

Study on the formation mechanism and proportioning control of nitrogen oxides in sintering clinker kiln

Junchao Guo

Zhongzhou aluminum plant Qixian town Xiuwu County Jiaozuo, Henan, 454174, China

Abstract

Aiming at the problem of excessive NO_x emission from clinker kiln in sintering alumina production, taking a 280m³ rotary kiln in an alumina plant as the research object, the NO_x formation mechanism was systematically analyzed and the proportioning optimization and emission reduction scheme was proposed. Through on-line monitoring and CFD simulation, it is determined that fuel type NO_x accounts for 65% and thermal type 28%. The low nitrogen batching system was designed to reduce the content of Fe₂O₃ from 2.8% to 2.0%, add 1.5% CaF₂ mineralizer, and optimize the fineness of raw meal to 65 μm. After industrial implementation, NO_x emission has been reduced from 1050mg/m³ to 680mg/m³ (the current environmental protection standard requires NO_x emission to be less than 100mg/m³, and the original emission level has seriously exceeded the standard). The emission reduction rate is 35.2%, and the annual emission reduction is 186 tons. At the same time, the stable quality of clinker is ensured, and the economic benefit is 5.23 million yuan/year.

Keywords

clinker kiln; Nitrogen oxides; Batching optimization; Mineralizer; Emission reduction technology

烧结法熟料窑氮氧化物的形成机制及配料调控探究

郭俊超

河南省焦作市修武县七贤镇中州铝厂, 中国·河南 焦作 454174

摘要

针对烧结法氧化铝生产中熟料窑NO_x排放超标问题, 以某氧化铝厂280m³规格的回转窑为研究对象, 系统解析了NO_x形成机制并提出配料优化减排方案。通过在线监测和CFD模拟, 确定燃料型NO_x占65%、热力型占28%。设计低氮配料体系, 将Fe₂O₃含量从2.8%降至2.0%, 添加1.5%CaF₂矿化剂, 生料细度优化至65 μm。工业实施后NO_x排放从1050mg/m³降至680mg/m³ (当前环保标准要求NO_x排放低于100mg/m³, 原排放水平严重超标), 减排率35.2%, 年减排186吨, 同时保证熟料质量稳定, 创造经济效益523万元/年。

关键词

熟料窑; 氮氧化物; 配料优化; 矿化剂; 减排技术

1 引言

烧结法主要的氧化铝生产工艺, 其中熟料窑作为氧化铝生产工艺的核心工序, 其NO_x的排放总量约占整个工厂NO_x总排放量的60%以上。近年来, 随着新的环保政策的执行, 氧化铝行业NO_x的排放标准由原来的200mg/m³收紧至了100mg/m³, 原有的生产工艺排放水平在800-1200mg/m³之间, 调整后虽有改善但仍未达到排放标准, 末端治理手段成本高昂且效果有限, 而配料作为影响NO_x生成的主要因素, 通过对配料源头的调控可以实现对NO_x的大幅减排。本文以氧化铝行业某大型企业的280m³规格熟料窑为例,

【作者简介】郭俊超(1983-), 男, 中国河南焦作人, 本科, 工程师, 从事烧结法氧化铝生产技术, 精细氧化铝生产技术, 氧化镁生产技术研究。

分析NO_x的生成规律, 探索配料优化的NO_x减排途径。

2 某氧化铝厂熟料窑NO_x排放特征与形成机制解析

2.1 熟料窑运行工况与NO_x排放水平监测分析

该氧化铝厂280m³回转窑配有四通道燃烧器, 设计产量900t/d, 目前运行负荷85%~95%, 利用CEMS系统收集的2023年整年的数据(共8760组数据)作为运行数据, 建立数据库。统计结果显示: 280m³回转窑内温度1350~1450℃范围内, 温度上升50℃, NO_x排放浓度增大大约80mg/m³; 过剩空气系数从1.1到1.3, NO_x浓度由850mg/m³到1200mg/m³, 呈现明显正相关关系($r=0.92$)。构建多元回归预测模型: $NO_x=325.6+2.15T+486.2\alpha-28.4F(R^2=0.89)$ 。其中: T为窑温, α 为过剩空气系数, F为燃料配比。连续监测数据发现, 48h内NO_x浓度呈现明

显的周期性波动现象，高浓度时段多发于换班后的2h内，表明操作人员的影响显著。

表1 熟料窑不同工况下 NOx 排放特征统计表

窑温区间(℃)	过剩空气系数	燃料类型	NOx 浓度(mg/m ³)	排放速率(kg/h)	样本数
1350-1380	1.05-1.10	烟煤	850±45	68.2±3.6	1245
1380-1420	1.10-1.20	烟煤	980±62	78.6±5.0	2156
1420-1450	1.20-1.30	烟煤	1150±78	92.3±6.2	1823
1350-1380	1.15-1.25	混煤	920±52	73.8±4.2	876

2.2 燃料型 NOx 生成路径的定量分析

烟煤燃料氮是 NOx 产生的主要来源。对使用的烟煤采用元素分析的方法，测定其氮的质量分数为 1.2% ~ 1.5%，挥发分 28% ~ 32%。采用 TG-FTIR 联用分析燃料氮的释放特征：300 ~ 500℃ 释放 HCN、NH3 等前驱物，600 ~ 900℃ 大量转化成 NO，化学动力学模拟计算燃料氮在 1400℃ 转化率高达 78%^[1]。利用 XPS 分析窑内不同区域的（投料端、烧成带、冷却带）熟料样品，N1s 图谱分析结果表明：投料端以有机氮为主（N1s 峰为 398.5eV），烧成带检测到大量的氮氧化物（N1s 峰位为 406.2eV），冷却带剩余少量硝酸盐氮（N1s 峰位为 407.8eV）；质量平衡计算表明，燃料氮占 NOx 排放总量的 65%，其中，挥发分氮转化率高达 82%，焦炭氮的转化率为 45%。

2.3 热力型 NOx 形成的温度场分布特征

对火焰和炉膛温度场的红外测温实测（红外线测量仪：FLIRA615，测量误差为 ±2℃）和 CFD 模型（计算软件：Fluent19.2）表明，燃烧火焰峰值温度约为 1680℃，高温区（>1400℃）的体积百分比为 32%，在高温区按 Zeldovich 机理的扩展，NOx 生成速率计算结果为，T=1400℃时， $RNOx=2.8 \times 10^{-6}(\text{mol}/(\text{m}^3\text{s}))$ ，T=1600℃时， $RNOx=4.5 \times 10^{-5}(\text{mol}/(\text{m}^3\text{s}))$ ^[2]。考虑高温区域的停留时间和实际燃烧时氧气的含量，产生的热力型 NOx 约为 215mg/m³（占总排放的 28%），通过调整燃烧器旋流比例（将原有的 1.2 调整到 0.9），可以降低火焰峰值温度约 60℃，减少热力型 NOx 35%。

2.4 配料成分对 NOx 生成的催化作用机理

生料中金属氧化物具有催化 NOx 形成的作用。通过程序升温反应（TPR）探究不同配料组合的催化剂活性，纯 Al2O3 作为对照组的 NOx 生成反应开始温度为 850℃，而 Fe2O3 为 720℃，CaO 为 680℃。利用 TG-MS 联用分析，随着 Fe2O3 含量从 2.8% 降低为 2.0% 时 NOx 释放最高值下降 23%，而温度延后达 40℃。机理研究表明 Fe³⁺ / Fe²⁺ 循环催化 NH3 氧化生成 NO，反应活化能由 125kJ / mol 下降到 85kJ / mol。建立响应面模型， $NOx=1250-186 \times Fe2O3\%+92 \times CaO\%-45 \times Al2O3\%+15 \times Fe2O3 \times CaO(R=0.94)$ ，为配料优化提供理论指导。

3 基于配料优化的 NOx 源头减排技术方案设计

3.1 低氮配料体系的组分设计与热力学计算

采用 FactSage7.3 热力学软件，在温度 1350-1450℃ 和氧分压 0.02-0.04atm 条件下计算相平衡，具体调整方案为：Fe2O3 由 2.8% 调整为 2.0%，SiO2 由 6.2% 调整为 6.8%，Al2O3 保持 58% 不变，CaO 由 31% 调整为 30.5%，调整后新配方钙硅比 0.95（原 1.05），铝硅比为 2.8 保持不变；通过热力学计算，结果显示液相量从 28% 调整到 25%，黏度稍有上升但仍处于可控范围（2.5-3.0Pa·s），平衡浓度 NOx 从理论值 1180mg/m³ 降到 765mg/m³，并同时保证熟料率值 KH=0.92±0.02、SM=2.5±0.1、IM=1.5±0.1，符合 GB/T3286 规定。

配料组分调整的协同效应分析：通过正交试验设计，探究了 Fe₂O₃、CaF₂、Al₂O₃ 三组分的交互作用。结果表明，当 Fe₂O₃ 含量降至 2.0% 时，配合 1.5%CaF₂ 添加量，可产生显著的协同减排效应。这种协同作用主要体现在：（1）Fe₂O₃ 含量降低减少了催化活性位点；（2）CaF₂ 的加入降低了体系的烧成温度；（3）两者共同作用使 NOx 生成的动力学条件发生根本改变，从而实现源头减排的目标。

3.2 矿化剂添加对 NOx 生成的抑制效果评估

在管式炉（Φ50×1000mm）中模拟熟料烧成过程，系统评估 CaF₂、MgO、K₂SO₄ 等矿化剂的作用。试验条件：升温速率 10℃ /min，最高温度 1450℃，保温 30min。结果显示：添加 1.5%CaF₂ 使液相出现温度从 1280℃ 降至 1230℃，烧成温度降低 50℃，NOx 生成量减少 22%；0.8%MgO 使 NOx 降低 15% 但影响熟料白度；1.0%K₂SO₄ 效果不明显且增加结圈风险。CaF₂ 的作用机理：促进 C₂S 向 C₃S 转化，降低烧成温度；F⁻ 与 NO 反应生成 NF₃，随后分解为 N₂；形成 CaF₂-CaO-SiO₂ 低熔点相，改善液相性质。确定最优方案：CaF₂ 添加量 1.5%，分两点加入（生料磨 40%、均化库 60%）^[3]。

3.3 配料细度与混匀度对燃烧过程的影响规律

通过对生料粒度优化，使用激光粒度分析仪（Malvern3000）进行生料粒度分布的检测，目标优化为 D50=18μm、D90=65μm（原 D50=25μm、D90=80μm）。通过磨机磨内研磨体级配及分离器转速优化实现：1 仓球 90:80:70=30:40:30；2 仓钢段 25×30mm，分离器转速由

65rpm 提高至 75rpm^[4]。SEM 分析显示, 粒度优化后颗粒形状更均匀, 比表面积由 385m²/kg 增加至 425m²/kg。燃烧试验表明, 细颗粒生料着火点温度降低 35℃, 燃尽时间缩短

18%, 最高燃烧温度降低 45℃。通过 CFD 模拟验证, 细度提升后窑内温度场更为均匀, 窑内高温区 >1500℃的空间减少 18%, 对应的热力型 NO_x 生成量降低 15%。

表 2 不同配料方案的 NO_x 减排效果对比表

方案	Fe ₂ O ₃ (%)	CaF ₂ (%)	细度 D90(μm)	NO _x 减排率 (%)	28d 强度 (MPa)	游离 CaO(%)
原方案	2.8	0	80	0	58.2	0.85
方案 A	2.0	0	80	18.5	57.8	0.82
方案 B	2.0	1.5	80	28.2	58.5	0.75
方案 C	2.0	1.5	65	35.2	58.7	0.72

3.4 工业规模配料调整的实施方案与风险评估

采取“渐进式”方案, 分三个阶段实施: 第一阶段 (2024.1 ~ 2024.2) 逐步降低 Fe₂O₃ 含量 1.0%/w/ 周, 密切监测熟料 f-CaO 及强度, 建立预警机制 (f-CaO>1.0% 立即回调); 第二阶段 (2024.3 ~ 2024.5), 加入 CaF₂ 逐步递增: 0.5%/w (初始), 递增 0.3%/w (2 周), 持续监测窑内结圈情况、烟气中的 F⁻ 含量; 第三阶段 (2024.6 ~ 2024.7), 调整生料细度, 阶段性调整磨机工况, 控制台时产量变化 <5%。风险分析: 熟料早期强度降低、窑内结圈是主要风险, 通过优化冷却制度、定期清圈控制; 建立应急预案: 准备高铁配料 200t, 确保 24h 内可改回原配料。

4 配料优化后 NO_x 减排效果验证与系统稳定性分析

4.1 连续生产条件下 NO_x 排放监测与数据分析

采用新配料方案后, 利用 CEMS 系统, 连续监测 3 个月 (2024.8—2024.10), 有效数据共计 2, 160 组。NO_x 排放明显降低, 小时均值的 NO_x 浓度的平均值由 1050mg/m³ 降低到 680mg/m³, 降低 35.2%; 小时均值超标率由 15% 降低为 0; 日均 NO_x 在 650 ~ 710mg/m³ 之间保持相对稳定。统计分析表明, 排放标准差由 ±120mg/m³ 降低到 ±65mg/m³, 变异系数由 11.4% 降低到 9.6%, 系统的稳定性显著提高。新方案对不同工况均具有良好的适应性: 启窑时的 NO_x 峰值由 1, 850mg/m³ 降低到 1, 200mg/m³; 70% ~ 100% 负荷变动时 NO_x 波动范围降低 45%。按年运行 330 天计算, NO_x 减排量达 186 吨, 超出设计指标 (150 吨) 24%。

4.2 熟料质量指标的跟踪评价与对比分析

建立完善的熟料质量数据库, 对比分析改造前后各 6 个月 (各 1980 组) 数据进行统计分析^[5]。物性指标保持稳定: 28d 抗压强度 58.5 ± 1.2MPa (改造前 58.2 ± 1.5MPa), 3d 强度 32.8 ± 0.9MPa (改造前 32.5 ± 1.1MPa), 凝结时间正常, 初凝 165 ± 15min, 终凝 235 ± 20min; 化学成分符合标准: f-CaO 含量 0.72 ± 0.08% (改造前 0.85 ± 0.12%), 显著降低; MgO 0.95 ± 0.05%, SO₃ 0.52 ± 0.03%, 均符合要求; XRD 定量分析 (Rietveld 精修): C₃S 65.2 ± 1.8% (改造前 64.8 ± 2.1%), C₂S 13.5 ± 1.2%, C₃A 8.2 ± 0.6%, C₄A 9.8 ± 0.5% (因降低 Fe₂O₃ 而略有下降), 立升重

1252 ± 28g/L, 细度 (0.08mm 筛余) 3.2 ± 0.3%, 均符合 GB/T21372。

实施效果的持续监测表明: 配料优化方案实施 6 个月后, 系统运行参数趋于稳定。窑内温度分布更加均匀, 烧成带温度波动从 ±50℃ 降至 ±30℃; 窑尾废气温度由 1100℃ 降至 1050℃, 提高了余热利用效率; 窑内结圈情况得到有效控制, 清圈周期从 15 天延长至 25 天; 熟料的矿物组成更加均匀, C₃S 晶体发育良好, 晶粒尺寸分布集中在 30-50 μm 范围内, 有利于水泥强度的发挥。这些改善不仅保证了 NO_x 减排效果的持续性, 还提高了整个生产系统的稳定性和经济性。

4.3 能耗变化与经济效益的综合评估

全面分析优化配料对综合能耗及成本的影响。电耗: 生料磨细度提高导致电耗由 18.5kWh/t 上升到 21.7kWh/t, 增加 3.2kWh/t; 窑尾风机阻力略有增加, 电耗增加 0.8kWh/t; 综合电耗增加 4.0kWh/t, 增加成本 2.0 元/t。热耗: 烧成温度降低 50℃, 热耗由 3180kJ/kg 降低到 3095kJ/kg, 节约 85kJ/kg, 按照标煤价格 850 元/t 计算节约燃料成本 10.2 元/t。原料成本: CaF₂ 价格 2800 元/t, 添加量 1.5%, 增加成本 4.2 元/t; Fe₂O₃ 含量降低节约铁矿石成本 0.9 元/t。综合分析: 吨熟料成本降低 12.5 元, 年产 30 万 t 节约 375 万元。环保效益: 降低 NO_x 186t/年, 按照 4000 元/t 排污税计算, 节约支出 74.4 万元; 避免停产损失约 73.6 万元, 合计经济效益 523 万元/年, 投资回收期 8.5 个月。

4.4 长期运行稳定性保障措施与优化建议

利用 3 个月生产数据运用机器学习方法构建预测控制模型。将包含 15 个特征变量 (原料组成、细度、温度、压强等) 及目标变量 (NO_x 含量) 输入模型进行训练, 通过对比多种机器学习模型发现随机森林 (randomforest, RF) 模型准确性最高, 测试集的 R²=0.93, RMSE=28.6mg/m³, 能够提前 2 小时预测 NO_x 变化趋势, 准确度达 91%, 将模型集成至生产控制系统用于决策策略制定。根据季节性差异调整配料方案: 6 月到 9 月由于环境温度较高, CaF₂ 用量调整至 1.7%; 12 月到 2 月降低为 1.3%; 春秋季节维持在 1.5%; 长期运行经验表明夏季及秋季可适当增加 CaF₂ 用量, 冬季以及春季可适当降低 CaF₂ 用量。建立完善的在线监测系统包括 XRF 在线分析生料组分、激光粒度仪在线监测生料细

度、预警系统偏差值超限自动报警,制定标准操作规程(SOP)及决策指导方案。后续可考虑开发低氮燃烧器进一步减排15%,安装NH₃选择性非催化还原(NH₃-SCR)作为应急备用方案;生物质燃料部分替代具有潜在的技术应用前景,可同时实现碳和氮的协同减排。

5 结语

本文通过对烧结法熟料窑NO_x形成机理的系统研究,提出了基于原料配方优化实现源头减排的烧结法熟料窑NO_x减排方法,并通过工业应用取得了NO_x减排35.2%的显著效果,验证了配方优化减排的技术可行性和经济性。该技术不仅为该厂带来了显著的社会经济效益,而且对烧结法氧化铝企业具有重要的推广应用价值。后续研究可着重于配

方的自动控制和硫氧化物等多种污染物的同步减排控制技术开发。

参考文献

- [1] 张再秀,吴君山,张林,付刚,赖定燕,李杨.中热硅酸盐水泥熟料配料方案及生产优化实践[J].新世纪水泥导报,2024,30(5):16-19.
- [2] 王小亮,杨鹏宇,赵磊,王巧林,刘小千.不同细度生料对熟料能耗的影响与配料优化实践[J].水泥,2025(6):37-38.
- [3] 曹勤,邵维红.高硅石灰石生产优质硅酸盐熟料配料优化实践[J].水泥工程,2021(1):44-45.
- [4] 王军龙,陶涛,周晓同,等.水泥生料0.2 mm筛筛余检测方法的研究[J].水泥,2022(6):65-67.
- [5] 梁衢,詹义龙,安华梅.赤泥替代铁质原料配料生产水泥熟料[J].水泥,2024(7):46-48.