天然气燃料分级燃烧中NO_x排放特性分析^{*}

周昊航^{1,2,3},张哲巅^{1,2},邵卫卫^{1,2},肖云汉^{1,2}

(1. 中国科学院 工程热物理研究所 先进能源动力重点实验室,北京 100190;
2. 中国科学院 能源动力研究中心,江苏连云港 222069;
3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要:为了获得燃料分级比例与烟气排放之间的变化规律,基于燃料分级概念,结合数值模拟和实验研究的手段对以CH4为燃料的轴向燃料分级燃烧中NO_{*}排放特性进行了研究。建立燃料分级化学反应器网络模型,研究了停留时间和燃料分级比例对NO_{*}排放的影响,对燃料分级燃烧中的NO_{*}反应途径进行了分析,并通过调节参与再燃的烟气比例分析了二级燃料与烟气的掺混性能对NO_{*}排放的影响。针对燃料分级模型燃烧器,实验测量了不同燃料分级比例和不同二级燃料流量下的NO_{*}排放。结果表明,燃料分级缩短了烟气在高温区的停留时间,抑制了热力型NO的生成;在再燃区燃烧反应初始阶段二级燃料与高温烟气形成还原性气氛,通过NO 再燃还原了主燃烟气中的NO;在一定的总当量比工况下,燃料分级比例的增加降低了出口的NO_{*}排放,提高了NO_{*}排放中NO₂的比例。与二级燃料进行掺混反应的烟气量过少会形成再燃区的局部高温,导致NO_{*}排放增加。

关键词:轴向燃料分级;氮氧化物;反应途径;燃料分级比例

中图分类号: V231.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2018) 05-1024-09 **DOI**: 10.13675/j. cnki. tjjs. 2018. 05. 008

Analysis on NO_x Emission Characteristics of Natural Gas Fuel-Staged Combustion

ZHOU Hao-hang^{1,2,3}, ZHANG Zhe-dian^{1,2}, SHAO Wei-wei^{1,2}, XIAO Yun-han^{1,2}

 Key Laboratory of Advanced Energy and Power, Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

Research Center for Clean Energy and Power, Chinese Academy of Sciences, Lianyungang 222069, China;
 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to obtain the change rules between fuel-staged ratio and flue gas emission, based on the concepts of fuel-staged combustion, combined with numerical simulation and experimental research, the NO_x emission characteristics of axial fuel-staged combustion with CH₄ as fuel were studied. In the fuel-staged chemical reaction network model, the effects of residence time and fuel-staged ratios on the NO_x emission were studied, and the reaction routes of NO_x were analyzed, and the effects of flue gas involved. For a fuel-staged model burner, NO_x emissions at different fuel-staged ratios and at different secondary fuel flow rates were measured experimentally. The results showed that fuel-staged combustion could shorten the residence time of the flue gas in the high temperature region and restrained the generation of Thermal-NO. In the initial stage of the combustion in the reburning zone, the secondary fuel formed a reductive atmosphere with high-temperature flue gas, and the NO in the main combustion flue gas was reduced by NO reburning. In a certain total equivalence ratio condition,

基金项目: 燃气轮机高效清洁柔和燃烧机理及燃烧室基础研究 (2014CB247500)。

作者简介:周昊航,男,硕士生,研究领域为低污染燃烧技术。E-mail: sigur5@yeah.net

通讯作者:张哲巅,男,博士,研究员,研究领域为燃气轮机燃烧。E-mail: zhangzd@iet.cn

^{*} 收稿日期:2017-03-13;修订日期:2017-06-16。

the increase of fuel-staged ratios decreased the NO_x emissions of the outlet and the proportion of NO_2 in the NO_x emissions increased. The low amount of flue gas mixed with the secondary fuel would form the local high temperature of the reburning zone, which led to the increase of NO_x emission.

Key words: Axial fuel-stage; Nitrogen oxides; Reaction route; Fuel-staged ratios

1 引 言

最新发布的《火电厂大气污染物排放标准》^[1]要 求在2015年1月1日后天然气燃气轮机组的氮氧化 物排放应低于50mg/m³。在保证燃烧室大功率、高效 率的条件下,国内外燃烧学者和燃气轮机设计人员 研究并开发了多种适用于天然气燃气轮机的低污染 燃烧技术^[2],主要包括稀释扩散燃烧、贫燃预混燃烧、 富燃-淬熄-贫燃燃烧、分级燃烧、柔和燃烧等,并在 实际的工程应用中不断发展完善。

燃料分级燃烧技术又称再燃燃烧技术,是分级 燃烧技术的一种。与通过二次风对火焰进行冷却的 空气分级技术不同,燃料分级通过在主燃区后加入 二级燃料形成还原性气氛,利用NO再燃机理还原主 燃烟气中的NO。NO再燃特性主要受燃料自身的反 应特性影响, Dagaut等[3]通过实验和化学反应动力学 模拟对CO/H2以及碳氢燃料的NO再燃特性进行了研 究,给出了再燃过程中的 NO 反应途径。Ditaranto 等[4]通过实验研究发现低氧、低温以及蒸汽稀释的条 件能够促进 NO 再燃;混合时间的增加使得在自燃阶 段的 CH, CH₂, CH₃以及 HCCO 的含量增加,促进了 NO向HCN的转化。不少学者通过模拟和实验的手 段对燃料分级技术进行了相关的研究。刘富强等[5] 根据CFD得到的流场和温度场热性对航空发动机燃 油径向分级多点喷射燃烧室进行分区构建化学反应 器网络模型,研究了值班级和主燃级供油比例对排 放的影响。付镇柏等师通过实验测量了中心分级燃 烧室在三种不同分级方式下的燃烧效率、氮氧化物 和冒烟排放。宋少鹏等[7]设计的燃料分级低氮燃烧 器的实验结果表明燃料分级比例对燃烧稳定性和 NO₄排放有重要影响。刑畅等^[8]分析了不同燃料分级 方式对燃料预混特性的影响,对在不同燃料预混特 征数下的燃烧特性进行了实验研究。目前燃料分级 燃烧技术已经成熟应用在以煤、生物质等固体燃料 的锅炉燃烧中,其降低 NO_{*}的效果显著^[9]。在燃气轮 机燃烧室的设计中也使用了燃料分级技术[10],目前 世界上最大最高效的重型燃气轮机——GE 9HA 使 用的 DLN 2.6+燃烧室在火焰筒后段布置多个 QUAT 喷嘴实现燃料轴向分级,通过与其他燃料喷嘴的组

合使用来进行不同的燃烧工况调节^[11]。

本文基于轴向燃料分级概念,建立燃料分级化 学反应器网络模型,研究了停留时间和燃料分级比 例对 NO_x排放的影响规律,并对再燃区内的 NO_x反应 途径进行分析。通过实验测量了轴向燃料分级模型 燃烧器上不同燃料分级比例以及不同二级燃料流量 下的排放情况,通过化学反应器网络模型研究了二 级燃料与烟气掺混性能对 NO_x排放的影响。

2 Chemkin 模拟方法

在 Chemkin 软件中建立轴向燃料分级化学反应 器网络模型进行分析研究。反应模型如图 1 所示,由 两个全混流反应器(Perfectly Stirred Reactor, PSR)和 一个混合器(Non-Reactive Gas Mixer)组成。Main PSR 模拟主燃区产生高温烟气,在混合器中与二级燃料完 全混合后,进入 Reburning PSR 中发生反应。将主燃烟 气与二级燃料的完全混合物的热力学参数以及组分参 数导入封闭均相反应器(Closed Homogeneous Batch Reactor, CHBR)中,计算混合物的化学反应速率。



Fig. 1 Axial fuel-staged chemical reaction network model

针对二级燃料与主燃烟气的掺混问题,建立如 图 2 所示的烟气部分掺混化学反应器网络模型, Main PSR产生的主燃烟气进行分流,通过 Gas Splitter 调节进入 Reburning PSR 的主燃烟气比例来模拟二级 燃料与烟气的部分掺混情况。Reburning PSR 反应生 成的烟气与其余主燃烟气混合后在平推流反应器 (Plug Flow Reactor, PFR)中沿途继续反应后排出。



Fig. 2 Flue gas partial blending chemical reaction network model

本文采用 GRI-Mech 3.0 化学反应机理,共包括 53 种物质,325 个基元反应,适用于温度在1000~ 2500K,压力在0.00132~1MPa,C原子数不高于2的 碳氢化合物的反应,并且能够较好地模拟NO_x污染物 的生成。

3 实验装置与方法

3.1 实验台基本结构

本文所使用的实验台主要由空气系统、燃料系统、燃烧器以及测量系统组成。为了精确控制燃料的分级比例,燃料流量使用高精度的Bronkhorst热式质量流量计/控制器进行控制,控制精确度为±0.8% 读数±0.2%满量程。空气和燃料系统的主要组成参见文献[12]。

3.2 燃料分级模型燃烧器结构

实验中搭建了如图3所示的轴向燃料分级燃烧 的模型燃烧器,该分级燃烧器由主燃区、掺混段和再 燃区三部分构成。空气由主燃区上游的旋流器入口 进入形成逆时针的空气旋流,一级燃料由中心的燃 料入口以射流形成进入,与外围的旋流空气形成扩 散火焰,主燃区体积为Φ114mm×L300mm。掺混段直 径为60mm,在相同轴向位置(定义该平面为掺混平 面)对称布置两个二级燃料入口,入口方向与燃烧器 轴向垂直,通过更换不同的燃料喷管可以改变二级 燃料入口孔径。二级燃料在掺混段与主燃区产生的 高温烟气以交叉射流方式进行掺混,之后在后部的 再燃区内发生反应。为了便于观察与测量,再燃区 采用内径为60mm,长度为500mm,厚度为3mm的石 英玻璃罩。本实验中采用99.9%浓度的甲烷代替 天然气进行研究。燃料、空气均为常温,工作压力为 常压。

3.3 烟气测量系统

为了减小高温烟气在烟气测量探针中继续反应 的影响,使用水冷烟气取样探针对采样烟气进行冷



Fig. 3 Fuel-staged model burner schematic diagram

却以使反应骤冷,减少采样过程中所产生的误差。 在再燃区出口布置的Y型采样探针,均匀分布有13 个等面积采样孔,采样孔正对烟气来流方向。取样 烟气引入Testo350加强型烟气分析仪,电化学传感器 分析烟气中O₂,CO,NO和NO₂含量,电调制非分光红 外传感器测量CO₂含量,O₂测量精度为±0.2%,CO, NO和NO₂的测量精度为±5%测量值。在实验测量过 程中流量示数达到设计工况后,待烟气组分稳定开 始采集读数,连续采集1min后对数据进行算术平均 得到该工况下烟气组分,见图4。



(a) Flue gas sampling probe (b) Testo 350 flue gas analyzer Fig. 4 Flue gas measurement systems

为了排除稀释情况的影响,根据实测的组分浓度 值将其转换为干基、相同氧浓度下的组分浓度值。 若无特殊标注,本文中的所有组分浓度均为15%氧 浓度下的折算浓度。以NO为例的折算公式为

$$[NO]_{15\%0_{2}} = \frac{[NO]_{measured,dry} \times (0.21 - 0.15)}{0.21 - [O_{2}]_{measured,dry}}$$
(1)

4 结果分析

天然气等不含燃料氮的燃料在燃烧时主要通过 四种机理将空气中的氮氧化成为氮氧化物:热力型 机理、快速型(Prompt)机理、N₂O-中间体机理和NNH 型机理^[13]。其中热力型NO主要受峰值火焰温度和 高温区停留时间的影响^[14],其主导反应R178:NO+ N→O+N₂具有很大的活化能(319050kJ/kmol)。当火 焰温度高于1800K后,在火焰区或后火焰区超平衡 浓度的O原子浓度大大促进了R178的逆向反应^[15], 此时热力型NO成为NO₄排放的主要来源^[16]。高温燃 烧下的NO₄总排放可表示为在火焰区和后火焰区两 部分生成的NO₄之和,如式(2)所示,其中A代表在火 焰区生成的NO₄,B代表在后火焰区的环境条件下热 力型NO的生成速率, τ_{res} 为烟气在后火焰区的停留 时间。

$$NO_{x} = NO_{x} |_{flame} + NO_{x} |_{post-flame} = A + B \times \tau_{res}$$
(2)

4.1 化学反应网络模型计算分析

使用轴向燃料分级化学反应网络模型对燃气轮

机燃烧室燃料再燃过程中的化学反应以及 NO_x生成 途径进行模拟研究。以三菱重工目前在研的下一代 1700℃燃气轮机燃烧室^[17]工况为标准,入口预热空气 温度为 723K,燃料温度为 288K,工作压力 2.7MPa,出 口温度 1973K,主燃区和再燃区的反应停留时间 τ_1 和 τ_2 分别为 25ms和 5ms,根据燃料分级比例条件确定 空气和各级燃料流量。

4.1.1 停留时间对NO_x排放的影响

由于二级燃料未参与主燃区反应器内的反应, 使得燃料在反应器内的总停留时间降低。为了在相 同的停留时间下对比燃料分级的影响,定义折合停 留时间₇。为

$$\tau_{\rm e} = \frac{m_{\rm f1} \times (\tau_1 + \tau_2) + m_{\rm f2} \times \tau_2}{m_{\rm f1} + m_{\rm f2}} \tag{3}$$

图5为不同燃料分级比例下的NO_{*}排放。NO_{*}主 要包括NO,NO2和N2O三种氮氧化物,其中主要以NO 为主,本节的模拟计算中NO达到了NO_{*}排放的91% 以上。无燃料分级工况下相同折合停留时间下的 NO,排放如图中红线所示。从图中可以看出无燃料 分级的工况计算得到的NO_{*}排放较高,并且随着折合 停留时间的减少呈现线性减少的趋势。分析认为, 反应开始后反应器内温度快速上升至出口温度 1973K,而在火焰温度高于1800K后热力型NO是总 NO_x排放的主要来源,烟气在高温区内停留时生成了 大量的热力型 NO,达到了 NO_x 排放的 78.45% (τ_e = 30ms工况)。由于反应器中主要的放热反应较快,热 力型NO的生成量与达到出口温度后的停留时间呈 正比关系。燃料分级工况下相同的总停留时间下的 NO_x排放如图中黑线所示,观察燃料分级工况的NO_x 排放曲线,随着二级燃料比例的增加,NO₄排放逐渐 降低,当二级燃料比例达到20%时,此时的NO_x排放 已经降低到了燃料未分级工况下的26.93%。这是因 为一方面通过燃料分级降低了主燃区的当量比从而 降低了主燃区的火焰温度,缩短了烟气在高温区的 停留时间,从而抑制了热力型NO的生成;另一方面 二级燃料在掺混段与高温烟气混合后发生反应,形 成还原气氛将主燃区的部分NO_x转换成其他组分。

图 6 是再燃反应器不同停留时间下的 NO_x 排 放。二级燃料比例为 10%,保持各个工况的折合停 留时间相同,改变再燃反应器的停留时间 τ₂。从图 中可以看到,在相同的燃料分级比例下,反应停留时 间比例对 NO_x排出有明显的影响。当出口温度达到 1973K时,进入了以热力型 NO 占主导的温度范围,高 温区的停留时间对 NO_x排放呈现正相关性。因此对 于高温燃烧,合理地调节温度分布,控制高温区的停留时间是减少NO,的有效途径。



Fig. 5 NO_x emissions under different fuel-staged ratios



reburning PSR

4.1.2 再燃区NO_x反应途径分析

为了进一步分析在再燃反应器内中NO_x的反应 途径,将进入再燃反应器的混合物,即掺混器出口混 合物的各组分浓度和热力学参数导入CHBR反应器 中,分析其在等压、均相的环境中的反应情况。以下 以燃料分级比例为90%+10%,停留时间为25 ms+5 ms的工况为例进行分析。

图 7 为反应温度与 NO₄ 排放随停留时间的变化 曲线。可以看到在较高的初始温度下,点火延迟时 间很短,温度马上升高到了 1973K 后并保持不变。 NO₄ 排放首先降低,之后当温度稳定后热力型 NO 持 续生成,使得 NO₄ 排放呈线性增加的趋势。

Nicolle 等^[18]的研究认为 NO 再燃主要发生在燃料自燃之前的阶段。对 0~0.05ms 反应时间内的反应情况进行重点分析,如图 8 所示,在反应初始阶段 NO₄生成速率在极短时间内减小后由负至正增大到 第一个极大值,但是此时的 NO₄排放是在减小,这是 因为 CH₄发生氧化反应消耗了大量的 O₂导致 NO₄折 合浓度减少。NO₄生成速率达到极大值后迅速降低, 变为负值后继续降低达到极小值,之后升高转变为

正值,开始生成NO_x。在NO_x生成速率为负值这段时 间内 O₂的浓度变化较小,基本保持不变。随着 NO₄的 消耗使 NO_x折合浓度持续减小,达到整个反应阶段的 最小值。之后随着NO_x的生成,折合浓度逐渐升高。



Fig. 7 Temperature and NO_x emissions of change with residence time



Fig. 8 NO_x emissions and NO_x production rate of change with residence time

图9为反应初始阶段主要的NO基元反应的反应 速率变化曲线。在反应初始出现的 NO_x生成速率为 负值,消耗NO,的阶段主要是由于NO再燃机理引起 的。通过对 CHBR 中 NO 的反应路径分析发现在该 阶段NO主要通过以下几个反应转变为其他的含氮 化合物。

$H + NO + M \rightarrow HNO + M$	(R212)
$CH + NO \rightarrow HCN + O$	(R246)
$CH_2 + NO \rightarrow HCN + OH$	(R250)
$CH_3 + NO \rightarrow HCN + H_2O$	(R255)
$HCCO + NO \rightarrow HCNO + CO$	(R274)

以上几个NO再燃反应主要发生在反应初始即 燃料准备开始发生自燃的阶段,此时几个主要的NO 生成反应还未开始或尚未达到最大反应速率,整体 的NO生成反应速率还保持在较低水平,例如NO首 先通过R255反应转化为了HCN,而最早的NO生成 是通过 Prompt型 NO 进行的,当反应速率达到峰值时

仍比R255低2个数量级,同一时刻的热力型NO等其 他生成反应反应速率都低于NO再燃反应速率;之后 当R255反应速率达到峰值后开始下降,此时R212, R274等反应速率继续升高,此阶段仍以NO的消耗占 主导。随着CH4自燃的进行,热力型NO,N2O中间体 型NO等反应逐渐开始生成NO,但其反应速率都比 同时期的NO再燃反应速率低1~2个数量级,因此在 该阶段主要以NO的消耗占主导,使得NO_x浓度持续 降低。当燃料开始发生自燃,CH_i(i=1,2,3)的浓度降 低,反应器温度开始升高,此时各NO再燃反应的反 应速率迅速下降,当NO_x的消耗速率低于4种主要的 NO生成反应的反应速率之和后,整体的NO_{*}浓度转 变成为升高的趋势。此后的NO_x生成主要以热力型 NO为主。



Fig. 9 NO reburning and production reaction rates of change with residence time

燃料自燃之后生成了大量的OH,O和H自由基, 通过反应 R271, R231, R223 和 R197 与之前 NO 再燃 反应生成的部分 HCN, HCNO 进行反应后生成 HNO, HNO通过R215重新生成NO,也导致了NO,浓度增加。

$HCNO + H \rightarrow HCN + OH$	(R271)
$HCN + O \rightarrow NCO + H$	(R231)
$NCO + H \rightarrow NH + CO$	(R223)
$\rm NH + H_2O \rightarrow HNO + H_2$	(R197)
$HNO + OH \rightarrow NO + H2O$	(R215)

在 Dagaut 等^[3]的研究中也对 NO 的再生成进行了 相应的描述,同时还指出HCN主要通过O和OH进行 氧化转变成为了 NCO, CN 和 NH。

NO再燃主要发生在燃料自燃之前,此时CH4刚 刚开始发生氧化,0,0H等自由基浓度较低,再燃反 应持续时间较短。燃料自燃之后NO再燃的反应速率 迅速降低,之后热力型NO的反应速率相对较高并保 持不变,因此整体的NO_{*}浓度呈现线性增加的趋势。

燃料分级燃烧技术在二级燃料与主要烟气反应 前通过NO再燃还原了部分NO_x,同时降低了烟气在 高温区的停留时间,因此其NO_x总排放可以从式(2) 中的表达式改进得到,如式(4)所示。其中R代表通 过NO再燃还原的NO, τ_{LT} 代表在分级燃烧较低温度 区中的停留时间(在该时间内由于温度较低,热力型 NO生成量很少)。

$$NO_{x} = NO_{x} |_{\text{flame}} - NO |_{\text{reburning}} + NO_{x} |_{\text{post-flame}} =$$

$$A - R + B \times (\tau_{\text{res}} - \tau_{\text{LT}})$$
(4)

4.2 燃料分级的 NO₄排放实验研究

使用燃料分级模型燃烧器进行 NO, 排放实验研究。主燃区产生的高温烟气与掺混段的二级燃料交 叉掺混后在再燃区发生反应, 在再燃区出口通过水 冷烟气取样探针对烟气进行采样后通过 Testo350加 强型烟气分析仪进行烟气组分分析。本章实验中掺 混段使用两个相对布置的二级燃料喷管, 喷管内径 为3mm。所有实验工况进行 3 次相同实验条件下的 重复性实验, 得到的烟气排放数据进行算术平均, 并 在下面的折线图中标明测量数据范围。

4.2.1 燃料分级比例对排放影响实验

为了防止主燃区的旋流扩散火焰过长以至于延伸至掺混段,与二级燃料直接接触,使得二级燃料未与烟气充分混合便提早发生反应,因此需设计合适的实验工况保持主燃区火焰稳定在第一级燃烧室内部。通过实验确定本节实验工况如表1所示。实验中通过Bronkhorst热式质量流量计/控制器对二级燃料进行精确控制,测量了二级燃料比例分别为0%、5.21%,10.41%,15.63%和20.83%的五种燃料分级工况下的烟气排放。

Table 1 Fuel-staged ratios experimental working table

Parameter	Valus
Fuel temperature/K	285
Fuel mass flow rate/(L/min)	25.30
Air temperature/K	288
Air mass flow rate/(m ³ /h)	25.4
Equivalence ratio	0.57

图 10 为不同燃料分级比例下的 NO₄ 排放折线 图。其中黑色折线为无再燃区燃料添加情况下对应 工况的主燃区烟气 NO₄ 排放。红色折线为相应的燃 料分级后烟气中的 NO₄排放。从中可以看出,在无燃 料分级工况下,全部燃料在主燃区与空气发生燃烧, 得到的 NO₄排放最高。随着主燃区燃料比例的减少, 主燃区当量比降低,主燃烟气的 NO₄排放降低。进行 燃料分级后,烟气中的 NO₄排放明显减少,并且随着 再燃区燃料比例的增加,出口烟气的 NO₄浓度逐步降 低。当再燃区燃料比例为总燃料的 20.83%时,此时 的 NO₄浓度相比未分级工况减少了 21.91%。这与之前的 Chemkin 模拟计算得到的趋势相同。对比相同 燃料分级比例下的主燃区烟气与出口烟气的 NO₄浓度,再燃区的二级燃料反应后并没有导致出口 NO₄浓度,再燃区的二级燃料反应后并没有导致出口 NO₄浓度的增加,反而降低了 NO₄浓度。这主要是由两方面 引起的:一是由于再燃区燃料与高温烟气反应使得 氧浓度进一步降低,导致 NO₄折合浓度降低;另一方 面再燃燃料在反应过程中形成的还原性组分将部分 NO₄转化为了其他含氮组分,使得 NO₄浓度降低。图 中蓝色折线显示这出口烟气的 NO₄中 NO₂所占比例逐渐增加。 关于 NO₄中 NO 和 NO₂的组成比例之后结合 CO 进行 进一步分析。



Fig. 10 Measurements of NO_x emissions at different fuelstaged ratios

图11为不同燃料分级比例下的主燃烟气及出口 CO排放。从图中可以看到,随着燃料分级比例的增加,CO排放增加。CO排放主要来源于主燃区,二级 燃料在再燃区内反应增加的CO排放较少。这主要 源于在保持总当量比不变的工况下空气全部从主燃 区前的旋流器进入,与主燃区的一级燃料进行反 应。而随着燃料分级比例的增加,主燃区的燃料减 少使得主燃区的当量比降低,燃烧反应不完全程度 增加,导致CO排放增加。当再燃比例升高到20.83% 时,再燃区的火焰强度升高,主燃区不完全反应产生 的CO在再燃区继续氧化,降低了出口的CO浓度。

结合图 10和图 11进行分析,随着燃料分级比例的增加,NO2比例和 CO 排放也随之增加。这是由于 CO 能够促进烟气中的 NO 向 NO2转换。Feitelberg 等^[19]通过计算研究发现,在723~1023K 的温度范围 内,CO 和 NO 之间存在相互促进的氧化作用,在 CO 燃尽过程中将烟气中的 NO转化成为 NO2。随着燃料 分级比例的增加,主燃区当量比降低,主燃烟气中 CO 浓度升高。CO 在烟气流动过程中继续氧化,同时促

进 NO 通过反应 R186 向 NO₂进行转化, 使 NO_x中的 NO₂比例升高。NO₂的毒性比 NO强, 在一定浓度下能 在排放烟气中形成红棕色的呈絮状的"黄烟"^[19], 在 实际使用中要尽量减少 NO_x排放中的 NO₂比例。



staged ratios

4.2.2 二级燃料量对排放影响实验

在之前的实验中,保持整体当量比不变条件下 通过改变燃料分级比例来改变主燃区与再燃区的温 度,但由于主燃区的当量比降低使得主燃区的燃烧 反应不完全,烟气中的CO浓度升高,并随之带来NO₂ 比例的增加。燃料分级的另一途径是保持主燃区的 燃料与空气量不变,通过增加再燃区的燃料流量增 加总当量比,提高燃烧室的热强度。

本节实验保持主燃区烟气发生级工况不变,固 定烟气组分,控制不同的二级燃料流量,得到不同的 燃料质量流量比下的实验工况。主燃区的实验工况 如表2所示。实验测量了二级燃料流量分别为0,1,2, 3,4,5L/min不同工况下的烟气排放。

Table 2	Main	combustor	experimen	tal	working table
					0

Parameter	Valus
Fuel temperature/K	285
First class fuel mass flow rate/(L/min)	20
Air temperature/K	288
Air mass flow rate/(m ³ /h)	22.0
Main combustor equivalence ratio	0.52

图 12为保持主燃区工况不变下不同二级燃料流量下的排放曲线。从图中可以看到,当无二级燃料加入时,NO₄浓度最高;随着二级燃料流量的增加,出口烟气的 NO₄浓度逐渐下降。二级燃料在再燃区与烟气发生反应,通过 NO 再燃还原了部分 NO;同时燃料继续消耗了烟气中的 O₂使得 O₂浓度降低。当燃料质量流量比从 0 升高至 0.25 时,出口烟气 NO₄未折算浓度增加了 3.5ppm,同时氧浓度下降 2.89%,两者的

综合作用使得 NO₄浓度下降 2.18ppm。在 CO 排放上, 当无二级燃料流量时,出口的 CO 浓度为 484.32ppm; 随着二级燃料的增加,CO 排放逐渐增加,最高时达到 680.15ppm(m_e/m_n=0.15 工况),相较主燃级 CO 增加 了 40.43%。分析认为,此时二级燃料射流动量较小, 射流深度较小,没有与高温烟气进行良好混合,反应 不完全导致 CO 排放较高。当二级燃料流量继续增 加时,燃料射流深度增加,与烟气的掺混改善,二级 燃料与更多的高温烟气发生反应,再燃区的反应强 度加强,使得 CO 排放下降。

图 13 是该实验测量排放值中 NO₂的比例。与 4.2.1 节中得到的结果不同,在保持主燃区工况不变 的情况下,随着二级燃料的增加,NO₂比例不断降 低。这样的不同主要是由于该实验中主燃区的当量 比相对较高,燃烧较为完全,CO浓度相比之前实验较 低。同时二级燃料的反应使得出口温度进一步增 加。因此 CO浓度降低和出口温度升高的共同作用 使得对 NO向 NO₂的转换程度降低。同时由于出口烟 气温度的升高使得热力型 NO所占比例增加。

4.3 二级燃料与烟气掺混性能对 NO₄排放的影响

在 4.1 的模拟中使用如图 1 所示化学反应器网络 模型,理想化地将二级燃料与主燃烟气完全掺混,得 到完全均匀的反应混合物后才开始再燃。但在实际



Fig. 12 Measurements of NO_x and CO emissions at different fuel mass flow ratios



Fig. 13 NO₂ percentage at different fuel mass flow ratios

实验中发现,二级燃料与主燃烟气无法保证在反应 前已经充分混合,特别是对于以CH4为再燃燃料的情况,由于二级燃料的流量远小于主燃烟气流量,再燃 区的流动主要受主燃烟气的流动影响,交叉射流形 式的掺混结构导致二级燃料只能与部分主燃烟气进 行掺混反应。Lee等^[20]的实验结果表明再燃燃料的 通入量和通入位置以及与烟气的混合状况等因素都 会影响再燃效果。

为了研究不同烟气掺混比例下的NO₄排放情况, 使用烟气部分掺混化学反应器网络模型,采用4.1中 相同的进出口工况,改变与二级燃料掺混反应的烟 气比例,对比各个工况下的NO₄排放。主燃区、再燃 区及后火焰PFR区的停留时间分别为22ms,3ms和 5ms,与二级燃料掺混反应的烟气比例分别为20%, 40%,60%和80%,同时改变二级燃料比例为5%, 10%,15%和20%。

图 14 为四种不同掺混烟气比例工况下的 NO₄排 放。从图中可以看到,与二级燃料进行掺混级反应 的主燃烟气量对最终的 NO_x 排放有明显的影响。在 相同的二级燃料比例下,主燃烟气比例的降低会导 致与二级燃料进行掺混的烟气量降低,再燃区的当 量比升高,再燃区的反应温度升高,导致再燃区产生 的 NO_{*}增加。对于掺混烟气比例为 20% 的工况, 当二 级燃料比例在5%时,NO_x排放为72.16ppm;当二级燃 料比例增加时,由于掺混烟气较少导致再燃区的当 量比较高,会生成大量的热力型NO_x。二级燃料比例 为15%时的NO_x排放高达331.11ppm,这就是由于二 级燃料与烟气掺混不当而形成局部高温区带来的高 NO_x排放。而当二级燃料比例为20%时出现的NO_x排 放下降,这主要是由于烟气量过少导致二级燃料无 法完全反应造成的。通过对比出口的 CO 排放发现, 其余工况的CO排放都保持在24±1ppm范围内,而该 工况下的 CO 排放较高,达到 61.17ppm,表明在该工 况下由于烟气量较少导致二级燃料反应不完全。当 掺混烟气比例为40%时,随着二级燃料比例的增加, NO, 排放也随之增加, 但低于20% 掺混烟气工况下的 NO_x排放。分析认为当与二级燃料进行掺混的烟气 比例增加时,再燃区的当量比减小,反应温度降低, 降低了 NO_x的生成。但由于此时的掺混烟气相对较 少,二级燃料的增加仍会导致再燃区的局部高温使 得 NO_x 排放增加。当掺混烟气比例增加至 60%时,二 级燃料比例的增加对出口 NO, 排放的影响较小。而 当掺混烟气比例达到80%时,二级燃料能与足够的 主燃烟气进行掺混,形成的反应混合物当量比较低,

因此此时能够利用燃料分级的优势抑制热力型NO_x 的生成。在二级燃料与烟气良好混合条件下,随着 二级燃料比例的增加,NO_x排放能进一步降低。



Fig. 14 NO_x emissions under flue gas blended ratios

从上面的分析可以看到,当与二级燃料进行掺 混反应的烟气量较少时,再燃区当量比较低,反应高 温会导致 NO₄排放较高,并且随着二级燃料比例的增 加,再燃区当量比的增加会时 NO₄排放增加,甚至会 出现二级燃料反应不完全的情况。掺混烟气量与二 级燃料比例是相关的,在同样的二级燃料喷嘴下,增 加二级燃料比例,燃料射流动量的提高能够是二级 燃料与更多的烟气进行接触掺混。要充分发挥燃料 分级的优势,应通过合理的二级燃料喷嘴设计保证 二级燃料在再燃前与烟气进行良好掺混。

5 结 论

通过本文研究,得到如下结论:

(1)通过燃料分级化学反应网络模型模拟分析 了燃料分级燃烧中的NO_x生成。通过燃料分级减少 了烟气在高温区的停留时间,抑制了热力型NO的生 成,从而降低了高温燃烧室内的NO_x排放。

(2)在再燃区利用 NO 再燃反应机理,在二级燃料与高温烟气反应初期形成还原性氛围,将主燃烟 气中的部分 NO转化为 HNO, HCN 和 HCNO 等含氮化 合物,有助于减小 NO_x排放。

(3)保持总当量比恒定,在二级燃料比例为0~20%,随着二级燃料比例的增加,出口烟气中的NO。 排放降低;在一定的温度范围内CO的氧化会促进NO 转化为NO₂,使NO。排放中NO₂的比例增加。

(4)在恒定的主燃区工况下,适量地加入二级燃料并不会引起 NO.排放的增加,通过 NO 再燃以及二级燃料与高温烟气反应进一步降低出口烟气的氧浓度能够降低烟气的 NO.折算浓度,增大整个燃烧器的

热强度同时改善了NO_{*}排放性能。

(5)二级燃料与主燃烟气的掺混性能对 NO₄排放 有明显影响。与二级燃料进行掺混反应的烟气量较 少时会导致再燃区当量比较高,生成较多的热力型 NO₄,甚至会使二级燃料无法完全反应。

燃料分级燃烧技术通过降低烟气在高温区的停 留时间以及 NO 再燃反应还原部分 NO₄,使得出口烟 气的 NO₄浓度降低。但是,由于主燃烟气温度较高导 致再燃区二级燃料的点火延迟时间较短,掺混不当 会导致局部高温,从而减弱甚至对减少 NO₄排放起到 相反的作用。为了充分发挥燃料分级燃烧技术的优 势,还需要对二级燃料的加入方式进行进一步的研 究,保证二级燃料与烟气的良好混合。目前笔者正 结合 CFD 模拟和燃烧激光诊断技术研究二级燃料孔 径对掺混及排放特性的影响,对再燃区实现柔和燃 烧的流动条件进行初步研究。

参考文献:

- [1] GB 13223-2011. 火电厂大气污染物排放标准[S]. 2012.
- [2] Pavri R, Moore G D. Gas Turbine Emissions and Control[R]. General Electric Report No. GER-4211, 2001.
- [3] 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.
- [4] Ditaranto M, Hals J, Bjørge T. Investigation on the Inflame NO Reburning in Turbine Exhaust Gas [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32 (2): 2659-2666.
- [5] 刘富强,杨金虎,刘存喜,等. 燃油分级多点喷射低 污染燃烧室的化学反应网络模型分析[J]. 工程热物 理学报,2012,(3):537-541.
- [6] 付镇柏,林宇震,张 弛,等.中心分级燃烧室进场 工况燃油分级方式试验研究[J].推进技术,2014,35 (1):77-86. (FU Zhen-bo, LIN Yu-zhen, ZHANG Chi, et al. Experimental Investigation on Fuel-Staging Mode of Internally-Staged Combustor under Approach Condition[J]. Journal of Propulsion Technology, 2014, 35(1):77-86.)
- [7] 宋少鹏,卓建坤,李 娜,等. 燃料分级与烟气再循 环对天然气低氮燃烧特性影响机理[J]. 中国电机工

程学报,2016,36(24):6849-6858.

- [8] 邢 畅,邱朋华,刘 栗,等. 燃料预混特性对燃烧 室燃烧特性的影响[J]. 推进技术, 2016, 37(11): 2114-2119. (XING Chang, QIU Peng-hua, LIU Li, et al. Effects of Fuel Premixed Characteristics on Combustion Characteristics of Combustor[J]. Journal of Propulsion Technology, 2016, 37(11): 2114-2119.)
- [9] Salzmann R, Nussbaumer T. Fuel Staging for NO_{*} Reduction in Biomass Combustion: Experiments and Modeling[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(3): 575-582.
- [10] 蒋洪德,任 静,李雪英,等.重型燃气轮机现状与发展趋势[J].中国电机工程学报,2014,34(29):5096-5102.
- [11] 楼华栋,陈小波,毛志伟. GE 燃机 DLN-2.6 燃烧系 统浅析[J]. 浙江电力, 2011, 30(12): 70-73.
- [12] 黄明明. 燃气轮机燃烧室柔和燃烧机理与性能研究 [D]. 北京:中国科学院研究生院(工程热物理研究 所), 2014.
- [13] Stephen R T. An Introduction to Combustion: Concepts and Applications[M]. USA: McGraw-Hill, 2000.
- [14] Lefebvre A H. Gas Turbine Combustion [M]. USA: CRC Press, 1998.
- [15] Cannon S M, Brewster B S, Smoot L D. Stochastic Modeling of CO and NO in Premixed Methane Combustion
 [J]. Combustion and Flame, 1998, 113(1-2): 135-146.
- [16] Correa S M. A Review of NO₄ Formation under Gas-Turbine Combustion Conditions [J]. Combustion Science and Technology, 1993, 87(1-6): 329-362.
- [17] Tanaka Y, Nose M, Nakao M, et al. Development of Low NO_x Combustion System with EGR for 1700 C-Class Gas Turbine [J]. Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, 2013, 50(1).
- [18] Nicolle A, Dagaut P. Occurrence of NO-Reburning in MILD Combustion Evidenced via Chemical Kinetic Modeling[J]. Fuel, 2006, 85(17-18): 2469-2478.
- [19] Feitelberg A S, Correa S M. The Role of Carbon Monoxide in NO₂ Plume Formation [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the ASME, 2000, 122(2): 287-292.
- [20] Lee J G, Kim K, Santavicca D A. Effect of Injection Location on the Effectiveness of an Active Control System Using Secondary Fuel Injection [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28(1): 739-746.

(编辑:梅 瑛)