

水泥窑烟气脱硝技术现状及展望

[北极星大气网](#) 来源:《水泥技术》 作者:费明明 崔雷等 2020/2/25 13:45 [我要投稿](#)

所属频道: [大气治理](#) 关键词: [水泥窑脱硝](#) [烟气脱硝技术](#) [SCR](#) [脱硝](#)

[北极星大气网讯](#):摘要:近年来,国家对水泥脱硝减排的要求越来越严格,现有条件下的烟气脱硝治理迫在眉睫。结合水泥窑 NO_x 的来源和现有[水泥窑脱硝](#)技术及其运行效果,介绍国内外水泥窑 [SCR 脱硝](#)工艺布置形式及其应用现状,展望未来水泥窑[烟气脱硝技术](#)的源头治理、过程控制和末端治理的三个发展方向与可作重点开发的几种新技术。

1 前言

我国是水泥制造和使用大国,近几年来,水泥年产量在 23~24 亿吨。新型干法水泥生产过程中使用煤作为燃料,排放的烟气含尘量大,组分复杂,主要对环境有危害的是 SO₂、SO₃、NO_x、CO₂、CO 和飘尘。其中,NO_x 对人体危害最大,又严重污染环境。2013 年 12 月,国家环境保护局公布了 GB4915-2013《水泥工业大气污染物排放标准》,NO_x 排放标准由 400mg/m³ (标)降至 320mg/m³ (标)。随着国家对污染物排放标准要求越来越严格,水泥企业脱硝减排压力越来越大。

2 水泥窑 NO_x 来源及减排趋势

在水泥生产过程中产生 NO_x 的来源主要有两个:在温度区间为 500℃~1 500℃时,分解炉和回转窑中产生燃料型 NO_x,大约占全部 NO_x 的 75%~95%;温度>1 200℃时在回转窑内生成热力型 NO_x。

全国水泥行业氮氧化物年排放量约为 200 万吨,污染物治理已经受到了国家环保部门的重视与水泥企业的关注。在国家实行水泥错峰生产政策影响下,水泥价格上涨。目前已有部分企业因 NO_x 排放不达标被停产,经济损失巨大。水泥企业在氮氧化物减排方面急需寻求出路。

3 现有水泥窑脱硝技术

低氮燃烧、分级燃烧、选择性非催化还原 (SNCR) 等炉内脱硝技术、选择性催化还原 (SCR) 炉外脱硝技术以及多种技术的结合或技术改造升级衍生的新技术均可减少 NO_x 的排放。水泥生产线常用脱硝技术路线如图 1 所示。

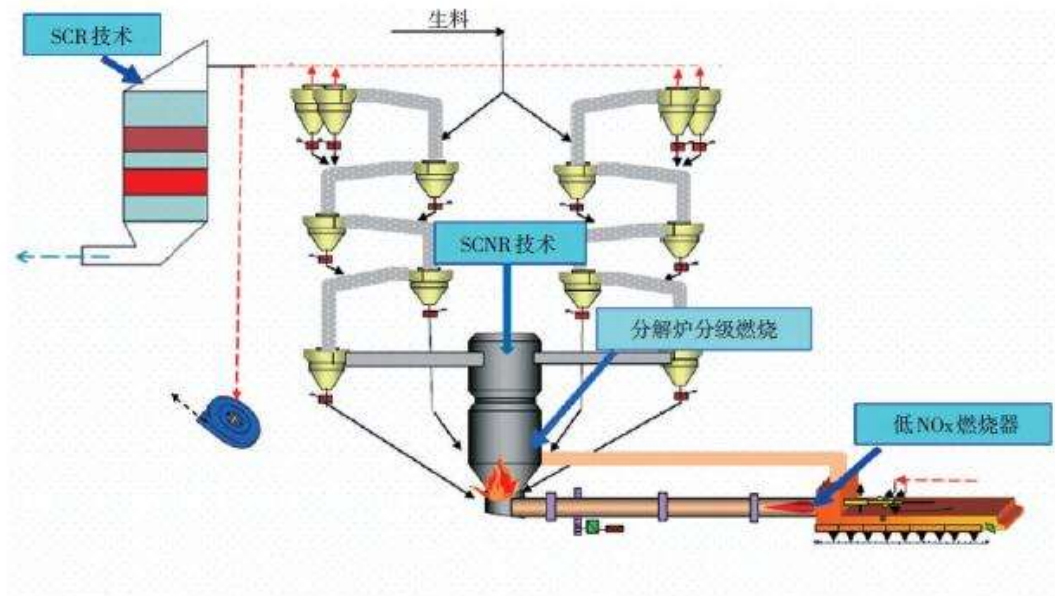


图1 水泥生产线常用高温高尘脱硝技术

低氮燃烧运行成本低，技术成熟度很高，脱硝效率 30%~40%。分级燃烧投资少，脱硝效率一般为 20%~30%，但分级燃烧并不是对所有炉膛都适用，有可能引起炉内腐蚀和结渣，降低燃烧效率。SNCR 技术系统简单，占地面积小，维护成本较低，脱硝效率为 40%~60%。目前，国内几乎所有水泥厂都已安装了 SNCR 脱硝装置，NO_x 的排放基本低于 400mg/m³ (标)，初步得到了控制。SCR 脱硝原理如图 2 所示，其脱硝效率一般 >85%，能达到目前最严格的环保标准，且同时脱除二恶英、呋喃、多环烃等多种污染物。SCR 在燃煤电厂有广泛应用，在水泥厂使用较少。

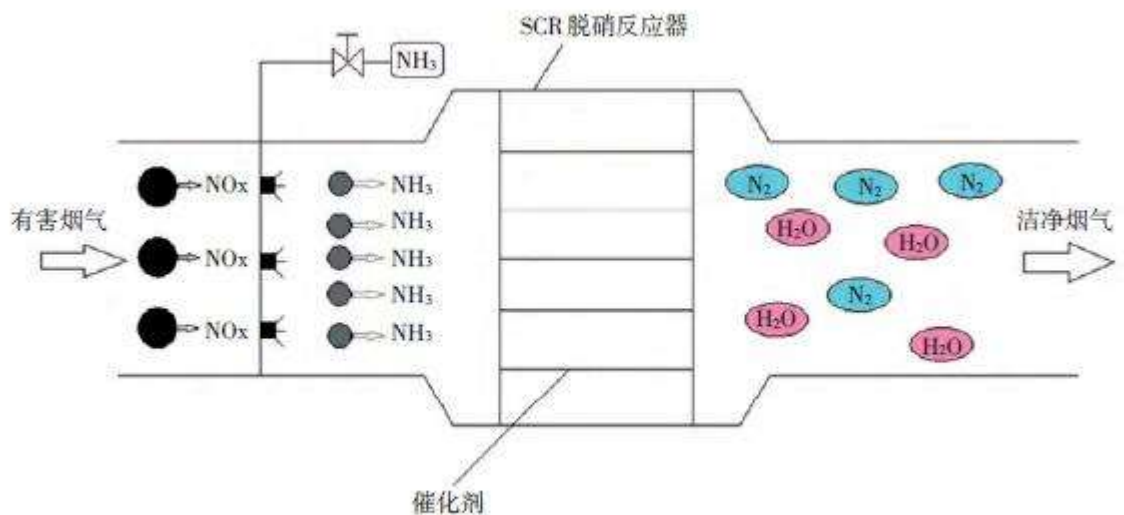


图2 SCR脱硝反应工艺示意图

根据国内外环保专家多年经验，水泥工业要达到 $\text{NO}_x \leq 200 \text{mg/m}^3$ （标）的排放标准，未来甚至是更严格的 $\text{NO}_x \leq 50 \text{mg/m}^3$ （标）的超低排放标准，选用 SCR 脱硝技术将是必经之路。

4 国内外水泥工业 SCR 脱硝现状

欧美国家水泥窑炉 SCR 脱硝的研究工作开展较早。德国 Solnhofer 水泥厂于 2001 年建成世界上第一套 SCR 脱硝装置并投产。该厂 SCR 系统布置在预热器后，反应烟气温度为 $320^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ ，氨逃逸量 $< 1 \text{mg/m}^3$ （标），脱硝效率 $> 80\%$ ，稳定运行时间达 40 000h，超过预期使用寿命 2 年。瑞士 ELEX 公司 2004 年至 2018 年间，在欧美地区共建成 8 套水泥 SCR 脱硝装置，其中 7 套采用高尘布置，SCR 系统布置在预热器 C1 出口；1 套采用中尘布置，SCR 系统布置在电除尘器烟气出口后。8 套 SCR 脱硝装置运行情况见表 1。

表1 瑞士ELEXSCR脱硝试验装置运行情况

序号	国家	地点	投运时间	类型	运行参数			
					温度, °C	NO _x 入口, mg/m ³ (标)	NO _x 出口, mg/m ³ (标)	氨逃逸量, mg/m ³ (标)
1	意大利	Monselice	2006-05	高尘	330~340	1 200	200	<5
2	德国	Mergelstetten	2010-04	高尘	380	700~2 500	200	<5
3	美国	Joppa	2013-08	中尘	290~330	2 240	448	< 10
4	意大利	Rezzato	2014-11	高尘	310~340	1 800~2 400	200	<20
5	德国	GÖllheim	2017-09	高尘	360	1 200~1 300	200	<30
6	德国	Beckum	2018-04	高尘	320~340	1 000~1 200	200	<30
7	德国	Solnhofen	2018-06	高尘	360	1 200~1 300	200	<30
8	德国	Deuna	2018-06	高尘	350	1 200~1 300	200	<30

由表 1 可明显看出，高尘布置占有率为 87.5%，所有装置实际运行脱硝效率均 $> 71.4\%$ ，其中德国 Mergelstetten 水泥厂 SCR 装置初始脱硝效率高达 92%，氨逃逸量 $< 5 \text{mg/m}^3$ （标）。

目前，国内水泥工业 SCR 反应器的布置主要有 4 种方式，分别是高温高尘布置、高温中尘布置、中温中尘布置、低温低尘布置。四种工艺布置形式如图 3 所示。

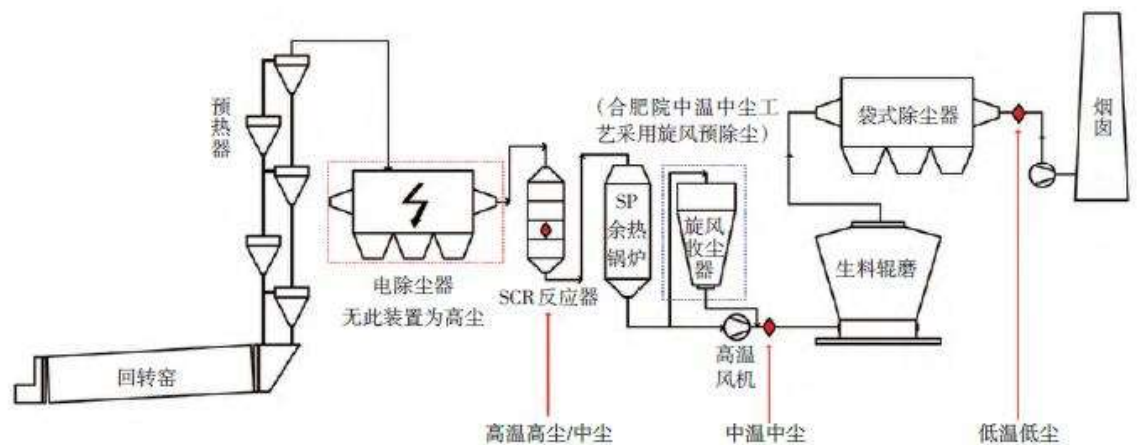


图3 SCR反应器布置位点图

高温高尘布置应用最广，江苏中建材研究院设计的工艺通常将 SCR 反应器布置在预热器 C1 出口，出口烟气温度约为 $300^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ ，经过沉降室预除尘后进行脱硝反应，脱硝后净气温度约为 250°C ，由外引风机引出至 SP 余热锅炉进行余热发电。这个温度区段的催化剂研制最为成熟，有利于还原反应的进行，但存在烟气含尘量大对催化剂造成磨损与阻塞等缺点。

高温中尘布置是在高温高尘的基础上，烟气经过预除尘再通过电除尘器后进行脱硝反应。此种方式虽可有效改善尘粒对催化剂的磨损，但面临设计要求高、水泥厂空间受限等问题。

合肥水泥研究设计院有限公司采用 SCR 反应器中温中尘布置，在窑尾余热发电锅炉去高温风机出口处取 200°C 左右的烟气，经旋风收尘装置后进行脱硝反应，收尘装置如图 3 蓝色框图所示。此种方式虽降低了建设成本，但仍无法完全避免烟尘造成催化剂的物理损伤。

水泥工业现有的低温低尘布置通常将 SCR 反应器置于袋式除尘装置后，袋除尘器出口烟气温度 $< 150^{\circ}\text{C}$ ，而钒钛基催化剂适用温度 $> 150^{\circ}\text{C}$ ，烟气进入脱硝装置前需要将烟气再加热，增加了能耗与设备投资。

5 水泥窑烟气脱硝技术展望

从各省市烟气排放控制标准日渐严苛的趋势出发，结合水泥窑炉氮氧化物来源，以及现有脱硝技术在水泥窑烟气处置领域的应用现状，笔者认为未来水泥窑烟气脱硝技术主要有源头治理、过程控制和末端治理三个发展方向。

5.1 源头治理

水泥窑烟气源头控制技术是解决烟气污染问题的根本之道。对于具有较大改造潜力的生产线而言，利用现有的 SNCR 脱硝装置辅以其他源头调控技术，实现从源头减少氮氧化物方案更为经济。热碳催化技术、高固气比等技术可以有效在源头抑制 NO_x，未来可在水泥企业推广应用。据悉，热碳催化还原与 SNCR 技术结合在中国联合水泥集团有限公司某生产线已应用成功，能够有效地将 NO_x 排放浓度控制在 50mg/m³ 以下，脱硝效率达到 90% 以上，实现了超低排放。自 2011 年起，高固气比技术已经在数家水泥企业节能改造中发挥较大作用，有数据显示此技术与同规格回转窑的普通新型干法生产线相比，熟料产量增加 40%^[2]，系统热耗降低 20%，单位电耗减少 15% 以上，废气中 NO_x 排放降低 50% 以上。

5.2 过程控制

仅仅依靠源头治理无法满足超低排放要求。过程控制一次投资成本低，运行稳定，脱硝效果较好。水泥生产过程中对过程控制减排设备不断优化改造和工艺升级，是现有水泥企业可实现也更经济的发展方向之一。

窑炉内可以通过优化分煤和分风、开发高效低氮燃烧器、对 SNCR 进行理论和工艺创新，开发全新脱硝技术，实现减排氮氧化物。2017 年，合肥水泥研究设计院有限公司开发出高效 HP 型强涡流低风量节能燃烧器，此燃烧器能有效降低火焰温度峰值，抑制热力型 NO_x 的产生，实现 NO_x 减排 30% 以上。

5.3 末端治理

通过源头治理和过程控制仍无法达到排放标准的，采用末端治理更为有效。笔者认为末端治理可以从以下三个角度重点研究。

5.3.1 重点发展 SCR 技术

对于生产线老旧、技术改造难度大的生产线，采用 SCR 技术较为实际。当前国内外水泥生产线多采用中、高温 SCR 布置，已经积累较多的生产实践经验且实际运行稳定。据悉，河南登封集团宏昌水泥 5 000t/d 水泥生产线采用“高温电除尘+SCR 脱硝”工艺布置，该工程于 2018 年 9 月 20 日正式投运，NO_x 实际运行排放浓度在 40mg/m³（标）以下。郑州嘉耐特种铝酸盐 1 号水泥线采用“低氮燃烧+SNCR 脱硝+干法脱硫+袋除尘+低温 SCR 脱硝”工艺路线，于 2018 年 9 月建设完成，NO_x 实际运行排放浓度 < 35mg/m³。登封宏昌水泥 5 000t/d 生产线与郑州嘉耐特种铝酸盐水泥 1 号线 SCR 脱硝工程运行情况如表 2 所示。由表 2 数据可见，在有效控制氨逃逸情况下，登封宏昌水泥和郑州嘉耐特种水泥实现了主要污染物超低排放。

表2 登封宏昌水泥5 000t/d生产线与郑州嘉耐特种铝酸盐水泥1号线SCR脱硝工程运行情况

项目	登封宏昌水泥5 000t/d生产线	郑州嘉耐特种铝酸盐水泥1号线
颗粒物排放浓度	<10mg/m ³ (标)	0.7mg/m ³
SO ₂ 排放浓度	<35mg/m ³ (标)	4mg/m ³
NO _x 排放浓度	<50mg/m ³ (标)	33.4mg/m ³
氨排放浓度	0.8mg/m ³	2.14mg/m ³
SCR脱硝温度	280~320°C	240°C
投资成本	4 000万元	2 500万元
实际运行成本	3~4元/吨熟料	暂无此数据

值得注意的是，商业使用的钒钛系催化剂中 V₂O₅ 是剧毒物质，于 2017 年底被世界卫生组织列入致癌物清单。2014 年 8 月，环保部正式将钒系废旧脱硝催化剂纳入《国家危险废物名录》。由于水泥窑烟气含尘量大，水泥工业最理想的脱硝工艺布置是低温低尘布置。基于以上现状，开发高效无毒低温 SCR 催化剂是未来一个主要的研究方向。据文献报道，MnO_x、Mn-Ce 复合氧化物等锰基无毒催化剂在低温下具有很高的低温脱硝活性，同时表现出较好的抗 SO₂ 中毒性能；另有文献表明，凹凸棒石（PG）、电气石、有机膨润土等材料作为载体与稀土元素掺杂改性后可以激发材料的低温脱硝活性。要能够在较低的温度下达到 80% 以上的脱硝效率，高效无毒低温 SCR 催化剂的有效研发已成为当务之急。

5.3.2 除尘、脱硝一体化协同处理装置有待开发

传统脱硝催化剂使用温度较高，高于袋式除尘器耐受温度易造成烧袋，工业企业多将除尘、脱硝分开布置，缺点是占地空间大、施工周期长、资金投入高等。

(1) 研发耐高温滤袋

考虑到国内水泥窑协同处置城市固体废物后的烟气成分更加复杂，内含多种重金属离子、SO₂、有机物等，易对脱硝催化剂产生毒害。若研制耐高温的袋式除尘器取代电除尘和电袋复合除尘装置，一方面可降低水泥厂的电耗，另一方面可同时解决粉尘浓度与重金属离子等对后续脱硝催化剂的毒害问题，在水泥窑烟气治理方面有很大发展空间。

(2) 袋除尘器与 NH₃-SCR 技术联用

袋式除尘器若与 NH₃-SCR 技术联用，将耐温滤料经过表面处理，使其具有催化能力，一来可以减少 SCR 设备的占地空间和投资成本，同时也可取代现有的除尘装置，解决催化剂粉尘阻塞问题，延长催化剂的运行寿命。国内已有相关研究，南京工业大学祝社民等通过稀土元素掺杂制备的 Mn-Ce-Nb-Ox/P84 复合脱硝、除尘功能滤料在 200°C 时，对 NO 去除效率为 95.3%；在含尘量为 450g/m² 时，除尘效率达到 99.98%。此外，复合滤料在抗 SO₂ 毒害方面亦表现不俗。若此项技术从实验室迈向工业生产则在水泥工业领域有很大的应用潜力，需要进一步进行研究。

5.3.3 常温常压吸附 NO_x 非催化材料

前文所述脱硝技术要想达到 NO_x 排放浓度 < 100mg/m³ (标), 甚至是更严格的 < 50mg/m³ (标) 的超净排放标准, 对还原剂和催化剂仍有依赖, 对烟气催化反应温度亦有限制。在水泥企业实际生产中, 还原剂氨和催化剂成本高昂, 同时面临着氨逃逸和催化剂运行维护等费用支出, 若能开发出在常温常压下且不使用催化剂和还原剂的可选择性吸附 NO_x 的材料, 将能极大缩减水泥企业的支出。

近期, 英国曼彻斯特大学 Yang 和 Söder 等发现一种有机金属骨架材料 MFM-300(Al), 表现出可逆的选择性吸附 NO₂ 的性能 (常温常压下最多可以吸附 14.1mmol/g)。这种材料不论在干燥还是潮湿条件下, 甚至是 SO₂ 和 CO₂ 存在的条件下, 均可以选择性吸附低浓度的 NO₂, 且经过 5 次 NO₂ 吸脱附循环后, 其结构不发生改变。这种材料不需高昂的催化剂, 也不局限于反应温度, 可以为减轻 NO_x 排放提供有效的途径, 或许在未来能够为水泥工业捕获和转化氮氧化物的发展方向提供新思路。

6 结语

水泥厂烟气环境复杂, 随着国家环保政策日益严格, 脱硝形势愈发严峻, 针对水泥厂现有条件进行烟气脱硝改造迫在眉睫。对于具有较大改造潜力的生产线而言, 可结合新技术和辅助设备配合 SNCR 更为经济地在源头与过程中控制 NO_x 浓度; 对于老旧生产线, 一方面需要继续总结中、高温 SCR 装置实际运行经验并优化提升, 另一方面则迫切需要开发出适合我国国情使用的高效、无毒、低温 SCR 催化剂。另外, 除尘脱硝一体化协同处置装置可同时解决诸如设备复杂、施工周期长、水泥厂面积受限等问题, 在水泥烟气脱硝除尘领域中极具应用潜力; 同时, 发展在常温常压下可吸脱附 NO_x 非催化材料水泥窑炉脱硝技术也有广阔应用前景。