ICS 点击此处添加ICS号

点击此处添加中国标准文献分类号

|  |
| --- |
|       |

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

XX/T XXXXX—XXXX

|  |
| --- |
|       |

铅锌冶炼烟气氮氧化物处理技术规范

The technical specification of treatment and reuse lead-zinc mineral processing wastewater

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

|  |
| --- |
|  |
|       |

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部  发布

目  次

[目  次 I](#_Toc50733963)

[前  言 II](#_Toc50733964)

[铅锌冶炼烟气氮氧化物处理技术规范 1](#_Toc50733965)

[1 范围 1](#_Toc50733966)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc50733967)

[3 术语和定义 1](#_Toc50733968)

[4 总体要求 1](#_Toc50733969)

[5 氮氧化物治理工艺 2](#_Toc50733970)

[5.1 氮氧化物来源与分类 2](#_Toc50733971)

[5.2 氮氧化物形成机理 2](#_Toc50733972)

[5.3 氮氧化物治理方法及治理机理 2](#_Toc50733973)

[5.4 各类特征含氮氧化物烟气适宜的处理工艺 3](#_Toc50733974)

[6 氮氧化物治理原则工艺流程 4](#_Toc50733975)

[6.1 （非）选择性催化还原法 4](#_Toc50733976)

[6.2 液体吸收法 4](#_Toc50733977)

[6.3 氧化吸收法 5](#_Toc50733978)

[7 排放指标及监测方法 5](#_Toc50733979)

[8 运行与维护 6](#_Toc50733980)

前  言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》规定起草。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：云南驰宏锌锗股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、河南金利金铅集团有限公司、云南蒙自矿冶有限责任公司、济源万洋冶炼（集团）有限公司、江铜铅锌金属有限公司。

本文件主要起草人：俞兵、马绍斌、张云良、张红、徐天京、高延粉、曾国礼、尹荣花、张义民、冯季平、卢布、谢卫民。

铅锌冶炼烟气氮氧化物处理技术规范

1. 范围

本文件规定了铅锌冶炼烟气氮氧化物治理的原理、工艺选择、技术要求、运行与管理、实施与监督等要求。

本文件适用于铅锌冶炼烟气氮氧化物的治理。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件中必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 692-2014 固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法

1. 术语和定义

下面术语和定义适用于本文件。

* 1.

铅锌冶炼烟气（Lead and zinc smelting gas）

指在铅锌火法冶炼过程中产生的含有少量铅锌烟尘、二氧化硫、颗粒物、氮氧化物、一氧化碳、二氧化碳等的烟气。

Refers to a small amount of lead and zinc dust,sulfur dioxide, particulate matter, nitrogen oxide, carbon monoxide, carbon dioxide, etc.

* 1.

氮氧化物（Nitrogen oxide）

指在铅锌冶炼过程中所产生的含氮、氧元素组成的混合物，主要为一氧化氮和二氧化氮。

 A mixture of nitrogen and oxygen, mainly Nitric Oxide and nitrogen dioxide, produced in the smelting of lead and zinc.

* 1.

脱硝（Denitration）

为防止铅锌冶炼冶金炉内产生过多的[氮氧化物](https://baike.so.com/doc/5467106.html)污染环境，对冶炼烟气进行氮氧化物脱除的处理过程。

The process of removing nitrogen oxide gas from lead and zinc smelting furnaces to prevent excessive nitrogen oxide pollution of the environment.

1. 总体要求
	1. 铅锌冶炼企业生产过程中排放的粉尘、硫化物和氮氧化物，应当采用清洁生产工艺，配套建设除尘、脱硫、脱硝等装置，或者采取技术改造等其他控制大气污染物排放的措施。
	2. 铅锌冶炼厂对烟气中的氮氧化物治理，应优化工艺流程、技术装备，将环保与生产工艺结合，加强烟气治理效果，以此控制排放指标始终处于受控状态。
	3. 铅锌冶炼厂应优先从源头采取控制措施，杜绝或减少污染源的产生，对于不能进行源头控制的污染源，需在生产过程后段或尾端采取控制措施，降低污染物的排放量。
2. 氮氧化物治理工艺
	1. 氮氧化物来源与分类
		1. 铅锌冶炼厂氮氧化物的产生来源于不同的冶金炉窑，分别有两类：一类是加煤、焦的高温熔炼炉；另一类是强氧化性高温熔炼炉。
		2. 在高温熔炼炉内氮氧化物出现间歇性峰值，其不同冶金炉窑出现氮氧化物峰值的共同特性均为：高温、O2和N2（或含N元素的物质）。
	2. 氮氧化物形成机理

氮氧化物在冶金炉窑内的形成机理主要分三类:

* + 1. 燃料型NOx

燃料型NOx是有燃料中的含氮有机物（喹啉C5H5N、吡啶C9H7N等）发生热分解，继而被O2氧化而成。燃料中的氮通常是有机氮和低分子氮。在一般燃烧条件下，燃料中的含氮有机物受热分解，并在脱挥发分过程中大量的气相燃料氮随挥发分挥发出来，而被氧化成NOx。燃料型NOx在正常燃烧温度下就可以产生。

* + 1. 热力型NOx

热力型NOx是空气中的N2和O2在高温作用下反应生成的。温度对热力型NOx的生成量起决定性作用，随着温度的升高，NOx的生成速度呈指数规律生长；温度低于1500℃时，NOx的生成量极少，温度高于1500℃时，每增大100℃，NOx的生成反应速率将增大6-7倍。影响热力型NOx生成的另一个主要因素是O2浓度；空气过量系数小于1.0时，随着O2浓度增大，热力型NOx生成速率呈比例增大，在空气过剩系数达1.0或稍大于1.0时达到最大；随后随着O2浓度增大热力型NOx生成速率反而减小。另外，烟气在高温区的停留时间对热力型NOx生成量也有很大影响。控制热力型NOx生成量的方法有：降低燃烧温度；控制O2浓度；缩短烟气在高温区的停留时间。

* + 1. 快速型NOx

快速型NOx认为是N2和碳氢化合物的自由基之间的反应生成含氮化合物，继而被氧化成NOx快速型NOx主要产生于碳氢化合物含量较高、氧气浓度较低的富燃料区，多发生在内燃机的燃烧过程。在铅锌冶炼过程中生成量很小。

* 1. 氮氧化物治理方法及治理机理

铅锌冶炼烟气氮氧化物治理原理是利用介质将氮氧化物还原（或吸收、或反应生成）为其它无害化产物，并且无新增污染物产生，最终达到降低氮氧化物排放量的目的，目前有以下治理方法:

* + 1. SCR（选择性催化还原法）

SCR技术是还原剂（氨水、氨气或者尿素）在催化剂（主要由TiO2，V2O5，WO3组成）的作用下，将烟气中NOX还原为N2和H2O。“选择性”指氨有选择地将NOX进行还原的反应，催化反应温度在320℃～400℃。此法对大气环境质量的影响不大，二次污染小，净化效率高，技术成熟；是目前脱硝效率较高，最为成熟，且应用最广的脱硝技术，适合排气量大，连续烟气排放源，关键技术难度较大，设备投资高。

* + 1. SNCR（非选择性催化还原法）

SNCR法是在900～1100℃温度范围内，无催化剂作用下，通过注入化学还原剂（氨水、氨气或者尿素等）可把烟气中的NOX还原为N2和H2O，达到去除的目的。适合排气量大，连续烟气排放源。SNCR法不用催化剂，设备和运行费用少；NH3用量大，对反应温度和停留时间的控制难度较大，脱销率较低（25%-60%）。

* + 1. 混合型（SNCR-SCR联合脱销）

SNCR-SCR联合脱销法是将选择性催化还原法与选择性非催化还原法联合起来使用的一种方法，此法前端温度在900～1100℃范围内使用SNCR法脱销，后端温度在320～400℃范围内使用SCR法脱销。前端无催化剂，后端加装少量催化剂（主要由TiO2，V2O5，WO3组成）。SNCR-SCR联合脱销法催化剂用量少，净化效率可根据还原剂及催化剂的加入量调节，投资较SNCR要大。

以上三种方法以氨气为例的反应方程式为:

4NH3+4NO+O2=4N2+6H2O 4NH3+2NO2+O2=3N2+6H2O

* + 1. 液体吸收法

液体吸收法是利用氮氧化物通过液体介质时被溶解吸收的原理，除去NOX废气。NOX是酸性气体,可通过碱性溶液吸收净化废气中的NOX。

* + 1. 氧化吸收法

氧化吸收法采用氧化剂将NOx氧化,然后用溶液吸收,以臭氧为氧化剂的反应过程为:

NO+O3=NO2+O2 2NO+O3=N2O5

3NO2+H2O=2HNO3+NO 4NO2+H2O+O2=4HNO3 N2O5+H2O+2HNO3

低价氮氧化物被氧化剂氧化后可溶于液体吸收剂，常见的氧化剂有：O3、双氧水、氯气、次氯酸钠等，常见吸收剂有:水、稀HNO3、NaOH、Ca(OH)2、NH4OH、Mg(OH)2等。

氧化吸收法脱销在实验装置上对NO的脱除率可达90%,但在工业装置上很难达到这样的脱除率。此法工艺过程简单,投资较少,可供应用的吸收剂很多,又能以硝酸盐的形式回收利用废气中的NOX,但去除效率低,能耗高,吸收废气后的溶液难以处理,处理不当容易造成二次污染。实践证明,该法适用于低温烟气，优点是不会将其他污染物带入反应系统中。但是氧化剂、吸收剂的费用较高,对于含NOX浓度较高或排气量较大的废气不宜采用。

* + 1. 微生物法

废气的生物化净化过程是利用脱氮菌的生命活动来去除废气中的NOX。在反硝化过程中，NOX通过反硝化细菌的同化反硝化还原成有机氮化物，成为菌体的一部分，异化反硝化，最终转化为N2。此法目前仍处于研究阶段。

* + 1. 活性炭吸附法

此法对NOX的吸附过程吸附剂伴有化学反应发生。NOX被吸附到活性炭表面后，活性炭对NOX有还原作用，缺点在于对NOX的吸附容量小且解吸再生麻烦，处理不当又会造成二次污染，故实际应用有困难。

* + 1. 电子束法

该法是在烟气中加入氨的情况下，利用电子加速器产生的高能电子束辐照烟气，将烟气中的SO2和NOX转化成硫酸铵和硝酸铵的一种烟气脱硫脱硝技术。

* 1. 各类特征含氮氧化物烟气适宜的处理工艺

氮氧化物主要治理方法及治理机理氮氧化物的产生受温度、投入物料类型、燃料成分、氧含量等多种因素影响，需根据冶炼企业的生产工艺选择不同的治理方法。

铅锌冶炼企业根据烟气性质烟气脱销工艺可参照表1：

1. 各类特征氮氧化物适宜的处理工艺

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 特征污染物类别 | 处理方法种类 | 处理工艺 |
| 1 | SO2含量较高烟气 | 氧化吸收法、液体吸收法 | 先脱硫，再脱销；采用中低温脱销适宜工艺； |
| 2 | SO2含量较低烟气 | SCNR法、 SCR法、氧化吸收法、液体吸收法 | 非选择性催化还原法、选择性催化还原法、氧化吸收法； |
| 3 | 烟气高温段 | SCNR法 | 非选择性催化还原法 |
| 4 | 烟气中低温段 | SCR法、氧化吸收法、液体吸收法 | 选择性催化还原法、氧化吸收法、液体吸收法； |

注：铅锌冶炼企业应根据氮氧化物产生的特点，在选择脱硝工艺时，需根据烟气条件、脱硝效率、技术成熟度、经济合理性、现场实际情况等因素综合考虑选择先进实用的氮氧化物治理方法，以实现氮氧化物的减排。

1. 氮氧化物治理原则工艺流程
	1. （非）选择性催化还原法

（非）选择性催化还原法治理铅锌冶炼烟气氮氧化物的工艺流程见图1所示。



图1 SCR、SNCR、SNCR-SCR工艺流程图

* 1. 液体吸收法

液体吸收法治理铅锌冶炼烟气氮氧化物的工艺流程见图2所示：



图2 液体吸收法原则工艺流程图

* 1. 氧化吸收法

以臭氧为氧化剂的氧化吸收法工艺流程见图3所示：



图3 臭氧氧化吸收法工艺流程图

1. 排放指标及监测方法
	1. 铅锌冶炼烟气氮氧化物的监测宜采用在线监测系统。
	2. 铅锌冶炼烟气氮氧化物治理选用的药剂，宜进行相应的污染源监测。若引入污染源，则需进一步采取有效措施进行控制。
	3. 铅锌冶炼烟气氮氧化物治理后的排放指标及推荐限值见表2。

表2 铅锌冶炼烟气氮氧化物治理排放指标

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 单位 | 推荐限值 | 测定方法 | 测定执行标准编号 |
| 氮氧化物 | mg/m3 | ≤240（时均） | 非分散红外吸收法 | HJ 692-2014 |

1. 运行与维护
	1. 应建立健全氮氧化物治理系统规章制度、安全操作规程文件等，督促岗位作业人员严格按照操作规程作业，并如实填写运行记录。
	2. 定期对氮氧化物在线监测系统检查、维护；定期对在线监测点的氮氧化物数据进行人工监测并与在线监测数据比对、校正。
	3. 建立日常系统运行台账（药剂用量、在线监测系统数据备份、环境监测部门检测数据收集、系统维护等），并妥善保存二年。
	4. 岗位操作人员应熟知还原剂、氧化剂的基本性质及危险性，在还原剂、氧化剂储槽及输送管道区域动火应严格按照危险作业审批制度逐级批准后方可作业。
	5. 检修作业至少两人以上，必须按照有限空间作业规范先通风后期检测达标后，有一人在槽罐外监护，并保持和内部检修人员交流，才能进行作业。
	6. 进入还原剂、氧化剂储槽罐前必须穿戴好劳动防护用品，配备还原剂、氧化剂挥发气体、氧气等手持式气体分析仪及其他检测设备，必要时需背正压呼吸器进入。
	7. 铅锌冶炼烟气氮氧化物的治理应符合或高于本规范的要求。
	8. 自本标准实施之日起，未实现铅锌冶炼烟气氮氧化物治理的铅锌冶炼企业，可参照本标准进行氮氧化物治理工艺的改造升级。
	9. 根据在线监测系统监控铅锌冶炼烟气排放指标，确保处于受控状态，对超标排放的行为提出改进措施。
	10. 相关主管部门应不定期地开展抽查、检查等，定期公告符合和不符合铅锌冶炼烟气氮氧化物治理要求的铅锌冶炼企业名单，对达不到要求的应督促其限期整改。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

DBXX/ XXXXX—XXXX

DBXX/ XXXXX—XXXX

DBXX/ XXXXX—XXXX

DBXX/ XXXXX—XXXX

DBXX/ XXXXX—XXXX