

高温除尘脱硝一体化联合钠碱法脱硫工艺在 锂冶炼转型窑烟气净化中的应用

吴静 聂宜文 宗井彬

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 锂冶炼多以锂云母和锂辉石为原料,采用回转窑内进行火法冶炼,产生的烟气含有大量的重金属粉尘、 SO_2 和 NO_x 。以某 5 万 t/a 电池级锂盐项目回转窑烟气净化为对象,探究锂冶炼烟气的特点,选择高温脱硝一体化联合钠碱法脱硫工艺净化烟气,对工艺流程、各系统配置、核心设计参数进行详细说明,并提供了现场运行数据。烟气经过该工艺除尘脱硝脱硫后,装置出口净烟气 SO_2 浓度均低于 100 mg/Nm^3 , NO_x 浓度低于 100 mg/Nm^3 , 粉尘排放浓度低于 10 mg/Nm^3 , 各项参数达到超低排放要求,为同类锂行业火法冶炼窑尾烟气净化设计提供参考。

[关键词] 锂冶炼; 转型窑; 烟气净化; SCR 脱硝; 钠碱法脱硫; 高温除尘脱硝

[中图分类号] X701; TF826+.3 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-2423(2023)06-0044-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/xf.2023.06.008

0 前言

近年来,随着新能源汽车的普及率快速提高,锂电池需求逐渐扩张,锂冶炼项目在新能源产业当中的地位越来越重要。锂冶炼多以锂云母和锂辉石为原料,采用回转窑进行火法冶炼,产生的烟气含有大量的重金属粉尘、 SO_2 和 NO_x ^[1], 污染环境。因此烟气需经过脱硫脱硝除尘净化处理后才能排放。随着环保政策的日趋严格,冶炼烟气净化已逐渐成为锂冶炼行业的重点工作^[2]。

本文以某公司 5 万 t/a 电池级锂盐项目转型窑烟气净化装置为例,分析锂火法冶炼转型窑窑尾烟气净化工艺流程、设施设计参数以及系统组成,以期同类火法冶炼窑尾烟气净化项目的设计、实施提供参考。

1 概况

该项目年处理 38.9 万 t 锂辉石,年产 5 万 t 碳酸锂,设置 2 台转型焙烧窑,分别配套 2 套窑尾烟气

净化装置。转型窑窑尾产生的烟气特点如下:1) 烟气成分复杂,主要污染物有颗粒物、酸性气体(SO_2 、 NO_x 、 HF 、 HCl 等)、重金属污染物、有毒有机物(PCDDs、PCDFs、TCDDs)等;2) 烟气量小且波动大,窑炉多周期性操作;3) 烟气中酸性污染物浓度高;4) 出口烟气温度高,为适应除尘等烟气净化设备的耐温性,需先降温处理,但烟气中酸性物污染物浓度高,酸露点多数超过 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,特殊工况下,烟气中有机物的结露温度约 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,窑炉出口烟气温度一般控制在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上。

经多项脱硫脱硝除尘技术分析对比并结合锂行业窑尾烟气净化经验,选定的烟气净化工艺路线如下:转型窑窑尾→旋风预热器→尘硝一体化设备→余热锅炉→高温风机→湿法脱硫→烟囱。脱硝还原剂采用 20% 氨水溶液,脱硫吸收剂采用 30% 的 NaOH 溶液,即“高温收尘与 SCR 脱硝一体化联合钠碱法脱硫”烟气净化工艺^[3]。

该项目设置 2 套烟气净化装置,烟囱共用。单套烟气净化装置的原烟气设计参数见表 1。

表 1 单套烟气净化装置原烟气设计参数

序号	参数	取值	备注
1	烟气量/ $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	65 000	标况,湿基
2	烟气温度/ $^\circ\text{C}$	300 ± 20	-
3	进口 SO_2 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$	700	标况,湿基,实际氧
4	进口 NO_x 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$	300 ~ 400	标况,湿基,实际氧
5	进口颗粒物浓度/ $\text{g} \cdot \text{Nm}^{-3}$	约 140	标况,湿基,实际氧

[收稿日期] 2023-10-08

[作者简介] 吴静(1988—),女,江苏徐州人,工程师,硕士,主要从事烟气净化工艺方面的工作。

[引用格式] 吴静,聂宜文,宗井彬. 高温除尘脱硝一体化联合钠碱法脱硫工艺在锂冶炼转型窑烟气净化中的应用[J]. 绿色矿冶,2023,39(6):44-48.

转型窑窑尾烟气经脱硫脱硝除尘设施处理后,尾气排放须符合《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015)中表3的大气污染物排放限值要求,考虑到目前环评政策要求越来越严格,本项目按照标准中表4大气污染物特别排放限值要求(本文表2)进行系统设计。

表2 排放设计指标

序号	参数	取值	备注
1	出口 SO ₂ 浓度/mg·Nm ⁻³	100	标况,干基,8%氧
2	出口 NO _x 浓度/mg·Nm ⁻³	100	标况,干基,8%氧
3	出口颗粒物浓度/mg·Nm ⁻³	10	标况,干基,8%氧
4	氨逃逸/mg·Nm ⁻³	2.28	-

2 工艺流程

烟气经二级旋风预热器后(温度达到280~400℃)直接进入除尘脱硝一体化系统,经高温除尘脱硝后进入余热锅炉回收热量,降温后烟气(温度约170℃)经高温引风机引出后进入脱硫系统进行脱硫,脱硫后烟气进入烟囱排放。其工艺流程如图1所示。

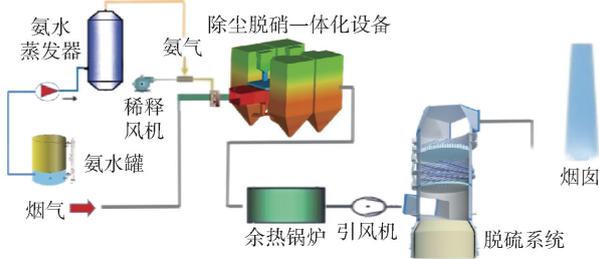


图1 烟气净化工艺流程

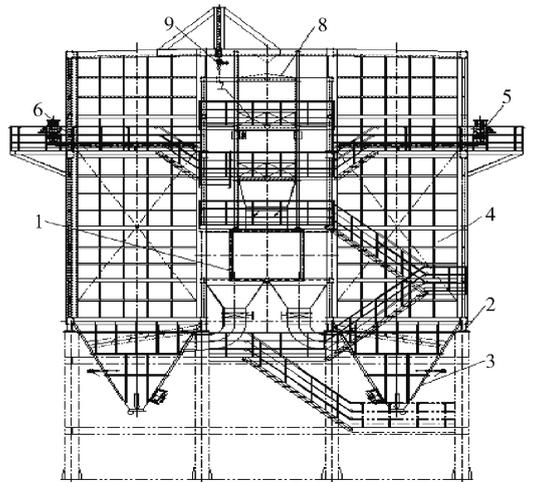
3 烟气净化系统组成

烟气净化装置由高温除尘脱硝一体化系统、脱硝还原剂储运系统、余热锅炉、高温风机、脱硫系统及烟囱组成。

3.1 高温除尘脱硝一体化系统

3.1.1 除尘脱硝原理与过程

高温除尘脱硝一体化装置为中国恩菲具有自主知识产权的产品,主要用于高温低尘烟气的处理。将SCR脱硝反应器放在收尘后面工序,烟气中粉尘脱除后,几乎不会发生催化剂的机械磨损,催化剂的孔径设计可以更小,使得催化剂及SCR反应器的体积明显减少,且烟气中可使催化剂化学中毒的有害物质浓度大大降低,催化剂的寿命得到延长。



1-进口烟道;2-支座;3-灰斗;4-壳体;5-喷吹系统;6-花板;7-SCR催化剂;8-整流格栅;9-起吊葫芦

图2 尘硝一体化设备示意图

高温除尘脱硝一体化装置结构如图2所示。进口烟道一端连接回转窑,导入待处理烟气,另一端连接除尘器风道,并在风道内设置隔板,隔断进口烟气与出口烟气,烟气通过风道导流进入各个灰斗。在进口烟道上设置喷氨系统;灰斗内部设置导流板,烟气进入灰斗后,经过导流板的分散作用后,均匀进入过滤区域壳体内金属滤袋。灰斗设置清灰孔、检修门和振打装置,便于检修。烟气经过金属滤袋的金属纤维过滤掉灰尘颗粒,然后经过花板孔流向袋式过滤器的上部壳体。在出口烟道内部放置2层小孔径蜂窝式催化剂,在催化剂的作用下,氨与烟气中的氮氧化物反应生成氮气和水;反应后的烟气经过出口烟道排出。

3.1.2 设备组成与参数

尘硝一体化设备由尘硝一体化设备本体、金属滤袋、催化剂及吹灰器组成。

考虑到锂冶炼烟气中含有氟化氢等强腐蚀性物质,高温除尘脱硝一体化装置接触烟气部分均采用2205材质。主要设计参数如下。

1)单台尘硝一体化设备尺寸为11.4 m×9.4 m。除尘器分4个仓室,单室尺寸为4.7 m×3.8 m。

2)金属纤维滤袋规格:Φ130 mm×6 500 mm;滤袋数量1 280条;总过滤面积 $F=3\ 476\text{ m}^2$;过滤风速 $\leq 0.67\text{ m/min}$ 。

3)除尘器吹灰采用脉冲喷吹清灰,采用3英寸淹没式电磁阀,清灰压力为0.2~0.4 MPa。

4)SCR反应器采用自上而下式。反应器区域

为上下两层,反应器截面尺寸为 1.688 m × 8.088 m。

5) 催化剂采用钒钛系蜂窝催化剂,使用寿命 ≥ 3 年,催化剂孔数 30 孔。

5) 设备总压力损失 ≤ 2 000 Pa。

6) 设备漏风率 ≤ 3%, 进、出口温差 ≤ 50 ℃。

7) 设备耐负压 - 7 500 Pa, 设备最高耐温 420 ℃。

3.1.3 除尘脱硝一体化装置优点

1) 分室模块化设计: 根据用户需求, 可根据实际烟气量波动实时调节开启的模块数量, 亦可选择分室在线清灰功能。

2) 脱硝除尘性能优: 除尘采用高精度耐腐蚀金属滤芯, 过滤精度 0.1 μm; 催化剂采用 SCR 中高温催化剂, 先除尘后脱硝, 避免了有害物质对催化剂的影响, 除尘脱硝互不受限, 而且技术成熟可靠。

3) 节省材料, 占地面积小: 主体结构材料公用, 无需额外占有场地。

4) 催化剂可选择面广, 成本低, 寿命长: 先除尘后脱硝, 有害物质被除去, 催化剂可选择面广, 可采用小孔径高空速蜂窝式催化剂, 投资及运行成本低。

5) 流场分布均匀: 整体仿真模拟, 导流板设计合理, 阻力小。除尘前喷氨, 混合距离更长, 脱硝除尘效果好。

6) 系统阻力小, 节能降耗: 系统流程短, 减少了转弯或变径的设计, 降低高温引风机的运行负荷, 实现真正的节能降耗。

3.2 脱硝还原剂储运系统

本项目采用 20% 浓度氨水来制备脱硝还原剂。氨水通过槽罐车送至氨水储存区后, 经氨水卸载泵由槽罐车送入氨水储罐, 同时氨水储罐顶部气体由罐顶回流管回到槽车顶部, 形成闭合加注。氨水储罐设置有人孔门、排污管、呼吸阀、磁翻板液位计。磁翻板液位计与氨水卸载泵的启停联锁, 防止满溢, 磁翻板液位计将氨水储罐中氨水液位实时传送至控制室, 便于操作人员实时掌握氨水量。

氨水储运区配置 3 台氨水供应泵(2 用 1 备), 每台泵供应一台除尘脱硝一体化设备。输送泵出口设有压力变送器和连锁控制, 运行中泵出现故障时, 可实现自动切换。输送泵出口设有背压控制回路, 能调节还原剂溶液输送泵出口管路压力, 为计量分配模块提供稳定流量和压力。氨水经由

计量分配模块、雾化喷嘴等进入蒸发器, 雾化成液滴与热烟气接触, 在蒸发器内汽化, 形成氨气、水蒸气、烟气的混合气。混合气经由喷氨格栅进入脱硝烟道。

本系统的设计优点为: 氨水蒸发混合器热源采用除尘脱硝一体化装置出口的部分回流高温烟气作为稀释风, 充分有效利用了烟气净化系统内部热能。

3.3 余热锅炉系统

除尘后的烟气进入余热锅炉回收热量, 出口烟气温度降到 166 ℃ 以下。余热锅炉产生 0.6 MPa 的饱和蒸汽, 用于厂内其他区域。余热锅炉设计参数见表 3。

表 3 余热锅炉设计参数

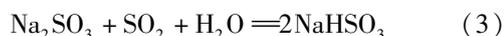
序号	参数	取值
1	额定蒸汽压力/MPa	0.6
2	额定蒸汽温度/℃	165
3	额定蒸发量/t·h ⁻¹	4
4	入口烟气温度/℃	280
5	出口烟气温度/℃	166
6	入口烟气量/Nm ³ ·h ⁻¹	68 000
7	给水温度/℃	80
8	设计热效率/%	41.1

3.4 脱硫系统

3.4.1 脱硫工艺流程及原理

本项目采用钠碱法脱硫, 吸收剂采用 30% 浓度的 NaOH 溶液, 循环吸收液采用塔外循环方式, 循环池底设氧化风系统用于亚硫酸钠氧化, 考虑到脱硫废水接收方对水质的 TDS 要求, 高盐废水采用压滤机实现固液分离后外排。

工艺流程及原理: 余热锅炉出口烟气经高温风机增压后, 从湿式吸收塔下部入口进入, 并在塔内自下向上流动; 吸收液通过循环泵输送至喷淋管路, 经喷嘴雾化进入塔内, 在冷却烟气的同时, 吸收液中的 NaOH 与烟气中的酸性气体反应, 生成可溶解的 NaCl、Na₂SO₃、Na₂SO₄ 等盐类, 净化后的烟气从湿式吸收塔顶部排出, 吸收液中盐浓度可通过废水排放量来调节。反应原理见式(1)~(4)。



3.4.2 脱硫系统组成

脱硫系统主要由脱硫剂储运系统、SO₂ 吸收系

统、工艺水系统、废水外排系统组成。

3.4.2.1 脱硫剂储运系统

脱硫吸收剂采用30%浓度的NaOH溶液。碱液经罐车进入厂内,由卸碱泵输送至碱液储存罐,烧碱泵将碱液输送至脱硫循环池内。脱硫剂储运系统为两条转型窑烟气净化线公用。

配置一座30%氢氧化钠储罐,其容量满足2台转型窑烟气净化系统运行3天所需的脱硫剂量;设置卸碱泵1台,碱液输送泵2台,1用1备。

3.4.2.2 SO₂吸收系统

烟气在吸收塔内与吸收剂逆流接触脱硫,反应物在吸收塔浆池循环池内被强制氧化,得到脱硫副产品Na₂SO₄。吸收系统主要包含:吸收塔、吸收塔喷淋层、吸收塔除雾器、塔外浆液循环池、浆液循环泵、氧化风机等。

吸收液通过循环泵从塔外浆池送至塔内,与烟气接触发生化学反应从而吸收烟气中的SO₂。塔内吸收液喷淋系统由喷淋管和喷嘴组成,喷淋系统的设计能够合理分布所需喷淋量,使烟气流向更均匀。为确保循环液与烟气充分接触和反应,设置三层喷淋。浆液喷淋系统采用FRP材质。烟气夹带的液滴被吸收塔出口的除雾器捕集。除雾器为平板式除雾器,使净烟气的液滴含量不超过保证值。

塔外循环池容积150 m³,满足15 min的停留时间。单台脱硫塔吸收液循环系统设3台循环泵,单台流量为200 m³/h。高循环量除满足脱硫系统运行所需的液气比之外,还能有效避免吸收液结晶问题。装置运行时,实际投运的循环泵数量根据烟气负荷及出口SO₂浓度决定,以达到脱硫效率与经济并行。脱硫系统设置2台罗茨式氧化风机,对副产物进行强制氧化,一运一备。氧化风机流量为760 Nm³/h,升压为39 kPa。循环池内采用氧化空气管网布风形式,确保吸收液均匀氧化。

吸收塔和整个浆液循环系统能适应系统负荷的变化,保证脱硫效率及其他各项技术指标达到要求。

3.4.2.3 工艺水系统

两套脱硫系统设置1套工艺水系统及其配套设施。设1座工艺水箱,容积为10 m³(Φ2 m×3.2 m),2台工艺水泵,用于脱硫系统的补水和除雾器冲洗等。

3.4.2.4 废水外排系统

两套脱硫系统配置1套废水外排系统。压滤泵

将塔外循环浆液定期输送到压滤机压滤,滤渣外运,滤液引至滤液水箱,经水泵排至厂区废水系统。

废水外排系统的作用:1)定时排出脱硫反应产生的脱硫液,防止溶液中NaHSO₃、Na₂SO₃过饱和,引起池壁、管道结垢,导致脱硫效率下降;2)排出循环液中的烟灰等颗粒物。

脱硫系统设计优点为:采用钠碱法脱硫产物溶解度大,脱硫效率高,系统简单,主要设备故障少。

4 烟气净化设计亮点

1)转型窑二级旋风预热器后烟气直接进入除尘脱硝一体化装置,烟气温度为280~400℃,此温度窗口可有效避免烟气中由原料浮选药剂带入的高分子有机物在低温条件下冷凝糊袋的风险,大大降低滤袋更换频率。

2)采用高温除尘,选用高温金属滤袋,能有效降低清灰面积,节省滤料用量,节约占地约15%。

3)烟气温度窗口适用于中高温脱硝催化剂,经除尘后脱硝,大大减少了灰尘对催化剂的影响。催化剂可选择较小孔径的催化剂,具有脱硝效率高、催化剂体积方量小、抗硫酸氢铵(ABS)堵塞、抗中毒等优势。

4)除尘脱硝后烟气进入余热锅炉回收热量,节能降耗。

5)经余热锅炉回收后烟气进入湿法脱硫系统,脱硫效率高,脱硫后烟气直接排入大气,整体工艺能量损失少。

5 运行效果

该锂盐厂转型窑窑尾烟气净化装置自2023年调试完成后投入运行,目前整体效果平稳。经过除尘脱硝脱硫后,装置出口净烟气SO₂浓度均低于100 mg/Nm³,NO_x浓度低于100 mg/Nm³,粉尘排放浓度低于10 mg/Nm³,各项参数均已达到设计指标。调试过程中,由于锂盐窑尾烟气存在油酸等有机物,当脱硫液pH≥7.5时,脱硫水池存在起泡现象。经过多次调整,当脱硫液pH值控制在6.8~7.0,脱硫废水排放满足设计值时,脱硫水池不起泡,且出口SO₂指标排放能达到设计值。

6 结束语

国家环保和能源综合利用政策对有色金属冶炼

提出了更高标准要求,锂行业的火法冶炼窑尾烟气净化系统顺势而行,本文的高温收尘与SCR脱硝一体化联合钠碱法脱硫烟气净化工艺成熟可靠,适用于锂冶炼行业的烟气净化。目前项目已经投运,运行效果良好。该项目的顺利实施为锂冶炼乃至有色金属冶炼的烟气净化技术路线的选择提供非常宝贵的经验。

[参考文献]

[1] 姜秀玲. 有色冶炼行业烟气净化技术探讨[J]. 一重技

术,2017(4):33-35.

- [2] 李茂,李建军,尹华强. 有色冶炼烟气同时脱硫脱硝技术研究[C]//中国有色金属学会冶金设备学术委员会,中国有色金属学会重有色金属冶金学术委员会. 第九届全国有色金属工业冶炼烟气治理专利技术推广及三废无害化处置研发技术研讨会论文集. 四川大学建筑与环境学院;国家烟气脱硫工程技术研究中心,2012:4.
- [3] 吴静,宗井彬,聂宜文,等. 焦炉烟气治理工艺路线探讨[J]. 绿色矿冶,2023,39(4):22-26.

Application of High Temperature Dust Collection and Denitrification Integration Combined with Sodium Alkali Desulfurization Process in Flue Gas Purification of Lithium Smelting Rotary Kiln

WU Jing, NIE Yiwen, ZONG Jingbin

Abstract: Lithium smelting mostly uses lepidolite and spodumene as raw materials, and pyrometallurgical smelting is carried out in a rotary kiln. The generated flue gas contains a large amount of heavy metal dust, SO_2 and NO_x . Taking the flue gas purification of rotary kiln of a 50 000 t/a battery-grade lithium salt project as the object, the characteristics of lithium smelting flue gas were explored, and the high-temperature dust-nitrate integration combined with sodium-alkali desulfurization process was selected to purify the flue gas. The process flow, system configuration and core design parameters were described in detail, and the field operation data were provided. After the flue gas is dedusted, denitrified and desulfurized by this process, the SO_2 concentration of the net flue gas at the outlet of the device is lower than $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, the NO_x concentration is lower than $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, and the dust emission concentration is lower than $10 \text{ mg}/\text{Nm}^3$. The parameters meet the ultra-low emission requirements, which provides a reference for the design of flue gas purification in similar lithium industry.

Key words: lithium smelting; rotary kiln; flue gas purification; SCR denitrification; sodium alkali desulfurization; high temperature dust removal and denitration