

进水平,依托自主开发的成套技术,广泛参与海外水泥生产线建设的工程总承包,带动了大型成套水泥装备批量出口,以 EPC 和 EP 总承包模式迅速走向了国际舞台,完成和正在建设的国外水泥生产线已达一百多条,经营工程承包、技术与装备出口、劳务合作等多种业务,涉及西班牙、意大利、俄罗斯、法国、阿尔巴尼亚、沙特、苏丹、埃及、阿联酋、巴基斯坦、印度、越南、赞比亚、摩洛哥、坦桑尼亚、多米尼加、厄瓜多尔等五十多个国家。

2010 年以来,在国际水泥工程建设市场,我国承建的项目已占 40% 以上的份额。

(5) 第二代新型干法水泥技术的研发

温家宝总理在十一届全国人大五次会议所作的《政府工作报告》中,提出了对水泥等行业控制增量、优化存量的要求。当前我国水泥产能已经绝对过剩,水泥工业必须加快转变发展方式,进一步调整结构,加强低碳技术开发,实现产业转型升级,把水泥产业打造成具有节能环保绿色功能的基础原材料产业和改善民生环境的重要产业,使水泥工业可持续发展。

目前,我国水泥工业发展已经进入了一个新阶段——第二代新型干法水泥技术的研发阶段。

第二代新型干法水泥技术,是指以悬浮预热和预分解技术为核心,利用现代流体力学、燃烧动力学、热工学、计算流体力学、粉体工程学等现代科学理论和技术,并采用计算机及其网络化信息技术进行水泥工业生产的综合技术。其主要产品为波特兰体系胶凝物质,具有“协同处置”废弃物、充分利用余热、发展低碳技术、高效防治污染物排放、减少 CO_2 排放的功能,其产业不单可为国民经济建设提供高质量的基础原材料,而且逐步发展成新型社会环保产业的一员,第二代新型干法水泥技术是发展循环经济的切入点。

① 第二代新型干法水泥技术的研发目标

以“加快转变发展方式、促进产业转型升级”为指导思想,加强基础理论研究,将现代科学技术和工业生产的最新成果深入用于水泥绿色制造过程中,推动工业化与信息化深度融合,利用信息技术改造提升水泥产业,开发一套具有低碳环保、节能减排以及具有“协同处置”废弃物特征的第二代新型干法水泥制造技术与装备,使我国由大变得更强,在引领和超越世界水泥发展的征途中快速发展。

② 第二代新型干法水泥技术的研发任务

将国内目前最先进的技术组合起来,与国外最先进的国家对标,并与国外最先进的企业对标,找出差距,从设计优化、工艺改革、自主创新、装备提升、低碳技术开发、节能减排、安全生产等方面进行攻关,用 5 年左右时间,全面提升新型干法熟料水泥生产线新型干法熟料水泥生产线的产品制造、协同处置废弃物、综合利用资源和减少 CO_2 排放等绿色产业功能,使我国第二代新型干法水泥技术达到世界领先水平。

随着社会文明的进步,中国水泥行业正向着“资源节约型、环境友好型”转变发展,中国发展绿色生态水泥工业的成果将为全世界共享。

第二节 水泥生产工艺及主要环境问题

一、水泥生产工艺

在水泥行业中,存在新型干法窑、立窑、干法中空窑、湿法窑、立波尔窑等多种生产工艺。随着我国经济、技术水平的提高,产业政策的调整,新型干法作为水泥生产的先进工艺

水泥工业排放的废气中, 污染物一般有 NO_x 、 SO_2 、 CO_2 等。

(1) 氮氧化合物的排放

水泥工业的 NO_x 主要由以下两种途径产生: 一是由空气中的 N_2 在高温有氧燃烧条件下产生, 其生成量取决于燃烧火焰温度, 火焰温度越高, 则 N_2 被氧化生成的 NO_x 量越多; 二是由原、燃料中的 N 氧化而成。水泥工业氮氧化物的排放量约占全国工业氮氧化物排放总量的 10%。

《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013) 规定, 现有企业和新建企业的水泥窑系统氮氧化物的排放限值为 $400\text{mg}/\text{m}^3$, 重点地区水泥窑系统氮氧化物的排放限值为 $320\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(2) 二氧化硫的排放

水泥工业二氧化硫的来源主要有两个方面, 一个是原料, 另一个是燃料。它是由原料及燃料中的无机硫及有机硫氧化生成的。

原料及燃料中的无机硫和有机硫包括很多种硫化物, 有硫酸盐, 也有硫铁矿, 但能氧化生成 SO_2 的主要是低价态的硫化物或单质硫。

① 原料中产生的 SO_2

原料中的部分低价硫化物, 在进入预热器时, 在 400°C 左右的时候, 就开始氧化并释放出 SO_2 , 这个反应主要发生在第一级旋风筒和第二级旋风筒。

在该位置氧化释放出来的 SO_2 一部分被碱性物料吸收, 另一部分则直接通过增湿塔、生料磨、除尘器等进入窑尾烟囱进行排放。

② 燃料中产生的 SO_2

与发电厂一样, 水泥工业燃料中的低价硫化物在燃烧过程中, 一部分直接氧化成 SO_3 , 并形成稳定的硫酸盐, 另一部分则氧化成 SO_2 , 这部分 SO_2 绝大部分能再次与高温的碱性热生料和 O_2 发生反应生成硫酸盐, 剩下很少的一部分 SO_2 将与生料中氧化释放出的二氧化硫汇合, 进入烟囱排放。

在新型干法水泥熟料生产过程中, 硫和钾、钠、氯一样, 是引起预热器分解炉结皮堵塞的重要因素之一, 是一种对生产有害, 需要加以限制的一种组分。另外, 二氧化硫对环境及人类的健康有极大的危害, 它易被湿润的黏膜表面吸收生成亚硫酸、硫酸。对眼及呼吸道黏膜有强烈的刺激作用。大量吸入可引起肺水肿、喉水肿、声带痉挛而致窒息。 SO_2 也是形成酸雨的主要污染物之一。

《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013) 规定, 现有企业和新建企业的水泥窑系统二氧化硫的排放限值为 $200\text{mg}/\text{m}^3$, 重点地区水泥窑系统二氧化硫的排放限值为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(3) 二氧化碳的排放

二氧化碳被称为温室气体, 具有吸热和隔热的功能, 大气中的 CO_2 气体增多, 使太阳辐射到地球上的热量无法向外层空间发散从而使地球气候变暖。

水泥生产过程的二氧化碳排放可分为直接二氧化碳排放和间接二氧化碳排放两类:

① 直接二氧化碳排放

企业拥有或控制的二氧化碳气体源产生的二氧化碳排放为直接二氧化碳排放, 包括水泥窑炉中碳酸盐原料矿物分解和各种燃料燃烧产生的二氧化碳排放。

② 间接二氧化碳排放

企业外购电力和外购水泥熟料导致的二氧化碳排放为间接二氧化碳排放，其他间接二氧化碳排放则包括企业租用社会车辆进行运输等产生的二氧化碳排放。

第三节 氮氧化物的来源及环境危害

一、氮氧化物的来源

氮氧化物(nitrogen oxides)的种类很多，常见的氮氧化物有一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化二氮(N_2O_3)、四氧化二氮(N_2O_4)和五氧化二氮(N_2O_5)等多种化合物。除二氧化氮以外，其他氮氧化物均极不稳定，遇光、湿或热变成一氧化氮及一氧化氮，一氧化氮又变为二氧化氮。因此，职业环境中接触的是几种气体混合物，通常称为硝烟(气)，主要为一氧化氮和二氧化氮，并以二氧化氮为主。一氧化氮和二氧化氮是常见的大气污染物。氮氧化物都具有不同程度的毒性。

天然排放的 NO_x ，主要来自土壤和海洋中有机物的分解，属于自然界的氮循环过程。人为活动排放的 NO_x ，大部分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；也来自生产、使用硝酸的过程，如氮肥厂、有机中间体厂、有色及黑色金属冶炼厂等。

根据国家统计局的数据，2011年，我国氮氧化物排放量2404.3万吨。其中，工业氮氧化物排放量1729.7万吨，占全国氮氧化物排放总量的71.9%；生活氮氧化物排放量674.5万吨，占28.1%，其中居民生活氮氧化物排放量36.6万吨，占全国氮氧化物排放总量的1.5%，机动车氮氧化物排放量637.6万吨，占全国氮氧化物排放总量的26.5%；集中式污染治理设施氮氧化物排放量0.3万吨。

在水泥熟料烧成过程中，排放的 NO_x 主要来源于两个途径：一是高温燃烧时，燃烧空气中的 N_2 在高温状态下与 O_2 化合生成；二是燃料中的氮元素在高温燃烧过程中氧化成 NO_x 。水泥窑中 NO_x 的生成量取决于燃烧火焰温度与空气过剩系数，火焰温度越高、空气过剩系数越大，则 N_2 被氧化生成的 NO_x 量越多。

二、氮氧化物的环境危害

人为活动排放的 NO_x ，大部分来自化石燃料的燃烧过程，燃料燃烧过程中所形成的 NO_x ，通常含95%的 NO 和5%的 NO_2 。一氧化氮(NO)为无色气体， NO 本身对人类和环境的危害性并不太大(主要是影响人的红血球载血功能)，但性质不稳定，当其进入大气后，可通过一系列光化学氧化反应转化为 NO_2 ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$)。

二氧化氮(NO_2)在21.1℃温度时为红棕色刺鼻气体，在21.1℃以下时呈暗褐色液体，在-11℃以下温度时为无色固体，加压液体为四氧化二氮。 NO_2 溶于碱、二硫化碳和氯仿，微溶于水，性质较稳定。 NO_2 对人的眼睛和呼吸系统有强烈的刺激作用，可导致严重的支气管炎和肺气肿等疾病； NO_2 可以经过一系列光化学连锁反应在大气中形成臭氧，对人体的中枢神经产生极大的伤害。

氮氧化物可刺激肺部，使人较难抵抗感冒之类的呼吸系统疾病，呼吸系统有问题的人士如哮喘病患者，会较易受二氧化氮影响。对儿童来说，氮氧化物可能会导致肺部发育受损。研究指出，长期吸入氮氧化物可能会导致肺部构造改变，但目前仍未确定导致这种后果的氮

氧化物含量及吸入气体时间。

氮氧化物对植物的毒性较其他大气污染物要弱，一般不会产生急性伤害，而慢性伤害能抑制植物的生长。危害症状表现为在叶脉间或叶缘出现形状不规则的水渍斑，逐渐坏死，而后干燥变成白色、黄色或黄褐色斑点，逐步扩展到整个叶片。 NO_x 可通过反应导致光化学烟雾的产生，光化学烟雾中对植物有害的成分主要是臭氧、过氧乙酰硝酸酯（PAN）等。臭氧对植物的危害主要是从叶背气孔侵入，通过周边细胞、海绵细胞间隙，到达栅栏组织，使其首先受害，然后再侵害海绵细胞，形成透过叶片的密集的红棕色、紫色、褐色或黄褐色的细小坏死斑点。同时，植物组织机能衰退，生长受阻，发芽和开花受到抑制，并发生早期落叶、落果现象。一般臭氧浓度超过 $0.1 \times 10^{-6} \text{mg/m}^3$ 时，便对植物造成危害。

NO_x 对环境的损害作用极大，总结起来主要有三点：

(1) 氮氧化物是形成酸雨的主要物质之一。氮氧化物是硝酸和亚硝酸的前驱体，可进行反应形成酸雨。

(2) 氮氧化物是形成大气中光化学烟雾的重要物质。 NO_x 和烃类化合物在阳光作用下，易生成光化学烟雾等比一次污染物毒性更大的二次污染物。光化学烟雾具有明显的致癌作用，它和酸雨可引起农作物和森林的大面积枯死，改变大气气候。

(3) 氮氧化物是消耗大气臭氧层中 O_3 的一个重要因子。 NO_x 也会对臭氧层起破坏作用，使紫外线因失去臭氧层的屏蔽作用而过于强烈，危害地面生物和人类健康。

第四节 发达国家水泥工业氮氧化物的控制标准

一、欧洲水泥工业氮氧化物控制标准

在欧洲，对于氮氧化物的控制是根据欧盟标准 2000/76/EC 来执行的，其中对于带有垃圾掺烧的水泥工厂，氮氧化物排放限值为 500mg/Nm^3 ；对于没有应用垃圾掺烧的水泥工厂，欧盟没有限额规定，而是根据各个国家自己的规定。

瑞士、奥地利等欧洲国家都执行 500mg/Nm^3 的排放标准。

但是，在德国，水泥企业氮氧化物的排放是由清洁空气法案和第 17 联邦污染保护条例控制的。其中，规定采用二次燃料替代率 $\leq 60\%$ 时，其氮氧化物排放浓度不得超过 500mg/Nm^3 ；二次燃料替代率在 $60\% \sim 100\%$ 之间时，采用混合法则计算出的排放限值；二次燃料替代率为 100% 时，排放浓度不得超过 200mg/Nm^3 。

混合法则的氮氧化物排放限值计算公式如下：

$$C = \frac{C_{\text{Abfall}} \cdot V_{\text{Abfall}} + C_{\text{konv}} \cdot V_{\text{konv}}}{V_{\text{Abfall}} + V_{\text{konv}}}$$

其中： C_{Abfall} ——全部采用替代燃料的氮氧化物排放限值；

V_{Abfall} ——采用替代燃料的数量；

C_{konv} ——替代燃料利用率在 60% 以下时的氮氧化物排放限值；

V_{konv} ——采用传统燃料的数量。

可见，在《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915—2013）发布前，德国的水泥工业氮氧化物排放标准是全球最为严厉的。

二、美国水泥工业氮氧化物控制标准

美国 1990 年通过的《清洁大气法案》修正案要求美国环保署（EPA）制定并在全美范

围内执行酸雨计划,并将大型电厂的 NO_x 排放控制纳入到该计划之中。该修正案还将美国划分为 O_3 达标区和 O_3 非达标区,并对非达标区的达标期限做出规定。为解决地面 O_3 问题,美国东北部各州制定并参与了臭氧输送委员会(Ozone Transport Commission, OTC)计划,通过在各成员州削减大型固定点源的 NO_x 排放减少该区域内的臭氧破坏。2003年,该计划被一个在更大范围内实施的氮氧化物州执行计划(NO_x SIP Call)取代。这两个计划都引入了排污许可证交易制度,并获得了成功。2005年,EPA发布了州际清洁空气法案(Clean Air Interstate Rule, CAIR),该法案旨在通过同时削减 SO_2 和 NO_x 帮助各州的近地面 O_3 和细颗粒物达到大气环境质量标准。

美国酸雨计划在《清洁空气法》修正案(CAAA)的指引下,分两阶段减排锅炉氮氧化物。第一阶段(1996—1999年)重点在第一类锅炉(燃煤墙式锅炉和切向燃烧锅炉)安装低氮燃烧器(LNB),削减氮氧化物排放;第二阶段(2000年以后)进一步严格排放标准,安装更先进的LNB,采取与LNB成本相当的氮氧化物控制技术,实现第一类锅炉进一步减排和第二类锅炉(湿底锅炉、旋风炉、蜂窝式燃烧器锅炉和垂直燃烧锅炉)氮氧化物减排。

美国现有143家水泥厂,分别隶属意大利水泥、德国海德堡、法国拉法基、瑞士豪瑞、日本太平洋等国际水泥企业集团。近几年来,美国水泥工业得到较快发展,传统的湿法生产和干法生产基本被以预分解窑为核心的新型干法生产技术所代替,一大批约为5000t/d的水泥熟料生产线相继投入。目前,全美水泥生产总产能约为8000万吨,2010年实际生产水泥6000万吨。随着经济复苏和产业结构的调整,美国波特兰水泥协会预测到2015年的产量需求可达1.4亿吨。因此,美国水泥工业还有较大的发展空间。

节能减排是水泥工业发展的共同主题。由美国环境总署主持的“能源之星”评审项目,通过对水泥厂能效评审、分级,最终评定低能耗的优秀生产企业。即通过对标,引领水泥生产企业不间断地节能降耗。美国波特兰水泥协会也设有“环境改善引领者”评选项目,以表彰水泥生产企业在节能减排活动中做出的成就。例如,拉法基Tulsa水泥厂通过控制和优化运行,减少了9%用电量和50% SO_2 排放;豪瑞Theodore水泥厂大量使用替代燃料,并通过环保设备更新,使颗粒物和 NO_x 排放浓度大大低于联邦政府和州政府颁布的环保标准。

美国材料与试验学会制定有水泥产品标准,而水泥生产环境保护标准则由美国环保总署空气和放射司主持制定。空气和放射司是位于华盛顿之外的美国环保总署下属的司局级管理及研究机构,包括空气质量和计划标准等4个处室。空气质量和计划标准处室的主要职能包括编制和检查空气污染数据、制定规范以限制和减少空气污染、协助地方政府机构管理和控制大气污染、发布空气质量报告等。制定行业部门污染物排放限额标准也是空气质量和计划标准处的一项重要职能。

关于水泥生产有害污染物排放限额,空气质量和计划标准处室制定并发布有“波特兰水泥工业有害气态污染物排放标准(National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants from the Portland Cement Manufacturing Industry)”及“波特兰水泥厂新排放源运行标准(The New Source Performance Standards)”,即对主要排放源要增加汞、全碳氢化合物、颗粒物、氯化氢的测定,对2008年后投产的水泥厂要增加颗粒物、氮氧化物和二氧化硫的测定。各污染物排放限额指标列于表1-1中。

盾及其变化情况,适时地制定、调整和完善相应的环境保护法规和标准。日本环境保护的基本法规为《环境基本法》,它规定了国家对环境保护的基本管理制度和措施,确立了对整体环境(包括环境污染、生态环境、自然资源等)进行保护的框架。在《环境基本法》中,涉及氮氧化物控制的法规主要有《大气污染防治法》和《汽车氮氧化物、PM法》。

日本于1973年制定了有关二氧化氮的环境标准,同时在《大气污染防治法》中根据烟气排放设备种类不同设定了不同的排放标准,至1983年先后5次修订,排放限制不断加严。在移动源氮氧化物排放标准方面,日本从1966年开始对汽车排放进行控制,1971年在《大气污染防治法》中增加了机动车氮氧化物排放控制指标,根据机动车类型、短期目标和长期目标规定了不同的限值。日本机动车排放法规限值分最高值和平均值两种。1981年,日本将氮氧化物增加为总量控制指标。

日本不是按行业排污特点制定各行业污染物的排放标准。日本《大气污染防治法》中将氮氧化物排放来源分为固定源与移动源。日本规定水泥氮氧化物的国家排放标准为480ppm。

日本水泥窑氮氧化物的控制技术主要为低氮燃烧技术,第一种是在水泥窑头应用低氮氧化物燃烧器。日本开发了一种太平洋多用途(TMP)燃烧器,通过燃料快速升温促进挥发成分释放,来源于挥发部分的中间物质使还原氮氧化物的区域得到扩大,在不影响产量、炉渣品质的情况下比普通低氮燃烧器降低25%~30%的氮氧化物产生量。目前,低氮燃烧器已实现产业化。第二种是预热器的低氮氧化物技术。对于SF型的分解炉,主要是在窑尾分解炉和管道中应用阶段燃烧技术来降低氮氧化物的生成。对于RSP型分解炉,主要是通过旁通管降低炉内空气比来还原氮氧化物,从而降低其浓度。目前,此种技术已经成熟,但成本将会很高,日本仍处于试验阶段。此外,应用化学脱硝法减少水泥行业氮氧化物排放。

太平洋水泥熊谷工厂在氮氧化物控制方面,主要采取以下3种方式降低水泥窑氮氧化物的排放:一是空气分级燃烧;二是采用高效率的TMP燃烧器;三是尾部添加尿素。太平洋水泥熊谷工厂的实际排放浓度在340ppm以下。

四、各国水泥大气排放标准比较(表1-3)

表1-3 水泥大气排放标准比较

排放物	中 国	美 国	日 本	德 国	欧盟(2000/76/EC)
NO ₂	320~400	200~400	360	200/400	800/500(08年1月1日新建厂)
SO ₂	100~200	200	200	<400	200
CO		100	100	100	90
HF	3~5	—	5	5	1
HCl		—	30	30	10
Pb 铅		*		5	1.0(Tl+Cd+Pb+A计)
Cu 铜				5	0.5(以Be+Cr+Sn+Sb+Cu+Mn+Ni+V)
Hg 汞	0.05	—	—	0.2	0.05
Ti 铊		0.1		5	—
粉尘	20~30	20~50	30~50	15~25	

国外的标准主要体现在多污染排放控制，要求指标较多。我国刚发布《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915—2013）排放控制指标已接近国外标准，但是由于各方面的原因，加上水泥总量大，我国水泥工业实际排放还是远高于国际上先进国家的要求，见表 1-4。

表 1-4 中德水泥工业主要排放物的比较

项 目	2011 年德国	2012 年中国	中国/德国倍数
熟料产量	2478 万吨	14.3 亿吨	57.7
粉尘排放量	368 吨	368 万吨	10000
吨熟料粉尘排放量	15.6g/t	2573g/t	165
国际粉尘排放限值	30~90g/t. cl 10~30mg/Nm ³	50/150g/t. cl 30~50mg/Nm ³	2~3
SO ₂ 排放量	5500 吨	137 万吨	280
吨熟料 SO ₂ 排放量	222g/t	958g/t	4.3
SO ₂ 排放国际限值	150/600g/t. cl 50/200mg/Nm ³	300/600g/t. cl 100/200mg/Nm ³	1.2~2.0
NO _x 排放量	20350	240 万吨	118
吨熟料 NO _x 排放量	821g/t	1790g/t	2.2
NO _x 排放国际限值	600/1200g/t. cl 200/400mg/Nm ³	960/1350g/t. cl 320/400mg/Nm ³	

由上表可知：在欧盟，德国的排放标准最严，中德二国的排放标准已接近。但实际情况是：吨熟料粉尘排放中国是德国的 165 倍，SO₂ 排放量是 4.3 倍，NO_x 排放量是 2.2 倍。现实是所有污染物都超标。图 1-4 为德国水泥行业 NO_x 排放标准的发展历程。

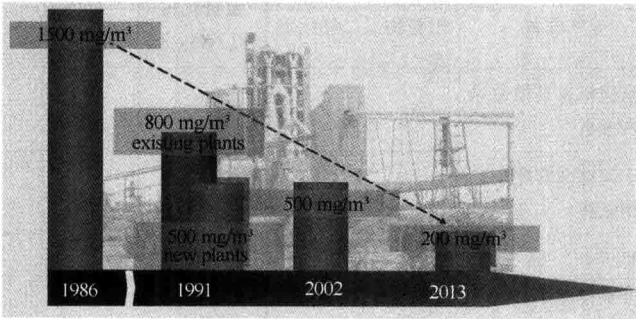


图 1-4 德国水泥行业 NO_x 排放标准的发展历程

第五节 我国水泥工业氮氧化物的控制标准

我国是水泥生产与消费大国，2012 年水泥产量达到 22.1 亿吨，约占世界水泥产量的 60%。水泥工业在支撑国民经济快速发展的同时，也带来了严重的环境污染。据统计，我国水泥工业颗粒物（PM）排放占全国排放量的 15%~20%，二氧化硫（SO₂）排放占全国排

第二章 水泥窑氮氧化物的生成机理和减排技术

第一节 水泥窑氮氧化物的生成机理

煤粉燃烧过程中,所产生的 NO_x 主要是 NO 和 NO_2 ,其中 NO 占90%以上,而 NO_2 只占5%~10%,因而在研究燃煤产生的 NO_x 时,一般主要讨论 NO 的生成机理,从 NO 的生成机理来看,主要有热力型、燃料型和瞬时型三部分。热力型 NO_x 是由燃烧空气中的 N_2 与氧反应而形成。燃料型 NO_x 是由燃料中的氮化合物被氧化而形成。瞬时型 NO_x 是由碳氢类燃料在过剩空气系数 <1 的富燃料条件下,碳氢化合物和 N_2 在火焰面内快速反应而形成。

水泥窑烧成过程中,产生 NO_x 的来源主要有两方面:热力型 NO_x ,燃料型 NO_x 。其中,燃料型 NO_x 大约占全部 NO_x 的75%~95%,当燃烧温度高于1500℃时,热力型 NO_x 生成量显著增加。

水泥熟料生产过程中,分解炉和回转窑是两个主要的热工设备。分解炉的主要作用是加热使原料中的 CaCO_3 分解,大约60%的煤粉进入分解炉,炉内的温度一般在880~980℃范围内。在此温度下,基本可以不考虑热力 NO_x 的形成,主要是燃料型 NO_x 。回转窑的主要作用是完成熟料高温烧结过程,固相物料的温度必须达到1400℃以上,为了满足固相烧结要求,水泥窑主燃烧器形成的火焰温度应控制在1800~2000℃,在此温度范围内,极易形成热力型 NO_x 和燃料型 NO_x 。

一、燃料型 NO_x 生成机理

燃料型 NO_x 是燃料中含有的氮化物在燃烧过程中氧化而生成的,煤中氮含量一般在0.5%~2.5%左右,以氮原子的状态与各种碳氢化合物结合的环状或链状,属于胺族($\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{C}$ 链)或氰化物族($\text{C}=\text{N}$ 链)等,煤中的氮主要是有机氮。煤中氮有机化合物的 $\text{C}-\text{N}$ 结合键能比空气中氮分子 $\text{N}=\text{N}$ 键能小很多,氧容易首先破坏 $\text{C}-\text{N}$ 键并与其中的氮原子生成 NO ,这种从燃料中的氮化合物经热分解和氧化反应而生成的 NO_x ,称为燃料型 NO_x 。

燃料型 NO_x 的生成和分解过程不仅和煤种特性、煤的结构、燃料中的氮受热分解后在挥发分和焦炭中的比例、成分等有关,而且大量的反应过程还和燃烧条件如温度、氧及其他各种成分的浓度等密切相关。燃料型 NO_x 的生成过程,大致有以下规律:

(1) 燃料中的氮有机化合物首先被热解成 HCN 、 NH_3 和 CN 等中间产物,它们随挥发分一起从燃料中析出,称之为挥发分 N 。挥发分 N 析出后仍残留在焦炭中的氮化合物,称为焦炭 N 。煤粉受热后,煤中的挥发分首先热解析出,其中挥发分 N 和焦炭 N 的比例,与煤种、热解温度和煤粉加热速率等有关。当煤种的挥发分增加,焦炭 N 相应地减少。

(2) 挥发分 N 中最主要的氮化合物是 HCN 和 NH_3 。两者所占比例大小,不仅取决于煤种及其挥发分的大小,而且与氮及煤中碳氢化合物的结合状态有关,同时还与燃烧工况有关。据研究, NH_3 向 NO_x 的转化率较 HCN 少,因此,要对不同煤种找出影响 NO_x 的主要

因素。大致情况如下：

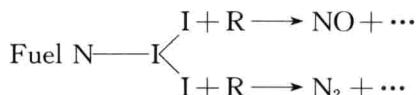
①对于烟煤，HCN 在挥发分 N 中的比例比 NH_3 大，而贫煤的挥发分 N 中以 NH_3 为主，无烟煤的挥发分中 HCN 和 NH_3 均较少。

②在煤中，当燃料氮与芳香环结合 (N—6) 时，HCN 是主要的热解产物；当燃料氮是以 (N—S) 形式存在时，则 NH_3 是主要的热解初始产物。

③挥发分 N 中，HCN 和 NH_3 的量随温度增加而增加，但温度超过 1100°C 时， NH_3 含量达到饱和。

④随温度上升，燃料氮转化成 HCN 的比例大于转化成 NH_3 的比例。

(3) 煤粉颗粒的细度对燃料氮转化成挥发分 N 和焦炭 N 的比例影响较大，煤粉越细，挥发分 N 与燃料 N 的比例越高。过剩空气系数越大， NO_x 的生成浓度和转化率越高。弗尼摩尔提出燃料 NO 的反应过程模式为：氮化物向 NO 的转化，取决于氮化物对 NO 的生成和分解反应的综合影响。氮化物在反应带分解，产生含有 N 原子的中间产物 I，之后，I 和含有 O 原子的化学成分 R 起反应生成 NO，或者 I 与 NO 起反应使 NO 分解为 N_2 ，即反应按两条路线进行。



这些中间产物 I 就是 N、CN、HCN 和 NH 等化合物，反应中的含氧化合物 R 是 O 、 O_2 和 OH 等。燃料型 NO_x 受温度影响很小，这是因为，燃料 N 的分解温度低于现有燃烧设备中的燃烧温度。有资料介绍，NH 向 NO 的转变率在温度 $(700 \pm 100)^\circ\text{C}$ 的范围内最高；而超过 900°C 时，将急剧降低，认为燃料型 NO 具有中温生成特性，是在经过 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 的生成带时生成而保存下来的。现有燃烧设备中的燃烧温度都在 1200°C 以上，所以温度的影响很小。

根据上述分析，控制燃料型 NO 生成的方法有：

- ①使用燃料 N 含量低的燃料；
- ②采用燃料过浓燃烧；
- ③扩散燃烧时，抑制燃料与空气的混合。

燃料型 NO_x 的生成机理非常复杂，它的生成和破坏过程与燃料中的氮受热分解后在挥发分和焦炭中的比例有关，随温度和氧分等燃烧条件而变。氮化合物首先转化成能够随挥发分一起从燃料中析出的中间产物如氰 (HCN)、氨 (NH_3) 和 CN，这部分氮称之为挥发分 N，生成的 NO_x 占燃料型 NO 的 $60\% \sim 80\%$ 。而残留在焦炭中的含氮化合物称之为焦炭 N。

煤中氮转化为挥发分 N 和焦炭 N 示意图详见图 2-1。

二、热力型 NO_x 生成机理

热力型 NO_x 是由于燃烧空气中的 N_2 在高温下氧化而产生的，其生成机理是由原苏联科学家策尔多维奇提出的。按这一机理，N 的生成速度可用如下—组不分支链锁反应来说明：

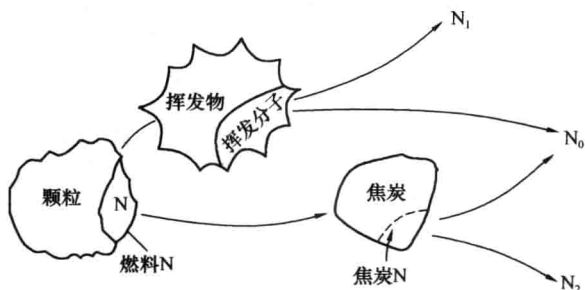


图 2-1 煤中氮转化挥发分 N 和焦炭 N 示意图



式(2-1)是吸热反应,反应的活化能由式(2-1)和氧气离解反应的活化能组成,式(2-1)反应所需的活化能为 $286 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 。所以,升温有利于 NO 的转化率,同样降温会使热力型 NO_x 的形成受到明显的抑制。

NO 的生成反应,当燃烧温度低于 1500°C 时几乎观测不到,热力型 NO_x 的生成量极少;当燃烧温度高于 1500°C 时,这一反应才变得明显,随温度升高,反应速度根据阿累尼乌斯定律,指数规律迅速增加。实验表明,温度在 1500°C 附近变化时,温度每增大 100°C ,反应速度将增大 6~7 倍。由此可见,温度对这种 NO 的生成有决定性的影响,故称为热力型 NO_x 。

按策尔多维奇机理,燃烧过程中,氮的浓度基本上是不变的。因而,影响 NO 生成量的主要因素是温度、氧气的浓度和停留时间。综上所述,可得如下控制 NO 生成量的方法:

- (1) 降低燃烧温度水平;
- (2) 降低氧气的浓度;
- (3) 使燃烧在远离理论空气比之下进行;
- (4) 缩短在高温区的停留时间。

第二节 水泥窑氮氧化物排放量的估算

水泥行业从 2005 年才开始在少数环监部门进行 NO_x 的监测,2006 年的环境统计年报中增加了 NO_x 排放量的内容。2008 年全国污染源的普查工作也促进了 NO_x 的监测。由于是起步阶段,受条件所限,实际上很多单位没有进行实测,而是按照排放系数进行估算。

2009 年,中国建筑材料科学研究总院和合肥水泥研究设计院共同对我国有代表性的 9 座 $1500 \sim 5000 \text{ t/d}$ 熟料新型干法水泥窑进行了氮氧化物排放量的检测。结果表明:

- (1) $P \geq 5000 \text{ t/d}$ 熟料新型干法水泥窑的氮氧化物排放浓度平均为 600 mg/m^3 ;
- (2) $2500 \text{ t/d} \leq P < 5000 \text{ t/d}$ 熟料新型干法水泥窑的氮氧化物排放浓度平均为 1100 mg/m^3 ;
- (3) $P \leq 1500 \text{ t/d}$ 熟料新型干法水泥窑的氮氧化物排放浓度平均为 1600 mg/m^3 。

合肥水泥研究设计院在起草《水泥工业污染防治最佳可行技术指南》时进行了大量的调研,根据 2010 年对 150 多家水泥企业的调研,水泥厂的大气污染物基本上得到了控制,但是氮氧化物已成为主要的废气污染源。如对于每条 5000 t/d 新型干法熟料水泥生产线而言,企业每年需缴纳的排污费中, NO_x 排污费约占 85%。国内新型干法窑已达 90%,但水泥工业废气脱氮技术当时还未被列入议事日程,2012 年开始,国家将水泥企业氮氧化物减排作为各级政府的首要任务。最后统计不同规模新型干法熟料水泥生产线氮氧化物排放统计见表 2-1。

表 2-1 新型干法熟料水泥生产线氮氧化物排放统计

序号	生产线规模 (t/d)	条 数	排放浓度 (mg/m^3)		
			最小	最大	平均
1	1000	1	500~800		
2	1500	1	500~800		

第三节 水泥窑脱硝技术分析

水泥窑炉降低 NO_x 的方法有两类：一类属于前期控制技术，即在水泥熟料生产过程中抑制 NO_x 的生成，称为低 NO_x 燃烧技术；另一类属于后期治理技术，即在水泥熟料烧成系统产生含有 NO_x 的烟气后，采取措施对烟气中的 NO_x 进行脱除的技术，称为烟气脱硝技术。

氮氧化物的生成与燃料种类、燃烧温度、燃烧风量、燃烧速度、燃烧控制水平等密切相关。因此，针对 NO_x 生成的原因，新型干法水泥回转窑应改进熟料煅烧设备及燃烧技术，以求在燃烧过程中减少 NO_x 的生成，减少 NO_x 的排放量，同时也减轻后面烟气脱硝的负担。

对于水泥熟料生产企业，采用低 NO_x 燃烧技术是最经济的，只需要初期投资，不需要增加运行费用，采用这种技术通常能使 NO_x 的生成量减少 20%~40%，水泥熟料生产企业应优先选择低 NO_x 燃烧技术。但即使全面采用低 NO_x 燃烧技术，新型干法水泥窑的 NO_x 排放也很难达到 $\leq 400\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，即达到《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013)的要求。要进一步降低 NO_x 排放，只有采取第二类方法，即在采用第一类方法的基础上，再采用烟气脱硝技术对 NO_x 进行脱除，达到烟气净化的理想目标。

目前，可用于水泥窑炉烟气脱硝的主要技术有：选择性非催化还原技术 (SNCR) 和选择性催化还原技术 (SCR)。选择性非催化还原技术通常可以降低 40%~70% 的 NO_x 排放。选择性催化还原技术可以降低约 70%~90% 的 NO_x 排放，可以满足更严格的排放标准。

第四节 水泥窑低 NO_x 燃烧技术

凡通过改变燃烧条件来控制燃烧关键参数，以抑制生成或破坏已生成的 NO_x 来达到减排目标的技术，称为低氮燃烧技术。低 NO_x 燃烧技术主要包括低氧燃烧、采用低 NO_x 燃烧器、分级燃烧、烟气再循环等，这些技术都是着力于两点：一是降低燃烧温度（或者是减少气体在高温区域的停留时间），二是降低着火区域的氧气浓度，以形成还原气氛。也就是从反应机理上改变反应条件，以不利于 NO_x 的生成。这几项低 NO_x 燃烧技术往往组合运用，脱硝效率通常可达到 20%~40%。

一、优化熟料烧成工艺，稳定烧成系统操作

正确掌握水泥窑系统的设计和操作， NO_x 的生成量是可以较好地得到控制的。因此，减少 NO_x 生成量的首要措施就是优化窑和分解炉的燃烧制度，保持适宜的火焰温度和形状，控制过剩空气量，确保喂料量和喂煤量均匀稳定，保障篦式冷却机运行良好，探求水泥窑系统的最佳操作参数。在稳定烧成系统操作的基础上，应结合原、燃料成分性能分析，尽量采用含氮元素低的原、燃料，另外应提高生料易烧性，降低熟料烧成温度，在减排 NO_x 上也会取得明显的效果。

二、采用低 NO_x 燃烧器

保持一次空气动量不变的前提下，改变燃烧器的燃料供风比例和风速，减少一次风用量。采用大推力燃烧器，增大轴流空气的喷出速度达到或超过音速，适当调节旋流空气的旋

流速度,控制燃烧器火焰形状和适宜的煅烧温度,在不影响熟料质量的前提下,精心操作、适当调整窑系统的各项操作参数,就可以取得相应的 NO_x 减排效果。

Pillard & Heidelberger 水泥公司为水泥回转窑开发了一种低 NO_x 燃烧器,利用废气代替一次空气。该燃烧器有 4 个通道,其中两个是输送固体燃料的通道,可使用粉状褐煤或石油焦炭,或两者的混合物。

新燃烧器安在旋风预热器窑上,开始没有把废气引入喷嘴,排出废气中 NO_x 的量很高,月平均接近 700ppm。将废气引入喷嘴后,喷嘴各通道的参数如下:

第一通道(最外层)是轴流废气,含 O_2 为 4%~21%,风速 40~90m/s,体积占燃烧空气的 2%~5%,气温为 150~350℃。

第二通道为煤粉,风速 30m/s,一次空气量占 3.4%。

第三通道是旋流空气或废气,含 O_2 为 4.21%,风速 65~130m/s,风量占 3%~8%,气温 150~350℃。

第四通道为煤粉(或另一品种煤),风速 25m/s,风量占燃烧空气总量的 2%。

全部一次风含 O_2 为 5%~6%,占燃烧空气的 11%。采用 De- NO_x 燃烧器后, NO_x 约降低 200~250ppm,即降低 32%左右。

三、分级燃烧脱氮技术

分级燃烧技术也称为阶段燃烧法,其主要意图在于让烧成系统的燃烧过程分几个阶段进行,而让燃烧不会同时具备过剩的空气量和高温,从而抑制 NO_x 的大量产生。

(1) 分级燃烧原理

分级燃烧是将燃料、燃烧空气及生料分别引入,以尽量减少 NO_x 形成并尽可能将 NO_x 还原成 N_2 。分级燃烧涉及四个燃烧阶段:

- ①回转窑阶段,可优化水泥熟料煅烧;
- ②窑进料口,减少烧结过程中 NO_x 产生的条件;
- ③燃料进入分解炉内煅烧生料,形成还原气氛;
- ④引入三次风,完成剩余的煅烧过程。

(2) 空气分级燃烧

传统的燃烧器要求燃料和空气快速混合,并在过量空气状态下进行充分燃烧。从 NO_x 形成机理可以知道,空气燃烧比对 NO_x 的形成影响极大,空气过剩量越多, NO_x 生成量越大。空气分级燃烧降低 NO_x 几乎可用于所有的燃烧方式,其基本的思路是希望避开温度过高和高过剩空气系数同时出现,从而降低 NO_x 的形成。

空气分级燃烧技术是将燃烧所需的空气分级送入炉内,使燃料在炉内分级分段燃烧。燃烧区的氧浓度对各种类型的 NO_x 生成都有很大影响。当过量空气系数 $\alpha < 1$,燃烧区处于“贫氧燃烧”状态时,抑制 NO_x 的生成有明显效果。根据这一原理,把供给燃烧区的空气量减少到全部燃烧所需用空气量的 70%~80%,降低燃烧区的氧浓度,也降低燃烧区的温度水平。因此,第一级燃烧区的主要作用就是抑制 NO_x 的生成,并将燃烧过程推迟。燃烧所需的其余空气则通过燃烧器上面的燃尽风喷口送入炉膛,与第一级所产生的烟气混合,完成整个燃烧过程。

新型干法水泥熟料生产线中,分解炉内空气分级燃烧包括:空气分级将燃烧所需的空气分两部分送入分解炉。一部分为主三次风,占总三次风量的 70%~90%;另一部分为燃尽

风 (OFA), 占总三次风量的 10%~30%。炉内的燃烧分为 3 个区域, 即热解区、贫氧区和富氧区。空气分级燃烧是与在烟气流垂直的分解炉截面上组织分级燃烧的。空气分级燃烧存在的问题是二段空气量过大, 会使不完全燃烧损失增加; 分解炉会因还原性气氛而易结渣、腐蚀; 由于燃烧区域的氧含量变化引起燃料的燃烧速度降低, 在一定程度上会影响分解炉的总投煤量的最大值, 也就是说会影响分解炉的最大产量。

空气分级燃烧是目前普遍使用的低氮氧化物燃烧技术之一。助燃空气分级燃烧技术的基本原理为: 将燃烧所需的空气量分成两级送入, 使第一级燃烧区内过量空气系数小于 1, 燃料先在缺氧的条件下燃烧, 使得燃烧速度和温度降低, 因而抑制了燃料型 NO_x 的生成。同时, 燃烧生成的一氧化碳与氮氧化物进行还原反应, 一级燃料氮分解成中间产物 (如 NH 、 CH 、 HCN 和 NH_x 等) 相互作用或与氮氧化物还原分解, 抑制燃料氮氧化物的生成。



在二级燃烧区 (燃尽区) 内, 将燃烧用空气的剩余部分以二次空气的形式输入, 成为富燃烧区。此时, 空气量多, 一些中间产物被氧化生成氮氧化物:



但因为温度相对常规燃烧较低, 氮氧化物生成量不大, 因而总的氮氧化物生成量是降低的。

(3) 燃料分级燃烧

燃料分级, 也称为“再燃烧”, 是把燃料分成两股或多股燃料流, 这些燃料流过三个燃烧区发生燃烧反应。第一燃烧区为富燃烧区; 第二燃烧区通常为再燃烧区, 空气过剩系数小于 1, 为缺氧燃烧区, 在此燃烧区, 第一燃烧区产生的 NO_x 将被还原, 还原作用受过剩空气系数、还原区温度以及停留时间的影响; 第三燃烧区为燃尽区, 其空气过剩系数大于 1。

燃料分级燃烧技术是将分解炉分成主燃区、再燃区和燃尽区。主燃区供入全部燃料的 70%~90%, 采用常规的低过剩空气系数 ($\alpha \leq 1.2$) 燃烧生成 NO_x ; 与主燃区相邻的再燃区, 只供给 10%~30% 的燃料, 不供入空气, 形成很强的还原性气氛 ($\alpha = 0.8 \sim 0.9$), 将主燃区中生成的 NO_x 还原成 N_2 分子; 燃尽区只供入燃尽风, 在正常的过剩空气 ($\alpha = 1.1$) 条件下, 使未燃烧的 CO 和飞灰中的碳燃烧完全。

新型干法水泥窑燃料分级燃烧技术是指在窑尾烟室和分解炉之间建立还原燃烧区, 将原分解炉用燃料的一部分均布到该区域内, 使其缺氧燃烧以便产生 CO 、 CH_4 、 H_2 、 HCN 和固定碳等还原剂, 这些还原剂与窑尾烟气中的 NO_x 发生反应, 将 NO_x 还原成 N_2 等无污染的惰性气体。此外, 煤粉在缺氧条件下燃烧也抑制了自身燃料型 NO_x 产生, 从而实现新型干法水泥窑生产过程中的 NO_x 减排。

基于以上分级燃烧原理, 已经有不少分解炉系统供应商开发出相应分级燃烧低氮分解炉型, 如丹麦 FLS 史密斯公司的低 NO_x -ILC 分解炉、OKMB 分解炉、洪堡公司的低 NO_x 分解炉、日本石川岛的 F.F 分解炉等。另外, 在传统的分解炉上, 也可以运用上述原理对分解炉进行分级燃烧改造, 国内已做过较多尝试, 效果良好。

第五节 水泥窑氮氧化物减排技术简述

一、选择性非催化还原脱硝技术 (SNCR 脱硝技术)

20 世纪 70 年代初期,有技术人员研究发现,在炉膛温度 $850\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 这一狭窄的温度范围内,在无催化剂作用下,喷入 NH_3 或尿素等氨基还原剂可选择性地还原烟气中的 NO_x ,生成 N_2 和 H_2O ,还原剂基本上不与烟气中的 O_2 作用,将氨作为还原剂的方法称为 Exxon 法,美国称为 De- NO_x ,德国称此为热力 NO_x 法,据此将这项技术发展成为现在为世人熟悉的选择性非催化还原技术(英文名称:Selective Non-Catalytic Reduction),即为 SNCR 脱硝技术。水泥行业 SNCR 脱硝技术的工业应用是在 20 世纪 70 年代中期日本的一些水泥厂开始的,20 世纪 80 年代末一部分欧盟水泥厂也开始 SNCR 脱硝技术的工业应用。美国的 SNCR 脱硝技术在水泥工业应用是在 20 世纪 90 年代初开始的,这些应用尝试取得了成功,目前世界上水泥工业烟气脱硝装置使用 SNCR 脱硝技术的占 90% 以上。SNCR 脱硝技术是一种性价比比较高、建设周期短、投资省、脱硝效率中等的烟气脱硝技术,该技术是用氨水、尿素溶液等还原剂喷入炉内与 NO_x 进行选择反应。还原剂喷入分解炉温度为 $850\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的区域,还原剂迅速与烟气中的 NO_x 进行反应生成 H_2O 和 N_2 ,以分解炉为反应器。在温度窗口内,氨水(质量浓度为 15%~25%)或尿素溶液(质量浓度为 10%~20%)还原 NO_x 的主要反应为:

氨水为还原剂时:



尿素为还原剂时:



不同还原剂有不同的反应温度范围,此温度范围称为温度窗口。氨水的最佳反应窗口为 $850\sim 1100^{\circ}\text{C}$,尿素溶液的最佳反应窗口为 $900\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 。当反应区温度过低时,反应效率会降低;当反应区温度过高时,氨会直接被氧化成 N_2 和 NO 。氨的逃逸会造成新的环境污染。SNCR 烟气脱硝技术在水泥工业运用的脱硝效率一般为 40%~70%。

SNCR 脱硝技术其性能受多种因素影响,主要有温度窗口、停留时间、氨氮比(NSR)、还原剂与烟气混合的程度、烟气氛围以及还原剂种类等等。这些影响因素最关键的是还原剂在合适的温度窗口喷射以及喷入的还原剂与烟气能够进行充分混合,从而实现较高的脱硝效率,提高还原剂利用率,降低还原剂耗量和尾部氨逃逸。

对于水泥窑,无论还原剂喷入分解炉或烟室之后的烟道内,较之其他大型工业锅炉,烟气在适合脱硝反应的温度窗口内停留的时间更长,且混合效果更好,从国内外工程运行的经验看,脱硝效率通常至少可以达到 40% 以上。

SNCR 系统烟气脱硝过程由以下四个基本过程完成:

- (1) 接受和储存还原剂;
- (2) 还原剂的计量输出、与水混合稀释;
- (3) 在分解炉合适位置喷入稀释后的还原剂(喷吹位置,喷嘴数量及布置需根据数值模拟来初步确定);
- (4) 还原剂与烟气混合进行脱硝反应。

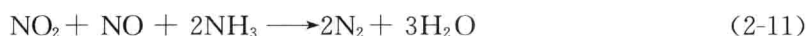
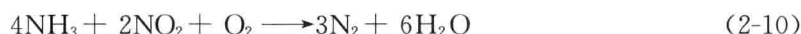
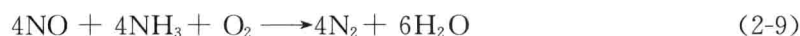
较高的氨逃逸率是限制 SNCR 脱硝技术发展的制约因素之一。从 SNCR 系统逃逸的氨可能来自两种情况，一是由于喷入点烟气温度低影响了氨与 NO_x 的反应；另一种可能是喷入的还原剂过量或还原剂分布不均匀。

因此，还原剂喷入系统必须能将还原剂喷入到分解炉内最有效的部位，因为 NO_x 的分布在分解炉对流断面上是经常变化的，如果喷入控制点太少或喷到分解炉内某个断面上的氨不均匀，则会出现较高的氨逃逸量。在较大规格的分解炉中，还原剂的均匀分布则更困难，因为较长的喷入距离需要覆盖相当大的炉内截面。为保证脱硝反应能充分地进行，以最少的喷入 NH_3 量达到最好的效果，必须设法使喷入的 NH_3 与烟气良好的混合，若喷入的 NH_3 不能充分参与反应，则逃逸的 NH_3 不仅会使烟气中的粉尘容易沉积在余热锅炉尾部的受热面上，而且烟气中 NH_3 遇到 SO_3 会产生 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，易造成余热锅炉堵塞，并有遭受腐蚀的危险。

二、选择性催化还原脱硝技术 (SCR 脱硝技术)

近几年来，选择性催化还原烟气脱硝技术发展较快，在欧洲和日本得到了广泛的应用，目前选择性催化还原烟气脱硝技术主要应用于燃煤、燃油、电厂及玻璃制造等领域。

水泥工厂 SCR 脱硝技术的工艺通常为在预热器出口的管道上把烟气 ($300\sim 400^\circ\text{C}$) 引入 SCR 反应器，在反应器前的管道上加入还原剂氨，氮氧化物在催化剂作用下被氨还原为无害的氮气和水：



SCR 脱硝技术具有较高的反应效率，可以保证废气中 NO_x 浓度降到 $100\sim 200\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。 NO_x 的减排效果高达 80% 以上，但 SCR 脱硝技术需要使用和消耗价格昂贵的金属催化剂。与电力行业相比，由于水泥生产企业废气的粉尘浓度很高，碱金属含量较高，易使催化剂中毒和堵塞，一次性投资成本和运行成本均较高，因此成熟的工程实例较少。

目前，世界上流行的 SCR 脱硝技术主要分为氨法 SCR 和尿素法 SCR 两种。此两种方法都是利用 NH_3 对 NO_x 的还原作用，在催化剂的作用下将 NO_x (主要是 NO) 还原为 N_2 和 H_2O 。还原剂均为 NH_3 ，其不同点则是在尿素法 SCR 中，先利用一种设备将尿素转化为氨之后输送至 SCR 触媒反应器，它转换的方法为将尿素注入一分解室中，此分解室提供尿素分解所需之混合时间，驻留时间及温度，由此室分解出来的氨基产物即成为 SCR 的还原剂通过触媒实施化学反应后生产氨和水。尿素分解室中分解成氨的方法有热解法和水解法，主要化学反应方程式为：



在整个工艺的设计中，无论采取何种原料作为还原剂，通常是先提取出氨气，然后和稀释空气或烟气混合，最后通过喷氨格栅喷入 SCR 反应器上游的烟道中。

在水泥行业脱硝项目中，SCR 反应器可以有三种不同的安装位置，即高温/高尘、高温/中尘、低温/低尘。

目前，水泥窑主流的 SCR 脱硝工艺布置是高温/高尘布置法：反应器布置在悬浮预热器

之后的位置。此时，烟气中的全部粉尘均会通过反应器，反应器的工作条件是在“原始”的高尘烟气中。由于这种布置方案的烟气温度通常在 300~380℃ 的范围内，非常适合于催化剂的反应温度，所以脱硝反应的效率很高，而且增加的设备较少。

对 SCR 系统的限制因素因运行环境和工艺过程而变化。这些制约因素包括系统阻力、烟道尺寸、空间、烟气微粒含量、逃逸氨浓度控制、SO₂/SO₃ 氧化率、温度和 NO_x 浓度，都影响催化剂寿命和系统的设计。因此，需要结合企业状况及政策慎重选择 SCR 脱硝技术，另外 SCR 脱硝技术在水泥工业上应用还需要在催化剂选用技术上进行优化设计。

SCR 脱硝技术与 SNCR 脱硝技术所不同的是：在烟气温度 350℃ 下使 NH₃（气体或液体）在催化剂表面与 NO_x 发生化学作用。这样不仅能消除 NO_x，同时还能消减废气中的碳氢化合物，如二氧杂环己烷和二氧己烷等。

SCR 脱硝技术的废气净化效果很好，但装备较复杂，费用也高。在热电厂的废气脱氮中应用较多。对水泥工厂来说，在国内还处于试验中。而在国外已有数家水泥企业投入了使用，国外一些著名大公司正在研究开发更经济高效的脱氮装置。

第六节 欧盟国家水泥工业氮氧化物减排概况

一、概况

在 21 世纪前几年，欧洲水泥窑排放的 NO_x 平均值为 785mg/Nm³（以 NO₂ 表示），最大值 2040mg/Nm³，最小值为 145mg/Nm³。如在 2004 年，NO_x 的排放数据是从欧盟 23 个国家中的 27 个不同的厂收集来的，并通过热力替代速率来分类，且显示在图 2-2 和图 2-3 中。年平均报告是 24 小时连续测量的。测量值是以标准状态下的一立方干空气为准。

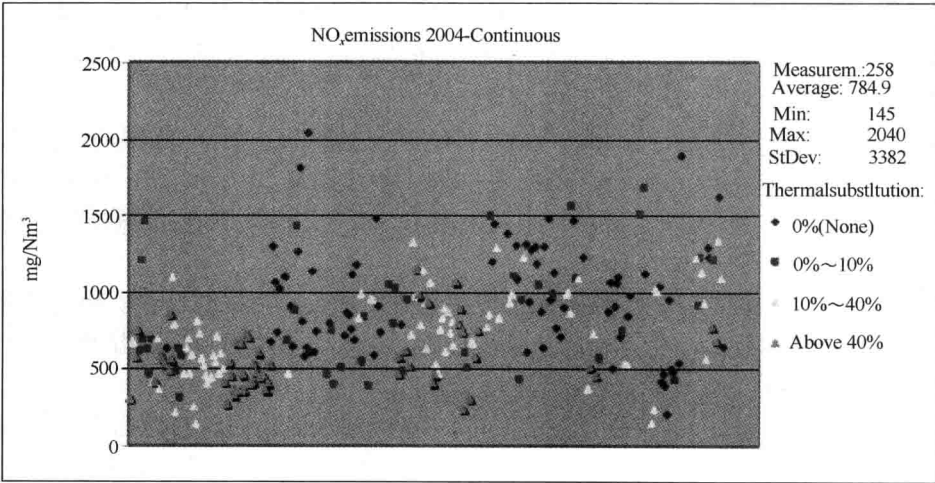


图 2-2 来自 2004 年欧盟 23 个国家和 27 个地区水泥窑的 NO_x 排放分类

在奥地利，2004 年 NO_x 排放平均值为 645mg/Nm³（年平均，基于在标准状态下的连续测量，NO_x 排放数值的变化范围为 313~795mg/Nm³，所测为一年平均值。最高和最低数值范围在不同厂测得）。所有奥地利水泥厂使用的是基本测量技术，三台窑有火焰冷却技术，二台窑采用分级燃烧技术，五台窑装有 SNCR 技术。到 2007 年，所有奥地利水泥窑

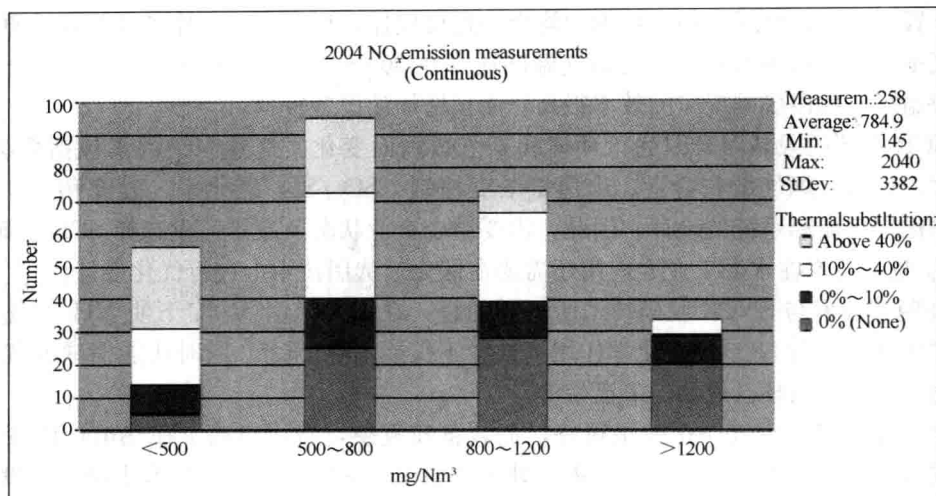


图 2-3 通过 NO_x 标准热力替代速率将测量值分布分类 [97, 欧洲水泥工业协会, 2007]

都装有了 SNCR 技术。

在 2006 年的德国, 为了减少 NO_x 排放, 有八台窑采用分级燃烧技术, 34 台窑采用了 SNCR 技术。对 43 台窑测量所得 NO_x 排放年平均值在 200~800mg/Nm³ 范围内。自 2007 年起, 由于采用国际法规, 德国水泥窑 NO_x 排放必须低于 500mg/Nm³。德国大多数的水泥窑都设计装有 SNCR 技术, 使得 NO_x 减排效率在 10%~50%, NO_x 的排放低于 500mg/Nm³。将各种测量技术结合起来, 按照所允许的各自排放限值, 能够达到日平均排放值 200~500mg/Nm³ 的范围内。

在瑞典, 自 1997 年开始, 已有三个水泥厂采用了高效的 SNCR 技术。自那时起, NO_x 排放长期低于 200mg/Nm³; 2004 年的年平均值在 221 mg/Nm³, 月平均值在 154~226mg/Nm³ 范围内。NO_x 的负荷在 130~915t/yr。

芬兰水泥厂的 NO_x 排放, 经测得年平均在 500~1200mg/Nm³ 范围内。捷克经测得 NO_x 排放年平均在 400~800mg/Nm³ 范围内。2001 年法国从 33 个水泥厂测得的 NO_x 排放平均值为 666mg/Nm³。丹麦一个湿法长窑, 采用了 SNCR 技术, NO_x 的减排效率在 40%~50%, 所报告 NO_x 排放低于 800mg/Nm³。

对于西班牙的白水泥厂, 由于原料煅烧成熟料难度加大, 根据结晶和矿物的情况, 需要较高的火焰温度。白水泥一个特殊情况是缺少金属的熔入, 导致熟料烧成温度要高于普通水泥约 150 度。较高的火焰温度导致较多的热力型 NO_x 产生。

2011 年 11 月, 国家环保部考察团先后访问了意大利水泥集团位于西弗吉尼亚州马丁斯堡的 Essroc 水泥厂和德国海德堡水泥集团位于美国马里兰州佐盟桥镇的 Lehigh 水泥厂。

Essroc 水泥厂和 Lehigh 水泥厂均是设计能力为 5000t/d 新型干法水泥生产线。Essroc 水泥厂由于采用高含硫页岩作为原料, 导致二氧化硫超标排放, 因而安装了烟气脱硫装置, 既保证了达标排放, 又实现了脱硫石膏综合利用。Lehigh 水泥厂采用干化污泥颗粒作为替代燃料, 同时采用 SNCR 技术对烟气进行脱硝处理。处理后 NO_x 由 0.80 kg/t 熟料下降至 0.60kg/t 熟料, 实现了达标排放, 但运行成本增加 0.58 美分/t 熟料, 约为 3.65 元人民币/t 熟料。