

研究论文

水泥回转窑内 NO 生成的模拟

王世杰¹, 陆继东¹, 李卫杰¹, 任合斌¹, 李 捷¹, 胡芝娟²

(¹华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; ²天津水泥工业设计研究院, 天津 300400)

摘要: 采用气固流动、煤粉燃烧和 NO 生成模型, 结合物料烧成过程的物理化学反应热效应的一维热流函数, 对采用 4 通道燃烧器的某 3000 t · d⁻¹ 生产能力的全尺寸水泥回转窑内 NO 的生成进行了数值模拟研究, 对水泥回转窑内 NO 生成机理及分布规律进行深入的分析. 研究表明: 水泥回转窑内 NO 生成主要为热力型 NO 和燃料型 NO, 并且以热力型 NO 为主要生成方式, 燃料 NO 主要在窑头的燃烧带产生, 热力 NO 主要产生于高温烧成带, 并且燃料 NO 与热力 NO 的生成过程存在着相互抑制作用.

关键词: 水泥回转窑; NO 生成; 数值模拟

中图分类号: TQ 534.9

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2006) 11-2631-07

Numerical simulation of NO formation in cement rotary kiln

WANG Shijie¹, LU Jidong¹, LI Weijie¹, REN Hebin¹, LI Jie¹, HU Zhijuan²

(¹ State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology,

Wuhan 430074, Hubei, China; ² Tianjin Cement Industry Design & Research Institute, Tianjin 300400, China)

Abstract: Based on a set of mathematical models describing the physical and chemical processes (gas-solid flow, pulverized coal combustion, zone heat flux of clinker, and NO formation and reduction) in a cement rotary kiln, the distributions of gas temperature and gas components (O₂, CO, NO) were obtained by numerical simulation of a 3000 t · d⁻¹ full scale cement rotary kiln with four-channel burner. Besides, the mechanisms of NO formation and reduction in the cement rotary kiln were analyzed. The results indicated that the amount of NO mainly came from thermal NO and fuel NO. Thermal NO played a dominant role in the NO amount. Fuel NO was mainly formed in the combustion zone, while thermal NO was mainly formed in the high temperature sintering zone. In addition, mutual inhibition existed in the formation process of fuel NO and thermal NO.

Key words: cement rotary kiln; NO formation; numerical simulation

引 言

氮氧化物是造成大气污染的主要污染源之一. 由于水泥回转窑是水泥工业 NO_x 的主要产生源头, 随着国家对水泥工业 NO_x 排放标准的不断提高, 迫切需要对回转窑内的 NO_x 生成机理及分布规律

进行深入研究, 以寻求更好的低 NO_x 燃烧技术^[1].

近年来, 国内外的一些研究者或者水泥公司对水泥回转窑降低 NO_x 的理论与技术进行了一定的研究工作. Scheuer 等^[2]对水泥悬浮预热器回转窑的 NO_x 生成机理进行了分析, 并利用 NO_x 生成的

2005-09-30 收到初稿, 2006-01-25 收到修改稿.

联系人: 陆继东. 第一作者: 王世杰 (1977—), 男, 博士研究生.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2002AA529150).

Received date: 2005-09-30.

Corresponding author: Prof. LU Jidong. E-mail: jdlu@mail.hust.edu.cn

Foundation item: supported by the High-tech Research and Development Program of China (2002AA529150).

均相反应动力学考察了温度、过量空气系数以及二次燃烧对氮氧化物生成的影响。Salmento 等^[3]和谢国华^[4]对影响回转窑烧成带 NO_x 生成量的因素进行了分析, 如最高火焰温度、火焰形状、过量空气系数、物料在烧成带的停留时间以及窑气在烧成带的停留时间等, 提出控制水泥回转窑氮氧化物排放的主要措施应该放在低 NO_x 燃烧器的开发上。Smart 等^[5]在模拟回转窑实验台上考察了单通道燃烧器和多通道燃烧器降低 NO_x 的效果, 发现采用多通道燃烧器通过改变燃烧条件可以抑制 NO_x 的生成。

虽然国内外的研究者对回转窑内 NO_x 的生成进行了大量的研究, 但是多数的研究都是通过回转窑实验台或者半工业实验完成的。由于回转窑运行的自身特点, 使得他们对窑内 NO_x 的生成及分布规律无法进行测量, 得到的仅是窑尾的各项参数。同时, 又由于回转窑内煤粉燃烧、高温传热、熟料烧成等一系列复杂物理化学过程, 使得对水泥回转窑窑内过程的模拟还存在很多不确定性, 并且没有模拟 NO 的生成。国内外的一些研究者仅仅模拟了回转窑内煤粉燃烧过程, 但没有考虑熟料生成过程对火焰的影响^[6-7]; 有的研究者将回转窑沿轴向分成若干区域, 并考虑简单的几个熟料生成反应, 通过能量和物料平衡得到了窑内气体、物料以及窑壁温度沿窑长的一维变化规律^[8-9]; 叶旭初^[10]采用“区段法”和“主控过程”的研究思路, 将回转窑轴向分为窑尾段、换热段、煤粉燃烧段和冷却段, 认为煤粉燃烧段主要提供高温环境, 熟料烧成所需要热量由自身反应热提供, 并模拟了预热器回转窑内过程。Mastorakos 等^[11]也通过考虑熟料的几个

简单的动力模型, 借助于商业软件 FLOW 3D 和 RAD 3D 得到了窑内气体的温度分布, 但没有给出各气体组分, 特别是 NO_x 的生成与分布规律。

本文主要通过对新型干法水泥预分解回转窑内熟料生成过程的分析, 建立了熟料生成的区段热流模型, 结合气固流动、煤粉燃烧和 NO 生成的数学模型, 并借助于商业软件 (FLUENT) 对采用 4 通道燃烧器的全尺寸水泥预分解回转窑内 NO 的生成进行了三维数值模拟, 并分析回转窑内各组分的分布规律及 NO 的生成机理, 为深入了解水泥回转窑内的 NO 的生成过程及低 NO_x 燃烧器的开发提供新的途径。

1 物理数学模型

1.1 新型干法水泥预分解回转窑工艺及氮氧化物的生成

图 1 为新型干法水泥回转窑系统模型的结构示意图。生料首先被加入一系列悬浮预热器, 然后进入分解炉, 在其中大部分被分解。物料经过预热、分解, 然后从窑尾加入窑中, 在窑内进行烧成过程, 最终烧成的水泥熟料从窑头卸入冷却机。约 45% 煤粉从窑头的燃烧器喷入, 在回转窑中放热高温燃烧, 满足熟料形成的各工艺带需要。一次风温度较低, 从燃烧器各通道喷入, 来自冷却机的高温二次风从燃烧器与回转窑之间的空腔中喷入, 燃烧生成的烟气经窑尾烟室进入分解炉。煤粉在回转窑及分解炉两处燃烧, 由于回转窑内温度较高, 会生成大量的热力氮氧化物; 分解炉中温度较低, 主要以燃料氮氧化物为主。同时, 从回转窑与分解炉的连接方式看, 如果合理组织分解炉燃烧可以还原窑

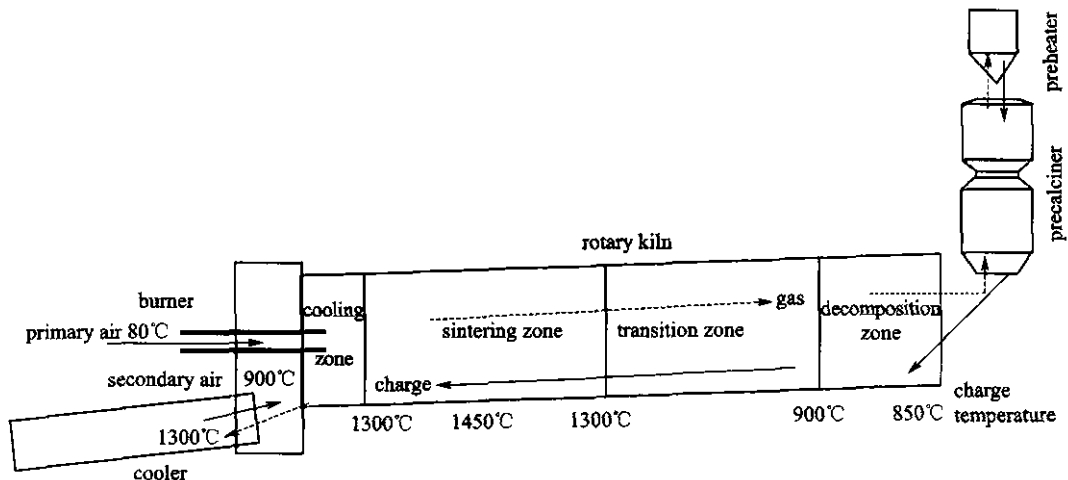


Fig. 1 Abridged general view of modern dry process cement rotary kiln system

尾气中氮氧化物，从而可以减少水泥工业氮氧化物的排放。可见，回转窑是水泥工业氮氧化物产生的主要源头。

1.2 熟料生成热效应的区段模型^[12-13]

水泥回转窑中除了煤粉燃烧放热反应外，还进行着生料的一系列化学反应，包括部分碳酸钙的分解反应、生料各成分之间发生的固相反应以及固相-液相之间的相变等。到目前为止，要想将这一系列物理化学反应过程准确模拟仍然是一大难题。

水泥熟料的形成过程，实际上是将原料中的 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 4 种主要的组分，在高温状态下煅烧，使之发生化学反应，形成 3CaO·SiO₂ (C₃S)、2CaO·SiO₂ (C₂S)、3CaO·Al₂O₃ (C₃A)、4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ (C₄AF) 4 种硅酸盐水泥熟料主要矿物的过程。在这 4 种主要矿物的形成过程中，对温度、热量等条件的需要是不同的。因此，在回转窑中产生了许多不同的物理化学反应区域或称反应带。

根据设计及运行经验，依据水泥原料在回转窑内发生的一系列化学反应和物理变化，将预分解回转窑划分成几个工艺带，依次是碳酸盐分解带、升温+过渡带、烧成带和冷却带，各带长度比例大概为 18:35:41:6，如图 1 所示。因此，依据物料在各带的化学热效应以及各区段物理热效应，通过计算得到一个一维的沿轴向的分段热通量函数，如图 2 所示。将此热通量函数作为回转窑的能量方程求解过程的壁面边界条件，进而模拟窑内的温度场分布。

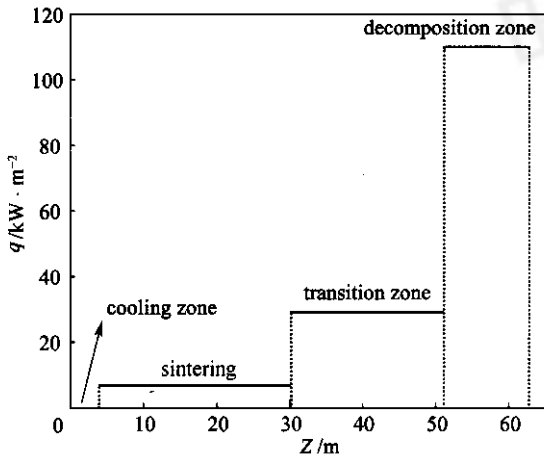
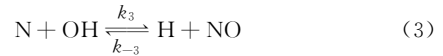


Fig. 2 Zone heat flux function of clinker formation process

1.3 回转窑内 NO_x 生成机理

NO 的生成机理主要为 3 种：热力 NO、燃料 NO 以及快速 NO。热力 NO 是用空气中 N₂ 在高温下氧化生成的氮氧化物。热力 NO 与燃烧温度的关系密切，当燃烧温度低于 1500℃ 时，热力 NO 的生成量极少，当燃烧温度大于 1500℃，NO 的生成量随温度升高呈指数迅速增长。燃料 NO 是煤中 N 转化形成的 NO，它分为挥发分 NO 及焦炭 NO。快速 NO 是碳氢化合物燃料在燃烧分解时，其中间产物和空气中的 N₂ 反应生成的氮氧化物，一般在富燃条件下才产生，回转窑内煤粉燃烧中其产生比例不到 5%。对于煤粉在水泥回转窑内燃烧，主要考虑了热力 NO 和燃料 NO。

对热力型 NO_x，本文采用广义的 Zeldovich 机理^[14]。从氮分子形成热力 NO 的主要反应路径为



燃料型 NO 的生成机理是比较复杂的，考虑到工程应用和数值计算的特点，本文采用的燃料 NO 生成路径如图 3 所示。假定燃料氮分布在挥发物和焦炭之间，焦炭氮直接氧化成 NO，挥发分氮首先全部转变为 HCN^[15]，然后氧化生成 NO，同时考虑 HCN 和焦炭对 NO 的还原反应。

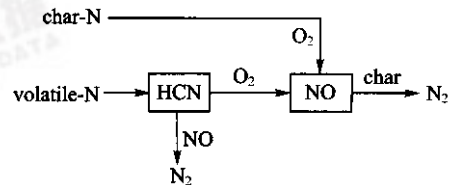


Fig. 3 Formation mechanism of fuel-NO

根据以上 NO 反应机理，得到 HCN 和 NO 的生成速率，并将其作为 HCN 和 NO 运输方程的源项，进而可以模拟回转窑中 NO 的生成。

1.4 数学模型

回转窑内的气固流动是一种典型的带化学反应气固两相湍流流动。由于燃烧器的强旋流、大速差的作用，使得回转窑内出现回流以及气固返混的现象。考虑到 RNG $k-\epsilon$ 模型在工程中对处理带回流流动规律的实用性，采用 RNG $k-\epsilon$ 模型来模拟回转窑内的湍流流动^[16]。对于煤粉颗粒的运动采用随机颗粒轨道模型，煤粉颗粒只考虑气体阻力和重

力作用^[17]。

一般把煤的燃烧分为热解和煤焦燃尽两个阶段。对于挥发分析出过程，采用双平行反应模型模拟^[18]。对于煤焦燃尽过程，采用收缩核模型，认为煤焦的燃烧速率同时受化学反应动力学和氧扩散条件的控制^[19]。挥发分燃烧主要采用简单化学反应系统模型，并用非预混燃烧混合分数方程描述窑内煤粉燃烧过程中的输运现象。

在水泥回转窑内，为了满足熟料烧成的需要，燃烧温度比较高。因此，对于窑内的换热还要考虑辐射换热过程，采用 P1 模型进行模拟计算^[20]。

2 模拟对象及假设

模拟对象为 $3000 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 的回转窑，尺寸为 $\phi 4.3 \text{ m} \times 63 \text{ m}$ 。模拟的窑用燃烧器为 4 通道燃烧器，它是一种旋转射流和直线射流相组合的燃烧器，主要有轴流风、旋流风、煤风以及由多孔组成的中心风。模拟过程中假设：(1) 忽略回转窑、物料的转动及物料的填充体积；(2) 忽略分解带少量二氧化碳气体的逸出；(3) 研究的过程视为准稳态。

3 模拟结果分析

图 4 为回转窑内轴向切面的温度分布图。二次风入窑温度一般较高，约 1173 K，一次风入窑温

度较低，约 353 K。从图 4 看出，在燃烧器出口处温度约为 700 K，煤粉着火燃烧，随着煤粉的燃烧释放出大量的热量，温度迅速上升。为满足熟料烧成的需要，煤粉燃烧火焰除了要保证物料达到完全反应的温度，还必须满足反应所需要的时间及与之相适应的火焰长度。从图 4 看出，在回转窑沿轴向 20~50 m 区域形成一个高温烧成区，平均温度约为 2000 K。在窑尾端，由于部分生料的升温 and 分解吸收大量的热量，温度逐渐下降。图 5 为回转窑内氧气浓度的轴向切面分布图。从图 5 看出，一次风量仅为 14.7%，在燃烧器出口处，由于煤粉挥发分的燃烧，消耗了大量的氧气，致使氧气浓度较低，部分焦炭不能完全燃烧。随着二次风不断地被卷入，满足大量的 CO 燃烧及残余焦炭的烧尽。从图中也可以看出，在回转窑 10 m 后，湍流作用逐渐减弱，残余焦炭的燃烧主要沿回转窑中心，同时受重力作用逐渐向下偏移，周围二次风中氧气通过扩散向中心转移，因此，沿轴向中心区域氧气的浓度较低，窑壁附近氧气浓度较高。在回转窑出口处，氧气平均浓度约为 3%，一氧化碳平均浓度约为 0.2%，燃尽率约 97%。

为了考察水泥窑中 NO 的生成机理，对燃料 NO 和热力 NO 的单独生成过程分别进行了模拟计算。图 6~图 8 分别为燃料 NO、热力 NO 和总 NO (燃料 NO 和热力 NO) 的量浓度沿轴向切面的分布图。图 9 为 NO 截面平均浓度沿轴向的变化规

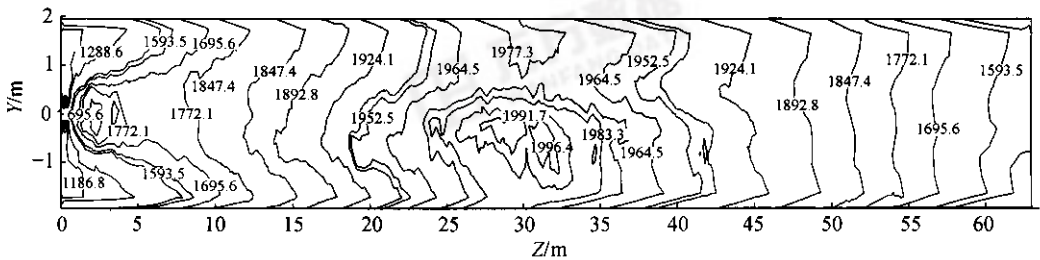


Fig. 4 Temperature contour of cross-section along rotary kiln/K

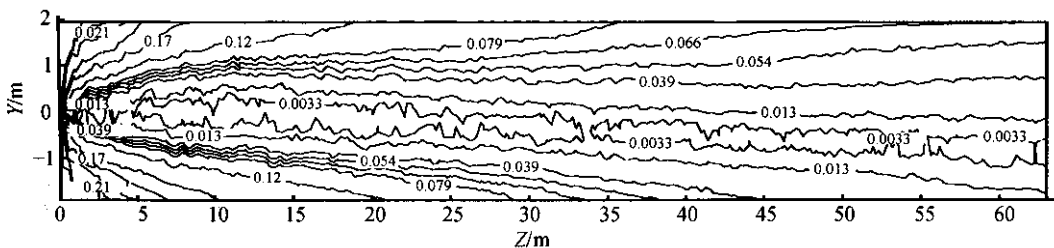


Fig. 5 O₂ concentration contour of cross-section along rotary

律。从图 6 可以看出，挥发分 NO 在着火阶段随着

挥发分的热解燃烧大量生成。在这个阶段，挥发分

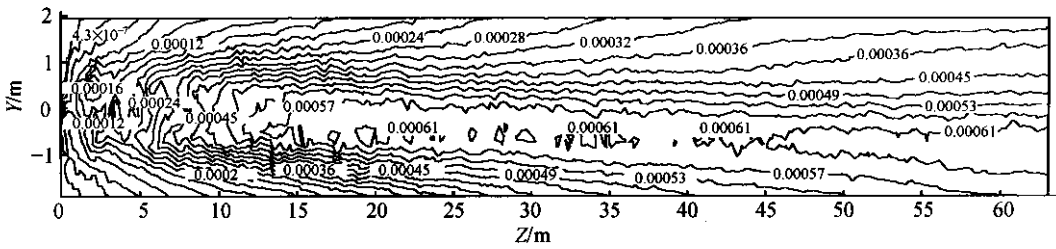


Fig. 6 Fuel-NO concentration contour of cross-section along rotary kiln

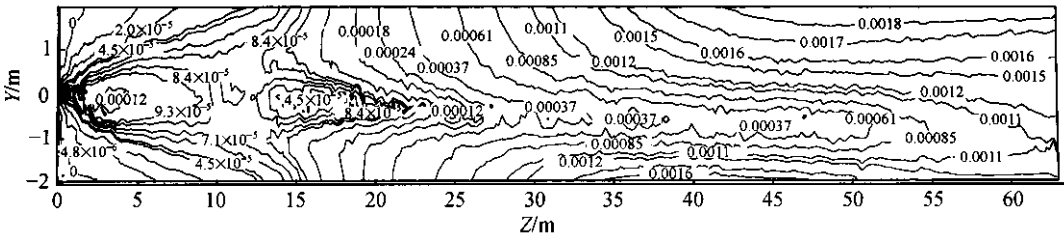


Fig. 7 Thermal-NO concentration contour of cross-section along rotary kiln

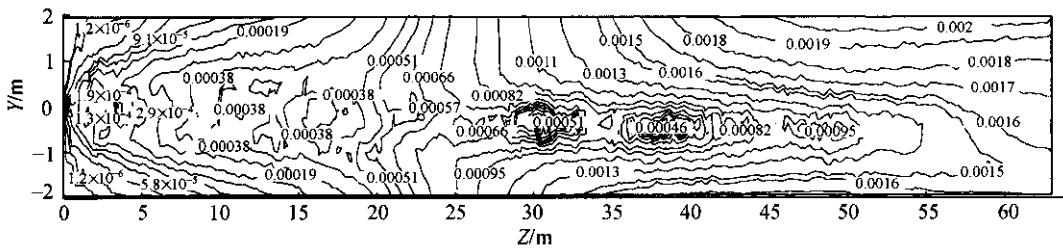


Fig. 8 Total NO concentration contour of cross-section along rotary kiln

中含有大量的 HCN 以及 CH 基化合物，因此这个区域是 NO 的生成与还原反应的竞争区，所以适当减小着火区域的氧气浓度，形成还原区，能够控制挥发分 NO 的生成。随着焦炭的着火燃烧，焦炭氮被释放并氧化生成 NO，本文中焦炭 NO 生成与焦炭燃烧速率呈正比。当达到 15 m 处时，大量焦炭基本燃尽，燃料 NO 达到 $570 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在 15 m 以后，剩余少量的残炭在窑中心区域逐渐燃烧，达到窑尾出口时，中心区域燃料 NO 约 $610 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，截面平均浓度约 $498 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，如图 9 所示。

热力 NO 的生成与气体温度及 O_2 浓度有很大的关系，并需要以 $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$ 生成活化能很高的氧原子形式参加反应。因此，热力 NO 的生成一般在高于 1500°C 才开始生成，并随着温度的升高，热力 NO 呈指数增长。从图 7 可以看出，在燃烧初始，回转窑内的气体温度是比较低的，产生的热力 NO 比较少。在 20 m 以后，由于气体温度升高到 1950 K 左右（见图 4），热力 NO 开始大量生成。同时，

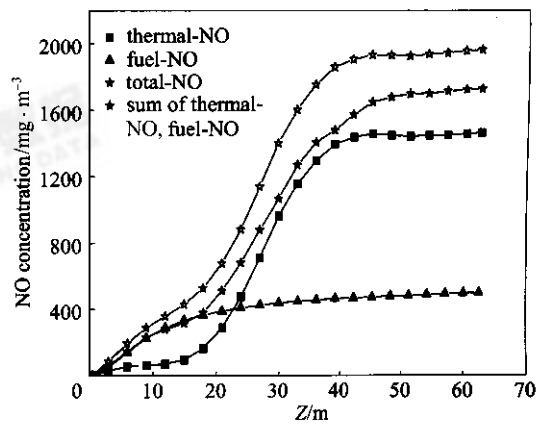


Fig. 9 Average curves of cross-section along kiln

沿窑轴向中心区域氧气的浓度较低，由于缺氧导致热力 NO 生成的量较小，而沿窑壁区域由于氧气浓度较高，生成的热力 NO 较多，达到窑尾出口时，截面平均浓度约有 $1464 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。同时，随着气体在高温区停留时间的增长，热力 NO 也迅速增加。可见，控制水泥窑中热力 NO 的生成，一方面可以适当降低峰值温度，另一方面减少高温区的氧

气浓度,同时,在满足熟料烧成需要时,适当缩短气体在高温区的停留时间。

在实际水泥回转窑中,燃料 NO 和热力 NO 是同时生成的。燃料 NO 由于生成温度要求较低,只与氧浓度有关,并且燃料 N 与氧气反应所需活化能较低。所以当燃料 NO 与热力 NO 同时生成时,燃料 N 首先与氧反应,生成燃料 NO。当燃烧温度升高到大于 1500℃,热力 NO 才开始生成,所以热力 NO 一般产生于燃烧的后期。从图 8、图 9 明显看出,在 20 m 以前主要是燃料 NO 的生成,热力 NO 的浓度较低;在 20~50 m 之间由于煤粉基本燃烧完全,燃料 NO 的平均浓度变化较小,而由于这一区间的温度较高,热力 NO 迅速增加;50 m 以后由于温度下降,热力 NO 几乎不再生成。达到窑尾出口时,热力 NO 截面平均浓度达到 1464 mg·m⁻³,而燃料 NO 只有 498 mg·m⁻³。由此可见,在水泥回转窑内的煤粉燃烧,由于窑内温度较高,以热力 NO 的生成为主。另外,从图 9 看出,燃料 NO 和热力 NO 单独之和曲线与总 NO 的截面平均浓度曲线是不重合的,而且总 NO 的平均浓度小于燃料 NO 和热力 NO 单独之和。达到窑尾出口时,总 NO 排放浓度为 1728 mg·m⁻³,而燃料 NO 和热力 NO 单独之和却达到 1962 mg·m⁻³。因此,燃料 NO 和热力 NO 生成存在着相互作用,总 NO 的生成量小于两者单独计算之和。这是由于 NO 的生成涉及多种可逆反应,从化学平衡的角度来说,在某一状态下,存在着一个平衡常数。因此,当燃料 NO 与热力 NO 同时生成时,改变了 NO 化学平衡状态,存在着相互抑制的作用。

4 结 论

本文在熟料生成的区段热流模型基础上,考虑熟料烧成对煤粉燃烧的影响,结合气固流动、煤粉燃烧和 NO 生成模型,发展了回转窑内过程的模拟,并对 NO 生成机理和分布规律进行了分析讨论。结果表明水泥回转窑内所产生的 NO 主要为热力型 NO 和燃料型 NO,其中以热力型 NO 为主要生成方式,燃料 NO 与热力 NO 的形成过程存在相互作用。燃料 NO 主要产生于回转窑的燃烧带,热力 NO 主要产生于回转窑的高温烧成带。

References

- [1] Hu Zhijuan (胡芝娟), Liu Zhijiang (刘志江), Wang Shijie (王世杰). NO formation from coal char combustion in cement precalciner. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2005, 56 (3): 545-550
- [2] Scheuer A, Gardeik H O. Formation and decomposition of NO in cement kiln plants. *ZKG International*, 1985 (4): 57-66
- [3] Salmento J S, Shenk R E. Accurately predicting cement plant emissions. *ZKG International*, 2004, 57 (11): 52-62
- [4] Xie Guohua (谢国华). Feasibility of NO_x emission control technology for cement rotary kiln. *Cement Engineering (水泥工程)*, 1995 (5): 49-54
- [5] Smart J P, Jenkins B G, Kamp W L. Studies on NO_x emission from an experimental rotary cement kiln fired with mono and multi-channel burners. *ZKG International*, 1999, 52 (8): 420-432
- [6] Kolyfetis E, Markatos N C. Aerodynamics and coal-flame modeling in the burning zone of cement rotary kilns (1). *ZKG International*, 1996, 49 (1): 24-35
- [7] Kolyfetis E, Markatos N C. Aerodynamics and coal-flame modeling in the burning zone of cement rotary kilns (2). *ZKG International*, 1996, 49 (6): 326
- [8] Locher G. Mathematical models for the cement clinker burning process (1): Reactions and unit operations. *ZKG International*, 2002, 55 (1): 29-38
- [9] Locher G. Mathematical models for the cement clinker burning process (2): Rotary kiln. *ZKG International*, 2002, 55 (3): 68-80
- [10] Ye Xuchu (叶旭初). Basis study of coal combustion, heat transfer and clinker burning processes for dry type of rotary kiln [D]. Nanjing: Nanjing University of Chemical Technology, 1998
- [11] Mastorakos E, Massias A, Tsakiroglou C D, Gousis D A, Burganos V N, Payatakes A C. CFD predictions for cement kilns including flame modelling, heat transfer and clinker chemistry. *Applied Mathematical Modelling*, 1999, 23 (1): 55-76
- [12] Liu Shuzu (刘述祖). Cement Suspended Preheating and Pre-calcining Technology (水泥悬浮预热与窑外分解技术). Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1995
- [13] Hu Daohe (胡道和), Xu Delong (徐德龙), Cai Yuliang (蔡玉良). Gas-solid Process Engineering and Its Application to Cement Industry (气固过程工程学及其在水泥工业中的应用). Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2003
- [14] Mao Jianxiong (毛健雄), Mao Jianquan (毛健全), Zhao Shumin (赵树民). Clear Combustion of Coal (煤的清洁燃烧). Beijing: Science Press, 1998
- [15] Lockwood F C, Romo-Millanes C A. Mathematical

- modelling of fuel-NO emissions from PF burners. *J. Int. Energy*, 1992, **65**: 144-152
- [16] Wang Shaoping (王少平), Zeng Yangbing (曾扬兵), Shen Mengyu (沈孟育), Shi Feng (石峰), Xu Zhong (徐忠). Numerical calculation of turbulent separated flows in 180 deg duct with RNG $k-\epsilon$ turbulent model. *Acta Mechanica Sinica (China)* (力学学报), 1996, **28** (3): 257-263
- [17] Fan J R, Zhang X Y, Chen L H, Cen K F. New stochastic particle dispersion modeling of a turbulent particle-laden round jet. *Chemical Engineering Journal*, 1997, **66**: 207-215
- [18] Jamaluddin A S, Truelove J S, Wall T F. Modeling of coal devolatilization and its effects on combustion calculations. *Combust and Flame*, 1985, **62**: 85
- [19] Smoot L D. Modeling of coal combustion processes. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1984, **10** (22): 229
- [20] Siegel R, Howell J R. *Thermal Radiation Heat Transfer*. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1992