

水泥厂氨排放标准存在的问题及氨排放控制*

周荣¹ 褚定杉² 丁怀¹ 王付超¹ 许明海¹ 韦彦斐¹ 周敏捷³

(1.浙江省环境保护科学设计研究院,浙江 杭州 310007;2.杭州贝思特节能环保科技有限公司,浙江 杭州 310012;
3.浙江环科环境技术有限公司,浙江 杭州 310007)

摘要 为控制水泥脱硝工程产生的氨排放问题,中国发布《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013)对水泥企业氨排放限值提出明确要求。但水泥脱硝设施同步配套的氨在线检测仪记录数据表明,多数水泥厂脱硝后的氨排放浓度远超过标准限值。为此,对照火电厂相关标准和技术规范,指出了水泥工业氨排放标准和技术规范文件中存在的问题。结合实际检测数据和国外相关文献,确认水泥工业存在“本底氨”排放,水泥原料、协同处理废弃物、生产工况变化是导致本底氨排放的主要原因。选择性非催化还原(SNCR)脱硝设施产生的氨逃逸将增加氨排放浓度,反应温度窗口、停留时间、氨/氮摩尔比(NSR)、喷射方案等都会影响氨逃逸浓度。优化水泥生产工艺、SNCR脱硝工艺或配套选择性催化还原(SCR)脱硝系统等方式可有效控制水泥厂本底氨及氨逃逸。

关键词 水泥脱硝 氨逃逸 本底氨 SNCR脱硝 SCR脱硝

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2015.01.019

The problems of ammonia emission standard for cement industry and ammonia emission control ZHOU Rong¹, CHU Dingshan², DING Huai¹, WANG Fuchao¹, XU Minghai¹, WEI Yanfei¹, ZHOU Minjie³. (1. Environmental Science Research & Design Institute of Zhejiang Province, Hangzhou Zhejiang 310007; 2. Hangzhou Best Energy Conservation and Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang 310012; 3. Zhejiang Huanke Environment Technology Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang 310007)

Abstract: In order to control the ammonia emission of cement denitrification facilities, the air pollutants emission standards for cement industry (GB 4915-2013) put forward the clear request for ammonia emission of cement industry. However, the simultaneous ammonia on-line monitor discovered that the ammonia emission of cement industry after denitrification greatly exceeded the limited value of current standard. Accordingly, the problems existed in ammonia emission standard for cement industry and technical specification files were analyzed based on the related thermal power plant control standard and technical reports, the definitions of “ammonia emission” and “ammonia-slip” were defined. By analyzing the emission sources of ammonia in cement industry and detection methods, combining the actual test data with the foreign literature, it was confirmed that the original ammonia emission existed in the cement industry and the cement raw materials, fuel, waste co-deposition process, production condition varieties were the reasons to cause original ammonia emission. Besides, the unreacted ammonia in the selective non-catalytic reduction (SNCR) denitrification facilities also causes ammonia-slip; reaction temperature window, residence time, molar ratio of ammonia and nitrogen (NSR), ammonia injection scheme affect the concentration of ammonia escape. Hence, this paper purposes the ways to control the original ammonia and ammonia escape, including optimizing cement production process, SNCR denitrification process and carrying selective catalytic reduction (SCR) denitrification auxiliary system and so on.

Keywords: cement denitrification; ammonia-slip; original ammonia; SNCR denitrification; SCR denitrification

氨是大气中唯一的碱性气体,可溶于水,与酸性物质发生化学反应,这样的化学性质使其能够与大气中的二氧化硫、氮氧化物(NO_x)反应生成硝酸铵、硫酸铵等二次颗粒物。二次颗粒物是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要来源,影响空气质量,使环境恶化,因此,氨的排放控制值得关注。

“十二五”期间,水泥熟料生产线作为 NO_x 减排的主要着力点进行了大范围的脱硝技术改造,水泥行业烟气脱硝(以下简称水泥脱硝)在取得丰硕减排成果的同时也引发一些新的问题。当前水泥脱硝的主流工艺是选择性非催化还原(SNCR)脱硝工艺,该工艺中氨水作为还原剂在装载、运输、系统内部计量、输

第一作者:周荣,女,1985年生,硕士,工程师,主要从事烟气治理设计及技术研究。

*浙江省科技厅水泥脱硝CFD流场模拟实验室建设项目(No.2013F10021);水泥行业烟气脱硝关键技术研究及工程示范(No.2012C03003-3);流场模拟技术在工业炉窑烟气脱硝领域的应用研究(No.2012A019)。

送过程中可能存在跑冒滴漏等无组织排放,过量的未参与反应的氨还会随脱硝烟气一起排放,形成二次污染,由水泥脱硝工程引发的氨排放问题引起广泛关注。2013年12月27日,环境保护部发布《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013),标准中对水泥企业氨排放控制提出明确要求。然而,烟气脱硝配套的氨在线检测仪记录数据表明,多数水泥厂的氨排放浓度远超过标准限值,GB 4915—2013中给出的氨排放浓度限值在环保验收和性能考核时不具参考性。基于此,笔者对水泥企业熟料生产及脱硝过程中的氨排放进行深入分析,研究了影响氨排放的相关因素及氨排放控制技术,以期对未来水泥脱硝工程的环保验收和性能考核以及相关标准修编提供参考。

1 水泥脱硝氨排放标准及存在的问题

1.1 水泥脱硝氨排放控制标准

GB 4915—2013规定:自2015年7月1日起(新建企业自2014年3月1日起), NO_x 排放限值为 400 mg/m^3 ,氨排放限值为 10 mg/m^3 ,重点地区企业执行特别排放限值,具体标准为 NO_x 排放质量浓度 $\leq 320 \text{ mg/m}^3$,氨排放质量浓度 $\leq 8 \text{ mg/m}^3$ 。执行特别排放限值的时间和地域范围由国务院环境保护行政主管部门或省级人民政府规定。标准中对于重点区域未进行明确罗列,参照《重点区域大气污染防治“十二五”规划》规定,全国共计47个大气污染防治重点区域。GB 4915—2013还规定了厂界氨浓度执行标准:监测点在厂界外下风向10 m处的最高时段内的小时平均质量浓度执行 1.0 mg/m^3 标准。

浙江省水泥生产企业所在地市均属于全国47个大气污染防治重点区域,即浙江水泥企业需执行 NO_x 排放 $\leq 320 \text{ mg/m}^3$,氨排放 $\leq 8 \text{ mg/m}^3$ 的标准。为推动水泥脱硝工作,浙江省于2012年9月发布《浙江省水泥企业氮氧化物减排核查技术细则》(以下简称《核查细则》),规定水泥企业SNCR脱硝工艺的氨逃逸质量浓度宜小于 8 mg/m^3 。

1.2 存在的问题

GB 4915—2013直接将“氨排放浓度”限值作为控制指标,使水泥脱硝项目在环保验收和性能考核上简单、直观、可操作性强。笔者对浙江省重点区域20余条水泥生产线氨排放进行检测,大部分水泥生产线168 h性能试验小时均值报表显示氨排放超过 8 mg/m^3 ,个别生产线氨排放质量浓度甚至高达 $20 \sim 30 \text{ mg/m}^3$,氨排放严重超标。为考证氨排放超标原因,逐步减少SNCR工艺中的还原剂氨水流量并

同步考察氨排放浓度,发现水泥生产线脱硝系统氨水流量减小到零时,氨排放浓度仍然居高不下,因此,推断水泥生产工艺可能存在本底氨排放,部分生产线的本底氨排放甚至超过SNCR工艺中的氨排放,因此,在制定氨排放控制标准时,本底氨的排放不可忽略。

《核查细则》提出了“氨逃逸浓度”的概念,但并未对此给出明确定义。由于水泥脱硝的主体工艺技术和概念很多都是参照火电厂脱硝工艺而来,其中《火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性催化还原法》(HJ 562—2010)将“氨逃逸浓度”定义为选择性催化还原(SCR)反应器出口烟气中氨的质量与烟气体积(101.325 kPa , 0°C , 干基, 过量空气系数1.4)之比,指的是SCR反应器后氨排放的质量浓度;《火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性非催化还原法》(HJ 563—2010)将“氨逃逸浓度”定义为脱硝系统运行时空气预热器入口烟气中氨的质量与烟气体积(101.325 kPa , 0°C , 干基, 过量空气系数1.4)之比,是指氨喷射到反应区后的氨排放质量浓度。在火电厂脱硝工程技术规范的影响下,《核查细则》提出的“氨逃逸浓度”容易被混淆为“氨排放浓度”。国外有学者认为,“氨逃逸”指温度低于 $830 \sim 1050^\circ\text{C}$ 时,随烟气排放出来的未经反应的氨。基于此,笔者将“氨逃逸浓度”定义为由于脱硝需要而投入的还原剂氨水中,未经反应随烟气排放的氨浓度。此定义更加适于诠释水泥脱硝工程的过量氨排放。

由上述定义可知,“氨逃逸”是一个相对值,可以理解为脱硝设施投运后的氨排放浓度扣除本底氨排放浓度后的差值。然而,基于现行主流脱硝系统仅在窑尾烟囱配置氨在线检测仪,脱硝设施投运时无法获知“本底氨”,只能以脱硝停运时的氨排放浓度取平均后作为脱硝设施投运后的本底氨,而本底氨的取值受到多方面影响,因此无法根据本底氨进一步获知准确的氨逃逸浓度,因此,《核查细则》要求提供“氨逃逸浓度”历史曲线作为核查指标的可操作性不强。

总而言之,GB 4915—2013使用的“氨排放浓度限值”简单直观,执行可操作性强,但限定值不符合水泥脱硝工艺的客观实际,而《核查细则》使用“氨逃逸浓度”虽更能准确反映水泥脱硝工艺产生的过量氨排放,但是由于水泥熟料生产中的本底氨未知,因此该指标的执行可操作性不强。

2 水泥熟料生产线氨检测方法 & 排放源分析

2.1 水泥熟料生产线氨检测

此前,水泥厂窑尾废气主要关注和监控对象为

粉尘,并未强制要求将氨纳入在线监测指标,随着水泥生产线实施脱硝工程改造,水泥企业在配套脱硝设施的同时进一步完善了窑尾烟气监测系统和氨检测系统。目前,水泥脱硝工程同步配套的在线式氨检测仪主要采用激光对穿法。根据《核查细则》要求,氨逃逸浓度数据需上传至分布式控制系统(DCS)及环保监管平台,数据采集并保存至中控系统的频率至少为5 min/次,中控系统相关数据和历史曲线至少保存1年,历史曲线单一画面时间轴应不少于7 d,历史数据最小查询单元不大于5 min。

此外,环保监管部门对水泥厂实施季度性例行监测或环保验收时,除了核查氨检测仪在线数据外,还需对空气中的氨进行手工监测,监测方法参考《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533—2009)。根据GB 4915—2013,氨的手工监测每次监测2个周期,每个周期采样3次。手工监测结果准确,但是受采样频率限制,仅作为在线氨检测仪比对校准和氨排放浓度检测的补充手段。

2.2 氨排放源分析

如前文所述,水泥厂的氨排放主要来源于两个部分:(1)水泥生产过程中排放的氨,即由于燃料煅烧、替代原料燃烧产生的本底氨;(2)水泥脱硝过程中排放的氨,即氨逃逸。氨逃逸一部分来源于还原剂在装载、运输、系统内部计量、输送过程中的无组织排放,另一部分来源于脱硝烟气中未经反应的氨,此部分是氨逃逸的主要来源。

2.2.1 本底氨排放

为排除氨在线检测仪零点漂移或仪表测试不准等情况,笔者选取4条配套氨在线检测仪的水泥熟料生产线,在未启动脱硝设施的工况下对本底氨排放进行6次手工监测,监测结果见表1。

表1 水泥厂本底氨排放手工监测值
Table 1 Manual monitoring value of cement plant original ammonia emission mg/m³

项目	水泥厂A	水泥厂B	水泥厂C	水泥厂D
监测1	1.38	13.40	1.17	0.79
监测2	1.03	14.40	0.99	0.76
监测3	0.74	8.40	0.39	0.63
监测4	0.48	18.50	0.43	0.71
监测5	0.62	29.80	1.98	1.11
监测6	1.71	21.10	1.11	0.64
平均值	0.99	17.60	1.01	0.77

由表1可见,4个水泥厂均存在本底氨排放,其中水泥厂A、水泥厂C、水泥厂D的本底氨排放较低,6次监测平均值均在1 mg/m³左右,而水泥厂B的本底氨排放远远超过其他3个水泥厂,可能受生

产原料及生产工艺等因素的影响;各水泥厂在6次监测中的本底氨排放波动较大,说明不同生产运行工况也会对本底氨排放产生影响。

2.2.2 脱硝产生的氨逃逸

水泥熟料生产线SNCR脱硝工艺是在830~1 050℃的温度窗口下喷入高度雾化的氨水,氨水经高温挥发后与烟气中NO_x反应生成没有污染的N₂和H₂O。由于SNCR脱硝反应不完全,未参与反应的氨逃逸随烟气排除,反应越不完全,氨逃逸越大。

对杭州水泥厂E在2013年的窑尾烟气成分在线监测数据进行统计分析,分析结果见表2。

表2 水泥厂E在不同工况下的氨排放
Table 2 The ammonia emission of the cement plant E under the different process conditions mg/m³

工况	SNCR投运前的氨排放平均值	SNCR投运后的氨排放平均值	氨逃逸
生料磨开启	10.05	11.99	1.94
生料磨停运	33.44	35.17	1.73

由表2可见,水泥厂E在生料磨开启和生料磨停运两种工况下本底氨排放差异较大,SNCR投运后氨逃逸水平均不到2 mg/m³。

2004年瑞士Irish水泥厂在短期SNCR试验中考察氨排放情况。脱硝系统中控制氨/氮摩尔比(NSR)=1,NO_x减排率为50%,在还原剂(25%(质量分数,下同)氨水)理论耗用量上,通过设置氨逃逸限值作为辅控参数控制过量氨水的化学计量比,对氨排放执行常规的周期性监测,监测结果见图1^[1]。

由图1可见,不投运SNCR脱硝系统,回转窑预热器后的原烟气中氨排放质量浓度约为10~15 mg/m³(1994年),进一步佐证了水泥厂本底氨的存在。由1999—2005年氨排放检测结果可以看到,窑尾烟囱氨排放及氨逃逸均与SNCR脱硝系统的氨水耗量正相关。

3 氨排放影响因素

3.1 本底氨排放影响因素

3.1.1 原料

水泥厂本底氨的排放主要来自于原料,有学者对瑞士两个水泥厂的氨排放进行调研,结果表明由于原料导致本底氨排放质量浓度在10~35 mg/m³。水泥厂F是本底氨排放浓度较高的水泥厂,个别工况下本底氨排放可高达200 mg/m³,笔者对该厂水泥原料砂岩中的氨进行随机取样分析,分析结果见表3。

由表3可以看出,不同批次的水泥原料砂岩中均有氨检出,质量分数在0.02%~0.07%不等,可见,

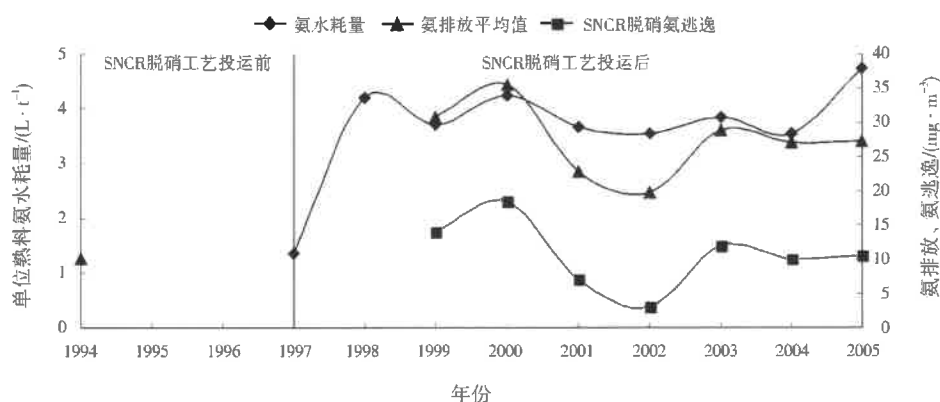


图1 瑞士 Irish 水泥厂的氨排放监测结果

Fig.1 The ammonia emission of Irish cement plant, Switzerland

表3 水泥厂F原料砂岩中的氨成分

Table 3 Raw materials inspection report of cement plant F

项目	检测日期	砂岩中氨成分 ¹⁾ /%
第1次	5月23日	0.07
第2次	6月15日	0.04
第3次	7月7日	0.03
第4次	7月17日	0.03
第5次	8月8日	0.02
平均		0.04

注: ¹⁾以质量分数计。

合理控制原料配比, 尽量避免使用含氨量高的原料有助于减少本底氨排放。

3.1.2 水泥窑协同处理废物

水泥生产所需的独特环境(碱性气分、1 000 ℃以上)为城市生活垃圾处理提供了优良的条件。国外利用水泥窑协同处置生活垃圾已有近 30 年的历史, 该技术发展成熟, 处理系统稳定, 国内也有较多水泥厂开始协同处理城市生活垃圾。生活垃圾经过机械分选, 热值高(14 630 kJ/kg 以上)、宜焚烧的成分可用作水泥生产的替代燃料。

水泥厂 B 利用回转窑协同处理城市生活垃圾, 对 4 种工况下(工况 1: 投加生活垃圾, 停运脱硝设施; 工况 2: 不投加生活垃圾, 停运脱硝设计; 工况 3: 不投加生活垃圾, 投运脱硝设施; 工况 4: 投加生活垃圾, 同时投运脱硝设施)水泥厂窑尾烟囱中的氨排放进行 6 次监测, 监测结果见表 4。

由表 4 可见, 工况 1 和工况 2 为未投运 SNCR 脱硝系统, 监测数据为水泥生产线本底氨排放, 工况 1 下水泥厂 B 的本底氨排放为 8.40~29.80 mg/m³, 工况 2 下水泥厂 B 本底氨排放为 0.39~1.98 mg/m³, 可见以生活垃圾作为替代燃料将大幅增加本底氨排放。

3.1.3 生产工况变化

正常工况下, 水泥生料磨处于开启状态以预热

表4 水泥厂B的窑尾烟气中氨排放

Table 4 Ammonia emission monitoring results of the flue gas of cement plant B

项目	工况 1	工况 2	工况 3	工况 4
监测 1	13.40	1.17	2.36	30.30
监测 2	14.40	0.99	6.48	26.80
监测 3	8.40	0.39	4.00	36.20
监测 4	18.50	0.43	0.60	30.00
监测 5	29.80	1.98	0.39	7.42
监测 6	21.10	1.11	4.03	12.90
平均值	17.60	1.01	2.98	23.94

生料, 起到节能效果。实际操作中, 出于节电、错峰考虑, 水泥熟料生产线也会选择在用电高峰时段(19:00—21:00)停运生料磨。在线监测数据发现, 生料磨分别处于“开启/关停”状态时, 窑尾烟气中本底氨排放浓度有显著区别。

从水泥厂 E 在不同工况下的氨排放数据可以看出(见表 2), 生料磨停运时本底氨排放浓度远远高于生料磨开启状态下的本底氨排放浓度。这是由于生料磨关停时, 烟气更多地在内循环形成集聚效应, 使得排放出来的烟气中氨浓度增大; 另外, 在生料磨开启状态下, 由于生料吸附, 氨排放浓度也会下降。

国外亦有类似报道, 根据德国某水泥厂的研究表明, 生料磨开启时氨排放质量浓度约为 30 mg/m³, 生料磨关停时氨排放质量浓度高达 50 mg/m³, 个别案例中氨排放质量浓度甚至超过 250 mg/m³。

3.2 氨逃逸影响因素

水泥脱硝氨逃逸的主要原因在于 SNCR 反应不完全, 使过量未参与反应的氨随烟气排出。SNCR 工艺的反应程度取决于反应温度窗口、反应停留时间、还原剂喷射量、还原剂雾化效果及混合均匀度等。当反应温度低于 830~1 050 ℃时会使更多的氨不参与反应而直接排出; 高 NSR(大于 1.6)

也会造成过量氨排放;雾化效果及混合均匀度不好将导致氨得不到有效利用,产生大量气溶胶及铵盐沉积,形成可见的白色烟羽从窑尾烟囱排放。从表4给出的数据还可看出,水泥窑投加生活垃圾下的氨逃逸(工况4与工况1的氨排放差值)远高于不投加生活垃圾产生的氨逃逸(工况3与工况2的氨排放差值)。

4 氨排放控制

4.1 本底氨排放控制

首先,可以从源头上对本底氨排放进行控制,如减少原料、替代燃料中的氨基物质。其次,控制水泥生产工艺流程各段温度,在适合SNCR脱硝反应的区域(分解窑中上部),通过合理调整喷煤量、 O_2 含量等参数,保证此区段温度在 $830\sim 1\,050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度窗口内,通过生产工艺本身控制氨排放浓度和 NO_x 排放浓度。此外,高效运行的水泥生产工艺要求工况尽量稳定,如非必要,尽量减少生料磨停磨时长,也可以减少本底氨排放浓度。

4.2 氨逃逸控制措施

4.2.1 优化SNCR脱硝工艺

投加过量的氨水是造成SNCR脱硝氨逃逸的主要原因,因此,采用SNCR脱硝技术时不能一味追求高脱硝率而增大氨水投加量,经研究,控制脱硝率 $60\%\sim 70\%$,NSR在 $1.3\sim 1.6$ 时,SNCR脱硝工艺产生的氨逃逸量较低。

此外,SNCR脱硝技术效率的高低与反应温度窗口、 O_2 浓度、氨水喷射方案、反应区停留时间等息息相关,理论上需保证氨水喷射点下游反应区的温度窗口在 $830\sim 1\,050\text{ }^{\circ}\text{C}$,但是实际项目中,由于相关点位难以选取或改造工作量较大,因此,需通过流场模拟设计喷射方案(包括喷射点、喷枪数目、布置点位、喷枪双流体各自流量、压力、喷射角、雾化粒径等)进行弥补,模拟配置最佳的喷射方案,保证还原剂在断面上分布尽量均匀并与烟气中的 NO_x 充分混合后,确保反应区停留时间(一般在 $1.8\sim 2.5\text{ s}$)足以使还原剂(氨水或尿素溶液)挥发、混合和反应。在控制策略上,除了引入常规的烟气流量和 NO_x 浓度参数外,还可以增加窑尾氨排放浓度作为辅控参数,当氨排放浓度高时,设置修正参数降低氨水喷射量,尽可能减少过量氨排放。

4.2.2 配置SCR脱硝工艺

火电厂烟气脱硝工程案例及标准、技术规范文

件表明,与SNCR脱硝技术相比,SCR脱硝技术在催化剂的作用下,可以实现低温脱硝,还能提高氨水利用率,有效控制氨逃逸在较低水平,HJ 562—2010要求控制SCR脱硝工程的氨排放质量浓度在 2.5 mg/m^3 以下。同理,若将SCR脱硝技术应用于水泥炉窑烟气 NO_x 控制,也能提高氨水利用率,有效控制氨排放浓度。

原料或辅助燃料中的氨可以在SCR反应器中用作还原剂,美国某水泥厂应用SCR工艺进行烟气脱硝,在SCR脱硝系统安装之前,窑尾烟气中氨排放质量浓度可达 $50\sim 150\text{ mg/m}^3$,此部分氨在SCR脱硝系统中被消耗,在NSR相对较低的情况下可实现氨排放质量浓度低于 1 mg/m^3 [2]。由此可见,SCR工艺在水泥脱硝工程中具有较大的发展空间,目前SCR脱硝工艺在国内水泥行业中仍没有应用实例,未来应对SCR工艺在水泥脱硝中的实际应用开展进一步研究。

5 结论

为控制水泥脱硝工程产生的氨排放问题,环境保护部发布GB 4915—2013对水泥企业的氨排放限值提出明确要求,然而水泥脱硝工程配套安装的在线氨检测仪发现,水泥厂的氨排放远高出氨排放标准控制要求,GB 4915—2013提出的“氨排放浓度”限值不具参考性。综合国外文献和国内多个水泥生产线的烟气监测数据,证实水泥厂除脱硝产生的氨逃逸外还存在本底氨排放,为此明确了“氨逃逸浓度”的定义,对“氨逃逸浓度”和“氨排放浓度”的概念加以区别。研究发现,本底氨主要源自水泥原料、协同处理废物中含有的氨基物质,工况变化也会造成本底氨排放浓度的变化。目前主流的SNCR脱硝工程是造成氨逃逸的主要原因,鉴于此,提出控制原料及废物中氨基物质、控制反应温度、尽量减少生料磨关停时间及优化SNCR脱硝工艺等措施来控制水泥厂的氨排放。

参考文献:

- [1] IPPC.Best available techniques (BAT) reference document for the cement industry[EB/OL].[2014-06-15].http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_30042013_DEF.pdf.
- [2] USEPA.Alternative control techniques document update: NO_x emissions from new cement kilns[R].Washington,D.C.:USEPA,2007.

编辑:丁 怀 (修改稿收到日期:2014-09-25)