

碳还原处理 NO_x 技术在治理硝酸银生产废气中的应用

辛冰,王树亮,郭廷红,任哲峰

(兰州金川新材料科技股份有限公司,甘肃兰州730101)

摘要:在碳还原炉中,采用炽热碳还原硝酸溶解银过程中产生的 NO_x ,给出了碳还原炉设计过程及主要工艺技术参数。经实际检测, NO_x 去除率达到98%以上,处理后 NO_x 排放浓度、排放速率均达到《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)。

关键词:碳还原;氮氧化物处理;废气

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0138-03

Carbon reduction treatment of NO_x from production of silver nitrate

XIN Bing, WANG Shu-liang, GUO Ting-hong, REN Zhe-zheng

(Lanzhou Jinchuan New Material Technology Co., Ltd., Lanzhou 730101, China)

Abstract: In carbon reduction furnace, a hot carbon reduction procedure is used to treat the NO_x exhausted gas generated during the production of silver nitrate. The design process and main operation parameters are provided. The results indicate that the removal rate of NO_x achieves above 99%, which meets the requirement of GB 16297—1996 “Air Pollutant Emission Standards”.

Key words: carbon reduction; treatment of nitrogen oxide; exhausted gas

随着我国节能减排和环境保护力度的不断加大,经济的发展不能以牺牲环境为代价,已越来越成为人们的共识。因此,治理废气污染,保护大气环境问题受到了广泛关注。然而,在众多废气治理中, NO_x 难度最大,且目前已成为超过 SO_2 的主要大气污染物^[1]。虽然工业 NO_x 废气的治理技术也不少,但在综合考虑治理效果、性价比、运行成本、是否有二次污染(污染物转移、气体转液体或固体、需对二次污染物进行再处理)后,一些企业面临两难抉择,可以毫不讳言地说,个别企业的 NO_x 净化装置只是为了应付环保部门的检查,亦或是投资较大,亦或是处理成本的增加超过企业承受能力境况下的无奈之举。各企业的工况条件不一, NO_x 的排放浓度、排放速率、有组织还是无组织排放也不尽相同,所以,依据企业 NO_x 的排放特点,选择合适的治理工艺技术尤为重要,本文中介绍了一种性价比较高的碳还原炉处理 NO_x 技术。

1 工艺 NO_x 治理目标

兰州金川科技园 500 t/a 硝酸银生产线位于兰州榆中和平经济开发区,该开发区属于兰州市二类地区中的 B 区。尾气排放需满足《大气污染物综合

排放标准》(GB 16297—1996)中的二级标准。国标规定硝酸使用单位新污染源(二类地区)最高排放值 $\leq 240 \text{ mg/m}^3$,二类地区对应二级排放速率:烟筒高度为 15、20、30 m 时排放速率分别为 0.77、1.3、4.4 kg/h;新修订的 NO_x 排放标准中,有意向定为 200 mg/m^3 。所以,本装置最终目标要求为: NO_x 浓度排放值 $\leq 200 \text{ mg/m}^3$ (烟筒出口,以二氧化氮计)^[2]。

2 工艺 NO_x 排放特点及治理工艺选择

2.1 工艺 NO_x 排放特点

在硝酸银生产中,首先是将粗银粉、银锭或水碎银粒用硝酸溶解生成硝酸银溶液,在此过程中将会有大量的 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 等有毒有害气体产生^[3], NO 、 N_2O_4 、 NO_2 居多,其中 NO 的占比达到 80% 以上, NO_x 浓度高、间歇性有组织排放,这是由于单釜周期性非连续生产所致,本生产线硝酸银产能规模为 500 t/a。

2.2 NO_x 治理工艺选择

项目组人员先后考察了国内企业在用的碱液吸收工艺、酸性尿素吸收工艺、纯氧氧化加水吸收工艺

以及碳还原炉工艺技术^[4]。结合本企业 NO_x 排放特点,在充分论证后决定采用碳还原处理 NO_x 工

艺,各处理工艺优缺点对比分析见表1。

表1 氮氧化物处理装置工艺对比表

序号	处理工艺	工艺优点	工艺不足	尾气排放/ (mg·m ⁻³)	投资/ 万元
1	酸性尿素还原工艺,四级串联	耐腐蚀,装置为pp材质;原料易购;无废水废渣产生	装置价格较高,一次性投入大;北方地区冬季需注意防冻保温(pp材质不耐寒);成本相对偏高,年运行费用约15万元	≤200	250
2	碱液喷淋吸收塔工艺,三级串联	耐腐蚀,玻璃钢材质;原料易购成本低,年运行费用约10万元	装置占地面积大;产生废水废渣,需二次处理;操作弹性小;对于高浓度NO _x 的治理需补充空气加以稀释	≤240	120
3	尿素+碱液三级串联喷淋吸收	耐腐蚀,玻璃钢材质;原料易购,成本低,年运行费用约12万元	装置占地面积大;产生废水废渣,需二次处理;操作弹性小;对于高浓度NO _x 的治理需补充空气加以稀释	≤240	130
4	纯氧氧化,纯水+碱液喷淋吸收	原料易购成本低,年运行费用约10万元	装置占地面积大;产生废水废渣,需二次处理;操作弹性小	≤240	220
5	炽热碳还原	工艺简单,占地面积小;无动力消耗;装置操作弹性大,操作简单;无二次污染物产生;原料易购成本低,年运行费用约10万元	装置适用范围较窄,对于低浓度、大气量NO _x 废气处理而言,运行成本增加较大	≤200	95

注:成本计算是针对本企业硝酸银生产线产能规模条件,未考虑人工、水电消耗及二次处理费用。

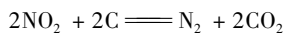
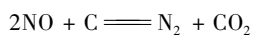
2.3 碳还原炉处理 NO_x 工艺流程

冷凝酸水回溶解反应釜

↑

NO_x→热管冷凝器去除酸雾→干燥 NO_x 进入碳还原炉底部腔室→在烟筒热风拔力作用下,NO_x 穿过炽热碳层被还原成 N₂ 和 CO₂ 后排空

炽热碳还原 NO_x 反应原理:



2.4 碳还原炉设计

依据每批次硝酸银生产中银粉的投入量、加酸速度和加酸量,可计算出 NO_x (以 NO₂ 计)的理论产出量,导出工况条件下 NO₂ 的浓度和排放速率,为炉子设计提供参考。如图1,设备主体材质为304不锈钢,内衬耐火砖,烟筒及冷却水夹套材质为304不锈钢,烟筒直径300 mm,夹套直径400 mm,夹套高度1 600 mm,炉子直径1 600 mm,高度3 200 mm,碳还原层篦子有效直径1 000 mm,篦子高度800 mm,NO_x 入口直径200 mm,入口高度500 mm。

2.5 碳还原炉主要工艺技术参数

碳还原炉入口 NO_x 最高浓度4.5万 mg/m³;碳层厚度300~400 mm;反应温度550~900℃;循环冷却水入口温度25℃;循环冷却水出口温度55℃;碳消耗量120~150 kg/d;烟筒出口废气 NO_x 最大检

测值229 mg/m³;烟筒出口废气 NO_x 平均检测值189.7 mg/m³;烟筒出口废气 NO_x 平均排放速率0.1 kg/h。

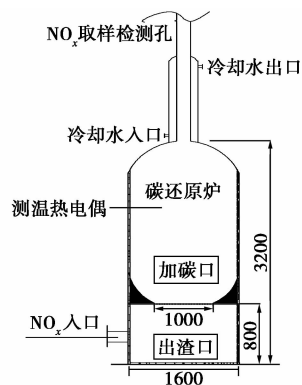


图1 碳还原炉装置图

3 结果与讨论

3.1 试生产情况介绍

兰州金川科技园500 t/a硝酸银生产线于2013年8月15日组织带料试生产,在全体积为2.5 m³的复合钛反应釜内,先加入纯水底液350 L,单批次投入3#粗银粉1 000 kg,硝酸溶解银粉时间4 h,水解时间8 h,碳还原炉提前1 h点火升温至550℃以上,还原炉单批次生产周期内开启时间14 h后封火。由环保部门 NO_x 检测人员每隔1 h在烟筒高度

的 2/3 处取样检测。

3.2 NO_x 检测结果

2013 年 9 月 4 日,该装置使用 NO_x 监测仪监测结果如表 2。

表 2 硝酸银生产线碳还原炉废气监测结果统计表

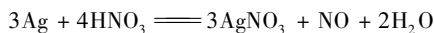
监测 点位	工况		监测 时间 间隔/ min	监测项目	监测结果										排放 标准	结果 评价
	设计处 理能力/ (kg·h ⁻¹)	溶解釜 硝酸 加入量			1	2	3	4	5	6	7	8	9	均值		
硝酸银 生产线 碳还原 炉废气 出口	65	13:30 加 入 40 L	1	排放浓度/ (mg·m ⁻³)	208.9	170.6	216.1	194.4	152.8	195.8	185.5	189.1	194.4	189.7	240	达标
				排放速率/ (kg·h ⁻¹)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.3	达标
		13:40 ~ 14:20 间隔 10 min 加入 20 L	2	排放浓度/ (mg·m ⁻³)	175.6	228.4	152.5	193.8	136.0	220.2	135.9	207.0	—	181.2	240	达标
				排放速率/ (kg·h ⁻¹)	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1	—	0.1	1.3	达标

注:(1)项目环评报告中要求炽热碳还原法处理后经 30 m 排气筒排放、处理效率 >80%、氮氧化物排放量为 7.2 t/a;实际排气筒高度为 20 m,参照环评与《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)中氮氧化物排放浓度为 240 mg/m³、排放速率为 1.3 kg/h;(2)工况条件:排气筒截面积 0.07 m²,流速 5.2 m/s。

装置运行检测结果表明:NO_x 浓度最高值为 229 mg/m³,最小值为 129 mg/m³,平均值 189.7 mg/m³。

3.3 NO_x 平均去除率

每小时 NO₂ 的理论排放量(由于反应前反应釜内加入了 350 L 的纯水作为底液,加酸方式为按时定量均匀加入,不考虑过量硝酸分解产生的 NO_x 量)按如下反应方程式计算:



计算得每小时 NO₂ 的理论排放量为 19 933.3 g,废气中每小时 NO₂ 的实际排放量为 248.6 g,因而去除率为 (19 933.3 - 248.6)/19 933.3 × 100% = 98.8%。

由上述计算可知,NO_x 去除率达到 99% 以上,处理后 NO_x 排放浓度、排放速率均达到 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》^[5]。

3.4 讨论

该装置和技术由常熟胜诺环保设备有限公司提供,设备材质为 304 不锈钢,内衬耐火砖,直径 1.6 m,高 3.2 m,烟筒直径 300 mm,高度 20 m(因折弯穿墙后放空,由设计 15 m 加高到了 20 m),由于采用了循环冷却水对系统进行冷却,余热利用没能考虑,是为遗憾;燃料采用焦炭,初次试生产未敢采用无烟煤,如果采用明煤作为燃料,运行成本当有进一步降低的空间。

4 结论

本工艺较为适合硝酸使用单位,尤其是采用硝酸溶解金属过程中产生的高浓度、有组织排放的 NO_x 处理;装置占地面积小、投资省、调控操作简单、弹性大、综合运行成本低、无二次污染物产生,NO_x 废气排放符合 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》的要求,既保护了区域及周边生产生活环境,营造良好的地企关系,实现可持续发展,同时也可折射出企业的社会责任感,提升企业的美誉度。

参考文献

[1] 杨楠,王雪. 氮氧化物污染及防治[J]. 环境保护与循环经济, 2010, (11): 46-47.
 [2] 徐青,郑章靖,凌长明,等. 氮氧化物污染现状和控制措施[J]. 安徽农业科学, 2010, (29): 34-35.
 [3] 侯建鹏,徐国胜,赵瑞琴,等. 固定源氮氧化物脱除技术的研究与应用[A]. 中国环境科学学会 2006 年学术年会优秀论文集(下卷)[C]. 《中国环境科学》编辑部, 2006.
 [4] 侯建鹏,朱云涛,唐燕萍. 烟气脱硝技术的研究[J]. 电力环境保护, 2007, (3): 73-74.
 [5] 李俊华,陈亮,常化振,等. 氮氧化物排放控制原理及新技术[A]. 2010 中国环境科学学会学术年会论文集(第四卷)[C]. 《中国环境科学》编辑部, 2010. ■