

# 采用详细化学反应机理研究煤富氧燃烧 $\text{NO}_x$ 生成机制

李 森 魏小林 郭啸峰

(中国科学院力学研究所, 北京 100190)

**摘 要** 本文采用详细化学反应机理, 建立氧煤燃烧气固反应模型, 分析煤在富氧燃烧条件下  $\text{NO}_x$  生成机制, 研究不同  $\text{O}_2$  浓度和分级燃烧对  $\text{NO}_x$  排放的影响。富氧燃烧时,  $\text{NO}_x$  生成主要路径为:  $\text{HCN} \rightarrow \text{CN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{NO}$  和  $\text{HCN} \rightarrow \text{CN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{HNCO} \rightarrow \text{HN}_2 \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$ 。初始  $\text{O}_2$  增大, 挥发分和  $\text{HCN}$  析出时间提前, 高的  $\text{O}_2$  初始浓度对燃料 N 转化率有促进作用; 煤富氧分级燃烧时, 主燃区还原气氛有利于 NO 还原为  $\text{N}_2$ , 其主要还原路径如下:  $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N} + \text{CO}_2$ 、 $\text{NO} + \text{H} \rightarrow \text{N} + \text{OH}$  和  $\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$ , 当主燃区过量空气系数  $\text{SR}_1$  从 1.15 减小到 0.6, N 最终转化率 ( $t=1000 \text{ ms}$ ) 只是从 0.379 减小到 0.339, 相对于未分级燃烧时变化了 10.55%, 与煤空气分级燃烧相比, 煤富氧分级燃烧对 N 转化率影响较小。

**关键词**  $\text{NO}_x$ ; 煤; 富氧燃烧; 详细机理

**中图分类号:** TK123 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2012)11-2002-04

## Modeling $\text{NO}_x$ Formation in Pulverized Coal Oxy-Fuel Combustion by Detailed Chemical Reaction Mechanism

LI Sen WEI Xiao-Lin GUO Xiao-Feng

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** Gas-solid reaction model of pulverized coal was established based on detailed chemical reaction mechanism, the  $\text{NO}_x$  formation mechanism in oxy-coal combustion was analyzed, and the effects of  $\text{O}_2$  concentration and air staged combustion on  $\text{NO}_x$  emission were investigated.  $\text{NO}_x$  formation paths in oxy-coal combustion are  $\text{HCN} \rightarrow \text{CN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{NO}$  and  $\text{HCN} \rightarrow \text{CN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{HNCO} \rightarrow \text{HN}_2 \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$ . The increase of initial  $\text{O}_2$  concentration makes the release of volatile and  $\text{HCN}$  ahead, and increasing initial concentration of  $\text{O}_2$  promotes the conversion rate of fuel N. In Oxy-coal staged combustion, the reducing atmosphere in primary combustion zone is conducive to NO reduction to  $\text{N}_2$ , and the main reaction paths are  $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N} + \text{CO}_2$ ,  $\text{NO} + \text{H} \rightarrow \text{N} + \text{OH}$  and  $\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$ . N conversion rate decreases from 0.379 to 0.339 when the excessive air rate decreases from 1.15 to 0.6, and it decreases 10.55% as compared that of unstaged combustion. Oxy-coal combustion has slightly influence on N conversion rate as compared that of air-coal combustion.

**Key words**  $\text{NO}_x$ ; coal; oxy-coal combustion; detailed chemical reaction mechanism

## 0 引 言

近年来, 随着温室效应对全球环境影响受到广泛关注, 电站燃烧烟气中  $\text{CO}_2$  的捕捉成为一个研究热点<sup>[1-3]</sup>。人们提出了采用纯氧与烟气再循环的煤粉燃烧技术(又称  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧技术), 可使得最终排烟中  $\text{CO}_2$  浓度达到 90% 以上, 可不必分离而将大部分的烟气直接液化处理, 即使需要分离, 其分离成本也大大降低<sup>[4]</sup>。 $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧技术首先是由 Horne 和 Steinburg 于 1981 年提出的, 研究表明只需对常

规锅炉进行适当的改造就可以采用此技术。氧煤燃烧中  $\text{CO}_2$  代替了常规燃煤空气中的  $\text{N}_2$ , 燃烧气氛、温度等发生变化, 由于在煤燃烧过程中  $\text{NO}_x$  生成与排放特性与各种燃烧条件关系密切, 尤其是温度、气氛等条件对  $\text{NO}_x$  排放特性的影响较大, 研究氧煤燃烧方式下  $\text{NO}_x$  生成机制对控制  $\text{NO}_x$  排放具有重要的意义。本文采用详细化学反应机理, 建立氧煤燃烧气固反应模型, 分析煤在  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  燃烧条件下  $\text{NO}_x$

收稿日期: 2011-12-19; 修订日期: 2012-10-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.50976123)

作者简介: 李 森 (1973 ), 男, 副研究员, 博士, 主要从事燃烧污染物排放控制及气固两相流研究。

生成机制, 研究不同 O<sub>2</sub> 浓度和分级燃烧对 NO<sub>x</sub> 排放的影响。

## 1 模拟方法及模型

### 1.1 CRN 网络模型方法及煤燃烧模型

近几十年来, 逐渐发展起来的 CRN (Chemical Reactor Networks) 网络模型方法, 可采用详细化学机理对燃烧污染物排放进行预测 [5,6]。本文采用 CRN 模型, 把 1.75 m 长、内径 0.2 m 的柱塞流燃烧反应器沿轴向分成多个切片, 每个切片为厚 0.002 m 的 CSTR (continuously-stirred tank reactor)。利用开源化学反应动力学程序 Cantera (Goodwin 2003) 进行 CRN 模型模拟 [7], 并对反应 NO<sub>x</sub> 路径进行了分析。

气相化学反应机理采用 GRI-Mech 3.0 [8], 煤粉挥发分析出采用 CPD-NLG 模型 [9]。焦炭燃烧和气化模型见文献 [10]。挥发分中的 N 以 HCN 形式出现, 焦炭燃烧采用常密度缩核模型, 表面氧化产物为 CO, S 反应在本模型中未考虑。Andrew J Mackrory 博士对以上模型进行了详细描述, 并且通过试验验证了该模型可有效预测燃煤 NO 生成过程 [11]。

本文为了表示煤燃烧过程中 NO 的生成, 采用了 N 的转化率:

$$\eta_N = \frac{m_{\text{Pro}} \varphi(\text{NO}_x) MW_N / MW_{\text{Pro}}}{m_{\text{coal}} Y_{N,\text{coal}}} \quad (1)$$

式中,  $\eta_N$  为 N 的转化率;  $m_{\text{Pro}}$  为燃烧气体产物流率, kg/s;  $\varphi(\text{NO}_x)$  为燃烧产物中 NO<sub>x</sub> 的体积分数;  $MW_N$  为 N 原子量 (14);  $MW_{\text{Pro}}$  为燃烧气体产物混合物原子量;  $m_{\text{coal}}$  为燃煤流率, kg/s;  $Y_{N,\text{coal}}$  为煤中 N 的质量含量。对于 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 煤燃烧, 式 (1) 表示燃料 N 在燃烧中转化为 NO<sub>x</sub> 比例; 对于空气煤燃烧时, 有热力型 NO<sub>x</sub> 形成, 也可用式 (1) 表示热力型 NO<sub>x</sub> 生成的相对量。

### 1.2 模拟边界条件

本文燃料为神木烟煤, 燃料特性见表 1, 燃料消耗量 0.47 kg/h, 颗粒粒径 125 μm。当采用空气与煤

燃烧时, 空气初始温度 300 K, 当采用 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术 (烟气循环技术) 时, O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 初始温度为 500 K, 燃烧室壁面为定壁温 (1500 K)。

## 2 模拟结果与讨论

### 2.1 未分级燃烧时 NO 生成及排放模拟

图 1 为 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 煤粉燃烧时 N 的释放及转化, 与常规空气煤粉燃烧相似。由模拟结果可知, 当采用 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 煤粉燃烧, 由于燃料气流初始不存在 N<sub>2</sub>, 可以避免高温燃烧条件下热力型 NO 的生成; 对两种燃烧形式下 NO 生成路径进行详细分析, 图 2 为图 1 中 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 煤粉燃烧所对应 N 组分化学反应途径。

空气与煤粉燃烧时, NO 中 N 来源于燃烧空气中的 N<sub>2</sub> 和煤挥发分析出的 HCN:



NO 来源于 HCN 反应主要路径为 HCN → CN → NCO → NO, 煤粉挥发分中 HCN 生成 NO 路径复杂, 其具体路径如下:

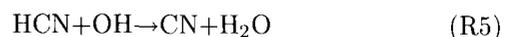


图 3 为富氧燃烧初始 O<sub>2</sub> 浓度对 N 的转化率的影响。随着初始 O<sub>2</sub> 增大, 挥发分和 HCN 析出时间提前。初期 O<sub>2</sub> 浓度增大意味初始气流进入燃烧室的气流量减小, 因而燃烧气流升温所需热量减小, 气流和煤粉快速升温, 从而挥发分快速析出, 这有利于提高煤粉着火性能。同样, 随着初始 O<sub>2</sub> 增大, NO 生成也随之提前。图 3 表明随着初始 O<sub>2</sub> 浓度的提高, 燃料 N 转化略有提高。由图 2 可知, 在 HCN 转化

表 1 神木烟煤燃料特性

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of dry coal

Proximate analysis/% (as air-dry)				
Moisture	Ash	Volatile	Fixed carbon	Net heating/kJ·kg <sup>-1</sup>
2.6	6.56	32.76	58.08	28370
Ultimate analysis/% (as air-dry)				
Carbon	Hydrogen	Oxygen	Nitrogen	Sulphur
73.63	4.54	11.38	0.95	0.34

为 NO 路径中, 自由基 OH 起着关键性的作用, OH 浓度提高可促进 HCN 转为 NO。由图 4 可知, 高的

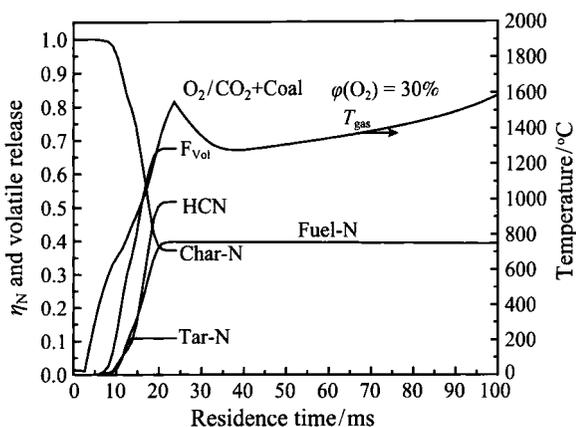


图 1 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 煤粉燃烧时 N 的释放及转化比较

Fig. 1 N-species release and conversion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion

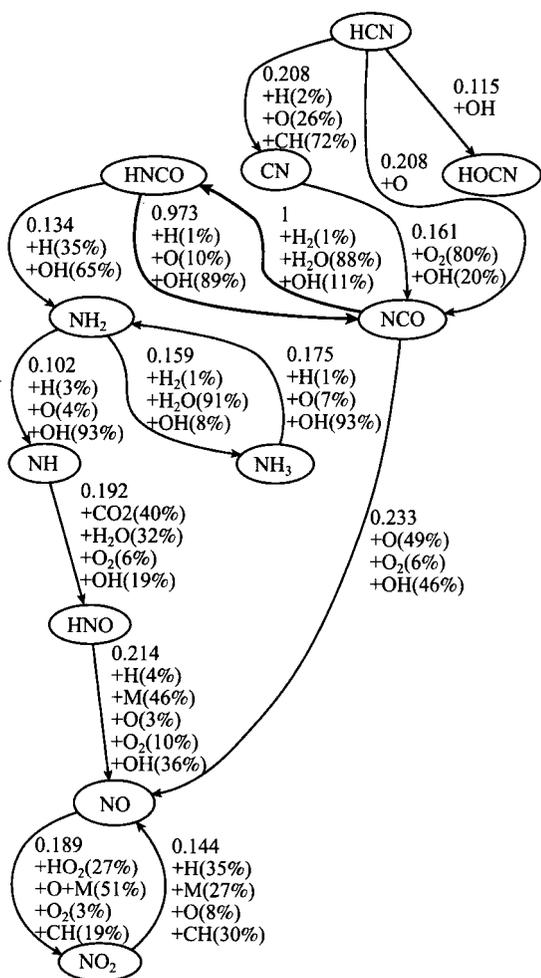


图 2 常规空气煤粉燃烧与 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 煤粉燃烧时 N 组分反应路径 (在燃烧停留时间 14 ms 时)

Fig. 2 Reaction pathway diagram for N-containing species in air and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion at  $t=14$  ms

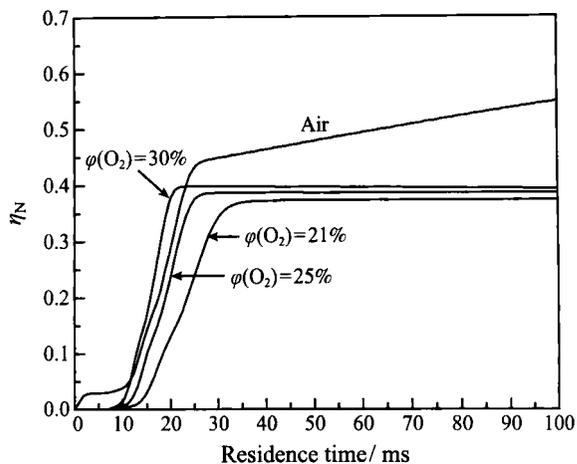


图 3 O<sub>2</sub> 初始浓度对 N 释放和转化率的影响

Fig. 3 Influence of O<sub>2</sub> initial concentration on N release and conversion in coal and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion

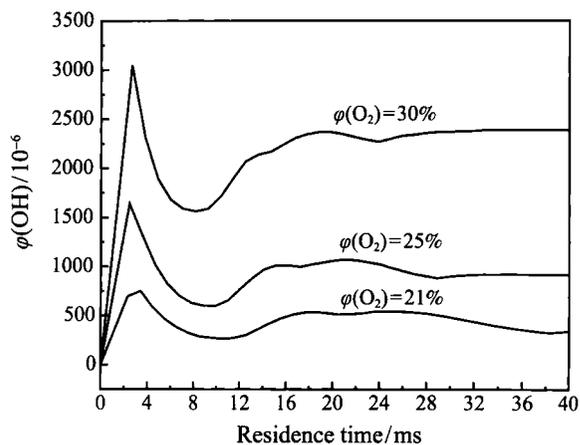


图 4 O<sub>2</sub> 初始浓度对自由基 OH 的影响

Fig. 4 Influence of O<sub>2</sub> initial concentration on free-radical OH in coal and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion

O<sub>2</sub> 初始浓度可使得燃烧气流中自由基 OH 浓度增大, 这促进了 HCN 转化为 NO。同时, 高 O<sub>2</sub> 初始浓度使得 CO 浓度减小, 高温平衡时 CO 浓度也随之减小, 而 CO 对 NO 产生多相分解作用也随之弱化, 这也促进了 HCN 转化为 NO。因此, 高的 O<sub>2</sub> 初始浓度对燃料 N 转化率有促进作用。

### 2.2 分级燃烧时 NO 生成及排放模拟

这里研究了富氧燃烧时分级燃烧主燃区过量空气系数 SR<sub>1</sub> 对 NO 排放的影响, 模拟结果见图 5。

图 5 为 O<sub>2</sub> 为 30%、总过量空气系数为 1.15 时分级燃烧 N 的转化率, SR<sub>1</sub> 为 1.15 为未分级燃烧。结果表明, 随着主燃区过量空气系数 SR<sub>1</sub> 的减小, N 的转化率下降, 有利于降低 NO<sub>x</sub> 排放。

由图 5 可知, 当主燃区 SR<sub>1</sub> 从 1.15 减小到 0.6, N 最终转化率 ( $t=1000$  ms) 只是从 0.379 减小到 0.339,

相对于未分级燃烧时变化了 10.55%。通常采用空气燃煤分级时, 当 SR<sub>1</sub> 为 0.8 左右时, N 转化率可降低 30%以上<sup>[12]</sup>。

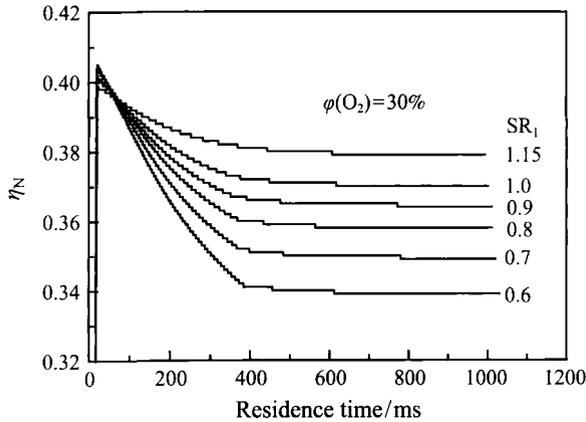


图 5 O<sub>2</sub> 为 30%富氧分级燃烧时主燃区过量空气系数对 NO 生成的影响

Fig. 5 Influence of SR<sub>1</sub> on free-radical OH in coal and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion

### 3 结 论

本文采用详细化学反应机理, 建立氧煤燃烧气固反应模型, 分析煤在 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 燃烧条件下 NO<sub>x</sub> 生成机制, 研究不同 O<sub>2</sub> 浓度和分级燃烧对 NO<sub>x</sub> 排放的影响, 得到如下结论:

1) 富氧燃烧时 NO<sub>x</sub> 生成主要路径为: HCN→CN→NCO→NO 和 HCN→CN→NCO→HNCO→HN<sub>2</sub>→NH→HNO→NO。

2) 煤富氧分级燃烧时, 主燃区还原气氛有利于 NO 还原为 N<sub>2</sub>, 其主要还原路径如下: NO+CO→N+CO<sub>2</sub>; NO+H→N+OH; NO+N→N<sub>2</sub>+O。

3) 煤富氧分级燃烧时, 随着主燃区过量空气系数 SR<sub>1</sub> 的减小, N 的转化率下降, 有利于降低 NO<sub>x</sub> 排放, 当主燃区 SR<sub>1</sub> 从 1.15 减小到 0.6, N 最终转化率 (t=1000 ms) 只是从 0.379 减小到 0.339, 相对于未分级燃烧时变化了 10.55%, 与煤空气分级燃烧相比, 煤富氧分级燃烧对 N 转化率影响较小。

### 参 考 文 献

[1] 黄斌, 刘练波, 许世森, 等. 燃煤电站 CO<sub>2</sub> 捕集与处理技术

的现状与发展 [J]. 电力设备, 2008 9(5): 3-6

Huang Bin, Liu Lianbo, Xu Shisen, et al. The Current Situation and Development of CO<sub>2</sub> Trapping and Treatment Technique in Coal-Fired Power Station [J]. Electrical Equipment, 2008 9(5): 3-6

[2] 黄斌, 许世森, 郜时旺, 等. 燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 捕集系统的技术与经济分析 [J]. 动力工程, 2009, 29(9): 865-867

Huang Bin, Xu Shisen, Gao Shiwang, et al. Techno-Economic Analysis on a CO<sub>2</sub> Capture System for Coal-Fired Power Plants [J]. Journal of Power Engineering, 2009, 29(9): 865-867

[3] Rao A B, Rubin E S. A technical, Economic and Environmental Assessment of Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(20): 4467-4475

[4] 李庆钊, 赵长遂. 空气分离/烟气再循环技术基础研究进展 [J]. 热能动力工程, 2007, 22(3): 232-235

LI Qingzhao, ZHAO Changsui. Latest Advances in Fundamental Research on Air-Separation/Flue Gas Recycling Technology [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2007, 22(3): 232-235

[5] 杨小龙, 崔玉峰, 徐纲, 等. 燃气轮机燃烧室化学反应器网络模型研究 [J]. 工程热物理学报, 2009, 30(9): 1585-1588

Yang Xiaolong, Cui Yufeng, Xu Guang, et al. Chemical Reactor Network Approach for a Gas Turbine Combustor [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(9): 1585-1588

[6] Novoselov I V, Malte P C. Development and Application of an Eight-Step Global Mechanism for CFD and CRN Simulations of Lean-Premixed Combustor [R]. ASME GT2007-27990, 2007

[7] Browne S. Object-Oriented Software for Reacting Flows [EB/OL]. [2011-05-10]. <http://www.cantera.org>.

[8] Gregory P S, David M G. GRI-Mech 3.0 [EB/OL]. [2011-05-12]. <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>

[9] Fletcher T H. Time-Resolved Temperature Measurements of Individual Coal Particles During Devolatilization [J]. Combustion Science and Technology, 1989, 63(1-3), 89-105

[10] Nsakala NY, Patel RL, Lao TC. Combustion and Gasification Characteristics of Chars From Four Commercially Significant Coal of Different Rank [R]. CE Research Project AP-2601, Final Report for EPRI, 1982

[11] Mackrory A J. A Mechanistic Investigation of Nitrogen Evolution in Pulverized Coal Oxy-Fuel Combustion [D]. Utah: Brigham Young University, 2008

[12] Li S, Xu T M, Hui S E, et al. Optimization of Air Staging in a 1 MW Tangentially Fired Pulverized Coal Furnace [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(1): 99-106