

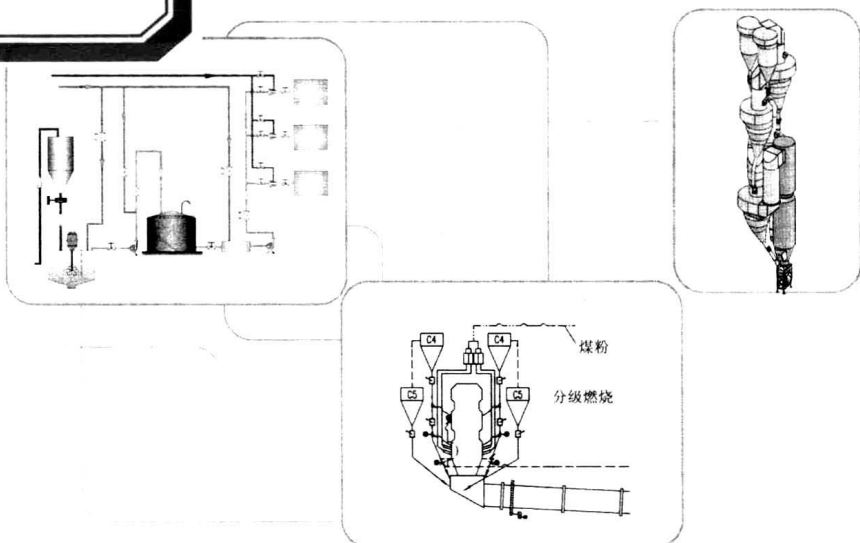
水泥窑烟气脱硝技术

Denitration technology of exhaust gas for cement kiln

■ 常捷 蔡顺华 等编著



化学工业出版社



水泥窑烟气脱硝技术

Denitration Technology of exhaust gas for cement kiln

■ 常捷 蔡顺华 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要针对水泥窑 NO_x 控制和减排技术进行系统论述, 从水泥窑内 NO_x 产生的机理、基本性质入手, 结合水泥窑自身的特点, 对可能的 NO_x 控制和减排技术进行全面分析, 并提出最可行的处理方案。本书分析了各种脱硝技术的优缺点, 详细介绍分级燃烧、空气分级技术、低氮型燃烧器、SNCR、SCR 及其他烟气脱硝技术等, 给现有生产线的脱硝改造提供可以实用的脱硝技术。

本书可以满足水泥工艺及环保设计人员、大专院校师生、水泥工厂技术人员了解水泥窑烟气脱硝技术相关知识, 也可以作为相关环保工作人员的参考资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

水泥窑烟气脱硝技术/常捷, 蔡顺华等编著. —北京:
化学工业出版社, 2012. 11

ISBN 978-7-122-15409-5

I. ①水… II. ①常…②蔡… III. ①水泥-窑-烟气-脱硝
IV. ①TQ172. 6②X781. 501. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 231665 号

责任编辑: 吕佳丽
责任校对: 吴 静

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 10¼ 字数 159 千字 2013 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

序 言

2011年中国水泥产量达到20.9亿吨，约占世界水泥总产量的58%。中国经济的长期高速增长拉动了市场对水泥产品的高需求，如此巨量的水泥生产也带来了巨大的环境负荷。水泥行业长期坚持节能减排，新型干法水泥的能效指标已达到世界先进水平，但20多亿吨水泥生产中所产生的有害废气的治理和利用已到了刻不容缓的地步。2010年，全国水泥行业氮氧化物排放量达200万吨，约占全国氮氧化物排放总量的10%，仅次于电力行业和机动车尾气排放，位居第三，而各家水泥企业每年上缴的排污费中氮氧化物的排放占80%以上。

氮氧化物排放带来的危害引起了国家相关部门的重视，在《国民经济和社会发展规划纲要》中氮氧化物首次被列入约束性指标体系，排放总量要求削减10%；中华人民共和国工信部、环境保护部等部门也针对水泥行业出台了一系列氮氧化物减排的指导性文件。但是，我国水泥行业对氮氧化物减排技术的研究起步较晚，各种脱硝技术均处于试验、示范阶段，国家标准的修订要到今年年底才能完成，部分企业在氮氧化物的排放指标还不能达到现行国家标准的要求。如何加快水泥行业的脱硝环保工作，科学合理地设定排放标准，完善脱硝技术，及时出版一本专业性的工具书就显得尤为重要。

本书由国内资深水泥专家常捷先生等编著，从 NO_x 的产生机

理展开叙述，介绍了当前世界上水泥窑烟气脱硝的各种主流技术，并辅以生动的图片和实例，附录中收集了各国水泥厂烟气排放标准和部分脱硝用原料的介绍。全书内容生动、翔实，是当前各水泥企业、科研院所了解、学习水泥窑烟气脱硝技术的上佳选择。

中国水泥协会副会长、秘书长

Handwritten signature of Kong Xiangzhong in black ink.

2012年9月

前 言

硝泛指含氮的氧化物，主要有 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 等，多以 NO 、 NO_2 形式存在，故简称 NO_x 。 NO_x 污染主要来源于生产、生活中所用的煤、石油等燃料燃烧的产物。当 NO_x 与碳氢化物共存于空气中时，经紫外线照射，发生光化学反应，产生一种光化学烟雾，是有毒的二次污染。吸入 NO 可引起变性血红蛋白的形成，对中枢神经系统产生不利的影晌； NO_2 比 NO 的毒性高 4~5 倍，可引起肺损害等病变。

由于国内巨量的水泥产能，水泥企业所产生的 NO_x 的危害一直受到环境保护部门的关注，而 NO_x 的减排也是国家绿色产业政策和履行国际相关公约义务的重要方面。在国家水泥 NO_x 排放标准公布之前，已经有部分省市在积极开展地方标准的制定，而从水泥行业目前的技术水平和运行方式来看，要想完全满足更严格的国家标准基本上是不可能的，因此， NO_x 控制和减排技术已经是水泥行业必然的选择。

本书从水泥窑内 NO_x 产生的机理入手，结合水泥窑自身的特点，分析了各种脱硝技术的优缺点，详细介绍分级燃烧、低氮型燃烧器、SNCR、SCR 及节煤脱硝组合技术等方法，给现有水泥生产线提供可靠的脱硝技术，来满足国家环保新标准对 NO_x 排放的要求，保证水泥企业可持续发展。

本书分为五章，参加编写的有四川卡森科技有限公司/四川晨光工程设计院建材分院的常捷、徐成岗、代礼荣、温常凯、常乐；成都建材设计研究院的蔡顺华；南京工业大学的严生、王国鸿等。

第1章概述，分析脱硝的必要性、紧迫性，以及各个国家对 NO_x 减排的政策等，由常捷、温常凯编写；第2章水泥窑 NO_x 的产生，剖析 NO_x 产生的机理，从 NO_x 的产生方式来看降低 NO_x 产生的措施，由蔡顺华、王国鸿编写；第3章水泥窑低氮燃烧技术，综述低氮型燃烧器和分级燃烧技术，由代礼荣编写；第4章水泥窑烟气脱硝技术，综述各种脱硝工艺和技术要点，并对各种技术进行技术经济对比，由常捷、徐成岗、蔡顺华、温常凯、代礼荣、常乐编写，本章严生教授还编写了新型干法水泥窑节煤脱硝联合技术；第5章应用实例，综述各种脱硝技术的应用实例，由徐成岗、温常凯、代礼荣编写。最后的附录由王国鸿、常乐编写，综述各国 NO_x 排放标准、氨水和尿素等物质的特性。全书由王国鸿整理，由常捷审阅统一定稿。

由于时间仓促，而国内脱硝也刚刚起步，作者掌握的资料有限，书中难免有遗漏、不妥之处，敬请各位读者批评指正。

作者对本书引用文献的作者表示衷心的感谢！



2012年9月13日于成都

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 前言	3
1.2 NO_x 的环境危害	4
1.2.1 NO_x 的定义	4
1.2.2 NO_x 的性质	5
1.2.3 NO_x 的来源	5
1.2.4 NO_x 的环境危害	5
1.3 各国对 NO_x 减排的要求及趋势	8
1.4 我国对 NO_x 减排的政策	10
1.4.1 宏观政策	10
1.4.2 国内各省市针对 NO_x 减排的政策	11
第 2 章 水泥窑 NO_x 的产生	15
2.1 NO_x 的产生方式	17
2.2 热力型 NO_x 的产生机理	18
2.2.1 温度对热力型 NO_x 生成的影响	19
2.2.2 氧含量对热力型 NO_x 生成的影响	20
2.2.3 停留时间对热力型 NO_x 生成的影响	22
2.3 燃料型 NO_x 的产生机理	23
2.3.1 燃料型 NO_x 的产生机理	24
2.3.2 燃料型 NO_x 产生影响因素	26
2.4 瞬时型 NO_x 的产生机理及相关因素	29

2.4.1	瞬时型 NO_x 的产生机理	30
2.4.2	影响瞬时型 NO_x 产生的因素	31
2.5	窑炉内 NO_x 量的估算	32
2.5.1	煤的转化率法	32
2.5.2	泽利多维奇公式	34
2.5.3	西加尔半经验公式	34
2.6	从 NO_x 的产生方式来看降低 NO_x 产生的措施	35
2.6.1	影响 NO_x 产生的主要因素	35
2.6.2	NO_x 生成量的控制措施	37
2.7	从氮氧化物的性质分析水泥窑 NO_x 的控制和减排	40

第3章 水泥窑低氮燃烧技术 43

3.1	低氮燃烧技术概述	45
3.2	低氮型燃烧器	46
3.2.1	低氮型燃烧器概述	46
3.2.2	常用低氮型燃烧器的分类	47
3.2.3	三种低氮型燃烧器简介	48
3.3	分级燃烧技术	53
3.3.1	分级燃烧原理	53
3.3.2	空气分级燃烧	53
3.3.3	燃料分级燃烧	55
3.4	低氮型分解炉	56
3.4.1	DD 型分解炉	56
3.4.2	Pyroclon-R-Low NO_x 分解炉	62
3.4.3	四川卡森科技有限公司 KSF-LN 分解炉 (低氮)	62
3.5	低氮燃烧技术的效果说明	64

第4章 水泥窑烟气脱硝技术 67

4.1	烟气脱硝技术综述	69
4.1.1	燃烧前控制	69
4.1.2	燃烧中控制	70

4.1.3	燃烧后控制	71
4.1.4	其他脱硝方法	72
4.2	非催化脱硝 SNCR	72
4.2.1	SNCR 脱硝原理	72
4.2.2	SNCR 脱硝影响因素	73
4.2.3	SNCR 脱硝系统	77
4.2.4	SNCR 脱硝计算	87
4.3	催化脱硝 SCR	89
4.3.1	SCR 脱硝原理	90
4.3.2	SCR 脱硝系统	91
4.3.3	SCR 催化剂	96
4.3.4	SCR 脱硝效率的影响因素	100
4.3.5	SCR 与 SNCR 比较	101
4.3.6	应用实例	102
4.4	其他烟气脱硝技术	106
4.4.1	新型干法水泥窑节煤脱硝联合技术	106
4.4.2	干法脱硝技术	110
4.4.3	湿法脱硝技术	112
4.4.4	SNCR 与其他低 NO_x 的组合技术	113
4.5	水泥窑烟气脱硝技术比较	115

第5章 应用实例 117

5.1	低 NO_x 燃烧器	119
5.1.1	TLHL 公司 10000t/d 水泥熟料生产线低氮燃烧器	119
5.1.2	PILLARD 低氮燃烧器	121
5.2	分级燃烧技术	124
5.2.1	系统介绍	124
5.2.2	使用效果分析	125
5.3	非催化脱硝 SNCR	127
5.4	水泥窑烟气脱硝技术的路线选择	130

附录	133
附录 1 氮氧化物的单位换算	135
附录 2 水泥厂烟气 NO _x 排放标准	137
附录 3 《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2004)	138
附录 4 氨水的基本性质	146
附录 5 尿素的基本性质	148
参考文献	149

第1章 概 述

1.1 前言

作为世界上最大的发展中国家，我国在改革开放的三十余年内取得了举世瞩目的成绩，但是这些成绩都建立在能源大量消耗的基础上。虽然我国矿产资源总占有量居世界前列，但人均水平却仅为世界平均水平的 58%；而且单位产值能耗较高，是世界平均水平的 2.3 倍、美国的 8.7 倍、日本的 15 倍。在经济发展的同时，环境受到了极为严峻的考验。

煤炭资源在我国一次能源构成中占据主要地位，约为目前已探明的矿物能源资源的 90%。从中国历年能源消费总量及结构（表 1-1）来看，我国以煤为主的能源生产和消费结构在今后相当长的时间内都不会有根本性的变化。因此，煤燃烧产生的污染物（如二氧化硫、一氧化碳、氮氧化物和粉尘等）排放是我国大气污染源的一个重要组成部分。在过去十年中，我国二氧化硫的排放得到了广泛的治理和有效的控制，而氮氧化物污染排放却没有引起相关部门的重视。虽然我国颗粒物总排放量基本得到了控制，但是氮氧化物的排放量却始终保持高速上升的势头，氮氧化物排放量的增加使我国酸雨污染由硫酸型向硫酸和硝酸复合型转变，硝酸根离子在酸雨中所占的比例从 20 世纪 80 年代的 1/10 逐步上升到近年来的 1/3。“十一五”期间，氮氧化物排放的快速增长加剧了区域酸雨的恶化趋势，部分抵消了我国在二氧化硫减排方面所付出的巨大努力。

表 1-1 中国历年能源消费总量及结构

年 份	能源消费总量 /Mtce	构 成/%			
		煤炭	石油	天然气	电力
1980	60275	72.2	20.7	3.1	4.0
1985	76682	75.8	17.1	2.2	4.9
1990	98703	76.2	16.6	2.1	5.1
1995	131176	74.6	17.5	1.8	6.1
2000	145531	69.2	22.2	2.2	6.4
2005	235997	70.8	19.8	2.6	6.8
2010	324939	68.0	19.0	4.4	8.6

注：1. 电力（水电、核电、风电）折算标准煤的系数根据当年平均发电煤耗计算。

2. Mtce: million ton coal equivalent 的缩写，中文解释为“百万吨标煤”。

2010年全国水泥行业氮氧化物排放量达200万吨,约占全国氮氧化物排放总量的10%,仅次于电力行业和机动车尾气排放,位居第三;而氮氧化物也已成为水泥行业的主要废气污染物,排污费占企业排污费的总额的八成以上。在这种形势下,水泥工业要走可持续发展道路,就必须坚持科学发展观,转变发展方式,增强危机意识,树立绿色发展理念,大力推进节能减排和清洁生产,提高资源和能源的综合利用率,加快向“资源节约型、环境友好型”转变。

目前,世界各国都在节能减排方面做了大量的工作,特别是在一些发达国家,如欧洲早在20世纪80年代就开始了工业脱硝方面的研究,并于90年代在水泥行业推广。而我国水泥行业的脱硝工作可以说是刚刚起步,不论从脱硝技术、脱硝装备还是从水泥厂实际应用方面来讲,和国外发达国家相比,还是有较大的差距。但是,值得高兴的是,脱硝作为水泥行业节能减排的一个重要指标,引起了国家的高度重视,在《水泥工业“十二五”发展规划》和《水泥行业准入条件》中均明确提出了大气中氮氧化物的减排要求和脱硝目标。我国水泥行业氮氧化物排放新的国家标准初稿已经完成,正在广泛征求意见,正式发布时间也可以预见,我国水泥工业或迎来史上最严格的环保标准,水泥行业的产业扶持政策也将由规模化和产能化向节能和环保方面倾斜。

本章将从氮氧化物的环境危害展开叙述,结合世界上各国对氮氧化物减排的要求、趋势,以及我国对氮氧化物减排的政策来阐述氮氧化物减排相关的一些基础性知识。

1.2 NO_x的环境危害

1.2.1 NO_x的定义

氮氧化物(NO_x)是指只由氮、氧两种元素组成的化合物,是氮的氧化物的总称,它包括多种化合物,如一氧化二氮(N₂O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)、三氧化二氮(N₂O₃)、四氧化二氮(N₂O₄)、五氧化二氮(N₂O₅)等。

1.2.2 NO_x的性质

氮氧化物 (NO_x) 的种类很多, 除二氧化氮 (NO₂) 外, 其他氮氧化物均不稳定, 遇光、湿或热易变成二氧化氮 (NO₂) 或一氧化氮 (NO)。研究表明, 在燃烧生成的 NO_x 中, NO 占 95%, NO₂ 占 5% 左右, 在大气中 NO 又缓慢地转化为 NO₂。因此, 造成大气污染的主要就是一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO₂)。环境监测废气中的氮氧化物一般就指这两者的总称。一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO₂) 的基本性质如下。

一氧化氮 (NO) 为无色气体, 分子量 30.01, 熔点 -163.6°C, 沸点 -151.5°C, 蒸气压 101.3kPa (-151.7°C); 溶于乙醇、二硫化碳, 微溶于水和硫酸, 水中溶解度 4.7% (20°C); 性质不稳定, 在空气中易氧化成二氧化氮。

二氧化氮 (NO₂) 在 21.1°C 温度时为红棕色, 有刺鼻气体; 在 21.1°C 以下时呈暗褐色液体; 在 -11°C 以下时为无色固体, 加压液化为四氧化二氮 (N₂O₄); 分子量 46.01, 熔点 -11.2°C, 沸点 21.2°C, 蒸气压 101.3kPa (21°C), 溶于碱、二硫化碳和氯仿, 微溶于水。性质较稳定。

1.2.3 NO_x的来源

NO_x 从来源方面来讲分为天然排放和人为排放两种。

(1) 天然排放 主要来自土壤和海洋中的有机物分解, 属于自然界氮循环过程; 另外, 固氮菌、雷电等自然过程也会产生氮氧化物。

(2) 人为排放 主要来自化石燃料的燃烧过程。如汽车、飞机、内燃机及工业窑炉的燃烧过程。据计算, 1t 天然气燃烧将产生 6.35kg 氮氧化物, 1t 石油燃烧将产生 9.1~12.3kg 氮氧化物, 1t 煤燃烧将产生 8~9kg 氮氧化物。另外, 生产、使用硝酸的过程也会产生氮氧化物, 如氮肥厂、有机中间体厂、有色及黑色金属冶炼厂等。

1.2.4 NO_x的环境危害

NO_x 的环境危害主要体现在以下五个方面。

(1) 严重影响人类的身体健康

① NO 能与血液中的血红蛋白发生反应，降低血液的输氧功能；高浓度的 NO 可使血液中的氧和血红蛋白变为高铁血红蛋白，引起组织缺氧。因此，当混合气体中含有大量 NO 时，高铁血红蛋白就极易形成，此时人体将会出现中毒症状，产生高铁血红蛋白症和中枢神经损害等。

② NO₂ 是一种红棕色而且有强烈刺激性气味的气体，其毒性是 NO 的 5 倍，极易与血液中的血色素结合，使血液缺氧，引起中枢神经麻痹；NO₂ 还对呼吸器官黏膜有强烈的刺激作用，对肺的损害比较明显，严重时可能会出现以肺水肿为主的病变，如肺癌等；此外，NO₂ 对人体的心、肝、肾和造血组织也会有一定性的损害。表 1-2 为不同浓度的 NO₂ 对人体产生的危害。

表 1-2 不同浓度的 NO₂ 对人体产生的危害

NO ₂ 的浓度/ppm	对人体产生的危害
0.5	连续接触 4h, 肺细胞病理组织发生变化; 连续接触 3~12 个月, 支气管出现肺气肿、感染、抵抗力减弱
1.0	闻到臭味
5.0	闻到很强烈的臭味
10~15	眼、鼻、呼吸道受到强烈刺激
50	1min 内人体呼吸异常, 鼻子受到刺激
80	3~5min 内引起胸痛
100~150	人在 30~60min 内因肺气肿死亡
200 以上	人很快死亡

注：ppm 为百万分之一，是目前水泥厂烟气分析仪的统一单位，所以全书都使用 ppm。

(2) 生成光化学烟雾 NO_x（主要指汽车尾气产生的 NO_x）与碳氢化物共存于空气中时，在阳光紫外线的照射下，极易发生光化学反应，产生一种有毒的烟雾，我们称之为光化学烟雾。光化学烟雾的危害如下。

① 具有特殊气味，刺激眼睛，使大气能见度降低。

② 伤害植物，具体症状是：在叶脉间或叶片边缘出现不规则的水渍状伤害，使叶子逐渐坏死，并产生白色、黄色或褐色斑点。

③ 加速橡胶制品的老化，腐蚀建筑物和衣物。

④ NO₂ 通过光化学反应分解为 NO 和 O₃，地表大气中臭氧对人体健康十分有害，对其他动植物也会产生较大的危害。

美国光化学烟雾对农业和林业的危害曾波及 27 个州。1952 年美国洛杉