

Exploration into the Formation and Regulation of Nitrogen Oxides in Sintering Process Clinker Kilns

Wei Zhao

Chinalco Zhongzhou New Materials Technology Co., Ltd., Jiaozuo, Henan, 454174, China

Abstract

The pollution caused by nitrogen oxides is becoming increasingly prominent and is an urgent environmental problem that needs to be solved. The emission of nitrogen oxides has become a key focus of pollution control and reduction in China at present. This article analyzes the formation mechanism, classification, corresponding influencing factors, and regulation of nitrogen oxides during the operation of clinker kilns. Based on production practice, it discusses the adjustment of slurry composition and fixed carbon, as well as the control of air, coal, temperature, sintering state and other conditions during the operation of clinker kilns. Corresponding measures are proposed to enhance the matching between operating conditions and reducing atmosphere in clinker kilns, effectively improving the ability of clinker kiln system to regulate nitrogen oxide emission indicators.

Keywords

nitrogen oxides; nitrogen oxide formation; nitrogen oxide regulation

烧结法熟料窑氮氧化物的形成及调控的探究

赵卫

中铝中州新材料科技有限公司, 中国 · 河南 焦作 454174

摘要

氮氧化物引起的污染问题日益突出, 是当前迫切需要解决的环境问题, 氮氧化物的排放已经成为我国现阶段污染治理和减排的重点。本文通过对熟料窑运行过程中氮氧化物的形成机理和分类及对应影响因素和调控进行分析, 结合生产实践从料浆成分、固定碳的调整, 熟料窑操作过程中风、煤、温度、烧结状态等条件控制, 提出相应的对增强熟料窑内操作条件与还原气氛相匹配等方面进行探讨, 有效提高熟料窑系统调控氮氧化物排放指标的能力。

关键词

氮氧化物; 氮氧化物形成; 氮氧化物调控

1 引言

由于氮氧化物引起的污染问题日益突出, 氮氧化物的排放已经成为我国现阶段污染治理和减排的重点, 也成为当前迫切需要解决的环境问题。某氧化铝生产企业熟料窑是氮氧化物排放的主要根源之一, 在生产过程中, 窑内燃料燃烧时, 空气中的 N_2 及燃料中的含氮化合物被氧化成 NO_x 。在熟料窑 NO_x 的排放管控初期, 因缺乏调控经验, 熟料窑还原效果达不到 NO_x 排放浓度的要求, 因环保管控未能达标直接影响到熟料窑运行效能, 故对熟料窑运行过程中氮氧化物的形成及调控进行分析, 对烧结法熟料窑连续稳定运行显得尤为重要。

2 熟料窑生成氮氧化物的原理

熟料窑运行过程中, 由于窑内高温环境的氧气会同 N_2 反应生成的热力型 NO_x ; 同时熟料窑使用燃料中固定氮在氧化作用下与 N_2 产生的燃料型 NO_x ; 而熟料窑操作过程中出现低温火焰时, 则由于含碳自由基的存在产生的瞬时型 NO_x 。以上三种 NO_x 是熟料窑生成氮氧化物的主要形式。

2.1 热力型 NO_x

主要是熟料窑运转时产生的高温使得一次风中的 O_2 与 N_2 充分接触反应而生成的, 其在温度低于 $1500^\circ C$ 时基本不生成热力型 NO_x , 一般在温度高于 $1500^\circ C$ 时生成, 温度每提高 $100^\circ C$, 反应速率增大 6-7 倍。即熟料窑内的高温使得一次风中的 O_2 与 N_2 发生反应生成的, 熟料窑的燃料以烟煤为主, 热力型 NO_x 为辅。

2.2 燃料型 NO_x

主要是熟料窑使用烟煤作为燃料, 烟煤中的 N_2 在高温燃烧状态下反应而产生, 在熟料窑烧结过程中形成的燃料型

【作者简介】赵卫 (1973-), 男, 中国河南偃师人, 工程师, 从事轻金属冶炼研究。

NO_x 约占 57% 以上。烟煤在熟料窑烧成带即煤管出料阶段容易形成燃料型 NO_x，即燃料中的含氮有机化合物受热分解产生的 N、CN、HCN 等中间产物氧化生成 NO_x。相比热力型，熟料窑运转中燃料型 NO_x 更易于生成。

2.3 瞬时型 NO_x

熟料窑烧结过程中碳氢化合物燃料在加煤量过多时，在窑烧成带周边会快速生成 NO_x。由于燃料挥发物中碳氢化合物高温分解形成的 N 和 HCN，并与 O₂ 作用快速生成，其形成时间只需要 50ms，且与温度关系不大。但在熟料窑烧结过程中瞬时性 NO_x 生成量很少。其不构成窑烧系统氮氧化物的主要来源，一般忽略不计。

3 影响熟料窑 NO_x 的因素

3.1 热力型 NO_x

熟料窑烧结温度最高可达到 1300℃ 以上，而较高的烧结温度对热力型 NO_x 生成量起到决定性作用，其也是确定热力型 NO_x 的最大生成量的关键因素。所以熟料窑操作中要在能确保物料正烧结状态的前提下，改善物料成分与降低正烧结温度之间匹配度，例如采取降低生料浆水分和适度提高料浆碱比指标等措施，同时要监控燃料煤粉的水分（小于 5%）、粒度（小于 50mm）、灰分（小于 11%）、挥发分（V 大于 28%）等指标，做到稳定均匀添加，避免急烧操作，促成降低熟料窑烧成带温度且确保烧结熟料质量的效果，以达到热力型 NO_x 的稳步降低的目的。

热力型 NO_x 生成量与氧浓度的平方根成正比，熟料窑中氧含量高是关系热力型 NO_x 生成量的关键因素。熟料窑操作条件的调整可对氮氧化物生成产生影响，作业中通过对窑头鼓风机股入的空气即一次风，和窑尾排风机在窑内造成负压，通过冷却机股入的空气即二次风的系统调整等手段，控制原则应当是在保证燃料完全燃烧的基础上使空气过剩系数越小越好。实际生产中通常是通过窑头温度（500-650℃）及 O₂ 含量的检测来判断过剩空气的大小，以达到控制窑内氧气浓度及烧结温度的增加，进而有效控制 NO_x 生成量的攀升。

减少物料反应也是控制热力型 NO_x 生成的一个重要因素。热力型 NO_x 生成过程较为缓慢，熟料窑的高温区域位于窑的烧成带，物料在烧成带的反应时间长短与 NO_x 生成量呈线性关系。在确保物料正烧结状态前提下，为减少物料在窑烧成带的停留时间，可通过适当提高熟料窑转速，降低入窑物料（生料浆）细度，以增大物料反应比表面积和反应速度及完全程度，一般物料（生料浆）细度要求 120# 筛上残留小于 14%；同时控制窑内烧结火焰的长度，缩短窑内氧化区的长度，扩大还原区长度，有效减少氮氧化物的生成。

3.2 燃料型 NO_x

熟料窑中的燃料型 NO_x 是燃料烟煤所含的氮化合

物在窑内燃烧过程中氧化而生成的，因烟煤中氮的热解温度一般为 600-800℃，其要低于煤粉燃烧时的温度，此时烟煤燃烧时易生成燃料型 NO_x，且在烟煤燃烧 NO_x 产物中占 65%~85%。熟料窑所用烟煤挥发分含量相对较高，即由气相氮的氧化（挥发分）构成的挥发分 NO_x 是熟料窑产生燃料型 NO_x 的主体。

涉及熟料窑生成燃料型 NO_x 的因素有烟煤的氮含量、挥发分含量、熟料烧结温度、燃烧时段氧浓度、反应时间和 O₂ 含量以及研磨后煤粉的物化学特性有关。一般熟料窑用烟煤的含氮量约为 0.6~1.5%，氮的转化率（β）约为 70%，其中挥发分含量 V 大于 28%；而熟料窑用煤挥发分增大对应 NO_x 转换量就增大，且挥发分 NO_x 转化程度同 O₂ 浓度的平方呈正比，特别是火焰温度越高 NO_x 转换量就越大。故熟料窑在用煤品种上需充分考虑氮含量和挥发分含量对排放的影响，以及通过煤粉细度调控降低挥发分的析出及燃烧的速度，从而从操作层面控制燃料型 NO_x 生成量。

3.3 瞬时型 NO_x

在熟料窑烧结过程中燃料部分产物与一二次风中的 N₂ 发生反应而生成的瞬时型 NO_x，因其生成量较小，一般不作重点关注。

4 生产中总结的降低 NO_x 排放的经验措施

4.1 低氮燃烧

低氮燃烧属于前端脱硝技术（LNB 技术），其从燃烧角度可分为空气分级燃烧（对氮氧化物的降低约在 15%~30%）、燃烧分级燃烧（对氮氧化物的降低约在 20%）和烟气再循环燃烧（对氮氧化物的降低约在 20%~30%），无论哪一种低氮燃烧技术或低氮燃烧器，其核心在于配风，方式有两种：

一是通过减少气体中的氧含量，相当于控制空气过剩系数为 1 或小于 1，在此状态下，空气中的氧气全部与燃料发生反应，而与氮气发生反应的氧气相对较少，产生 NO_x 的概率对应就减少了。

二是降低烧结火焰温度及延长燃烧时间。降低烧结火焰温度和延长燃烧时间，影响回转窑的质量和产量，不符合回转窑高产、优质的要求。

低氮燃烧因为严格控制风量，往往造成煤粉的不完全燃烧。降低 NO_x 的浓度与充分燃烧有着根本冲突，若过分追求降低 NO_x 的浓度，煤粉的燃烧效率低，煤耗大增，得不偿失。

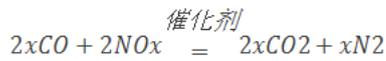
运行效果：烟煤的效果比无烟煤效果好（无烟煤燃烧温度较高）烟煤的排放效果 NO_x 达到 250~300mg/m³，优质烟煤可达 200 mg/m³，NO_x 的排放效果达不到中州的要求（< 100 mg/m³）

运行中需要关注的问题：①降低 NO_x 的浓度与充分燃烧有着根本冲突，煤耗较高；② NO_x 排放最好效果要可以

达到小于 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 的。

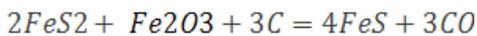
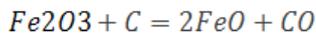
4.2 生料浆成分的影响

根据脱硝核心技术原理，固定碳在窑内产生的 CO 也能起到一定的抑制氮氧化物生成或脱硝作用。其反应方程式为：



同时我们在生产中发现，生料固定碳含量与窑内氧含量和氮氧化物的排放关系密切，虽此还原反应需要催化剂促进反应，但窑内温度较高，很有可能给此反应提供相应的能量，起到催化剂的作用。

资料显示 Fe 及其氧化物和 CO 的作用下，能够有效降低氮氧化物分解温度，对 $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ 分解有一定的促进作用。使氮氧化物的分解温度能从 827°C 降低至 $647^\circ\text{C} \sim 727^\circ\text{C}$ ，在 850°C 时，NO 的分解率能从 10% 提高到 45%~70%。



4.3 生料浆固定 C

将生料煤和干生料浆通过计量，经磨碎、混合、搅拌含一定固定碳含量的生料浆，将其喷射进入回转窑中进行加热，生料煤和氧气反应生成 CO，在脱硫完成后，多余的 CO 把废气中的 NO_x 还原成 N_2 ，实现回转窑烟气的脱硝。该脱硝方法能够有效实现湿法回转窑烟气脱硝，并且烟气脱硝率在 49.7% 以上，安全有效。生料浆中的固定碳控制到位，加上熟料窑热工制度分布合理，NO_x 可以控制到 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 以下（详见图 1）。

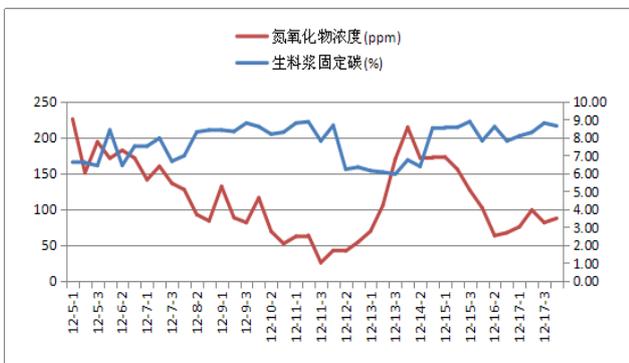


图 1 生料浆固定碳与氮氧化物关系

4.4 窑尾含氧量

对熟料窑头、窑尾密封装置及烟道、电收尘漏风进行综合治理，控制空气过剩系数，降低废气中 O_2 含量，设法建立 $\alpha < 1$ 的富燃料区，使燃料氮在其中尽可能多地转化成挥发分 N，从而在还原性气氛条件下促使燃料氮转变为分子氮 (N_2)。即尽可能地抑制 NO_x 的生成，而且对已生成的 NO_x，则要创造条件尽可能地促使 NO_x 的破坏和还原。料浆配方方面，降低物料水分，生料浆倒槽 [F/A] 大于 0.080，

降低脱氮反应的初解温度和提高转化率。

4.5 熟料窑操作的配合

①在保证煤粉充分燃烧以及不影响煤磨废气的基础上，尽量减少前风用量，减少一次风入容量，降低窑内氧含量；降低空气过剩系数：窑头、尾密封，已经进行了治理^[1]。②在保证窑尾烘干效果的前提下，适度关小排风机转速，降低窑尾排风量。③控制好窑内烧结温度，严禁高烧，降低氮氧化物的生成速度，控制氮氧化物的生成量^[2]。④控制火焰长度，降低氧化区的长度，减少氮氧化物的生成时间。⑤氮氧化物持续偏高时，要根据情况适当加产加压，增加生料雾化面积，增加料层厚度，增加用煤量，也会有助于降低氮氧化物的生成。⑥生料浆配制上，要保证生料加煤量，提高 CO 气体含量，A 槽生料浆固 C 要维持在 5.5% 以上^[3]。⑦停窑检修期间，要对窑尾扬料板进行恢复，增加扬料板数量，增加换热效果，对控制氮氧化物也有一定效果。

4.6 富氧燃烧技术

富氧燃烧技术，又称为空气分离 / 烟气再循环技术或氧燃料燃烧技术。

①采用烟气再循环的方式，使燃烧炉内 CO_2 浓度提高。 O_2 与烟气中的 CO_2 以一定比例混合，作为燃料的氧化剂，使燃料燃烧可保持燃烧温度，最终得到了与空气燃烧方式一样的热能。

富氧燃烧由于提高了 O_2 浓度，加快了燃料燃烧速度，使炉内温度升高，并且不再进入空气，不再产生热力型 NO_x，由于其 O_2/CO_2 循环燃烧的特性，使生成的 NO_x 在窑内停留的时间增加，增强了 NO_x 与 CO 的还原反应，从而提高脱硝效率，降低最终 NO_x 排放量。

②不采用烟气循环方式，只提高一次风中的 O_2 浓度，加快燃料燃烧速度，提高窑内温度，加剧热力型 NO_x 的生成，提高最终 NO_x 排放量。

5 结论

①实际上在熟料窑生产中，使用烟煤的挥发分较高，为控制燃料型 NO_x 排放：一是在保证燃料完全燃烧前提下，控制和减少空气过剩系数；二是控制空气与燃料的前期混合；三是提高熟料的局部燃料浓度。②结合热力型 NO_x 产生的条件，前提是控制熟料窑烧成带高温烧结状态；其次是控制熟料窑内较高的氧浓度，可采取：一是减少烧料窑燃烧最高温度区域范围；二是降低熟料窑燃烧的峰值温度；三是降低熟料窑系统燃烧的过量空气系数和局部氧浓度。③在调整生料浆指标与降低 NO_x 的要求相匹配的同时，可考虑通过采用富氧燃烧等新技术降低 NO_x 排放。

参考文献

- [1] 杨重愚.氧化铝生产工艺学[M].冶金工业出版社,1982.
- [2] 梅剑珊.氧化铝生产工艺[M].冶金工业出版社,1993.
- [3] 郭万里.氧化铝制取工艺[M].山西人民出版社,2006.