

# 尿素湿法脱硝技术在硝酸银生产尾气处理的工艺经济性研究

刘 瑜 查凤娟 ( 中科铜都粉体新材料股份有限公司, 安徽 铜陵 244000 )

**摘 要:** 本文介绍了针对硝酸银尾气采用的尿素湿法脱硝工艺, 分析了脱硝工艺原理, 并提出脱硝工艺存在的技术问题, 通过理论分析提出相应的解决措施并在生产实践上进行应用, 取得经济和社会效益, 达到较为理想的效果。

**关键词:** 尿素; 氮氧化物; 脱硝技术; 经济效益

## 1 概述

以白银与硝酸为原料采用金属银法生产硝酸银, 生产过程中会产生大量的氮氧化物, 而氮氧化物是一种呈黄色的高毒性气体物质, 处理难度大, 如果不采取有效治理措施, 直接通过烟囱排放, 会造成空气污染, 破坏生态环境的稳定, 也是大气污染的元凶<sup>[1]</sup>。因此, 国家相关标准都对氮氧化物排放提出明确要求, 如《无机化学工业污染物排放标准》(GB31573-2015)、《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)中相关规定要求( $\text{NO}_x$  最高允许排放浓度  $240\text{mg}/\text{cm}^3$ ), 为保证废气处理设备设施经济有效稳定运行, 从工艺原理着手, 分析各过程工艺原理找出影响处理效果的因素, 提出有效的解决办法是极其必要的。本文结合公司尿素脱硝工艺与装置进行相关的应用研究<sup>[2-4]</sup>。

## 2 废气处理工艺

### 2.1 工艺路线

4台并联的硝酸银反应釜产生的废气经列管式换热器冷却, 以使部分酸回流至反应釜, 冷凝后的尾气并入排放总管进入2级串联的鼓泡吸收罐, 与部分补充的空气进行氧化, 然后进入一套4级串联射流塔中进行尿素还原, 处理后的尾气经喷淋塔经碱吸收后经高15m尾气烟囱排放。其中前端硝酸银反应釜产生的废气由4级串联射流塔提供的负压导出; 后端喷淋塔由风机提供动力源, 保证处理后的废气有序进入下游装置。

### 2.2 工艺详述

①废气冷凝与气雾分离: 首先, 在反应釜烟气排放口安装列管式换热器, 用于回收烟气中的贵金属, 由于反应温度较高, 釜内液面气泡破碎, 破碎的小液珠会随着烟气方向运动, 在反应釜上方的冷凝器内,

遇冷液化随即回流入反应釜内, 极大的减少贵金属的损耗, 减少酸和吸收药剂的用量。

②氮氧化物进入2级鼓泡吸收罐: 经冷凝器冷凝后的烟气进入鼓泡吸收罐, 鼓泡罐内装有清水。烟气由吸收罐的底部进入, 在鼓泡吸收罐底部的进气管加装鼓泡喷头, 让烟气从罐底部布满细孔的装置中冒出, 与清水充分接触, 吸收药剂中残余的酸, 在气液混合过程中同时存在着烟气中的 $\text{NO}$ 与补充空气中的 $\text{O}_2$ 进行氧化反应使部分 $\text{NO}$ 氧化。

③氮氧化物进入4级射流喷射塔: 4级射流塔装药剂为尿素与氢氧化钠。废气随后进入射流喷射塔, 射流喷射塔的优点在于烟气经射流塔吸入后被喷射器强制打碎, 跟随喷射器中药剂的行走方向运动, 与药剂充分混合后将氮氧化物充分吸收。

氮氧化物经过射流器强制打碎及混合后再次经过射流塔的填料层及喷淋层, 再次被填料及喷淋液进行吸附, 最后经过射流塔丝网除沫器进行气沫消除, 为下级处理设备减少废气处理压力。单级射流喷射塔的净化效率为80%左右。

④总废气排入1级喷淋塔: 喷淋塔内药剂为碱液。在烟气喷淋塔处理过程中, 烟气从侧面进入烟气喷淋塔内部, 烟气由烟气喷淋塔底部向上运动, 而药剂经过喷淋装置由烟气喷淋塔上部向下运动, 药剂和烟气会在烟气喷淋塔内部形成对流, 使得气体和药剂能够充分混合, 随后气体会通过再生分布器, 再一次进行气液混合, 最后经过多处填料层以及喷淋层最大可能对酸气进行处理。

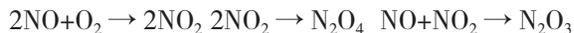
## 3 尿素湿法脱硝技术基本原理

尿素湿法烟气脱硝就是采用尿素水溶液喷淋吸收烟气中的 $\text{NO}$ 和 $\text{NO}_2$ , 并利用尿素与之反应生成氮气,

从而达到烟气脱硝的目的<sup>[5-7]</sup>。

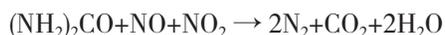
尿素湿法烟气脱硝的原理如下：

首先，烟气中的 NO 和 NO<sub>2</sub> 在气相中生成 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，具体的化学反应如下所示：



接下来，生成的产物通过分子扩散作用从两相界面由气相扩散到液相主体，在液相中形成 HNO<sub>3</sub> 和 HNO<sub>2</sub>，并分别电离成 H<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>，生成的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 与 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO（尿素）反应生成 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等。

尿素脱除 NO<sub>x</sub> 的总化学反应式可以表述为：



由上述机理可见，NO<sub>x</sub> 的去除主要是通过 NO 氧化，随后溶于水溶液，与尿素发生化学反应达到去除的目的<sup>[8]</sup>。

## 4 尿素湿法脱硝需要解决的技术问题

### 4.1 NO 的吸收率

在尿素湿法烟气脱硝反应体系中，溶液中的尿素可以直接与溶于液相的 NO<sub>x</sub> 反应，而 NO<sub>x</sub> 由气态转入水相主要是通过 NO<sub>x</sub> 在溶液中的吸收平衡来实现<sup>[9-10]</sup>。

液相脱除烟气中的 NO<sub>x</sub>（一般 NO 占 90% 以上）的主要障碍是 NO 在水中溶解度很低，室温（25℃）其亨利常数为  $1.94 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot \text{Pa}$ ，液相中的传质阻力较大，通过改变温度以及溶液的 pH 值的方法都不能使 NO 在水中溶解度明显提高。因此，使 NO 转化为容易吸收的形态是尿素湿法脱硝技术的关键所在。

NO 在吸收液中的溶解度与其氧化度（即烟气中 NO<sub>2</sub>/NO 的摩尔比）有关，当氧化度为 1 时，NO 在吸收液中的溶解度最大，与尿素溶液的反应速度最快，此时可获得最大的吸收率。

为了提高氧化度，气体在进行吸收前可以经过充分氧化。氧化的方法主要有干法氧化和湿法氧化两种，干法氧化主要是用气体进行氧化，一般用空气、氧气或者臭氧进行氧化。湿法氧化一般用氧化剂进行氧化，如高锰酸钾、双氧水、重铬酸钾、次氯酸钠等溶液。与干法氧化相比，湿法氧化有很多优点，例如气液相直接接触，其传热和传质效率要比干法氧化高的多，NO 的氧化速度较快，所以湿法氧化速度大于干法氧化速度。但是湿法氧化需要在溶液中加入氧化剂，而氧化剂可以与吸收液中的尿素（还原剂）进行反应，导致氧化剂及尿素消耗量增加，因此尿素湿法脱硝工艺中一般采用干法氧化。

主要采取的措施是错峰生产，即间隔式投料，避

开多台氧化釜同时进行氧化作业，同时在鼓泡吸收罐前端补充空气，补充气量占总气量的 3/5 以上，使过程中产生的 NO 在鼓泡吸收罐与射流塔都可以进行全程氧化以提高 NO 转化度。

### 4.2 尿素的利用率

尿素在废气处理上的应用应尽量避免过程中副反应的产生与尿素在外排液中过量残留增加废水处理的压力。

主要的副反应是尿素水解，产物是氨和二氧化碳，氨与射流塔中的循环液反应生成硝酸氨，反应过程中产生的氨并不参与脱硝反应（氨法脱硝的反应需要在一定的条件下进行，主要包括温度、氨氧比、催化剂等。温度是影响氨法脱硝反应的关键因素之一，一般要求在 200℃ 以上才能进行反应）。尿素的水解条件主要包括温度和压力，在工业生产中，尿素水解通常在水的作用下进行，在酸性、碱性或中性溶液中均可发生，且随着温度的升高，水解的速度和程度都会增加，pH 值降低尿素水解速度加快，在碱性条件下，水解较为缓慢。具体来说，尿素在 130~180℃ 和 0.17~0.2MPa 的反应条件下，首先生成中间产物氨基甲酸铵，随后氨基甲酸铵分解，生成氨气和二氧化碳。在更苛刻的条件下，如 1.7MPa 和 200℃，水解过程可以更完全，使得废液中的尿素被 2.0MPa 的蒸汽水解成氨和二氧化碳。

主要的措施一是循环液配料时加入适量的氢氧化钠以控制循环液 pH 值在 7 以上，同时射流塔循环液控制液温不超过 70℃（一般在 40~60℃），二是循环液外排前进行检测液体的氧化还原电位，以确定无过量的尿素外排。

### 4.3 外排液中的亚硝酸盐的控制

废气处理外排液的来源主要有鼓泡罐中的吸收液与射流塔中的循环液。其中鼓泡罐中主要加入的是清水，经吸收烟气后会产生硝酸与亚硝酸，溶液呈酸性，酸度越高对氮氧化物的吸收量越大，外排会造成水体 COD 值变高，射流塔中的循环液中主要为硝酸盐，对水体中 COD 值影响不大。

主要的措施是延长外排鼓泡罐内吸收液的周期，使吸收液呈饱和状态，需要外排时打入多级射液塔中作为射流塔补液，处理后外排。

## 5 生产应用

### 5.1 生产基本情况

硝酸银生产线配有 4 台 3m<sup>3</sup> 反应釜密闭反应，每

釜投料 1t 白银，采用间隔投料，间隔时间 12h，其中  $\text{NO}_x$  产生量较大的在反应阶段，反应时间 8h。每天累计投料 2t 银粉，3t50% 硝酸。每天（2t 白银处理量） $\text{NO}_x$  最产生量 231kg（以  $\text{NO}$  计），每小时产生量 30kg（以  $\text{NO}$  计），产生氮氧化物废气  $50000\text{mg}/\text{m}^3$ ，气量  $1000\text{Nm}^3/\text{h}$ 。各工序操作如下：

①鼓泡吸收罐：鼓泡吸收罐内装有清水，最终药剂排放产物为稀硝酸。鼓泡吸收罐考虑 2 天更换一次药剂，每台鼓泡吸收罐内药剂 250L-300L，每次更换产生废水约 600L，pH 为 0.5 左右。

②射流喷射塔：射流喷射塔利用高速循环的药剂产生的抽力将前端的废气抽入塔内，与药剂强制混合发生反应。四级射流塔内药剂为尿素溶液，最终排放产物为：含氨氮的酸性废水。

③喷淋塔：喷淋塔内药剂为碱液，最终排放产物为：含钠盐的碱性废水。

## 5.2 工艺指标

银精炼车间内有 4 台  $3\text{m}^3$  硝酸溶银反应釜，正常生产时，每天消耗 2000kg 银粉、3000kg 浓度为 50% 硝酸溶液，产生氮氧化物废气  $50000\text{mg}/\text{m}^3$ 。实测指标如下表：

项目 取样时间	2024 年 4 月 21 日 10 点	2024 年 4 月 21 日 14 点	2024 年 4 月 21 日 20 点	2024 年 4 月 22 日 8 点
氮氧化物 浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	82	78	76	40
取样点：四级射流塔出口检测点				

射流喷射塔对氮氧化物废气处理效率可以达到 80% 左右，经四级射流喷射塔处理，氮氧化物浓度为  $50000 \times 0.2 \times 0.2 \times 0.2 \times 0.2 = 80\text{mg}/\text{m}^3$ ，满足国家排放要求的  $\leq 240\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 6 经济效益和社会效益

在全球市场中，硝酸银行业的竞争格局日益激烈。各国企业纷纷加大技术研发和产品创新力度，以提高产品质量和降低成本。在全球环保意识的推动下，硝酸银行业将更加注重环境保护和可持续发展推动绿色生产和循环经济的发展，尿素湿法烟气脱硝过程解决了硝酸银生产尾气难处理和二次污染问题，减少硝酸银生产尾气后期处理费用和对环境带来负面影响，且尿素湿法烟气脱硝的成本较低，较臭氧氧化法成本费用可降低 20% 左右，具有良好的经济效益和社会效益。

## 7 结论

尿素湿法烟气脱硝过程采用的原材料为氧气（或

者臭氧）、尿素，反应生成物为二氧化碳、氮气、水。脱硝完成后的废液经补充尿素后循环使用，不产生二次污染的废弃水体，避免了传统水洗法、碱吸收法等工艺存在的酸性污染、副反应多、副产品难于回收等问题，符合环保及清洁生产要求。就操作费用而言，尿素湿法烟气脱硝仅仅需要补充消耗的尿素，没有需要更换的昂贵催化剂，操作费用相对较低。如果采用臭氧氧化，则系统电耗相对较高（视臭氧消耗量，即气相中氮氧化物含量而定）。尿素湿法烟气脱硝设备相对简单，操作条件温和（ $50\sim 60^\circ\text{C}$ ），相对于法脱硝工艺温度更低。尿素湿法脱硝技术采用吸收液大流量循环操作，因此对气量及烟气中氮氧化物含量的波动不敏感，即操作弹性较大。

## 参考文献：

- [1] 赵济强, 靖伯奎. 氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 废气治理工程实例 [J]. 环境工程, 2010, 03: 88-90.
- [2] LAMBETH, DAVI J.  $\text{NO}_x$  enzymes and the biology of reactive oxygen [J]. Nature reviews immunology, 2004, 4(3): 181-189.
- [3] LI Y, ROTH S, YASSINE M, et al. Study of factors influencing the performance of a  $\text{NO}_x$  trap in a light-duty diesel vehicle [J]. International fuels lubricants meeting exposition, 2000, 6(5): 2507-2513.
- [4] ZHEN W, LI Y, YONG H. Numerical simulation and analysis on the influencing factors of  $\text{NO}_x$  emission in full scale coal fired utility boilers [J]. Boiler technology, 2013, 4(2): 13.
- [5] 阮海兴, 郭理想, 彭春嘉, 陈伟东. 一种氮氧化物尾气处理的工程实例 [J]. 化工管理, 2016(32): 235.
- [6] 赵悦, 刘文辉, 于宁, 李敏, 任广行, 杨燕. 氮氧化物处理技术及其在催化剂生产中的应用 [J]. 当代化工, 2015, 44(10): 2431-2434.
- [7] 汪家铭. 尿素法 SCR 烟气脱硝技术及其应用前景 [J]. 合成技术及应用, 2013, 28(1): 28-32.
- [8] 刘鑫. 尿素溶液吸收工艺尾气中  $\text{NO}_x$  的影响因素 [C]. 中国核学会. 中国核科学技术进展报告(第八卷) 中国核学会 2023 年学术年会论文集-核化工: 辐射防护. 科学技术文献出版社, 2023: 6.
- [9] 彭浩, 张晓云. 我国氮氧化物治理技术的现状和研究进展 [J]. 广东化工, 2009, 36(12): 83-85.

## 作者简介：

刘瑜 (1971-) 男, 中科铜都粉体新材料股份有限公司化工高级工程师。