

燃煤水泥窑炉低 NO_x 排放控制技术研究进展

石朝亭^{1,2}, 蔡军^{1,2,3}, 任强强^{1,2,3}, 吾慧星^{1,2}, 马海军⁴

(1. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院洁净能源创新研究院, 辽宁 大连 116023;

4. 宁夏天纵泓光余热发电技术股份有限公司, 宁夏 银川 750011)

摘要:我国是水泥生产和消费大国, 水泥行业已成为我国继热力发电和交通运输之后的第三大 NO_x 排放源, 是引起我国雾霾天气的主要成因之一。随着水泥工业 NO_x 排放标准的不断提高, 燃煤水泥窑炉低 NO_x 排放控制技术的发展越来越受到重视。为清晰了解水泥行业常见低 NO_x 排放控制技术的优化方向和新型低 NO_x 排放控制技术的发展现状, 为水泥工业实现超洁净绿色生产提供技术储备, 笔者梳理总结了燃煤水泥窑炉常见低 NO_x 排放控制技术以及新型低 NO_x 排放控制技术。围绕燃煤水泥窑炉常见低氮脱硝技术, 阐述了燃烧前、燃烧中以及燃烧后等各种低 NO_x 排放控制技术的降氮原理、特点以及应用现状, 并指出了这些技术在实际应用中面临的问题; 同时介绍了燃烧前、中、后等各种低 NO_x 排放控制技术的组合应用。重点介绍了近年来新涌现出的以两步还原法为代表且具有潜力的低氮脱硝技术, 论述其降氮原理及研究发展现状, 对比总结了水泥行业常见低 NO_x 排放控制技术以及新型低 NO_x 排放控制技术的脱硝效率、研究和应用现状。面对日益严峻的减排形式, 水泥行业深度脱硝工作的开展势在必行。结合常见低 NO_x 排放控制技术的减排原理、优势以及存在的问题, 建议水泥行业可采用燃烧中与燃烧后各种低氮控制技术的组合应用方案, 以此达到降本增效的目的, 并具体提出了水泥行业现有生产线以及新建生产线可行的组合应用方案。考虑到各种新型低 NO_x 排放控制技术的降氮原理和发展现状, 笔者对水泥行业低氮脱硝技术未来的研究和努力方向进行展望, 认为未来水泥行业低 NO_x 排放控制技术的发展应注重提高还原氛围下的碳还原能力, 以激发碳还原能力为核心进行现有技术的优化以及新技术的探索, 同时应考虑到与低氮燃烧技术相匹配的精准自动化、智能化测控设备的应用, 以全方位监测、反馈系统的相关指标, 更好地发挥低 NO_x 排放控制技术的降氮脱硝效果。

关键词:回转窑; 分解炉; NO_x ; 脱硝; SNCR; SCR; 两步还原法

中图分类号: X131

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2020)01-0174-10

Research progress of low NO_x emission control technologies in coal-fired cement kilns

SHI Chaoting^{1,2}, CAI Jun^{1,2,3}, REN Qiangqiang^{1,2,3}, WU Huixing^{1,2}, MA Haijun⁴

(1. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian 116023, China;

4. Ningxia Tianzhonghongguang Waste Heat Power Generation Technology Co., Ltd., Yinchuan 750011, China)

Abstract: China is the largest cement producer and consumer in the world, and NO_x emission from cement industry has become the third largest emission source since thermal power generation and transportation, which is one of the main reasons causing the haze weather in China. With the improvement of NO_x emission standards in the cement industry, more and more attention has been focused on the low NO_x emission control technologies for coal-fired cement kilns. In order to clearly understand the optimization direction of the common low NO_x

收稿日期: 2020-02-04; **责任编辑:** 白娅娜 **DOI:** 10.13226/j.issn.1006-6772.20020401

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA21040300); 中国科学院青年创新促进会优秀会员资助项目(2012129)

作者简介: 石朝亭(1995—), 女, 河北邢台人, 硕士研究生, 主要从事水泥窑炉低 NO_x 排放控制技术研究。E-mail: shichaoting

@iet.cn. 通讯作者: 蔡军, 副研究员, 硕士生导师, 从事与煤燃烧相关的多相流动传热过程强化与节能减排技术研究。E-mail: caijun@mail.etp.ac.cn

引用格式: 石朝亭, 蔡军, 任强强, 等. 燃煤水泥窑炉低 NO_x 排放控制技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(1): 174-183.

SHI Chaoting, CAI Jun, REN Qiangqiang, et al. Research progress of low NO_x emission control technologies in coal-fired cement kilns[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 174-183.



移动阅读

emission control technology and the development status of the new low NO_x emission control technologies in the cement industry, and provide references for cement enterprises to achieve ultra clean and green production, the conventional and emerging low nitrogen denitrification technologies used in coal-fired cement kilns were summarized and analyzed in this paper. Firstly, in the view of the conventional low nitrogen denitrification technologies in coal-fired cement kilns, the principles, characteristics and application status of these technologies were stated according to the classification of before, during and after the burning of the fuel, and the problems encountered in practical application were further pointed out. And the combined application of various low NO_x emission control technologies before, during and after combustion were also introduced briefly. Secondly, in the view of the emerging low nitrogen denitrification technologies with two-step NO_x reduction method as representative, in this paper, the nitrogen reduction principles and research status of these methods were focused on. And the denitrification efficiencies, research and application status of various low NO_x emission control technologies in cement industry were compared and summarized. Facing the increasing severe situation of emission reduction, it is imperative to carry out the deep denitrification work in the cement industry. To this end, in combination with the principles, characteristics and problems of various common low NO_x emission control technologies, the combined application of low nitrogen control technologies during combustion and after combustion were proposed to achieve the purpose of cost reduction and efficiency increase in the cement industry, and some feasible plans for the reconstruction of existing production lines and the construction of new production lines were put forward. Considering the nitrogen reduction principle and development status of various new low NO_x emission control technologies, the future research and efforts of the low NO_x emission control technologies in the cement industry were pointed out. In the future, the development of low NO_x emission control technology in cement industries should pay attention to improving the carbon reduction capacity in reduction atmosphere, and the optimization of the existing technology and the exploration of new technologies should be carried out with the stimulation of carbon reduction capacity as the core. Besides, it was pointed out that the application of precise measurements and control equipment with automation and intelligence should be considered in order to give full play to the denitrification effect of low NO_x emission control technologies with all-round monitoring and feedback system related indicators.

Key words: rotary kiln; precalciner; NO_x ; denitrification; SNCR; SCR; two-step reduction method

0 引言

我国是水泥生产和消费大国,自 1985 年以来水泥产量一直稳居世界首位,2019 年全年水泥产量达 23.3 亿 $\text{t}^{[1]}$ 。水泥生产是一个能源高消耗、污染高排放的过程,我国水泥工业 2018 年能耗在 2.95 亿 tce 左右^[2],而 2017 年的 NO_x 排放量在 105.8 万 t 左右^[3]。虽然水泥行业 NO_x 排放量逐年降低,但水泥生产依然是我国继热力发电和交通运输之后的第三大 NO_x 排放源。分解炉和回转窑是现代干法水泥生产工艺过程中产生 NO_x 的重要设备。分解炉用于水泥生料的分解,其燃烧温度为 $870\sim 1\,050\text{ }^\circ\text{C}$,主要生成燃料型 NO_x ,出口烟气 NO_x 原始排放浓度为 $800\sim 1\,300\text{ mg/Nm}^3^{[4]}$;回转窑内主要进行物料的煅烧熔融和矿物重结晶过程,燃烧气相温度超过 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$,主要产生热力型 NO_x ,窑尾烟气 NO_x 原始排放浓度为 $1\,500\sim 2\,600\text{ mg/Nm}^3^{[5]}$ 。 NO_x 排放一方面威胁人类生命健康,影响动植物生存,另一方面又造成酸雨、光化学烟雾以及雾霾等环境问题。现行 GB 4915—2013《水泥工业大气污染物排放标准》规定水泥生产 NO_x 排放限值为 400 mg/Nm^3 ,重点地区不超过 320 mg/Nm^3 ,一些地方政府则提出了更严格要求,其中河北唐山、邢台以及邯郸规定现有水泥企业

NO_x 排放浓度不高于 50 mg/Nm^3 。

为了应对水泥工业越来越严苛的排放标准,有必要对现行以及近年来新涌现的低 NO_x 排放控制技术进行梳理总结,进一步了解水泥行业低 NO_x 排放控制技术的研发现状,为水泥企业选择适合的低氮脱硝技术提供参考,为水泥工业实现超洁净绿色生产提供技术储备。

1 水泥行业常见低 NO_x 排放控制技术

目前,燃煤水泥窑炉实现低 NO_x 排放的控制方法可分为燃烧前处理、燃烧中控制以及燃烧后处理 3 类。

1.1 燃烧前处理方法

对于水泥生产,燃烧前处理大致可分为燃料处理、空气处理、生料处理 3 种方法。总体来看,燃烧前处理方法虽然可从源头上减少 NO_x 的产生,但在水泥生产中的降氮脱硝能力有限。

1.1.1 燃料处理

燃料脱氮由于成本高、技术难度大、工艺不成熟等原因在水泥行业尚无应用^[6]。在低氮燃料方面,选择含氮量低于煤粉的天然气或煤油作为水泥生产的燃料,可使 NO_x 排放浓度降低 $60\%^{[5]}$,但以油或气代替煤粉进行水泥生产并不适应我国水泥产量大的现状以及富煤贫油少气的能源结构。一般煤燃烧过

程中 NO_x 排放量随含氮量增加而增加,因而可以选择含氮量低的煤种,如褐煤。

一般认为增加煤粉细度、含水量可以减少 NO_x 排放量。煤粉细到一定程度时,挥发分析出以及燃烧过程急速耗氧,煤焦颗粒表面由于贫氧形成还原性氛围,从而还原掉部分挥发分剧烈燃烧产生的 NO_x ,并抑制煤焦燃烧过程中焦炭 N 向 NO_x 的转化。研究发现,颗粒较粗的劣质煤或燃点较高的煤会因为挥发分析出速度慢从而减少 NO_x 的形成^[7]。

在煤粉中添加一定量石灰石等矿物质原料或生活污水、废轮胎等固体废弃物也有助于煤的低氮燃烧^[5,8]。这些添加物一般通过影响煤粉挥发分析出过程,或为 NO_x 还原提供有利条件等手段来降低煤燃烧过程中 NO_x 的排放量。

1.1.2 空气处理

对于空气处理,研究发现将生活污水烘干尾气与空气混合后作为燃煤载气,可以减少 NO_x 排放,其原因在于生活污水烘干尾气中的碳氢化合物对 NO_x 的还原作用^[8]。但烘干尾气比例过大会影响燃烧稳定性;另外,如果直接运用水泥窑系统中的热源,如熟料冷却风对污泥进行烘干,则对水泥厂与污泥处理厂的位置有进一步要求,需要综合考虑成本和收益。

1.1.3 生料处理

在生料中添加矿化剂可以提高生料的易烧性,使回转窑煅烧温度降低,从而降低热力型 NO_x 的产生,可降低 5%~10%,在一些特殊情况下可降低 30%。降低煅烧温度有可能使熟料质量下降^[5]。

1.2 燃烧中控制方法

燃烧中控制方法通过合理组织燃烧来降低燃烧过程 NO_x 排放量:一方面通过合理组织燃烧降低回转窑用煤比例和燃烧温度,进而减少回转窑内 NO_x 的产生;另一方面则通过合理组织燃烧提高分解炉对窑尾烟气中 NO_x 的还原能力,同时抑制分解炉内部燃烧过程中 NO_x 的生成。

1.2.1 回转窑中 NO_x 控制

1) 低氮燃烧器

目前国内水泥行业多使用德国洪堡公司的 PYRO-JET 型、丹麦史密斯 Duoflex 型以及法国 Novaflam 型低氮燃烧器,其中 PYRO-JET 型低氮燃烧器在我国水泥行业使用时间较长,范围较广。PYRO-JET 型低氮燃烧器结构原理如图 1 所示。一次风包括高速直流风、低速涡流风以及中心分风,多风道设计可使低氮燃烧器一次风量降低至 5%~6%。外围高速直流风对高温二次风具有很强的卷

吸作用,可将燃料和二次风均匀分布至火焰下游,拉长火焰进而降低燃烧温度,并减少空气在高温区的停留时间,从而降低热力型 NO_x 的产生;靠近中心部位的低速涡流风可在燃烧器顶部形成低压区,使部分燃料回流到一次风量较少的火焰核心区进行燃烧,进一步减少 NO_x 产生量。低氮燃烧器目前的脱硝效率在 10%~15%^[9],多通道设计可使各通道流量协同调节进而形成大推力、大速差的运行特点,同时对燃料的适应性也更强,是低氮燃烧器独有的优势。

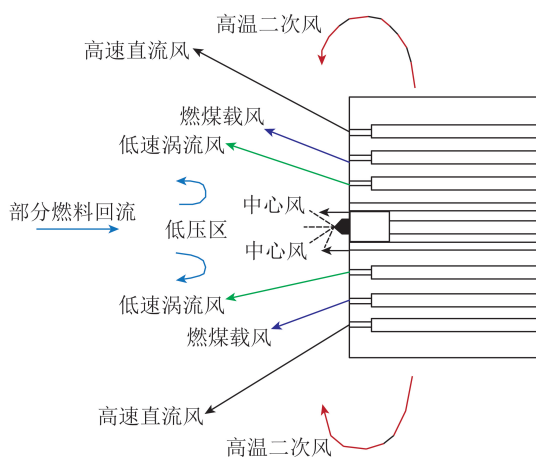


图1 PYRO-JET型低氮燃烧器结构原理^[9]

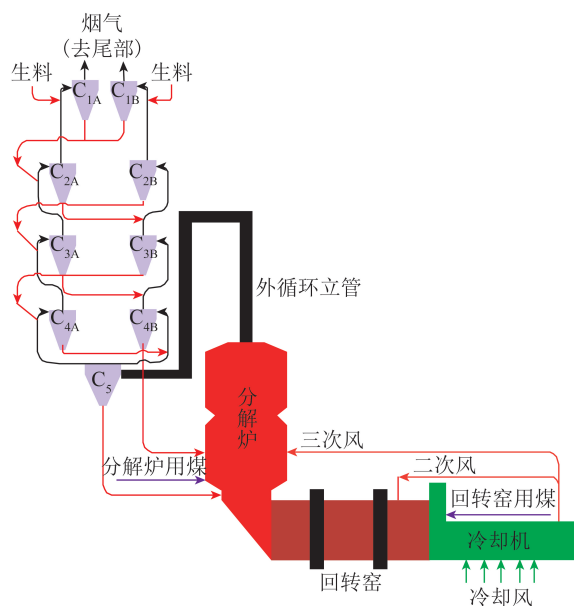
Fig.1 Schematic diagram of PYRO-JET low NO_x burner^[9]

目前,我国水泥生产线大多已安装了低氮燃烧器,效果比较稳定,但过程中仍存在问题。低氮燃烧器结构复杂,投资以及运行维修成本相对较高,对操作人员要求也较高;另一方面,考虑到我国优质煤价高量小,以及劣质煤使用积极性逐渐提高的现状,需要进一步发展低氮燃烧器,以提高其对低品位燃料的适应性^[10]。

2) 高固气比悬浮预热分解技术

该技术通过对悬浮预热器和分解炉进行高固气比设计,以达到 NO_x 减排的目的。根据徐德龙院士对固气比与热利用效率关系的研究^[11],当固气比低于 3.6 时,悬浮预热器热效率随着固气比增加而增加;生料在分解炉中的最终分解率随其在分解炉中停留时间的延长而增大。高固气比悬浮预热分解技术流程如图 2(C 为旋风分离器,下标数字为级数)所示。

由 C_{2A} 、 C_{2B} 旋风筒出口管道进入预热器系统的生料分别经 C_{1A} 、 C_{1B} 旋风筒分离,2 股物料混合均匀后进入 C_{2A} 旋风筒,由 C_{2A} 旋风筒分离出的物料再进入 C_{2B} 旋风筒进行分离,并以此类推;由 C_5 旋风筒分离出的烟气均分为 2 股分别进入 C_{4A} 、 C_{4B} 旋风筒,并

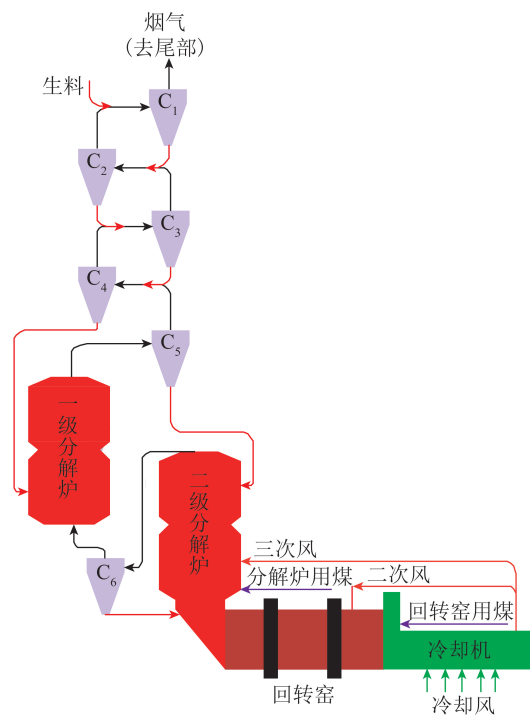
图 2 高固气比悬浮预热分解技术流程^[12]Fig.2 Process of high solid-gas ratio suspension preheating decomposition technology^[12]

分别依次上升至 C_{1A} 、 C_{1B} 后再混合进入尾部烟气处理系统。这种料路交叉串联、气路平分并联的双系列悬浮预热器设计使预热器系统中的固气比增大(但仍小于 3.6),进而使其换热效率增大,降低热耗;在外循环立式分解炉中,分解不完全的生料颗粒由于外循环立管的设置而多次返回分解炉继续分解,使生料在进入回转窑之前分解率接近 100%^[13]。上述设计使回转窑仅需提供熟料烧成中固相反应所需热量,其用煤比例降低至 30%,甚至更低^[12],高温火焰处的气相温度相对普通回转窑较低,热力型 NO_x 产生量也降低。分解炉中燃烧不完全的煤粉颗粒也因为外循环立管的设置而返回至分解炉中燃烧,从而使分解炉中平均氧浓度相对普通分解炉降低,70%的煤粉在分解炉低温(850℃左右)低氧的氛围中燃烧,一方面挥发分 N 的不完全析出使燃料型 NO_x 的生成减少,另一方面更强的还原氛围(平均氧浓度的降低)使得窑尾烟气中更多的 NO_x 被还原,系统整体 NO_x 排放浓度下降。该技术通过调节水泥窑系统自身结构达到降氮减排目的,没有新增额外成本以及二次污染,目前已在国内多条生产线进行工业应用。据报道其工业化应用可以达到 50% 以上的减排效果^[12]。

3) 预烧成工艺

根据回转窑内的传热计算分析^[14],回转窑 850~1 100℃温度区间(生料进一步预热分解)内换热量约为 417 kJ/kg(以物料计,下同),在 1 100~1 450℃温度区间(固相反应)内换热量仅为

43.1 kJ/kg,回转窑窑尾的换热需求远大于窑头,但是窑尾烟气温度低且对流换热能力差,其综合换热效率低。水泥预烧成工艺^[15]采用传热效率极高的悬浮煅烧方法来优化分解炉,使物料在进入回转窑前就全部分解,并进一步加热物料至 1 100℃左右。回转窑内仅进行熟料烧成的固相反应,其用煤比例理论上可以降至 20%,进而达到与高固气比悬浮预分解技术相似的降氮脱硝效果。二级水泥预烧成工艺系统示意如图 3 所示。

图 3 二级预烧成工艺示意^[16]Fig.3 Schematic diagram of two stages preclinkering process^[16]

物料经 C_4 旋风筒分离下来后进入一级分解炉,并随烟气一起进入 C_5 旋风筒,经 C_5 旋风筒分离下来的物料随后进入二级分解炉,随烟气进入 C_6 旋风筒后进行分离,最后进入回转窑煅烧。预烧成工艺采用传热效率极高的悬浮预分解炉代替回转窑部分功能,相对原水泥窑系统整体热效率提高,且回转窑长度缩短 30% 左右,占地面积减小,改造或新建的成本也相对较低。但该工艺需要注意分解炉温度升高后的黏结堵塞问题,需对下料管等相关设备进行升温后处理。目前该工艺处于工程化初期阶段^[17]。

1.2.2 分解炉中 NO_x 控制

分解炉中 NO_x 控制技术主要指分级燃烧技术,该技术将分解炉所用的三次风或燃料分级送入分解炉,在一定区域内形成还原性氛围,增强分解炉对窑尾烟气中 NO_x 的还原能力,同时抑制分解炉自身燃烧过程中 NO_x 的产生。分级燃烧又可分为空气分级

燃烧、燃料分级燃烧以及两者的结合。

空气分级燃烧技术是将分解炉底部原三次风分级送入分解炉的不同位置,以在分解炉特定区域建立还原区。还原区中空气过量系数根据理论计算一般为0.8左右^[18]。燃料在低温(850℃左右)低氧氛围下燃烧时,大量的CO、NH₃、HCN、C_xH_y气体以及焦炭等还原性物质的存在,会使得窑尾烟气中部分NO_x得以还原,同时抑制分解炉中燃料型NO_x的产生。分级风的比例以及送入分解炉的位置都需要通过合适的方法确定,其中分级风的比例可通过计算机数值模拟的方法进行优化改进^[19-20],分级风送入炉膛的位置可通过热工计算确定,原则上以确保NO_x在还原区的停留时间大于1s为宜^[18]。空气分级燃烧技术仅需一次性投资,且几乎没有运行费用,不过其脱硝效率仅有15%~20%^[21],系统运行稳定性较差,且不适用于高硫煤以及石油焦等燃料的燃烧。

燃料分级燃烧技术将分解炉用煤分层喂入分解炉不同位置,以在特定区域建立还原区,进而达到与空气分级燃烧类似的降氮效果。燃料分级燃烧技术不影响正常生产时脱硝效率只有15%~25%^[21],同样不适用于高硫煤和石油焦的燃烧。另外,为保证分解炉中还原区的低氧氛围,需要严格控制窑尾烟气的氧浓度,减少回转窑窑内通风以及漏风,同时需

要掌握好三次风位置以及分煤比例,否则容易出现高温结皮现象。但减小窑内通风会使系统波动敏感性提高,运行稳定性降低,从而影响熟料质量。

目前水泥行业采用的分解炉炉型有30多种,具有较低NO_x排放的分解炉大多采用分级燃烧的设计原理^[22],但由于外形尺寸的区别,不同分解炉的分级燃烧设计方案有所不同,还原区位置也有所差异,常见的还原区位置有窑尾烟室、烟室上升烟道以及分解炉锥部等。DD型分解炉及其派生炉型由于结构设计所具有的喷腾效应使其在脱氮以及煤粉燃烧方面优势突出,因而在我国具有较为广泛的应用。DD型分解炉(图4)分别采用空气分级、燃料分级、空气/燃料分级示意,图中灰色区域为还原区,箭头方向及其所处位置表示不同物料的入口/出口相对方向和位置。分级燃烧技术已在国内外水泥行业普遍采用,虽然能够在一定程度上降低NO_x排放量,但易影响分解炉原有流场,进而影响系统的稳定运行。同时,为保证还原区的低氧氛围,操作人员需要严格把控分风、分煤比例以及窑尾烟气的氧浓度,当窑尾烟气中氧浓度大于3%时,分级燃烧将会失去减排效果^[18],这对操作人员经验和测控系统的精准控制提出了更高要求。对于分级燃烧学术方面的研究,大多借助小型试验和数值模拟的方法,从炉型、工艺参数、燃料类型等角度展开^[5,23-28]。

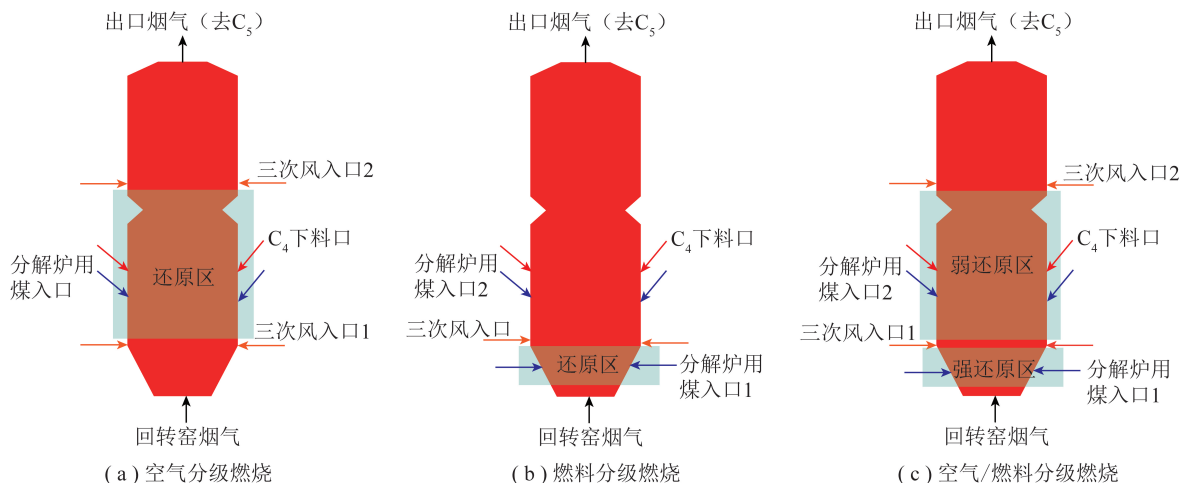


图4 DD型分解炉分级燃烧示意^[27]

Fig.4 Schematic diagram of staged combustion for DD precalciner^[27]

1.3 燃烧后处理方法

燃烧后处理方法即指烟气脱硝技术。根据反映体系的状态,烟气脱硝技术可分为干法和湿法两大类。在国内水泥行业,湿法烟气脱硝技术由于脱硝废液无法处理、二次污染以及需要大量氧化剂等原因鲜少采用。干法烟气脱硝技术中,电子束照射法和脉冲电晕等离子体法对烟气的处理量小,在水泥

行业尚无应用;而吸附法目前仅限于实验室研究,尚未工业化应用;选择性非催化还原(SNCR)技术在水泥行业的应用较为普遍,而选择性催化还原(SCR)技术在国内水泥行业的应用还处于中试试验、个别项目示范和积累运行数据与经验的阶段

1.3.1 SNCR方法

SNCR方法在温度区间为850~1100℃,不使

用催化剂的条件下,利用氨水或尿素(尿素进入炉膛后,首先产生 NH_3 ,再参与 NO_x 还原反应^[29])将烟气中的 NO_x 还原为 N_2 。该技术相对成熟,设备简单,易于改造,对于水泥的生产过程影响也比较小,在水泥行业已经成为标配。但该技术的应用过程中也存在一些问题,如:① 还原剂中水分会使料粒相互黏结,影响回转窑通风;② 还原剂喷嘴需要定期更换;③ NH_3 可能会与烟气中的 SO_2 反应,生成 NH_4HSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 导致堵塞或腐蚀问题;④ 对应用温度窗口要求比较严格,温度低于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 反应速率慢,脱硝效率低,温度高于 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 还原剂则会被氧化为 NO ,反而增加 NO_x 浓度;⑤ 氨逃逸带来的二次环境污染。

对于不同的水泥生产线,SNCR 技术的脱硝效率差异较大,可达 $15\%\sim 80\%$ ^[4]。这主要是分解炉复杂恶劣的环境所致。还原剂喷入的位置(即温度窗口的选择)、用量以及与烟气的混合程度是影响 SNCR 技术脱硝效率的重要因素^[30-33],而分解炉中大量水泥生料的分解使得影响 SNCR 技术脱硝效率的因素变得更为复杂。 CaO 作为生料分解的主要固体产物,会对 NH_3 的转化产生重要影响^[2,5,34-44],生料分解产生的其他金属矿物质也会影响 NH_3 的转化。而 CaO 以及其他金属矿物质对 NH_3 转化路径的作用又会受到 CO_2 、 O_2 以及 CO 等气体成分的影响^[38-42,45-47],而影响的具体路径目前尚无一致的结论。

1.3.2 SCR 方法

SCR 方法在催化剂作用下,利用氨水或尿素将 NO_x 还原为 N_2 ,脱硝效率可达 $80\%\sim 95\%$ 。由于催化剂的使用,该方法氨氮比降低,还原剂使用量以及 NH_3 逃逸率大幅降低,不过其改造投资成本及运行成本较高,对温度窗口要求也较为严苛($260\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$);另外,催化剂易使烟气中的 SO_2 氧化为 SO_3 ^[48],进而与还原剂反应生成硫酸铵,引发催化剂堵塞及设备腐蚀等问题。

SCR 技术虽已成为大型工业锅炉以及电站锅炉烟气脱硝的主流工艺,但由于水泥窑炉烟气粉尘含量高且含碱金属等复杂成分,催化剂易中毒失活等问题,该技术在水泥行业的应用十分有限,国内首套 SCR 脱硝示范装置于 2018 年 10 月在河南登封宏昌水泥公司建成。

SCR 技术在水泥行业有高温高尘、低温高尘以及低温低尘 3 种布置形式。高温高尘布置形式是将 SCR 反应系统安装在预热器 C1 旋风筒之后,余热锅炉之前,此位置烟气温度为 $280\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$,符合

大多数催化剂的活性温度区间。但该位置烟气含尘量极高,易引起催化剂磨损、堵塞以及碱土金属中毒等问题。根据电厂经验,对于高 CaO 烟气可选取含有 WO_3 的催化剂,以延长催化剂使用寿命^[43]。以该布置形式为基础,在 SCR 反应器之前安装高温除尘设备可降低高 CaO 烟气对于催化剂的危害,美国 Joppa 生产线以及我国登封宏昌的 SCR 示范线均采用了该方法。

低温高尘布置形式则将 SCR 反应系统安装在余热锅炉或增湿塔之后,此时烟气温度只有 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,且同样存在高粉尘问题。高尘布置中,SCR 催化剂负载需要综合考虑截距、壁厚以及硬度等条件。目前催化剂有蜂窝式、板式以及波纹式 3 种结构形式,国外水泥窑 SCR 系统中,约 65% 以上的生产线采用蜂窝式催化剂, 33% 左右的生产线使用板式催化剂,波纹式催化剂使用较少^[49]。

低温低尘布置形式将 SCR 系统安装在窑尾除尘器之后,该布置形式很大程度上避免了烟气中的高粉尘问题,且相对另外 2 种布置形式,该布置形式所需空间小,能耗低,催化剂寿命长且运行成本低,工业化应用前景广阔。但窑尾除尘器之后的烟气温度已经降低至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,催化剂的活性十分受限,而有关低温催化剂的研究^[50-55]多集中在催化剂低温活性和抗 SO_2 、 H_2O 两方面,其中清华大学环境学院的李俊华教授团队处于行业领先,不过目前仍处于中试研发阶段。

1.4 联合脱硝技术

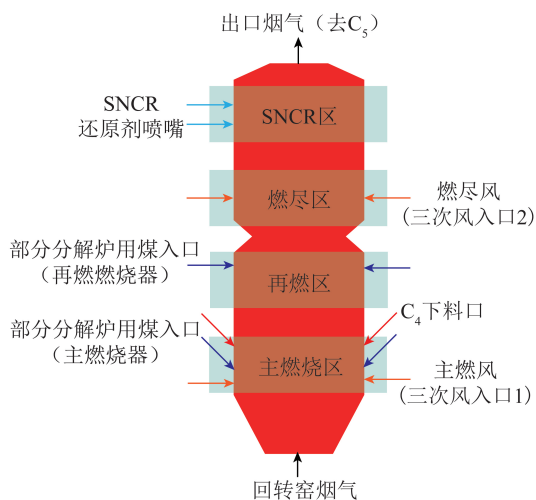
兼顾排放水平以及经济效益,水泥行业常采用多种低氮燃烧技术相结合的方法来达到降本增效的目的,其中以高效再燃脱硝技术和热碳催化还原复合脱硝技术为代表。

1.4.1 高效再燃脱硝技术

该技术结合了分级燃烧技术和 SNCR 技术,通过对分解炉(图 5)区域划分来达到降氮脱硝的目的,图中阴影区域从下到上分别为主燃烧区、再燃区、燃尽区以及 SNCR 区,箭头方向及其所处位置表示不同物料的入口相对方向和位置。文献[56]总结了该技术的工业应用效果,虽然相对分级燃烧和 SNCR 技术单独使用时的脱硝效率更高,但不同规模生产线的 NO_x 排放浓度差异较大。

1.4.2 热碳催化还原复合脱硝技术

热碳催化还原复合脱硝技术结合了燃料处理以及分级燃烧技术,主要通过催化改性材料来提高碳的还原能力,其基本原理是在分解炉内形成还原区,并将催化改性材料和煤粉一起喷入该还原区中。在

图5 高效再燃脱硝技术示意^[16]Fig.5 Schematic diagram of high efficiency reburning denitrification technology^[16]

还原氛围以及催化条件下,煤热解产生的大量CO、碳氢化合物以及焦炭等还原性物质,与窑气中的 NO_x 发生还原反应,同时抑制分解炉自身燃烧过程中 NO_x 的生成。催化改性材料主要采用硅铝酸盐矿物和工业固体废弃物,不但可以起到脱硝作用,同时能够融入水泥熟料,实现水泥熟料的微量增产。据报道,该复合脱硝技术已经在2 500 t/d水泥生产线上完成了工业性试验,脱硝效率可以达到55%~70%^[57]。

2 新涌现的低 NO_x 排放控制技术

目前,我国水泥行业多采用低氮燃烧器、分级燃烧以及SNCR组合的脱硝策略,虽然 NO_x 排放可以满足国家排放标准,但随着地方省市排放标准的不断提高,水泥企业仍面临巨大的环保压力。从发展趋势来看,水泥行业实现超低排放和绿色清洁生产是大势所趋。在此大背景下,近年来涌现出了一些新的脱硝技术。

2.1 水泥窑 O_2/CO_2 燃烧技术

水泥窑 O_2/CO_2 燃烧技术^[58]将富含 CO_2 的再循环烟气与 O_2 混合,通过冷却熟料后成为高温的 O_2/CO_2 混合气体,参与回转窑或分解炉中煤粉的燃烧。该技术以 CO_2 代替 N_2 ,从根本上消除了热力型 NO_x 的产生,同时 CO_2 还可以与煤焦反应生成大量的CO,对燃烧过程中产生的 NO_x 进行还原。烟气再循环的方式增加了 NO_x 的还原时间,理论上可以大幅度减少 NO_x 的产生,但其对熟料烧成的影响仍在探索阶段^[59],目前也只有欧洲进行了小试研究^[60]。该燃烧方式所需的纯氧如果通过普通制氧技术获

得,成本高昂,也有工艺提出通过化学链制氧方法以降低制氧成本。该技术兼具 NO_x 减排以及 CO_2 捕集的功能,不过其在水泥行业的应用总体上处于实验室研究阶段。

2.2 以城市污泥实现水泥窑炉低氮排放技术

该技术是以城市污泥为原材料,以碳还原为关键核心的脱硝技术,其原理为:通过对城市污泥固废进行物理改性,将其转化为BPM高分子后作为还原 NO_x 的载体,利用水泥生产过程中大量排放的 CO_2 中的碳元素作为还原剂,以碳治氮,并将反应后多余的碳通过专利技术制成水煤气,输送到水泥回转窑中作为燃料使用。据报道,该技术目前仍处于工程中试试验阶段^[61]。

2.3 两步还原法脱硝技术

随着低氮燃烧技术的发展,煤粉热解气化耦合燃烧超低氮燃烧技术越来越引起水泥行业的重视^[62],由中国科学院工程热物理研究所循环流化床实验室团队提出的两步还原法就是煤粉热解气化耦合燃烧超低氮燃烧技术的一种。两步还原法是一种 NO_x 综合控制方法,包括燃烧前燃料预热改性、燃烧中 NO_x 的原位还原、以及燃烧后烟气中 NO_x 的热碳还原,综合脱硝效率可达90%。该方法首先对燃料进行预处理,之后进入分解炉内燃烧,以减少燃料型 NO_x 的产生,预处理后的燃料同时对回转窑烟气中的 NO_x 进行还原。烟气进入预热烟道后,再利用热碳对 NO_x 进一步还原。该方法工艺简单,对现有水泥工艺改动少,投资和运行成本与现有技术相比具有较大优势(不足SCR技术的1/10),目前正处于工程示范验证阶段。

3 水泥行业低 NO_x 排放控制技术

对比水泥行业低 NO_x 排放控制技术,燃烧前处理方法可从源头上减少 NO_x 的产生,但其脱硝能力有限,燃烧中控制方法中的低氮燃烧器、高固气比悬浮预热分解技术、分级燃烧技术,以及燃烧后控制方法中的SNCR技术在水泥行业的应用相对成熟,仍有很多学者在开展这些技术的优化研究,预烧成技术以及联合脱硝技术目前也已在实际工程中有所应用,而近年来新涌现出的低 NO_x 控制技术则大多处于实验室或工程试验阶段。水泥行业低 NO_x 排放控制技术对比见表1。

4 结语与展望

面对日益严峻的减排形式,水泥行业深度脱硝工作的开展势在必行。结合水泥行业各种低氮燃烧

表 1 水泥行业低 NO_x 排放控制技术对比
Table 1 Comparison of traditional and new low NO_x emission control technologies in cement industry

低 NO _x 排放控制方法	脱硝效率/%	研究/应用现状
替代燃料(煤油/天然气)	60	不适合国情
空气处理	—	实验室研究
生料中加入矿化剂	5~10	工业应用
低氮燃烧器	10~15	工业应用
高固气比悬浮预热分解	50 以上	工业应用
预烧成工艺	50 左右	工程化初期
分级燃烧	15~25	工业应用
SNCR	15~80	工业应用
SCR	90 以上	工程示范
高效再燃脱硝	80 以上	工业应用
热碳催化还原复合脱硝	55~70	工业试验
水泥窑 O ₂ /CO ₂ 燃烧	—	实验室研究
以城市污泥实现低氮排放	—	中试研究
两步还原法	90 以上	工程示范

技术的特点、优势以及存在问题,对水泥行业低氮脱硝技术的使用以及未来研究提出几点建议:

1) 燃烧中控制方法相对于燃烧前控制方法有更高的脱硝效率,而相对于燃烧后控制方法有更低的成本,因此燃烧中与燃烧后复合技术的使用可以在较低成本下达到较好的脱硝效果。目前,我国大多数水泥生产线都采用低氮燃烧器技术,对于现有需要改造的水泥生产线可采用“分级燃烧+SNCR”或“高效再燃脱硝技术”的组合应用方案进行改造,而对于新建的大规模生产线,为达到更高的排放标准,可采用“低氮燃烧器+SNCR+SCR”或“低氮燃烧器+分级燃烧+SNCR+SCR”组合应用方案进行建设。另外,“高固气比悬浮预热分解技术+SNCR”也是相对较好的选择。

2) 未来水泥行业低氮脱硝技术的发展应注重提高还原氛围下的碳还原能力,以激发碳还原能力为核心进行现有技术的优化以及新技术的探索,同时应考虑到与低氮燃烧技术相匹配的精准自动化、智能化测控设备的应用。回转窑以及分解炉中的燃烧温度和氧浓度是影响水泥窑系统 NO_x 排放的重要因素,低温低氧才能低氮,二者的精准测量以及实时反馈是 NO_x 控制措施的重要依据。另外,局部燃烧温度和氧浓度的变化也会应影响 NO_x 的排放,因此对于二者的测量需全方位进行,自动化和智能化的测控对于水泥行业低氮燃烧技术的应用十分重要。

参考文献 (References):

[1] 中华人民共和国国家统计局. 水泥产量_累计值(万吨) [EB/

OL]. (2020-01-01) [2020-02-18]. <http://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=A01&zbs=A02090Y&sj=202001>.
[2] 中国产业信息网. 2018 年中国各行业耗煤情况预测 [EB/OL]. (2018-07-30) [2020-01-05]. <http://www.chyxx.com/industry/201807/663575.html>.
[3] 马现奇,高旭东,范永斌,等. 国内水泥行业氮氧化物治理及氨排放浅议[J]. 中国水泥,2019(5):78-80.
MA Xianqi,GAO Xudong,FAN Yongbin,et al. Discussion on nitrogen oxide treatment and ammonia emission in domestic cement industry[J]. China Cement,2019(5):78-80.
[4] NEUFFER B,LANEY M. Alternative control techniques document update:NO_x emissions from new cement kilns[R]. United States: North Carolina,Report EPA-453/R-07-006,2007.
[5] 胡芝娟. 分解炉氮氧化物转化机理及控制技术研究[D].武汉:华中科技大学,2004.
HUI Zhijuan.The study on mechanism of nitrogen oxides transformation and control technology for precalciner[D]. Wuhan:Huazhou University of Science and Technology,2004.
[6] 杨加强,梅毅,王驰,等. 湿法烟气脱硝技术现状及发展[J]. 化工进展,2017,36(2):695-704.
YANG Jiaqiang,MEI Yi,WANG Chi,et al. Current status and trends on wet flue gas denitration technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2017,36(2):695-704.
[7] 吴刚. 水泥窑 NO_x 控制技术[J]. 中国水泥,2016(4):91-93.
WU Gang. NO_x emission control technologies for cement kilns[J]. China Cement,2016(4):91-93.
[8] 张灵辉. 水泥分解炉燃料型 NO_x 形成影响因素及源头防治研究[D].广州:华南理工大学,2016.
ZHANG Linghui.Research on the influencing factors of fuel-NO_x and control from pollution source in calciner of cement[D].Guangzhou:South China University of Technology,2016.
[9] CONROY G H. Low NO_x pyro-systems design and operation[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1993, 29 (5): 867-875.
[10] 张保生. 新型干法水泥回转窑中低品位燃料燃烧特性和窑内燃烧过程研究[D].杭州:浙江大学,2007.
ZHANG Baosheng. Combustion characteristics & process of lowgrade fuel in cement ratary kiln [D].Hangzhou:Zhejiang University,2007.
[11] 徐德龙. 水泥悬浮预热预分解技术理论与实践[M]. 北京:科学技术文献出版社,2006.
[12] 霍丽鹏,杨康,徐德龙,等. 高固气比悬浮预热分解系统脱硝优势理论分析[J]. 硅酸盐通报,2014,33(3):656-661.
HUO Lipeng,YANG Gang,XU Delong,et al. Theoretical analysis on the advantage of NO_x remove of the suspension,preheating and pred ecomposition system with high solid-gas ratio[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2014,33(3):656-661.
[13] 霍丽鹏. 高固气比悬浮预热分解技术低氮排放特性机理分析[D]. 西安:西安建筑科技大学,2014.
HUO Lipeng. The machanism analysisi of low nitrogen emission characteristics of HSGR[D].Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology,2014.
[14] 李建锡,胡曙光,陈学军. 大幅提高新型干法窑产量的新方法

- 探讨[J]. 新世纪水泥导报, 2000(1): 6-8.
- LI Jianxi, HU Shuguang, CHEN Xuejun. Discussion on the new method of greatly increasing the output of new dry process kiln[J]. Cement Guide for New Epoch, 2000(1): 6-8.
- [15] 汪澜, 王杰曾, 佟贵山, 等. 一种水泥预烧结生产方法及其系统: CN200710147564.8[P]. 2009-09-02.
- [16] 王新频. 浅论水泥窑烟气降氮脱硝技术[J]. 新世纪水泥导报, 2016, 22(2): 6-13.
- WANG Xingpin. discussion on the technology of nitrogen reduction and denitrification of cement kiln flue gas[J]. Cement Guide for New Epoch, 2016, 22(2): 6-13.
- [17] 徐迅. 入窑生料温度对物料反应特性和煅烧系统温度场分布的影响[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2018.
- XU Xun. Influent of temperature of raw material into rotary kiln material reaction characteristics and temperature profiles of clinker calcination system[D]. Beijing: China Building Materials Research Institute, 2018.
- [18] 彭长寿. 水泥回转窑系统低氮燃烧技术设计介绍[J]. 水泥, 2014(9): 29-30.
- PENG Changshou. Design of low nitrogen combustion technology for cement rotary kiln system[J]. Cement, 2014(9): 29-30.
- [19] 杨协和, 蔡润夏, 张扬, 等. 空气分级技术对焙烧炉内煤气燃烧 NO_x 生成的影响[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3): 75-81.
- YANG Xiehe, CAI Runxia, ZHANG Yang, et al. Effect of air grading technology on NO_x formation of coal gas combustion in a calciner[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 75-81.
- [20] 陈登高, 李振山, 蔡宁生. 煤粉空气分级燃烧中还原性气氛的模拟预测及分析[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(1): 109-122.
- CHEN Denggao, LI Zhenshan, CAI Ningsheng. Numerical simulation and analysis of reductive atmosphere in air staged pulverized coal combustion[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 109-122.
- [21] 温平. 水泥窑几种典型脱硝技术的比较[J]. 中国水泥, 2015(3): 90-93.
- WEN Ping. Comparison of several typical denitration technologies of cement kiln[J]. China Cement, 2015(3): 90-93.
- [22] 江智. 基于多场耦合的生物质燃料分解炉数值模拟研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- JIANG Zhi. Numerical simulation of biomass fuel calciner based on multi field coupling[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [23] DU L, JIN B, ZHENG X, et al. Effect of reburning zone conditions on NO reduction efficiency in an online precalciner-type kiln system[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2016, 35(2): 439-446.
- [24] 田苗. 分解炉分级燃烧低 NO_x 释放特性研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2018.
- TIAN Miao. Research on low NO_x release characteristics of staged combustion in precalciner[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2018.
- [25] 王超. HFC 分解炉全无烟煤高效燃烧数值仿真研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2015.
- WANG Chao. Research on the numerical simulation of high efficient anthracite combustion in HFC precalciner[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2015.
- [26] 张三梅. DD 分解炉分级燃烧减排 NO_x 的数值模拟及优化研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- ZHANG Sanmei. Numerical simulation of low- NO_x staging combustion and optimization research in DD precalciner[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [27] 张千程, 考宏涛, 郭涛, 等. 水泥窑炉 NO_x 减排技术探讨[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(9): 2258-2263.
- ZHANG Qiancheng, KAO Hongtao, GUO Tao, et al. Study on technology of flue gas denitration in cement kiln[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(9): 2258-2263.
- [28] 周棋, 王勇, 刘松霖, 等. 煤粉燃烧过程强化脱硝技术研究[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(4): 111-118.
- ZHOU Qi, WANG Yong, LIU Songlin, et al. Research on enhanced denitrification technology in pulverized coal combustion process[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(4): 111-118.
- [29] 罗峻, 刘国军. 烟气脱硝尿素制氨工艺技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(4): 8-13.
- LUO Jun, LIU Guojun. Research progress of preparing ammonia technologies by urea in gas denitrification[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(4): 8-13.
- [30] FU S L, SONG Q, TANG J S, et al. Effect of CaO on the selective non-catalytic reduction of NO_x process: Experimental and kinetic study[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 249: 252-259.
- [31] LYON R K. Thermal de NO_x controlling nitrogen oxides emissions by a noncatalytic process[J]. Environmental Science & Technology, 1987, 21(3): 231-236.
- [32] ROTA R. Chemical kinetic analysis of the thermal de NO_x process at high reactant concentration [J]. Chemical Engineering & Technology, 2001, 24(5): 539-541.
- [33] 凌绍华. 水泥窑烟气 SNCR 脱硝技术研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2014.
- LING Shaohua. Test and research on SNCR denitration process for cement kilns[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2014.
- [34] FAN W, ZHU T, SUN Y, et al. Effects of gas compositions on NO_x reduction by selective non-catalytic reduction with ammonia in a simulated cement precalciner atmosphere [J]. Chemosphere, 2014, 113: 182-187.
- [35] JOHNSON J E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion [J]. Fuel, 1994, 73(9): 1398-1415.
- [36] 李天津. 中温钙基脱硫条件下喷 NH_3 脱除 NO 的实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2004.
- LI Tianjin. Study on NO removal by injecting NH_3 under medium temperature calcium based desulfurization [D]. Beijing: Tsinghua University, 2004.
- [37] 杨新芳, 赵博, 王淑娟, 等. 中温同时干法钙基脱硫与氨法脱硝的实验研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2011, 51(2): 272-276.
- YANG Xinfang, ZHAO Bo, WANG Shujuan, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO_x by calcium-based sorbent with NH_3 injection at moderate temperatures[J]. Journal of Tsinghua University, 2011, 51(2): 272-276.

- sity, 2011, 51(2):272-276.
- [38] DAMJOHANSEN K, HANSEN P F B, RASMUSSEN S. Catalytic reduction of nitric-oxide by carbon-monoxide over calcined limestone-reversible deactivation in the presence of carbon-dioxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1995, 5(4):283-304.
- [39] ILIUTA I, DAM-JOHANSEN K, Jensen L S. Mathematical modeling of an in-line low-NO_x calciner [J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(5):805-820.
- [40] LI T, ZHUO Y, CHEN C, et al. Effect of CaO on NH₃ + NO + O₂ reaction system in the absence and presence of high concentration CO₂ [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2010, 5(2):287-293.
- [41] LIU H, GIBBS B M. Influence of calcined limestone on NO_x and N₂O emissions from char combustion in fluidized bed combustors [J]. Fuel, 2001, 80(9):1211-1215.
- [42] TARELHO L A C, MATOS M A A, PEREIRA F J M A. Influence of limestone addition on the behaviour of NO and N₂O during fluidised bed coal combustion [J]. Fuel, 2006, 85(7/8):967-977.
- [43] 柯希玮, 蔡润夏, 吕俊复, 等. 钙基脱硫剂对循环流化床 NO_x 排放影响研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(1):1-11.
KE Xiwei, CAI Runxia, LYU Junfu, et al. Research progress of the effects of Ca-based sorbents on the NO_x reaction in circulating fluidized bed boilers [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1):1-11.
- [44] 潘凤萍, 罗嘉, 张煜枫, 等. 钙及其赋存形态对煤热解过程中氮转化的影响 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(1):92-97.
PAN Fengping, LUO Jia, ZHANG Yufeng, et al. Effects of Ca and occurrence forms on transformation behavior of nitrogen during coal pyrolysis [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1):92-97.
- [45] LYU G, LU J, XIE X, et al. Experiment of the reduction of NO by coal in precalciner [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology, 2011, 39(8):124-128.
- [46] SAIDUR R, HOSSAIN M S, ISLAM M R, et al. A review on kiln system modeling [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(5):2487-2500.
- [47] LI S, GE Y, WEI X. Experiment on NO_x reduction by advanced reburning in cement precalciner [J]. Fuel, 2018, 224:235-240.
- [48] 李文华, 尹顺利, 金震楠, 等. 钒基脱硝催化剂 SO₂ 氧化率控制研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(5):8-16.
LI Wenhua, YIN Shunli, JIN Zhennan, et al. Research progress on the control of SO₂ oxidation rate over vanadium based denitrification catalyst [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(5):8-16.
- [49] 廖玉云, 王梦瑜, 曹宗平, 等. 水泥窑 SCR 烟气脱硝催化剂的选型与应用 [J]. 中国水泥, 2016(5):82-86.
LIAO Yuyun, WANG Mengyu, CAO Zongping, et al. Selection and application of SCR flue gas denitration catalyst in cement Kiln [J]. China Cement, 2016(5):82-86.
- [50] BAI B, QIAO Q, LI J, et al. Synthesis of three-dimensional ordered mesoporous MnO₂ and its catalytic performance in formaldehyde oxidation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(1):27-31.
- [51] GAO F, TANG X, YI H, et al. Promotional mechanisms of activity and SO₂ tolerance of Co- or Ni-doped MnO_x-CeO₂ catalysts for SCR of NO_x with NH₃ at low temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317:20-31.
- [52] BAI B, QIAO Q, LI J, et al. Progress in research on catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(1):102-122.
- [53] YANG J, REN S, ZHANG T, et al. Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379:1-11.
- [54] BAI B, QIAO Q, LI Y, et al. Effect of pore size in mesoporous MnO₂ prepared by KIT-6 aged at different temperatures on ethanol catalytic oxidation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(4):630-638.
- [55] CAO F, SU S, XIANG J, et al. The activity and mechanism study of Fe-Mn-Ce/γ-Al₂O₃ catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Fuel, 2015, 139:232-239.
- [56] 苗娜. ERD 高效再燃脱硝技术在水泥工业低 NO_x 排放中的应用 [C]//第四届水泥工业节能环保技术高峰论坛. 徐州: [s. n.], 2015.
- [57] 沈军. 水泥工业烟气中氮氧化物脱除技术 [J]. 江苏建材, 2019(1):14-17.
SHEN Jun. Removal technology of nitrogen oxide from cement industry flue gas [J]. Jiangsu Building Materials, 2019(1):14-17.
- [58] 朱文尚, 颜碧兰, 王俊杰, 等. 应用于水泥熟料生产工艺的氧气/二氧化碳燃烧技术: CN201710519607.4 [P]. 2017-10-10.
- [59] 赵鹏飞. O₂/CO₂ 气氛下分解窑内煤粉燃烧的数值模拟研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2018.
ZHAO Pengfei. Numerical simulation study on coal combustion in decomposition kiln in O₂/CO₂ atmosphere [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2018.
- [60] MANOJ P, ALEXANDER M, MATTHIAS H, et al. Impact of oxy-fuel technology on calcination process [C]//14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference (GHGT-14). Melbourne: [s. n.], 2018.
- [61] 中国水泥网信息中心. 中晶环境: 以污治污 让环保技术实现真正的可持续化发展 [EB/OL]. (2018-11-12) [2019-12-11]. <http://www.ccement.com/news/content/42008039856866.html>.
- [62] 刘兴, 和宇, 卢旭超, 等. 煤粉热解气化耦合燃烧超低氮燃烧技术进展 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(2):32-37.
LIU Xing, HE Yu, LU Xuchao, et al. Review of ultra-low NO_x combustion technology of pulverized coal pyrolysis and gasification coupled with combustion [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(2):32-37.