢量维持在 17 Nm^3/h,继续逐渐增加氨气用量,烟气中 NO_X 继续下降,最低降至 85 mg/Nm^3,但注氨量大于 29 Nm^3/h 后,氨逃逸明显上升。

2# 锅炉固定喷氨气量条件下 NO_X 变化趋势见图 3。

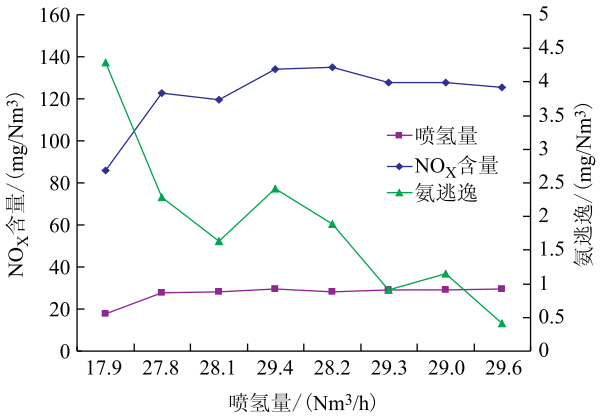

图 3　2# 锅炉固定喷氨量条件下 NO_X 含量变化趋势

由图 3 可知,注氨量维持在 30 Nm^3/h,继续逐渐增加氢气用量,烟气中 NO_X 上升,但氨逃逸明显下降。

4.3 降温后 NO_X 含量变化

2# 锅炉炉温降低后 NO_X 含量变化趋势见图 4。

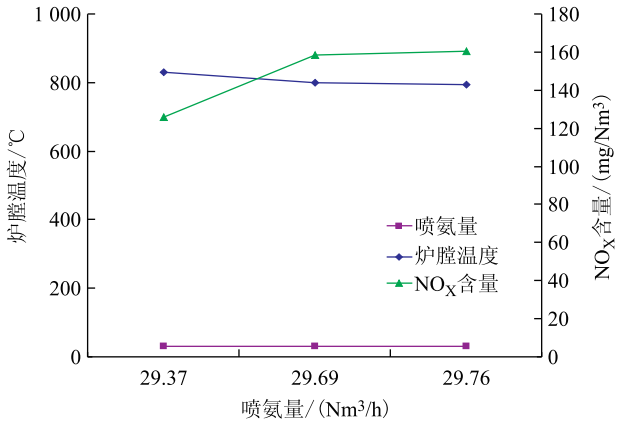

图 4　2# 锅炉炉温降低后 NO_X 含量变化趋势

由图 4 可知,维持注氢量、注氨量不变,2# 炉炉膛温度由 829℃降至 795℃后,烟气中 NO_X 含量由 125.61 mg/Nm^3 增加至 160.34 mg/Nm^3,证明低温不利于氨气与 NO_X 反应。

5　结　论

该 FCC 装置烟气脱硝应用 ESNCR 技术之后,经过多次调试,脱硝效果显著,烟气中 NO_X 维持在 100 mg/Nm^3,最低时可达到 80 mg/Nm^3,预计装置可减少 NO_X 排放 120 t/a,为节能减排作出了贡献,为催化裂化装置烟气脱硝技术的研究提供了重要数据。

参 考 文 献

[1]　李继红.低氮燃烧+SNCR 联合脱硝技术在 75 t/h 煤粉锅炉上的应用[J].中国科技博览,2015,28(11):245-246.

[2]　阚伟,赵丽娟,杨玉臣,等.炼油厂 FCC 装置烟气脱硝技术的选取[J].广州化工,2015,43(8):179-180.

[3]　王刻文,胡敏,郭宏昶,等.催化烟气脱硝工艺选择探讨[J].山东化工,2013,42(10):213-217.

[4]　梁亮,仝明.浅析催化裂化装置余热锅炉烟气脱硝的技术要点[J].石油化工安全环保技术,2012,28(4):52-54.

[5]　蒋扬虎,丁翠娇,郑兆平,等.燃烧 NO_X 生成机理及抑制方法[J].武钢技术,2000,38(6):17-21.

[6]　李智森.燃烧中氮氧化物的形成和防治[J].污染防治技术,1994(11):6-7.

[7]　严艳丽,魏玺群.NO_X 的脱除及回收技术[J].低温与特气,2000,18(4):24-30.

[8]　王旭珍,赵宗彬,徐秀峰.NO_X 的催化转化研究进展[J].烟台师范学院学报(自然科学版),2001,17(4):296-304.

(收稿日期　2017-11-15)

(编辑　王　薇)