

高尘 SCR 工艺在蒙塞利切水泥厂的成功应用

摘要

硅酸盐水泥生产设备中氮氧化物（含 NO、NO₂、O₃、氮化物）排放控制要求变得越来越严格。随着控制氮氧化物实用且经济措施的颁布，水泥生产商面临着进一步控制氮氧化物排放的需求，并需持续提高控制除氮氧化物以外的污染物的能力。

选择性催化还原是一项技术，可以补足或替代老的落后的技术，如用分解炉分级燃烧和选择性非催化还原反应。

自从 2006 年中期起，第二期工程中，高尘 SCR 设备在意大利帕多瓦省蒙塞利切水泥厂的建立证明了此技术的可用性。这一系统可以将氮氧化物的排放量控制在低于 200mg /Nm³ 范围内，相当于氮氧化物含量相当于熟料来讲，小于 0.58lb/ton。此外，可以去除或者减少挥发性有机化合物（另一种臭氧/氮化物）和氨(NH₃，一种细小颗粒的化合物的排放量。高尘 SCR 系统技术被证明是一项高性价比的能有效控制多重污染物的成功策略。



图 1. SCR 反应器应用在蒙塞利切水泥厂

简介

通常在水泥行业，关于控制空气污染物，特别是控制氮氧化物的需求信息是大量存在的。一份来自水泥行业关于整体空气污染物控制文件（是由欧洲委员会（2000）发行的最专业文件之一），

不久前更新一部分内容，就是一篇名为《水泥和石灰石行业最有效技术》的参考文件。意大利语版本为 *Linee Guida Per l'individuazione e l'Utilizzazione delle Migliori Tecniche Disponibili – Produzione di Cemento (2004)*。读者可以参考这些文件和更新资料进行以下讨论：

- 热力型和燃料型氮氧化物的形成；
- 控制氮氧化物生成的主要措施：如火焰冷却和低氮氧化物在回转窑的燃烧；
- 次要措施包括分解炉还原条件下的分级燃烧；
- 另外延伸出的控制技术：如选择性非催化还原。

现在讨论的目的不是争论 SCR 系统与上面提到的主要、次要措施和延伸技术相比的优点。相反，这是为了显示高尘 SCR 装置在一家水泥工厂的运作成果，这个成果也是对上述文件中已知信息的一项重要升级与验证。

蒙塞利切水泥厂的位置

蒙塞利切水泥厂是本文的主题，它是由 Radici 家族拥有并经营的一家水泥厂。其位于意大利威尼托区，靠近帕多瓦市，在蒙塞利切镇上。其它两家水泥厂也在同一地区。从地理位置上说，这个区属于著名的波河流域，位于阿尔卑斯山以北和亚平宁山脉以南之间。蒙塞利切水泥厂的位置见图 2。

这个小镇有着重大的历史意义，并以农业、工商业、文化和旅游业闻名于世。附近的帕多瓦大学是世界上最著名和最古老的高等教育机构之一。一个伟大的共和国曾经控制了亚得里亚海及更远的贸易长达数百年，这个曾经的共和国就是威尼斯。在蒙塞利切附近有无数的度假胜地，喜爱享受自然、健康温泉的旅游者时常光顾此地。

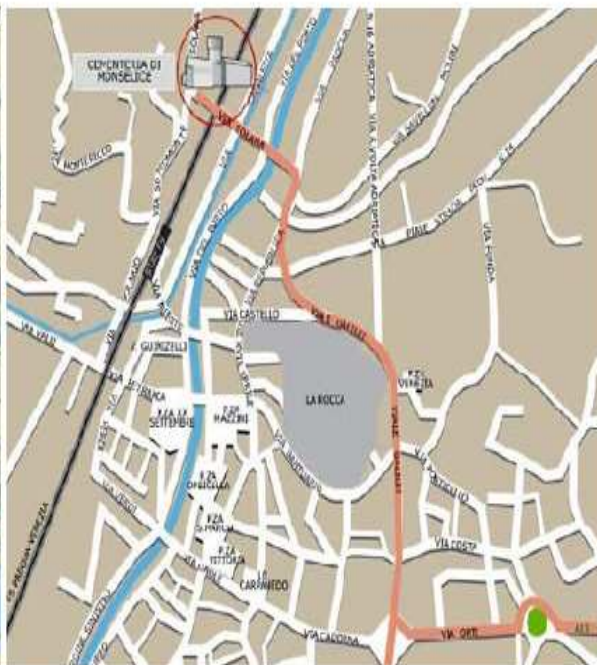


图 2. 蒙塞利切在意大利的位置

镇中蒙塞利切水泥厂的位置

以下是合著者之一在最近一次参观时拍摄的照片。由下面第二张图片可见，一个新的烟囱及一些新的水泥生产线项目已建立。该设备始建于 1954 年，之后在 1990 年回转窑尾部改为现在的先进空气预热器设计。其生产能力是每天 1800 公吨熟料（以 tpd 表示）。



图 3. 从东面拍摄的蒙塞利切照片

窑尾塔架 烟囱

工厂生产纯 I 型水泥（纯地面熟料）、各种 II 型的水泥和火山灰水泥。其原料主要是来自 Monti Berici 地区的石灰石和粘土。

工厂使用主要燃料是煤和石油焦，不燃烧废料。可允许的氮氧化物排放限值是 800 mg/Nm^3 ，但是在意大利，根据地区和当地环保部门规定，一般情况下排放量的要求会更严格一些。尽管该地区环境优美，环境空气质量的恶化也是显而易见的。污染成分可能是光化学烟雾（臭氧）和细小颗粒状化合物，这些有害物由大量交通运输和工业污染源造成。

根据威尼斯地区环境保护局(ARPAV)2005 年报告的结论，区域政策是针对减少臭氧化合物排放量，也就是减少氮氧化物和挥发性有机化合物（VOC）。而且，细小的“次要”颗粒物来源于硫氧化物和氮氧化物以及硝酸铵、硫酸盐、硝酸和硫酸。该报告重点突出了减少苯并(a)芘（一种有害空气污染物-羟基磷灰石）的政策和提高对重金属行业监管的需要。

此外，蒙塞利切水泥厂本身也被当地居民认定是不良气味产生的来源之一，这些不良气味是在特定的气象条件下被检测的。在规定的监管环境条件下，以及期望成为一个“好邻居”的愿望前提下，蒙塞利切水泥厂选择了符合控制多种污染物目标的技术，以减少臭氧化合物、细小颗粒状化合物和-羟基磷灰石。

控制氮氧化物最有效技术

目前迫切需要解决的问题是消除对区域性臭氧的担忧。主要重点在于控制氮氧化物的排放，尽管挥发性有机化合物也是臭氧化合物的关键之一。通过良好的燃化技术完成基本的净化工作后，有两个值得慎重考虑的选择：选择性非催化还原(SNCR)和选择性催化还原(SCR)。

已公布的关于控制水泥窑中氮氧化物最有效技术的所达到的排放值达不到氮氧化物目标排放限值 200-800 mg/Nm³。此外，这些限值是以半小时作为最小时间和 30 天为最长时间综合的平均值。其排放值相对熟料来说，大约 0.6-2.5 磅/吨，假设是一台高效率的预热器或者预热器/分解炉窑。例如在瑞典，把最有效技术排放值设在 200 mg/Nm³，德国为氮氧化物 500 mg/Nm³，甚至更严格的标准（如 200 mg/Nm³）适用于焚烧废料的窑，在意大利，最有效技术排放值设为 800 mg/Nm³。

美国最近的最有效技术（称为 BACT）规定已经适用于佛罗里达和亚利桑那州的新项目。佛罗里达的工程排放限值是 1.95 磅/吨（大略是 675 mg/Nm³）和期限超过 30 天的平均值。预计可以通过选择性非催化还原系统实现这些限值。亚利桑那州工程的最有效技术排放限值设为 2.4 磅/吨（约为 800 mg/Nm³），在 24 小时基础上由分解炉中的分级燃烧和选择性非催化还原实现。如前所述，意大利最有效技术值氮氧化物限值为 800 mg/Nm³（约 2.5 磅/吨）。然而，对于排放量控制的趋势只会是越来越严格，至少对于新项目是如此。例如，在意大利贝加莫水泥厂改进项目中，当使用液体和固体废物时，可适用的限值是 500 mg/Nm³（~1.4 磅/吨）。通过低氮氧化物在回转窑的燃烧、分解炉中的分级燃烧和选择性非催化还原系统三者技术的结合，这一限值预计是可以实现的。当试图达到低排放量时，分解炉中的分级燃烧技术（或多或少）是有局限性的，这些局限性体现为生产的中断。同样，选择性非催化还原可能有一些特定的限制，这些限制表现为在某些应用中，当试图达到很低的氮氧化物排放量时，会出现如过度的氨耗量、逃逸量和（分离的）烟状可能性。关于应用分解炉中的分级燃烧和选择性非催化还原的会产生的一些可能性和局限性讨论可以参见合著者之一的其它出版物。分解炉中的分级燃烧和选择性非催化还原反应，这两种方案的局限性，以及多种污染物控制的必然趋向，促使了对选择性催化还原反应进行试验，使其成为一项新的污染物控制技术，以便在日后越来越多的应用中发挥作用。

SCR 技术的原理和描述

下面的讨论是对 SCR 技术原理的说明包括当 SCR 技术应用到水泥煅烧行业可能导致主要的污染物反应，达到去除污染物的目的。选择性催化还原原理的步骤在下图 4 可见。SCR 反应的关键是催化剂，在 170-400°C 的温度之间，废气和还原剂在催化剂上接触并反应。在催化剂的作用下，在短暂停留时间内可以实现高转换率。

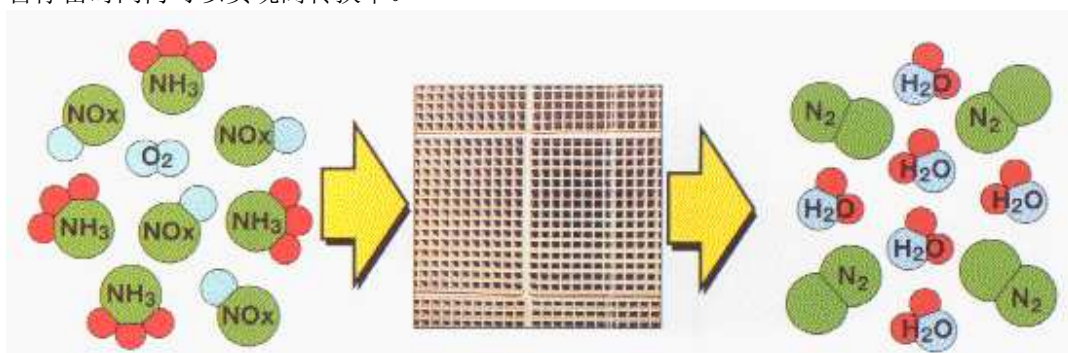
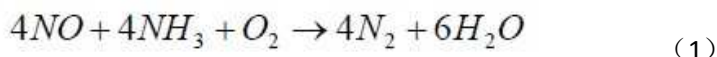


图 4. 含氮氧化物和氨的未净化烟气 催化剂上的反应

反应产生氮和水

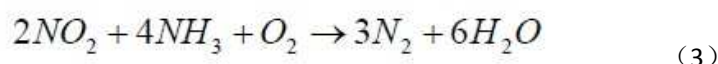
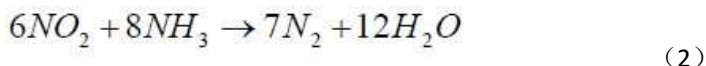
水泥窑中的烟气大约有 98%的氮氧化物是以一氧化氮形式存在的。

反应式 1 一氧化氮与氨(NH₃)在催化剂的参与下相互反应，转换为氮分子和水蒸气：

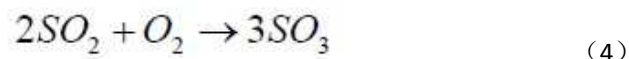


氨必须在一氧化氮反应前存储在催化剂的微孔隙中。因为氨储存于催化剂元素微孔隙中，在一定程度上，氨无需在喷射后立即使用。相反，反应可以在停止喷射后一段时间进行。这也解释了为什么通过 SCR 反应脱硝效率可以提高到 90% 以上，并且几乎无氨逃逸现象。和平常的催化反应一样，催化剂本身不参与反应，也不会在这个过程中被消耗。

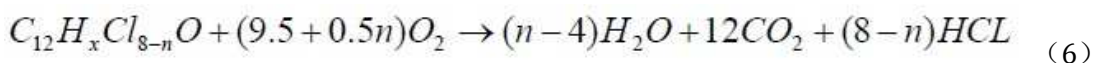
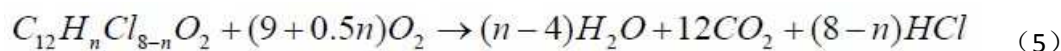
反应式 2、3 与去除一氧化氮的反应相同，二氧化氮也可以被去除。



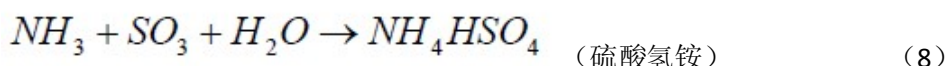
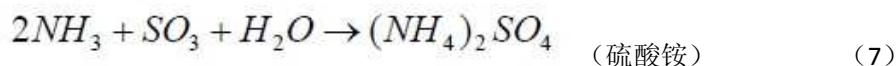
反应式 4 二氧化硫也会发生氧化反应，且可能导致一些以下所述的附加反应：



反应式 5、6 碳氢化合物可以在催化剂上被氧化。举一个具体的例子，在催化剂上，二恶英和呋喃的氧化方程式如下：



反应式 7、8 在不足的运行温度下，SCR 会形成氨化硫酸盐化合物：



在废气中硫酸铵会先蒸发然后凝聚成颗粒物。硫酸氢铵是一种粘稠反应产物，当有一个氨与和三氧化硫亚化学计量比相同时，它会形成并沉淀在催化剂表面。

SCR 最低工作温度的确定必须考虑到 SCR 反应器前后的氨和三氧化硫的含量。各种混合物的理论升华温度和实际工作温度之间的一个安全系数是保证无故障操作和催化剂耐久寿命的关键因素。在一些应用中，当烟气中三氧化硫的含量降到最低程度时，SCR 设备在低达 170 °C 的温度下能够成功运行。但是，在如此低的温度下，催化剂的活性也大大降低了。因此，此时需要比在其它更高温度下更多剂量的催化剂。

催化剂由活泼金属和基板组成，主要由五氧化二钒作为活性成分和二氧化钛作为陶瓷基板结合形成一个蜂窝状结构，迄今为止，这种蜂窝状结构在水泥窑应用中其体现了最佳效果。也有其它已知的活性成分有钨，铁，铬，镍或铜；贵金属（如铂，钯，铈，钨）；沸石；和活性炭（Haug 等人，2002 年）。其它已知催化剂结构有板状，成型丝状，颗粒状或粉末状。

水泥窑应用中选择 SCR 反应催化剂的基本要求是：

适用于处理大约 100 g/m³ 含量的含尘烟气；

高度的活性和选择性；

二氧化硫至三氧化硫的低氧化率；

化学和机械稳定性；
较小的压力损耗。

决定一台 SCR 设备运行性能的关键参数是氨逃逸量。当预期的催化剂失活作用发生时，这一参数会上升，同时它的变化也取决于氨分布的均匀性。在确定 SCR 反应器位置时，有一点可以区别未处理烟气（高粉尘）配置和净化后的烟气（低粉尘）配置。这里我们只讨论高尘应用。在未处理烟气（高粉尘）配置中，催化剂位于含尘废气流中，并在一个规定的温度范围内。

SCR 系统包括：

- 一个储氨罐和一个氨计量检测站
- 喷氨设备
- 催化反应器

催化剂的位置在未净化烟气气路中而不是在主要颗粒控制设备后时，这个位置是有一定的优势。在特定的最佳温度范围内，反应得以发生因而可以免去再加热的费用。而且，漏风情况也会比较少，因为 SCR 系统是安置在风机之前的。

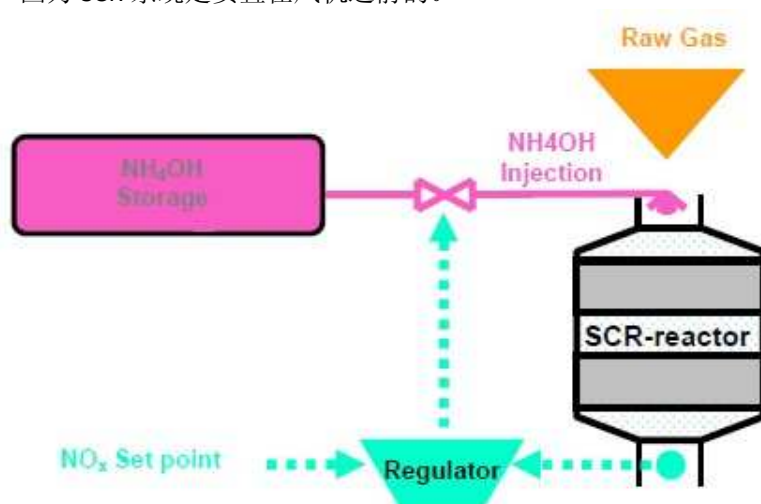


图 5. SCR 系统基本组件

不利因素是高粉尘负荷和催化剂中毒的可能性则大大加强。因此，催化剂寿命是固定的，也会因侵蚀程度和失活作用而缩短。此外，实际催化剂通道必须更大，因此需增加催化剂剂量。

SCR 技术的现状

SCR 技术在燃煤电厂和废物转换能源工厂中的脱硝应用中很广泛。在这些应用中，有更多的实际经验可以采用。选择性催化还原，有控制多种污染物的巨大潜能，现被应用于美国和欧洲的大多数新燃煤工厂、许多欧洲废物转换能源设备以及美国联合循环燃气电厂。

直到 2006 年中期，在水泥行业进行对比，SCR 技术只在不同的实验设备和一个德国规模完整的设备中测试过。ELEX 分别在意大利、奥地利和瑞士三个水泥厂进行了实验设备的运行。这些实验测试的早期结果由合著者之一公布过。随后大量出版物也紧随其后发布出来，主要基于这些实验设备测试的经验。这些出版物包括，如 Cembureau 报告 (1997 年)，奥地利联邦环保办公室 (UBA, 1998 年) 和荷兰报告 (1997 年)。这些出版物都是用于支持先前提到的欧洲委员会 (2000 年) 最有效技术文件而出版的。在上述评估之后，一些关于高粉尘 SCR 系统在上述德国工厂的应用——第一次商业规模

示范的报告已经准备就绪。这些报告都是由工厂的代表——德国环保组织和制造商代表编制的。现状都已在一份由合著者之一所著的关于最近参观工厂设备的行程报告中详细阐述了。在那次参观过程中，设备应用了备用的SNCR系统来达到 500 mg/Nm^3 的要求，并与使用SCR系统进行了成本对比研究。

蒙塞利切水泥厂 SCR 系统的技术描述

安装在蒙塞利切水泥厂的高粉尘SCR系统构造如下图所示：

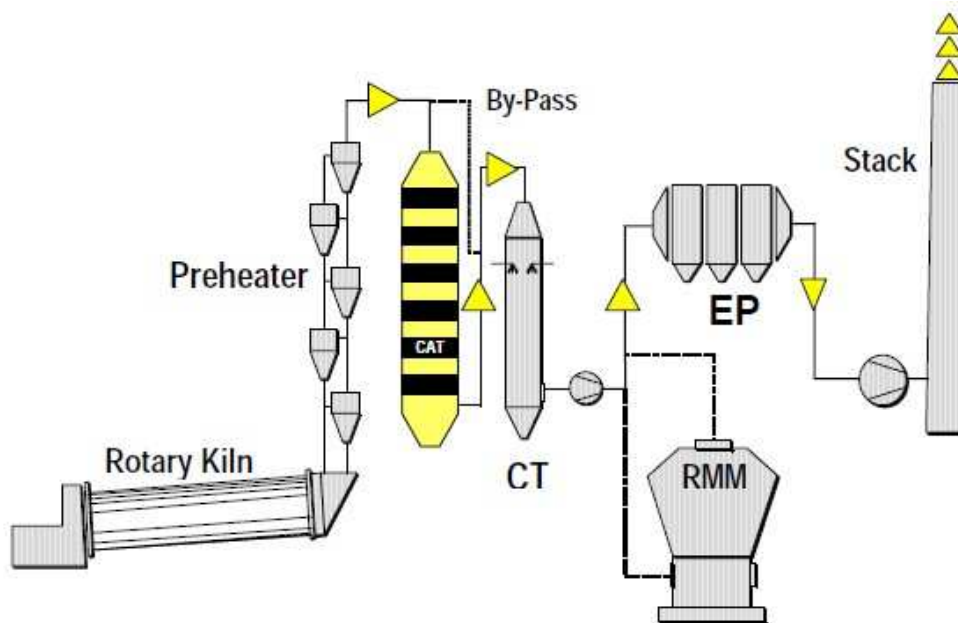


图6. 蒙塞利切水泥厂高粉尘SCR设备的流程图

工厂生产线设有一个预热器，但并不影响设备的安装，此种技术比较适用于预热器和水泥窑。当废气气流退出最上面的旋风筒时，需要注意气流中适宜的温度状况。在蒙塞利切水泥厂，此时的温度范围通常为大约 $320\text{ -}350^{\circ}\text{C}$ 。氨水溶液被注入在最上面旋风筒的气流中。如果可以实现完全蒸发和良好的分布，任何位置注射都是可以接受的。氨喷射的最低点其实可以设置在SNCR设备上。

在预热器或水泥窑中，高粉尘SCR设备是一个附加设备（主要组成部分是阻止催化剂失去活性和保持气流通道清洁的）。

蒙塞利切水泥厂的SCR设备是为一个2400吨/天容量的窑设计的。为了安置必要的催化剂元素，在反应器中有六层可以使用，一层是备用的。如果当前的窑容量只有1800吨/天，只有三层会用来放置催化剂元素。并且，运行超过3500小时后，催化剂的活性反而会提高。

蒙塞利切水泥厂SCR测试结果

以下的讨论概述了在蒙塞利切水泥厂进行的SCR测试的结果。蒙塞利切水泥厂SCR系统完工于2006年6月1日。此后，设备在其设计公司——位于瑞士Schwerzenbach的ELEX公司的参与下，在一个持

续长达6周的测试计划下运行。这是一个可以实现或高或低脱硝率操作结果的设备，如下表一是一些代表性的成果总结：

表1. 蒙塞利切水泥厂SCR测试结果（2006年）

参数	单位	计划	实际	
窑容量	吨/天	2400	1800	
烟气流量	立方米/小时 标准状态，潮湿的气体	160000	110000	
内部氮氧化物含量	mg/m ³ 标准规格，干燥气体 (mg/dscm)	2260	1530	1071
摩尔率	氨/氮氧化物	0.95	0.89	0.20
脱除的氮氧化物	按实际含氧量 mg/dscm	232	75	612
烟囱口的氮氧化物	按实际含氧量 mg/dscm	200	50	408
脱硝率	%	90%	95%	43%
氨逃逸量	mg/dscm	<5	<1	<1
氧气反应物	%	2.5%	2.7%	
烟囱口的氧气	%(直接操作)	5.0%	7.1%	
烟囱口的氧气	%(混合操作)		8.8%	
压降	毫巴	15	<5	
氨水耗量	25%溶液, kg/h	445	204	34
燃料气	通常是80%的石油焦混合各类煤作为备用燃料			

根据氮氧化物和氨的喷射量比率，脱硝率范围在43-95%。在烟囱口，可以实现最低值大约为50 mg/m³。如果更改为10%的氧气，就会产生得到浓度，对于熟料来讲，小于等于0.15磅/吨。

烟气中 SCR 系统前面的氨含量经测算为 50-150mg/m³。这种来源于原料的氨完全消耗在 SCR 反应过程中，因此使大气细颗粒状化合物的排放量降低至<1mg/m³。这样就能很方便地促使摩尔比（注入的氨/氮氧化物）小于平均数。

我们可以从这些结果得出，SCR系统效率就是摩尔比与脱硝率的比。在蒙塞利切，这个比例大于或等于100%。当然，这一比例实现的前提必须是烟气中SCR反应器前面的原料中的氨很充裕。

此外，SCR与SNCR在相同的脱硝率下氨消耗有着很大的区别。SCR工艺的潜力是可通过转换以上SCR运行数据来达到最直观的可视化效果，来判定SNCR的效果。这个结果如以下表7所示：

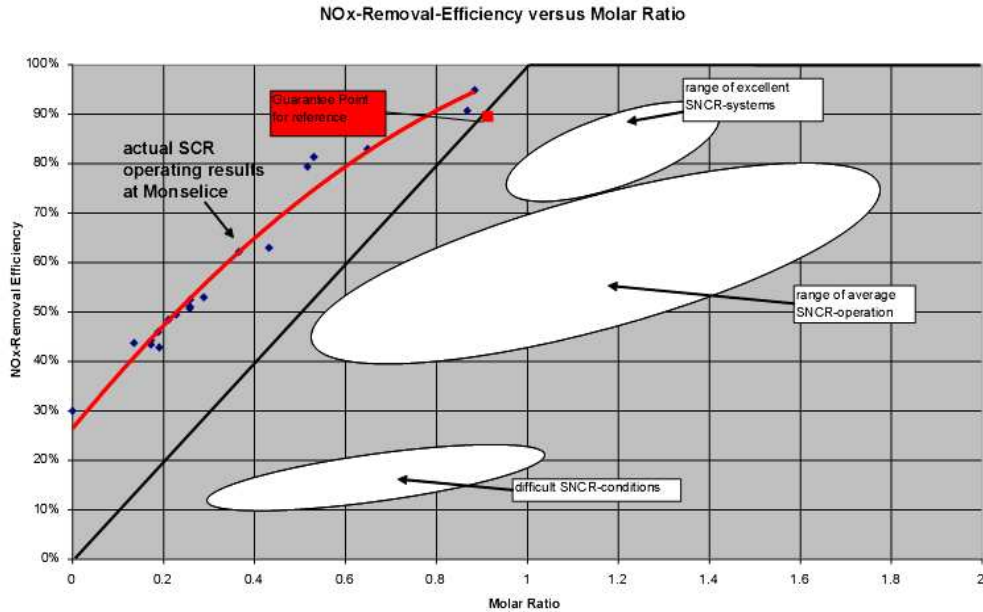


图 7. 脱硝率/氨氮摩尔比（注入的氨/氮氧化物）

经过 6 周的测试阶段，蒙塞利切水泥厂接手了 SNCR 设备安装的独家运行和监管工作。设置点可以由操作人员手动调节。因为经济原因，设置点大多时候都固定在 400 mg/m^3 氮氧化物。这个数值是在允许范围之内比较适宜的。有时为了测试和示范，这个数值通常会降低到 100 mg/m^3 以下。

总结

SCR 设备的建立证明了其对于多种污染物的控制能力。此外，其较高的脱硝率，使烟气中的原料中参与反应的氨完全应用于 SNCR 过程中，因此大大地降低了氨水的消耗量和相关的操作成本，以及细小颗粒状化合物和潜在气体的排放量。另外，75% 挥发性有机化合物的氧化被记录下来。因为蒙塞利切水泥厂配备了 SCR 设备，几乎可以去除烟囱口排放物中所有的臭氧化合物（氮氧化物和挥发性有机化合物）。这些功能使得水泥行业可以更好地利用更广泛的原料和燃料，同时可以保持适宜的排放浓度并把对环境的影响将低到最小化。

蒙塞利切水泥厂 SCR 设备相关数据一览：

运行时间（截止到 06 年 10 月底）：	> 3'600 h
有效率：	100%
脱硝率：	高达 97%
SCR 设备运行前氨逃逸量：	$20 - 50 \text{ mg/m}^3$
SCR 设备运行后氨逃逸量：	$< 1 \text{ mg/m}^3$
节省 25% 氨（氨水）消耗量：	相当于 $20 - 60 \text{ kg/h}$
挥发性有机化合物的氧化：	75%
其它益处：	减少其它气体有毒物质和异味
90% 脱硝率的参考运行成本：	1 - 1.3 欧元/吨熟料（根据适用的偿还期和利率来定）