

CO₂ 稀释燃料对富氧扩散燃烧中 NO_x 生成的抑制作用

杨浩林¹, 赵黛青², 鲁冠军²

(1. 中国科学技术大学 热科学与能源工程系, 安徽 合肥 230027; 2. 中国科学院 广州能源研究所, 广东 广州 510604)

摘 要:降低高温火焰中的氮氧化物排放是富氧燃烧作为新型节能燃烧技术得以推广应用的关键之一。本文针对烟气再循环等方法的氮氧化物抑制原理,以对向流扩散火焰为对象,利用详细的基元反应动力学模型研究了在不同富氧浓度条件下 CO₂ 稀释燃料对火焰特性和 NO_x 生成的影响。结果表明,用 CO₂ 稀释燃料对燃烧特性的影响随着氧化剂中氧浓度的增大趋于显著,而且在较高氧浓度时,CO₂ 稀释燃料可以在维持较高火焰温度的同时有效地降低 NO 生成及 NO 排放指数 EI_{NO}。

关 键 词:富氧燃烧;燃料稀释;NO_x;数值分析

中图分类号:TK16 文献标识码:A

1 前 言

在气体燃料或氧化剂侧添加惰性成份(作为稀释剂)是改善燃烧或抑制污染物生成的途径之一^[1~6]。从本质上分析,添加稀释剂是另一种形式的烟气循环,一般为在氧化剂侧和燃料侧添加 H₂O、N₂ 和 CO₂,也有部分研究者研究了 He 的影响^[4]。由于减排温室气体、封存 CO₂ 愈来愈成为全球性的迫切需求,用 CO₂ 稀释燃料或氧化剂、富 CO₂ 氛围中的燃烧、热解等研究具有现实意义,其目的在于提高烟气中 CO₂ 浓度,利于 CO₂ 分离和回收^[7~8]。

富氧燃烧技术可以大幅度提高火焰温度、热效率,降低烟气量,是一项具有广阔应用前景的高效节能技术。然而,富氧燃烧使得火焰高温化,由此导致的氮氧化物(NO_x)排放增加是限制富氧燃烧技术推广的关键问题之一,不解决 NO_x 的控制问题,节能技术也无法实用化。因此,在考虑到国际社会对温室气体的排放限制趋于严峻的背景下,本研究旨在研发采用 CO₂ 稀释燃料来降低富氧扩散燃烧中 NO_x 排放的新方法。

对于富氧扩散燃烧中 NO_x 生成增加的机理已

有一些研究报道, Beltrame 及 Zhao 等人指出^[1,9],在氧浓度大于 30% 的富氧火焰中,总的 NO_x 生成来源于高温区的热力型 NO 生成的贡献,而快速型 NO 生成对总的 NO_x 生成的贡献为负,控制热力型 NO 的生成是抑制富氧火焰 NO_x 生成总量的关键。众所周知,降低火焰温度和减少燃料在高温区的停留时间是降低热力型 NO 的有效途径,但是,对于富氧燃烧来说,降低火焰温度与其高温燃烧的特点是难以协调的。文献[9]论述了 N₂ 以及 CO₂ 稀释燃料对高浓度富氧扩散燃烧火焰的影响,发现用 CO₂ 稀释燃料可以在维持火焰较高温度的条件下有效地降低 NO_x 的产生。Rortveit 和 Fengshan Liu 分别对空气/氢气和空气/乙炔对向流火焰的研究表明^[4~5],在普通空气条件下 CO₂ 稀释具有很好的抑制 NO_x 生成的效果,但温度下降也较大。

本文研究了 CO₂ 稀释燃料对不同氧浓度的富氧扩散燃烧 NO_x 生成的抑制作用,讨论了火焰结构和 NO_x 生成之间的关系,并且对 NO 排放指数(Emission Index of NO) EI_{NO} 进行了定量分析,在保证富氧火焰温度的同时能够有效抑制 NO_x 排放的低污染高效燃烧技术方面积累了理论依据。

2 理论模型及计算方法和条件

图 1 是二维平面坐标中的对向流扩散火焰模型简图。两无限大喷射平面间的间距 L 为 15 mm,燃料从左射流平面,富氧空气从右射流平面对向喷出,其中两股射流相交的平面定义为滞止面(sp, stagnation plane)。本计算中燃料和氧化剂的喷出条件为 $u_{\text{fuel}} = u_{\text{air}} = 1.0 \text{ m/s}$, $T_{\text{fuel}} = T_{\text{air}} = 300 \text{ K}$, 此时的速度梯度(张量率) $(u_{\text{fuel}} + u_{\text{air}})/L$ 为 133.3 s^{-1} 。燃料为甲烷,稀释剂为 CO₂,氧化剂由氮气和氧气组成。

收稿日期: 2005-06-14

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(032703); 广州市科技计划基金资助项目(2003J1-C0181)

作者简介: 杨浩林(1976-),男,山西平遥人,中国科技大学博士研究生,现在中国科学院广州能源研究所作研究课题。<http://www.cnki.net>

本研究分别考察了氧气的质量分率 $Y_{O_2, air}$ 为 0.4 和 0.8 条件下 CO_2 稀释燃料时对向流燃烧中 NO 的生成规律及其影响因素, 燃料中稀释剂 CO_2 的浓度用 $Y_{CO_2, fuel}$ 表示。

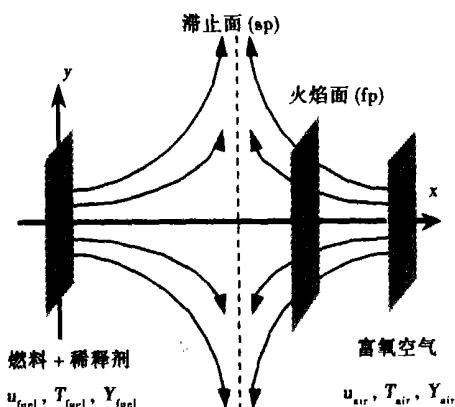


图 1 对向流扩散火焰理论模型

对向流的流场作为二维势流处理, 假设相似解可以应用于对向流火焰的温度和浓度场^[10-11]。组份和能量的守恒方程可简化为一维的微分方程, 组份方程及其求解方法可见文献[6, 9], 而详细的热力学性质和分子输运系数分别由文献[12~13]给出。计算中甲烷燃烧和 NO_x 生成机理采用了 GRI-MECH 3.0 基

元反应动力学模型^[14], 它考虑了 53 种物质和 325 个基元反应。

3 结果与分析

3.1 燃烧特性及火焰结构

图 2 表示 CO_2 稀释对不同氧浓度下燃烧特性的影响。由图 2(a) 可以看出, 在不同氧浓度下, 燃料稀释对最高火焰温度 T_{max} 的影响趋势是基本相同的, 但在 $Y_{CO_2, fuel} \geq 0.6$ 以后 T_{max} 下降明显加快, 而且高氧浓度条件下 T_{max} 的降幅要快于低氧浓度的情况, 因而两条曲线逐渐靠近。图 2(b) 对比了 CO_2 稀释燃料对不同氧浓度下火焰总的热释放率 q_{sum} 的影响。在 $Y_{O_2, air} = 0.4$ 的条件下, q_{sum} 在 $Y_{CO_2, fuel} \leq 0.6$ 时下降比较缓慢, 之后才有较明显的下降, 而对于 $Y_{O_2, air} = 0.8$ 的情形, q_{sum} 一直有明显的下降趋势, 尤其在 $Y_{CO_2, fuel} \geq 0.6$ 以后更加明显。 q_{sum} 的变化规律是与燃料甲烷消耗速率相关联的, 由图 2(c) 可以看出, 低氧浓度条件下 CO_2 稀释对燃料消耗速率的影响要明显小于高氧浓度条件。总体来看, CO_2 稀释燃料对燃烧特性的影响是非线性的, 随着氧化剂的氧浓度增加, 其影响越来越显著。

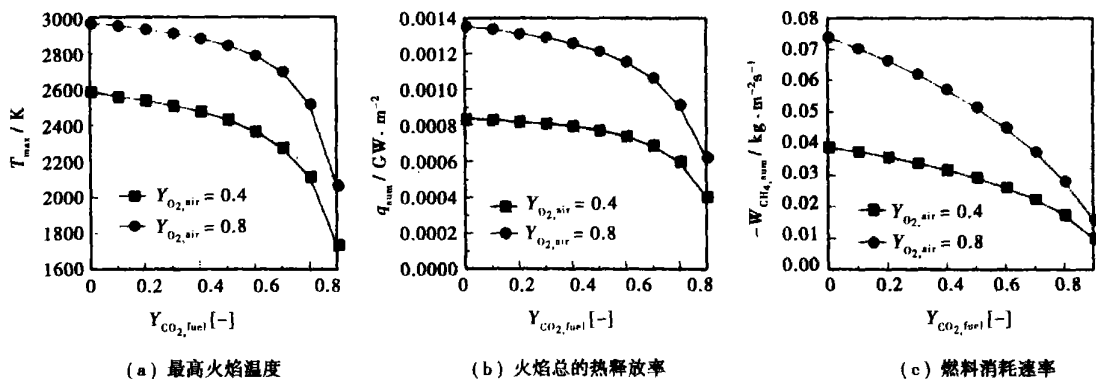


图 2 CO_2 稀释对不同氧浓度下燃烧特性的影响

$Y_{CO_2, fuel} = 0.3$ 时不同氧浓度下火焰中主要成份的质量浓度分布及其火焰面 (fp, flame plane) 位置示于图 3。根据文献[9], 因为类似条件下富氧火焰存在两个释热峰, 因此火焰面 (fp) 定义为甲烷和氧气完全消耗掉时的位置。

位置随 CO_2 稀释浓度增加的变化图。在不同氧浓度下, CO_2 稀释分别对滞止面和火焰面影响的趋势是相同的, 但是 $Y_{CO_2, fuel}$ 改变时两个面之间的距离和相对位置的变化不同。在 $Y_{O_2, air} = 0.4$ 时, 随着 CO_2 稀释浓度的增加, 滞止面和火焰面的位置逐渐靠近, 但是没

图 4 表示不同氧浓度下滞止面 (sp) 和火焰面 (fp)

有重合点, 滞止面一直在火焰面的左侧, 因而燃料及稀释剂 CO₂ 总是以扩散的方式到达燃烧区, 因此 CO₂ 稀释对燃烧的影响比较小。而在 Y_{O₂, air} = 0.8 时, 滞止面和火焰面在 Y_{CO₂, fuel} = 0.65 时重合, 随后滞止面与火焰面的位置互换, 使得燃料及稀释剂 CO₂ 到达燃烧区的方式由扩散改为流动, 此时其效果类似于氧化剂稀释, 稀释对燃烧的影响明显增加^[5]。

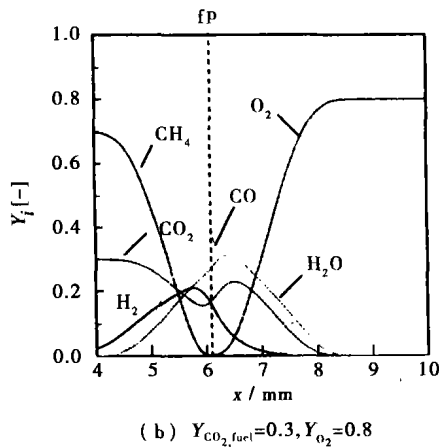
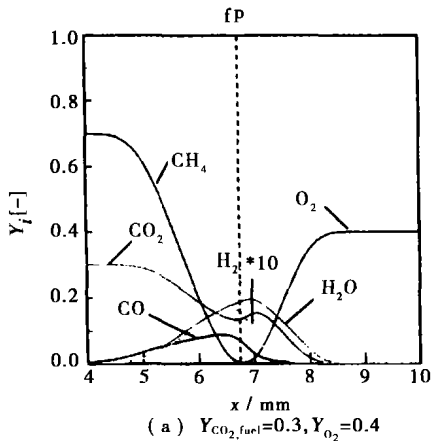


图 3 不同氧浓度下相同 CO₂ 稀释时主要成份的质量浓度分布及火焰面位置

3.2 NO 的生成

根据文献[6]对富氧条件下甲烷扩散火焰中 NO_x 生成特性的研究可知, 在氧浓度大于 30% 的富氧火焰中, 总的 NO_x 生成来源于高温区的热力型 NO 生成的贡献, 因此在文中探讨 CO₂ 稀释燃料对 NO_x 排放的影响时只讨论热力型 NO。在 GRI-MECH 3.0 中, 热力型 NO 主要基于扩大的 Zeldovich 机理的 3 个反应:



式(1)~式(3)分别代表 GRI-MECH 3.0 中第 178、179 和 180 号反应, 因此本文中热力型 NO 生成的计算只考虑这 3 个反应。

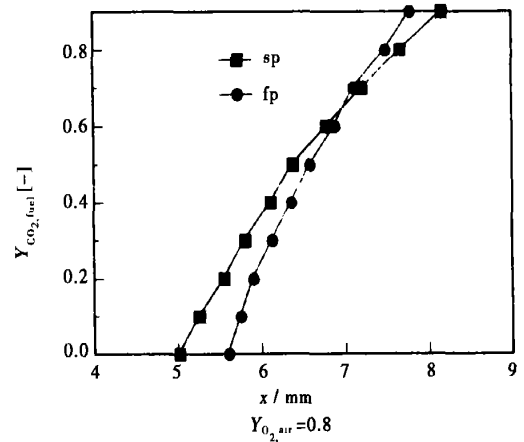
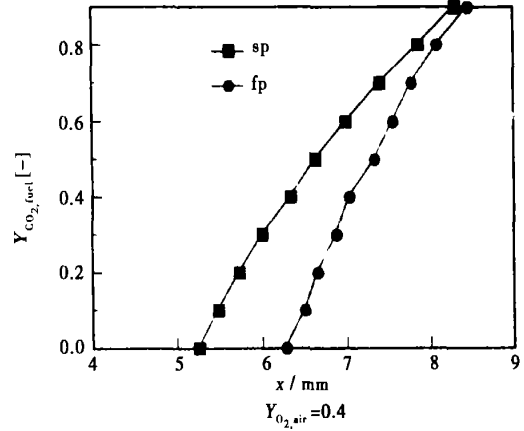


图 4 CO₂ 稀释对不同氧浓度下停滞面、火焰面相对位置的影响

图 5 表示不同氧浓度下 CO₂ 稀释浓度与单位火焰面积热力型 NO 生成量的关系。在 Y_{O₂, air} = 0.8 的条件下, 热力型 NO 生成量随着 CO₂ 稀释浓度的增加下降很快, 到 Y_{CO₂, fuel} = 0.8 时, 其平均下降梯度达到 1.125 × 10⁻⁴ kg/(m²·s), 而在 Y_{O₂, air} = 0.4 时其平均下降梯度为 0.365 × 10⁻⁴ kg/(m²·s), 仅为前者的 1/3。CO₂ 稀释燃料使 NO_x 生成减少的主要原因是热力和稀释效应, 另外还有化学效应^[5]。根据热力型 NO_x 生成速率与温度的关系^[15]:

$$\text{NO}_x \propto \exp(0.009T)$$

可以看出, 热力型 NO_x 生成速率与反应温度 T 呈

指数关系,因此如图 2(a)和图 5 所示,在相同降温幅度的条件下,初始温度越高,NO 生成速率下降幅度越快。

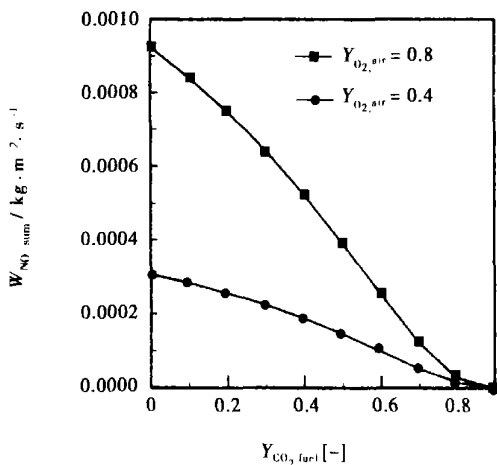


图 5 CO₂ 稀释对不同氧浓度下热力型 NO 生成速度的影响

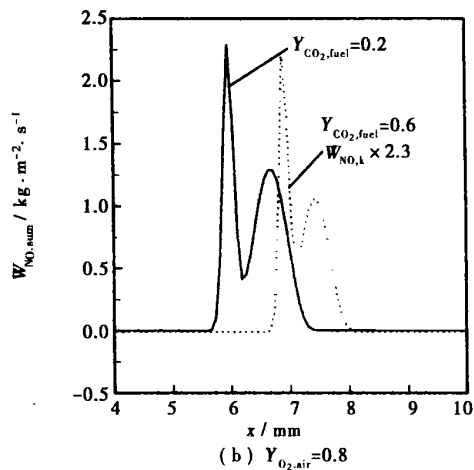
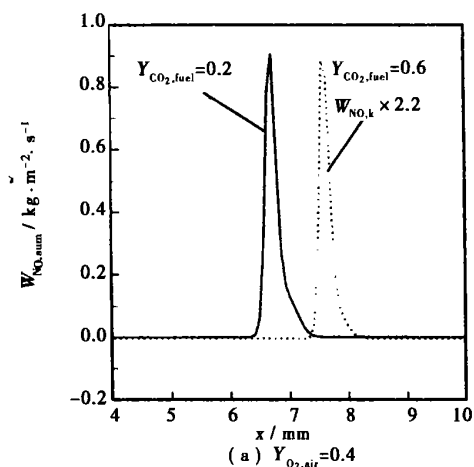


图 6 CO₂ 稀释对不同氧浓度下热力型 NO 生成率的影响

图 6 比较了不同氧浓度下 CO₂ 稀释对热力型 NO 生成速率的影响,其中为了更清楚地对比 CO₂ 稀释的不同影响, Y_{CO₂,fuel} = 0.6 时 NO 生产率分别乘以因子 2.2 和 2.3,使其峰高分别与相应条件下 Y_{CO₂,fuel} = 0.2 时的峰高基本相同。在 Y_{O₂,air} = 0.8 时,热力型 NO 存在两个生成峰,这是高氧浓度条件下扩散火焰特有的性质^[9]。由图 6 可以看到,CO₂ 稀释对 Y_{O₂,air} = 0.4 时 NO 生成峰及 Y_{O₂,air} = 0.8 时 NO 左侧生成峰的影响基本相同,即分别减小为原来的 45% 左右。然而,图 6(b) 显示 CO₂ 稀释对 Y_{O₂,air} = 0.8 时 NO 右侧生成峰的影响程度超过了对其左侧峰的影响,因此使得稀释燃料的作用在高氧浓度时更加明显。

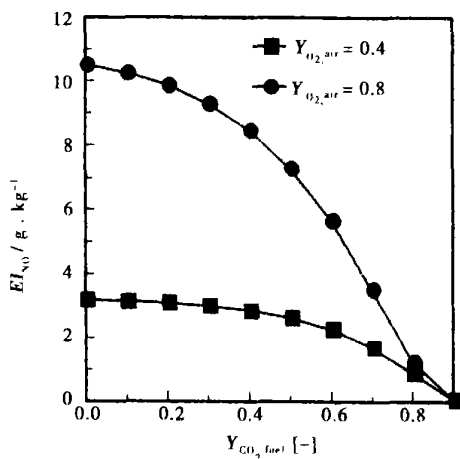


图 7 CO₂ 稀释对不同氧浓度下 NO 排放指数的影响

3.3 NO 排放指数 EI_{NO}

NO 排放指数定义为单位燃料消耗时所生成的 NO^[16],即:

$$EI_{NO} = - 10^3 \int_0^L W_{NO} dx / \int_0^L W_{CH_4} dx \quad g \text{ kg (NO / CH}_4)$$

式中: W_{NO}—NO 净生成率; W_{CH₄}—CH₄ 净消耗率。

图 7 比较了不同氧浓度下 CO₂ 稀释对 NO 排放指数的影响。在 Y_{O₂,air} = 0.8 的条件下, EI_{NO} 随着 Y_{CO₂,fuel} 的增加呈快速单调下降趋势,CO₂ 稀释对 EI_{NO} 的影响非常明显。而在 Y_{O₂,air} = 0.4 的条件下,当 Y_{CO₂,fuel} ≤ 0.5 时 EI_{NO} 下降很慢,之后才有较快的下降。表 1 列出了 CO₂ 稀释燃料在不同氧浓度下对 EI_{NO} 和 T_{max} 的影响,可以看出,在不同氧浓度条件下,CO₂ 稀释燃料都可以有效地降低 NO_x 的产生,但在高氧浓度

产生高温的条件下, 采用 CO₂ 稀释可以在较小温降条件下大幅度的降低 EI_{NO}, 是一种有效的抑制 NO_x 生成的方法。

表 1 CO₂ 稀释燃料在不同氧浓度下对 EI_{NO} 和 T_{max} 的影响氧浓度

氧浓度	EI _{NO} / g · kg ⁻¹			T _{max} / K		
	不稀释	Y _{CO₂, fuel} = 0.7	降幅 / %	不稀释	Y _{CO₂, fuel} = 0.7	降幅 / %
Y _{O₂, air} = 0.4	3.18	1.69	47	2 582	2 276	11.9
Y _{O₂, air} = 0.8	10.52	3.52	67	2 967	2 694	9.2

4 结 论

(1) CO₂ 稀释燃料对燃烧特性的影响是非线性的, 尤其在 Y_{CO₂, fuel} ≥ 0.6 时更加明显, 而且其在高氧浓度条件下的影响要比低氧浓度条件更加显著。

(2) 在不同氧浓度下, CO₂ 稀释燃料分别对停滞面和火焰面的影响是相同的, 但由于两者初始距离的不同而导致不同的相对位置变化。

(3) 对高氧浓度条件下热力型 NO 生成的第二个峰的影响是造成 CO₂ 稀释燃料在不同氧浓度时对热力型 NO 生成影响差异的主要原因。

(4) CO₂ 稀释燃料对于不同氧浓度下温度的影响基本相同, 但在高氧浓度产生高温的条件下, 采用 CO₂ 稀释可以在较小温降条件下大幅度的降低 EI_{NO}, 是一种有效的抑制 NO_x 生成的方法。

参考文献:

[1] BELTRAME A, PORSHNEV P. Soot and NO formation in methane-oxygen enriched diffusion flames [J]. *Combustion and Flame* 2001, **124**: 295—310.

[2] FEESE JAMES J, TURNS STEPHEN R. Nitric oxide emissions from laminar diffusive flames; effects of air-side versus fuel-side diluent addition [J]. *Combustion and Flame* 1998, **113**: 66—78.

[3] LI S C, WILLIAMS F A. NO_x formation in two-stage methane-air flames [J]. *Combustion and Flame*, 1999, **118**: 399—414.

[4] RORIVEIT GEIR J, HUSTAD JOHAN E. Effects of diluents on NO_x formation in hydrogen counterflow flames [J]. *Combustion and Flame*, 2002, **130**: 48—61.

[5] LIU FENGSHAN, GUO HONGSHENG. The chemical effects of carbon

dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame; implications for soot and NO_x formation [J]. *Combustion and Flame*, 2001, **125**: 778—787.

[6] ZHAO D, YAMASHITA H. A numerical study on flame structure and NO_x formation of oxygen-enriched air/methane counterflow diffusion flame [A]. *Proceedings of 3rd International Symposium on Advanced Energy Conversion Systems and Related Technologies* [C]. Japan: The Society of Chemical Engineers, 2001. 300—308.

[7] OKAZAKI K, ANDO T. NO_x reduction mechanism in coal combustion with recycled CO₂ [J]. *Fuel*, 1997, **22**: 207—215.

[8] INUI Y, MATSUMAE T. High performance SOFC/GT combined power generation system with CO₂ recovery by oxygen combustion method [J]. *Energy Conversion and Management*, 2005, **46**: 1837—1847.

[9] 赵黛青, 冯耀勋. 燃料稀释对富氧空气/甲烷扩散火焰中氮氧化物生成的影响 [J]. *热能动力工程*, 2004, **19**(4): 367—371.

[10] TSUJI H. Counterflow diffusion flames [J]. *Prog Ener Combust Sci* 1982, **8**: 93—119.

[11] YAMASHITA H. Numerical study on NO_x production of transitional fuel jet diffusion flame [J]. *Transactions of the JSME*, 1999, **65**: 630—635.

[12] KEE R J, RUPLEY F M, MILLER J A. CHEMKIN—II: A fortran chemical package for the analysis of gas-phase chemical kinetics [R]. Albuqurgue; Sandia National Laboratories, 1989.

[13] SMOOKE M D. Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-air flames [M]. Berlin; Springer-Verlag, 1991.

[14] http://www.me.berkeley.edu/gri__medi/version30/text30.html.

[15] 赵惠富. 污染气体 NO_x 的形成和控制 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.

[16] TAKENO T, NISHIOKA M. Brief communication species conservation and emission indices for flames described by similarity solutions [J]. *Combustion and Flame*, 1993, **92**: 465—468.

(渠 源 编 辑)

利用 CCD 测量炉膛温度场及 NO_x 排放特性试验研究 = **Experimental Study of the Measurement of Furnace Temperature Fields and NO_x Emission Characteristics with the Help of a Charge-coupled Device (CCD)** [刊, 汉] / GUO Jian-min, LIU Shi, JIANG Fan, et al (Institute of Thermophysics under the Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100080) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(1). — 39 ~ 42

Local high temperature in a furnace flame is a major cause leading to an increase in NO_x emissions. Furnace temperatures were measured by using a charge-coupled device (CCD) based pick-up camera with the temperature measurement principle pertaining to a dual-color method. Under various operating conditions an experimental investigation was conducted of the relationship between such factors as boiler load, excess air factor, coal rank, furnace temperature, burner operating mode, etc on the one hand and NO_x emission characteristics on the other. The results of the investigation indicate that with the change in various influencing factors the furnace temperature will undergo corresponding changes and the NO_x emissions also follow different variation laws. The charge-coupled device can effectively monitor the furnace temperature on a real-time basis and diagnose local high temperatures, thus resulting in an improved combustion and a better regulation of operating conditions as well as an effective lessening of NO_x emissions. **Key words:** charge-coupled device, NO_x , boiler

CO_2 稀释燃料对富氧扩散燃烧中 NO_x 生成的抑制作用 = **The Role Played by CO_2 Diluted Fuel in Suppressing NO_x Formation During an Oxygen-enriched Diffusion Combustion Process** [刊, 汉] / YANG Hao-lin (Department of Thermal Sciences & Energy Engineering, China National University of Science & Technology, Hefei, Anhui Province, China, Post Code: 230027), ZHAO Dai-qing, LU Guan-jun (Guangzhou Institute of Energy Conversion under the Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, China, Post Code: 510604) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(1). — 43 ~ 47

The reduction of NO_x emissions in a high-temperature flame is a key factor for furthering the widespread use of oxygen enriched combustion as a new type of energy-saving combustion technology. Based on the theory of NO_x suppression realized through the use of flue-gas recirculation, etc and with a counterflow diffusion flame serving as an object of investigation the impact on flame characteristics and NO_x formation by CO_2 diluted fuel under various concentrations of enriched oxygen was studied using a model of detailed elementary-reaction dynamics. The results of the study indicate that the impact of the CO_2 diluted fuel on combustion characteristics will tend to be conspicuous with an increase in oxygen concentration in an oxidation agent. Moreover, under a relatively high oxygen concentration the CO_2 diluted fuel can, in addition to maintaining a relatively high flame temperature, effectively reduce NO_x formation and NO_x emission index ELNO.

Key words: oxygen enriched combustion, fuel dilution, NO_x , numerical analysis

预混天然气小尺度燃烧特性的 CFD 研究 = **A CFD (Computational Fluid Dynamics) Study of the Small-scale Combustion Characteristics of Premixed Natural Gas** [刊, 汉] / XU Kao, LIU Zhong-liang, KANG Tian-fang, et al (Education Ministry Key Laboratory of Heat Transfer Intensification & Energy Conservation under the Institute of Environmental and Energy Engineering of the Beijing Polytechnic University, Beijing, China, Post Code: 100022) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(1). — 48 ~ 52

A CFD (computational fluid dynamics) two-dimensional model was employed to study the combustion of premixed natural gas in a small-scale space and the impact of wall heat-conductivity factor and outer wall heat loss on the combustion characteristics. The results of the study indicate that the wall heat conductivity factor and the outer-wall heat loss have a direct influence on the ignition and stability of the flame and the formation of NO_x . As for the premixed natural gas there exists only a zone of very small flow velocity, which can maintain combustion in a channel. Finally, the impact of axial and radial temperature gradient on a combustor was analyzed and, an optimum thermodynamic condition under simulated circumstances has been identified, thereby making it possible to achieve the aim of optimizing a small-sized combustor.