

再燃燃料中 HCN 对 NO_x 还原的影响

(清华大学工程力学系) 钟北京 傅维标

摘 要: 燃烧再燃是降低 NO_x 排放的一项重要的炉内措施。通过对再燃区不同的空气过量系数和再燃温度条件下的数值计算,研究了用含有 HCN 的天然气(CH₄)作为再燃燃料的再燃过程。研究发现,再燃燃料中含氮组分的存在,以及再燃区的工况条件都对 NO_x 的还原率有很大的影响。因此,在实施降低 NO_x 排放的再燃技术过程中,应当根据实际情况对再燃区的燃烧工况进行优化,选择合适的再燃区温度和空气过量系数。

关 键 词: 燃料再燃; NO_x 还原率

中图分类号: TK16

文献标识码: A

1 引言

燃料再燃是利用燃料作为还原剂来还原燃烧产物中的 NO_x,从而降低锅炉烟气中氮氧化物排放的最有效方法之一。在燃料再燃方法的早期研究中,再燃燃料常常使用天然气(CH₄)。大量的实验研究和工业应用表明,气体燃料再燃技术可以大大降低烟气中 NO_x 的含量,NO_x 的降低比例可达到 50% 以上^[1,2]。后来再燃燃料由气体燃料扩展到煤粉,这对在大量的煤粉锅炉上应用燃料再燃技术提供了极为有利的条件。使用粉煤作为再燃燃料的实验结果表明,NO_x 的还原率根据煤的挥发份不同而有所差异,但再燃效果也是非常显著的^[3,4]。最近有文献报道,褐煤或褐煤焦是一种甚至是比甲烷更好的再燃燃料^[5]。粉煤作为再燃燃料,包括挥发份对 NO_x 的均相气体再燃和煤焦对 NO_x 的异相再燃两部分。与气体燃料不同,在粉煤中或多或少地存在含氮组分。在氧气不足的情况下含氮组分的存在也可能实现形如 $RN_i + NO \rightarrow N_2 + \dots$ 的反应,从而有效

地还 NO_x^[6]。本文以成分为 CO₂ = 16.8%, O₂ = 2%, NO = 0.1% 和平衡气体 N₂ 的模拟烟气作为研究对象,通过数值计算研究了再燃区不同空气过量系数和再燃区温度条件下,在再燃燃料 CH₄ 中含氮组分 HCN 的不同含量 NO_x 再燃过程及 NO_x 还原率的影响,并试图找到 NO_x 还原率与再燃工况之间的关系。

2 计算方法和化学反应机理

采用求解均相反应动力学的计算模型,计算反应组分、反应速度随时间的变化。具体地说,就是在给定的初始条件下求解下列方程组:

$$\begin{cases} V^{(n)} = \sum_{m=1}^M y_{mn} \cdot V_m & (n = 1, 2, \dots, N-J) \\ \sum_{n=1}^N A_{nj} \cdot V^{(n)} = 0 & (j = 1, 2, \dots, J) \\ \frac{dT}{d\tau} = f_T(\tau) \\ \frac{dP}{d\tau} = f_P(\tau) \end{cases}$$

初始条件为:

$$\begin{cases} [Y_n(\tau_0)] = [Y_n]_0 \\ T(\tau_0) = T_0 \\ P(\tau_0) = P_0 \end{cases}$$

其中 T_0 , P_0 和 $[Y_n]_0$ 分别为初始时刻的温度、压力和组分浓度; $f_T(\tau)$ 和 $f_P(\tau)$ 分别表示温度和压力随时间的分布; y_{mn} 为第 m 个反应中反应组分 $[Y_n]$ 的当量系数; A_{nj} 为组分 $[Y_n]$ 中 j 元素的原子个数; J 为反应系统所考虑的组分中元素的总个数; m 为反应机理中所考虑的基元反应个数; n 为组分个数; V_m 为第 m 个基元反应的反应速度; $V^{(n)}$ 为组分 n 的净反

收稿日期: 1998-12-21; 修订日期: 1999-04-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59606011)

作者简介: 钟北京(1963-),男,江西瑞金人,清华大学工程力学系副主任,主要从事有机矿物燃料清洁燃烧理论与技术,燃料燃烧反应动力学机理,动力燃烧装置的脱硝脱硫技术。通讯处: 100084 北京清华大学工程力学系

应速度。 A_{nj} 和 Y_{mn} 应满足元素守恒关系:

$$\sum_{n=1}^N A_{nj} \cdot y_{(mn)} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, J,$$

$$m = 1, 2, \dots, M)$$

V_m 可表示为:

$$V_m = k \left(\prod_{n=1}^N [Y_n]^{+y_{mn}} - \frac{1}{K} \prod_{n=1}^N [Y_n]^{+y_{m'}} \right)$$

其中 K 为平衡常数, 可由热化学参数计算; k 为反应速度常数, 由 Arrhenius 公式确定:

$$k = A \cdot T^N \cdot \exp(-E/RT)$$

上述方程组的求解采用了 Gear 方法^[7]。

计算中使用的基元反应机理由表 1 给出, 它包含 30 种组分的 119 个可逆反应。该机理由文献[8] 中进行过讨论, 并在作者的其它文章中大量引用过。

表 1 化学反应动力学机理

序号	反应方程	序号	反应方程	序号	反应方程
1	H ₂ +OH=H ₂ O+H	41	N+OH=NO+H	81	H ₂ O ₂ +H=HO ₂ +H ₂
2	H+O ₂ =OH+O	42	HCN+OH=CN+H ₂ O	82	H ₂ CO+HO ₂ =HCO+H ₂ O ₂
3	H ₂ +O=OH+H	43	HCN+H=CN+H ₂	83	H ₂ O ₂ +H=H ₂ O+OH
4	H+O ₂ +M=HO ₂ +M	44	HCN+O=CN+OH	84	H ₂ O ₂ +O=HO ₂ +OH
5	HO ₂ +H=OH+OH	45	HCN+OH=HNC+O+H	85	H ₂ O ₂ +O=H ₂ O+O ₂
6	HO ₂ +H=H ₂ O+O	46	NH ₃ +H=NH ₂ +H ₂	86	HNC+M=NH+CO+M
7	HO ₂ +H=H ₂ +O ₂	47	NH ₃ +O=NH ₂ +OH	87	NO+CH=HCN+O
8	OH+HO ₂ =H ₂ O+O ₂	48	NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O	88	NCO+O=NO+CO
9	O+HO ₂ =OH+O ₂	49	CN+O ₂ =NCO+O	89	NCO+H ₂ =HNC+H
10	H+H+M=H ₂ +M	50	CN+OH=NCO+H	90	NH ₂ +OH=NH+H ₂ O
11	OH+H+M=H ₂ O+M	51	NCO+H=NH+CO	91	HCN+O=NH+CO
12	H+O+M=OH+M	52	HNC+H=NH ₂ +CO	92	HCN+O=NCO+H
13	OH+OH=H ₂ O+O	53	NH ₂ +H=NH ₂ +H ₂	93	CH ₃ +N=HCN+H+H
14	CH ₄ +O ₂ =CH ₃ +HO ₂	54	NH ₂ +O=NH+OH	94	CH ₂ +N=HCN+H
15	CH ₄ +OH=CH ₃ +H ₂ O	55	CN+O=N+CO	95	N ₂ +O+M=N ₂ O+M
16	CH ₄ +H=CH ₃ +H ₂	56	NH+OH=N+H ₂ O	96	N ₂ O+O=NO+NO
17	CH ₄ +O=CH ₃ +OH	57	NH ₂ +O+OH=NO+H+H ₂ O	97	N ₂ O+O=N ₂ +O ₂
18	CH ₃ +O=H ₂ CO+H	58	NH+H=N+H ₂	98	N ₂ O+H=N ₂ +OH
19	CH ₃ +OH=H ₂ CO+H ₂	59	NH+O=NO+H	99	N ₂ O+H=NO+NH
20	CH ₃ +H=CH ₂ +H ₂	60	NH+OH+OH=NO+H+H ₂ O	100	N ₂ +HO ₂ =N ₂ O+OH
21	CH ₂ +O ₂ =HCO+OH	61	N ₂ +CH=HCN+N	101	NO ₂ +OH=NO+HO ₂
22	CH ₂ +OH=CH+H ₂ O	62	N ₂ +CH ₂ =HCN+NH	102	NO ₂ +M=NO+O+M
23	CH ₂ +O=CH+OH	63	NO+NH=N ₂ +OH	103	NO ₂ +O=NO+O ₂
24	CH ₂ +H=CH+H ₂	64	NO+CH ₂ =HCN+OH	104	NCO+NO=N ₂ O+CO
25	CH+O ₂ =HCO+O	65	NO+NH ₂ =N ₂ +H ₂ O	105	CH ₃ +O=CH ₂ +OH
26	H ₂ CO+OH=HCO+H ₂ O	66	NH+N=N ₂ +H	106	CH ₂ +O ₂ =H ₂ CO+O
27	H ₂ CO+O ₂ =HCO+HO ₂	67	NH+O ₂ =NO+OH	107	CO+HO ₂ =CO ₂ +OH
28	H ₂ CO+H=HCO+H ₂	68	C ₂ H ₄ +M=C ₂ H ₂ +H ₂ +M	108	CO+O ₂ =CO ₂ +O
29	H ₂ CO+O=HCO+OH	69	C ₂ H ₄ +O=CH ₃ +HCO	109	CH ₂ +O ₂ =CO+H ₂ O
30	HCO+O ₂ =CO+HO ₂	70	C ₂ H ₄ +OH=H ₂ CO+CH ₃	110	CH ₂ +O ₂ =CO ₂ +H ₂
31	HCO+H=H ₂ +CO	71	C ₂ H ₄ +O=H ₂ CO+CH ₂	111	CH ₂ +O ₂ =CO ₂ +H+H
32	HCO+OH=CO+H ₂ O	72	C ₂ H ₂ +OH=CH ₃ +CO	112	CH ₃ +O ₂ =H ₂ CO+OH
33	HCO+O=OH+CO	73	C ₂ H ₂ +O=CH ₂ +CO	113	CH+O ₂ =CO+OH
34	CO+OH=CO ₂ +H	74	CH ₄ +M=CH ₃ +H+M	114	CH+CO ₂ =HCO+CO
35	CO+O+M=CO ₂ +M	75	CH ₃ +OH=CH ₂ +H ₂ O	115	HCO+H+M=H ₂ CO+M
36	CO+H+M=HCO+M	76	CH ₃ +OH=H ₂ CO+H+H	116	NH ₃ +O ₂ =NH ₂ +HO ₂
37	O+O+M=O ₂ +M	77	CH ₄ +HO ₂ =CH ₃ +H ₂ O ₂	117	NH ₃ +M=NH ₂ +H+M
38	N+N+M=N ₂ +M	78	H ₂ O ₂ +OH=H ₂ O+HO ₂	118	HNC+OH=NCO+H ₂ O
39	N ₂ +O=NO+N	79	H ₂ O ₂ +O ₂ =HO ₂ +HO ₂	119	NO ₂ +H=NO+OH
40	N+O ₂ =NO+O	80	H ₂ O ₂ +M=OH+OH+M		

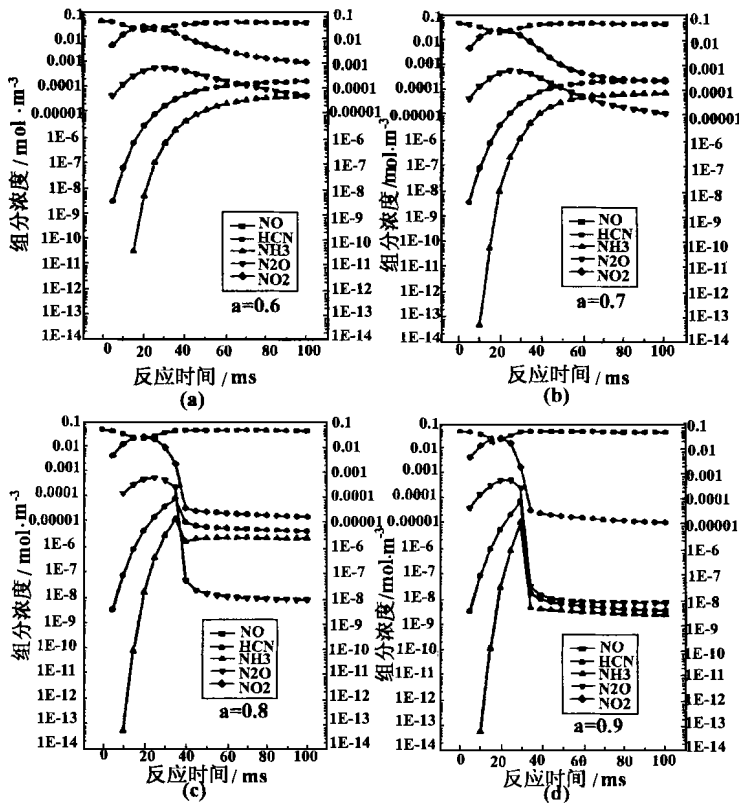


图 1 再燃区 N 组分的转变过程
(再燃燃料为 CH₄, HCN = 0, 再燃区温度 T = 1373 K)

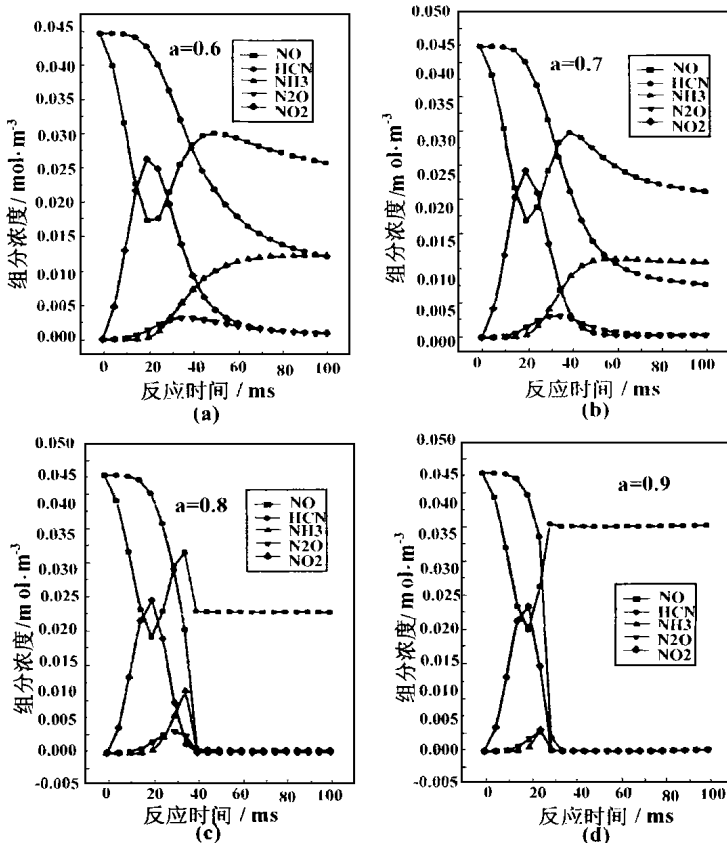


图 2 再燃区 N 组分的转变过程

3 再燃区 N 组分转变过程的计算结果

用上述机理对再燃燃料 CH₄ + HCN 对 NO_x 再燃过程及 NO_x 还原率的影响进行了计算分析。再燃区的工况参数选择如下: 空气过量系数为 0.6 ~ 0.9; 温度为 1373 K ~ 1673 K。再燃燃料中添加 HCN 的数量由下式定义

$$\beta = [HCN] / [NO]_0$$

其中 β 为添加的 HCN 与进入再燃区烟气中 NO 初始浓度 $[NO]_0$ 的摩尔比。在计算中分别选取 $\beta = 0, 0.5, 1.0$ 和 2.0 。下面给出所得到的计算结果。

图 1 和图 2 分别为再燃燃料 CH₄ 中 $\beta = 0$ 和 $\beta = 1.0$, 再燃区温度为 1373 K, 以及再燃区空气过量系数分别为 0.6、0.7、0.8 和 0.9 的条件下得到的含 N 组分 (NO、N₂O、NO₂、NH₃ 和 HCN) 随反应时间的变化过程。图 3 和图 4 为在不同 β 值所对应的再燃工况条件下氮氧化物 (NO、N₂O 和 NO₂) 随反应时间的动态转变过程。由图可见, 对应于所有的计算条件, 相应的含 N 组分随反应时间的变化过程基本相同, 所不同的是反应程度和 NO_x 还原率有较大的差别。

NO 随着反应时间的增大, 经历了先降低, 后增大, 然后再降低的过程。随着空气过量系数增大到 $\alpha > 0.9$, 上述第三个过程减弱或消失。而当再燃燃料中有 HCN 存在时, NO_x 的还原率大大地增大, 即在再燃区出口处 NO_x 浓度随 HCN 含量的增加而显著降低。

图 3 和图 4 给出了 $\alpha = 0.7$ 和 $\alpha = 0.8$ 条件下, 再燃燃料中 HCN 含量对烟气中 HCN 和 NH₃ 变化过程的影响。由图可见, 再燃区烟气中 HCN 的含量逐渐减少, 当 α 较小 (≤ 0.7) 时, 在再燃区的出口还保持较大量的 HCN, 在这种情况下, HCN 的初始浓度越大, 再燃区出口保持的 HCN 越多。当 $\alpha \geq 0.8$ 时, HCN 几乎

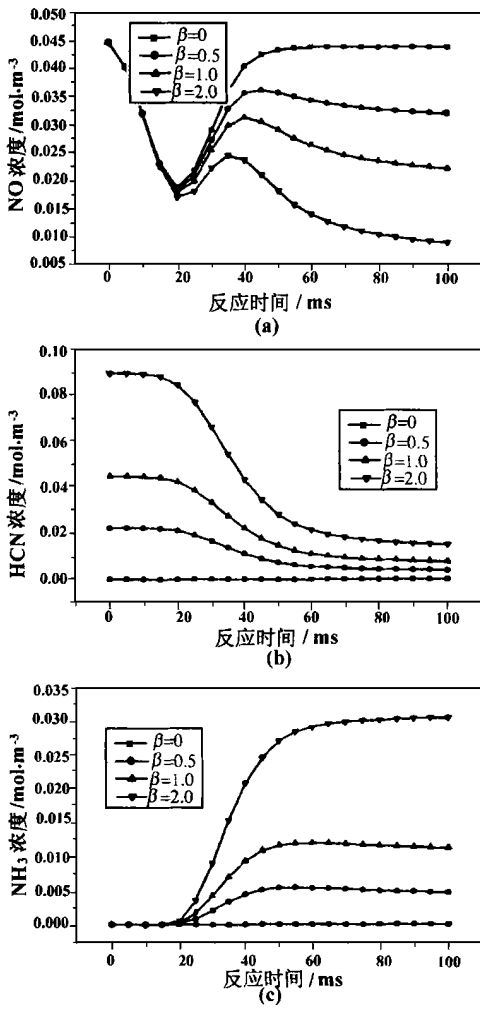


图 3 再燃区 NO, HCN 和 NH₃ 的浓度变化(α = 0.7)

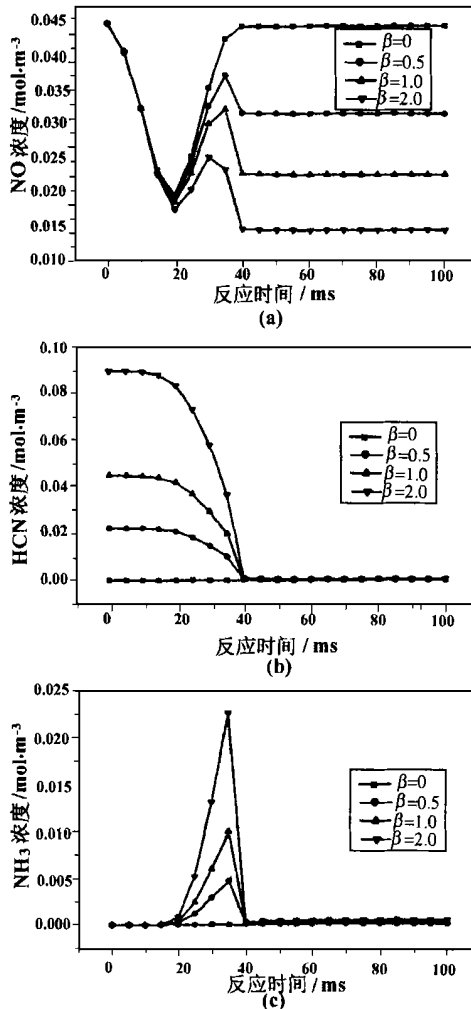


图 4 再燃区 NO, HCN 和 NH₃ 的浓度变化(α = 0.8)

完全在再燃区内消耗掉。NH₃ 在再燃区的寿命同样受 α 的影响。当 α ≤ 0.7 时, NH₃ 的含量逐渐增大, 且一直可以保持到再燃区的出口, 进入下一个燃烧区。在这种情况下, 再燃燃料中 HCN 含量越多, NH₃ 形成量越大。当 α ≥ 0.8 时, 再燃区形成的 NH₃ 将会在再燃区内消耗掉, 不会随烟气进入下一燃烧区。在这种情况下, 再燃燃料中 HCN 含量越多, NH₃ 形成的峰值越大, 但再燃区出口处 NH₃ 的含量几乎不受 HCN 初始浓度的影响。

4 NO_x 还原率的主要影响因素及讨论

影响 NO_x 还原率的主要因素由再燃燃料、再燃区内的空气过量系数和再燃温度等。本文主要研究

了后两种因素的影响, 以及再燃燃料中 HCN 的含量的影响。为此, 首先把 NO_x 还原率定义如下:

$$\eta = (1 - [NO]_f / [NO]_0) \times 100\%$$

其中 [NO]_f 为再燃区出口的 NO 浓度, [NO]₀ 为再燃区入口的 NO 浓度。

图 5 给出了不同 β 下, NO_x 还原率与空气过量系数 α 之间的关系。由图 5 所见, 对不同的 β 值, NO_x 的最大还原率不是固定在一个 α 值上, 如 β = 0.5 时, NO_x 最大还原率在 α 为 0.8 左右达到; 而当 β = 2.0 时, NO_x 最大还原率在 α = 0.7 左右达到。但是, 在所计算的 β 值范围内, 对相同的 α 值, β 值越大, NO_x 还原率越大。当 α > 0.9 以后, NO_x 还原率明显降低。因

此, 再燃区的空气过量系数应选择在 α < 0.9 的区域。

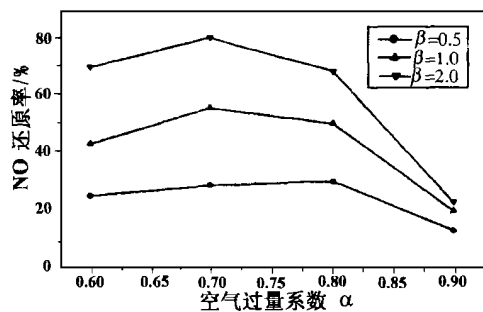


图 5 空气过量系数和 HCN 对 NO 还原率的影响(反应时间: 100 ms)

在考虑再燃区内 NO_x 还原率的同时, 还必须考虑其它的含氮组分。图 6 给出了反应时间经

过 100 ms 后再燃区出口处含氮组分总量 TFN 与再燃区空气过量系数之间的关系。其中, TFN = NO +

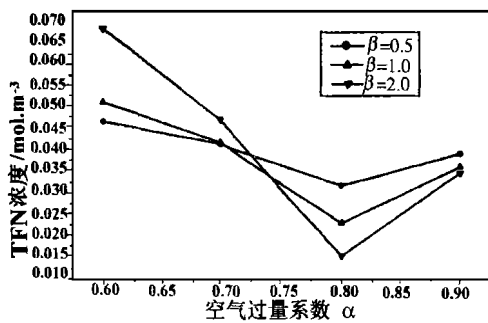


图 6 再燃区出口 TFN 与空气过量系数的关系 (反应时间: 100 ms)

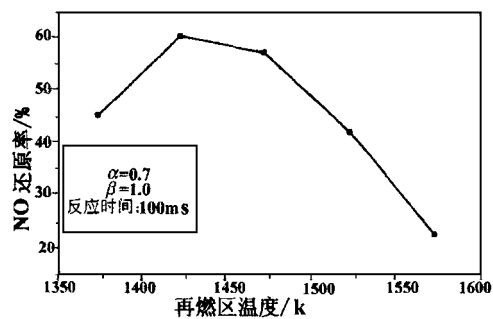


图 7 NO 再燃率与再燃温度的关系

(尤其是 HCN 和 NH₃) 在 NO_x 减小的同时而增大。在这种情况下, 虽然在再燃区出口 NO_x 含量低, 但烟气中较大的 HCN 和 NH₃ 将进入富氧的燃尽区, 并在燃尽区内氧化, 形成大量的 NO_x。这样并不能最有效地减少 NO_x 的排放量。同样, 在 $\alpha > 0.8$ 的一侧, 虽然烟气中其它含氮组分含量很低, 但再燃区内 NO_x 的还原率也很低, 同样也不能有效控制 NO_x 的排放量。

再燃区温度的选择对 NO_x 还原率的影响也很大。图 7 给出的是 $\alpha = 0.7$ 和 $\beta = 1.0$ 时 NO_x 还原率与再燃温度之间的计算关系。由图 7 可见, 在计算条件下, 最大的 NO_x 还原率在再燃温度为 1 150 °C ~ 1 200 °C 的区域达到。对于不同的 α 和 β , 可能存在不同的最佳再燃温度。因此, 在实施再燃技术过程中, 必须仔细分析具体情况, 优化选择最佳的再燃工况条件。

HCN + NH₃。由图 6 可见, 对于不同的 β 值, TFN 在 α 为 0.8 左右达到最小值。在离开 $\alpha = 0.8$ 的两侧, TFN 都逐渐增大。在 $\alpha < 0.8$ 的一侧, 虽然 NO_x 还原率较大, 但其它含氮组分

5 结论

(1) 再燃燃料中含有一定的含氧组分 HCN 时对 NO_x 的再燃过程和 NO_x 还原率都有很大的影响。氮组分含量越多, 再燃区内 NO_x 还原率越高, 但通过再燃区出口进入燃尽区的 TFN 含量也增大, 这样将在燃尽区形成大量的 NO_x, 对降低 NO_x 总排放量不利。

(2) 在实施再燃技术时, 再燃工况必须进行优化。再燃区的工况条件既要保证较高的 NO_x 还原率, 又要保证再燃区出口较低的含氮组分浓度。工况的优化应具体问题具体分析。在本文研究条件下得到的计算结果表明, 为了得到较好的再燃效果, 再燃区温度为 1 100 °C 时, 空气过量系数应保持在 $\alpha = 0.8$ 左右; 而再燃区空气过量系数为 $\alpha = 0.7$ 时, 再燃温度应 1 150 °C ~ 1 200 °C 范围内。

参考文献

- [1] Takahashi Y, Sengoku T, Nakashima F, et al. Development of MACT in-furnace NO_x removal process for steam generators. Proc. 1982 Joint Symposium Stationary NO_x Control, EPRI Report 1983, 1(7): CS-3182.
- [2] Burch T E, Tillman F R, Chen W Y, et al. Partitioning of nitrogenous species in the fuel-rich stage of reburning. *Energy & Fuel*. 1991, 5: 231 ~ 237.
- [3] Smart J B, Morgan D J. The effectiveness of multi-fuel reburning in an internally fuel-staged burner for NO_x reduction. *Fuel*. 1994, 73(9): 1437 ~ 1442.
- [4] Kicherer A, Spliethoff H, et al. The effect of different reburning fuels on NO_x reduction. *Fuel*. 1994, 73(9): 1443 ~ 1446.
- [5] Chen W Y, Ma Long. Effect of heterogeneous mechanisms during reburning of nitrogen oxide. *AIChE Journal*. 1996, 42(7): 1968 ~ 1975.
- [6] 钟北京, 徐旭常. 船形体煤粉燃烧器 NO_x 生成特性的研究. *工程热物理论*. 1996, 17(4): 497 ~ 500
- [7] 吉尔 C W. 著. 常微分方程初值问题的数值解法. 费景高, 刘德贵, 高永春等译. 科学出版社, 1978.
- [8] 钟北京, 徐旭常. 燃烧系统中燃料燃烧和 NO_x 形成过程的计算机模拟. *燃烧科学与技术*. 1995, 1(2): 1 ~ 9.

(何静芳 编辑)

液化床燃煤过程降低 N_2O 排放措施评述 = **A Review of the Measures Aimed at Reducing Nitrous Oxide Emissions from a Fluidized Bed Coal-combustion Process** [刊, 中]/Zhou Haosheng (Huazhong University of Science & Technology), Lu Jidong, Zhou Hu (Huazhong University of Science & Technology), et al // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). -1~3

Nitrous oxide (N_2O) emission control constitutes a key link in the advancement of fluidized bed combustion technology. The present paper reviews the recent advances in this field of study. The main aspects covered include: combustion process control, N_2O reburning, sectionalized combustion, catalytic burning, biomass and coal mixed combustion, etc. The authors point out that an optimized simultaneous control of NO , N_2O and SO_2 emissions is essential for reducing pollutants during the fluidized bed combustion. **Key words:** fluidized bed combustion, N_2O , emission control

再燃燃料中 HCN 对 NO_x 还原的影响 = **The Effect of HCN Components in Fuel Reburned on NO_x Reduction Rate** [刊, 中]/Zhong Beijing, Fu Weibiao (Tsinghua University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). -4~8

Fuel reburning is one of the major in-furnace measures for reducing NO_x emissions. Through a numerical evaluation of the reburning zone under different air excess coefficients and reburning temperatures a study is conducted of the reburning process with HCN-containing natural gas (CH_4) serving as the fuel being reburned. The results of the study show that the presence of nitrogen-containing components and the operating conditions of the reburning zone have a considerable effect on the NO_x reduction rate. In view of this, when the reburning technology is employed for reducing NO_x emissions, one should strive to optimize the combustion conditions of the reburning zone, depending on existing specific circumstances. Moreover, a proper combustion temperature and excess air coefficient for the reburning zone should also be appropriately selected. **Key words:** fuel reburning, NO_x reduction rate

内旋流流化床颗粒运动的研究 = **A Study of the Particle Movement in an Internal Circulating Fluidized Bed** [刊, 中]/Tian Wendong, Wei Xiaolin, Wu Dongken, (Institute of Mechanics under the Chinese Academy of Sciences), et al // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). -9~11

Under a relatively low air-feed speed the particle flow of an internal circulating fluidized bed (ICFB) pertains to a dense gas-solid two-phase one. There exist some difficulties in studying the internal circulating flow field, especially the particle velocity field, in case conventional measuring devices are used. As the internal circulating fluidized bed approximates a planar fluidized one, it is possible to utilize the measuring technique of transient planar two-dimensional velocity field (PIV and DPIV) to measure the particle flow field of a certain section of the ICFB. An improved version of the existing DPIV (digital particle image velocimetry) in the lab has been employed to conduct a preliminary research of the velocity field of the ICFB particle movement. This has led to a better understanding and characterization of the particle two-dimensional movement. **Key words:** two-phase flow, fluidized bed, velocity measurement, particle image velocimetry

气固流化床内颗粒的内循环特性的研究 = **A Study of the Internal Circulating Characteristics of Particles in a Gas-solid Fluidized Bed** [刊, 中]/Zhou Yaming, Shen Xianglin (Southeastern China University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). -12~14

On the basis of analyzing the cause of the generation of particle internal circulation in a gas-solid fluidized bed further analyzed is the influence on particle internal circulation of the following factors: fluidized gas velocity, static bed layer height and particle diameter and pressure. In case of an increase in the fluidized gas velocity, static bed layer height and particle diameter there emerges an intensification of the particle internal circulation. By contrast, a pressure increase will bring about a weakening of the particle internal circulation. An intensified internal circulation of the particles will result in a drastic increase in oscillation of impulse signal (temperature, concentration and gray scale, etc.) response curves. This can lead to an improvement in the transversal mixing of particles in the fluidized bed. **Key words:** internal circula-