

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.03.003

有色冶炼烟气脱硝技术现状及展望

赵志龙,王芳,童震松

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:有色金属行业的大气污染治理,目前以治理烟气中的粉尘、SO₂和NO_x为主,其中对NO_x的治理刚刚起步,相关的标准和规范仍在不断更新和完善,治理技术也在借鉴其它行业的基础上不断探索和创新。通过分析有色冶炼行业的NO_x排放特点和排放标准要求,指出了当前有色冶炼行业脱硝的现状和发展趋势。

关键词:有色金属行业;氮氧化物;干法吸附;联合脱硫脱硝

中图分类号:X701.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2021)03-0019-03

Present Situation and Prospect of Denitrification Technology of Nonferrous Smelting Flue Gas

ZHAO Zhi-long, WANG Fang, TONG Zhen-song

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Air pollution control in nonferrous metals industry at present is mainly control dust, SO₂ and NO_x in flue gas. NO_x control is just started; the relevant standards and criterion are still constantly updated and improved. Control technology is continuously explored and innovated reference other industries. Through analyzing NO_x emission characteristics and emission standard requirements of nonferrous metals industry, current situation and development trend of denitration in nonferrous metals industry is pointed out.

Key words: nonferrous metals industry; nitrogen oxide (NO_x); dry process adsorption; combined desulphurization and denitration

近年来,我国有色行业发展迅猛,随之而来的烟气治理形势也愈来愈严峻。有色行业冶炼烟气具有污染物浓度较高、烟气量相对不太大、波动性大的特点,给有色行业冶炼烟气的综合治理增加了难度。

1 有色行业NO_x排放特征

有色行业大气污染控制相对起步较晚,加上有色行业烟气条件多变、成分复杂,增加了烟气治理的难度。有色行业的大气污染治理,目前以治理烟气

中的粉尘、SO₂和NO_x为主,NO_x的治理处于起步阶段,由于NO_x的监测还没有纳入有色行业的例行监测中,因此行业对NO_x排放的关注度不高^[1],相关的标准和规范仍在不断更新和完善,治理技术也在借鉴其它行业的基础上不断探索和创新。

我国的有色金属冶炼烟气NO_x排放主要分为三种类型,分别为制酸尾气、工业炉窑烟气和贵金属车间废气。对于不同的工艺,NO_x浓度的差异很大,可从几十毫克每立方米到几万毫克每立方米,需

收稿日期:2021-01-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903100);矿冶科技集团有限公司科研基金探索项目(02-2012)

作者简介:赵志龙(1970-),男,黑龙江齐齐哈尔人,正高级工程师

分别采用不同的方法来处理。

2 有色行业 NO_x 排放标准

2010年,我国最早的有色行业污染物排放标准《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)和《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)发布实施,标准中均未对 NO_x 排放浓度限值进行规定。

2013年,环保部对 GB 25466—2010 进行修改完善,制定了标准的修改单,增加了 NO_x 的排放限值。2014年,环保部对 GB 25467—2010 进行修改完善,制定了标准的修改单,增加了 NO_x 的排放限值。

在2014年发布实施的《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB 30770—2014)和2015年发布实施的《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》(GB 31574—2015)中,都对 NO_x 排放浓度限值进行了规定。可见,国家对有色行业 NO_x 的排放逐渐重视,有色行业冶炼烟气的治理要求越来越严格。

我国有色行业主要污染物排放标准的 NO_x 排放限值见表1。

表1 有色行业 NO_x 排放标准
Table 1 NO_x emission standard for
nonferrous metals industry

标准名称	/(mg·m ⁻³)	
	排放限值	特别排放限值
《铅、锌工业污染物排放标准》 (GB 25466—2010)	—	100
《铜、镍、钴工业污染物排放标准》 (GB 25467—2010)	—	100
《锡、锑、汞工业污染物排放标准》 (GB 30770—2014)	200	100
《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》 (GB 31574—2015)	200	100

3 有色行业 NO_x 排放类型

3.1 制酸烟气

我国有色冶炼企业制酸尾气基本符合行业 NO_x 的排放标准要求,NO_x 的排放浓度一般在 200 mg/m³ 以内。因此,冶炼制酸烟气中 NO_x 的排放大都没有引起国内的关注,也几乎没有案例参考。

选择性催化还原法(SCR法)用于冶炼制酸烟气脱硝是将脱硝反应器放置于制酸一段转化前,此时烟气已经得到充分净化,也满足反应温度的要求。国外 SCR 法已成功应用于冶炼烟气制酸中 NO_x 的去除。荷兰的 Budel Zink 锌厂将 SCR 法应用于冶

炼烟气制酸中去除 NO_x,效果良好。设计 NO_x 进入浓度为 200 mg/m³,去除效率可达 95%。日本某冶炼厂制酸系统采用 SCR 装置进行改造,设计 NO_x 进入浓度为 200 mg/m³,去除效率可达 95%^[2]。

采用冶炼制酸烟气的脱硝方法后,成品硫酸中的 NO_x 含量可满足工业硫酸标准要求。除制酸烟气脱硝外,也可以采用直接去除成品硫酸中 NO_x 的方法。

3.2 炉窑烟气

各类有色炉窑烟气中 NO_x 的浓度一般在几十到上千毫克每立方米,烟气温度基本可以满足 SNCR 法的要求,在收尘过程中,烟气温度降到 120~300 ℃,但是烟气中含有的重金属氧化物烟尘会使 SCR 催化剂迅速失活。

国内某铅锌冶炼企业设计了一套 SNCR 尿素法脱硝装置处理铅冶炼底吹炉烟气中氮氧化物,经工业试验实践证明,在底吹炉直升烟道下部以 80~120 L/h 的喷淋量将质量分数 10%~15% 的尿素水溶液雾化喷入,制酸尾气 NO_x 浓度可以达到特别排放限值 100 mg/m³ 以下的要求^[3]。

3.3 贵金属车间废气

有色行业中,一般会使用大量硝酸用于稀贵金属的酸洗、酸溶、浸出,NO_x 会伴随加热过程中硝酸雾等物质的排放而排出,浓度在几千到几万毫克每立方米,且具有间歇性排放特征。目前,稀贵金属冶炼车间产生的 NO_x 普遍采用碱吸收方法处理,对 NO_x 的总体吸附效率较低,效果不明显^[4-5]。

矿冶集团将自主研发的干法吸附工艺替代韶关冶炼厂原有的碱吸收工艺,应用于贵金属车间 NO_x 的治理,NO_x 浓度从几万毫克每立方米下降到排放标准以下,效果良好。近年来,矿冶集团对吸附剂原料选择上做了改进,进一步改善了 NO_x 的吸收效果,同时提高了吸附剂的机械强度。

4 脱硝技术

4.1 传统脱硝技术

传统脱硝技术分为干法和湿法两大类,其中,干法又包括催化还原法、催化分解法、电子束照射法和吸附法几大类;湿法包括碱吸收法、酸吸收法和其他吸收法。几种主流的烟气脱硝技术特点如下。

1) 选择性催化还原法

在一定的温度范围内,用 NH₃ 等还原气体和铂、钨、钼、铁等催化剂,有选择性地使 NO_x 还原成 N₂ 和 H₂O,NO_x 的去除率超过 90%,适用于处理大气量的工业炉窑废气。其缺点是 NH₃ 对储运和设

备有要求,催化剂昂贵,处理后的尾气中过量的 NH_3 需要处理。

2) 非选择性催化还原法

在一定温度和催化剂(铂、钨等贵金属)的作用下,含 NO_x 的气体与氢、甲烷、一氧化碳和低烃类化合物还原剂发生反应,反应产物为氮气、水和二氧化碳。但不同的还原剂,预热温度和起燃温度也不同,对工艺设备要求较高,受锅炉结构尺寸的影响很大,多作为低氮燃烧技术的补充处理手段。

3) 吸附法

采用吸附剂通过化学吸附或物理吸附来处理 NO_x 。化学吸附的吸附剂是氢氧化锰、碱性氧化铁等物质。物理吸附的吸附剂主要有分子筛、硅胶、沸石、活性炭及高分子材料。传统吸附方法存在吸附效率有限的问题。

4) 吸收法

通常是利用碱液吸收 NO_x ,生成亚硝酸和硝酸。该法可以吸收 NO_2 ,对 NO 的吸收效率很低,要增大 NO 的吸收效率,须加入氧化剂将 NO 氧化成 NO_2 。

4.2 联合脱硫脱硝技术

联合脱硫脱硝技术是指将传统脱硫技术和脱硝技术组合在一套脱硫脱硝设备中的技术。该类技术中 SO_2 和 NO_x 的脱除在一个流程中串联进行,在脱除机理上与单独脱硫、脱硝相似^[6],其典型工艺包括以下几种:

- 1) 电力行业经典路线:脱硝—除尘—脱硫;
- 2) 低温或升温脱硝路线:除尘—脱硫—脱硝;
- 3) 纯干法脱硫路线:脱硫—除尘—脱硝;
- 4) 高温除尘路线:除尘—脱硝—脱硫。

矿冶集团与韩国大荣 C&E 株式会社合作,开发了波纹板式中温 SCR 催化剂。该催化剂在 230~300 °C 内可保证 90% 以上的脱硝效率,且抗中毒性能良好,经中试试验和工程应用结果表明,其完全能满足烟气脱硝的技术和性能要求。河北某年产 75 万 t 焦炉烟气脱硫脱硝项目,烟气量为 180 000 m^3/h (标态,下同),原烟气中 SO_2 浓度为 200 mg/m^3 , NO_x 浓度为 900 mg/m^3 ,粉尘浓度为 50 mg/m^3 ,利用中温 SCR 脱硝+密相干塔半干法脱硫的工艺进行治理后,烟气中 SO_2 浓度达到 30 mg/m^3 以下, NO_x 浓度达到 100 mg/m^3 以下,粉尘浓度达到 10 mg/m^3 以下,项目已于 2018 年 4 月正式投运,运行稳定、良好。

4.3 脱硫脱硝一体化技术

脱硫脱硝一体化技术是基于冶炼炉窑烟气和制

酸烟气的特点研发的,该技术以传统烟气脱硫技术为基础,同时进行协同脱硝,能够在—个过程内实现烟气中 SO_2 和 NO_x 的同时脱除,是有色冶炼烟气脱硝的发展趋势。该技术不仅具备传统技术的优势,还具备自身独特的优势。脱硫脱硝一体化技术包括钙基吸附剂脱硫脱硝法、电子束法、脉冲电晕法等。

矿冶集团以密相干塔半干法烟气脱硫技术为基础,探索和分析具有催化活性的有价金属在催化氧化烟气中 NO 及在协同吸收 SO_2 和高价态 NO_x 工艺中的作用,进而通过脱硫脱硝副产物的组成、形貌等的观察和分析,揭示脱硫过程中协同脱硝的内在机制,形成了适用于铜冶炼烟气的半干法协同脱硫脱硝技术体系,并在实际工程中得到了应用。

国内某冶炼厂制酸尾气脱硫脱硝采用臭氧发生器将厂内生产的氧气制成一定浓度的臭氧,将臭氧通入硫酸二级浓酸吸收塔后端,将烟气中难以被吸收处理的 NO 转化为易于吸收处理的 NO_2 ,后经液碱脱硫塔将烟气中的 SO_2 、 NO_x 一并去除,能够稳定达到排放标准中特别排放限值的要求。

5 结语

通过分析有色冶炼行业的 NO_x 排放特点和排放标准要求,指出了当前有色冶炼行业脱硝的现状和发展趋势,烟气脱硫脱硝一体化技术以传统烟气脱硫技术为基础,同时进行协同脱硝,该技术不仅具备传统技术的优势,还具备自身独特的优势,特别适合有色冶炼烟气脱硝。

参考文献

- [1] 王姣. 有色冶炼厂烟气脱硝技术探讨[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(1): 50-53.
WANG J. Discussion on offgas denitration technology applied in nonferrous metals smelter [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(1): 50-53.
- [2] 《Sulphur》编辑部. 脱除硫酸装置中的 NO_x [J]. 硫酸工业, 2010(4): 10-15.
Editorial Department of Sulphur. Combating NO_x in acid plants[J]. Sulphuric Acid Industry, 2010(4): 10-15.
- [3] 赵律, 张焰, 张庭亮, 等. SNCR 脱硝技术在铅冶炼制酸尾气治理中的应用[J]. 硫酸工业, 2020(1): 47-50.
ZHAO L, ZHANG Y, ZHANG T L, et al. Application of SNCR denitration technology in lead smelting acid tail gas treatment[J]. Sulphuric Acid Industry, 2020(1): 47-50.

- [9] 杨显万,沈庆峰,郭玉霞. 微生物湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社,2003.
YANG X W, SHEN Q F, GUO Y X. Microbial Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2003.
- [10] 郭朝晖,程义,邱冠周,等. Pb/Zn 冶炼废渣中有价金属生物浸出条件优化[J]. 中国有色金属学报,2008,18(5):923-928.
GUO C H, CHENG Y, QIU G Z, et al. Optimization on bioleaching of valuable metals from Pb/Zn smelting slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008,18(5):923-928.
- [11] 梁忠友,廉荣. 利用冶金工业废渣制备建材玻璃[J]. 应用科技,1998(2):7-8.
LIANG Z Y, LIAN R. Building materials glass synthesized from metallurgical industry waste [J]. Applied Science and Technology,1998(2):7-8.
- [12] 何小芳,张义顺,廖建国. 利用锌渣配料生产硅酸盐水泥[J]. 西部探矿工程,2005,17(1):147-148.
HE X F, ZHANG Y S, LIAO J G. Production of portland cement with zinc slag ingredients[J]. West-China Exploration Engineering,2005,17(1):147-148.
- [13] 赵海晋,李辉. 镁渣代替部分石灰石生产熟料及水泥的实践[J]. 新世纪水泥导报,2007,13(6):9-12.
ZHAO H J, LI H. Experience of clinker and cement production using magnesia slag instead of partial limestone[J]. Cement Guide for New Epoch, 2007, 13(6):9-12.
- [14] 陈茂红. 利用锡铋渣替代萤石生产硅酸盐水泥熟料[J]. 水泥,2002(5):10-11.
CHEN M H. Utilization of tin stibium slag in stead of fluorite to produce Portland cement clinker [J]. Cement,2002(5):10-11.
- [15] 周端倪. 冶炼铅渣在水泥工业中的应用[J]. 广西冶金,1992(2):46-50.
ZHOU D N. Application of lead smelting slag in cement industries[J]. Guangxi Metallurgy, 1992(2): 46-50.

~~~~~

(上接第 21 页)

- [4] 许永,宋文涛. 氮氧化物(NO<sub>x</sub>)治理技术研究[J]. 矿冶,2017,26(1):79-82.  
XU Y, SONG W T. Study on the treatment technology of nitrogen oxides(NO<sub>x</sub>)[J]. Mining and Metallurgy, 2017,26(1):79-82.
- [5] 王芳. 氮氧化物干法吸附治理技术研究[C]//2018 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷),合肥:中国环境科学学会,2018.  
WANG F. Study on dry adsorption treatment technology of nitrogen oxides [C]//Proceedings of Science and Technology Annual Meeting of Chinese Society of Environmental Sciences in 2018: Volume 2. Hefei: Chinese Society of Environmental Sciences, 2018.
- [6] 张虎,佟会玲,陈昌和. 燃煤烟气同时脱硫脱硝机理概述[J]. 环境科学与技术,2006,29(7):103-105.  
ZHANG H, TONG H L, CHEN C H. Mechanism of simultaneous desulfurization and denitrition for flue gas[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(7): 103-105.