

无焰燃烧 NO_x 生成的数值分析和实验研究

王宝源¹, 俞 瑜¹, 林其钊¹, 邢献军²

(1. 中国科学技术大学 热科学和能源工程系, 安徽 合肥 230027; 2. 安徽省产品质量监督检验研究院, 安徽 合肥 230051)

摘 要: 无焰燃烧具有降低氮氧化物(NO_x)排放的优点。采用耦合骨架化学反应机理的涡耗散概念(EDC)模型, 对某常温进气无焰燃烧锅炉的 NO_x 生成过程进行了三维数值模拟, 并进行了实验验证。分析表明, 该模型模拟结果与实验测试结果符合较好; 无焰燃烧可以实现超低 NO_x 排放, 其摩尔分数低于 20×10⁻⁶; NO_x 主要在射流下游周围一个较宽广的空间生成; 由于反应区加宽, 燃烧室最高温度低于 1 700 K, 热力型 NO 相对于有焰燃烧锐减; 快速型 NO 极低; N₂O 转化型 NO 成为主要的 NO_x 生成途径。

关 键 词: 无焰燃烧; 涡耗散概念(EDC); 氮氧化物(NO_x); 减排

中图分类号: TK224. 1 文献标识码: A

引 言

氮氧化物(NO_x)是常见的大气污染物, 对人们的身体健康、生产、生活有很大影响, 降低燃烧过程的 NO_x 排放是环境保护的一项重要内容。自 20 世纪 90 年代开始, 国际上开展对高温空气燃烧(Hi-TAC)技术的研究, 亦称无焰燃烧技术, 主要通过向燃烧室通入高温低氧气体实现无明显火焰前沿的燃烧, 兼具高效节能和低 NO_x 排放等诸多优点^[1-4], 在锅炉和窑炉等行业应用前景良好。

采用常温高速射流, 并利用高温辐射壁和蓄热结构, 也可以在锅炉炉膛内实现无焰燃烧反应, 同样具有高温空气燃烧的无焰特征以及高效、低 NO_x 排放等优点^[3]。这种无焰燃烧不仅与传统的有焰燃烧不同, 而且其实现方式和反应区结构与以往的高温空气燃烧也有所不同, 其 NO_x 减排程度、生成区域和条件、各种生成途径(热力型、快速型和 N₂O 转化型)都是值得研究的问题。

考虑到湍流与化学反应过程之间的相互作用, 采用涡耗散概念(EDC)模型耦合甲烷氧化过程的骨架化学反应机理, 针对采用常温进气所实现的无焰燃烧方式进行了三维数值模拟, 并进行了实验测试,

通过燃烧室温度分布和 NO_x 排放对模拟结果进行了验证, 进而研究了 NO_x 的生成区域和浓度分布, 分析了 NO_x 的各种生成途径以及减排机理。

1 研究方法

1.1 实验装置和方法

实验装置为一侧面进气的立式筒状锅炉, 锅炉下半部炉膛结构如图 1 和图 2 所示。在炉膛内由辐射壁和百叶窗围成燃烧室, 内含对称立式蓄热体。常温空气和甲烷体积分数占 97% 的天然气经旋流燃烧器直接通向燃烧室, 反应之后经过燃烧室上方百叶窗, 再沿炉膛顶部水冷壁和侧面水冷壁折返向下, 经侧面水冷壁底部的多个烟气出口离开炉膛, 最后从烟囱排出。

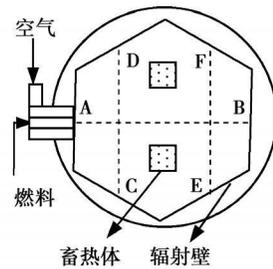


图 1 炉膛平剖俯视图

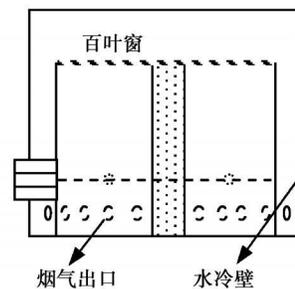


图 2 炉膛纵剖正视图

收稿日期: 2008-09-28

基金项目: 国家 863 计划基金资助项目(2006AA05Z210)

作者简介: 王宝源(1981-), 男, 黑龙江桦川人, 中国科学技术大学博士研究生。

采用双铂铑热电偶测温, 温度采样点在燃烧器轴线所在水平面的 3 条线上, 如图 1 虚线所示, 其中 AB 线沿燃烧器轴线方向, CD、EF 线垂直于燃烧器轴线, 各点温度采样取多次平均值。在烟囱出口处采用气体分析仪 Testo 350 XL 测试烟气成分中的 NO_x。

1.2 数值模型

对上述炉膛进行模拟的控制方程组包括连续性方程、动量方程、湍流模型方程、能量方程和组分方程。为了适应受限空间内高温烟气的旋涡、回流和强流线弯曲特征, 湍流模型方程采用了带旋流修正的 κ-ε 方程。能量方程辐射项通过 P1 模型模拟, 组分方程应用了涡耗散概念 (EDC) 模型。

NO_x 排放的正确计算需要对燃烧过程的准确模拟, 包括湍流过程、化学反应动力学过程以及两者的相互作用。本研究的无焰燃烧是采用常温高速射流和旋流并借助高温辐射壁实现的复杂反应流, 未燃气会先经历一个低温区, 并且因卷吸周围烟气而降低浓度; 若采用快反应假设 (mixed is burned) 则忽略了这种较低温度和较低浓度下的化学反应动力学过程, 会使模拟的反应区更偏向燃烧器喷口, 也会使反应区更集中, 因此给整个三维反应流模拟包括 NO_x 的生成模拟带来一定程度的失真。EDC 模型则结合了湍流和化学反应动力学因素, 一方面, 假定化学反应发生在不连续的湍动能耗散区, 即反应仅发生在可由 Kolmogorov 尺度刻画的良好混合的小尺度湍流结构中。具体来说, 将流场中的每个计算网格分成反应区和非反应区, 反应区的长度尺度分数 ξ 为基于湍流参数的方程:

$$\xi = 2.1377(\nu \epsilon / \kappa^2)^{1/4}$$

式中: ν—流体运动粘度; ε—为湍动能耗散率; κ—湍动能。反应区的体积分数为 (ξ)³。另一方面, 将每个计算网格中的反应区作良好搅拌反应器 (PSR) 处理, 相关反应的反应速率由 Arrhenius 方程控制, 特征反应时间与 Kolmogorov 时间尺度相关, 则:

$$\tau = 0.4082(\nu / \epsilon)^{1/2}$$

综合考虑计算准确性和计算机性能, 采用 EDC 模型耦合了甲烷氧化过程 17 组分 35 步反应的化学反应机理^[9], 为 NO_x 生成的后处理计算提供 O、OH 等组分浓度分布数据。

对于 NO_x 的生成, 一般指 NO 和 NO₂, 但因为 NO₂ 的生成强烈依赖 NO 浓度, 并且大约比 NO 浓度低两个量级, 因此, 本研究工作主要讨论 NO, 包括热力型、快速型和 N₂O 转化型。

热力型 NO 反应机理为:

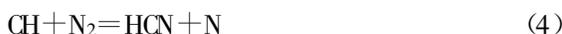


由于氮分子的分解所需的活化能较大, 式(1)必须在高温下才能进行, 因此热力型 NO 的整个链式反应速度取决于最慢的反应式, 如式(1)所示, 其生成速率强烈受温度影响。另外, 式(2)和式(3)的反应活化能相对较小, 反应较快, 因此在计算中假设 N 原子生成速率和消耗速率相等, 采用稳态近似法可得热力型 NO 生成速率为:

$$\frac{d[T-NO]}{dt} = 2k_1[O][N_2] \left[\frac{1 - \frac{k_{-1}k_{-2}[NO]^2}{k_1[N_2]k_2[O_2]}}{1 + \frac{k_{-1}[NO]}{k_2[O_2] + k_3[OH]}} \right]$$

式中: d[T-NO]/dt—热力型 NO 生成速率; k₁(k₋₁)—式(1)的正(逆)反应速率常数; k₂(k₋₂)—式(2)的正(逆)反应速率常数; k₃—式(3)的正反应速率常数; [O]、[N₂]、[NO]、[O₂]、[OH]—O、N₂、NO、O₂、OH 的摩尔浓度。

快速型 NO 仅在燃烧碳氢化合物且过量空气系数小于 1 的情况下生成较多。碳氢化合物燃烧时分解成 CH、CH₂ 等基团, 它们会破坏 N₂ 分子键, 生成 HCN、NH 等自由基; 同时, 火焰中大量的 O、OH 等原子基团与上述反应的中间产物等反应生成 NO。其中以下反应控制着整体反应速度:



因此快速型 NO 生成速率近似与碳氢化合物燃料浓度以及氮气浓度成正比。采用以下经验公式计算快速型 NO 生成速率:

$$\frac{d[P-NO]}{dt} = 1.05 \times 10^7 (RT/p) [CH_4] \times [N_2] e^{-303474/RT}$$

式中: d[P-NO]/dt—快速型 NO 生成速率, mol/(m³·s); [CH]、[N₂]、[CH₄]—CH、N₂、CH₄ 的摩尔浓度, mol/m³; R—通用气体常数, J/(mol·K); T—绝对温度, K; p—压力, Pa。

N₂O 转化型 NO 的主要反应机理为:



式中: M—第三方粒子。在式(5)中 N₂ 被氧化生成 N₂O, 式(6)中 N₂O 继续被氧化成 NO。其中, 中间产物 N₂O 按稳态近似法处理, 继而有 N₂O 转化型 NO 生成速率为:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}-\text{NO}]}{dt} = 2 \left[k_6 \frac{k_3[\text{N}_2][\text{O}][\text{M}] + k_{-4}[\text{NO}]^2}{k_{-5}[\text{M}] + k_4[\text{O}]} - k_{-4}[\text{NO}]^2 \right]$$

式中: $d[\text{N}_2\text{O}-\text{NO}]/dt$ —热力型 NO 生成速率; k_5 (k_{-5})—式(5)的正(逆)反应速率常数; k_6 (k_{-6})—式(6)的正(逆)反应速率常数; $[\text{N}_2]$ 、 $[\text{O}]$ 、 $[\text{M}]$ 、 $[\text{NO}]$ — N_2 、O、第三方粒子和 NO 的摩尔浓度。

2 结果与分析

2.1 温度场和氧气浓度分布

反应物温度和浓度与无焰燃烧的实现密切相关,同时也影响着 NO_x 的生成与排放。以下定义 x 为燃烧器轴向坐标, y 为竖直方向坐标, z 为水平方向坐标, D 为燃烧器的当量直径。首先研究了额定工况(过量空气系数为 1.05, 燃烧器功率 411 kW)下燃烧室的温度场和氧气的体积分数分布特征。

数值计算和实际测试结果显示,辐射壁温度大约在 1 000~1 200 K 范围内变化,为常温燃料和空气进行反应提供了较高的环境温度。图 3 为燃烧器轴线方向的温度分布和氧气的体积分数分布曲线。在 $x/D=0$ 至 $x/D=3$ ($x=0\sim 0.09$ m) 范围内,温度由 300 K 提升至 450 K,氧气的体积分数迅速提升并达到最高值 16%;此阶段常温燃料与旋流空气以及被卷吸的高温燃烧产物迅速混合。从 $x/D=3$ 至 $x/D=26$ ($x=0.09\sim 0.8$ m),温度以稍缓的速度逐步升至 900 K 左右,氧气的体积分数持续降低至 10%。从 $x/D=26$ 至 $x/D=28$ ($x=0.8\sim 0.84$ m),温升速率再次提高,氧气的体积分数加速降低。在这里,反应物进一步借助辐射壁的加热开始燃烧。

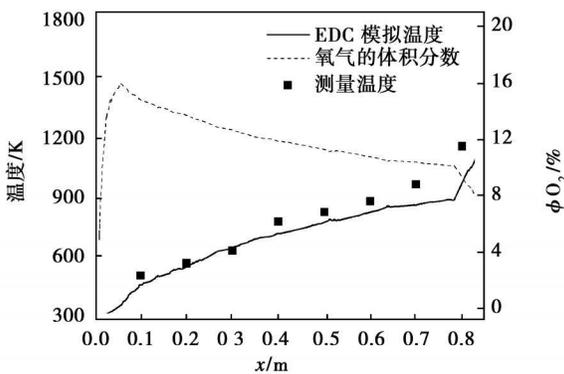


图 3 轴线方向温度和氧气的体积分数曲线 ($y=0$ m, $z=0$ m)

图 4 和图 5 为 $x/D=7$ 和 $x/D=22$ 处水平方向的温度曲线(波谷状)和氧气的体积分数曲线(波峰状)。相比 $x/D=7$, 处于射流下游的 $x/D=22$ 处温

度波谷更浅更宽,氧气的体积分数波峰更低更缓,说明伴随旋转射流持续卷吞周围烟气的过程,其温度得以提升,反应物浓度得以下降。除却辐射壁附近的降温,后者射流外围烟气温度在 1 500~1 650 K 范围变化,比前者高约 100 K。

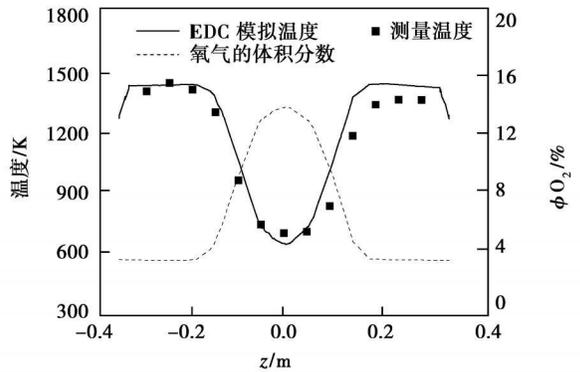


图 4 $x/D=7$ 处温度和氧气的体积分数曲线 ($x=0.217$ m, $y=0$ m)

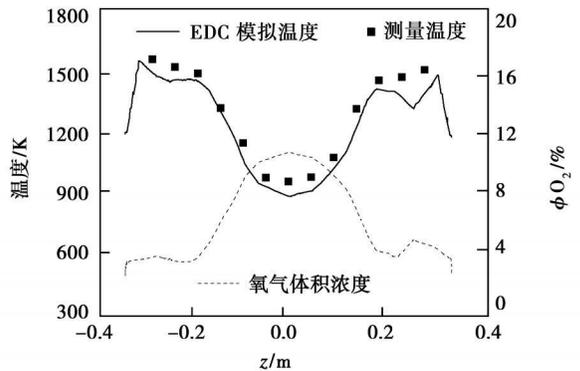


图 5 $x/D=22$ 处温度和氧气的体积分数曲线 ($x=0.65$ m, $y=0$ m)

综上所述,通过高速空气旋流和燃料射流在燃烧器喷嘴前形成了一个较大的锥形低温稀释区,这个区域周围的高温烟气被卷吸并与里面的未燃气稀释混合;由于湍流运输和扩散过程引起的热交换、周围高温固体和高温烟气的辐射以及反应放热,未燃气温度不断提升。而在旋转射流与周围烟气之间的剪切层以及射流下游,温度升至 1 000 K 左右,氧气的体积分数降至 10%,可以消除明显的火焰前沿。整个温度场温度低于 1 700 K,没有集中的高温反应区。燃烧器轴线、 $x/D=7$ 和 $x/D=22$ 水平线的实测温度与模拟结果基本一致,验证了本研究采用 EDC 模型进行无焰燃烧模拟的正确性。

2.2 NO 浓度和生成速率分布

根据 EDC 燃烧模型的模拟结果研究了 NO 的摩

尔分数分布以及热力型、快速型和 N_2O 转化型 3 种 NO 的生成速率分布。为了便于对比,图 6~图 8 的纵坐标范围保持一致。

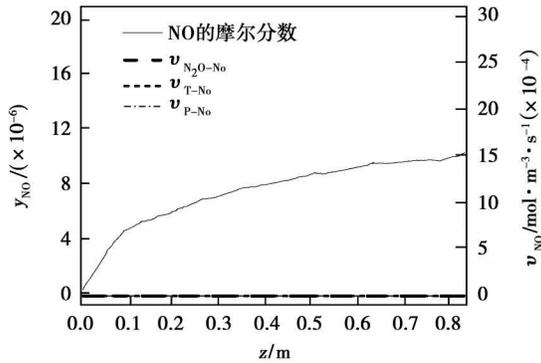


图 6 轴线方向 NO 的摩尔分数和生成速率曲线 ($x=0.65\text{ m}, y=0\text{ m}$)

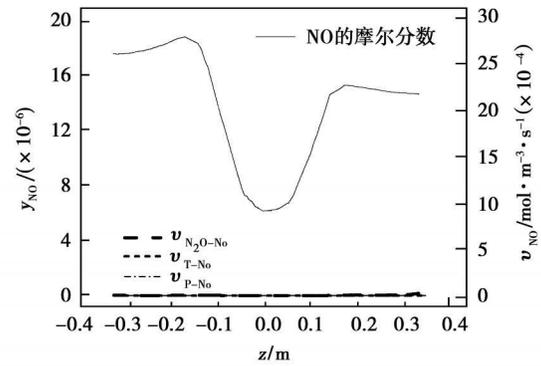


图 7 $x/D=7$ 处 NO 的摩尔分数和生成速率曲线 ($x=0.217\text{ m}, y=0\text{ m}$)

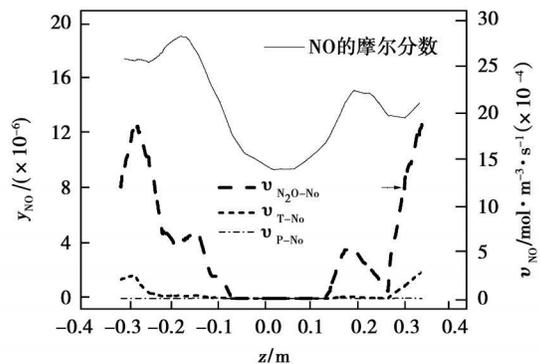


图 8 $x/D=22$ 处 NO 的摩尔分数和生成速率曲线 ($x=0.65\text{ m}, y=0\text{ m}$)

图 6 显示的是燃烧器轴线的情况。与图 3 反映的过程相似,NO 的摩尔分数在 $x/D=0$ 至 $x/D=3$ ($x=0\sim 0.09\text{ m}$) 范围内提升较快,之后则缓步增长

至约 10×10^{-6} 。但 3 种 NO 的生成速率都几乎为零,说明燃烧器轴线上的 NO 浓度提升基本来自于混合过程。

图 7 和图 8 分别为 $x/D=7$ 和 $x/D=22$ 处的 NO 的摩尔分数曲线以及 3 种途径的 NO 生成速率曲线。可见,整个炉膛的 NO 的摩尔分数都在 20×10^{-6} 以下;两处的 NO 的摩尔分数曲线也呈现波谷状,区别是后者波谷更浅更宽。

更大的区别是两处的 NO 生成速率。 $x/D=7$ 处整个水平线上的 NO 生成速率都几乎为零。而在 $x/D=22$ 处,虽然射流中心区的 NO 生成速率也非常低,但在向外温度达到 1000 K 左右的地方,NO 生成速率开始提升,并且从此处到辐射壁一直都很高,说明 NO 主要在射流下游周围一个较宽广的空间生成,也说明这个宽广区域中发生着燃烧反应。前后两处 NO 生成速率的区别可以归因于生成 NO 所需的时间尺度较大, $x/D=7$ 处射流速度高,驻留时间短,NO 尽在剪切层微量生成;位处射流下游的 $x/D=22$ 处流速减缓,驻留时间延长,从而反应程度更强,温度更高,使得 NO 生成速率大幅提高,再加上烟气回流进一步扩大了反应区域,使得 NO 生成范围也更广。从图 8 可以看出,3 种类型 NO 中,热力型 NO 除了在辐射壁附近生成速率较高(最高值为 $2.5\times 10^{-4}\text{ mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$)以外,其它位置生成速率相对都很低,这和图 5 温度曲线仅在辐射壁附近温度超过 1600 K 相对应。 N_2O 转化型生成速率则大大超过了热力型 NO,无论是高度(最高值为 $18\times 10^{-4}\text{ mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$)还是广度。快速型 NO 由于燃料和氧化剂在反应之前就混合良好,保证了局部过量空气系数大于 1,生成速率一直很低。

2.3 NO 排放量及其变化规律

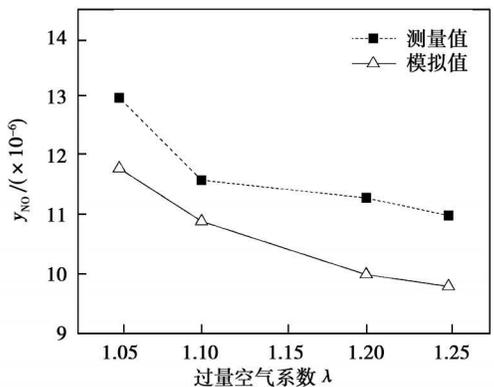


图 9 NO 排放量随 λ 的变化

图 9 给出了 NO 排放随过量空气系数 λ 的变化

趋势。可见,保持燃料流量不变的情况下增加过量空气, NO 排放降低。图 10 为 3 种 NO 排放份额随 λ 的变化曲线。其中热力型份额略降,由 8.1% 降至 7.1% 左右;快速型基本不变,占 0.61%; N_2O 转化型略升,由 91.3% 升至 92.3%。

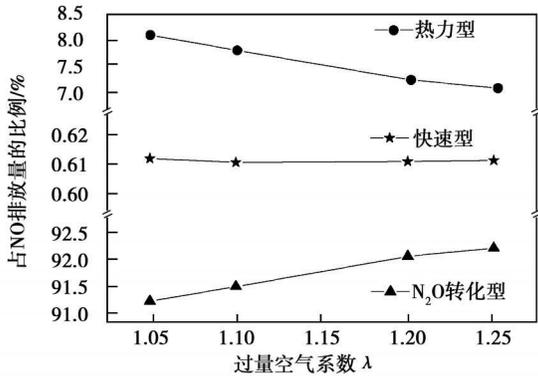


图 10 3 种 NO 排放份额随 λ 的变化

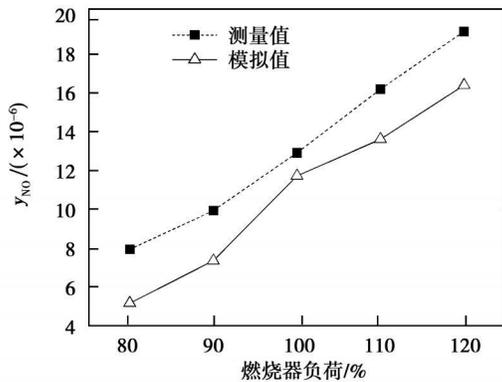


图 11 NO 排放量随燃烧器负荷的变化 ($\lambda = 1.05$)

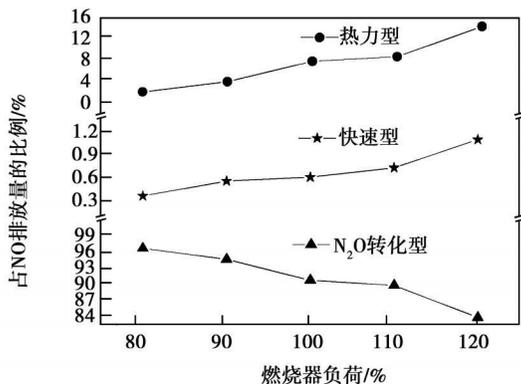


图 12 3 种 NO 排放份额随燃烧器负荷的变化 ($\lambda = 1.05$)

图 11 为 NO 排放随燃烧器负荷的变化曲线。过量空气系数 λ 保持 1.05, 可见 NO 排放随燃烧器功率增大近似呈线性增加。图 12 为 3 种 NO 排放份

额随燃烧器负荷的变化。在燃烧器功率由 80% ~ 120% 的变化过程中, 热力型份额由 3% 升至 16%; 快速型变化很小; N_2O 转化型份额由 97% 降至 84%。无论是 NO 排放量, 还是热力型份额或 N_2O 转化型份额, 它们随燃烧器负荷的变化都远大于随过量空气系数的变化。

对于燃烧无氮燃料的传统有焰燃烧来说, 由于存在高温火焰锋面, NO_x 主要通过热力型生成。而在本研究的无焰燃烧的各种工况下, 因为反应更分散, 峰值温度降低, 使热力型 NO 份额大大降低, 而 N_2O 转化型 NO 超过热力型 NO , 成为 NO 的主要生成途径。

3 结 论

(1) 采用常温进气实现的无焰燃烧可以实现超低 NO_x 排放, 其摩尔分数低于 20×10^{-6} ;

(2) NO_x 主要在射流下游周围一个较宽广的空间生成, 亦即高温低氧的无焰反应区。

(3) 由于消除了传统有焰燃烧的火焰锋面, 热力型 NO 锐减; 快速型 NO 极低; N_2O 转化型 NO 成为主要的 NO_x 生成途径。

(4) 随过量空气系数增大, NO_x 排放稍有降低, 热力型 NO 份额略降, 快速型 NO 份额基本不变, N_2O 转化型 NO 份额略升; 随燃烧器负荷增加, NO_x 排放增加, 热力型 NO 份额增加较快, 快速型 NO 份额略升, N_2O 转化型 NO 份额减少。

(5) 燃烧室温度分布、 NO_x 排放的实测结果与数值计算结果符合良好, 验证了本研究选取的涡耗散概念 (EDC) 模型的正确性, 表明 EDC 模型可用于预测常温进气无焰燃烧。

参考文献:

- [1] CAVALIERE A, JOANNON M. Mild combustion[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2004, 30: 329-366.
- [2] SZEG ÖG G, DALLY B B, NATHAN G J. Scaling of NO_x emissions from a laboratory-scale mild combustion furnace[J]. Combustion and Flame, 2008(154): 281-295.
- [3] 祁海鹰, 李宇红, 由长福, 等. 高温低氧燃烧条件下氮氧化物的生成特性[J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8(1): 17-22.
- [4] 张福宝, 罗永浩, 胡璠元, 等. 高温空气燃烧若干因素对 NO_x 生成量的影响[J]. 热能动力工程, 2006, 21(2): 115-118.
- [5] 邢献军, 林其钊. 常温空气无焰燃烧中 CO 生成的研究[J]. 热能动力工程, 2006, 21(6): 612-617.
- [6] SMOOKE M D. Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-Air flames[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1991.

(编辑 陈 滨)

temperature difference field uniformity, multi-stream plate-fin type heat exchanger, dynamic characteristics, mathematical model

无焰燃烧 NO_x 生成的数值分析和实验研究 = **Numerical Analysis and Experimental Study of NO_x Generation in Flameless Combustion**[刊, 汉]/WANG Bao-yuan, YU Yu, LIN Qi-zhao (Department of Thermal Sciences and Energy Source Engineering, China National University of Science and Technology, Hefei, China, Post Code: 230027), XING Xi-an-jun (Anhui Provincial Product Quality Supervision and Testing Research Institute, Hefei, China, Post Code: 230051)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(6). — 787 ~ 791

Flameless combustion enjoys the merit of reducing NO_x emissions. By adopting an eddy dissipation concept (EDC) model based on a coupled skeleton chemical reaction mechanism, a three-dimensional numerical simulation and an experimental verification have been performed of the NO_x generation process of a flameless combustion boiler featuring a normal-temperature air admission. It has been found from an analysis that the simulation results obtained by using the model in question are in relatively good agreement with the test actual measuring ones. The flameless combustion can result in excessively low NO_x emissions with the emission concentration being below 20×10^{-6} . NO_x is generated mainly around a relatively wide space downstream of the jet flow. As the reaction zone is widened, the highest temperature in the combustion chamber is lower than 1 700 K and NO of the thermal type is sharply reduced relative to that of the flame combustion. The fast speed type NO amount is extremely low and the N_2O -transformed type NO becomes the main route for the generation of NO_x . **Key words:** flameless combustion, eddy dissipation concept, NO_x , reduction of emissions

紫外/过氧化氢法同时脱硫脱硝的研究 = **Research of Ultraviolet/hydrogen-peroxide Method for Simultaneous Desulfuration and Denitrification**[刊, 汉]/MA Shuang-chen, MA Jing-xiang, ZHAO Yi, et al (College of Environment Science and Engineering, North China University of Electric Power, Baoding China, Post Code: 071003)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(6). — 792 ~ 795

Described were advances in the study of pollutant removal from waste gases by use of ultraviolet/hydrogen peroxide and analyzed was the effect of the strong oxidation property of the UV/ H_2O_2 system on the removal of SO_2 and NO_x in simulated flue gases. Under optimum test conditions, the removal efficiency of SO_2 and NO_x by use of UV/ H_2O_2 can be higher than 95%. The authors have analyzed the reaction mechanism for SO_2 and NO_x removal by the UV/ H_2O_2 system and proposed a theory that the free radical reaction is the basis for oxidation and removal of pollutants. The authors also noted that the method under discussion can be used to reconstruct the existing wet type flue gas desulfuration towers and transform them into atmospheric pollution control devices capable of controlling various pollutants in flue gases. **Key words:** coal-fired power plant, desulfuration and denitrification, ultraviolet (UV), hydrogen peroxide, hydroxyl free radical

气态氨作还原剂的 SNCR 脱硝工艺的试验研究与模拟 = **Experimental Study and Simulation of SNCR (Selective Non-catalytic Reduction) Denitrification Process with Gas-state Ammonia Serving as a Reducing Agent**[刊, 汉]/LIANG Xiu-jin, ZHONG Zhao-ping, JIN Bao-sheng, et al (College of Energy Source and Environment, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(6). — 796 ~ 802

Experimentally studied was the SNCR (selective non-catalytic reduction) denitrification process on a self-developed test rig with ammonia serving as a reducing agent. Its simulation was performed by using chemical reaction dynamics software Chemkin 4.1. It has been found through tests that the inner spray-in mode by use of self-developed and improved type slot TB series nozzles is conspicuously superior to the lateral spray-in mode with NO_x removal rate being enhanced. With the NO_x removal rate of above 50% serving as a standard, the temperature window obtained by the test ranges from 863 to 937 °C. With an increase of the ammonia/nitrogen ratio, the NO_x removal and ammonia leakage rate will increase. When