

基于微波处理的烧结烟气 NO 脱除影响因素

石焱, 王帅, 关威, 胡长庆, 孔征

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北省现代冶金技术重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: 以实验室模拟的烧结烟气为研究对象, 研究微波加热温度、微波处理时间、活性炭用量、烟气流量以及气体浓度等因素对微波脱硝效果的影响。试验结果表明, 增大微波加热温度和提高活性炭的加入量可显著提高微波脱硝效率, 微波加热温度为 700℃ 和活性炭用量为 30 g/L 时, 脱硝效率分别为 57.6% 和 70.02%; 微波加热时间从 3 min 增加到 15 min, 脱硝效率由 55.45% 增大到 62.8%, 影响不明显; 烟气流速为 0.3 L/min 时, 可获得 71.9% 的脱硝效率, 并随着烟气流速增大表现出对脱硝效果的不利影响; 受活性炭吸附的影响, 随着烟气中 NO 浓度增大, NO 脱除效率逐渐降低, NO 浓度为 200×10^{-6} 时, 脱硝效率达到最大值 80.25%。

关键词: 微波; 活性炭; 脱硝; 烧结烟气

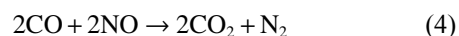
doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.01.027

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 01-0190-05

目前, 我国钢铁生产以长流程为主, 其中作为铁前部分的烧结工序由于对环境造成严重影响而引起广泛关注。在烧结过程的高温条件下, 原料中夹杂的氮化物在空气中的 O_2 燃烧生成大量 NO_x , 排放到大气中易形成酸雨, 对环境造成污染^[1]。随着社会对环境保护意识的增强, 我国对重工业大气污染物排放要求愈加严格, 2018 年开始环境保护部要求严格执行《钢铁行业大气污染物排放标准 (GB 28662—2012)》中关于 NO_x 、颗粒物和挥发性有机物的特别排放限值^[2], 至此钢铁企业开始加大力度控制 NO_x 等大气污染物的排放。

烧结过程中, 烟气中的 NO_x 浓度波动较大, 为 $200 \sim 500 \text{ mg/m}^3$, 其中 90% 的 NO_x 为 NO。目前, 烧结烟气脱硝的方法包括 SCR 法、活性炭吸附法、氧化法等^[3]。然而, SCR 法受低温还原催化剂的制约, 并且处理烟气温度要求控制在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$, 需要对烧结烟气预先进行升温再进入 SCR 装置脱硝; 活性炭吸附法和氧化法存在脱硝

效率低、脱硝产物难以处理等问题。微波碳热还原法具有加热均匀、反应迅速等特点^[4], 可以将烧结烟气中的 NO_x 还原为无害气体 N_2 , 而不产生新的污染物^[5]。NO 在微波碳热作用下, 发生如下反应^[6]:



其中, 反应 (1)、(2) 为微波的电离反应。气体在微波作用下被电离为 NO^* 、 N^* 、 O^* 自由基, 提高了活性炭还原能力, 更利于脱硝^[7]。

笔者以实验室模拟烧结烟气为脱硝研究对象, 研究微波辐照温度、微波处理时间、活性炭用量及气体流量等对微波协同活性炭脱硝的影响, 从而获得微波碳热还原烧结烟气中 NO_x 的最佳工艺参数, 为烧结烟气微波脱硝处理提供重要的理论数据。

收稿日期: 2020-12-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52174312); 河北省自然科学基金-高端钢铁冶金联合基金项目 (E2021209151); 唐山市人才资助项目 (A201903005)

作者简介: 石焱 (1980-), 女, 教授。研究方向为冶金环保与资源综合利用。

1 材料和方法

1.1 实验原料及设备

实验室采用 N_2 、 O_2 、 NO 等气体混合模拟烧结烟气，以 4 mm 焦油柱状活性炭为吸波介质和反应催化还原剂，模拟烧结烟气在 WBMW-GS4 型微波管式炉内进行脱硝处理，利用 LB-62 烟气分析仪在线检测 NO 浓度。

1.2 实验方法

采用电子天平称取一定质量活性炭置于 WBMW-GS4 型微波管式炉石英管内的坩埚中，并以 200 mL/min 流速通入纯 N_2 对微波炉进行吹扫，时间为 3 min。设定模拟烟气中 NO 浓度为 1000×10^{-6} ， SO_2 浓度为 400×10^{-6} 、 O_2 含量为 10%，气体流速为 0.5 L/min；分别调整微波炉加热温度、微波处理时间、活性炭用量、烟气流速和 NO 浓度，并使经混合后的模拟烟气通入微波管式炉内进行脱硝处理；采用 LB-62 烟气分析仪测定烟气出口处 NO 浓度，尾气通入 NaOH 溶液和循环冷却泵中，以保证实验高效、无污染。

1.3 脱硝效率计算

脱硝效率由经过微波管式炉脱除 NO 气体的脱除率 X_{NO} 来表示。计算公式为：

$$X_{NO} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

其中： C_0 和 C_1 分别为钢瓶进口处的浓度和通过微波管式炉出口处的 NO 浓度， mg/m^3 ；

X_{NO} 为 NO 的脱除率，%。

2 结果与讨论

2.1 微波加热温度对脱硝效率的影响

取 20 g/L 活性炭置于微波炉内坩埚中，设定气体流速为 0.5 L/min，改变加热温度分别为 300℃、400℃、500℃、600℃、700℃，对模拟烟气进行微波碳热还原 6 min，并测定还原后 NO 浓度，计算脱硝效率。经 Origin 软件处理得到脱硝效率随微波加热温度的变化曲线见图 1。

由图 1 可知，随着微波加热温度的提高，微波脱硝效率逐渐增大，且加热温度为 300~400℃ 时，脱硝效率呈现陡升的趋势，由 31.3% 增大到 47.05%，加热温度由 400℃ 提高到 600℃ 过程中，脱硝效率增幅稳定，逐渐增大到 55.8 %；600℃ 以后脱硝效率增幅小幅度下降，脱硝效率

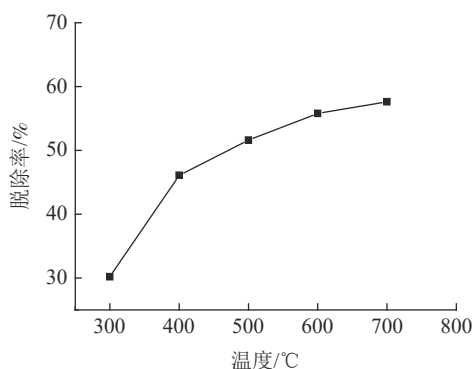


图1 微波加热温度对脱硝效率的影响
Fig.1 Effect of denitration efficiency at different temperatures

为 57.6%。这是因为活性炭吸附 NO ，在微波辐照下解离生成吸附态的 N^* 和 O^* ，提高了活性炭反应能力。随着温度升高，活性炭自身的活化反应加快，与烟气中 NO 反应的活性位点也随之增多，促进活性炭与气体间的催化还原反应^[8]。同时，微波碳热还原 NO 的热力学条件随着温度升高也得到改善，在微波辐照下活性炭的孔隙度变大，更有利于 NO 的大量吸附脱除。由于活性炭自身材质的原因，高温会造成活性炭的质量损失^[9]，因此后续实验的微波加热温度选取 600℃ 比较适宜。

2.2 微波加热时间对脱硝效率的影响

取 20 g/L 活性炭置于微波炉内坩埚中，设定气体流速为 0.5 L/min，微波加热温度为 600℃，改变加热时间，对模拟烟气进行微波碳热还原，并测定还原后 NO 浓度，计算脱硝效率。脱硝效率随微波加热时间的变化曲线见图 2。

由图 2 可以看出，脱硝效率随着加热时间延

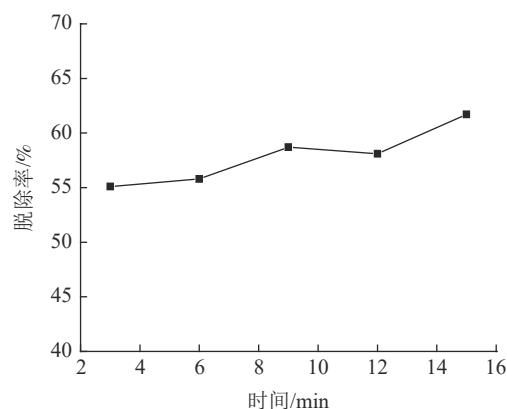


图2 处理时间对脱硝效率的影响
Fig.2 Effect of different treatment time on denitration efficiency

长而呈缓慢上升趋势。当加热时间由 3 min 延长为 6 min 时,脱硝效率仅有微小变化;加热时间为 9 min 时,脱硝效率略有提高,由 55.8% 增大到 58.7%;当加热时间为 12 min 时,脱硝效率略微下降,但变化幅度不大。当加热时间为 15 min 时,脱硝效率由 58.1% 增大至 62.8%。活性炭脱硝是吸热反应,随着加热时间的增加,活性炭的表面热点积蓄热量增多,可以促使反应进行更加完全。恒温下,加热时间的增加,活性炭的蓄热也增加,NO 在微波场中被微波照射后 N-O 键吸收热量,使化学键变得不稳定^[10],所以在 3~9 min 时,出现 NO 被活性炭加速吸收、反应;而后的一定时间内,活性炭的吸收和反射趋于平衡,使脱硝效率比较平稳。考虑微波加热时间增加会破坏活性炭表面结构,导致活性炭孔隙度的变化^[11],因此微波加热时间设定为 9 min 比较适宜。

2.3 活性炭用量对脱硝效率的影响

分别称取 10 g/L、20 g/L、30 g/L、40 g/L、50 g/L 活性炭置于微波炉内坩埚中,设定气体流速为 0.5 L/min,微波加热温度为 600℃,加热时间为 9 min,对模拟烟气进行微波碳热还原。脱硝效率随活性炭用量的变化曲线见图 3。

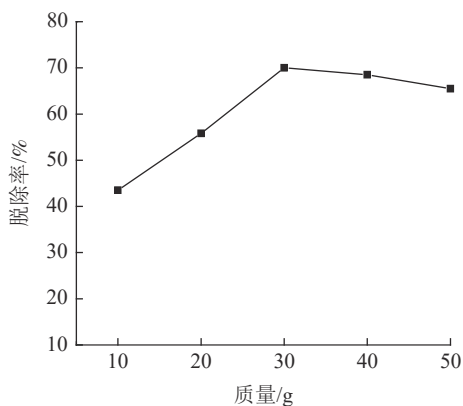


图 3 活性炭用量对脱硝效率的影响

Fig.3 Effect of different quality activated carbon on denitration efficiency

从图 3 中可以看出,活性炭用量的增加可以使微波脱硝效率呈现先上升后下降的趋势。活性炭质量由 10 g/L 增加到 30 g/L,使脱硝效率出现快速增长,由 43.5% 增加到 70.02% 的峰值;继续增加活性炭质量,脱硝率逐渐下降,当活性炭质量为 50 g/L 时,脱硝效率为 65.5%。这说明活性炭用量的增加使吸附剂增多,吸附 NO 的容量增

大,处理效果加强。此外,由于微波加热的特点,吸附剂增多使微波场中活性炭的热点随之增多,加速了 NO 还原,促使脱硝效率提高。但是,当活性炭质量超过 30 g/L 后,由于微波管式炉反应容器的空间有限,继续增加活性炭使反应容器的透气性变差^[12],不利于气体的扩散,脱硝率开始下降。

2.4 烟气流速对脱硝效率的影响

称取 30 g/L 活性炭置于微波炉内坩埚中,分别设定气体流速为 0.3 L/min、0.45 L/min、0.6 L/min、0.75 L/min、0.9 L/min,微波加热温度为 600℃,加热时间为 9 min,对模拟烟气进行微波碳热还原。脱硝效率随烟气流量的变化曲线见图 4。

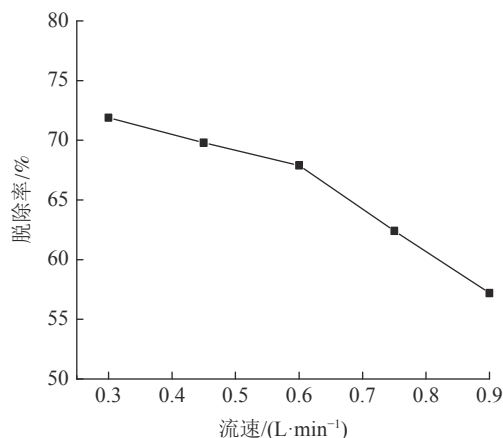


图 4 烟气流速对脱硝效率的影响

Fig.4 Effect of different flue gas flow rates on denitration efficiency

由图 4 可知,脱硝效率随着烟气流速增大而逐渐减小,当烟气流速为 0.3 L/min 时,脱硝率最大,为 71.9%。烟气流速由 0.3 L/min 增大到 0.6 L/min 时,脱硝效率由 71.9% 降至 66.9%,下降幅度较小;继续增大烟气流量,脱硝效率下降幅度较大,当烟气流量增大到 0.9 L/min 时,脱硝效率下降到 57.2%。因为,在实验条件恒定的情况下,增大气体流速和减少活性炭用量造成的影响是相同的。气体流速增大,参与反应的活性炭质量一定,活性炭的吸附剂和吸附容量不变,且气体停留时间变短,因此 NO 气体分子被活性炭吸附的比例相对减少,脱硝效率下降。因此,实验条件下比较理想的烟气流速为 0.5 L/min。

2.5 NO 浓度对脱硝效率的影响

称取 30 g/L 活性炭置于微波炉内坩埚中,设定气体流速为 0.5 L/min,微波加热温度为 600℃,

加热时间为 9 min, 对 NO 浓度分别为 200×10^{-6} 、 400×10^{-6} 、 600×10^{-6} 、 800×10^{-6} 、 1000×10^{-6} 的模拟烟气进行微波脱硝处理, 脱硝效率随 NO 浓度的变化曲线见图 5。

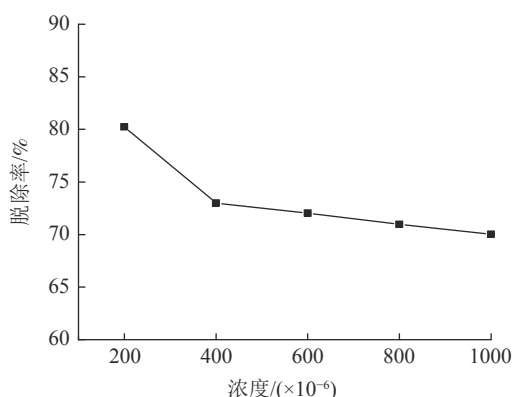


图5 NO 浓度对脱硝效率的影响

Fig.5 Effect of different concentrations of NO on denitration efficiency

由图 5 可以看出, 随着反应气体 NO 浓度的增加, 脱硝效率呈现先迅速下降后趋于平缓的趋势。NO 浓度为 200×10^{-6} 时, 脱硝效率最大, 为 80.25%; 之后随着 NO 浓度的增加, 脱硝效率逐渐降低, 当 NO 浓度为 1000×10^{-6} 时, 脱硝率下降到 70.02%。这是因为吸附剂的量是恒定的, NO 浓度较低时, 有效吸附和反应的 NO 分子比例较高, 脱硝效率较大; 增大气体浓度后, 吸附剂相对数量减少, 有效吸附和反应的 NO 分子比例降低, 反应器中的活性炭吸附剂逐渐接近饱和, 使未被吸附的气体随着烟气排出, 造成脱除效果不理想。

3 结 论

(1) 提高微波加热温度、加热时间、活性炭用量可明显提高烧结烟气的脱硝效率。微波加热温度的升高对微波活性炭脱硝有促进作用, 在实验条件下微波加热温度从 300°C 上升到 700°C , 脱硝效率明显增大到 57.6%。

(2) 微波加热时间延长, 活性炭蓄热增加, 脱硝效率增大, 实验条件下当加热时间为 15 min 时, 脱硝效率为 62.8%。

(3) 在一定范围内, 活性炭的用量增多使吸附剂增多, 提供了更多的吸附位点, 因此使脱硝效率提高。实验条件下, 当活性炭用量为 30 g/L 时, 脱硝效率达到 70.02%。

(4) 烟气流速和 NO 浓度的增大会降低反应效率, 烟气流速为 0.3 L/min 时, 脱硝效率最大, 为 71.9%; 在 200×10^{-6} 的 NO 浓度下, 脱硝效率较大为 80.20%。

(5) 综合分析各因素的影响关系可知, 微波温度为 600°C , 加热时间为 9 min, 烟气流速为 0.3 L/min 的工艺条件更适宜微波处理烧结烟气中的 NO。

参考文献:

- [1] 杨光, 张淑会, 杨艳双. 烧结烟气中气态污染物的减排技术现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2021(1):45-56.
- [2] 刘正强, 唐铁龙, 刘威尔. 火法次氧化锌生产烟气适用排放标准的探讨[J]. 中国环保产业, 2018(6):53-54+57.
- [3] 王世磊, 章贤臻, 李运姣, 等. 天然锰矿低温 NH_3 -SCR 烟气脱硝催化活性研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):76-82.
- [4] 肖德超, 张军红, 何志军, 等. 微波制备高效脱硫脱硝吸附剂及性能[J]. 矿产综合利用, 2020(5):71-76.
- [5] 佟志芳, 毕诗文, 杨毅宏. 微波加热在冶金领域中应用研究现状[J]. 材料与冶金学报, 2004(02):117-120.
- [6] 鲍瑞, 易健宏. 微波烧结技术在硬质合金制备中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6):1544-1561.
- [7] YANG G, ZHANG S H, YANG Y S. Current status and prospects of emission reduction technology for gaseous pollutants in sintering flue gas[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):45-56.
- [8] LIU Z Q, TANG T L, LIU W E. Discussion on the applicable emission standard of flue gas in pyrometallurgical zinc oxide production[J]. China Environmental Protection Industry, 2018(6):53-54+57.
- [9] WANG S L, ZHANG X Z, LI Y J, et al. Performance of low temperature no catalytic oxidation activity of natural manganese ore catalysts[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):76-82.
- [10] XIAO D C, ZHANG J H, HE Z J, et al. Microwave preparation and properties of high- efficiency desulfurization and denitrification adsorbent[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):71-76.
- [11] TONG Z F, BIS W, YANG Y H. Research status of application of microwave heating in metallurgical field[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2004(02):117-120.
- [12] BAO R, YI J H. Application of microwave sintering technology in the preparation of cemented carbide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6):1544-1561.

[7] 唐军旺. 微波辐射下 NO 转化的研究 [D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2001.

TANG J W. Study on NO conversion under microwave irradiation [D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2001.

[8] 朱政. 微波—煤基炭脱除焦炉烟气 NO_x 的研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.

ZHU Z. Study on the removal of NO_x from coke oven flue gas by microwave and coal-based charcoal [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2015.

[9] 石焱, 孔征, 赵莹, 等. 微波辐照活性炭处理烧结烟气质量损失影响因素[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(4):74-78.

SHI Y, KONG Z, ZHAO Y, et al. Influence factors on quality loss of sintering flue gas treated by microwave irradiation activated carbon[J]. Iron and Steel Vanadium and Titanium, 2019, 40(4):74-78.

[10] 马双忱, 姚娟娟, 金鑫, 等. 微波辐照活性炭床脱硫脱硝

动力学研究[J]. 中国科学:技术科学, 2011, 41(09):1234-1239.

MA S C, YAO J J, JIN X, et al. Microwave-irradiated activated carbon for desulfurization and denitrification[J]. Science China:Technical Science, 2011, 41(09):1234-1239.

[11] 叶春松, 胡爱辉, 张弦, 等. 微波改性活性炭深度处理高盐废水性能研究[J]. 现代化工, 2016, 36(8):133-137.

YE C S, HU A H, ZHANG X, et al. Research on the advanced treatment of high-salt wastewater by microwave modified activated carbon[J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(8):133-137.

[12] 石焱, 赵鑫, 冯英英, 等. 微波-吸波介质处理炼焦烟气中五环多环芳烃[J]. 现代化工, 2017, 37(12):76-78+80.

SHI Y, ZHAO X, FENG Y Y, et al. Treatment of pentacyclic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coking flue gas by microwave and absorbing medium[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(12):76-78+80.

Influencing Factors of NO Removal from Sintering Flue Gas Based on Microwave Treatment

Shi Yan, Wang Shuai, Guan Wei, Hu Changqing, Kong Zheng

(North China University of Science and Technology, College of Metallurgy and Energy, Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Taking sintering flue gas simulated in the laboratory as the research object, the effects of microwave heating temperature, microwave treatment time, modified activated carbon dosage, flue gas flow rate and gas concentration on microwave denitration were studied. The test results showed that increasing the microwave heating temperature and increasing the amount of activated carbon can significantly improve the microwave denitration efficiency. When the microwave heating temperature is 700℃ and the activated carbon dosage is 30 g/L, the denitration efficiency is 57.6% and 70.02%, respectively. When the microwave heating time is increased from 3min to 15min, the denitration efficiency is increased from 55.45% to 62.8%, but the effect is not obvious. When the flue gas flow rate is 0.3 L/min, 71.9% denitration efficiency can be obtained, and detrimental effects on denitration is shown as the flue gas flow rate increases. Being affected by the adsorption of activated carbon, as the NO concentration in the flue gas increases, the NO removal efficiency gradually decreases. When the NO concentration is 200×10^{-6} , the denitration efficiency reaches the maximum of 80.25%.

Keywords: Microwave; Activated carbon; Denitration; Sintering flue gas