

中华人民共和国
环境保护部污染物排放总量控制司大气处

中华人民共和国
氮氧化物总量控制项目

大气氮氧化物控制技术指南（1）
—水泥—

2016年2月

日本国际协力机构（JICA）

株式会社 数理计划
公益财团法人 国际环境技术转移中心（ICETT）

CNO
CN
16-01

大气氮氧化物控制技术指南

— 水泥 —

中华人民共和国环境保护部

独立行政法人国际协力机构

前言

本《氮氧化物控制技术指南》是中国环境保护部与株式会社数理计划和公益财团法人国际环境技术转移中心实施的独立行政法人国际协力机构的技术合作项目“中华人民共和国大气氮氧化物总量控制项目”的内容之一，由株式会社数理计划和公益财团法人国际环境技术转移中心与中国环境保护部一起共同编制。

在 2011 年开始的十二五规划中，中国政府将氮氧化物列入了控制对象，各行各业开始高度重视氮氧化物减排技术，制定了排放标准，并针对污染源采取了控制措施。经过中央和地方政府正确的现场指导以及企业自身的努力，十二五规划制定的减排目标有望达成，但希望进一步改善大气环境的呼声依然很高，在 2016 年开始的十三五规划中，中国政府依然会将氮氧化物作为控制对象。

本指南的对象行业水泥行业中新建企业从 2014 年 3 月开始、现有企业从 2015 年 7 月开始执行水泥工业大气污染物排放标准（GB4915-2013）规定的 NO_x 排放标准。目前，国内企业正在引进技术、改进设备等，为实现达标做各种努力。

在上述项目中，中方负责编写中国国内 NO_x 减排的改善情况和需求，研究 JICA 专家介绍的控制方法在中国国内应用的可行性；日方负责根据中方提供的信息、案例分析及专家座谈会上中方专家的介绍等，分析可能适合中国的减排措施等。本指南旨在将本项目的活动结果进行汇编，通过本指南为地方政府和企业制定 NO_x 控制措施提供参考。

本指南重点介绍了日本的 NO_x 控制技术，并介绍了日本现行的 NO_x 控制的相关政策、企业的运行管理方法和监测分析方法等。

本指南在编写时得到了有关部门和人员的大力协助，在开展案例分析活动中得到了湖南省湘潭市有关部门和企业的积极协助和配合，在此深表谢意。我们衷心地希望本指南能够为中国的地方政府和处于生产一线的企业等提供参考。

2015 年 10 月

中华人民共和国环境保护部
独立行政法人国际协力机构

目录

1	日本水泥行业的概要	1
1.1	行业发展情况	1
1.1.1	概要	1
1.1.2	企业发展情况	2
1.2	水泥的种类	3
1.3	生产规模	4
1.4	能源消耗	6
1.4.1	能源消耗的实际情况	6
1.4.2	能耗率与 CO ₂ 排放量减排	8
1.4.3	余热回收发电的应用	9
2	日本水泥行业大气污染防治历程	10
2.1	氮氧化物排放情况	10
2.2	NO _x 控制管理措施	11
2.2.1	排放标准	11
2.2.2	总量控制	12
2.3	节能措施	13
2.3.1	转换烧成方式	13
2.3.2	余热回收发电	15
2.3.3	实行热管理	15
2.4	日本水泥行业与废弃物处理	16
2.4.1	概述	16
2.4.2	生态水泥	18
2.4.3	氯浓度制限	20
2.4.4	运行管理标准	20
2.5	氮氧化物监测方法	21
2.5.1	连续监测体制与监测的必要性	21
2.5.2	烟气流量及烟气温度的监测	22
2.5.3	采样方法	24
2.5.4	氮氧化物的监测方法	25
2.6	管理者制度	28
2.7	扶持政策及技术研发	29
2.8	工艺技术优化	29
3	水泥行业的氮氧化物减排技术	31
3.1	水泥生产概要	31
3.1.1	水泥的定义、性状、种类等	31
3.1.2	水泥原料	31
3.1.3	水泥生产工序	32
3.2	氮氧化物 (NO _x)	34
3.2.1	基本原理	34
3.2.2	氮氧化物与其他大气污染物质生成的关联	37
3.3	氮氧化物减排技术的基本原理	37
3.4	控制燃烧室中 NO _x 生成的技术	39

3.4.1.	燃料低氮化	39
3.4.2.	安装低氮燃烧器	39
3.4.3.	低 O ₂ 燃烧法	43
3.4.4.	烟气再循环法	43
3.5.	烟气脱硝技术	43
3.5.1.	选择性催化剂还原法	43
3.5.2.	非选择性催化剂还原法	44
3.6.	烧成工序的改善——降低火炉热负荷	45
4	NO _x 产生设备的运行管理	47
4.1.	监控系统	47
4.2.	综合节能管理	50
5	水泥行业氮氧化物控制措施总结	52
6	国际水泥行业的氮氧化物排放控制技术引进情况	54
7	日本氮氧化物控制措施应用事例	56

1 日本水泥行业的概要

1.1. 行业发展情况

1.1.1. 概要

有资料显示，日本的水泥利用源于 1875 年从英国、法国进口的 8 吨水泥。而日本国内的水泥生产则始于 1875 年 5 月 19 日大藏省水泥制造所（深川绵笃制造所），有 2 座立窑（立窑高 14.5m，顶部直径 1.2φ、中间部 3.6mφ）。在此之后，相继建设了山口藩的制造会社（1881 年）、川南水泥工厂（1882 年）、东洋组（1882 年），1883 年度的国内生产达到了 1500t，发展成为约能满足国内需求 40% 的产业。1883 年-1891 年政府推出殖产兴业政策，水泥产业成为官民资本的代表性产业，到 1891 年已发展成为出口产业。当时采用的是简单的立式窑（德久利窑）生产方式，原料使用了石灰和河中污泥粘土，燃料使用了焦炭和无烟煤。立窑的生产能为 13 吨次·窑，几个窑同时生产，月产量为 70-145 吨左右。

1894 年-1914 年，水泥作为建筑材料，其无以比拟的牢固性得到证实，需求大幅增加，迎来了立窑生产方式的鼎盛期。1903 年浅野水泥东京工厂率先应用了现代的主流炉窑—回转炉（Kiln），小野田水泥第 2 工厂也在 1913 年建设了回转炉，立窑在 1920 年之前已基本退出现代水泥生产线。回转炉的连续运行、一条龙生产工艺以及扩大生产规模等优势得到了普遍认可后，这一生产工艺在日本迅速普及。

1916 年-1917 年，日本的水泥厂开始使用熟料冷却、电集尘器等设备（浅野水泥东京深川工厂），1920 年开始安装余热发电等节能设备，采取节能及环境对策。1929 年-1939 年，水泥行业在经营方面和技术方面发生巨大变化，如立波尔窑(Lepol Kiln)的应用、产品多样化、企业平均生产规模的扩大（从 3,000-5,000t/日提高到 10,000t/日）等。二战结束后，由于设备的荒废以及燃煤等原材料实行统一供给制等原因，水泥产业陷入低迷期，但到 1951 年，熟料产量已达到 680 万吨，恢复到战前水平。直到 1965 年，水泥行业一直处于发展状态，生产技术方面，各厂引进了长窑（1954 年德山水泥）、立波尔窑、改良烧成法、立窑（shaft kiln）等，预拌混凝土日益普及，使用的燃料也逐渐从煤炭转为重油。1973 年，日本在国内经济非常景气的背景下迎来了建设热潮，水泥生产达到 7,729 万 t /年，超过美国，成为继前苏联之后世界第二位。

1970 年-1985 年，水泥的制造方法逐渐从 SP 系统(Suspension Pre-heater System)、Lepol 法、NCB 法变为各种 NSP 系统 (New Suspension Pre-heater System)，最终发展成现在的安装分解炉、利用余热发电进行能源回收、环境保护方面采取控制粉尘、烟尘、SOx 和 NOx 等大气污染物排放的对策。日本在水泥行业的生产工艺改造方面尤为显著，从 1963 年开始应用 SP 系统（第一水泥川崎工厂），并从 1971 年开始应用 NSP 系统（三菱水泥东谷工厂），利用 SP 系统具有脱硫装置效果这一特点，解决了 SOx 减排问题。同时，由于采用了 NSP 技术，NOx 排放浓度降低，水泥行业成为了无需安装烟气脱硝设施的行业。上世纪 90 年代后，为了减少 CO₂ 排放，防止全球变暖，创建环境友好型和谐企业，日本在全国开展

了地区环保行动，在低公害燃料转化、提高热效节省能源以及原料工序和制成工序减少破碎动力的使用等方面积累了丰富的经验。利用 NSP 系统实现高效率、将废弃物作为原料和燃料生产生态水泥等，都是日本水泥行业在世界上引以自豪的技术。

废弃物利用方面，水泥行业合理处理固体/液体生活和工业废弃物不仅在方法上得到了好评，而且现在已成为水泥产业的重要经营内容，企业既可以盈利，又保护了地区环境，一举两得，获得了高度评价。

1.1.2. 企业发展情况

日本水泥产业的历史自上述 1875 年开始生产水泥至今，可以说是一个结构调整与企业重组的历史，反映了那个时代的市场以及经营资本转移的状况，同时也改变着生产技术以及企业的结构。截至 2013 年 4 月，日本水泥产业拥有 17 家企业，30 家工厂以及 10 个销售品牌，水泥熟料生产能力为 5495.1 吨/年。

近些年日本水泥产业的变迁如表 1-1 近年日本水泥企业的变迁所示。这种经营主体的变化对生产技术的改善、生产数量的增减、销售数量的制约、过剩设备的淘汰以及统一销售公司的设立等发展过程产生了巨大影响。

表 1-1 近年日本水泥企业的变迁

年代	公司、集团企业等
1984	设立 5 家统一销售公司 <ul style="list-style-type: none"> · 中央水泥 · 不二水泥 · 大日本水泥 · 安第斯水泥 · 联合水泥
1990	统一 三菱综合材料（三菱矿业水泥+三菱金属）
1991	解散（中央水泥、联合水泥） 合并（三菱综合材料+东北开发）
1994	解散（大日本水泥、安第斯水泥、不二水泥） 合并 秩父小野田水泥（小野田水泥+秩父水泥） 合并 住友大阪水泥（住友水泥+大阪水泥）
1998	销售公司的设立、合并 宇部三菱水泥（水泥兴产+三菱综合材料） 合并 太平洋水泥（秩父小野田水泥+日本水泥）
2003	合并 D·C （第一水泥+中央商事）
2004	退出 三井矿山 资本合作 麻生法耶水泥（麻生水泥+法国拉法耶）
2010	秩父太平洋水泥 停产
2012	为母公司合并并改名 日铁水泥→日铁住金水泥 新日铁高炉水泥→日铁住金高炉水泥
2013	资本合作方减资措施

	麻生法耶水泥→麻生水泥
--	-------------

(出处: JCA 2013)

目前的生产方式均为干法,基本上都采用新型干法(NSP)。湿法在1985年时仅有1台,年产659,000t,于1980年废弃。2000-2012年时的生产能力以及炉窑拥有数量如表1-2所示:

表 1-2 各种形式的生产能力以及炉窑拥有数量

生产形式			2000 年	2012 年
干法	NSP	台数	55	44
		生产能力(t)	77,108,000	47,111,000
	SP	台数	10	9
		生产能力(t)	10,115,000	7,650,000
湿法	W	台数	0	0
		生产能力(t)	0	0

1.2. 水泥的种类

日本生产、消费的水泥,为了改善质量、提高性能安全性以及生产效率,并使生产者以及消费者能够放心使用质量有保证的产品,制定了如表1-3所示的按照混合材料、成分以及强度分类的规范化的日本工业规格(JIS)。

表 1-3 水泥分类 (JIS)

水泥概要		混合材料 (质量%)	少量混合成分 (质量%)
硅酸盐水泥 JIS R 5210-2009	普通/高早强/超高早强	—	<5
	中强/低热/耐硫酸盐		
高炉水泥 JIS R 5211-2009	A/B/C	5-30 / 30-60 / 60-70	相对于熟料、石膏以及少量混合成分总量,质量<5%
硅酸水泥 JIS R5212-2009	A/B/C	5-10 / 10-20 / 20-30	
焚烧飞灰水泥 JIS R 5213-2009	A/B/C	5-10 / 10 - 20 / 20-30	
生态水泥	普通		<5

1.3. 生产规模

水泥行业的生产很大程度受市场需求倾向的影响，经常出现超负荷生产，或者不得不进行低负荷生产的情况，产量变化很大程度上影响着与 NO_x 排放量相关的运行条件，尤其对燃烧条件影响很大。

日本水泥生产量以 1996 年度的 99,267,000t 为顶峰，随着其后公共事业建设的控制以及住宅建设数量的减少，以及次贷危机引起的世界性经济衰退带来的民间建设工程的减少等，2011 年度降至 57,576,000t，处于减少倾向。尤其内需数量的减少，从 1990 年度的 86,286,000t 的巅峰时，到 2010-2011 年度减少了将近一半。2011 年度各种水泥的生产趋势为硅酸盐水泥 76.5%，混合水泥 23.2%，出口用熟料及其他 0.3%，进入二十一世纪后至今，基本上一直都是按照这一比例在生产。图 1-1 为日本水泥产量、需求以及进出口的变化。

(10³ton)

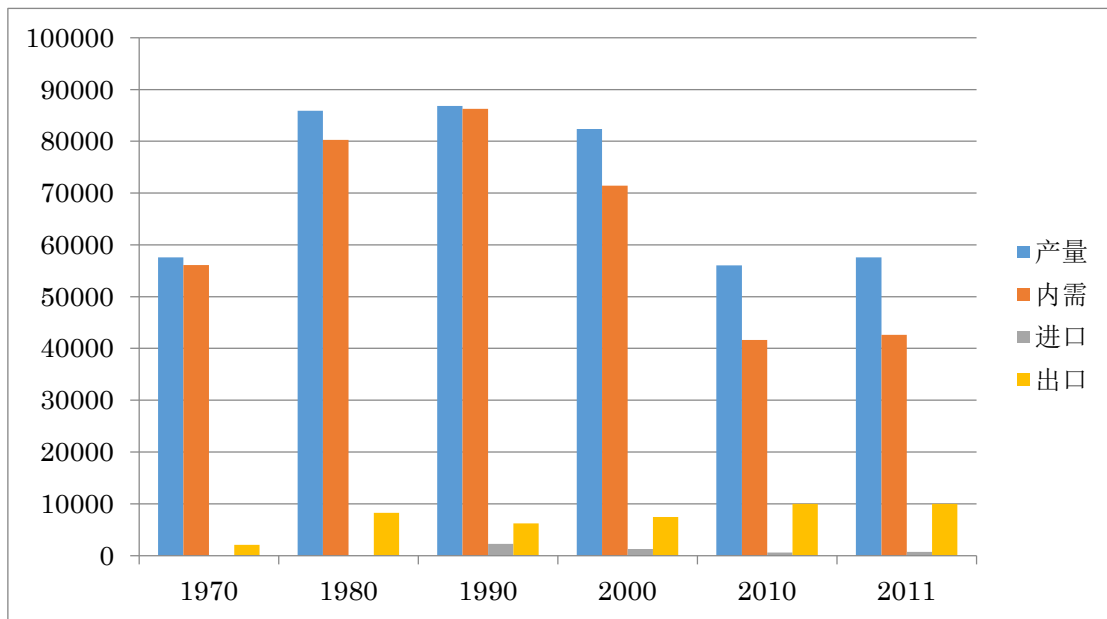


图 1-1 日本水泥产量、需求以及进出口的变化

(出处: JCA、Cement Handbook 2012)

纵观世界水泥生产量变化的历史，二战后随着世界经济的发展，产量急速增加。1945-1973 年每年持续增长率为 10%/年，增长量为 20Mt/年，增加了约 11 倍，至 2004 年创造了 4.1-4.8%/年的增长纪录。(OECD、Round table on sustainable development, Can Transnational Sectoral Agreement help reduce G.H.G Emission)

2005 年前后, Lafarge(法国)、Holcim(瑞士)、Heidelberg Cement(德)、Buzzi Unicem(意)等欧洲的大型企业占据了水泥生产的前 10 位, 其后中国的产量急剧上升, 2011 年中国的产量约占世界产量的 1/2。因为需求方可以从世界各地方便地购入原料以及产品运输费用高, 交易主要以国内以及地区范围为主, 出口量仅占整体产量的 5%。从生方法来看, 相较上世纪 80 年代实现了向干法转换的日本以及基本完成这一转变的韩国, 俄罗斯以及东欧等地, 因为石灰石湿度大, 仍在使用湿法、半干法。在中国, 立窑的数量也比较多。

世界水泥产量 2009 年为 30.80871 亿吨, 其中中国占据了世界总产量的 1/2 以上。需求方面也呈现相同倾向。图 1-2 为世界主要国家的水泥产量变化, 表 1-4 为世界主要国家水泥企业数量及生产能力, 表 2.1.5 为世界主要国家水泥需求量:

(10⁶ ton)

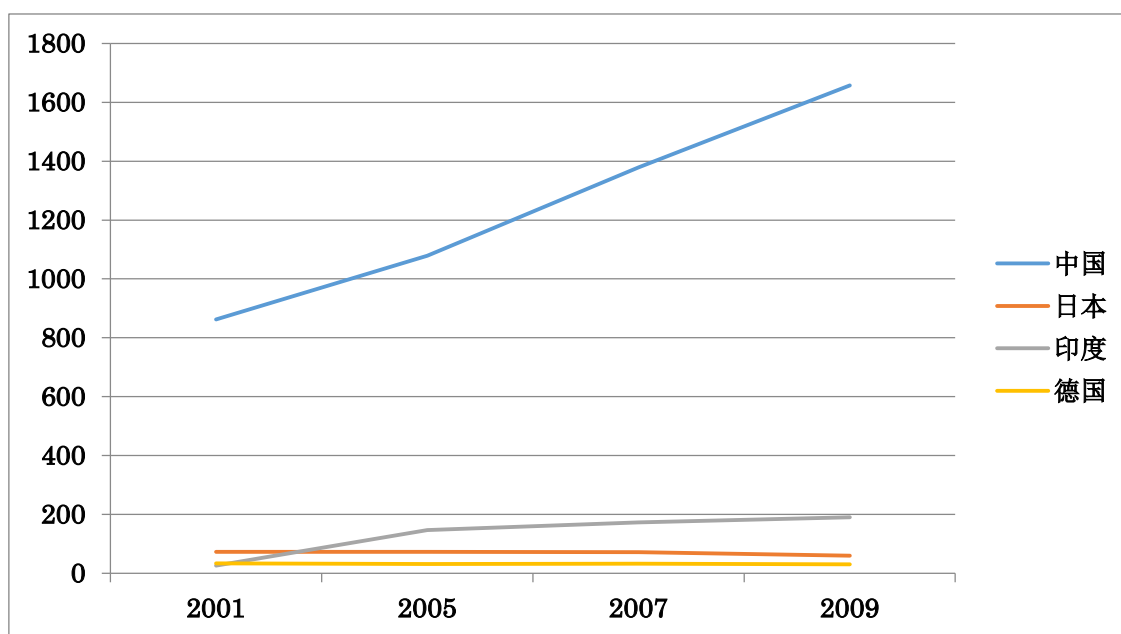


图 1-2 世界主要国家的水泥产量变化

(出处: JCA, Cement Handbook 2012)

表 1-4 世界主要国家水泥企业数量及生产能力 (2009 fyr)

国名	企业数量	综合工厂	窑产能(10 ³ ton)
中国	N.A	N.A	(1,657,125)
日本	18	32	63,441
印度	47	142	322,610
韩国	8	11	61,476
美国	28	97	98,700

俄罗斯	19	40	73,600
意大利	28	88	60,000
德国	22	36	33,600
西班牙	(17)	50	55,000

() 内为推测数据，中国的数据为水泥产量。

(出处: JCA、Cement Handbook 2012)

表 1-5 世界主要国家水泥需求量 (2009 fyr)

(单位: 10³ ton)

国名	产量	消费量	进口量	出口量
中国	1,657,125	1,622,216	820	15,611
日本	59,567	44,308	802	10,720
印度	190,020	185,072	2,035	5,670
韩国	52,212	48,473	831	4,572
美国	63,956	70,530	6,767	1,007
俄罗斯	45,753	44,042	1,453	2,805
意大利	36,317	36,086	3,237	1,955
德国	30,441	25,384	1,186	7,015
西班牙	30,860	28,913	2,848	2,838

(出处: CEMBUREAU、各国水泥协会)

1.4. 能源消耗

1.4.1. 能源消耗的实际情况

水泥产业是高能耗产业，能源费用所占成本比例很高。水泥生产工艺的热收支分布如表 1-6 所示，利用燃料燃烧热的热输入在需要高温的水泥烧成工序中的消耗约占能耗量的 70%。在 NSP 法中，日本的水泥厂一般都回收 SP 以及熟料冷却机 (AQC) 排放的烟气热量，进行预热发电。

根据 2008-2011 年度日本水泥协会的统计，水泥生产的平均单位能耗为 3,439 MJ/t-cement。这一数值与 1990 年相比减少了 4.4%。1996 年 12 月，水泥行业参加了《日本经团连环境自主行动计划目标》的策划，提出了水泥生产单位能耗（水泥制造用+自家发电用+购买电力）的节能目标值，与 1990 年相比，2008-2012 减少了 3.8%。这一单位能耗数值与欧美及韩国相比低 30-70%。未利用废弃物的单位能耗为 2,500MJ/t-cement。这是在上世纪 90 年代 100%转换成 SP、NSP 这种高效烧成方法、且通过彻底的合理化热管理及余热回收、

改善原石破碎工序及煤磨效率所取得的结果。图 1-3 为水泥制造单位能耗的变化，图 1-4 为水泥制造用热/电力单位能耗的变化。

表 1-6 水泥生产工序热收支分布

有效利用的热量 ←燃料燃烧热+原料空气显热	损失的热量 ←排入大气+冷却排放
<ul style="list-style-type: none"> ➤ 熟料烧成用 ➤ 原料烘干用 ➤ 煤炭烘干用 ➤ 余热发电回收热 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 烟气热量（烟囱排放） ➤ 熟料带走热量 ➤ 其他（设备余热等）

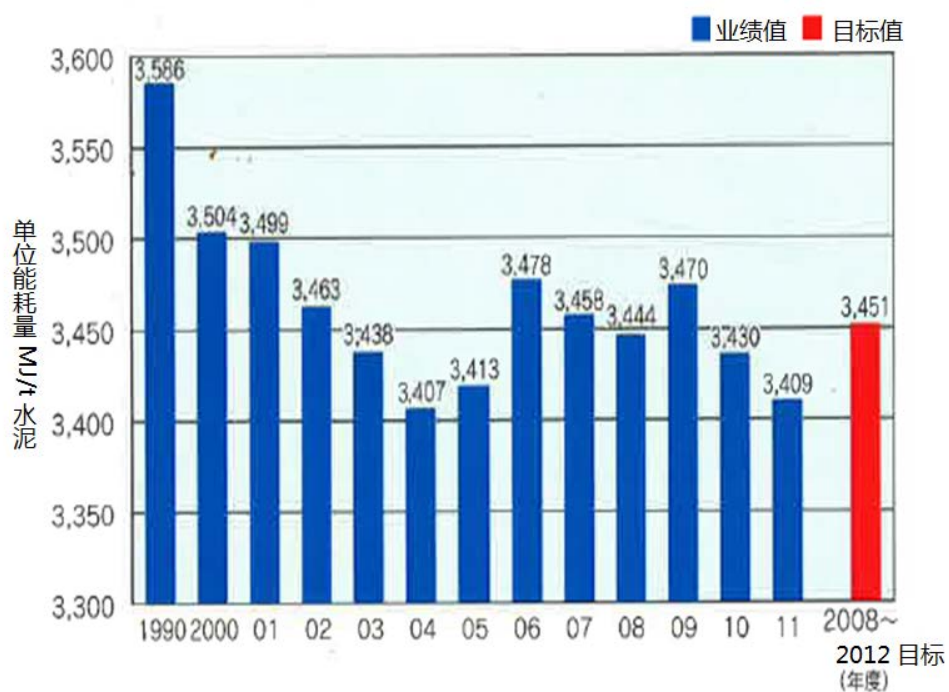


图 1-3 水泥生产用单位能耗变化

(出处: JCA, Cement Industry 2012)

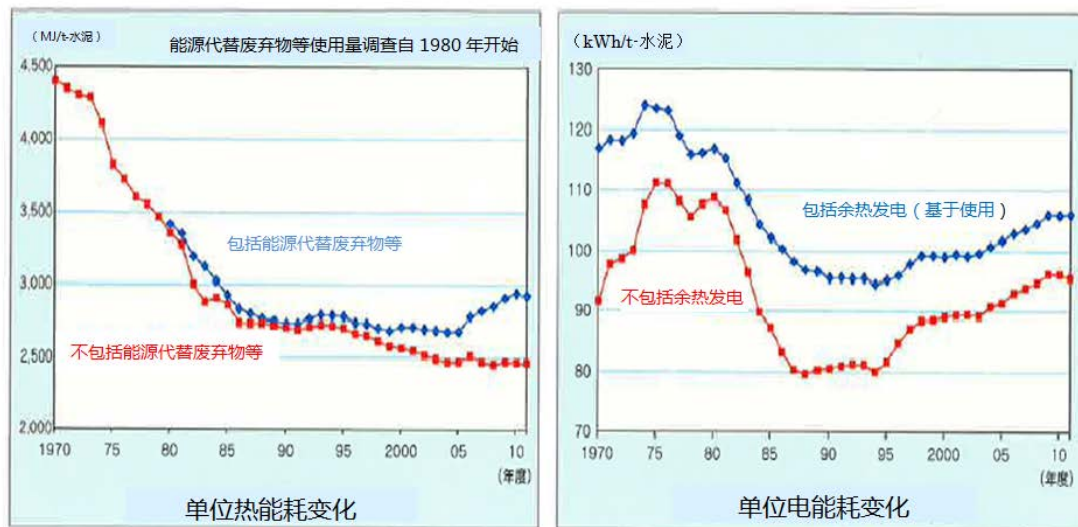


图 1-4 水泥生产用热/电力单位能耗的变化

(出处: JCA, *Cement Industry 2012*)

1.4.2. 能耗率与 CO₂ 排放量减排

削减温室气体 CO₂ 的排放是抑制地球气候变暖的一个命题。水泥生产是高耗能产业，企业在控制煤炭等化石燃料产生的 CO₂ 的同时，还需要控制约 2 倍于燃料产生量 CO₂ 的石灰石分解产生的 CO₂ 排放，采取了以下包括节能在内的减排措施：

- ① 改善原材料的开采方式及运送到工厂的方法：离工厂近的地方开采、带式输送机输送
- ② 提高原料工序中料磨的效率（节电）
- ③ 削减燃料消耗量：应用 SP 法和 NSP 法、改善热效率
- ④ 削减熟料石灰石单位使用率：使用钢渣等、降低熟料比例
- ⑤ 扩大混合水泥的利用范围：使用焚烧飞灰、炉渣、石灰石粉等
- ⑥ 废弃物利用

根据由世界主要水泥企业组成的水泥行会（CSI: WBCSD）的统计，平均每吨水泥的 CO₂ 排放总量在 1990-2010 年期间减少了 14%。全球整体能源效率 2010 年为 3,400 MJ/t - cement，相较日本的实际结果要高出 30% 以上，因此，在温室气体减排领域尚存在很大的节能空间。

日本水泥行业采取节能措施削减 CO₂ 排放的效果处于世界最高水平。如图 1-5 所示，2011 年度 CO₂ 排放量与 1990 年相比，能源产生的 CO₂ 削减了 37%、生产工序产生的 CO₂ 削减了约 40%：

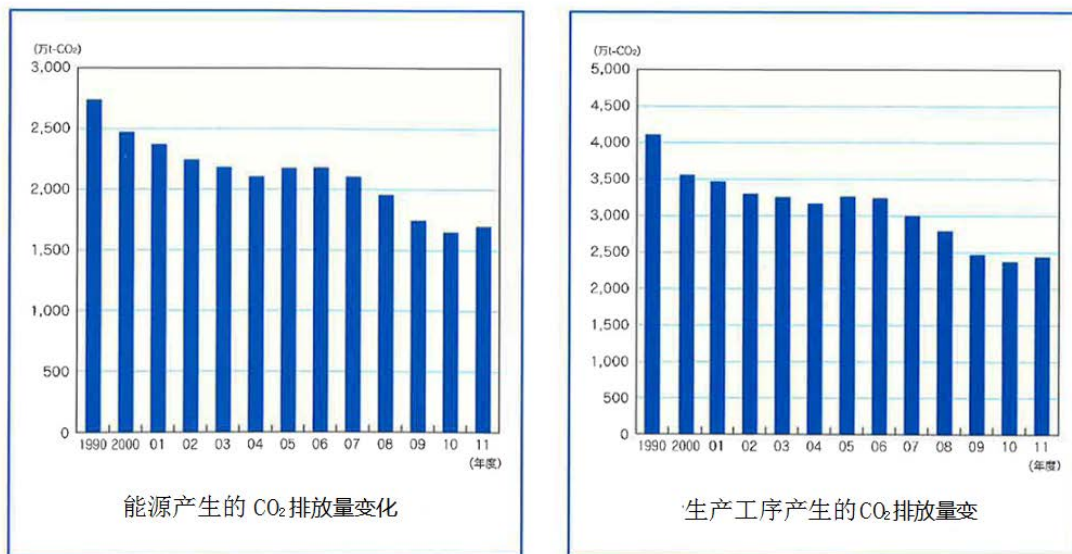


图 1-5 CO₂ 排放量变化

(出处: JCA, Cement Industry 2012)

1.4.3. 余热回收发电的应用

水泥烧成工序中, SP、NSP 法预热器的烟气温度的达 300-400℃, 将其热量利用余热蒸汽锅炉进行回收, 并用于蒸汽复水发电。熟料冷却机的烟气达 250-350℃, 同样进行余热回收用以发电。通常余热回收电力相当于工厂内电力需求的 25-30%, 输出十分稳定、高质量的电力有利于降低企业的电费。

表 1-7 日本余热发电设备概要

(2010 年度 JCA 统计)

普及率	60%
能源削减量	发电量 约 20-30 k Wh/t -clinker
初期设备投资金额	约 20 亿日元/系列 (9MW 级)

2 日本水泥行业大气污染防治历程

水泥生产工序有原料工序、烧成工序、制成工序，在制造行业中规模较大，产生烟尘、粉尘的工序较多。

- 粉尘污染源：原料粉碎工序、煤炭细粉碎工序、产品制成工序以及其输送工序
- 煤烟污染源：烧成工序及冷却工序的燃烧（SO_x·NO_x·烟尘等）

从上世纪 50 年代工业复兴开始，为了保证工业的健康发展和人民大众的健康，日本地方政府制定了《公害防止条例》。但从 1955 年开始，随着日本经济的高速发展，京浜地区、阪神地区、北九州等工业区大气、水质等产业公害激增，最终发展成深刻的社会问题。由于水泥行业的烟气排放量很大，是造成地区大气污染的煤烟、粉尘等的公害污染源，被列为治理的对象。

2.1. 氮氧化物排放情况

水泥生产工艺在制造业规模大，有原料工序、烧成工序、粉磨工序，在这些工序中，有多处产生煤尘、粉尘。

- 烟尘：因燃料的燃烧及有机原料的燃烧、热分解生成，成分为未燃尽物和灰分等。
- 硫氧化物（SO_x）：因燃料的燃烧及原料的热分解生成，有 SO₂、SO₃ 等。

采用 SP 系统和 NSP 系统时，排放的烟气中几乎不含有 SO_x。在 SP 系统和 NSP 系统中，生粉在预热器顶部与窑废气发生脱碳酸反应（CaCO₃→CaO + CO₂），废气中 SO₂ 几乎全部被原料吸收，产生脱硫效果，这样，通过窑、集尘器在工序内形成循环系统。但燃料中 S 分多时，与生粉结合在窑内生成石膏，影响窑的运行。

- 氮氧化物（NO_x）：因燃料中 N 的燃烧以及在气相氧存在的高温气氛中 N 氧化生成，有 NO、NO₂ 等。生成原理等请参照 3.2
- 粉尘（Dust）：主要产生于原料前处理工序、输煤（粗碎、烘干、粉碎等）及制成工序（水泥粉碎、包装及出厂）。除尘使用袋式除尘器、电集尘器。除尘点位不同，粉尘的构成和温度也不同，粉尘比电阻也不一样，因此，需要调整湿度和温度。（例如：200℃的煤烟废气中比电阻在水分为 7%和 20%时呈 10¹¹-10¹³ω·cm 的变化。）

熟料冷却机的除尘采用多管除尘器+电集尘器。烟气温度为 250-350℃时比电阻为 10⁵-10¹⁰ω·cm，具有良好的除尘效果。

- 其他（重金属类、二噁英类及氟化物等）：原料（废弃物）及燃料产生的有害物质。在窑内，由于原料在高于二噁英类物质热分解温度以上的高温烧成，排放的煤尘中不含有二噁英。

NO_x 相关的主要法律制度的沿革见表 2-1。

表 2-1 相关的主要法律制度的沿革

年	地区	制度制定等	内容
1949	东京都	公害防止条例	
1950	大阪府		
1951	神奈川県		
1962	全国	煤烟排放限制法	设备备案制度、浓度限制
1963	东京、川崎、大阪、北九州	煤烟限制第一次指定区域	
1967	全国	公害对策基本法	国家行政
1968	全国	大气污染防治法	国家行政
1972-1997	全国	大气污染防治法的依次修订	国家行政
1972	川崎市	公害防止条例	采取 NO _x 总量控制
1973	全国	环境标准	设定 NO ₂ 环境标准
1974	四日市市	总量控制	施行 NO _x 总量控制（暂缓施行）
1978	全国	环境标准	修订 NO _x 环境标准

2.2.NO_x 控制管理措施

2.2.1. 排放标准

NO_x 和 SO_x 一样，不仅对人类环境造成恶劣影响，也被确定为是造成日本国内制定排放标准之前、1970 年夏天发生的光化学氧化剂污染的有害物质之一，1973 年日本环境厅规定了高出国际标准数倍的小时值的日平均值为 0.02ppm 以下，以求削减 NO_x 的排放。但是，从当时产业界的实际情况来看，不可能在很短的时间内达到这一标准。因此，1978 年 7 月日本又修改了标准，规定小时值的日平均值为 0.04-0.06ppm 的范围内或以下，并且，在考虑了产业活动的实际情况、地区环境（Back ground）、监测器材市场的供需情况、管理技术人员的培养、资格制度的普及等情况，设置了施行暂缓期。阶段性地施行了 NO_x 对策中的控制措施（监督、指导、命令、处罚等）。

日本水泥行业 NO_x 排放标准如表 2-2 所示，环境标准的变化如表 2-3 所示：

表 2-2 NO_x 的环境标准值

(1978 年制定)

污染物质	二氧化氮 (NO ₂)
环境条件	1hr 值的日平均值为 0.04ppm-0.06ppm 或以下
监测方法	使用萨尔兹曼样本的吸光光度法

表 2-3 NO_x 排放标准 (ppm) 的历史变迁

方法	烟气量 (万 Nm ³ /h)	-1973.8	1973.8- 1975.12	1975.12- 1977.6	1977.6- 1979.8	1979.8-	On (%)
湿法	>10	-	-	250	250	250	10
	<10	-	-	-	350	350	
其他	>10	480	480	250	250	250	10
	<10	480	480	480	350	350	

注：很多地方政府又在此基础上设定了更高的标准。

*NO_x 是 NO、N₂O、NO₂、N₂O₃ 等的混合物。燃烧过程中产生的 NO_x 大部分为 NO，NO₂ 的产生量虽因燃烧条件等不同所烧会有些波动，但也只占几个百分点。NO₂ 的产生率虽然很低，但具有很强的毒性，因此，环境标准中对 NO₂ 浓度做了规定。并且，JIS 的 NO_x 浓度检测法也要求按照 NO₂ 标准进行检测。

实际上，NO/NO₂ 比因燃料、设备类型的不同也不一样。日本以燃煤为燃料的 NO₂ 换算的 NO_x 排放系数如下：

发电锅炉	70	kg/108kcal
水泥烧成炉	140	
焦炉	20	

(资料来源：1997 环境厅大气保全局大气规制课)

如果硬要将 ppm 换算成 mg/m³，假设烟气组分 100% 为 NO₂ 时，

$$100\text{mg/m}^3 \quad \approx \quad 200\text{ppm}$$

(实际上，设备产生的 NO 占 95% 以上，因此，100mg/m³ 约为 140ppm)

2.2.2. 总量控制

要控制排放总量，就应先算出地方允许排放总量（地区环境容量），然后根据计算的结果对各排放企业的排污口加以限制。很多地区根据表 2-2 所示的环境标准，将本地区的年平均值定为高于环境容量的目标值。总量控制的每个设定值都应对包括指定区域内 NO_x 排放设施运行状态在内的周边区域的影响等进行科学验证后设定。

日本在修订 1974 年的标准时，提出应采取与 SO_x 总量控制相同的措施，但由于 NO_x 的

监测方法、工厂、机动车等污染源的多样性、燃烧过程中复杂的生成机制、大气中 NO→NO₂ 的变化、污染预测方法与 SO_x 相比复杂，且不确定性因素较多，因此，要科学、定量地确认应限制区域内较容易评估相对定量负荷的锅炉、工业炉、焚烧炉等固定污染源的排放总量及以机动车为代表的移动污染源总量需要进行长时间的监测调查。

日本 NO_x 总量标准的实施比 SO_x 晚，1981 年有 3 个地区（东京特别区等、横滨市等、大阪市等）首先开始实施。这些地区实施“总量削减计划”后，1985 年固定污染源的排放量等与 1975 年相比减少到 60% 以下。

现在，日本多数水泥厂都在总量控制对象区域的首都圈内，并得到了地方政府削减政策方面的指导。除东京都等特定区域外，几乎所有的水泥企业均已达标。东京都辖区内无法达标的企业已被关闭。总量控制目标达成率（%）的计算公式如下：

$$\text{削减率}(\%) = 100 - \left[\frac{\text{目标年度负荷量}(\frac{\text{kg}}{\text{h}})}{\text{基准年度负荷量}(\frac{\text{kg}}{\text{h}})} \right] \times 100$$

NO_x 总量控制区控制对象设施的 NO_x 排放量适用以下控制标准：

【控制对象】

额定原料使用量的合计超过规定数量的工厂（例如：东京都特定区域 重油燃料>1kl/h）

【NO_x 容许排放量】

➤ 现有设施：

$$Q=0.51 \left\{ \sum (C \cdot V) \right\}^{0.95}$$

➤ 新建、增建设施：

$$Q=0.51 \left\{ \sum (C \cdot V) + \sum (C_i \cdot V_i) \right\}^{0.95}$$

其中 Q：NO_x 容许排放量(m³N/h)

C, C_i：设施系数 水泥烧成炉时： C= 9.0 C_i= 6.3

V：根据标准实施日之前安装的设施的额定能力运行排放的干气量
(万 m³N/h O₂=0%)

V_i：根据标准实施日之后安装的设施的额定能力运行排放的干气量
(万 m³N/h O₂=0%)

2.3. 节能措施

2.3.1. 转换烧成方式

水泥行业节能的主要对象为热力和电力（动力）两个领域。日本的水泥行业针对热力领域耗能最多的烧成工艺进行了改良，以期增强生产能力，削减燃料成本。最初从口径较小的劳动集约型干法窑入手，采用了使用劳动力较少的湿法长窑和燃料燃烧效率好的干法立波尔

窑 (Lepol kiln)。1963 年, 第一水泥川崎工厂开始使用西德开发的 SP 窑, 燃料消耗量大幅减少。

1971 年, NSP 窑在三菱水泥东谷工厂开始运行。NSP 窑是日本独自开发的技术, 在 SP 窑的预热器部安装了分解炉, 创造了即可实现低 NO_x 化又可节能的世界最先进技术。NSP 法烧成所用的热量与 L 法相比大约可降低 30%, 与湿法 (W 法) 相比大约可降低 1/2, 大大削减了生产成本和烟气量的排放。

NSP 法作为目前烧成技术中的 BAT(Best Available Technology)在各国得到了普遍的应用。除此之外, 余热回收发电以及改造原料燃煤烘干工序也是热力领域节能的方法之一。用于发电和烘干的热源来源于窑散热的余热回收以及 SP 余热和熟料冷却机散热高温区域烟气中的余热回收。发电方式采用了典型的朗肯循环低压蒸汽-复水发电方式, 工厂用电的 30% 左右由自备发电厂提供, 原料烘干则利用低温余热及设备散发的余热。目前的日本水泥行业生产工序的热管理作为业界自主行动计划的一环得到了彻底贯穿, 热效率在国际上处于领先低温。

电力方面, 在水泥生产工序中, 原料、燃煤及熟料粉碎占了工厂总耗电量的 70%, 是电力节能的主要对象。从世纪 70 年代开始至今, 日本采取的主要节能措施如下:

- ① 采用高效型原料粉碎机 (例如: 立辊磨、粉碎烘干同时进行等)
- ② 采用高效型熟料粉碎机 (例如: 预粉碎、辊压机等)
- ③ 采用低耗电重物输送设施传送带
- ④ 安装大容量回转设备的变频控制 (VVVF 控制等)
- ⑤ 提高配电系统的功率因数及变压器的效率 (例如: 通过安装电容器等降低无效电力)

日本水泥行业近期节能对策设备投资额的推移如表 2.2.4 所示:

表 2-4 本水泥行业节能对策设备投资额的推移

(单位: 百万日元)

项目	2006 年度	2007 年度	2008 年度	2009 年度
推广节能设备	1,086	1,059	7,350	1,744
扩大使用能源代替废弃物等	7,103	3,759	7,150	1,938
扩大使用其他废弃物等	5,687	2,664	634	2,321
扩大混合水泥生产比例	238	462	308	8
合计	14,115	7,944	15,442	6,011

水泥生产属于日生产量大、连续运行的设备型产业, 因此, 上世纪 90 年代至本世纪初采取的热/电能节能大大削减了生产成本, 近削减耗电量一项就削减了约 100 kWh/ Clinker, 以日生产量为 5,000 t-Clinker 规模的水泥厂为例, 设备折旧 1-1.5 年即可收回成本。表 2-5 所示为节能技术的普及率及削减效果。

表 2-5 节能技术的普及率及削减效果

设备	普及率 (%)	单位产品能耗削减 (/1 台)	投资 (亿日元)
余热发电	60	3.5-4.0 kWh/t-Clinker	20 (1 套设备)
Slag Mill (立磨)	73	40 kWh/t-Clinker	5 (含辅机及工程)
Roller Mill (预粉碎)	46	10-20% / 制成工序	5-10/粉碎 100t/h
Air Beeem Cooler	50	0.5-1.5 kWh/t-clinker	1.5-3/台
原料 Mill (立磨)	46	30% / 原料工序	15 /混料 200t/h

(出处: 根据经产省《T-22 节省能源/资源技术报告书》编制)

2.3.2. 余热回收发电

正如 1.4.3 中所述, SP 窑/AQC 炉余热发电大大提高了水泥生产工序的总合热效率, 减少了外购电量, 不仅削减了生产成本, 还大大提高了包括公用电力系统在内的系统电源的稳定性, 削减了 CO₂ 的排放。

2.3.3. 实行热管理

降低工厂单位产品能耗的措施不仅在水泥行业, 而且还要在整个需要降低生产成本、降低燃料资源、削减 CO₂ 和 NO_x 等大气污染物排放的产业推行。

日本根据能源使用合理化的相关法律, 制定了燃料燃烧的合理化、余热回收、加热/传热等的合理化、防止电阻损失等的判断管理标准。水泥行业生产设施合理化标准如表 2-6 所示。实际上, 日本企业根据这一标准, 主动加严了管理目标。此外, 日本还在日本工业标准 JIS R 0303-2004 规定了热平衡算方法, 用于进行热管理, 窑炉、冷却机、预热器等的热收支研究以及 EMS 评估均使用这一方法。

表 2-6 设施的能源合理化标准

区分	设备	判断标准等
燃烧	水泥烧成炉	标准过量空气系数(连续) 气体燃料 1.3 液体燃料 1.3 煤粉燃料 1.3
加热、传热、冷却	烘干装置、冷却装置	合理管理 测量、记录、检修等
防止放射、传导造成的热损	高温施設	标准炉壁温度(侧壁) (但窑外壁除外) >1300℃ 120 °C <900℃ 80 °C
余热回收	窑、冷却机	烟气温度 标准余热回收率 <500 25%

防止电损	受变电、配电	配电电压的合理化 变压器的合理需求率 >50% 改善功率因数 >90%
电力的合理化	回转机械等	转数控制、台数控制、降低启动电力、采用高效型设备

2.4. 日本水泥行业与废弃物处理

2.4.1. 概述

如表 2-7 所示，高炉渣、煤灰由水泥的主要成分 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等构成，可以作为水泥的原料使用。有机污泥、废轮胎、废油、废塑料类、木屑、ASR（拆解的汽车废材）等可燃性有机废弃物也可作为燃料的一部分。

窑和分解炉的燃烧温度为 1400-1500℃（分解炉≈900-1000℃），有机废弃物在这种温度下完全被加热分解，变成了无害物质，量也大大减少，其灰分由于与水泥原料性质相同，还可以回收再利用。二噁英类和氟化物类等物质经高温燃烧后完全分解，不会被排出。还有未燃烬成分的残渣可以作为原料掺进熟料中，因此，不会产生二次废弃物。焚烧灰及烟尘经过水洗、筛选、破碎处理等前处理，废弃物中的 Pb、Cr 等重金属类以及 Cl、P 等成分已被全部去除。此外，为了防止 CI 类低熔点固体物在窑中影响运行，有的工厂安装还安装了剔除 CI 成分的系统，有关系统的情况将在后面介绍。

日本的水泥行业利用其他行业的废弃物作为原料和燃料，形成了以构建生态城市为代表的产业集群，形成了构建循环型社会具有代表性的物流。2011 年度平均每吨水泥处理废弃物达 471kg。

将废弃物作为水泥的燃料及原料进行合理处理，还削减了有机物的沼气化（温室化气体），延长了垃圾填埋场的使用年限，创建了一种广域的废弃物资源化的处理体制，削减了废弃物的处理费用，为区域的环境保护做出了贡献。此外，在日本，根据《废弃物处理法》的规定，要求对废弃物的烟囱和焚烧灰必须进行无害化、减容化、稳定化处理。

表 2-7 水泥原料与废弃物的组成例

原料		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃
Portland Cement		62-65	20- 25	3- 5	3- 4	2- 3
Eco Cement		59 -63	15- 19	7- 9	4- 5	3- 4
水泥原料	石灰石	47- 55				
	粘土		45- 78	10-26	3- 9	
	砂岩		77- 96			
	铁原料				40- 90	
	石膏	28- 41				37-59
废弃物	焚烧飞灰	18.7	31.9	14.1	5.7	0.7

焚烧残渣	17.1	37.6	17	8.2	0.6
------	------	------	----	-----	-----

(出处: 大住 《生态水泥的故事》 日本规划协会 2003)

图 2-1 为生产每吨水泥废弃物、副产物的使用量, 图 2-2 为水泥生产在主要废弃物、副产物用量推移, 表 2-8 为水泥行业的废弃物处理量 (2010 年度):

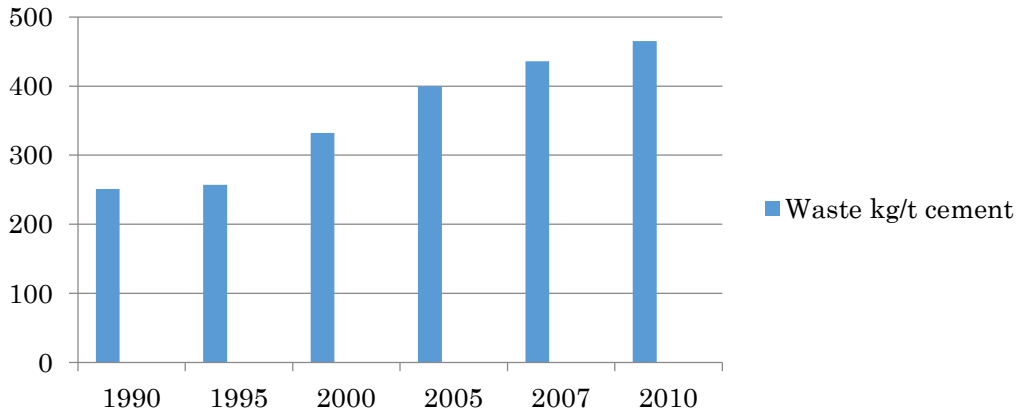


图 2-1 生产每吨水泥废弃物、副产物的使用量

(出处: JCA:Cement Handbook 2012)

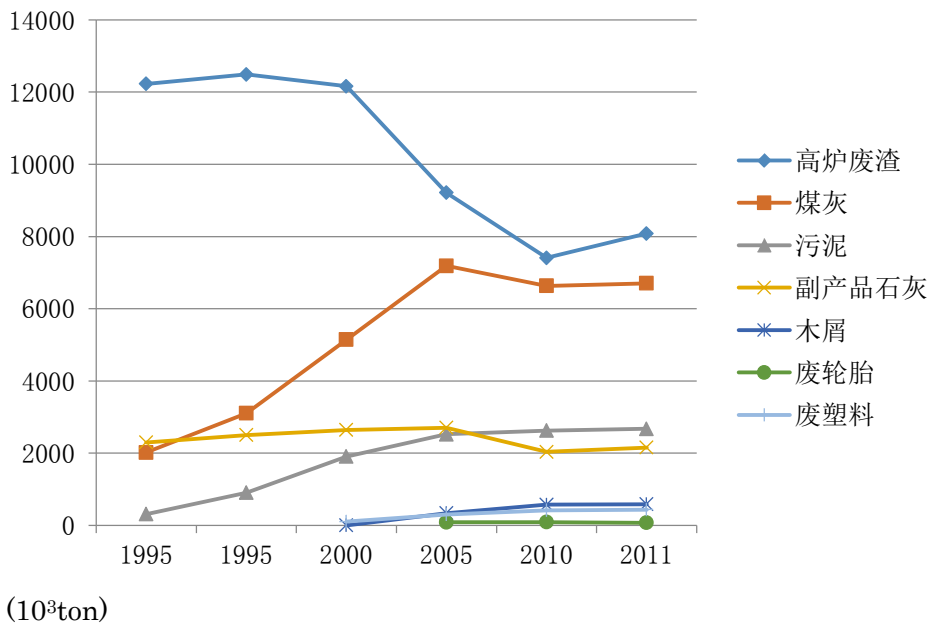


图 2-2 水泥生产中主要废弃物、副产物用量推移

(出处: JCA:Cement Handbook 2012)

表 2-8 水泥行业的废弃物处理量（2010 年度）

废弃物种类	水泥烧成中的用途	处理量（10 ³ t/yr）
高炉渣	原料	7,345
煤灰	原料、混料	6,443
污泥	原料	2,514
副产石膏	原料	1,914
废塑料类	燃料	413
木屑	燃料	564
废轮胎	燃料、原料	87

(出处: JCA)

2.4.2. 生态水泥

日本 1 年的废弃物排放量中，生活废弃物（法定品目：一般废弃物）约为 4500 万 t（2012 年度），污泥和高炉渣类的生产活动中产生的工业废弃物（法定品目：工业废弃物）约达 3.86 亿吨。根据《废弃物处理法》，75%的一般废弃物采取焚烧处理，77%的工业废弃物采取焚烧等方式进行临时处置。水泥行业接收并将其资源化的废弃物达 2,700 万 t（2011 年度），相当于排放总量的 6%。按废弃物品目分别计算废弃物的利用率的话，高炉渣为 32%（2010 年度钢渣协会）、煤灰为 53%（2010 年度日本焚烧飞灰协会）、废轮胎为 10%（2010 年度日本机动车轮胎协会），可以说水泥行业为创建循环型社会做出了巨大贡献。生态水泥是日本开发的、世界上第一个以处理废弃物为目的的产业。2001 年 4 月，市原生态水泥开始投入生产，其目的是为了将城市来焚烧灰作为资源利用起来。之后，生态水泥在东京都多摩地区等形成了产业。日本工业标准 JIS B 5214 中对生态水泥的规格做了明确的规定后，生态水泥开始作为商品走向了市场。表 2-9 所示为生态水泥的质量规格，图 2-3-图 2-4 是生态水泥生产工序事例及工序中投入废弃物事例：

表 2-9 生态水泥质量规格

(*Na₂Oeq%=Na₂O+0.658K₂O)

质量/种类		普通生态水泥	快速凝固生态水泥
比表面积	cm ² /g	>2500	>3300
凝结时间	开始 h·m	>1-00	-
	结束 h·m	< 10-00	>3300
抗压强度	1d	-	15.0
	3d	> 12.5	> 22.5
	7d	> 22.5	> 25

	28d	> 42.5	> 32.5
安定性	试饼法 勒夏特利原理	良 < 10 mm	良 < 10mm
MgO	%	< 5.0	< 5.0
SO ₃	%	< 4.5	< 10.0
烧失量	%	< 3.0	< 3.0
总碱 *	%	< 0.75	< 0.75
氯化物离子	% JIS R 5202	< 0.1	0.5-1.5

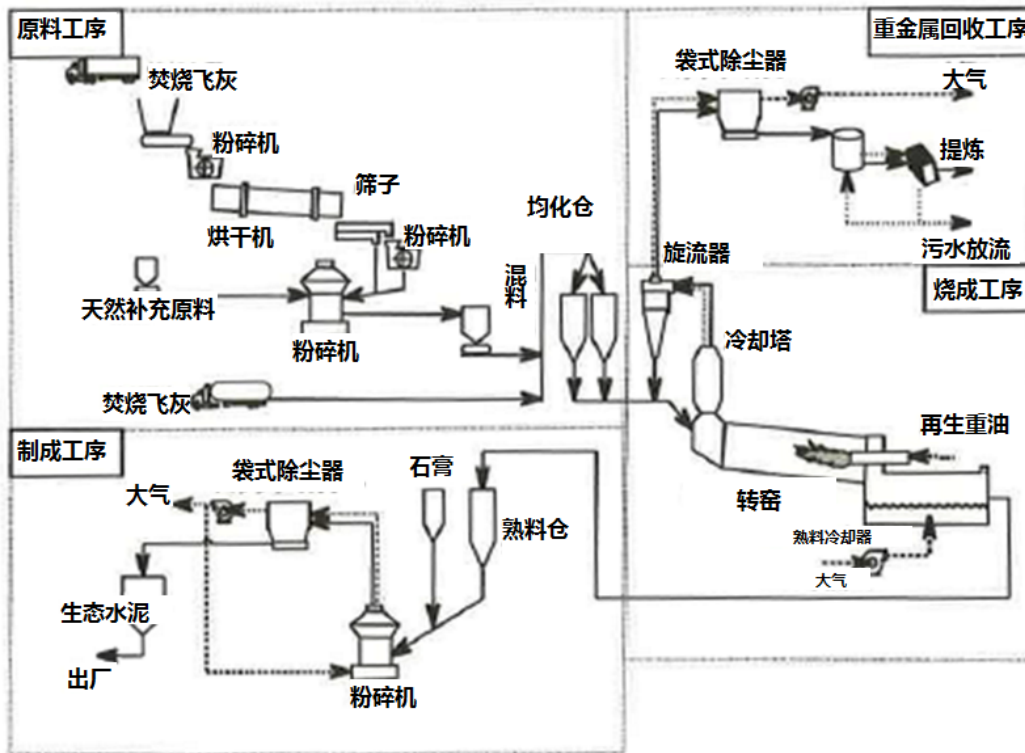


图 2-3 生态水泥生产工序

(出处: 大住《生态水泥的故事》日本规划协会 2003)

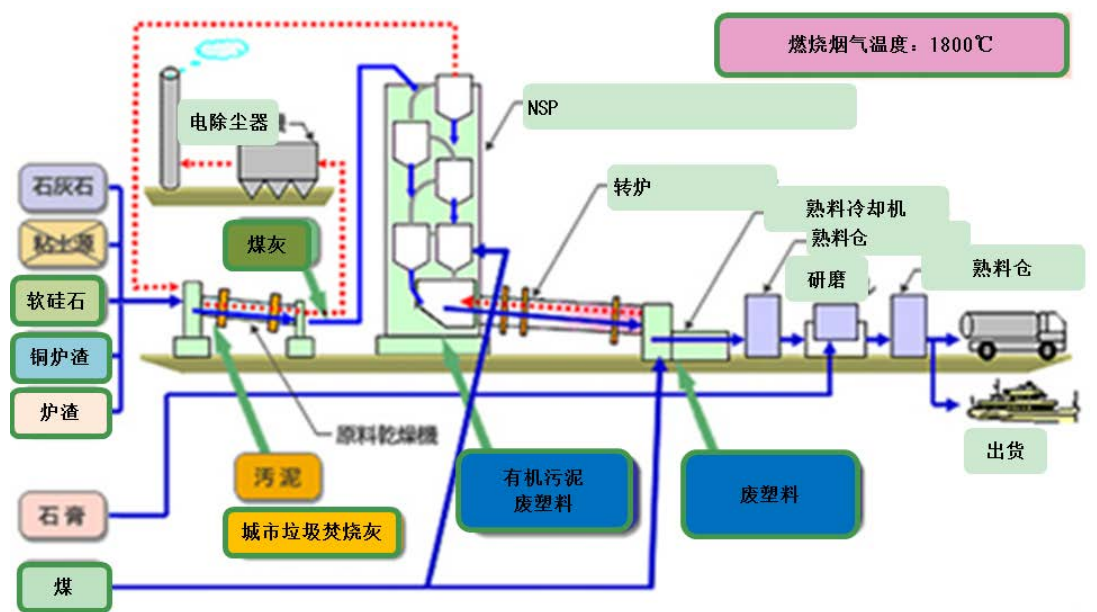


图 2-4 工序中投入废弃物工段事例

(出处: T 公司资料)

2.4.3. 氯浓度限制

在水泥生产过程中，窑烧成工序产生的氯浓度高时，将影响设备的运行。在废弃物的原料化处理中，需要安装旁路放风除氯系统。熟料烧成工序的氯浓度超过 50ppm 时，预热器的旋流器会关闭，水泥中氯浓度超过了日本工业标准容许值 350ppm，属于劣质水泥。日本各水泥企业都在不断调整原料和废弃物的比率以及系统的结构等，在每个生产线上验证后，掌握了生产阶段的最佳条件。

2.4.4. 运行管理标准

日本的《废弃物处理法》规定，在进行焚烧、热分解等处理时，必须遵守根据表 2-10 焚烧、热分解废弃物时的主要维护管理标准所示施行规则第 4 条 5 等指定的维护管理标准。

表 2-10 焚烧、热分解废弃物时的主要维护管理标准

项目	技术标准等
向焚烧炉投入废弃物	定量送料、送料装置的密封结构
燃烧温度等	>800℃、烟气滞留时间 >2sec、在 850-900℃下完全燃烧
燃烧残渣	烧灼减量 <10%
烟气	①连续监测温度 ②集尘器入口温度 <200℃以下 ③烟囱出口 连续监测、记录 CO 浓度

2.5. 氮氧化物监测方法

2.5.1. 连续监测体制与监测的必要性

日本的水泥厂为了防止大气污染以及进行安全性监测，在生产工序中对于烟气成分实施连续分析及监测。大气污染防治法规定的烟气排放量在 4 万 Nm^3 以上的指定工厂，必须进行浓度连续监测。在总量控制地区以外的地区，虽未规定需要进行连续监测，但是大多数水泥厂与普通的工厂设施相比烟气排放量还是很多，因此，厂方都与当地居民签订环保协定或达成共识，在此基础上进行生产。并且，大部分工厂都安装了连续监测设备，用来监管生产运行和产品质量。

总量控制标准是以平均每小时排放的 NO_x 量的容许限度为基础，因此，法律规定，为了掌握该小时值，企业必须实施监测。

为了准确进行 NO_x 的监控，需要对监测点位进行相应地研究。需要确定采样点、选择安装监测仪器、维护设备和精度管理。其中，监控仪器的维护管理会对于监测值精度影响很大，要求必须彻底进行维护管理。

图 2-5 为生产工序中烟气成分连续分析及监测实例，表 2-11 为烟气监测的监测点位与目的，表 2-12 为日本水泥行业大气污染物质的监测频率标准：

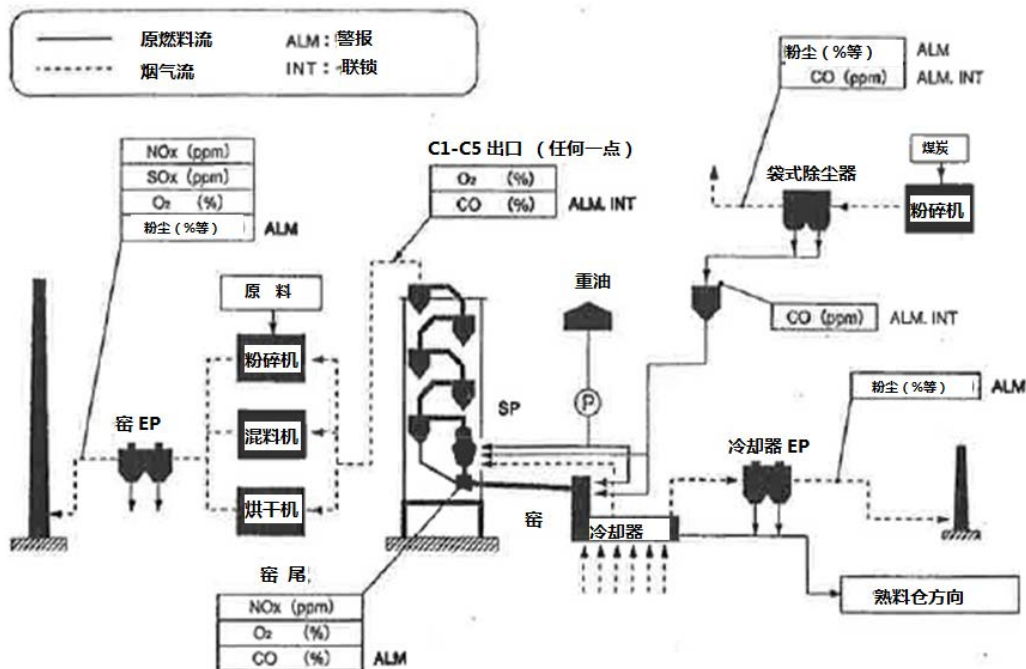


图 2-5 生产工序中烟气成分连续分析、监测点位

出处：KITA、发展中国家大气污染防治固定污染源治理手册（1999）

表 2-11 烟气监测点位及目的

项目	监测点位	目的、内容
NO _x	SP 除尘器出口 (烟囱)	要求必须符合法律规定, 实施连续监测, 记录并保管监测数据。(按 O ₂ =10%换算值显示)
	窑出口	确认燃料型 NO _x /热力型 NO _x 的产生情况, 将其作为监控窑内燃烧情况的参数充, 也可作为烧成条件的运行指标。
SO _x	SP 除尘器出口 (烟囱)	要求必须符合法律规定, 实施连续监测, 记录并保管监测数据。(按 O ₂ =10%换算值显示) SP 窑、NSP 窑的 SP 部分起着脱硫装置的作用, 因此, O ₂ 浓度在 10ppm 以下, 没有问题。
O ₂	SP 除尘器出口 (烟囱)	要求必须符合法律规定, 实施连续监测, 记录并保管监测数据, 以便计算 NO _x 、SO _x 的 O ₂ =10%换算值, 也用于 SP 以后的泄露管理。
	SP 出口	用于整体燃烧管理及泄露管理。
	窑出口	窑的燃烧管理
CO	SP 出口	整体燃烧管理以及防止器内爆炸报警、联锁功能值
	窑出口	
	煤磨 BF 出口	用于防止、检测自燃
	粉煤仓内	用于检测粉煤着火
烟尘	SP 除尘器出口 (烟囱)	用于连续监测除尘器功能 (滤布破损、EP 机能等)
	冷却机除尘器出口	
	煤磨 BF 出口	

表 2-12 水泥厂大气污染物质监测频率

监测项目	煤烟产生设备规模	监测频率
粉尘	烟气排放量 >40,000Nm ³	1 次/2 月 以上
	烟气排放量 <40,000Nm ³	2 次/年 以上
SO _x	SO _x >10Nm ³ (安装于指定工厂)	连续监测
	SO _x <10Nm ³	1 次/2 月 以上
NO _x	烟气量 >40,000Nm ³ (安装于指定工厂)	连续监测
	烟气量 >40,000Nm ³	2 次/年 以上
	烟气量 <40,000Nm ³	1 次/年 以上

2.5.2. 烟气流量及烟气温度的监测

在燃烧管理以及 NO_x 浓度管理方面, 在监测烟气浓度的同时, 还需要监测烟气量、烟气温

度和 O₂ 浓度。

2.5.2.1. 烟气温度监测

水泥烧成工序 NO_x 相关的烟气温度域为 200-1600℃，范围很大，因此，需要注意选择传感器的使用范围以及接触型/非接触型。通常使用表 2-13 中所示温度计。烧成工序内的烟气粉尘容易在温度传感器上结皮，产生灵敏度误差，因此必须时常清除。

表 2-13 烟气温度计种类与使用温度

方式	种类	使用范围 °C
接触型	电阻温度计	- 180-500
	热电温度计 B/K/E/J/T	- 180 -1700
非接触型	辐射温度计	100-2000
	光温度计	900-2000

2.5.2.2. 烟气流监测

由于水泥烧成工序的烟气温度高，细颗粒多，烟气流路也很大，因此采用皮托管烟气流速液压压头或节流阀采样监测。其他还有热线式空气流量计以及电磁式传感器等。

① 皮托管（规格：JISB 8330）

测量计算烟气流路中的全压与静压之间的差（动压）以后，通过以下公式计算流速。使用单管倾斜压力计等工具测量动压：

$$V=C\sqrt{2Pd/\rho}$$

$$V=C\sqrt{2gh/\gamma}$$

其中：V： 烟气流速 m/s

C： 皮托管系数

P： 皮托管监测的动压监测值 Pa

ρ： 风箱内烟气密度 kg/m³

h： 皮托管监测的动压监测值

γ： 风箱内烟气单位体积的平均重量 kgf/m³

g： 重力加速度 9.81 m/s²

② 节流阀方式（JIS Z 8762）

在直线烟气流路中插入节流孔缩窄气流，通过前后压力差算出流量。

$$Q=C_e F \sqrt{2P/\rho}$$

其中：Q： 流量 m³/s

ρ : 烟气密度 kg/m^3
 F : 节流孔横断面积 m^2
 P : 节流孔前后压力差 Pa

水泥烧成烟气温度高,而且粉尘浓度也很高,监测时需要注意耐高温及防污装备。

2.5.2.3. 烟气中 O_2 浓度监测

O_2 虽然不是大气污染物质,但是为了防止在排放 NO_x 时利用空气稀释以达到不超标的违法行为、以及排放系统吸入外部空气稀释浓度的行为,在控制 NO_x 排放时,采用根据设备的类型换算为规定的 O_2 浓度,显示监测浓度的方法。换算时使用下列公式:

NO_x 含量计算公式

$$\text{NO}_x = \frac{(21 - \text{O}_n)}{(21 - \text{O}_s)} \times C_s$$

其中 NO_x : NO_x 的换算浓度

O_n : 按设备规定的标准 O_2 浓度 (%)

O_s : 排放烟气的 O_2 浓度 (%)

C_s : NO_x 实测浓度 {换算为标准状态}

此外,日本水泥烧成炉适用的 NO_x 浓度的标准 O_2 浓度如表 2-14 所示:

表 2-14 标准 O_2 浓度

(大气污染防治法令另表第 1 之 9)

产生设备	最大额定烟气量 $10^4\text{m}^3\text{N/h}$	标准 O_2 浓度 %vol.
水泥烧成炉	10 以上 (湿法)	10
	(干法) 10 以下 (湿法)	10

JIS B 7983 中规定,连续自动监测 O_2 浓度采用电磁式传感器或电化学式传感器。

- 电磁式传感器: 电磁性传感器、电磁力式传感器
- 电化学式传感器: 氧化锆传感器、电极传感器

2.5.3. 采样方法

日本工业标准 JISK 0095 规定了烟气的采样方法。采集的样本用于去除干扰影响自动监测的成分(如:水分)、粉尘以及烟雾。采样点选择浓度均匀烟气流速稳定,并且流速最快的点。烟气在烟道的弯曲部位以及横断面形状急剧变化的部位变成乱流,使浓度分布变得均匀。

通常，在烟道断面的中央部位采样。需要注意的是，安装时采样管台应与烟气流呈直角，连续监测时，应采取措施防止由于结成露点造成硫酸腐蚀或者粉尘结皮。图 2-6 为 NO_x 自动监测器构成实例：

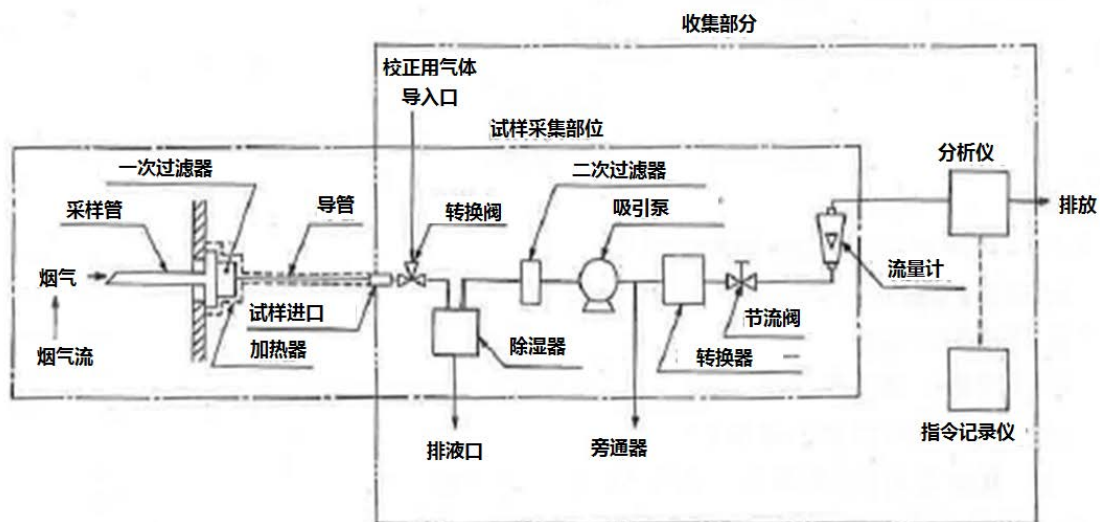


图 2-6 NO_x 自动监测设备构成实例

2.5.4. 氮氧化物的监测方法

2.5.4.1. NO₂分析法—莎兹曼吸光光度法

NO₂ 分析法与 O₃ 化学发光法同时被指定为环境标准的监测方法。采样中通过吸收显色液使烟气中的 NO₂ 显色，测量其吸光度（545nm）。定量范围为 2-200ppm（10-400mg/m³），同时存在大量的 NO 时会受影响。图 2-7 为莎兹曼法采样装置。

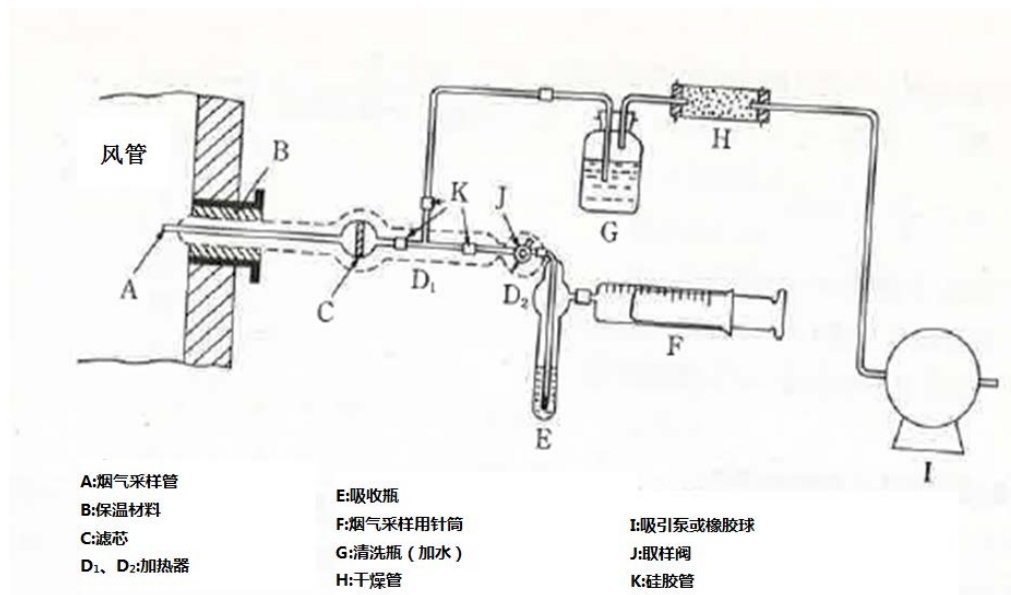


图 2-7 使用莎兹曼法的烟气采样装置实例

(出处: JEMAI、公害防止技术与法规 第3版、1998)

2.5.4.2. 连续监测法

日本工业标准 JIS B7982 规定了日本 NO_x 连续监测方式。检测法的类型及适用条件如表 2-15 所示。日本自动连续监测法的主流为化学发光检测法以及红外线吸收检测法。

表 2-15 检测法的类型及适用条件

检测法的类型	适用条件	监测范围 ppm	对象物质
化学发光法	适用于可忽视共同存在的 CO ₂ 的影响或可去除影响的场合	0-20	NO
		0-2000	NO _x (NO ₂ 还原为 NO)
红外线吸收法	适用于可忽视 CO ₂ 、SO ₂ 、水分以及 HmC n 的影响或可以去除影响的场合	0-20	NO
		0-2000	NO _x (NO ₂ 还原为 NO)
紫外线吸收法	适用于可以忽视 SO ₂ 及 HmC n 的影响或者可以去除影响的场合	0-50	分散型 NO NO ₂ NO
		0-2000	x 非分散型 NO ₂ NO _x
定电位电解法	由于受 SO ₂ 的影响, 因此使用碱溶液去除	0-100	NO ₂
		0-2000	NO _x (NO ₂ 还原为 NO)

① 化学发光法

利用 NO 与 O₃ 反应生成 NO₂ 的过程中出现的化学发光中 590-875nm 附近的近红外线范围，根据其发光强度还原为烟气试样中的 NO 后进行检测。如下列公式所示，NO 变为 NO₂ 时，其中一部分（≈10%）处于激发状态，在它向基态转移时将过剩的能量以光线的形式发射。化学发光法是将此光线通过光电子增幅器转换为电流求出 NO 浓度的方法。



此计算监测方法由于在 0-N% 的浓度范围内存在着直线关系，可以从低浓度向高浓度电切换到任意的范围，因此，具有检测灵敏度越高，干扰成分的影响相对较少，响应时间快等特点。

图 2-8 为化学发光方式的构成。此方式能够检测 NO，NO₂ 的检测需通过转换器还原为 NO 以后作为 NO_x 计算 NO 的差。水分为通过化学发光反应将发光减弱的干扰成分，因此，需要进行烟气试样的除湿、调湿处理。

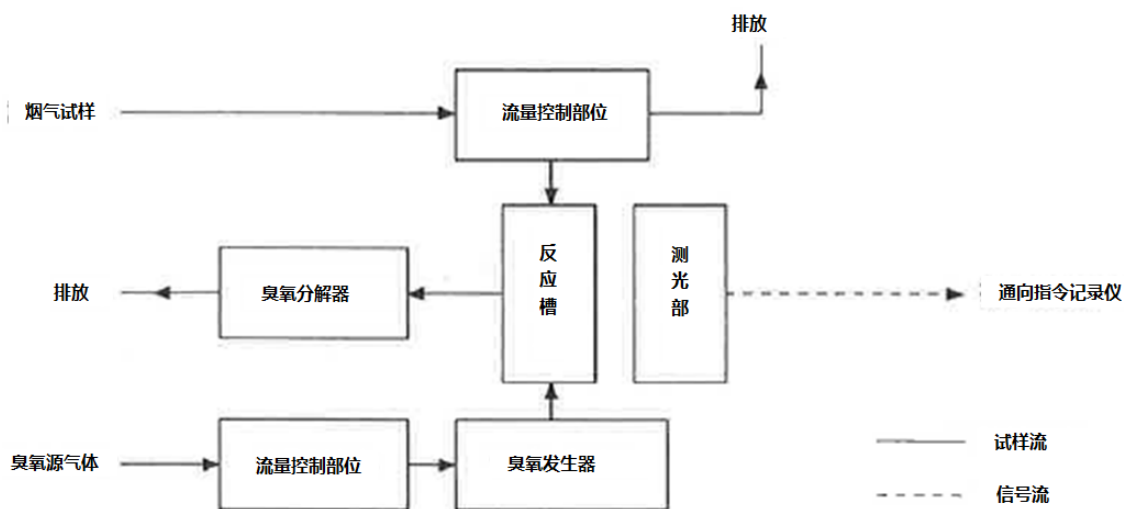


图 2-8 化学发光法的构成

(出处: JEMAI、公害防止技术与法规 第3版、1998)

② 非分散型红外线吸收法

一种测量 NO 红外线范围 5.3μm 附近的吸收量，连续监测烟气试样中的 NO 浓度的方法。烟气试样通过转换器将 NO₂ 还原为 NO，检测 NO_x。是一种方便维护管理的方式。

③ 紫外线吸收法

一种可监测 NO/NO₂ 的紫外线范围内吸收量的变化，连续进行浓度监测的方法。受 SO₂、CO、HC 以及 O₃ 的影响。

2.5.4.3. NO₂分析法—莎兹曼吸光光度法

作为 NO₂ 分析法与 O₃ 化学发光法同时被指定为环境标准的监测方法。将烟气试样中的 NO₂ 通过吸收显色液使使烟气中的 NO₂ 显色,测量其吸光度(545nm)。定量范围为 2-200ppm (10-400mg/m³), 大量 NO 共同存在时受影响。

2.6. 管理者制度

水泥生产工序中大气污染防治对象为烧成中生成的 NO_x、SO_x、烟尘以及原料处理工序和产品化工序产生的粉尘。不仅是水泥行业, 其他排放一定数量以上烟气的工厂(法律上称为指定工厂), 会任命公害防治管理者或公害防治负责人, 规定必须进行大气污染防治管理。公害防治管理者应为具有国家公认资格、被认为具有一定技术素质以及管理能力的人员。同时, 东京都等地方行政区域设立了相当于国家资格的公害防治管理者制度。表 2-16 为大气污染防治设备的分类与公害防止管理者, 表 2-17 为水泥生成工序中的公害防治管理对象。

自从 1971 年开始实施这个资格制度以来, 这些管理者在日本抑制大气公害的发生以及维护大气污染防治设备的机能和维护管理方面发挥了很大作用。另外, 在东京都等地方行政区域中, 设立相当于国家资格的公害防止管理者制度, 管理者负责监管设备的监控、监测、紧急措施以及设备维护管理等职责。

环境管理系统(EMS)对大气污染防治与管理也作出了贡献, 在水泥行业中实施 ISO14000 以及与此相当的 ECO ACTION-21 制度, 以 PCDA (Plan Check Do Action) 为基本手法的环境管理已经普及。

表 2-16 大气污染防治设备的分类与公害防治管理者

设备的分类	公害防治管理者的种类	资格者的种类
法律规定的产生有害物质的粉尘产生设备, 烟气排放量为 40,000m ³ /h 以上	大气方面第 1 种公害防治管理者	大气方面第 1 种有资格者
法律规定的产生有害物质的粉尘产生设备, 烟气排放量为 40,000 m ³ /h 以上	大气方面第 2 种公害防治管理者	大气方面第 1 种有资格者 或 大气方面第 2 种有资格者
仅产生 SO _x 以及烟尘的烟尘产生设备, 烟气排放量为 40,000 m ³ /h 以上	大气方面第 3 种公害防治管理者	大气方面第 1 种有资格者 或 大气方面第 3 种有资格者
一般粉尘产生装置	一般粉尘方面公害防治管理者	大气方面第 1-4 种有资格者 或

		一般粉尘方面有资格者
--	--	------------

表 2-17 水泥生产工序公害防治管理对象

污染领域	产生设备	污染物质
大气	炉窑（烧成炉）	烟尘、SO _x 、NO _x 、HCl、F
	熟料冷却机	烟尘、SO _x 、NO _x
水质污浊	锅炉、冷凝塔	pH COD SS
粉尘	粉碎机 粉煤粉碎机 除尘器	烟尘
	运送设备 产品装袋	
震动、噪音	送风机、空气压缩机、粉碎机	震动、噪音
	粉煤粉碎机、泵	

2.7. 扶持政策及技术研发

日本在上世纪 60、70 年代迎来了产业活动的高速增长时期，各行各业快速增长，造成了严重的大气污染和水质污染。削减大气污染元凶烟尘、SO_x 和 NO_x 的大气污染治理对策是上世纪 70 年代日本政府和企业双方需要解决的最大课题。

当时，日本完善了 NO_x 控制相关的法律制度，建立了以公害防止事业团等为代表的国家扶持及援助金融制度，并通过引进国家管理人员制度等完善了各种制度。同时，防治对策所需的设备技术及监测器材的研究开发也已由国家、政府机构、地方政府研究机构、大学等进行。承担着实际环保器材及设备生产的民间设备生产企业也在积极从拥有专利技术的欧美国国家引进、开发设备，开发了 NSP 等脱硝催化剂、低氮燃烧器等，取得了国际性技术成果。在经过国内的使用验证后，从 1990 年开始，这些技术成为了日本的出口产业，为创造以高效率、高性能引以为自豪的日本特有技术开创了先河，并且为这些技术的开发和生产提供支持、为耐腐蚀、耐火、材料以及加工技术等环境设备基础技术提供支持的中小企业所做的贡献也得到了高度评价。

2.8. 工艺技术优化

与钢铁行业和造纸行业相同，水泥行业也是设备方面需要大量投资的设备型产业。但是，比起努力削减折旧费、利息等固定费用，削减生产成本中相当于变动成本的能源费用和原料费用从经营的角度来看效益更好，更合理。日本的所有水泥厂从 1971 年开始积极优化生产工艺，开发、应用了 MFC、SF、RSP、KSV、DD 等各种 NSP 技术（1997 年日本淘汰了湿法烧成炉）。

经过一系列的优化，NO_x、SO_x 大气污染治理措施方面削减效果很大，从 NO_x 减排方面来看，分解炉的安装减少了窑内热负荷，进而减少了热力型 NO_x 的生成，到了上世纪 70 年代末期，已经达到了无需进行烟气脱硝处理即可达标的状况。实际的 NO_x 排放浓度监测值实例见表 2-18。

表 2-18 日本水泥生产企业的 NO_x 浓度监测值

企业（县）	烟尘 (m g /m ³ N)	Dxn 类 (TEQng/m ³ N)	NO _x (ppm)	检测时间
O ₂ %	O ₂ =10%vol.	O ₂ =12%vol.	O ₂ =10%vol.	
U 社-U (山口)	11	N.D	190	2013.7
U 社-I#1 (山口)	10	N.D	157	2013.6

* N.D: not detected

3 水泥行业的氮氧化物减排技术

3.1. 水泥生产概要

3.1.1. 水泥的定义、性状、种类等

水泥是一种胶凝材料，一般定义为“一种以石灰为主要成分的土木、建筑无机质材料，具有与水反应后凝固的性质”。从制造方法来看，是“一种以石灰质材料与粘土材料为主材料，按一定比例混合，将其粉末烧成熟料后，与石膏等材料混合粉碎制成的材料”。从特性来看，是“一种具有经水和反应后凝固-硬化的水和生成物特征的建筑材料。构成熟料的主要化合物为“硅酸三钙石”、“二钙硅酸盐”、“铝酸盐相”和“铁素体相”4种。构成熟料的化合物如表 3-1 所示。此外，水泥行业有其独特的缩写方法，如 CaO 缩写为 C，SiO₂ 缩写为 S、Al₂O₃ 缩写为 A、Fe₂O₃ 缩写为 F。

表 3-1 熟料的构成物质

熟料的构成物质		化学成分	备注
硅酸钙	硅酸三钙石	3CaO · SiO ₂ (C ₃ S)	含有微量的 Al、Na、K、Ti、Fe、Mg 等
	二钙硅酸盐	2CaO · SiO ₂ (C ₂ S)	
间隙相	铝酸盐相	3CaO · Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	含有少量的 SiO ₂ 、Mg、Na、K 等
	铁素体相	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ (C ₄ AF)	

此外，制成工序中与熟料混合的石膏具有适当控制水和反应速度的效果。

日本生产水泥的种类一般分为硅酸盐水泥和复合水泥两种。JIS 规定：硅酸盐水泥有 6 种，复合水泥有 3 种。

3.1.2. 水泥原料

硅酸盐水泥是代表性的水泥，主要成分为 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、SO₃。原料采用含有这些化学成分的天然资源和副资源。水泥的中间产品熟料一般在 1,250-1,600℃发生烧成反应，因此，要求原料具有丰富的反应性。硅酸盐水泥的主要原料为石灰质原料、粘土质原料、硅酸质原料、铁原料和水泥粉碎时添加的石膏。

➤ 石灰质原料

一般最常用石灰石作为石灰质原料。欧州使用的是泥灰岩 (Marl)、粘土质石灰岩、天然水泥岩和贝壳等。石灰石的构成矿物质为方解石 (Calcite-CaCO₃)，在 850℃以上时 CaCO₃ 分解为 CaO+CO₂，变成反应性丰富的生石灰 (CaO)。

➤ 粘土质原料

粘土中包含有 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃，特别是 Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量丰富的粘土尝作为水泥的粘土质原料。高炉渣、飞灰等也被作为替代原料使用。粘板岩、页岩等风化了了的岩石也

是生产水泥很好的原料。

➤ 硅酸质原料

使用软砂岩、砂岩、硅质粘板岩等 SiO₂ 含量达 80-90%左右的易粉碎岩石。

➤ 其他

铁原料：促进烧结反应成分、炼铁渣等

MgO：C₃S 的构成成分、高炉渣、蛇纹岩等

➤ 石膏 (CaSO₄ · 2H₂O)

用于调整水泥的凝固时间。一般使用化工厂的副产石膏或天然石膏。使用化学石膏时，必须防止影响水泥凝固和强度的磷酸、有机酸和无机物的混入。

3.1.3. 水泥生产工序

水泥生产工序大致分为原料采掘、运输、储藏、原料工序、烧成工序和制成工序。采掘的石灰石一般经过一次破碎、二次破碎，破碎成合适的大小后运到厂里。

➤ 原料工序

将石灰石、粘土、砂岩、铁原料及其他原料按规定比例配制，为了保证配制比例的正确性，工厂一般使用荧光 X 线进行分析，或利用计算机进行控制。利用烧成工序的烟气对原料进行烘干，用料磨（原料粉碎机）进行细粉碎后生产混料，在预均化库均化后输送到窑炉。废弃物和副产品也作为原料使用，但须在进入烘干机和预均化库前混入。熟料在水泥中占大部分比例，混料应将构成熟料主要成分的 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 按一定比例混合。图 3-1 所示为水泥的一般构成。由于废弃物等也是由这些成分构成，因此，可以作为水泥有效加以利用。

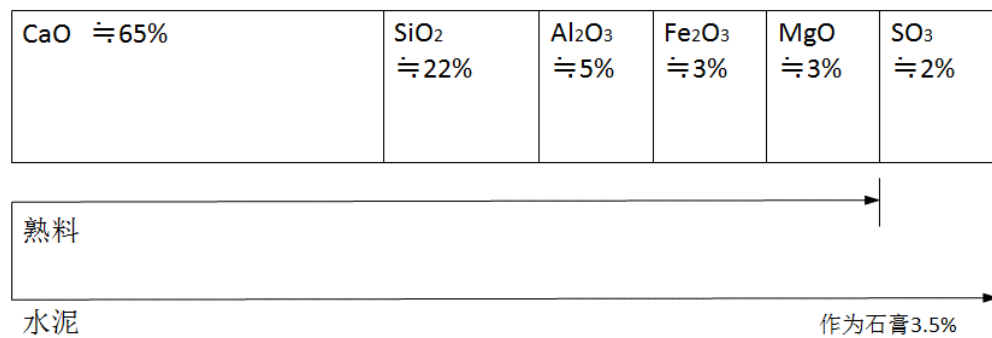


图 3-1 水泥的构成

➤ 烧成工序

将在原料工序配制的混料高温烧成，生成熟料的工序。烧成工序由回转窑、SP、分解炉、熟料冷却机、燃烧装置、烟气热回收装置（余热回收锅炉+蒸气机发电设备）、除尘器等构成。熟料在回转窑中烧成。水泥窑分干法窑和湿法窑，干法窑有立窑、短窑、长窑、流化床，湿法有短窑、长窑等。干法短窑中有立波尔窑、SP 窑和 NSP 窑，日本目前只使用 SP 窑和 NSP 窑。

日本的水泥厂为了提高烧成效率，在将混料投入窑炉之前先进行送入预热器进行预热烘干，然后再使用。预热器分为带分解炉和不带分解炉两种。以 CaCO_3 为主要成分的石灰石在分解炉中通过脱碳酸反应将 CO_2 分离，生成 CaO ，并在窑中 1400°C 以上的温度下烧成熟料。

【不带分解炉： SP 法】

一种使原料粉末在进窑之前在窑烟气中悬浮进行热交换的方法。1950 年由 Humboldt 公司开发，自德国 Klockner- Hutte Bremen AG. 建立 1 号机以来，因其具有大型化和良好的热耗率的优势，很快通过 Polysius 公司、F.L.Smidth 公司、Krupp 公司和 Wedag 社公司等在全世界广泛普及。

【带分解炉： NSP 法】

1971 年日本对 SP 窑技术进行改良开发的一种烧成方式。

为了提高 SP 法的预热功能，改良时在 SP 窑的下部安装了分解炉 (Calciner)，进一步加热，实现了在分解炉中基本完成 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$ 的分解。这样，分解炉/窑的热耗率达到了 10/90-60/40，要的热负荷减少，燃料单位产品消耗降低，分解炉出口烟气温度控制在 $850-900^\circ\text{C}$ ，以较低温度燃烧，从而减少了热力型 NO_x 的生成，与 SP 法相比，减少了烧成工序的 No_x 排放量。日本对公害的限制非常严格，因此，这一技术在上世纪 70 年度-80 年代得到了迅速普及。

熟料冷却是快速冷却熟料的工序，这一工序影响到熟料的品质，并产生作为烘干热源的高温空气，是水泥生产的重要工序。冷却机的形式有立式冷却机、回转冷却机、游星冷却机、篦式冷却机等。日本目前基本上都采用热交换率好、可解除冷空气的篦式冷却机以及热效率性能更好的改良型 CFG 和 IKN 等。

➤ 制成工序

将烧成的熟料粉碎，加工成粉末状商品的工序。在这一工序中掺入调节水泥硬化速度的石膏以及在混合水泥生产中加入的高炉渣、焚烧飞灰等混合材料，经熟料混磨粉碎后制成水泥。

为了提高熟料混磨的粉碎效率，一般利用分级机进行粗磨、细磨，最后经过超细磨制成最终产品——硅酸盐水泥。复合水泥是在混合机中将硅酸盐水泥以混料混合后制成。

水泥厂具有代表性的 NSP 法生产工序如图 3-2 所示：

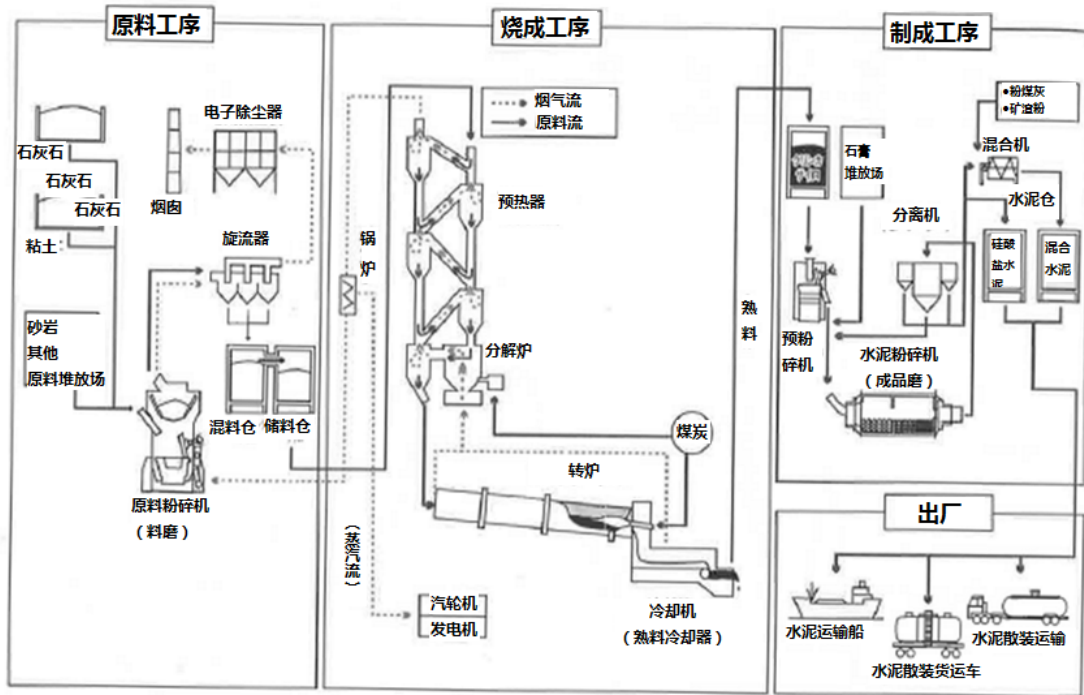


图 3-2 水泥生产工序 (NSP 法)

3.2. 氮氧化物 (NO_x)

3.2.1. 基本原理

氮氧化物是 N 和 O 的化合物。已知根据结合状态有数种存在，但是燃料燃烧生成的物质为 NO 和 NO₂，通常将这两种物质合称为氮氧化物 (NO_x)。一般锅炉及内燃机燃烧产生的多为 NO，占 NO_x 的 90-95%。NO_x 中含有微量的 N₂O、N₂O₄ 以及 N₂O₅ 等。NO 排入大气后被大气中的 O₂ 或 O₃ 氧化，经测定，一般环境大气监测中 NO/NO₂ 的比约为 1，处于平衡状态。

NO_x 根据生成的原因分为燃料型 NO_x 和热力型 NO_x 两种：

- ① 燃料型 NO_x : 燃烧时燃料中的各种氮氧化物生成的 NO_x。
- ② 热力型 NO_x : 空气中的氮分子在高温状态下氧化生成的 NO_x。

3.2.1.1. 燃料型 NO_x

石油类燃料中以 Pyridine (C₅H₇N)、Quinoline(C₉H₇N)、Indole (C₈H₇N)、Amides 类 (R-C-NR₁R₂) 及其衍生物的形式存在着 N 分。(日本为 0.1-0.3%)。煤中所含氮氧化物应该类似石油，在无水基时含量高达 0.7-0.3%。废弃物类的聚氨酯、尿素、蜜胺树脂等也含有 N 分。

气体燃料也有以 HCN 及 NH₃ 的形式存在的 N 分，但是以 N₂ 的形式存在的 N 分与燃料型 NO_x 无关。燃料中 N 分的 1% 如果全部变化为 NO_x 时，重油的干烟气中的 NO_x 浓度为

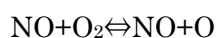
1,550ppm, ($O_2=0\%$) 燃煤的约为 2000ppm ($O_2=0\%$), 当然, 实际上并不是所有的 N 分转化为 NO_x 。燃料型 NO_x 在煤炭中产生时, 可分为挥发成分衍生的 Volatile NO_x 与 Char 中 N 分衍生的 Char NO_x 。虽然碳化温度以及当量比等方面会受到生成机制的影响, 但在气体和液体燃料中, 挥发性 NO 的转换率较高。

3.2.1.2. 热力型 NO_x

从产生特点上可以分为泽尔多维奇型 NO_x (Zeldovich NO_x)和快速型 NO_x (Prompt NO_x)。

【泽尔多维奇型 NO_x 】

火焰尾流高温燃烧烟气中生成的 NO_x , 考虑到对于空气过多及燃料过多的情况, 氧原子会达到平衡, 按照以下机制生成:



泽尔多维奇 NO 在下列条件下生成量会增加:

- 燃烧温度越高
- O_2 浓度越高
- 过量空气系数越大
- 高温滞留时间越长

【快速型 NO_x 】

燃烧反应强烈的火焰部分及其附近, 会产生用泽尔多维奇原理无法说明的 NO 快速生成的现象, 称之为快速型 NO。这一现象为 C_mH_n 类燃料特有的现象, 在 CO 及 H_2 燃烧时无法看见, 被认为是由于燃料过多时产生的 HCN 及 NH 等燃烧中间生成物引起的, 绝对生成量并不多。

图 3-3 为 NO_x 浓度与燃烧烟气滞留时间、烟气温度及过量空气系数的关系, 图 3-4 为理论燃烧温度中的滞留时间与 NO_x 生成量的关系:

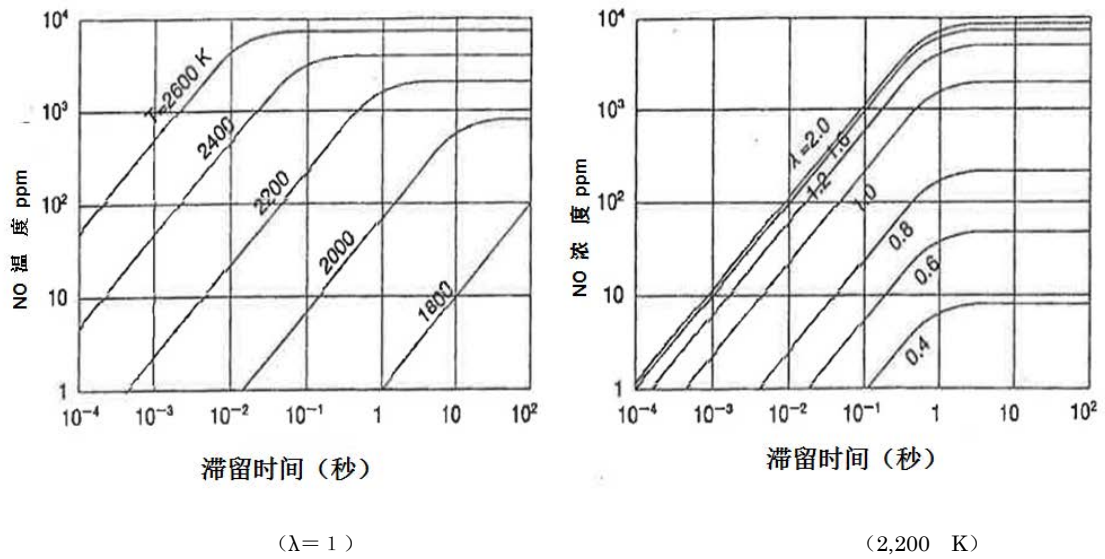


图 3-3 NO_x 浓度与燃烧烟气滞留时间、烟气温度及过量空气系数的关系

(出处: 公害防止机器设备机械事典)

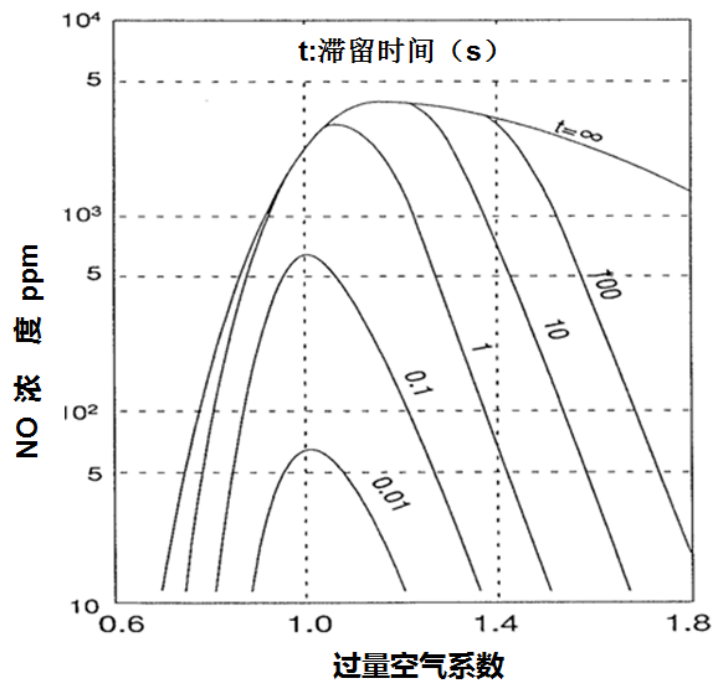


图 3-4 理论燃烧温度中滞留时间与 NO_x 生成量

(出处: 低氮燃烧相关调查报告书 JSIM)

3.2.2. 氮氧化物与其他大气污染物质生成的关联

烟气中的 SO_3 与剩余 NH_3 反应，生成 NH_4HSO_4 ，因烟气温度变化而发生析出和堵塞的现象。此外，还应该注意无法避免的水泥烧成对 Ca 浓度的影响。这虽与氮氧化物的生产没有关系，但根据浓度测量法，由于表 3-2 所示共存烟气对监测浓度的影响，因此，有必要考虑这一因素。

表 3-2 共存烟气的影响

NO _x 浓度分析法	影响烟气成分	影响
化学发光法	CO ₂	淬灭现象
紫外线吸收法	SO ₂ (NO)	吸收光谱重复
低电位电解法	SO ₂	电位干扰

3.3. 氮氧化物减排技术的基本原理

如上所述，NO_x 一般产生在燃烧室中，受燃烧烟气温度与 O₂ 浓度的影响非常大。由于水泥烧成工序不受生产方式的限制，为了烧成熟料，需要在高温状态下长时间加热，可适用的 NO_x 生成控制法与锅炉和工业加热炉相比受到制约。因此，不得不允许烧成工序产生一定浓度的 NO_x，并依靠烟气脱硝设备进行脱硝。鉴于上述情况，许多国家设定水泥行业的 NO_x 限值比其他行业的要高。

减少 NO_x 生成量基本上可以采取两种方法：根据燃烧过程中的生成机制采取减排措施；在烧成工序中分解处理。生成 NO_x 后的烟气可利用脱硝剂进行脱硝。日本因应用了 NSP 法，实现了规定浓度内的运行，烟气脱硝虽然作为紧急措施安装了设备，但实际应用的很少。

水泥行业 NO_x 排放控制法中被实际应用的技术如下：

① 控制燃烧室中产生 NO_x 的技术：

【控制燃烧部位的 NO_x 生成】

- 降低燃料中的 N 分：煤粉→重油→轻油→天然气、低 N 燃料、富燃料
- 降低初期燃烧区域的 O₂ 浓度

【控制热力型 NO_x 的生成】

- 降低燃烧温度
- 降低燃烧区域的 O₂ 浓度
- 缩短高温区域的烟气滞留时间

表 3-3 降低燃烧室氮氧化物生成技术的基本特征

降低措施	热力型 NO _x			燃料型 NO _x	
	降低燃烧温度	降低燃烧区域 O ₂ 浓度	缩短滞留时间	降低燃料中的 N 分	降低初期燃烧区 域的 O ₂ 浓度
燃料轻质化		Δ		⊙	
低过量空气燃烧	○	⊙	○		⊙
改变混合特性	○	⊙	○		□
低氮燃烧器	○	Δ	⊙		■
预混合燃烧	○		⊙		■
分级燃烧	○	⊙	○		○
烟气再循环	⊙		○		

⊙ 可预期好效果 ○ 有效果 Δ间接性效果

■ 产生反效果 □根据不同措施，会有不同效果

备注： 此处省略在窑及分解炉难以采用的降低火炉热负荷以及水、蒸汽喷雾、炉内脱硝等内容。

表 3-3 为降低燃烧室氮氧化物生成技术的基本特点。在实际的燃烧器设计中多采用将 2-3 种的降低技术进行组合的方法。简而言之，降低燃烧室生成 NO_x 的要点在于火焰区域中形成还原区域。图 3-5 是燃烧器火焰中 NO_x 的产生、还原概念说明图。

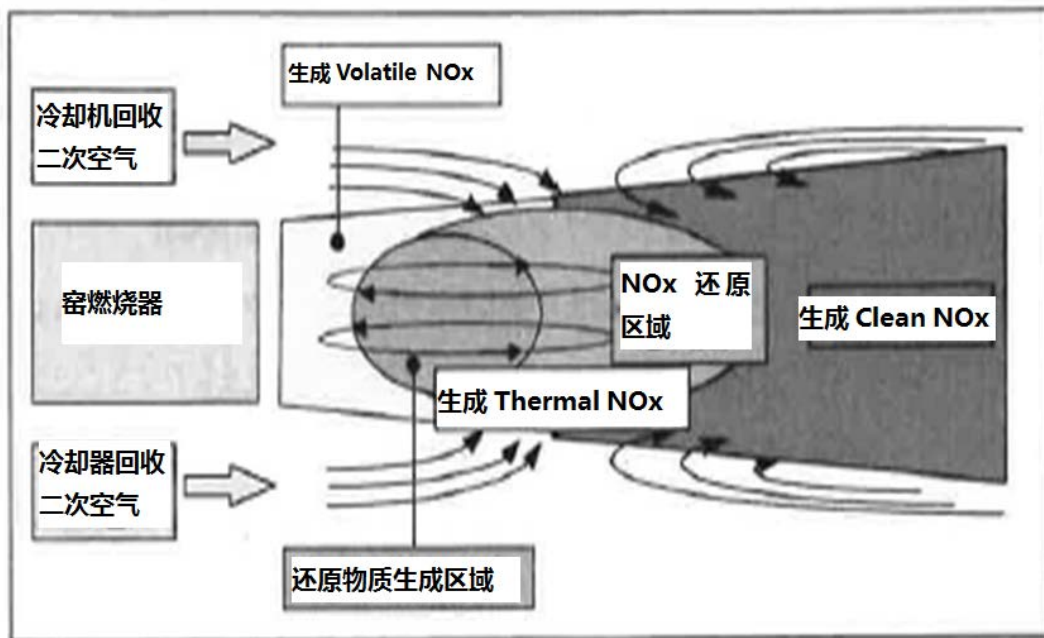


图 3-5 水泥窑燃烧器火焰中 NO_x 的生成、还原概念

(出处: ICETT、低氮燃烧器的研制)

- ② 烟气脱硝技术
 - 干法选择性催化还原法 (SCR: Selective Catalytic Reduction)
 - 干法非选择性催化还原法 (SNCR: Selective Non Catalytic Reduction)
 - 干法联合脱硫脱硝法 (Dry combined desulfurization and denitrification method)
- ③ 烧成工序的改善——降低火炉热负荷
 - 分解炉 (NSP 法): 在分解炉中分散燃烧, 通过石灰石热分解及原料预热效果降低窑内热负荷, 从而控制 NO_x 的生成
- ④ 运行管理方面——合理控制、管理分解炉、窑炉、烟气脱硝设备的运行及与 NO_x 生成相关的参数

3.4. 控制燃烧室中 NO_x 生成的技术

3.4.1. 燃料低氮化

燃料种类与 NO_x 生成量的关系一般为: 固体燃料 > 液体燃料 > 气体燃料。

气体燃料中由于几乎不含 NO_x, 因此几乎不产生燃料型 NO_x。并且, 由于燃料是气体, 能够很容易与空气和在循环气体很好混合, 燃烧均匀, 很少出现局部高温的情况, 因此, 与固体、液体燃料相比, NO_x 的生产很少。

由于液体燃料和固体燃料中含有 NO_x, 会出现白热媒等局部高温区, 因此产生较多的 NO_x。当接到总量控制的紧急命令、或因生产情况、原料条件、废弃物的处理等原因, 需要采取临时措施降低氮排放浓度时, 采取与优质燃料混烧及专烧的方式等非常有效。分解炉燃料消耗量大时或低 O₂ 燃烧时, 由于 NO_x 所占的量很少, 燃料转换的效果很小。

3.4.2. 安装低氮燃烧器

“降低燃烧温度”、“降低燃烧区域的 O₂ 浓度”以及“缩短高温区域的滞留时间”是控制燃烧产生热力型 NO_x 的基本条件。燃烧器在设计时就已经考虑了 O₂ 燃烧、火焰形状、喷雾特性、燃烧反应情况等, 具备这三个基本条件。火焰形状等对火炉构造、燃料特性影响很大, 因此, 日本的很多水泥厂都是先在自己工厂与燃烧器生产厂家一起试运行, 证实没问题后才投入使用的。

低氮燃烧器本身带有抑制 NO_x 生成的功能, 很多公司和设备生产商都在开发各种各样结构的燃烧器, 并将其推向市场。基本功能是通过降低火焰温度、降低 O₂ 浓度和喷氨还原 NO 等来控制 NO_x 的生成。由于燃烧室中燃料与空气的混合特性对 NO_x 产生的影响非常大, 日本目前使用的是通过良好混合加速燃烧完成、缩短烟气在高温区域滞留时间的混合促进型和将火焰分割成浓淡火焰, 将空气气流分割为 2 级, 以此创造出还原气氛的方式等多种形式的燃烧机。

具有代表性形式的有以下几种：

- ① 急速燃烧型法（混合促进型）
- ② 二级燃烧法
- ③ 自我循环法
- ④ 烟气循环+浓淡燃烧组合法
- ⑤ 烟气循环+二级燃烧组合法

各种低氮燃烧器的原理结构如图 3-6-图 3-11 所示：

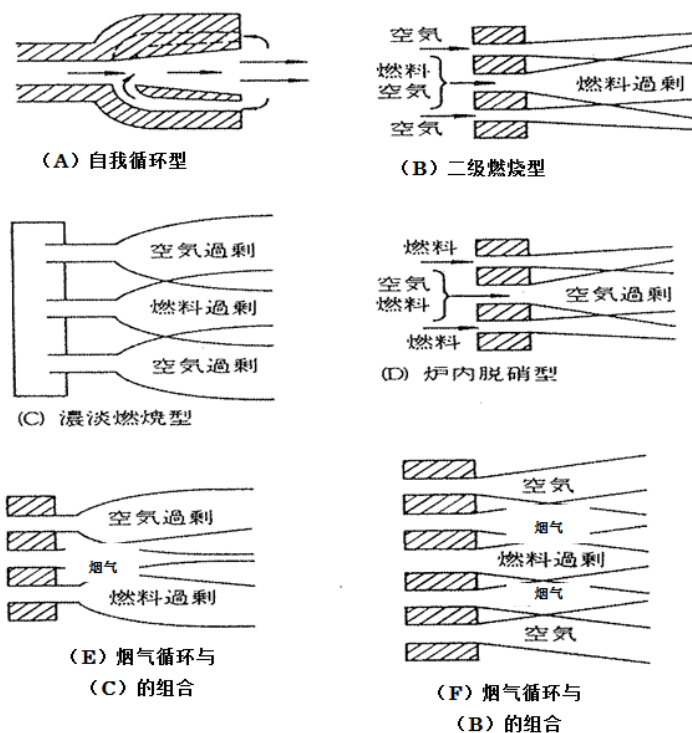


图 3-6 各种型号低氮燃烧器的原理构造

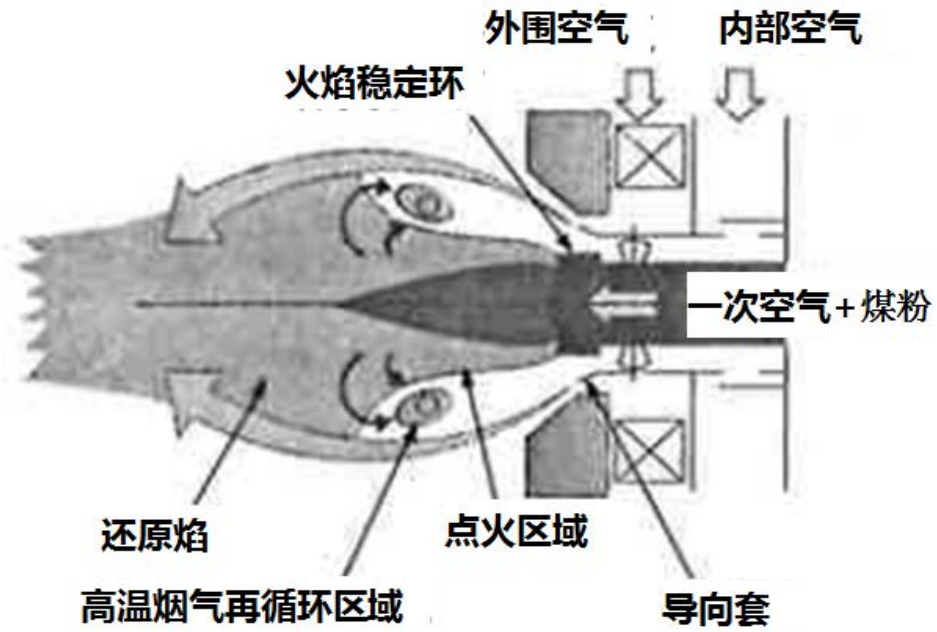


图 3-7 二级旋流煤粉燃烧器（日立 NR 燃烧器）

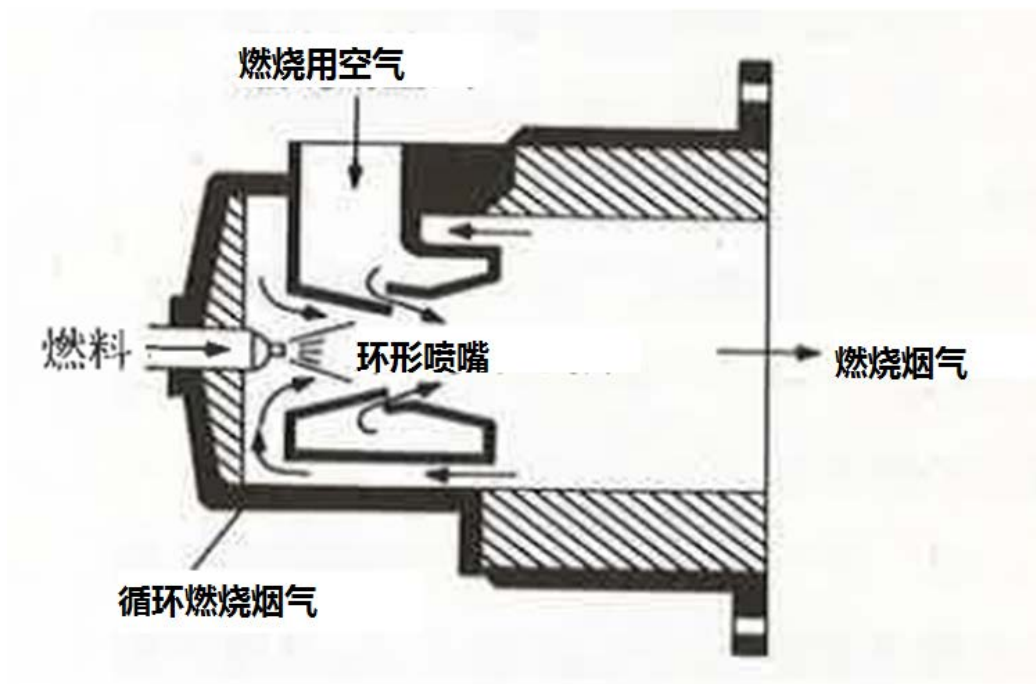


图 3-8 自我循环燃烧器（重油、天然气）

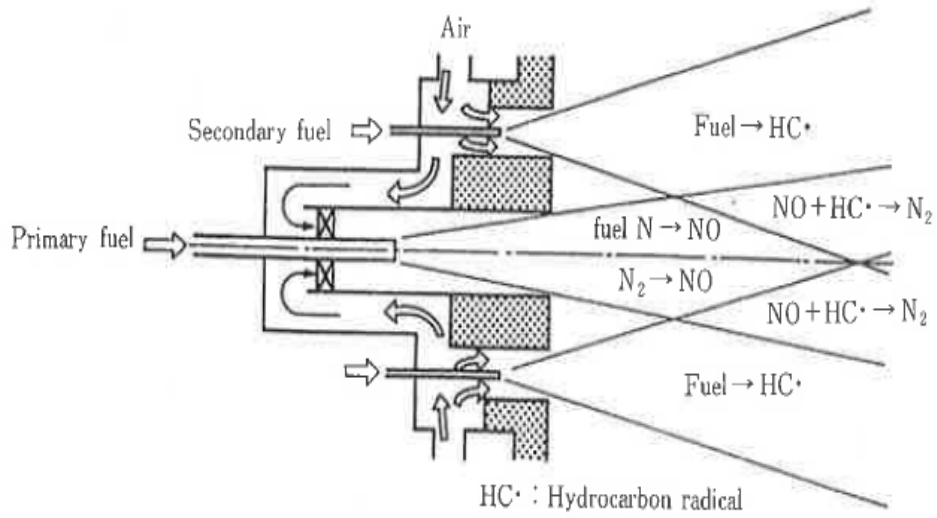


图 3-9 燃料二级喷入型燃烧器的原理

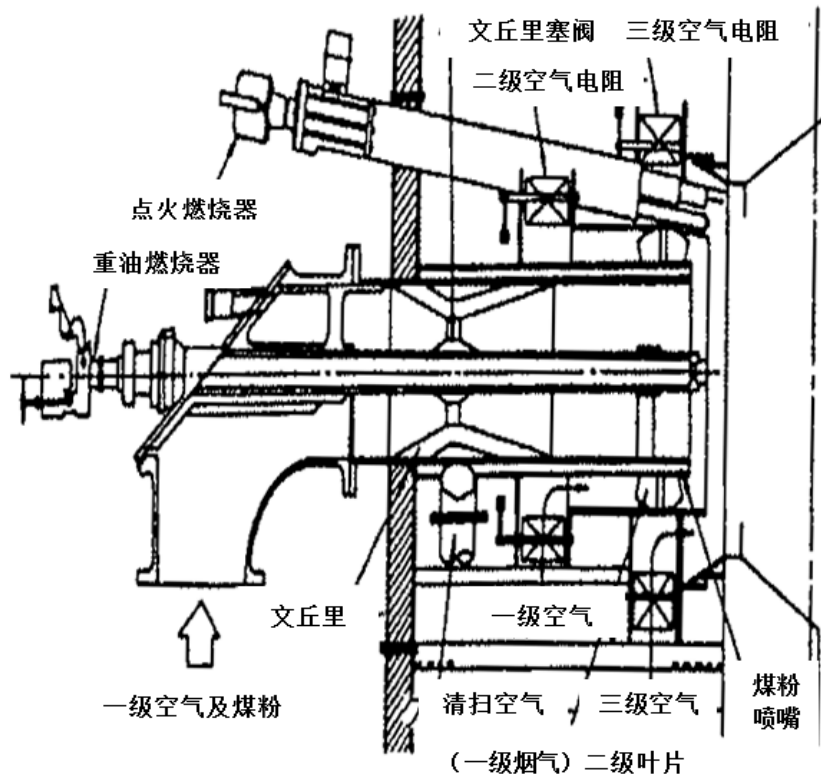


图 3-10 煤粉用分级燃烧低氮燃烧器



图 3-11 多功能窑燃烧器（多种燃料燃烧用）

（出处：NEDO Report 2012）

3.4.3. 低 O₂ 燃烧法

总过量空气系数与 NO_x 生成量呈正比，特别是初期燃烧区域中的一次空气对生成量影响很大。低 O₂ 燃烧法是一种减少过量空气，以尽可能接近理论空气量的过量空气系数燃烧，控制 NO_x 生成的方法。这一方法还可产生节能效果。降低过量空气系数后，燃烧区域的 O₂ 浓度会降低，火焰温度也会降低，可双重控制 NO_x 的生成。

煤粉燃烧时降低氮生成的效果明显。这种方法由于在过量空气中燃烧，燃烧效率低，需要注意监视、控制，防止 CO 和未燃烬碳的增加。此外，燃料种类不同，NO_x 生成量的峰值特性也不同，需要充分掌握峰值的特性。（过量空气系数与 NO_x 生成特性见图 2.4.2）。

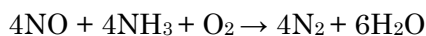
3.4.4. 烟气再循环法

水泥烧成工序在应用烟气再循环法时受到粉尘和温度等条件的限制，并需要确定循环比例，因此，需要长期运行来证实是否适用。将部分烟气再循环，与燃烧用空气混合后可降低火焰的温度和氧分压，控制 NO_x 的生成。但是，必须要确认火焰的稳定性等，因此，需要通过试运行来确认的问题还很多。

3.5. 烟气脱硝技术

3.5.1. 选择性催化剂还原法

一种在烟气中喷入氨水（NH₃），使作为催化剂的氨与 NH₃ 和 NO_x（NO、NO₂）进行选择性地反应，分解成水（H₂O）和 N₂ 的方法。



催化剂层中即使有 O₂ 存在，NO_x 与 NH₃ 的反应也会有选择性地进行，因此，与非选择性催化剂还原法相比，还原剂的使用量较少，耗氨量几乎接近理论当量，脱硝率高达 50-70%，

但也有以下不足之处：

- 催化剂的活性寿命有限。
- 粉尘等会产生堵塞。（在尾流部安装除尘器——受温度的制约）
- 有烟气阻力压损。（催化剂通过烟气的形状决定）
- 烟气的成分附着在催化剂表面，催化剂活性下降。
- 需要安装脱硝反应装置的场地。

如图 3-12 所示，目前使用的催化剂形状有板状、蜂窝状和格子状等：

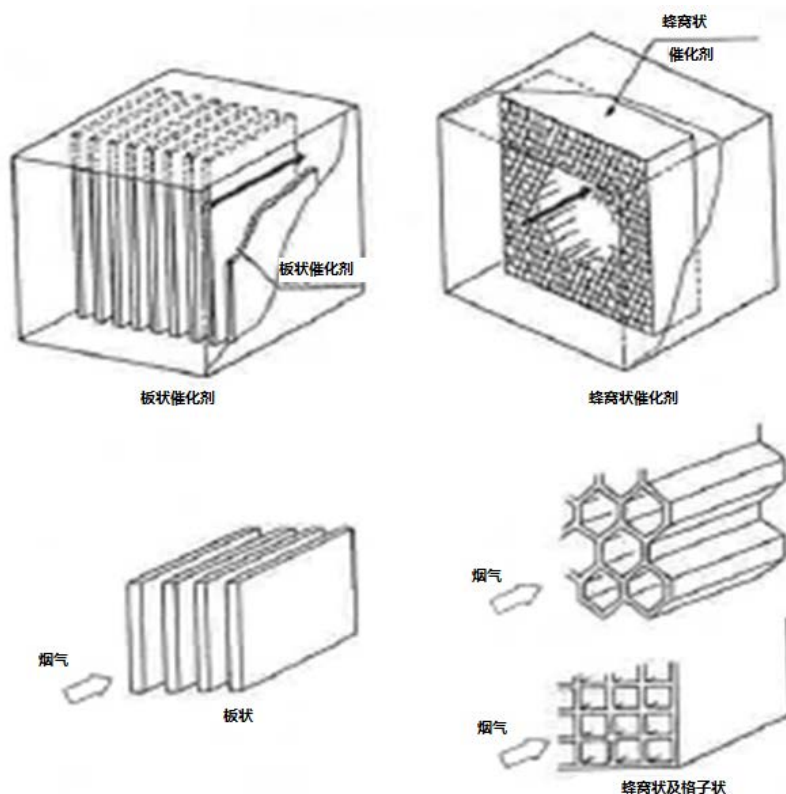
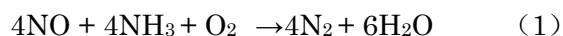


图 3-12 脱硝催化剂的形状例

3.5.2. 非选择性催化剂还原法

一种向烟气中喷入 NH_3 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 等还原剂在粉尘中还原生成的 NO_x 的方法。 NH_3 与 NO 的反应如下：



通常情况下以 NO 为主体，因此，(1) 的反应在与 O_2 共存的情况下进行， NO 与 NH_3 的理论当量为 1，但是，由于 NO_2 也存在，因此，也产生 (2) 的反应。在实际的反应中， NH_3 量需要高于理论当量。但是，如果 NH_3 量太多，则会与流出或与烟气中的 HCl 反应，产生白烟或臭味。非选择性催化剂还原法的特征如下：

- 无需特殊反应装置，简单；

- 没有烟气阻力压损和堵塞；
- 可简单地装在现有设备上。

技术层面探讨的事项：

- 烟气温度变化使脱硝率有波动，需要证实；
- 超过当量过多添加 NH_3 后，会产生氨逃逸和氯化氨，降低脱硝率；
- 需要一定的接触时间（ $>0.4\text{sec}$ ）
- 喷雾特性、烟气温度、喷嘴形状等均会影响脱硝率，需要证实。

3.6. 烧成工序的改善——降低火炉热负荷

混料投入 SP 窑后，水泥烧成工序进行下列反应：

- ① 烘干——蒸发水分。主要在 SP 窑中烘干， $<100^\circ\text{C}$ 。
- ② 预热——粘土分解、脱水。 $100-750^\circ\text{C}$
- ③ 分解——石灰石（ CaCO_3 ）分解、脱碳酸。分解成 CaO 和 CO_2 ， 750°C -
- ④ 烧成——部分融解生成 C_3S 、 C_2S ，融解成块状生成熟料。 $1300-1450^\circ\text{C}$
- ⑤ 冷却——溶液结晶生成铝酸盐相和铁素体相。 $1300-1450^\circ\text{C}$

SP 法中原料的 40-50%、NSP 法中原料的 80-90%在入窑炉之前即被分解、脱碳酸。在带分解炉的 NSP 法中， CaCO_3 在窑中分解，减少了窑的热负荷，从而减少了 NO_x 在炉内的生成。分解炉的温度只有 $800-1000^\circ\text{C}$ 左右，在这样的低温下 NO_x 的生产量少，综合地减少了烧成工序因燃烧产生的热力型 NO_x 的排放。

SP 法只是单纯具有预加热的效果，但 NSP 法则一直可以持续到石灰石的分解，也可增加窑生成熟料的能力。从抑制 NO_x 生成的角度来看，NSP 法的作用如下：

- a. 与其他方式相比，燃料消耗量少，间接抑制了 NO_x 生成；
- b. 分解炉的燃烧温度低，抑制了 NO_x 的生成；
- c. 可使用低品质的燃料（例如：可燃性废弃物、废油、低质油等）；
- d. 容易设燃烧气体旁路。
- e. 多样化的燃料使锅炉、窑炉、工业锅炉都可实现喷雾燃烧；
- f. 可降低窑炉烧成带的热负荷，提高平稳运行机能。此外，还可延长耐火材料的使用寿命，削减维护管理费用。

日本和欧洲的各水泥生产企业和成套设备生产厂家开发了很多 NSP 窑，并作为商用成套设备投入使用。图 3-13 所示为各种 NSP 窑及分解炉的构造：

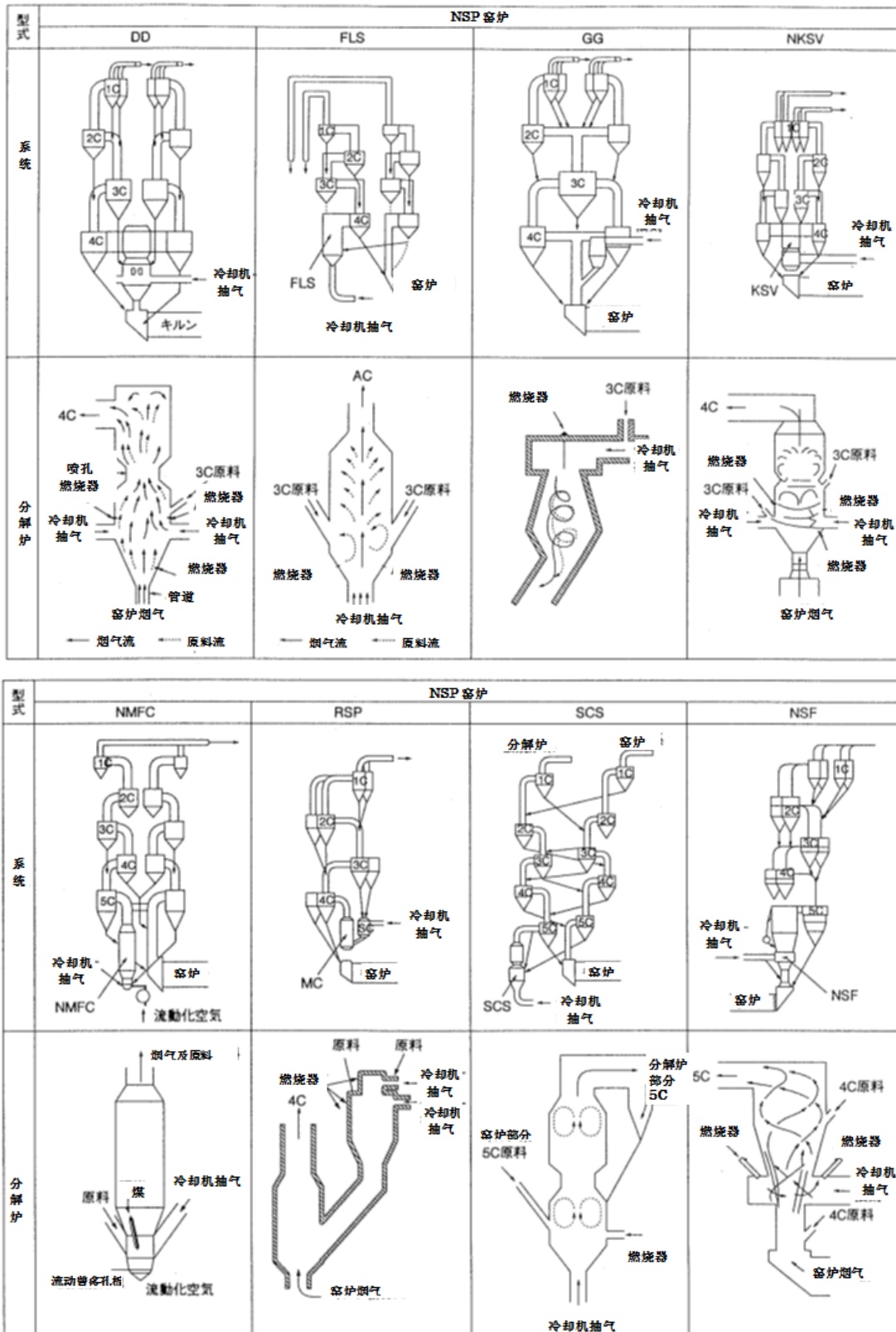


图 3-13 各种 NSP 窑及分解炉的构

4 NO_x 产生设备的运行管理

4.1. 监控系统

水泥生产工序中的大气污染物除了 NO_x 之外，还有烟尘、粉尘、SO_x、氨逃逸以及氟化物等，这些生成物在生产工序的各个地方生成并被排放出来。因此，针对这一情况采取的措施是从每个生产工序采集各种数据，进行统一集中管理监控，进行管理。也就是说，通过中控室的计算机，进行综合性的数据收集、解析以及评估，将 CRT 显示装置作为人机接口，由操作员随时提供信息进行管理。为了在异常数据出现时能够迅速采取措施，合理地进行运行操作，预警预设值的设定十分重要。通过这种预警来修正烧成工序的燃烧、调整给料量以及烟气温度运行情况。图 4-1 为水泥厂综合集中监控系统的实例。

防止 NO_x 的排放管理是对在烧成工序的炉窑、分解炉以及熟料冷却机产生的烟气进行连续记录和监控。进一步求出氧浓度 10%换算值的 NO_x，连续记录瞬时值、小时平均值以及 24 小时平均值，从而使运行管理随时满足排放标准以及总量控制值。同时通过这些监测值构成了大气污染监控遥测系统，利用无线以及专线电话向市町村的监管部门报告。遥测监控系统监控发回的监测数据，当超过限值或者该地区浓度升高时，则发出指令，要求采取减排等措施。这个系统还有行政机关与工业行业共享大气环境信息的效果。图 4-2 为地方政府遥测监控系统的实例，图 4-3 所示为工厂内遥测监控系统的实例：

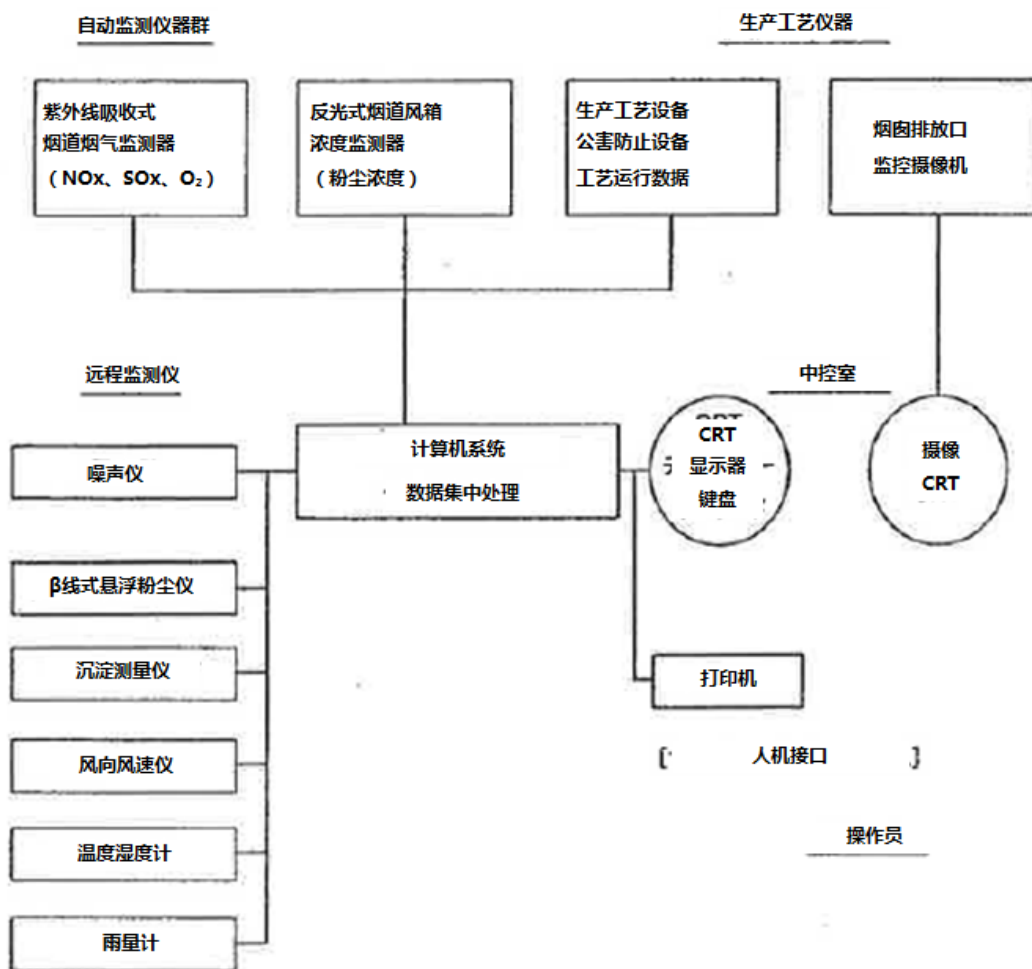


图 4-1 水泥厂中控系统实例

出处: KITA、发展中国家大气污染防治相关固定污染源治理手册 (1999)

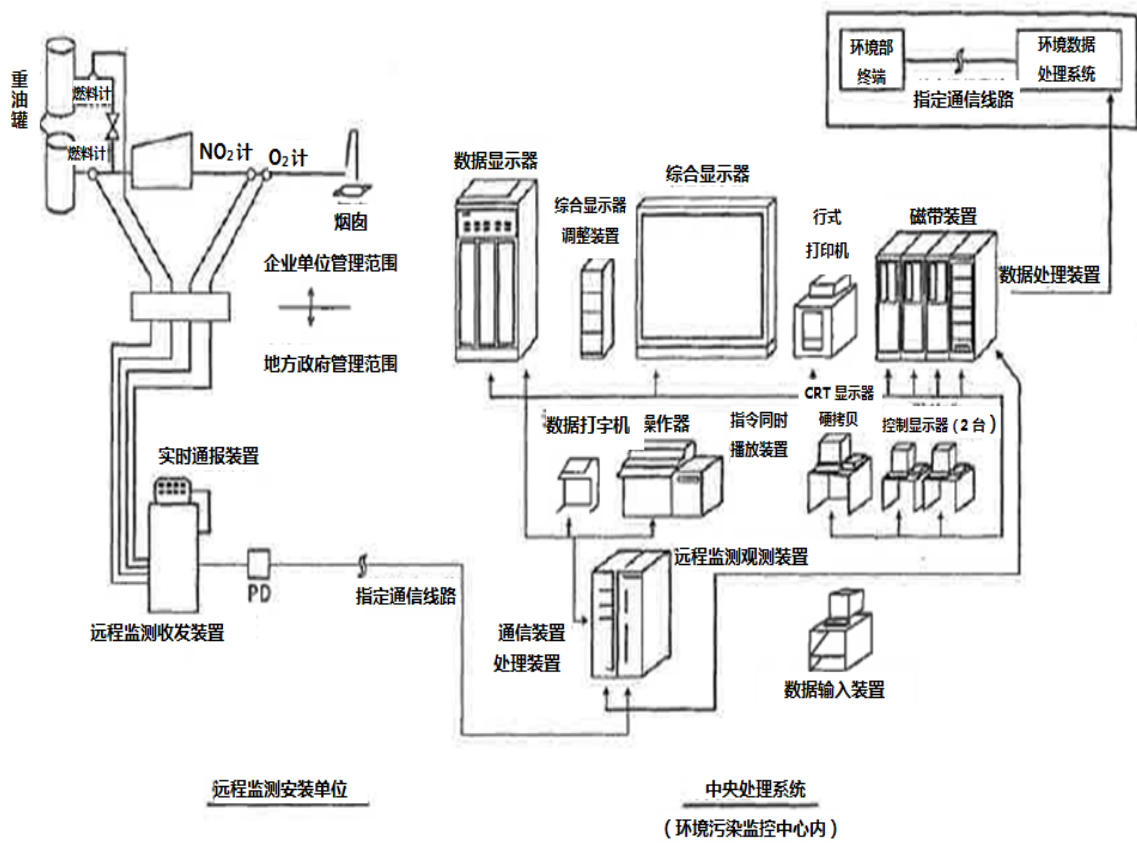


图 4-2 地方政府遥测监控系统实例

出处：环境省、NO_x 减排治理技术应用 G/L (2013)

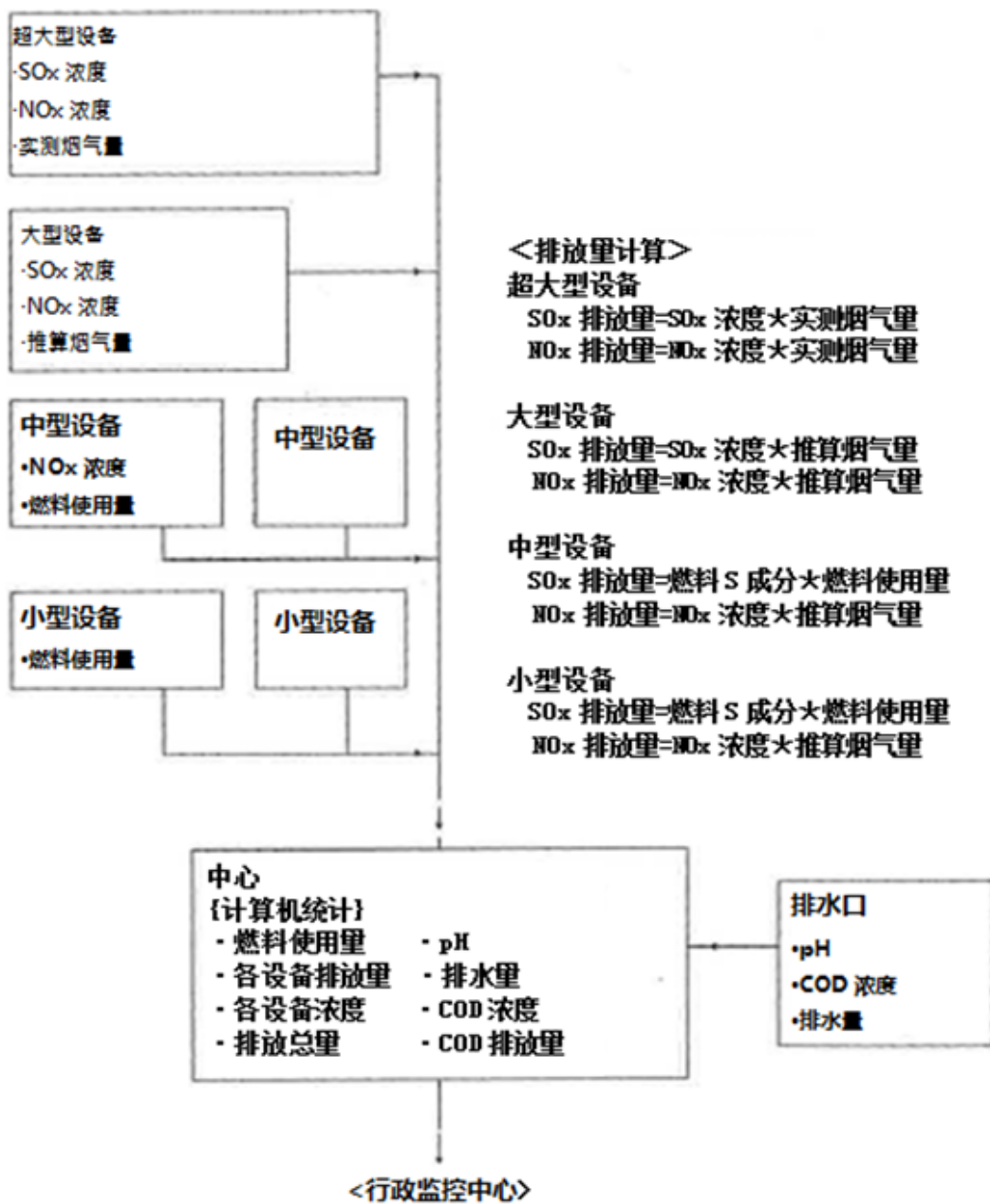


图 4-3 工厂内遥测监控系统实例

出处：环境省、NO_x 减排治理技术应用 G/L (2013)

4.2. 综合节能管理

水泥行业的能源管理与环境管理一样，都是与收益率相关的重要的管理业务。节能效果除了可以提高经济效益之外，在 CO₂ 减排以及废物再资源化方面的社会效果很大。作为日常管理措施有以下几项：

- ① 减少燃料消耗量
- ② 减少熟料的单位石灰石消耗量：利用钢渣等

③ 扩大混合水泥的使用范围：利用焚烧飞灰、石灰石粉

另外，综合单位能耗也是水泥生产的一定期间的目标管理指标。

综合单位能耗（Et）

$$Et = \frac{F11 + Ep + F12 - Es}{SP}$$

其中：

F11：燃料

Ep：购电量

F12：自家发电燃料

Es：其他电力

Sp：水泥整体生产量

IEA 在 2007 年作为水泥产业能源管理指标提出了表 4-1 所示项目：

表 4-1 水泥行业能源管理目标

指标	单位
① Clinker Ratio per t-Cement 熟料比例	%
② Energy intensity of clinker 熟料单位能耗	GJ/t clinker
③ Alternative fuel use for clinker production 熟料生产的代替燃料比例	%
④ Electricity intensity of cement 水泥单位电耗	kW/t-cement
⑤ Total energy intensity of cement 水泥单位能耗	GJ/t-cement
⑥ Total primary energy intensity 水泥综合一次能源消耗率	GJ/t-cement
⑦ Energy related CO ₂ emissions per t-cement 每吨水泥与能源有关的 CO ₂ 排放量	t-CO ₂ /t-cement
⑧ Energy & process CO ₂ emissions per t-cement 每吨水泥与能源以及生产工艺有关的的 CO ₂ 排放量	t-CO ₂ /t-cement

(出处：IEA, tracking industrial Energy Efficiency & CO₂ Emissions, 2007)

5 水泥行业氮氧化物控制措施总结

迄今为止介绍的减排方法汇总如下表：

表 5-1 政策方面的措施

政策 制度等	制定 施行年	概要	備考	效果
限制排放法律体系化	1962	制定有害物质	整理现有基本法等法律	大
指定环境标准	1971~1978	环境中浓度标准	排放标准的基准	大
排放浓度标准	1973~1979	第一次制定~第四次制定	包括处罚规定	大
制定和实行总量控制	1981	4个城市	特区地方政府为对象	大
公害防治管理员制度	1970~	一定规模以上企业的监理责任	国家资格	非常大
公害对策基本法 (大气污染防治法)	1967~1968 (省略旧法律)	公共金融、税制优惠措施 对中小企业的特别措施 制定各种标准和监测规定	大气污染分钟相关规定 融资制度、金融公库、中小企业事业团金融措施的制度化、国家税收·地方收税的非课税措施	非常大
公害防止事业团	1965	发放低息贷款,来促进大家开展防止公害的活动	实施贷款和贴息、债务担保 利用过的企业较多	非常大
主要团体的活动	1967~现在	研究开发、指导等	参考指南 2-9	活跃
环境计量师制度 (计量法)	1952~1992	由保有国家资格的专家监测	必须化 提高数据的正确度	相关效果大 提高可靠性
热管理法(旧热管理规则)	1951~现在	一定规模上热管理的必须化	必须化	非常大
节能法	1979~现在	能源使用合理化	设定目标值—必须化	非常大
JIS	2004	能源合理化标准	空气比等标准	大
废弃物处理法(旧—新)	1970~现在	废弃物合理处理	循环再利用炉渣、灰、可燃性废弃物等 维护管理规定	大
JIS B5214	2002	生态水泥相关规定	规定质量	大

表 5-2 技术方面的措施

方式	措施 适用技术等	技术·装置	效果 方法 经济性等	日本的经验
烧成工序	NSP 法	分解炉法	削减效果大	采用率为 100%
控制产生 Fuel NOx	使用低氮煤	改善采购条件	削减效果大、增高燃料费、特定煤种	少
	燃料脱氮	提高燃料品质	削减效果大、经济性不高、作为工业燃料公积较难	无
生成抑制 Thermal NOx	低空气比燃烧(低 O ₂)	烟气再循环	有一定效果(必要研究锅炉类型)、增高动力费用、可并用燃烧器、规模 运行负荷影响效果	较多
	低 NOx 燃烧器	二级燃烧 浓淡燃烧等 多种	特殊性由厂商以及木炭种,罐子燃烧室不同,引进技术时必要研究。必要注意专利有效期限价格由该设备规模不同	较多
排煙脱硝	SCR 法	催化剂+喷入 NH ₃	因烟气中的烟尘、SOx 和碱金属而老化、比 SNCR 经济性低	大规模锅炉经验较多
	SNCR 法	非催化+喷入 NH ₃	施工较容易、必要研究喷入条件等	较多
燃料消费量低減	节能 提高热效率	控制燃烧、高效率仪器 受热面适当化 贯彻管理	NOx 减少量比例燃煤消费量 必要热管理(空气比等) 废热回收、隔热施工 运行员资格制度、加强报告体系等	作为脱销初步措施,日本企业看做非常重要

6 国际水泥行业的氮氧化物排放控制技术引进情况

European Commission JRC Reference Report(Industrial Emission Directive 2013)中介绍了 NO_x 减排最佳技术 (BAT), 具体见表 6-1。Pre-heating /Pre-calcining process 的 NO_x 减排水平为 200-450mg/m³。表 6-2 为欧盟应用脱硝技术的实际业绩。

表 6-1 欧州的 NO_x 减排最佳技术 (BAT)

Technique	Applicability
Flame cooling	Applicable to all types of kilns used for cement manufacturing. The degree of applicability can be limited by product quality requirement & potential impacts on process stability
Low NO _x burners	Applicable to all rotary kilns, in the main kiln as well as in the pre-calciner
Mid-kiln firing	Generally applicable to long rotary kilns
Addition of mineralisers to improve the burnability of the raw meal (mineralized clinker)	Generally applicable to rotary kilns subject to final product quality requirement
Stage combustion also in combination with a precalciner & the use of optimized fuel mix	In general, can only be applied in kilns equipped with a precalciner, Substantial plant Modifications are necessary in cyclone preheater systems without a precalciner
SNCR	In principle, applicable to rotary kilns. The Injection zones vary with the type of kiln process.
SCR	Applicability is subject to appropriate catalyst & process development in the cement industry

表 6-2 欧盟应用的脱硝技术

Country	Flame cooling	Mineralised clinker	Staged combustion	SNCR	SCR
Belgium	2			2	
Germany			7	33	1
Denmark		2		1	

Spain		4	2	8	
France	2		7	18	
Italy	2		7	16	1
U.K			1	9	
Austria	3		2	8	
Switzerland	2	1	1	4	

(出处: CEMBUREAU, 2006)

在水泥制造工序中，国际水泥行业公认的控制 NO_x 排放最有效的烧成方法是 NSP 法。自日本 1971 年开发 NSP 技术以来，这一技术已经推广到了世界各国。但是，仍有一些国家在使用难以采取 NO_x 对策的 SP 窑，而日本已在 1997 年将 SP 窑全部转换成 NSP 窑或淘汰。图 6-1 所示为世界各国 SP 窑-NSP 窑的普及率，表 6-3 所示为各国应用 NSP 技术的事例。

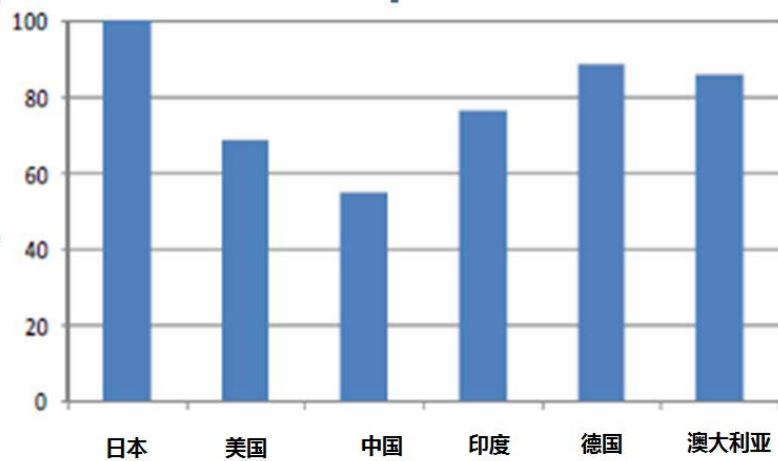


图 6-1 SP 法及 NSP 法的普及率

(出处: JCA, 2004-2007 年度统计)

表 6-3 NSP 法应用事例

Country	Company	Plant	Capacity (t/d)
Indonesia	PT Semen Andalas	Ihongsa	4,000
Iraq	M.O.I&I	Badoosh	3,200
Jordan	Jordan Cement		3,200
USSR	V/OI licensintorg	Moldvia	5,000
Thaikand	Siam Cement	Ta Luang	4,000
USA	Kaiser Cement Corp	Permanenta	4,500
India	Narmada	Jamanenta	3,000
P.R.China	Sinoma Cement	Xiangtan	5,000

7 日本氮氧化物控制措施应用事例

(地点: A 水泥 (株) 实施年份: 1984 年)

炉型等	烧成方式 NSP 额定熟料烧成能力 3,000 t-Clinker/day 窑尺寸 3.5 i.mφ×55 mL 燃料 烟煤 / 低位发热量 21kJ/kg / 燃料比 2.4 N 1.2%bd 燃烧方式 PC 燃烧器
NO _x 排放浓度 (O ₂ =10%)	改造前 340~370ppm 改造后目标值 <220ppm
减排措施实施顺序	<p>确认额定负荷运行时的排放浓度</p> <p>↓ 确认项目: 燃煤性状分析、空气温度、空气比、负荷波动 窑炉内温度、AQC 工序的热风流动特性 (温度、风量等)</p> <p>采取减排措施所需的实证试验确认</p> <p>①低 N 燃煤燃烧试验→ 削减率 L=70~90ppm/0.1%N .bd ②AQC 热风的 SP& 往分解炉返送量的变化对 NO_x 浓度的影响试验</p> <p>↓ 分解炉燃烧用空气返送比 10%~15%vol → L = 40~50ppm 窑炉燃烧用空气返送比 5%vol → L = 30~50ppm ③窑内燃烧温度的影响 -50℃ → L=30~40ppm</p> <p>采用的 NO_x 生成控制技术</p> <p>① 与低 N 内的混烧 (采用 NO_x 排放浓度关联控制法) ② AQC 热风的返送量增加 → Max 25%vol ③ 低 NO_x 燃烧器的采用 (Kiln 用) ④ 通过降低燃烧用空气的温度降低燃烧温度(AQC 返送比控制) ⑤ 高负荷时超过 NO_x 排放标准时, 向烟气中喷氨</p>
改善费用	<p>试验实证费 计 8,000,000 日元</p> <p>燃煤分析费 3 种 15 个 3,000,000 试验运行费(燃料、动力、药剂、临时设施等) 1,000,000 烟气监测费 3Run 4,000,000</p> <p>改善设备费 计 66,000,000 日元</p> <p>改造工程费(热风道、风箱、电气装置) 22,000,000 循环通风机、电动机、操作运行 7,000,000 燃烧器及辅机 20,000,000 喷氨装置 1 套 17,000,000</p>

	上述费用为 1984 年时的费用，不包括公司内部劳务费。
效果	采取措施后的结果 负荷率 95%~90% → 200~230ppm (未使用 NH ₃)
应用时的注意事项	①应采用各烟气再循环比与 NO _x 生成浓度联动的控制方式。 ②应以相关的控制对象因子进行自动控制，避免发生是否需要喷氨的判断延迟。(区域紧急情况下的措施&浓度超标时的措施)
对措施的评估	紧急情况下采取的喷氨脱硝方法几乎没有使用。 具有 NO _x 减排的效果