

生物质气化气还原 NO 的化学反应动力学机制 及数值模拟

刘春元, 罗永浩, 张睿智, 殷仁豪, 段佳
(上海交通大学机械与动力工程学院, 上海市 闵行区 200240)

Chemical Kinetic Mechanism and Numerical Simulation on NO Reduction by Biomass Gasification Gas

LIU Chunyuan, LUO Yonghao, ZHANG Ruizhi, YIN Renhao, DUAN Jia
(School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiaotong University, Minhang District, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: Biomass reburning can reduce NO_x , as well as CO_2 and SO_x emission, therefore it is a promising orientation for biomass utilization and has become a hot research subject. Biomass gasification for reburning, in contrast to direct reburning, does not change the character of the fly ash, as well as prohibit the accumulating, slagging and fouling problems. It is especially suitable for the biomass not easy to burn. Kinetic mechanism study on NO reduction by biomass gasification gas can be helpful to understand the real reburning process, and simulation by the mechanism will optimise the reburning process. We proposed a new set of kinetic mechanism for reburning using biomass gasification gas, and simulated the reburning effect using gasification gas by rice straw. Results indicated that the optimal effect was under $\phi=1.1\sim 1.5$, temperature higher than 1300 K.

KEY WORDS: biomass gasification gas; reburning; chemical kinetic mechanism; simulation

摘要: 采用生物质燃料再燃方式既能减少 NO_x 排放, 又能减少 CO_2 、 SO_x 排放, 因此生物质燃料再燃是具有优势的生物质能利用方式, 成为再燃技术研究的新方向。生物质气化再燃相比较直接再燃, 气化后再燃不会破坏锅炉的灰成分, 同时锅炉受热面的积灰、结渣、腐蚀等问题也可以避免, 尤其适合难以直接燃烧的生物质。生物质气化气还原 NO 的化学反应动力学机制研究有助于深入理解再燃过程, 优化再燃效果。提出 1 套详细的化学反应动力学机制, 并对稻秆气化气的再燃进行模拟与分析, 针对温度、当量比这 2 个重要再燃参数, 得出稻秆气化气再燃的最佳当量比为 $\phi=1.1\sim 1.5$, 最佳温度范围在 1300 K 以上。

关键词: 生物质气化气; 再燃; 化学反应动力学机制; 模拟

0 引言

目前, 生物质能被认为是解决能源危机和环境问题的较好选择。尽管生物质资源量非常大, 但是由于生物质资源供应具有季节性, 分散分布, 能量密度小, 运输、储存成本较高, 因此限制了生物质能在大型电站的利用规模。目前我国规定生物质与煤混烧大于 80%, 这不但在技术上不合理, 而且燃料供应也难以保证。

再燃是燃煤锅炉降低 NO_x 的一种简单而经济的方式, 在燃煤锅炉上采用生物质燃料再燃, 既能控制生物质能利用规模, 又能有效降低 NO_x 。通常认为再燃燃料挥发分含量越高, 再燃方式减少 NO_x 排放越多。一般而言, 煤的干燥无灰基中挥发分占 40%~50%, 生物质则高达 80%。欧美国家对生物质燃料再燃方式的研究十分活跃^[1-3], 我国这方面的研究较少。

化学反应动力学机制的研究能够揭示反应历程, 是人们控制化学反应以满足生产需要的重要研究方向。对于生物质气化后的气体再燃进行详细地机制研究便于深入理解再燃过程; 而通过模拟得到不同运行条件下对于再燃效果影响的重要因素, 以便控制实际再燃效果。有关再燃机制的研究中, Glarborg 等^[4]人对 CO 、 H_2 等非烃类气体再燃给出了详细的动力学机制, 模拟结果表明, 温度对烃类再燃的影响比较大, 而对 CO 、 H_2 等非烃类影响不大。Glarborg^[5]、Dagaut^[6-9]对生物质气化气中的简单烃类, 如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷及丙炔等还原 NO 的机制研究都分别做了研究, 给出了详

细的化学反应动力学机制，机制分析表明在烃类还原 NO 的过程中，HCCO 和 $\text{CH}_i (i=1,2,3)$ 等自由基起到主要作用。对于生物质气化后的混合气体(包含氢气，一氧化碳，甲烷以及其他烃类)再燃机制的研究相对更加复杂^[10]，目前国内大多数人对于再燃的模拟都直接应用一些公开的机制模型，如苏胜等^[11]应用 GRI-Mech 3.0，范志林等^[12]应用 Dagaut^[10]的模型，但模拟效果也都存在局限性。

在此基础上，本文提出了一套更适合于生物质气化气再燃还原 NO 的机制模型，采取文献[10]中的实验结果对该模型进行了验证，并针对本实验室的 30 kW 两段式气化炉稻草气化后的气体再燃还原 NO 的主要影响参数进行了模拟。

1 生物质气化气还原 NO 的化学反应动力学机制模型

1.1 机制模型的建立

机制模型应用美国 Sandia 国家实验室开发的大型气相化学动力学软件 Chemkin，运用其中的充分搅拌模型 AURORA 计算。

在烃类还原 NO 的机制模型中，GRI-Mech 3.0 机制模型^[13]是已经公开发表的、被经常引用的、得到广泛认可的化学反应动力学机制模型。GRI-Mech 3.0 机制模型由 325 个反应、53 种化学组分构成，该机制有局限性，即主要适合甲烷燃烧，因此在此机制的基础上还需要进行扩展。ÅA 机制模型^[14]由 Kilpinen 97(K97)^[15]机制衍生而来，并在此基础上加入了甲醇氧化的 18 个反应式。这 18 个反应式取自于 Princeton 大学的甲醇氧化子机制^[16]。该机制包含了 H_2 、CO、简单烃类(C_1 、 C_2)、HCN、 NH_3 及甲醇的氧化，烃类(CH_i 、HCCO)与含氮组分(NO 、 NH_i 、 N_2)的相互作用，考虑了含氮污染物的反应，如分级燃烧、再燃及选择性非催化还原。ÅA 机制由 371 个反应、60 种化学组分构成。

本文模型整合了 GRI-Mech 3.0 机制模型和 ÅA(2005)机制模型，描述 NO 被简单烃类和非烃类混合物还原，比这 2 套机制更能有效模拟文献[10]的实验结果。模型包含 66 种组分、448 个基元气相反应。其中反应(1)~(298)取自于 GRI-Mech 3.0 机制模型，反应(299)~(448)取自于 ÅA 机制模型。

1.2 反应途径分析

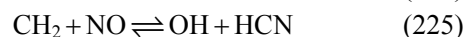
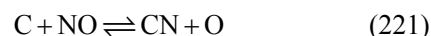
1.2.1 分析方法

反应途径分析采用归一化的反应组分生成速率(R_{OP})、归一化的反应组分消耗速率(R_{OC})进行分

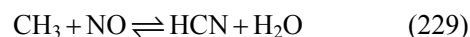
析，明确化学反应动力学机制模型中各反应对物质净生成和净消耗的影响程度，从而确定主要的反应途径。主要针对以下成分进行讨论。

1.2.2 NO 的还原

C 和 CH、 CH_2 、HCCO 等烃类自由基与 NO 的还原 NO 的影响较大，如在 1400 K，当量比 $\phi=1.1$ 时，质量分数分别为： H_2 为 6.5×10^{-3} 、CO 为 6.5×10^{-3} 、 CH_4 为 2.4×10^{-3} 、 C_2H_4 为 1.2×10^{-3} 、 C_2H_2 为 6×10^{-4} ，NO 为 1×10^{-3} ，反应压力为 1×10^5 Pa，停留时间为 0.12 s 情况下分析， $R_{\text{OC}}(\text{NO})_{221}=-0.035$ ， $R_{\text{OC}}(\text{NO})_{222}=-0.058$ ， $R_{\text{OC}}(\text{NO})_{223}=-0.035$ ， $R_{\text{OC}}(\text{NO})_{225}=-0.019$ ， $R_{\text{OC}}(\text{NO})_{248}=-0.035$ 反应产生 CN、HCN、N 及 HCNO，即



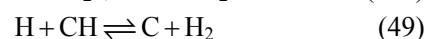
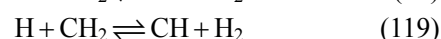
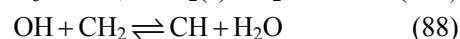
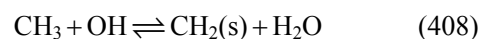
CH_3 (甲基)对还原 NO 的作用也不可忽视，如温度为 1100 K、 $\phi=1.38$ 时，反应 $R_{\text{OC}}(\text{NO})_{229}=-0.112$ 。

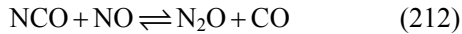
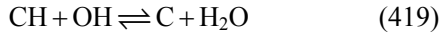


由此可见，在简单烃类和非烃类混合物还原 NO 的过程中，C、 $\text{CH}_i (i=1,2,3)$ 、与 HCCO 自由基对还原 NO 起主要作用。

1.2.3 CH_4 的反应

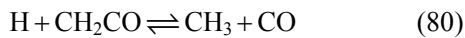
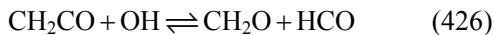
CH_4 与 H、O 及 OH(羟基)反应，产生 CH_3 ， CH_3 通过反应(408)大量转化为 $\text{CH}_2(\text{s})$ (亚甲基)，其它甲基被氧化生成 CH_2O (甲醛)和 CO； CH_2O 然后沿着 $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ 转化； $\text{CH}_2(\text{s})$ 、 CH_2 分别为单线态和三线态的亚甲基， $\text{CH}_2(\text{s})$ 大量转化为 CH_2 ；大量 CH_2 通过反应(88)和(119)与 H 反应生成 CH(次甲基)，少量亚甲基直接与 NO 反应生成 HCN；CH 与 NO 反应产生 HCN；C 是 CH 通过反应(49)和(419)产生的($R_{\text{OP}}(\text{C})_{49}=0.936$ ， $R_{\text{OP}}(\text{C})_{419}=0.064$)，然后部分 C 与 NO 反应释放 CN；其它的 C 被氧化为 CO；HCN 主要与 OH、O 反应转化为 CN 与 NCO；CN 主要转化为 NCO；大量 NCO 与 H 反应转化为 NH 与 CO；部分 NCO 转化为 HNCO；还有部分 NCO 通过反应(212)转化为 N_2O ， N_2O 几乎完全转化为 N_2 。





1.2.4 C₂H₄ 与 C₂H₂ 的反应

部分 C₂H₄ 与 O 反应,生成 CH₃,大量 C₂H₄ 与 H、OH 反应,生成 C₂H₃; 绝大部分 C₂H₃ 转化为 C₂H₂, 还有少量 C₂H₃ 转化为 CH₂CO 和 CH₂CHO; CH₂CHO 几乎完全转化为 CH₂CO; 一部分 CH₂CO 通过反应(426)转化为 CH₂O($R_{\text{OC}}(\text{CH}_2\text{CO})_{426} = -0.387$) 和 HCO, 一部分通过反应(80)转化为 CH₃($R_{\text{OC}}(\text{CH}_2\text{CO})_{80} = -0.306$), 还有部分 CH₂CO 转化为 HCCO。



C₂H₂ 与 O 反应生成几乎同等量的 HCCO 与 CH₂; 绝大部分 HCCO 通过反应(21)产生, 少量 HCCO 通过反应(79)和(107)生成, ($R_{\text{OP}}(\text{HCCO})_{21} = 0.949$, $R_{\text{OP}}(\text{HCCO})_{79} = 0.020$, $R_{\text{OP}}(\text{HCCO})_{107} = 0.014$), 随后 HCCO 大量转化为 CH₂(s); HCCO 也通过反应(248)与 NO 反应生成大量 HCNO($R_{\text{OC}}(\text{HCCO})_{248} = -0.212$, $R_{\text{OP}}(\text{HCNO})_{248} = 0.986$)。绝大部分 HCNO 与 H 反应生成 HCN, 少量 HCNO 转化为 HNCO。



1.2.5 H₂ 的反应

H₂ 在反应过程中起到重要作用, H₂ 通过反应(3)生成 H 与 OH, 该反应也是 H 与 OH 的主要产生途径($R_{\text{OP}}(\text{H})_3 = 0.455$, $R_{\text{OP}}(\text{OH})_3 = 0.498$)



1.2.6 CO 的反应

虽然 CO 具有还原 NO 的能力^[4], 但是由于 CH₄、C₂H₂、C₂H₄ 等简单烃类的存在, 导致 CO 与这些烃类还原 NO 的竞争中处于劣势, CO 被氧化生成 CO₂ 是消耗 CO 的主要反应。CO 被氧化生成 CO₂ 是消耗 CO 的主要反应。

1.3 机制模型的实验验证

模拟 Dagaut^[10]在 JSR 反应器内的实验条件如表 1 所示, 主要模拟含氮污染物 NO 和 HCN 的变化趋势。其中, 本文采用的当量比 ϕ 定义如下^[17]: 燃料实际供给空气量与完全燃烧所需理论空气量之比, 即 ϕ 大于 1 表明为富燃料状态, ϕ 小于 1 表明富氧状态。

由图 1 可见, 当温度为 1100 和 1200 K, 机制

表 1 模拟条件

Fig. 1 Simulation conditions

成分	质量分数/ 10^{-6}	反应时间/s	反应温度/K
H ₂	6 500	0.12	1 100~1 400
CO	6 500	0.12	1 100~1 400
CH ₄	2 400	0.12	1 100~1 400
C ₂ H ₄	1 200	0.12	1 100~1 400
C ₂ H ₂	600	0.12	1 100~1 400
NO	1 000	0.12	1 100~1 400

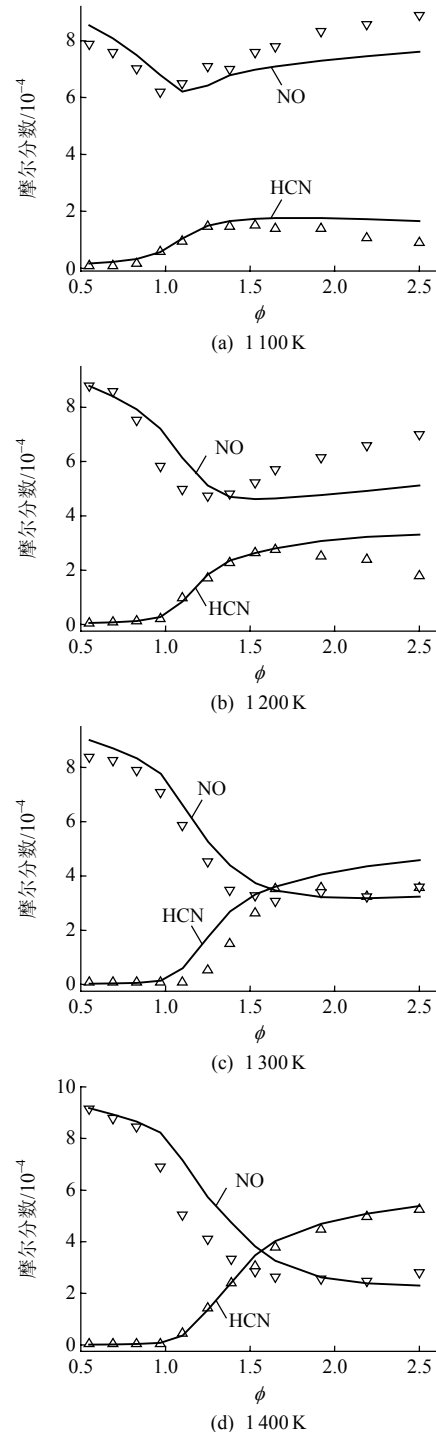


图 1 实验(符号)与机制模型(曲线)的比较

Fig. 1 Comparison of experimental(symbol) results and simulation(line)

模型能较好地模拟当量比 $\phi < 1.5$ 的实验数据, 当量比 $\phi > 1.5$ 时, 和 HCN 的实验数据有一定误差, 但发展趋势基本一致; 当温度为 1300 和 1400 K, 机制模型基本上和实验数据一致, 尤其能准确模拟 1400 K 时 HCN 的数值。

2 生物质气化再燃的数值模拟

2.1 模拟条件

在机制模型的基础上, 采用上海交通大学热能研究所自行研制的 30 kW 两段式气化炉稻秆气化气成分^[18-20], 其中体积分数分别为: CH_4 为 8.9%, CO 为 10.1%, H_2 为 11.5%, C_2H_4 为 0.12%, C_2H_2 为 0.06%, 取烟气中 NO 体积分数为 1×10^{-3} , 模拟温度为 1100~1500 K, ϕ 从 0.5 到 3, 也即覆盖了富氧到富燃料的范围。主要模拟含氮化合物 NO 和 HCN 随当量比 ϕ 的变化情况如图 2 所示。

2.2 模拟结果分析

1) 从结果可见, 1100, 1200 K 下, NO 排放随当量比 ϕ 先减小, 大于 1.5 之后又有所回升; 而在 1300~1500 K 下, 随 ϕ 先减小, 大于 1.5 之后变化不大, 基本保持在原始值。可见使 NO 最小的当量比在 $\phi = 1.5$ 左右, 再燃燃料增加对 NO 减少影响不大。在此当量比附近, NO 随着温度的升高逐渐降低, 从 1100 到 1500 K 的过程中, NO 值从 1100 K 的 4.99×10^{-4} 降低到 1500 K 的 4.9×10^{-5} , 可见提高再燃温度有利于降低 NO。实际的再燃过程之后, 会有燃尽风喷入, 因此不仅要考虑再燃区出口的 NO 值, 同样也需关注 HCN, 因为有可能在燃尽区会被氧化成 NO。

2) HCN 随当量比 ϕ 增加而增加, 1100 K 时当量比 ϕ 从 0.5 增加到 3 时, HCN 最大值增加到 3×10^{-4} 左后, 增长过程较平缓; 而 1200~1500 K 时, HCN 随 ϕ 增加较快, $\phi = 3$ 时分别为 5×10^{-4} , 6.44×10^{-4} , 7.11×10^{-4} , 7.49×10^{-4} 。尤其在 1400 和 1500 K 时, 在 $\phi = 1.0 \sim 1.5$ 时骤然增加, 对应 NO 骤然降低。综合分析可知, 如果再燃区 ϕ 过大, 虽然 NO 值较小, 但 HCN 值较大, 容易在燃尽区被氧化成 NO。

3) 从计算结果可见, NO 和 HCN 的值基本上趋势相反, 从机制方程可见, 反应(222)、(225)、(229)分别是 CH , CH_2 , CH_3 自由基与 NO 的反应, 也即 CH_i 自由基把 NO 还原成了 HCN, HCN 再进一步通过 $\text{HCN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{HNCO} \rightarrow \text{NH}_i \rightarrow \text{N}_2$ 被还原为 N_2 , 这也同时证明了 CH_i 对于还原 NO 的重要性。

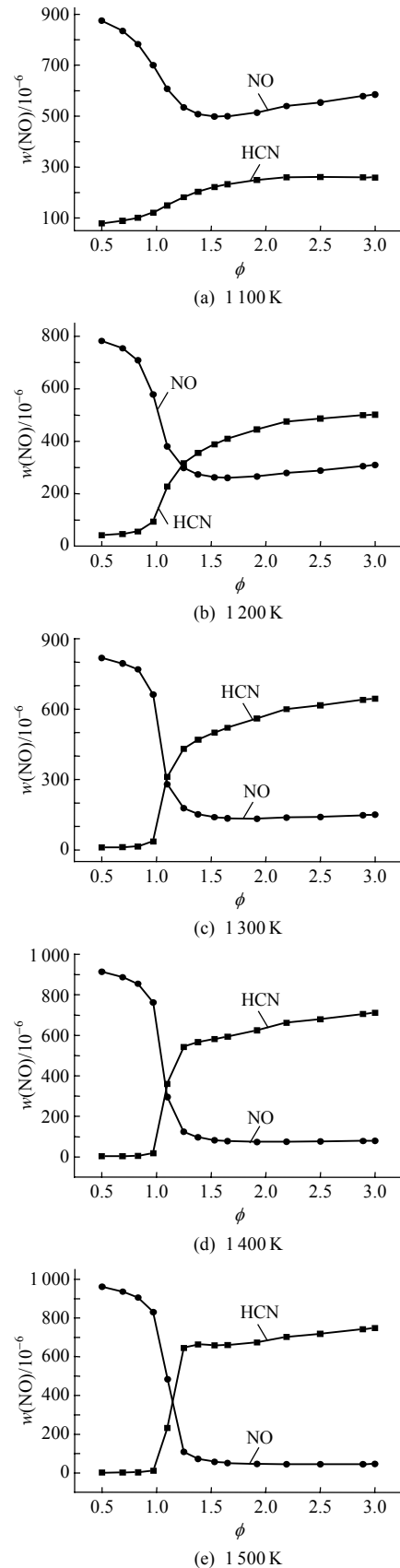


图 2 稻秆气化再燃模拟结果
Fig. 2 Simulation results of rice straw gasification gas reburning

4) 综合 NO 和 HCN 随温度和当量比的变化情况可知, 生物质气化气再燃的最佳温度在 1300 K 以上, 最佳当量比在 $\phi = 1.1 \sim 1.5$.

3 结论

本文在整合 GRI-Mech 3.0 机制模型和 ÅA (2005) 机制模型的基础上, 提出了一套适合生物质气化气再燃的机制模型, 分析了主要反应物的反应途径; 得出在简单烃类和非烃类混合物还原 NO 的过程中, C、 $\text{CH}_i (i=1,2,3)$ 、与 HCCO 自由基对还原 NO 起主要作用, H_2 的存在对于生成 H 与 OH 自由基非常重要, CO 则主要被氧化成 CO_2 , 还原作用不大。

稻秆气化气再燃的模拟结果表明, 在本文条件下再燃的最佳温度在 1300 K 以上, 最佳当量比在 $\phi = 1.1 \sim 1.5$.

参考文献

- [1] Berge N, Kallner P, Oskarsson J, et al. Reburning of A PF flame with an LCV-gas combined with SNCR[C]/Joule III Programme, Clean Coal Technology R&D, Operational Problems, Trace Emissions and Byproducts Management for Industrial Biomass cocombustion. Brussels, Belgium, 1999(5): 665-694.
- [2] Vilas E, Skifter U, Jensen A D, et al. Experimental and modeling study of biomass reburning[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(5): 1442-1450.
- [3] Rud'igger H, Kicherer A, Greul U, et al. Investigations in combined combustion of biomass and coal in power plant technology[J]. Energy & Fuels, 1996, 10(3): 789-796.
- [4] Glarborg P, Kristensen P G, Dam-Johansen K, et al. Nitric oxide reduction by non-hydrocarbon fuels. Implications for reburning with gasification gases[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(4): 828-838.
- [5] Glarborg P A, Alzueta M U, Dam-Johansen K, et al. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor[J]. Combustion & Flame, 1998, 115(1-2): 1-27.
- [6] Dagaut P, Luche J, Cathonnet M. Reduction of NO by propane in a JSR at 1 atm: experimental and kinetic modeling[J]. Fuel, 2001, 80(7): 979-986.
- [7] Dagaut P, Lecomte F, Chevailler S, et al. Experimental and kinetic modeling of nitric oxide reduction by acetylene in an atmospheric pressure jet-stirred reactor[J]. Fuel, 1999, 78(11): 1245-1252.
- [8] Dagaut P, Lecomte F, Chevailler S, et al. The reduction of NO by ethylene in a jet-stirred reactor at 1 atm: experimental and kinetic modelling[J]. Combustion & Flame, 1999, 119(4): 494-504.
- [9] Dagaut P, Luche J, Cathonnet M. Experimental and kinetic modeling of the reduction of NO by propene at 1 atm[J]. Combustion & Flame, 2000, 121(4): 651-661.
- [10] Dagaut P, Lecomte F. Experiments and kinetic modeling study of NO-reburning by gases from biomass pyrolysis in a JSR[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(3): 608-613.
- [11] 苏胜. 气体燃料再燃降低氮氧化物排放的实验研究与数值模拟[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
Su Sheng. The experimental study and numerical simulation of nitrogen oxides reduction by gaseous fuel reburning[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007(in Chinese).
- [12] 范志林, 张军, 林晓芬, 等. 生物质气再燃还原 NO_x 的数值模拟[J]. 能源研究与利用, 2007(1): 7-10.
Fan Zhilin, Zhang Jun, Lin Xiaofen, et al. Simulation of NO_x reduction through reburning by biomass gas[J]. Energy Research and Utilisation, 2007(1): 7-10 (in Chinese).
- [13] Smith G P, Golden D M, Frenklach M, et al. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [14] Coda Zabetta E, Hupa M. <http://www.abo.fi/fak/tkf/cmc/research/index.html>.
- [15] Kilpinen P, Hupa M, Aho M, et al. In proceedings of the 7th international workshop on nitrous oxide emissions[C]/Wieser, P, Ed, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal: Cologne, Germany, 1997.
- [16] Li J, Zhao Z, Kazakov A, et al. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH_2O , and CH_3OH combustion[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2007, 39(3): 109-136.
- [17] Liu Chunyuan, Luo Yonghao, Duan Jia, et al. Experimental study on the effect of NO reduction by tar model compounds[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(8): 4099-4104.
- [18] 陈亮, 苏毅, 陈祎, 等. 两段式秸秆气化炉中当量比对气化特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(29): 102-107.
Chen Liang, Su Yi, Chen Yi, et al. Effect of equivalence ratio on gasification characteristics in a rice straw two-stage gasifier[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(29): 102-107(in Chinese).
- [19] 苏毅, 陆方, 罗永浩, 等. 60 kW 两段式秸秆气化炉运行特性[J]. 太阳能学报, 2010(31): 124-127.
Su Yi, Lu Fang, Luo Yonghao, et al. Experimental study of the running characteristic about a 60 kW two-stage straw gasifier[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2010(31): 124-127(in Chinese).
- [20] 杜云川. 秸秆类生物质两段式气化实验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
Du Yunchuan. Experimental study on straw biomass gasification in two-stage gasifier[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009(in Chinese).



刘春元

收稿日期: 2010-09-28。

作者简介:

刘春元(1976), 女, 博士研究生, 主要从事生物质能的利用以及燃煤锅炉污染物排放方面的研究, forever76313@yahoo.com.cn。

(责任编辑 张媛媛)