

火焰中形成的二氧化氮和氧化亚氮

钟北京

(清华大学)

Росляков П В

(莫斯科动力学院)

〔摘要〕 本文研究了燃烧各种燃料的炉膛内二氧化氮(NO_2)和氧化亚氮(N_2O)的形成过程及其排放水平。讨论了氧化氮(NO_x)各组成部分之间的相互转变规律及影响 NO_2 和 N_2O 形成与排放的主要因素。

关键词 锅炉 燃烧 氧化氮 二氧化氮 氧化亚氮

分类号 TQ116 TQ038

1 前言

空气中 NO_x 对人体健康及环境的极大危害迫使我们必须采取有效措施对各种不同的动力装置和工业装置向大气排放的 NO_x 加

以限制。 NO_x 由如下三项组成,即:

$$\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O} \quad (1)$$

而一氧化氮(NO)又由热力型、瞬间型和燃料型三部分组成。对一氧化氮形成的基本规律已经进行了大量的理论计算和实验研究。而

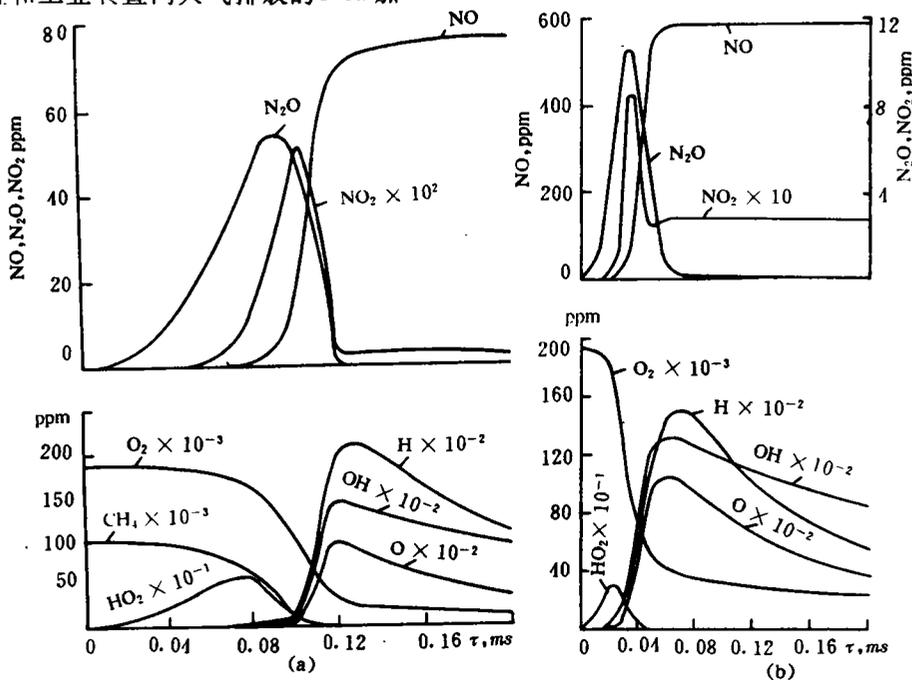


图 1 燃烧不同燃料时 NO_x 及中间基团的浓度随反应时间的变化 ($T = 1994 \text{ K}$)

(a) — 燃烧天然气, $\alpha = 0.93$; (b) — 燃烧重油 ($N_{ar} = 0.5\%$), $\alpha = 1.05$

收稿日期 1994-05-24

二氧化氮(NO_2)和氧化亚氮(N_2O)沿火焰长度的形成过程还研究得很不够。由于它们在燃料氮(N_r)和空气氮(N_2)转变为 NO_x 的过程以及在 NO 的还原(如 De-NO_x 和 $\text{RAPRENO}_x^{(1)}$)过程中起着非常重要的作用。大气中 N_2O 的存在除了象 CO_2 那样产生温室效应外,还会参加与臭氧的反应,破坏臭氧层。此外,二氧化氮(NO_2)的毒性比 NO 大,在不同的国家对 NO_2 的排放浓度都规定了更为严格的标准,因此知道 NO_2 随烟气的排放浓度将能更准确地估计燃烧产物的有害(毒)性。因此有必要对其形成过程进行研究。

2 数值计算和结果分析

本文借助于实用计算程序“POCA”^(2,3)

对不同燃烧条件下燃烧重油和天然气炉膛进行了计算,通过分析计算结果研究了 NO_2 和 N_2O 沿火焰形成的基本规律。

2.1 N_2O 和 NO_2 的形成规律

计算结果表明, N_2O 的形成过程发生在温度不高的燃料初始燃烧段(图1,2)。达到极大值后 N_2O 在烟气中的含量迅速减小,并趋于零。附加的 N_2O 形成发生在高温燃烧区,但其形成量不大,且也很快地被分解(图2b)。 N_2O 在锅炉排烟中的计算浓度不超过0.1—0.2 ppm。得到的计算结果与实验结果⁽⁴⁻⁶⁾非常吻合。根据这些实验结果,对大多数燃料 N_2O 沿火焰长度的最大生成量不超过5~16 ppm,而烟气中 N_2O 的浓度对不同的燃料分别为:煤—0.2~0.8 ppm;重油—0.1~0.8 ppm;天然气— ≤ 0.2 ppm。

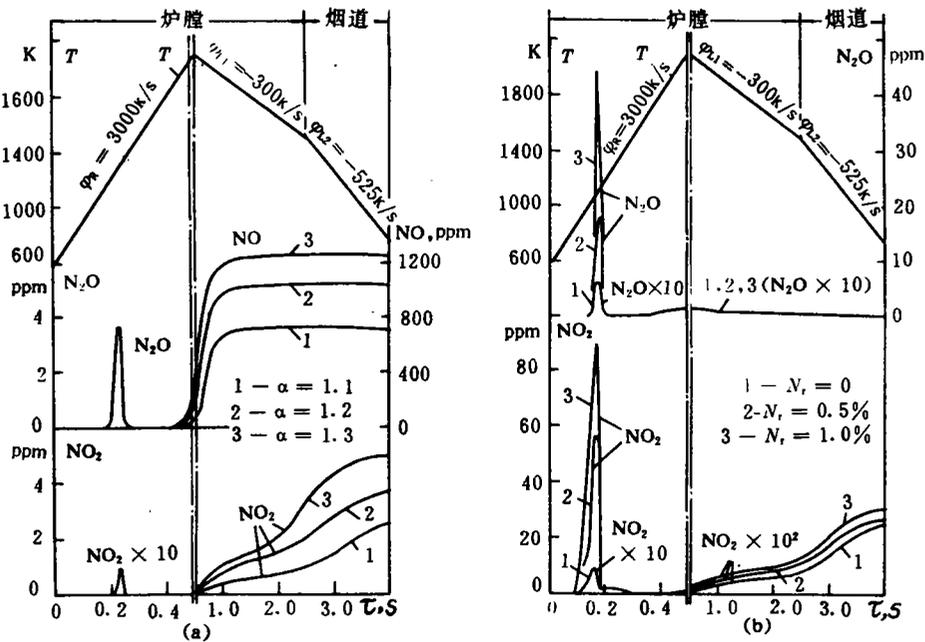


图2 NO_x 形成动力学过程
(a) — 燃烧天然气, (b) — 燃烧重油

二氧化氮(NO_2)在火焰初始区的形成过程具有与 N_2O 类似的特性(图1,2)。但其生成量与 N_2O 有很大的差别,且取决于燃料的组

成和它的燃烧条件(图3,4)。 NO_2 的大量形成从剧烈燃烧区以后开始,特别是在炉膛出口到烟气温度降到1000—900K的烟道内

NO₂的含量急剧增大(图2)。随后在烟温更低的烟道内NO₂的形成速度急剧减缓,其浓度趋于稳定到一个恒定的水平。在数值计算中得到,NO₂在两个区域(即剧烈燃烧区前和剧烈燃烧区后)内形成。NO₂在锅炉排烟中的计算浓度处于3—30 ppm范围内,这些计算结果与实验资料^[7-8]较好地吻合。

与NO相比,NO₂和N₂O较早形成是NO_x在火焰温度不高的初始燃烧区内形成的显著特点(图1)。考虑到瞬间型NO和燃料型NO也是在该区内开始形成,因此可以假设,N₂O和NO₂的形成是由于在该区形成的瞬间型NO和燃料型NO参与的结果。此外,在该区

内N₂O和NO₂具有相同的变化特性(图1)表明它们之间不存在相互转变的过程,即N₂O⇌NO₂不可能实现。比较NO_x形成与分解的反应积分($I_1 = \int W_1 d\tau$,其中W₁和τ,分别为反应速度和反应时间)证明了上述假设是正确的。研究表明,N₂O和NO₂在火焰初始区形成的主要反应是:

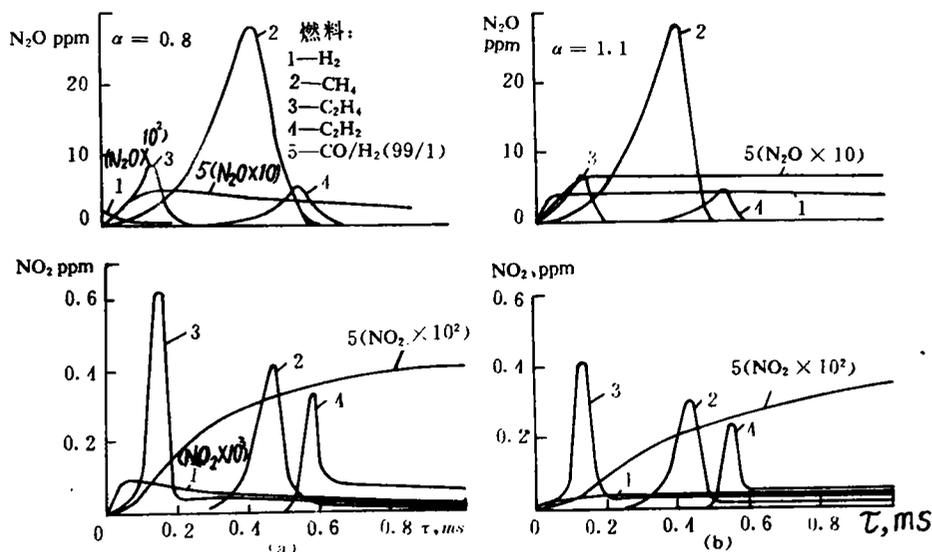
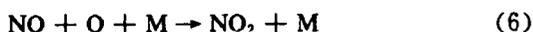


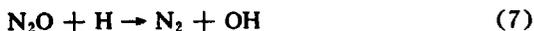
图3 燃烧不同气体燃料时N₂O和NO₂的浓度变化(T = 1750)

(a) → α = 0.8; (b) → α = 1.1

反应(6)中的M是指在燃烧系统中出现的任何一个或全部的化学组分。N₂O和NO₂在火焰初始区很早开始形成是由于在该区存在比其它中间基团更早出现的HO₂,发生了反应(2)和(5)的结果。如图1所示,无论是燃烧天然气还是重油,火焰初始区的中间基团HO₂总是先于其它基团开始形成,并在燃料开始燃烧前达到极大值。燃烧含氮的液体和固体燃料时反应(3)和(4)也对N₂O的形成

起重要作用。

燃料经过热解、开始燃烧后,中间基团如O、OH、H等开始迅速生成,浓度急剧增大,与此同时中间基团HO₂迅速被消耗,其浓度趋于零(图1),此时(2) — (5)的反应速度显著减小。在这种情况下已经形成的N₂O和NO₂以很快的速度按如下途径转变为N₂和NO:



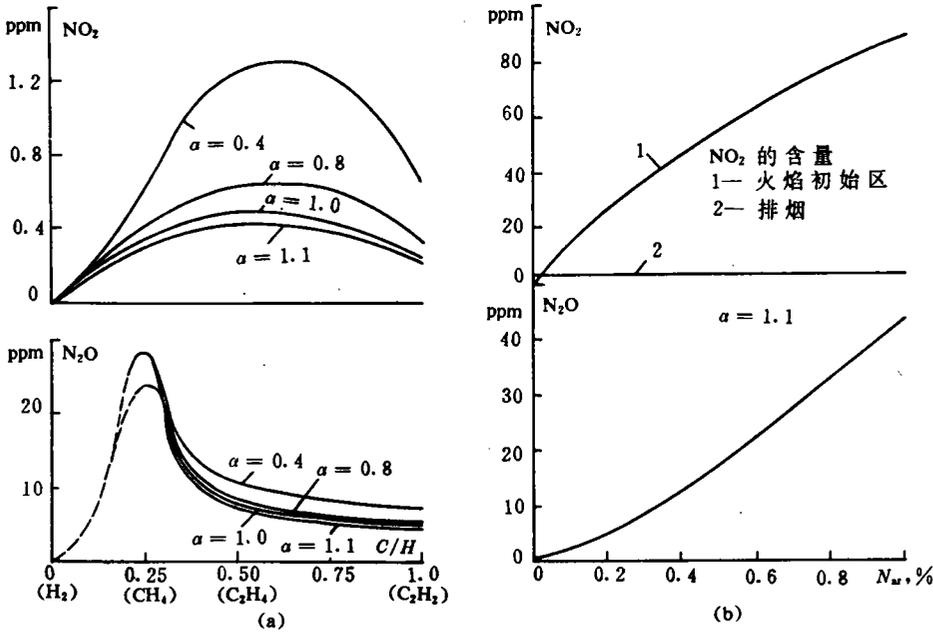
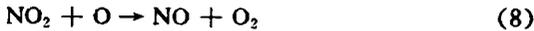


图 4 燃料组成对 N₂O 和 NO₂ 形成的影响

(a) — 燃烧气体燃料时火焰初始区 N₂O 和 NO₂ 的析出 (b) — 燃烧重油时 N₂O 和 NO₂ 的析出



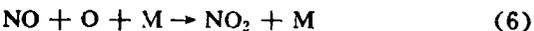
N₂O 转变为其它产物的反应几乎不进行,因为其它反应速度与(7)和(— 2)相比非常小。因此在火焰初始段形成的 N₂O 实际上全部转变为 N₂。由此可见,燃料燃烧的初始阶段对燃料的低污染燃烧具有非常重要的意义。正是在这里实现了空气氮(N₂)和燃料氮(N_r)在 N₂O, NO₂ 和 NO 之间的重新分配,从而影响 NO_x 随烟气的排放量。

2.2 影响 N₂O 和 NO₂ 形成的因素

本文研究了燃烧不同气体燃料和重油时 N₂O 和 NO₂ 的形成过程。它们分别是甲烷(CH₄), 乙烯(C₂H₄), 乙炔(C₂H₂), 氢气(H₂), 一氧化氮(CO/H₂ = 99/1%V) 和含不同燃料氮(N_r = 0 — 1%) 的重油。燃料组成对 NO_x 的影响表现为两个方面: 一是燃料分子中碳氢原子的个数比 C/H, 二是燃料母氮的含量(N_r)。

与 N₂O 不同, NO₂ 主要在火焰后部炉膛出口和烟道内形成(图 2、6)。在该区 NO₂ 的形成量直接随烟气排入大气。这里基团 HO₂ 的浓度等于零, 所以正如计算结果表明, NO₂ 在该区的形成是 NO 被接近平衡浓度的氧原子(O) 和过剩空气中的氧分子(O₂) 氧化的结果, 其反应方程为:

图 3 给出了燃烧上述燃料时 N₂O 和 NO₂ 计算浓度随时间变化的动态特性。由图 3 可见, 虽然对不同的燃料 N₂O 和 NO₂ 的形成过程存在差异, 但计算结果表明, 与燃料组成无关, 它们开始形成总是与燃料开始燃烧同步的。在所有研究的空气过剩系数(α = 0.4 — 1.1) 范围内最大的 N₂O 生成量(约 28 ppm) 在燃烧甲烷时达到, 而最小的生成量在燃烧



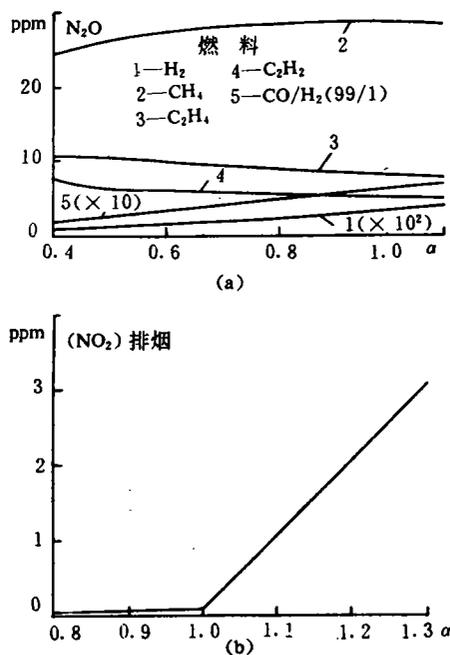


图5 空气过剩系数对
 N_2O (a) NO_2 (b) 析出的影响

一氧化碳和氢气时达到(图4a)。这可以解释为:燃烧甲烷时伴随着最大的 HO_2 形成,而燃烧一氧化碳和氢气时 HO_2 的生成量比燃烧碳氢燃料时低几个数量级。这个事实再次证明,燃烧气体燃料时 N_2O 主要按反应(2)的途径形成。

燃烧初始区 NO_2 的形成是由于在该区形成的瞬间型NO和燃料型NO同 HO_2 和O反应的结果,因此 NO_2 的最大形成量自然位于NO, HO_2 和O浓度总和达到最大值处。由于在相同的条件下燃烧气体燃料时NO的最大值在燃烧 C_2H_2 时达到^[10],而最大的 HO_2 浓度在燃烧 CH_4 时达到。这就是关系式 $NO_2 = f(C/H)$ 在 $C/H = 0.6 - 0.7$ 处达到极值的原因(图4a)。

燃烧含氮燃料时,大部分燃料氮以HCN和 NH_3 的形式转到气相^[3,9],随后形成NCO, NH 和NO。这些物质(NCO, NH ,NO)极易参

与(3)-(6)的反应形成燃烧初始区的 N_2O 和 NO_2 。因此燃烧重油时火焰初始区 N_2O 和 NO_2 的生成量随燃料母氮含量的升高而显著增大(图2b),即 N_2O 和 NO_2 在燃烧初始阶段的形成量取决于燃料的化学性质和母氮的含量。

与初始段不同, NO_2 在燃烧区后部的形成量实际上不取决于燃料母氮的含量(N_{nr})(图4b)。这主要是因为炉膛出口和烟道内 NO_2 按(6)和(8)途径形成。在这些反应中分子氧(O_2)和原子氧(O)起决定性的作用,而分子氧(O_2)和原子氧(O)在烟气中的含量不取决于 N_{nr} ,而取决于燃料的燃烧工况条件。

空气过剩系数(α)和燃烧区的温度(T)是决定燃料燃烧工况的最主要的参数。 α 对 N_2O 形成的影响不大,且取决于燃料(图5a)。例如,燃烧 CH_4 , H_2 ,CO时随着 α 的增大 N_2O 稍有增大,而燃烧 C_2H_2 和 C_2H_4 时增大 α 使 N_2O 减小。这种现象与燃料的化学性质有关。计算表明,燃烧某些燃料(CH_4 , H_2 ,CO)时增大 α 导致 HO_2 浓度升高,而燃烧另一些燃料(C_2H_2 , C_2H_4)时 α 的增大使 HO_2 浓度降低。

α 对 NO_2 的影响很大,根据计算结果,增大 α 使烟气冷却区 NO_2 的形成量显著增大(图2a)。在这种情况下,由于 NO_2 由NO同 O_2 和O按反应(6)和(-8)形成。所以排烟中 NO_2 的含量自然随 α 的增大而线性增大($\alpha > 1$)。当 $\alpha < 1$ 时由于 NO_2 在排烟中的含量很小,因而可忽略 α 的影响。这些计算结果与实验结果^[7]很好地吻合。 α 对排烟中 N_2O 的浓度实际上不产生影响。因为即使 α 由1.1增大到1.3, N_2O 的计算浓度增大一倍的情况下, N_2O 在排烟中的浓度仍然是足够小的。

在恒温燃烧条件下,随着燃烧温度的升高过程速度(其中包括 N_2O 和 NO_2 的形成速度)大大加快。在火焰初始区 N_2O 和 NO_2 的生成量显著增大(图6a),当温度 $T \leq 1500$ K时

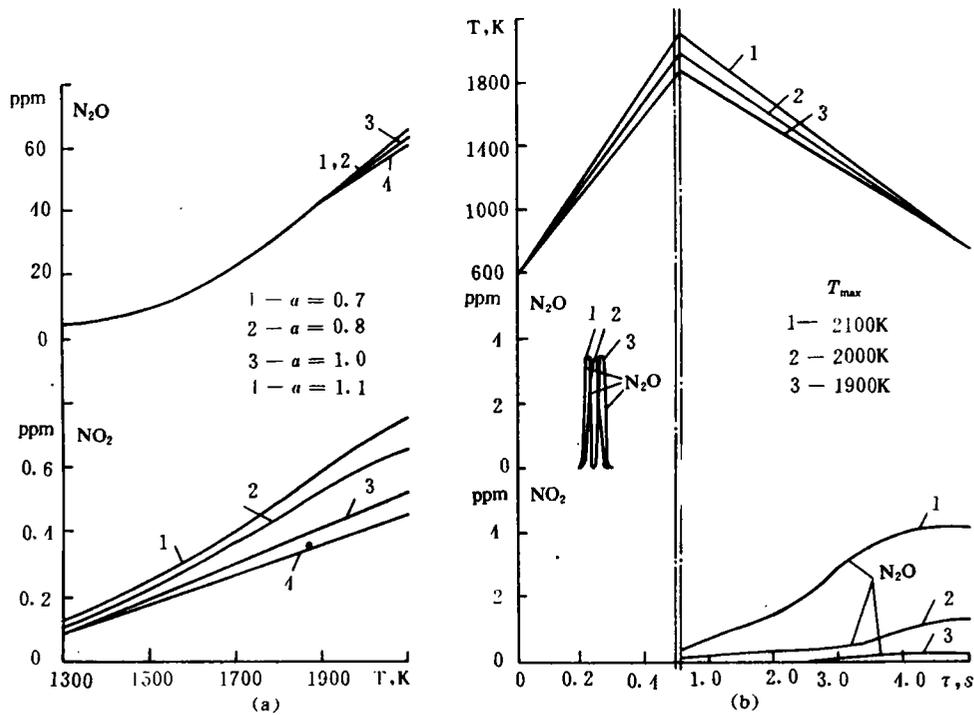


图6 燃烧天然气时火焰温度对NOx形成的影响

(a) — 燃烧区; (b) — 沿烟道

燃烧温度的影响可以近似地用线性关系来描述。增加火焰最高温度 T_{max} (无论是保持烟气停留时间不变 (图 6b), 还是保持火焰加热 (ϕ_R) 和冷却 (ϕ_L) 速度不变) 使锅炉排烟中 NO_2 的含量指数增长, 然而, 即使如此, 当 $T_{max} = 2100\text{ K}$ 时 NO_2 的计算排放量在燃烧天然气时也只有 4.3 ppm。类似地, 随 T_{max} 增大同样会使 N_2O 在排烟中的含量增加。但其排放量也不超过 0.15 ppm ($T_{max} = 1500\text{ K}$, 燃烧天然气)。火焰加热 (ϕ_R) 和冷却 (ϕ_L) 速度是燃烧和换热最重要的特性, 改变加热和冷却速度对 N_2O 无大的影响 (图 6b 和 7a), 因此可以不考虑。相反, 烟气冷却速度 (ϕ_L) 在很大程度上决定了 NO_2 的最终排放量, 增大冷却速度减小了烟气在极易形成 NO_2 温度 (1000 — 900 K) 范围内的停留时间。当冷却速度增大到 $|\phi_L| > 350\text{ K/s}$ 时 NO_2 的最终排放量将显著降低 (图 7b)。

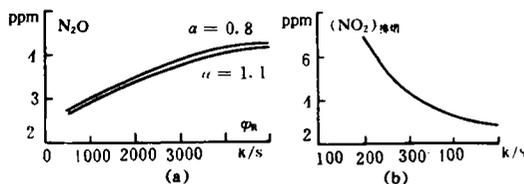


图7 NOx形成与局部换热条件的关系

(a) — 火焰加热; (b) — 火焰冷却

3 结论

通过以上计算研究得如下结论:

(1) 二氧化氮 (NO_2) 和氧化亚氮 (N_2O) 的形成与一氧化氮 (NO) 沿整个火焰长度的形成有密切的关系;

(2) 氧化亚氮主要在火焰初始区形成, 随后完全转变为分子氮 (N_2), N_2O 在排烟中的含量不大, 对 NO_x 总排放量的贡献可以忽略不计;

(3) 氧化亚氮在降低 NO_x 总排放量中起重要作用。如果在火焰初始区可以实现燃料氮和未燃烧产物向 N_2O 的优先转变,则可降低燃料型 NO 和瞬间型 NO 的最终排放量;

(4) 二氧化氮主要在炉膛出口及烟道内形成。燃料燃烧工况及换热条件将对 NO 和 NO_2 的形成起同样的作用。

参 考 文 献

- 1 Miller J A, Bowman C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion/prog. Energy Combust Sci. 1989, Vol. 15, pp. 287-338
- 2 Росляков П В, Колесникова Л Е, Чжун Бэйцзин. Пакет прикладных программ для расчёта эмиссии оксидов азота в энергетических установках/Кинетика химических реакций. Тезисы X Симпозиума по горению и взрыву. Черногоровка. 1992, с. 35-36
- 3 Егорова Л Е, Росляков П В, Буркова А В, Чжун Бэйцзин. Математическое моделирование и расчёт эмиссии токсичных продуктов сжигания органических топлив; Теплоэнергетика. 1993, №7, с. 63-68
- 4 Takahisa Y, Shaw N, Hiromitsu M. N_2O emission from fossil fuel fired power plants/Environmental Science and Technology. 1991, Vol. 25, pp. 347-348
- 5 Sloan S A, Larid C R. Measurement of nitrous oxide emission from P. F. fired power stations/Atmos. Environ. 1990, 24A, №25, pp. 1199-1206
- 6 Linak W P, Mccorley J A, Hall R E, Ryan J V. Nitrous oxide emission from fossil fuel combustion/J. Geophys. Res. D. , 1990, Vol. 95, №6, pp. 7533-7541
- 7 Сигал А. П. Предотвращение образования диоксида азота в отопительных котлах/Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. , Л. 1985, 22с.
- 8 Kildsig F, Morsing P. N_2O -Emission aus kesselanlagen/VGB Kraftwerkstechn. 1991. Vol. 71, №6, pp. 592-593
- 9 Kramlich J L, Cole J A, Mccarthy J A. Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames/Combust. Flame, 1989, Vol. 77, №3-4, pp. 375-384
- 10 Ляскоронский В Т. Образование оксидов азота во фронте пламени газообразных топлив/Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. Киев, 1987, 20с.

(渠源 编辑)

作者简介: 钟北京,男,生于1963年4月。1983年毕业于哈尔滨工业大学热能工程专业。1988年赴俄罗斯莫斯科动力学院留学。1992年获博士学位。1993年在清华大学煤高效低污染燃烧国家重点实验室做博士后研究工作。现在清华大学工程力学系工程热物理教研室工作(邮编100084)。从1988年开始一直从事低 NO_x 燃烧理论、实验及燃烧技术的研究。在国内外刊物、学术会议上发表多篇学术论文。

(上接 142 页)

center pressurized circulating fluidized bed demonstration project. Proceedings of Ninth Annual International Pittsburgh Coal Conference. 1992;163-168

- 2 章名耀等. 增压流化床燃烧(PFBC)长时间运行的试验研究. 工程热物理学报, 1992, 13(4)

(渠源 编辑)

作者简介: 刘前鑫,男,58岁。湖北武汉市人,1962年毕业于华中工学院,现任东南大学热能工程研究所教授。长期从事增压流化床燃烧燃气—蒸汽联合循环发电研究,《八五》期间主持国家科技攻关专题《1MW PFBC 装置工程试验技术模拟研究》,曾两次获国家教委科技进步二等奖,在国内外学术刊物和会议上发表论文 30 余篇,主要有《增压流化床燃烧运行性能的试验研究》、《增压流化床燃烧和排放控制》、《热重分析技术研究石灰石脱硫特性》、《石灰石脱硫反应动力学分析》等。(通讯处: 210018 南京东南大学热能所)

ing mill, resistance characteristics

火焰中形成的二氧化氮和氧化亚氮=Nitrogen Dioxide and Nitrogen Monoxide Formed in a Combustion Flame[刊,中]/Zhong Beijing(Qinghua University), P. V. Rosliakov(Moscow Power Engineering Institute)//Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 1996, 11(3): 147~153

Studied in this paper is the process of formation in a boiler furnace of nitrogen dioxides and nitrogen monoxides and their emission levels resulting from the combustion of various fuels. Also discussed are the transformation relationship between various constituents of nitrogen oxides and the main factors influencing the formation and emission levels of nitrogen dioxides and nitrogen monoxides. Key words: boiler, combustion, nitrogen oxide, nitrogen dioxide

C语言在锅炉热力计算中的应用=The Use of C Language for a Boiler Thermodynamic Calculation[刊,中]/Zhao Guangbo, Lin Jincheng, Liu Wentie, Zhu Qunyi, Ruan Genjian(Harbin Institute of Technology)//Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 1996, 11(3): 154~157

This paper deals with the data structure of boiler thermodynamic calculation program prepared through the use of C language, the block diagram of the thermodynamic calculation program, the basis for the preparation of the thermodynamic calculation program, the thermodynamic calculation program screen menu and its use as well as the specific features of the thermodynamic calculation program, etc. The above-cited program can be more conveniently employed for the thermodynamic calculation of grate-fired and fluidized bed-fired industrial steam boilers and hot-water boilers. Key words: C language, boiler, thermodynamic calculation

全功能课题起停模块软件的研制=The Development of a Total-function Start/Stop Module Software[刊,中]/Sun Xidong(Harbin Marine Boiler & Turbine Research Institute)//Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 1996, 11(3): 158~159

With the help of gas turbine total-function computer-based controls realized is a comprehensive automation of the gas turbine start-up, operation and protection. As a sequential control software of the gas turbine start-up the start/stop module can after checking and verifying the preconditions of gas turbine start-up conduct the gas turbine start-up in accordance with the gas turbine start-up program. Also described are the hardware basis of the gas turbine start/stop module and the software preparation process. Key words: start/stop module, total-function control, gas turbine

420 t/h 同心正反切圆锅炉燃烧优化的数值计算=Numerical Calculation of the Optimization of a 420 t/h Boiler Combustion System with Concentric Tangential and Anti-tangential Air Feeding[刊,中]/Xu Minghou, Hu Tailai, Yuan Jianwei, Zeng Hancan(Huazhong University of Science & Technology)//Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 1996, 11(3): 160~164

With the 420 t/h boiler of a 125 MW unit, which features furnace concentric tangential and anti-tangential air feeding, serving an object of study a numerical computation was performed of the boiler in-furnace aerodynamic field, temperature field, pulverized coal particle trajectory under various operating conditions. The cause of the boiler slagging is analyzed with proper measures for reducing the slagging and attaining an efficient combustion process being proposed. Key words: pulverized coal combustion, slagging, numerical calculation