

耐火材料行业烟气超低排放改造技术分析

胡 洋

（北京中航天业科技有限公司）

摘要：自 2001 年以来，在钢铁、有色、石化、建材等高温工业高速发展的强力拉动下，耐火材料行业保持着良好的增长态势，中国已成为世界耐火材料的生产和出口大国。2011 年中国耐火材料产量约占全球的 65%，产销量稳居世界耐火材料第一。耐火材料行业的环保形势也是十分严峻的，目前也属于一个新开展的项目。对国内集中的几个耐火材料产业园区，河南新密，辽宁海城等地区进行了市场调研。介绍了几种耐火行业所使用的窑炉的情况，包括运行参数，燃烧原料，粉尘性质，温度区间等。并针对隧道窑的特殊工况进行了工艺方案分析。

关键词：隧道窑；耐材行业；超低排放改造

1 耐火材料行业概述

耐火材料，现定义为凡物理化学性质允许其在高温环境下使用的材料。耐火材料广泛用于冶金、化工、石油、机械制造、硅酸盐、动力等工业领域，在冶金工业中用量最大，占总产量的 50%~60%。

自 2001 年以来，在钢铁、有色、石化、建材等高温工业高速发展的强力拉动下，耐火材料行业保持着良好的增长态势，我国已成为世界耐火材料的生产和出口大国。2011 年中国耐火材料产量约占全球的 65%，产销量稳居世界耐火材料第一。

中国耐火材料企业众多，企业规模、工艺技术、控制技术、装备水平参差不齐，先进的生产方式与落后的生产方式共存。行业整体清洁生产水平不高，节能减排任务艰巨。目前，国内耐火行业要进行整体环保改造，达到超低排放要求。

随着“十二五”期间，中国加快淘汰落后及高能耗产能，行业将重点开发和推广新型节能炉窑，开发综合节能技术，开展能源管理，“三废”的排放控制和“三废”资源化回收利用等。致力于用后耐火材料资源化和再利用，减少固废排放，提高资源的综合利用率，全面推进节能减排。^[1]

以下为查阅相关资料以及市场调研所了解到的一些信息如下^[2]：

市场上的主要产品及分类为：黏土砖，硅砖，高铝砖，镁砖居多。生产耐火材料的窑炉一般有隧道窑、电熔炉、推板窑、梭式窑（抽屉窑）等。

生产出的耐火材料具体参数如下表：

名称	主要成分	酸碱性	耐火温度	烧成温度
轻质粘土砖	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	弱酸性	1610~1750℃	1250~1380℃
硬质粘土砖	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	弱酸性	1750~1770℃	1270~1400℃
硅砖	2SiO ₂	酸性	1690~1730℃	1350~1450℃
高铝砖	Al ₂ O ₃	近中性	1770~2000℃	1500~1600℃
普通镁砖	方晶石	碱性	>2000℃	1500~1600℃

作者简介：胡洋（北京中航天业科技有限公司），通讯地址：北京市石景山区实行大街 30 号院 17 号楼 618。邮政编码：100043。
主要议题范围：非电行业工业污染排放控制及运行。

以河南新密为例，目前新密市使用较多的原材料为铝粘土，铝矾土一类的原料，主要化学元素为氧化铝（70%以上），氧化硅，含硫量较高。实测氧为 16%~18%，当地环保局要求按 9%氧折算。目前此处市场大部分为隧道窑，一小部分为推板窑，梭式窑（倒焰窑），电熔炉。市场上大部分的耐火材料企业皆以隧道窑为主，下面对隧道窑进行介绍，以及对其烟气超低排放进行方案分析。

2 隧道窑概述

隧道窑一般是一条长的直线形隧道，其两侧及顶部有固定的墙壁及拱顶，底部铺设的轨道上运行着窑车。燃烧设备设在隧道窑的中部两侧，构成了固定的高温带--烧成带，燃烧产生的高温烟气在隧道窑前端烟囱或引风机的作用下，沿着隧道向窑头方向流动，同时逐步地预热进入窑内的制品，这一段构成了隧道窑的预热带。在隧道窑的窑尾鼓入冷风，冷却隧道窑内后一段的制品，鼓入的冷风流经制品而被加热后，再抽出送入干燥器作为干燥生坯的热源，这一段便构成了隧道窑的冷却带。

在台车上放置装入陶瓷制品的匣钵，连续地由预热带的入口慢慢地推入（常用机械推入），而载有烧成品的台车，就由冷却带的出口渐次被推出来（约 1 小时左右，推出一车）。

应用于钢坯连续加热，或陶瓷连续烧结。

粘土质陶瓷的烧成过程发生的物理化学变化：共有以下九个阶段。

1) 20~200℃，排除残余水。

入窑水分要求：<1%，快烧<0.5%；升温速度：20~35℃/h

2) 200~500℃，排除结构水。

指粘土矿物中的结晶水和层间水，安全阶段，可快烧，40~50℃/hr。

3) 500~700℃，石英晶型转化。

573℃时由 β -SiO₂ 转变成 α -SiO₂，体积膨胀，易变形开裂，升温应慢，升温速度：20~30℃/hr。

4) 700~1050℃，氧化阶段。

进行氧化反应和分解反应。硫化铁、有机物氧化，碳酸盐、硫酸盐、氢氧化铁分解，放出 SO₂ 和 CO₂ 及水蒸气等气体，应在釉面封闭以前氧清氧透，保证良好的氧化气氛和充分的氧化时间，减少窑内温差，适当进行中火保温，否则易出现质量缺陷，如黑点、青边，发黄、起泡等。气氛要求：O₂=4~5%，CO<1%

5) 1050~1200℃，还原阶段。

使氧化铁还原为氧化亚铁，褐黄变为青色，改善制品色泽，达到白里泛青，即“白如玉”的效果。

要求：升温慢，使气体充分排除，减少坯泡；保证气氛，避免重新氧化，CO=2~4%；保证时间，以利于还原反应进行彻底。

6) 1200℃~烧成温度，烧结阶段。

坯体中出现玻璃相，气、固、液相扩散而达致密化，该传质过程与坯体的厚度平方成反比，故烧成时间与坯体厚度平方成正比。应据此确定高火保温时间（1~2 小时），进行高火保温。

要求：升温速度 10~30℃/hr，CO=1%，

7) 烧成温度~700℃，急冷阶段。

产品处于热塑性阶段，可直接吹冷风急冷，冷却速度达 120℃/hr

8) 700~400℃，缓冷阶段。

石英晶型转化，体积收缩，而液相刚刚凝结，较脆弱，易惊釉、开裂，降温速度：<80~

90℃/hr。

9) 400~80℃，快冷阶段。

此时制品强度大，可直接鼓冷风快速冷却。

分带

隧道窑可分为预热带、烧成带、冷却带。^[3]

3 耐火行业超低排放改造主要集中的问题

耐火行业超低排放改造为近几年新展开的一处环境治理工作，目前各式各样的改造方案层出不穷，由于窑型的不同，运行工况，燃烧燃料，坯体原材料等都有区别，主要问题在于以下几点：

1 不同原材料所含化学元素的占比不同，考虑是否会对 SCR 脱硝催化剂产生影响，需要针对性的方案；

2 不同窑型的运行工况不同，需考虑出口烟气温度的变化区间，设计相关的方案，目前出口烟气温度普遍偏低，如何将脱硝反应进行完全从而达到脱硝效率是个重点研究问题；

3 窑炉自身的运行工况，如何调整，在既保证烧制产品质量的前提下，又能够降低出口废气的含量；

4 超低排放改造的建设费用和后期成本如何最大程度的降低，保证企业的经济利益。

在运行过程中，如何使操作简单，减少运行维护人员，最大程度的实现自动化运行。

下面为针对隧道窑的不同特殊工况所采用的技术方案。

4 针对隧道窑的工艺方案

以隧道窑为例，列举一座 98 米隧道窑的参数，以及相关的解决方案

序号	参数名称	单位	参数值
1	隧道窑	条	1
2	燃料		天然气
3	烟气量	m ³ /h	20000 (最大烟气量)
4	烟气温度	℃	120~180
5	窑上烟气粉尘浓度	mg/Nm ³	100
6	窑上烟气 SO ₂ 浓度	mg/Nm ³	2600 (折算后)
7	窑上烟气 NO _x 浓度	mg/Nm ³	500 (折算后)
8	水份含量 (H ₂ O)	%	≤10
9	O ₂ 含量	%	实测氧 14~18% (折算后按 9%)
10	窑炉年运行时间	小时	8640 (全年生产)

出口数据当地环保局要求

项目	单位	数据
出口 NO _x 浓度	mg/Nm ³	≤100
脱硝效率	%	93.3
出口粉尘浓度	mg/Nm ³	≤10
出口 SO ₂ 浓度	mg/Nm ³	≤50
脱硫效率	%	98
系统可用率	%	≥98
SO ₂ /SO ₃ 转化率	%	≤1
总压差	Pa	≤5000

粉尘性质：氧化铝，氧化硅为主（总含量占 70%~80%），为生熟料结合（生料为未经过

烧制的铝粘土等含硫量偏高，熟料为处理过的粘土砖，含硫量偏少)。

方案一 冷端 GGH+加热炉+SCR+热端 GGH+钠碱法脱硫+湿式电除尘器

由于隧道窑低温(出口温度在 120℃~180℃)高硫的运行工况，为了使脱硝催化剂满足活性，且不受硫酸氢铵的影响，所以需要将出口烟气温度提升至 330℃ 以上，保证脱硝反应顺利进行。由于烟气流相比电厂钢铁厂等较小，所以考虑采用钠碱法脱硫对烟气进行脱除，后期运行成本较低，最后经过湿式电除尘器对烟气进行除尘，达到超低排放要求。

此方法无需对原有窑炉进行改造，可以满足超低排放要求，但是后期运行会使用大量的天然气加热，造成较高的运行成本，如何将天然气耗量降到最低是研究的重点。

方案二 半干法脱硫+布袋除尘+尾部烟气换热升温+低温 SCR

隧道窑进料与烟气方向为逆向进入方式，整个过程为预热区→高温区→冷却区。温度分布为从预热区至高温区，烟气温度从常温至 1450℃，从高温至冷却区，温度从 1450 至常温，烟气由冷却带向预热区流动，从预热区排出。采用从预热区(900℃)引烟气至脱硝反应器前对烟气进行升温，再引回至预热区，可保证窑高温区升温正常。在高硫的情况下，可将超低排放工艺路线采用：半干法脱硫+布袋除尘+窑尾烟气加热 SCR 入口烟气，升温至 200℃ 以上进入 SCR+低温 SCR 脱硝。先将出口高硫及粉尘脱除掉，然后加换热器用预热段烟气加热进入 SCR 反应器中的烟气，升温至 200℃ 以上，采用低温催化剂即可对 NO_x 进行脱除。

目前此法需考虑的问题可能有：采用预热段烟气加热脱硝前烟气，导致隧道窑预热段温度升不上去，加热变慢，天然气耗量增加，可能会对生产品质产生影响，需要对隧道窑生产的耐火材料进行深入研究才能确定此方案的可用性。

此法优点：无需增加加热炉，无需使用天然气加热，只需对窑进行改造，引一路烟气出来至脱硝反应器前换热器，再引回至隧道窑预热区，建设成本无大变化，后期运行成本大大降低。

方案三 隧道窑高温区后移+SCR+钠碱法脱硫+湿式电除尘

通过对隧道窑高温区进行改造，将高温区后移(将高温区前侧接入的天然气管道移至高温区末尾，可使高温区后移)，可直接使隧道窑预热段出口烟气温度提升至满足 SCR 脱硝要求温度(可将隧道窑出口烟气温度提升至 330℃ 以上)。可采用的工艺路线为：隧道窑高温区后移提升出口烟温+SCR+湿法脱硫+湿式电除尘

此法优点：无需增加加热炉，无需使用天然气加热，只需对窑进行改造，将出口烟温直接提升至脱硝催化剂反应温度区间，从脱硝反应器出来的烟气在进入脱硫塔前进行喷淋降温，降低进入脱硫塔的温度，再进入脱硫塔进行脱硫处理，建设成本降低，后期运行成本大大降低。

此方案需考虑：隧道窑高温区后移为难点，如何将改造后的隧道窑出口烟气温度控制在合适范围需要和相关厂家进行确认，需要对隧道窑生产的耐火材料进行深入研究才能确定此方案的可用性。

方案四 隧道窑车下排风改造+半干法脱硫+布袋除尘+低温 SCR

通过将隧道窑进行改造，将隧道窑车下排风的烟道进行改造，使其不进入原有预热段外排而是将其排入冷却区再次重新充当助燃风。此改造方法可以使出口烟气中的氧含量降低，所折算出的数据大大降低，且车下风再进入窑内时烟温比自然风温度要高近 100℃ 以上，可以将出口烟温提高 20℃~50℃ 左右，有利于出口烟气温度的提升。改造后控制车下进风量可同时使出口烟温提升且氧含量降低。

使用此窑炉改造方案后，可配合超低改造的方案为：半干法脱硫+布袋除尘+低温 SCR，

在高硫的情况下，还是需要采用先脱硫除尘再进入 SCR 进行脱硝的方案进行，采用半干法脱硫，进入 SCR 反应器中的温度损失会比较低，再采用低温 SCR 技术，使用加热炉的情况下，天然气的使用量会有所减少，后期运行费用相比于中高温 SCR 会大大降低。

此法优点：通过对隧道窑本体进行改造，降低氧含量，提升了隧道窑出口烟气温度，更有利于后端脱硝的反应。

目前此方案在河南新密市科威耐火有限公司正在试行当中。

5 总结

本文章所提的方案分别试用于以下几种特殊工况：

方案一：适合于窑型较大且无法改造，出口氮氧化物和二氧化硫都比较高的隧道窑，能够获得较为稳定且高的脱硫、脱硝和除尘效率。由于需要烟气升温耗费燃料，后期运行成本较高。

方案二：适合于硫含量中偏低，尾部排烟温度较高的隧道窑，后期运行费用较低。

方案三：硫含量较高的隧道窑，可用此方法。改造需要了解隧道窑生产耐火材料品质，高温段后移是否会对窑炉生产的耐火材料品质产生影响需要进行研究。后期运行成本较低。

方案四：改造后可直接使窑内废气的折算值，且可以提升出口烟气温度，有利于脱硫脱硝反应的进行，后期运行费用较低。

我公司还会继续对国内整个耐火行业进行跟踪调研，再优化我们的设计方案，让企业能够采用更省钱，效率达标，运行费用少，占地面积小技术方案。

参考文献

- [1] 宋瑞. 现代陶瓷窑炉: 武汉工业大学出版社, 1996.
- [2] 陈帆. 现代陶瓷工业技术装备: 中国建材工业出版社, 1999.
- [3] 刘振群. 陶瓷工业热工设备: 武汉工业大学出版社, 1998.