

煤粉燃烧中 NO_x 和 SO_x 生成的详细反应机理模拟¹⁾

魏小林^{*,2)} 韩小海^{**} Uwe Schnell[†] Günter Scheffknecht[†] Benedetto Risio^{**}

^{*}(中国科学院力学研究所, 北京 100190)

^{**}(RECOM 燃烧模拟技术公司, D-70569 Stuttgart, Germany)

[†](斯图加特大学过程工程与电站技术研究所 (IVD), D-70569 Stuttgart, Germany)

摘要 采用详细化学反应机理与 CFD 方法耦合的煤粉燃烧数值模拟程序, 计算了煤粉燃烧过程中 CO , NO_x 和 SO_x 等的浓度分布特性. 通过与实验对照, 验证了数值模拟方法的可靠性, 并分析了燃烧温度和煤粉细度等因素对于 NO 生成的影响. 结果表明温度对于 NO 的生成影响较大, 随着温度的增加, NO 的生成浓度明显增加; 对于不同煤种, 可能存在一个温度点, 这时 NO 的生成速率将非常快; 在计算范围内, 温度对 SO_2 的最终生成浓度没有明显影响, 而只影响 SO_2 的释放过程. 煤粉细度对于 NO 生成有较小的影响.

关键词 煤粉燃烧, 详细化学反应机理, NO_x 和 SO_x 生成, 数值模拟

中图分类号: TQ038.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0459-1879(2008)06-0760-09

引 言

煤粉燃烧过程中的 NO_x 主要由燃料氮转化而生成, 燃料 NO_x 可分为挥发份 NO_x 和焦炭 NO_x 等. 挥发份氮在煤粉燃烧前期以 HCN , NH_3 等形式释放出来, 并在燃烧自由基 (O , H , OH 等) 的作用下发生均相反应, 迅速氧化为 NO_x 或者还原为 N_2 ; 而焦炭氮在燃烧后期发生复杂的气固非均相反应, 相对缓慢地氧化为 NO_x 或者还原为 N_2 . 在氧气充足且温度较高的气氛下由燃料氮生成 NO_x 的转化率较高, 而在缺氧或还原性气氛下该转化率下降, 这是由于还原性气氛下 NO_x 生成所需的自由基浓度下降造成的. 显然自由基浓度对于燃烧中气相 NO_x 的生成有着关键的影响^[1,2].

目前, 对于煤粉燃烧过程中的 NO_x 生成已经开展了很多数值模拟工作^[3,4], 促进了低 NO_x 煤粉燃烧器的发展. 在这些模拟工作中, NO_x 生成的反应机理一般采用通观模型 (global mechanism), 即反应机理用一步反应的速率表示, 如将挥发份氮以 HCN 或 NH_3 作为初始形式, 而 NO_x 生成的速率以与温度、氧气浓度、 HCN 或 NH_3 初始浓度等相关的反应速率来表示^[5], 这些表达式往往是通过实验和简单的化学反应机理分析得到, 在一定的煤种和燃烧条

件下适用. 然而在煤粉燃烧的实际过程中, NO_x 生成的速率与自由基 O , H , OH 以及碳氢分子 C_mH_n 等的浓度有密切联系, 最终的生成显然与包含自由基的基元反应机理有关; 此外, H_2O 和 CO 等组分的浓度也会影响 NO_x 的生成. 但是, 通观模型不能考虑这些因素的影响, 因此开始有人采用详细化学反应机理模拟煤粉燃烧过程中的 NO_x 生成^[6~9].

在气相燃烧反应中, 与 NO_x 生成有关的基元反应多达数百个^[10~12], 若全部与湍流方程耦合求解, 则计算量非常大, 而且不容易收敛, 因此往往先将详细化学反应机理简化为包含 NO_x 生成详细信息 (包括重要组分与基元反应) 的少量反应方程^[6~9,13,14]. 简化时采用化学反应分析程序, 计算各个反应对于 NO_x 生成的敏感性系数并采用反应流分析和准稳态假设等手段^[15,16], 忽略掉不重要的组分和基元反应, 仅保留对于 NO_x 以及其它重要组分有显著影响的反应机理, 将简化后的反应机理与湍流方程耦合求解, 从而模拟得到 NO_x 的生成量. 该方法从详细化学反应的基元方程出发, 与过去采用经验的通观模型有较大差别. 这种应用简化的详细反应机理既保留了详细反应机理极宽的适用范围 (温度, 浓度, 压力) 和较高的精度, 又能保证计算量在可接受的范围.

本文在以前的工作基础上^[8,9], 采用新的包含

2006-11-06 收到第 1 稿, 2008-09-18 收到修改稿.

1) 国家自然科学基金 (50376068, 50776099) 和德国洪堡基金会资助项目.

2) E-mail: xlwei@imech.ac.cn

NO_x 和 SO_x 的反应机理, 模拟计算了煤粉燃烧过程. 通过与实验对照, 验证了新方法的可靠性, 并分析了燃烧温度和煤粉细度等因素对于 NO_x 生成的影响.

1 数值模拟方法

1.1 详细反应机理的简化

在以前采用详细化学反应机理模拟煤粉燃烧的过程中^[8,9], Han 等^[8] 选用了 GRI3.0 详细反应机理^[12] 模拟煤粉燃烧中用烷再燃对于 NO_x 还原的影响, 该机理针对 C/H/O/N 化学反应系统, 包含 325 个基元反应和 53 种组分; Han 等^[9] 选用了 Glarborg 的“GADM98”详细反应机理^[11] 模拟煤粉燃烧中再燃与喷氨对于 NO_x 还原的综合影响, 该机理也针对 C/H/O/N 化学反应系统, 包含 438 个基元反应和 64 种组分. 在机理的简化过程中, 首先借助化学反应机理分析软件 CHEMKIN 进行敏感性分析和反应流分析^[8,9]. 敏感性系数分析针对主要感兴趣的组分 CH₄, O₂, CO, C₂H₂, C₂H₄, NO, N₂O, NH₃ 和 HCN, 将无量纲化敏感性系数小于 2% 的基元反应略去; 同时也将相对接近反应平衡的基元反应略去; 然后计算各基元反应的总反应流 (integral reaction flow), 将相对反应流小于 2% 的基元反应也略去. 通过以上步骤, 得到一个称为“骨干机理” (skeletal mechanism) 的初步简化反应机理, 文献 [8] 中“骨干机理”包含有 100 个基元反应和 38 种组分; 文献 [9] 中包含有 105 个基元反应和 39 种组分. 在此基础上, 采用准稳态假设 (quasi-steady-state assumptions, QSS), 将组分生成量和消耗量相对差值小于给定限值的组分作为准平衡组分处理. 在文献 [8] 中满足准稳态假设的 QSS 组分共有 22 个, 其余 16 个为主要组分, 分别是 NO, N₂O, NH₃, HCN, O₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, HNCO, CH₂CO, CO₂, H₂O, N₂; 在文献 [9] 中满足准稳态假设的 QSS 组分共有 25 个, 主要组分 14 个, 分别是 N₂, NO, N₂O, NH₃, HCN, CO, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, O₂, CO₂, H₂O 和 OH.

借助化学机理分析软件, 可以得到给定反应条件下各基元反应对各种组分的一阶敏感性系数

$$S_{k,i} = \frac{\partial X_k}{\partial A_i} \quad (1)$$

上式中 $S_{k,i}$ 为基元反应 i 对组分 k 的敏感性系数; X_k 为组分 k 的摩尔分数; A_i 为基元反应 i 的反应速率系数 (由阿累尼乌斯定律 $k_i = A_i T^b \exp(-E_i/RT)$ 确定) 的频率因子. 在数据后处理程序中, 首先找到

不同基元反应对应于各个组分的敏感性系数的最大值 $S_{k,\max} = \max_i(S_{k,i})$, 然后用下列无量纲敏感性系数来判断各个基元反应对某种组分的相对影响程度

$$S_{k,i}/S_{k,\max} < \delta \quad (2)$$

该值越大, 则对应的基元反应越重要; 该值越小, 则对应的基元反应越不重要. 实际应用中将该无量纲量小于 δ 的基元反应略去, δ 可取 1%~5% (文献 [8,9] 中取 2%).

在分析不同基元反应的相对重要程度时, 还采用下式

$$\frac{|k_{f_i} - k_{r_i}|}{\max(k_{f_i}, k_{r_i})} < \delta \quad (3)$$

来判断基元反应 i 是否接近化学平衡, 其中 k_{f_i} 表示基元反应的正向反应速率常数; k_{r_i} 表示基元反应的逆向反应速率常数. 显然, 上式左边的值越小, 则正逆反应的速率常数越接近, 即反应接近化学平衡状态, 也即该反应可以略去. 式 (3) 中的 δ 通常可取 5%~10% (文献 [8] 中取 5%). 但在实际处理中需要注意: 虽然有的反应根据式 (3) 判断时接近平衡, 但是若该反应的正逆反应速率都很大, 这时该反应的影响仍可能较大, 不宜被忽略, 因此有必要采用以下的反应流分析来补充处理机理简化.

在化学机理分析软件的求解中, 还可以根据下式得到不同反应的反应流 q_i

$$q_i = k_{f_i} \prod_{k=1}^K X_k^{v'_{ki}} - k_{r_i} \prod_{k=1}^K X_k^{v''_{ki}} \quad (4)$$

其中 q_i 是基元反应 i 的正逆反应速率差值, 代表了反应物生成和消耗的涨消结果, 也代表了反应流发生的程度和方向. 求得 q_i 后, 可以根据公式 $\omega_k = \sum_{i=1}^I (v''_{ki} - v'_{ki}) q_i$ 计算组分 k 的生成率. 上式中 v'_{ki} 是正向反应的当量系数; v''_{ki} 是逆向反应的当量系数. 在机理简化过程中, 采用下式将相对累积反应流小于 δ 的基元反应略去

$$\frac{\int_0^{\Delta t} q_i dt}{\max_i \left(\int_0^{\Delta t} q_i dt \right)} < \delta \quad (5)$$

式中 Δt 表示反应持续时间, 分子是反应流在反应时间段内的累积值, 分母是不同基元反应的反应流累积值的最大值. 式 (5) 中 δ 可取 1%~5% (文献 [8,9] 中取 2%).

通过式 (2),(3) 和 (5) 的判别, 就将详细反应机理简化为一个所谓的“骨干机理”。

得到“骨干机理”后, 可进一步采用准稳态 (QSS) 判别^[9]. 根据下式判断哪些组分属于 QSS 组分^[17]

$$X_k \frac{|\dot{\omega}_k^p - \dot{\omega}_k^d|}{\max(\dot{\omega}_k^p, \dot{\omega}_k^d)} < \delta \quad (6)$$

式中 $\dot{\omega}_k^p$ 表示组分 k 的生成率, $\dot{\omega}_k^d$ 表示组分 k 的消耗率. QSS 组分在反应中消耗得很快, 其浓度通常远低于生成物的浓度水平, 式 (6) 中 δ 可取 0.1%~1% (文献 [8] 中取 0.5%).

符合准稳态假设的组分将满足下面的方程

$$\frac{dX_k}{dt} = \dot{\omega}_k = \sum_i (v_{ki}'' - v_{ki}') q_i = 0 \quad (7)$$

上式代表了组分 k 的净产生率. 显然, 求解方程 (7) 中 QSS 组分的浓度时, 还要用到其它组分的浓度, 因此这是一个组分浓度互相耦合的非线性方程组, 需要采用迭代算法来求解. 根据方程 (7) 中针对 QSS 组分的每一个方程, 可以忽略一个反应速率. 通常选择将对于 QSS 组分敏感性系数最小的基元反应略去, 这样可以保证误差最小以及简化机理方程的“刚性”最小^[18]. 由“骨干机理”和稳态假设关系式 (7), 可得到一组关于主要组分的化学当量关系式 (其数目为主要组分数减去元素数), 这就是针对主要组分的简化反应机理^[9,19], 简化机理的反应速率值将用“骨干机理”中的基元反应速率表达. 根据这些反应速率表达式可计算出各主要组分的生成率.

本文在以前的工作基础上, 将硫化学反应机理加入, 即针对 C/H/O/N/S 化学反应系统, 仍然选用“GADM98”详细反应机理^[11] 作为 C/H/O/N 化学反应系统的基础数据库; 硫化学采用 Glarborg 的详细反应机理^[20], 它包含 66 个基元反应和 15 种组分. 采用上述方法得到一个包括 242 个基元反应和 63 个组分的“骨干机理”. 最终的简化机理包括 15 个主要组分, 分别是: CO_2 , O_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , H_2 , H_2O , NH_3 , HCN , NO , SO , SO_2 , SO_3 , H_2S 和 N_2 .

1.2 简化反应机理与 CFD 程序的耦合

为了模拟燃烧室内的实际三维过程, 需要将化学反应机理与 CFD 程序耦合. 本文将简化反应机理植入三维煤粉燃烧 CFD 程序“AIOLOS”, 模拟计算煤粉湍流燃烧过程中 NO_x 等污染物的生成. “AIOLOS”是德国斯图加特大学开发的大型煤粉锅炉流动、燃烧和传热过程数值模拟程序, 可以比较准确地

预测炉膛中的速度场、温度场、组分浓度 (包括 NO_x 和 SO_x) 场以及炉膛结渣特性等.

由于煤粉燃烧过程是一个复杂的物理化学过程, 因此 AIOLOS 程序充分考虑了这一过程中的气固两相湍流、煤的挥发分析出与均相燃烧、焦炭的非均相燃尽以及火焰的辐射传热等问题. 该程序的模型主要由 3 部分组成, 即: 湍流两相流模型、均相与非均相反应模型以及辐射传热模型, 这 3 个模型互相关联, 在计算时需要耦合求解. 煤粉燃烧过程的求解变量满足以下通用的传递方程^[21,22]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j \varphi) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right) + S_\varphi \quad (8)$$

该方程包含统一变量 φ 的非稳态项、对流项、扩散项和源项. 对于湍流流动方程, φ 代表速度向量; 对于能量方程, φ 代表气体混合物的焓值; 对于化学组分方程, φ 代表组分 m_i 的质量分数; 而压力梯度和重力作为外力在源项中考虑. 方程中 ρ 代表气体密度; u_j 代表速度向量; Γ_φ 代表广义扩散系数^[21].

AIOLOS 程序采用有限容积法对计算空间进行离散化, 利用求解压力耦合方程的半隐协调方法 (semi implicit method for pressure linked equations consistent, SIMPLEC) 或压力隐式算子分裂方法 (pressure implicit with splitting of operators, PISO) 解决速度场 - 压力场的耦合问题^[23], 湍流模拟采用 $k-\varepsilon$ 模型或雷诺应力模型, 气固两相流模拟采用简单的“无滑移”模型或欧拉 - 拉格朗日方法 (即气相方程用欧拉法求解, 而固相用拉格朗日方法跟踪不同颗粒的运动), 辐射传热采用离散坐标法. 在本次数值模拟过程中, 采用 PISO 方法解决速度场 - 压力场的耦合问题, 湍流模拟采用 $k-\varepsilon$ 模型, 气固两相流模拟采用简单的“无滑移”模型.

煤的燃烧模型分为均相和非均相模型两部分, 均相模型包括挥发分等的气相燃烧、含氮硫组分的气相转化等, 反应速率采用上面的简化机理描述. 非均相燃烧模型包括挥发分释放、焦炭燃烧、焦炭氮的非均相转化等过程. 煤的挥发分组成 (包括 H_2 , CO , CO_2 , H_2O , C_xH_y 等) 采用 Solomon 的功能团 - 裂解蒸发网络模型^[24] (functional group-depolymerization vaporization cross linking model, FG-DVC 模型) 预测; 焦炭燃烧和焦炭氮的非均相转化等过程采用文献 [5] 中的模型.

原有的 AIOLOS 程序中, 考虑的组分有 H_2 , CO , CO_2 , O_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 和 N_2 . 在现在的详细反

应机理中, 还考虑了 NH₃, HCN, NO, SO, SO₂, SO₃ 和 H₂S, 这些组分是生成 NO_x 和 SO_x 的关键组分。通过求解这 15 个组分的传递方程, 可得到这些组分的浓度场分布。

1.3 湍流与反应交互作用的处理

湍流对于气相反应的影响模型较多, 例如涡耗散模型 (eddy-dissipation-concept, EDC)^[25,26]、Peters 的火焰面模型^[27]、Pope 的 PDF(概率密度分布函数) 方程模型^[28] 或国内周力行教授的二阶矩-概率密度模型^[29] 等。而 EDC 湍流反应模型在 AIOLOS 煤粉燃烧程序中一直被采用, 并得到实验验证^[22]。该模型将湍流反应区域分为所谓“微观混合”(fine structures) 与“环境流体”(surrounding fluid) 两部分。此模型假设所有的均相反应都发生在“微观混合”区域, 并将其作为均匀混合反应器 (well-stirred reactors) 考虑, 该区域与“环境流体”区域间存在质量和能量的交换。“微观混合”区域的平均停留时间由湍动能的耗散率 ϵ 和运动黏性系数 ν 决定

$$\tau^* = 0.41(\nu/\epsilon)^{0.5} \quad (9)$$

“微观混合”区域所占的质量份额 γ^* 由下式得到^[30]

$$\gamma^* = [2.13(\nu\epsilon/k^2)^{0.25}]^2 \quad (10)$$

式中 k 为湍动能。已知“微观混合”区域的平均停留时间和所占的质量份额, 就可以根据质量守恒计算出该区域中某种组分的反应速率^[5]

$$M_k \omega_k^* = \frac{\rho^*}{\tau^*(1-\gamma^*)} (\omega_k^* - \bar{\omega}_k) \quad (11)$$

式中 ω_k^* 是“微观混合”区域组分 k 的化学反应速率, M_k 是分子量, ω_k^* 和 $\bar{\omega}_k$ 分别是组分 k 在“微观混合”和“环境流体”区域的质量分数, ρ^* 是“微观混合”区域的流体密度。

2 模拟结果验证与分析

2.1 实验系统

研究工作建立在实验的基础上, 首先在一小型的煤粉携带流反应器中进行, 见图 1。反应器总高为 2.5 m, 内径 200 mm, 分为 5 段, 可以分别调节温度, 最高可达壁温为 1400°C。煤粉从顶部由热空气携带喷入反应器, 其它助燃空气分为一次风和二次风由环绕煤粉管的环形通道进入反应器。从燃烧器底部可以插入油冷取样枪 (温度保持在 180°C) 抽取不同位置的烟气并直接进入分析仪器, 不同组分 (CO,

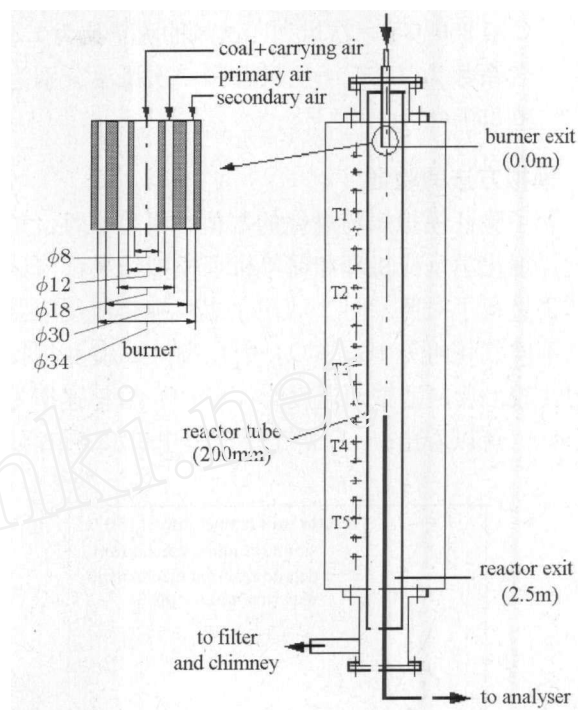


图 1 煤粉携带流反应器简图

Fig.1 Scheme of the entrained flow combustion reactor (EFCR)

CO₂, O₂, SO₂ 和 HCl) 通过在线分析仪器进行测量, NO_x 采用光谱分析仪测量。

试验煤种为两种高挥发分烟煤, 燃料特性见表 1。给煤量为 1 kg/h 或 1.5 kg/h, 携带煤粉的空气量为 1.5 Nm³/h, 煤粉气流的温度为 200°C, 炉壁温度

表 1 燃料特性

Table 1 Properties of the coals

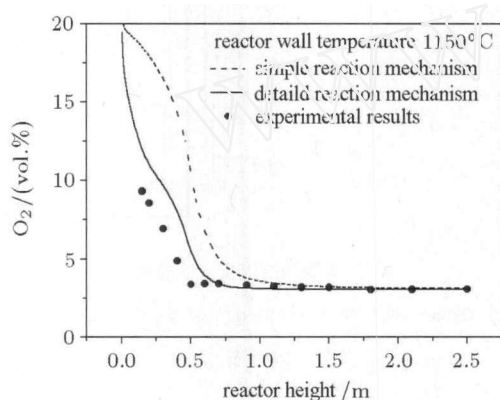
Chemical analysis/ (%)	Bituminous Polish coal	Bituminous Goettelborn coal
moisture (raw)*	1.57	1.69
proximate analysis (wt%, dry basis)		
volatile	30.46	31.94
fixed carbon	62.87	57.32
ash	6.67	10.74
volatile (wt%, daf basis)	32.64	35.78
ultimate analysis (wt%, dry basis)		
carbon	78.90	74.16
hydrogen	4.86	4.42
nitrogen	1.25	1.18
sulfur	0.57	1.12
chlorine	0.14	0.22
oxygen	7.61	8.16
LHV (MJ/kg dry basis)	31.19	30.89

* "raw" analysis stands for "as fed to the furnace"

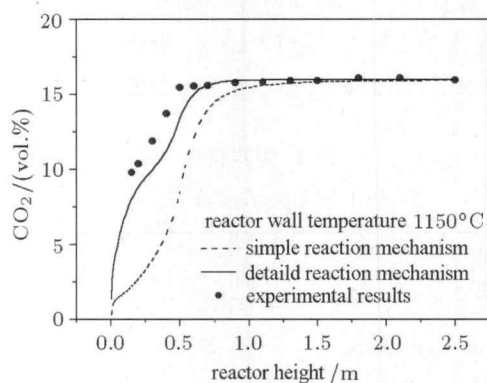
为 $950^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$; 一次风和二次风的流量比为 1:2, 过量空气系数为 1.15, 一次风温和二次风温分别为 200°C 和 350°C .

2.2 模拟方法的验证

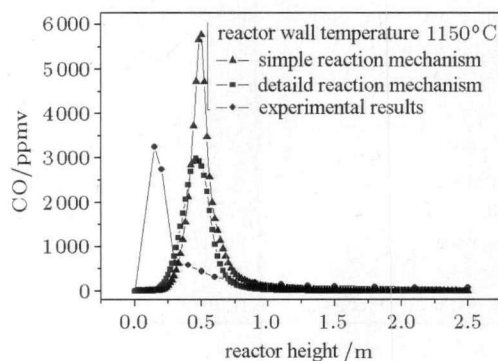
为了验证模拟煤粉燃烧的数值结果可靠性, 这里把详细化学反应机理和简单机理模拟结果都与试验结果进行了对照. 图 2 给出了煤粉携带流反应器中的不同气体组分 (O_2 , CO_2 , CO , NO) 试验和模拟结果比较, 反应器壁面温度为 1150°C , 给粉速率为 1.5 kg/h . 可以看出: (1) 对于反应器出口 (2.5 m) 处



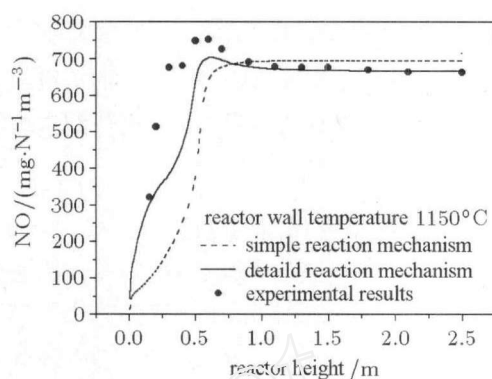
(a) O_2



(b) CO_2



(c) CO



(d) NO

图 2 壁温为 1150°C 时煤粉携带流反应器中的气体组分试验和模拟结果比较

Fig.2 Comparison of experimental and modeling results of gas component in EFCR (wall temperature 1150°C)

的排放值, 详细化学反应机理模拟结果与试验结果吻合得比较好, 只是 CO 的试验值 (约 $78\text{ mg}/\text{Nm}^3$) 高于计算值; (2) 从沿反应器高度的组分浓度分布的比较来看, 详细化学反应机理模拟结果与试验结果也吻合得比较好; (3) 在同等条件下, 简单反应机理模拟结果偏离试验结果较大, 偏离试验值 20% 以上.

在详细化学反应机理模拟中, 在燃烧的初始阶段, O_2 的计算值略高于试验值, 对应的 CO_2 计算值略低于试验值, 这表明煤粉着火燃烧的数值模拟结果与实际比较, 时间上有一定延迟; 从图 2(c) 中可以清楚看出, 模拟计算的 CO 峰值点比试验点提前出现, 而 NO 浓度的计算值在燃烧初期低于试验值, 这进一步说明煤粉着火燃烧的数值模拟结果与实际比较, 时间上有一定延迟. 虽然这表明在燃烧初始阶段数值模拟的结果还有待改善, 但总的结果显示: O_2 , CO_2 和 NO 浓度的排放试验值与模拟值吻合较好.

图 3 为燃烧 Polish 烟煤时 SO_2 气体沿反应器高度的浓度分布对比结果. 在数值模拟中, 由于同时考虑了硫化学和氮化学的详细基元反应机理, 因此 SO_2 气体分布的试验和模拟结果符合得很好.

表 2 为燃烧 Polish 烟煤时反应器出口尾气排放值的试验和模拟结果对照. 可见: 不同壁温下的 O_2 和 CO_2 的结果符合得非常好. 由于煤粉在反应器中的停留时间很长 (约 5 s), 因此 CO 的排放值非常低, 在模拟计算中, CO 排放值更低, 这可能与采用的焦炭燃尽模型有关. NO 的排放结果在 1250°C 和 1150°C 时符合得很好, 而在较低温度水

平下 (1050°C 和 950°C) 符合得不够理想. 原因可能是由于简化机理的准稳态假设在低温下有一定误差. SO₂ 的计算与试验结果吻合良好, 表明采用详细基元反应机理可以很好地模拟 SO₂ 的生成过程.

表 3 为燃烧 Goettelborn 烟煤时反应器出口尾气排放值的试验和模拟结果对照, 同样, 在 1250°C 壁温时, O₂, CO₂, NO 和 SO₂ 的模拟计算结果与实测值符合很好.

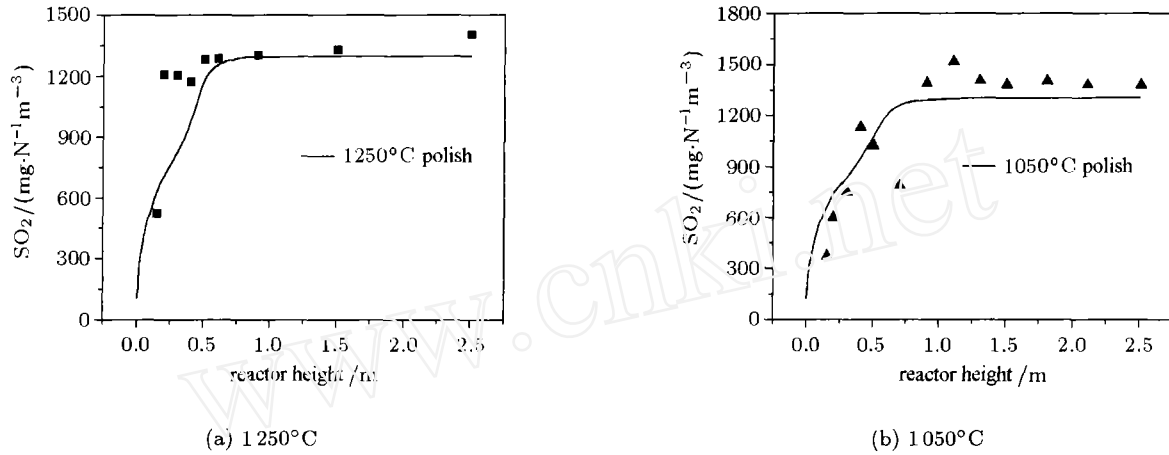


图 3 SO₂ 沿反应器高度的浓度分布试验和模拟结果对照

Fig.3 Comparison of experimental and modeling results of SO₂ concentration along the reactor height

表 2 燃烧 Polish 烟煤时反应器出口尾气排放值的试验和模拟结果对照

Table 2 Comparison of experimental and modeling results of gas emission at the reactor exit for burning Polish bituminous coal

Wall temp./ °C		O ₂ / %	CO ₂ / %	CO/ (mg·N ⁻¹ m ⁻³)	NO/ (mg·N ⁻¹ m ⁻³)	SO ₂ / (mg·N ⁻¹ m ⁻³)
1250	cal.	3.05	15.99	0	731.8	1298
	exp.	3.15	16.07	38.25	715.9	1330
1150	cal.	3.05	15.99	0	666.4	1301
	exp.	3.08	15.99	78.28	663.7	
1050	cal.	3.06	15.98	1.25	565.2	1307
	exp.	3.06	15.96	50.43	450.7	1382
950	cal.	3.25	15.80	11.25	480.1	1298
	exp.	2.92	16.21	75.79	316.7	

表 3 燃烧 Goettelborn 烟煤时反应器出口尾气排放值的试验和模拟结果对照

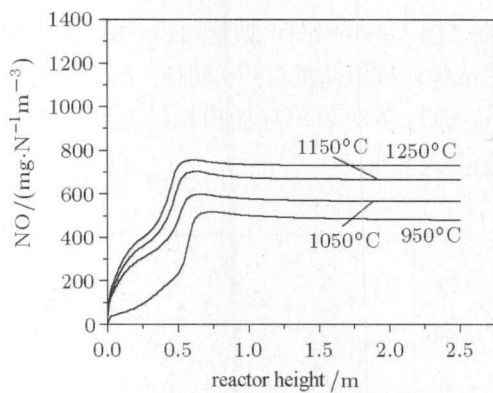
Table 3 Comparison of experimental and modeling results of gas emission at the reactor exit for burning Goettelborn bituminous coal

Wall temp./ °C		O ₂ / %	CO ₂ / %	CO/ (mg·N ⁻¹ m ⁻³)	NO/ (mg·N ⁻¹ m ⁻³)	SO ₂ / (mg·N ⁻¹ m ⁻³)
1250	cal.	3.09	16.07	0	1167	2554
	exp.	2.97	15.92	37.48	1131	2633
1150	cal.	3.09	16.07	0	1008	2560
1050	cal.	3.10	16.07	0	772.8	2568
950	cal.	3.16	16.01	0	665.3	2565

2.3 模拟结果分析

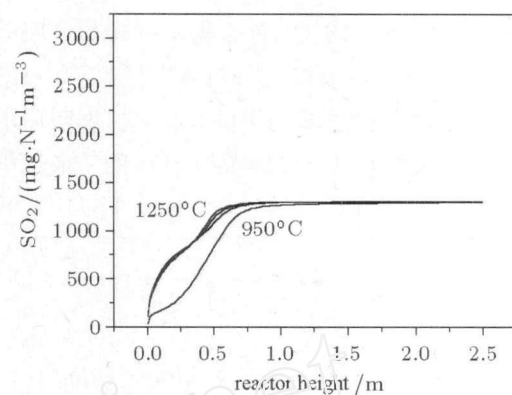
图 4 为不同炉温时生成的 NO 浓度沿反应器高度的分布, 可见: 温度对于 NO 的生成影响较大, 在计算范围内, 随着温度的增加, NO 的生成浓度明

显增加; NO 的生成主要在反应器的前端, 因为在距燃烧器出口约 0.5~0.6 m 处燃烧已经基本结束, 对应的停留时间约为 1.5~2.0 s. 对于 Polish 煤, 在 NO 生成的初始阶段, 温度从 950°C 增加到 1000°C 时,



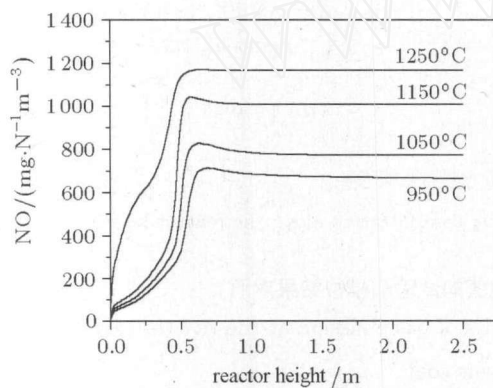
(a) Polish 煤

(a) Polish coal



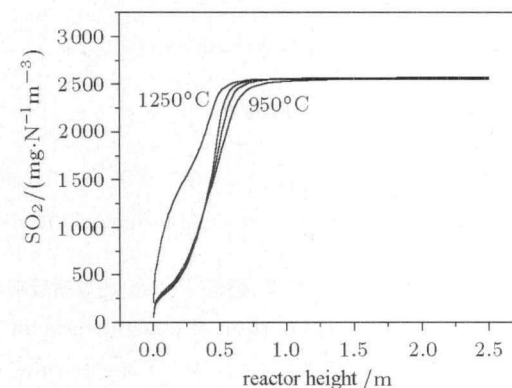
(a) Polish 煤

(a) Polish coal



(b) Goettelborn 煤

(b) Goettelborn coal



(b) Goettelborn 煤

(b) Goettelborn coal

图 4 不同壁温下 NO 沿反应器高度的浓度分布模拟结果

Fig.4 Modeling results of NO concentration distribution along the reactor height for various wall temperatures

NO 生成的浓度明显加大, 说明该煤 NO 的大量生成发生在偏低的燃烧温度下; 而对于 Goettelborn 煤, 温度从 1150°C 增加到 1250°C 时, NO 的生成明显增加, 说明该煤 NO 的大量生成发生在较高的温度下. 这可能与两种煤中氮在挥发分和焦炭中的份额以及灰分的不同有关.

图 5 为不同炉温时 SO₂ 沿反应器高度的浓度分布模拟结果, 可见: 在燃烧初始阶段, 温度对于 SO₂ 的生成有一定影响; 而燃烧结束时, 不同温度下 SO₂ 的生成浓度几乎是相同的, 说明在试验温度范围内, 温度不影响 SO₂ 的生成浓度, 而只影响 SO₂ 的生成速率. 类似于 NO 的生成, 对于 Polish 煤, 在燃烧初始阶段, 温度从 950°C 增加到 1000°C 时, SO₂ 生成的浓度明显加大, 而且再增加温度, SO₂ 的生成浓度几乎不变; 而对于 Goettelborn 煤, 温度从 1150°C 增加到 1250°C 时, SO₂ 的生成浓度大

图 5 不同壁温下 SO₂ 沿反应器高度的浓度分布模拟结果

Fig.5 Modeling results of SO₂ concentration distribution along the reactor height for various wall temperatures

大增加, 而温度在 1150°C 以下时, SO₂ 的生成浓度几乎不变. 出现这样的情况, 可能与两种煤中硫的释放特性以及灰分的不同有关.

对于煤粉细度影响 NO 的生成, 也模拟计算了不同细度煤粉的燃烧, 结果表明细度对于 NO 生成有较小的影响.

3 结论与展望

本文采用包含 NO_x 和 SO_x 详细反应机理的煤粉燃烧数值模拟程序, 得到了煤粉燃烧过程中 CO, NO_x 和 SO_x 等的浓度分布特性. 通过与实验对照, 验证了方法的可靠性, 并分析了燃烧温度和煤粉细度等因素对于 NO_x 生成的影响. 结果表明 O₂, CO₂ 和 NO 浓度排放的试验值与模拟值吻合非常好, 采用详细化学反应机理模拟煤粉燃烧的数值方法是十分可靠的, 只是在燃烧初始阶段数值模拟的结果还

有待改善. 计算结果显示, 简化机理的准稳态假设在低温下可能引起一定误差. SO_2 的计算与试验结果吻合良好, 表明采用详细基元反应机理可以很好地模拟 SO_2 的生成过程. 温度对于 NO 的生成影响较大, 在计算范围内, 随着温度的增加, NO 的生成浓度明显增加; 对于不同煤种, 可能存在一个温度点, 这时 NO 的生成速率将非常快. 温度对于 SO_2 的生成过程有一定影响; 而燃烧结束时, 在计算范围内, 不同温度下 SO_2 的最终生成浓度几乎是相同的, 说明温度不影响 SO_2 的生成浓度, 而只影响 SO_2 的生成速率. 计算表明煤粉细度对于 NO 生成的影响较小.

应用该数值模拟方法还可对诸如分级燃烧(空气分级或再燃)等复杂过程进行研究. 藉此将对以上结论进行进一步检验.

致谢 感谢李森博士在论文修改过程中的帮助.

参 考 文 献

- 1 毛健雄, 毛健全, 赵树民. 煤的清洁燃烧. 北京: 科学出版社, 1998. 209~242 (Mao Jianxiong, Miao Jianquan, Zhao Shumin. Clean Coal Combustion. Beijing: Science Press, 1998. 209~242 (in Chinese))
- 2 Glarborg P, Jensen AD, Johnsson JE. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29(2): 89~113
- 3 Smoot LD, Smith PJ. Coal Combustion and Gasification. New York: Plenum Press, 1985
- 4 Hill SC, Smoot LD. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000, 26(4-6): 417~458
- 5 Förtsch D, Kluger F, Schnell U, et al. A kinetic model for the prediction of NO emissions from staged combustion of pulverized coal. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1998, 27: 3037~3044
- 6 Xu H, Smoot LD. Computational model for NO_x reduction by advanced reburning. *Energy and Fuels*, 1999, 13(2): 411~420
- 7 Xu H, Smoot LD, Tree DR, et al. Prediction of nitric oxide destruction by advanced reburning. *Energy and Fuels*, 2001, 15(3): 541~551
- 8 Han XH, Rückert F, Schnell U, et al. Computational modeling of NO_x reburning by hydrocarbons in a coal furnace with reduced kinetics. *Combustion Science and Technology*, 2003, 175: 523~544
- 9 Han XH, Wei XL, Schnell U, et al. Detailed modeling of hybrid reburn/SNCR processes for NO_x reduction in coal-fired furnaces. *Combustion and Flame*, 2003, 132: 374~386
- 10 Miller JA, Bowman CT. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1989, 15: 287~338
- 11 Glarborg P, Alzueta MU, Dam-Johansen K, et al. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor. *Combustion and Flame*, 1998, 115: 1~27
- 12 Bowman CT, Hanson RK, Davidson DF, et al. GRI-Mech version 3.0 (2000). GRI-Mech Home Page (accessed July 2006), http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- 13 Lindstedt RP, Selim MA. Reduced reaction mechanisms for ammonia oxidation in premixed laminar flames. *Combustion Science and Technology*, 1994, 99: 277~298
- 14 Schwer DA, Lu PS, Green WH. An adaptive chemistry approach to modeling complex kinetics in reacting flows. *Combustion and Flame*, 2003, 133(4): 451~465
- 15 Montgomery CJ, Yang CG, Parkinson AR, et al. Selecting the optimum quasi-steady-state species for reduced chemical kinetic mechanisms using a genetic algorithm. *Combustion and Flame*, 2006, 144(1-2): 37~52
- 16 Løvås T, Amnéus P, Mauss F, et al. Comparison of automatic reduction procedures for ignition chemistry. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, 29: 1387~1393
- 17 Peters N. Reducing mechanisms. In: Smooke MD Ed. *Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames*. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 48
- 18 Leung KM, Lindstedt RP, Jones WP. Reduced kinetic mechanisms for propane diffusion flames. In: Peters N, Rogg B, Eds. *Reduced Kinetic Mechanisms for Application in Combustion Systems*. Berlin: Springer-Verlag, 1993. 259
- 19 Göttgens J, Mauss F. Flamelet libraries-description of the data format and catalogue of existing libraries. In: Peters N, Rogg B, Eds. *Reduced Kinetic Mechanisms for Application in Combustion Systems*. Berlin: Springer-Verlag, 1993
- 20 Glarborg P, Kubel D, Dam-Johansen K, et al. Impact of SO_2 and NO on CO oxidation under post-flame conditions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1996, 28 (10): 773~790
- 21 陶文铨. 数值传热学. 西安: 西安交通大学出版社, 1988. 250~252, 416~439 (Tao Wenquan. Numerical Heat Transfer. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1988. 250~252, 416~439 (in Chinese))
- 22 Schnell U. Numerical modeling of solid fuel combustion processes using advanced CFD-based simulation tools. *International Journal of Progress in Computational Fluid Dynamics*, 2001, 1(4): 208~218
- 23 Wanik A, Schnell U. Some remarks on the PISO and SIMPLE algorithms for steady turbulent flow problems. *Computers and Fluids*, 1989, 17(4): 555~570
- 24 Solomon PR, Fletcher TH, Pugmire RJ. Progress in coal pyrolysis. *Fuel*, 1993, 72: 587~597
- 25 Magnussen BF, Hjertager BH. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1976, 16: 719~729

- 26 Magnussen BF. Modeling of pollutant formation in gas turbine combustors based on the eddy dissipation concept. In: Proceedings of 18th International Congress on Combustion Engines, International Council on Combustion Engines, Tianjin, China, 1989
- 27 Chen M, Herrmann M, Peters N. Flamelet modeling of lifted turbulent methane/air and propane/air jet diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, 28: 167~174
- 28 Pope SB. PDF methods for turbulent reactive flows. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1985, 11(2): 119~192
- 29 Zhou LX, Chen XL, Zhang CG, et al. Second-order moment turbulence-chemistry models for simulating NO_x formation in gas combustion. *Fuel*, 2000, 79: 1289~1301
- 30 Magel HC, Schnell U, Hein KRG. Simulation of detailed chemistry in a turbulent combustor flow. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1996, 26: 67~74

MODELING OF THE NO_x AND SO_x FORMATION IN PULVERIZED COAL COMBUSTION WITH DETAILED REACTION MECHANISM¹⁾

Wei Xiaolin^{*,2)} Han Xiaohai^{**} Uwe Schnell[†] Günter Scheffknecht[†] Benedetto Risio^{**}

^{*}(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

^{**}(RECOM Services GmbH, D-70569 Stuttgart, Germany)

[†](IVD, University of Stuttgart, D-70569 Stuttgart, Germany)

Abstract The present work introduces a numerical simulation approach to calculate the concentration profiles of CO, NO_x, and SO_x, and study the effects of combustion temperature and pulverized coal particle size on NO formation during pulverized coal combustion coupled with detailed chemical reaction mechanism and CFD software. The numerical data are validated with the experimental ones. The results show that there is significant effect of the combustion temperature and not obvious effect of coal particle size on the NO formation. Increasing temperature obviously enhances NO concentration. There might exist different temperature points corresponding to the fast rate of NO formation for various coals. Meanwhile, combustion temperature has effect on the release process of SO_x and little effect on the final concentration of SO_x.

Key words pulverized coal combustion, detailed reaction mechanism, NO_x/SO_x formation, numerical simulation

Received 6 November 2006, revised 18 September 2008.

1) The project supported by the National Natural Science Foundation of China (50376068, 50776099) and Alexander von Humboldt Foundation of Germany.

2) E-mail: xlwei@imech.ac.cn