

引用格式:郭鹏鹏,马红和,李军,等.煤粉富燃料燃烧过程中气态含S组分的详细化学动力学模拟[J].科学技术与工程,2019,19(13):82-86

Guo Pengpeng, Ma Honghe, Li Jun, et al. Detailed chemical kinetics simulation of gaseous sulfur species in the process of pulverized coal combustion under fuel-rich atmosphere [J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(13): 82-86

能源与动力工程

煤粉富燃料燃烧过程中气态含 S 组分的 详细化学动力学模拟

郭鹏鹏 马红和* 李军 张伟

(太原理工大学电气与动力工程学院,太原 030024)

摘要 采用低 NO_x 燃烧技术的煤粉炉通常会产生高浓度的 H₂S,这是高温腐蚀的主要原因之一。准确地预测含 S 组分(尤其是 H₂S)在煤粉燃烧过程中的演化行为,对煤粉炉的设计和运行具有非常重要的意义。在前人研究的基础上,提出了一个比较准确的含 S 组分详细反应机理,其预测结果和课题组先前的实验数据基本相符。进行生成速率分析后,可以确定影响含 S 组分生成或消耗的关键基元反应,进而为高温腐蚀的防治提供一定的理论帮助。

关键词 含 S 组分 Chemkin 详细化学反应机理 富燃料燃烧 生成速率分析

中图法分类号 TK16; **文献标志码** A

中国的电力工业以燃煤火电为主,在燃煤电厂中,煤粉燃烧方式最常见。为减少 NO_x 的排放,空气分级和燃料分级燃烧技术被广泛地应用于煤粉锅炉。这两种技术通过营造 O₂ 浓度很少的富燃料燃烧区域来减少 NO_x 的生成,而富燃料燃烧区域里还原性气氛很浓,这将导致腐蚀性含 S 组分,尤其是 H₂S 的产生,从而导致高温腐蚀^[1,2]。为采取有效的措施来预防或减少高温腐蚀的发生,首先需要确定高温腐蚀发生的地点;而要想确定高温腐蚀发生的地点,就很有必要知道炉膛里含硫气体的浓度分布。马红和等^[1]和 Shiral 等^[3]学者研究了煤粉燃烧过程中含硫气体的浓度分布,并认为其主要受两个因素的影响:煤中硫的释放过程以及紧随其后的气相反应过程。

在煤粉燃烧过程的数值模拟中,因计算机配置和计算时间的限制,人们通常采用总包反应机理来描述含 S 组分的气相反应。就化学动力学方面而言,总包反应机理模型没有完全考虑到中间产物和自由基的影响,不能从自由基层面揭示含硫气体生成与演化的动力学原理^[4]。考虑到气相反应过程

中各种自由基和中间产物所起的作用,有好几种含 S 组分的详细反应机理被提出,像悉尼大学的硫机理^[5]、伦敦帝国学院的硫机理^[6]等。其中,Leeds 大学提出的详细反应机理被认为是最好的。Leeds 大学的详细反应机理于 2000 年提出,然后又分别在 2002 年,2003 年和 2005 年进行了修正和更新。目前,该机理已被广泛引用^[6-8],并作为蓝本用于含 S 组分简化及总包反应机理的开发和验证中^[2,9]。

1 模拟对象(实验简介)

为研究含硫气体的气相反应过程,本课题组在图 1 中的沉降炉里针对大恒煤(DH 煤)在不同的燃烧氛围下进行了一系列的实验^[1]。文献[1]中首先实验研究了 DH 煤在沉降炉里的热解特性,结果发现在 900 mm(离燃烧器出口的轴向距离)处时,DH 煤已完成了硫的释放过程。为简便起见,这里以 900 mm 处为界将该沉降炉分成两部分:900 mm 以前的部分称为硫释放区,900 mm 之后的区域称为气相反应区。这样的话,气相反应区里含 S 组分的浓度分布就仅仅取决于含 S 组分的气相反应过程。根据文献[10],采用空气分级燃烧技术减少 NO_x 的生成时,一次燃烧区域里的过量空气系数应取 0.8 左右。为此,选择 $\alpha_t = 0.8$ (富燃料燃烧)时 DH 煤在气相反应区里所发生的化学反应动力学过程作为此次的模拟对象。

2018 年 12 月 3 日收到 国家自然科学基金(51706151)资助
第一作者简介:郭鹏鹏(1994—),男,硕士研究生。研究方向:电站锅炉高温腐蚀。E-mail:2859890551@qq.com。

*通信作者简介:马红和(1985—),男,博士,副教授。研究方向:电站锅炉高温腐蚀的防治。E-mail:ma-honghe@163.com。

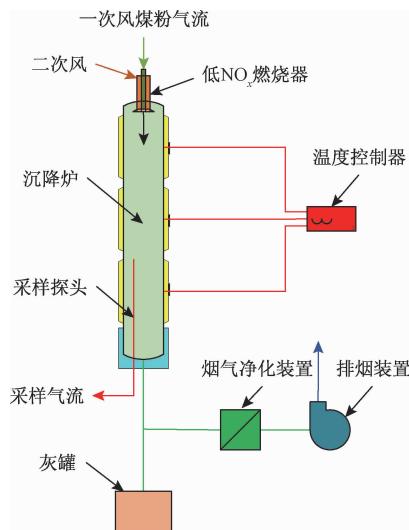


图 1 沉降炉示意图

Fig. 1 Schematic of the tube furnace platform

2 模型的建立

选用 Chemkin-Pro 中的 PFR 反应器模型进行模拟,其主要的控制方程见文献[11]。PFR 反应器的尺寸大小跟文献[1]中的沉降炉一模一样,即内径 150 mm,长度 1 300 mm(气相反应区的长度)。此外,PFR 反应器里的温度和压力也跟实验中的完全相同,分别为 $T=1\ 473\ K$, $p=91\ 920\ Pa$ 。在 PFR 的入口气流中,以 900 mm 处测得的气体组分浓度作为反应物组分的初始浓度,即 $\text{CS}_2(0.000\ 087)$, $\text{COS}(0.000\ 168)$, $\text{H}_2\text{S}(0.000\ 267)$, $\text{SO}_2(0.000\ 664)$, $\text{H}_2(4.18\%)$ 、 $\text{CO}(6.94\%)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(7.69\%)$ 、 $\text{CO}_2(16.26\%)$,并采用 N_2 作为平衡气。

在煤粉燃烧过程中,主要的含 S 组分其中包括 H_2S 、 SO_2 、 COS 以及 CS_2 ^[12];Leeds 大学的详细反应机理中仅包含前三种,没有包含 CS_2 ,也不能较好地描述富燃料氛围下 SO_2 和 COS 间的相互转化。2015 年,Abián 等学者在文献[13]中提出了一个能够描述 COS 和 CS_2 氧化反应的子机理。同一年,Abián 等学者又在文献[14]中提出了一个有关含 S 组分的子机理,该子机理中的一部分可以用来描述富燃料氛围下 SO_2 和 COS 间的相互转化。本文将上述三个机理进行组合后,得到了一个可以用来描述煤粉富燃料氛围下含 S 组分气相反应过程的详细反应机理模型。此外,含硫气体的详细反应机理中还包含很多的自由基,它们中的很大一部分来自于其他挥发分气体(其中以 CH_4 最具代表性)的气相燃烧^[12]。因此,Ströhle 等将含硫气体的详细反应机理与描述 CH_4 燃烧的 GRI-Mech 机理结合起来使用^[12],这里选择的是 GRI-Mech 3.0。

3 模拟结果及分析

3.1 模型的验证

新机理的模拟结果如图 2 所示,图中的实线表示相应组分的数值模拟结果,而对应的符号点则表示那四种含硫组分于相应位置处的实验测量值。很明显,新机理可以较准确地预测出这四种含 S 组分的浓度沿反应器轴向距离的变化趋势。尤其是 H_2S 和 COS ,其机理预测值与实验测量值之间几乎不存在明显的误差,最大的误差仅分别为 3.32% 和 6.91%;而 SO_2 的机理预测值则稍高于相应位置处的实验测量值,在有实验测量值的那三个位置处,其相对误差值也都很小,分别为 3.41%、3.79% 以及 3.56%。成功地将 CS_2 包含到了含 S 组分的详细反应机理中,其预测结果和课题组先前的实验数据基本相符,最大误差发生在 1 200 mm 处,为 26.31%。

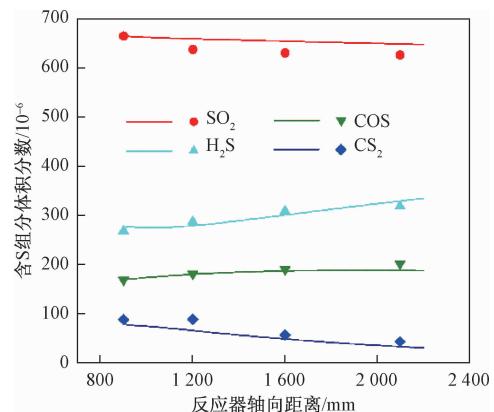


图 2 新机理预测结果和实验结果的对比

Fig. 2 Comparison between experimental results and predicted results of new mechanism

3.2 生成速率分析

对某一组分进行生成速率分析(rate-of-production analysis)可以确定每一基元反应对该组分净生成速率或总生成/消耗速率的贡献值,进而快速地确定该组分主要的生成或消耗路径,为详细了解该组分生成与演化的化学反应过程提供强有力的帮助。在 Chemkin 中,绝对生成速率系数 (absolute rate-of-production coefficients) 用来描述基元反应对某一组分净生成速率的实际贡献值,也就是文献[15]中提到的 C_{ki} ,其计算公式如下:

$$C_{ki} = v_{ki} q_i \quad (1)$$

式(1)中,

$$v_{ki} = v''_{ki} - v'_{ki} \quad (2)$$

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K X_k^{v'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^K X_k^{v''_{ki}} \quad (3)$$

在 v_{ki} 的计算式(2)中, v''_{ki} 和 v'_{ki} 分别表示组分 k

在方程式(基元反应 i 的化学反应方程式)右边的化学计量系数和组分 k 在方程式左边的化学计量系数。这时,基元反应 i 的化学方程式可以表示为

$$\sum_{k=1}^K v'_{ki} \chi_k = \sum_{k=1}^K v''_{ki} \chi_k \quad (4)$$

式(4)中, χ_k 表示组分 k 的化学式; K 是化学反应系统里的总组分数。

在的 q_i 计算式(3)中, k_{fi} 和 k_{ri} 分别表示基元反应 i 的正向反应速率常数和逆向反应速率常数; X_k 表示组分 k 的浓度。

如果将每一个基元反应的 C_{ki} 都加起来, 就得到了组分 k 的净生成速率:

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i, \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (5)$$

式(5)中, I 表示基元反应的总数目。

进一步, 净生成速率 $\dot{\omega}_k$ 可以写成总生成速率 \dot{C}_k 和总消耗速率 \dot{D}_k 之差:

$$\dot{\omega}_k = \dot{C}_k - \dot{D}_k \quad (6)$$

式(6)中, 将所有的正的 C_{ki} 的值加起来就得到了 \dot{C}_k , 将所有的负的 C_{ki} 的值加起来再取绝对值就得到了 \dot{D}_k 。

而 Chemkin 中的标准生成速率系数(normalized rate-of-production coefficients, NROP) 实际上计算的是基元反应 i 对组分 k 总生成/消耗速率的相对贡献值, 它们的计算公式分别为

$$\bar{C}_{ki}^p = \frac{\max(v_{ki} q_i, 0)}{\sum_{i=1}^I \max(v_{ki} q_i, 0)} \quad (7)$$

$$\bar{C}_{ki}^d = \frac{\min(v_{ki} q_i, 0)}{\left| \sum_{i=1}^I \min(v_{ki} q_i, 0) \right|} \quad (8)$$

式(7)中的分母实际上就是上文中提到的 \dot{C}_k , 式(8)中的分母实际上就是上文中提到的 \dot{D}_k 。

统一采用 NROP 值来对这四种含硫组分进行生成速率分析, 结果如图 3 所示。对 H_2S 而言, 影响其总生成速率的基元反应主要是 R328: $\text{H}_2\text{S} + \text{S} \rightleftharpoons 2\text{SH}$ 和 R432: $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{COS}$; 而影响其总消耗速率的基元反应主要有 R326: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} \rightleftharpoons \text{SH} + \text{OH}$ 、R327: $\text{H}_2\text{S} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{SH} + \text{H}_2\text{O}$ 以及 R459: $\text{CS} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CS}_2 + \text{H}_2$ 。就化学反应动力学的角度而言, 如果能够抑制 R328 和 R432 或促进 R326、R327 以及 R459 的发生, 将可能减少 H_2S 的生成以预防或减少高温

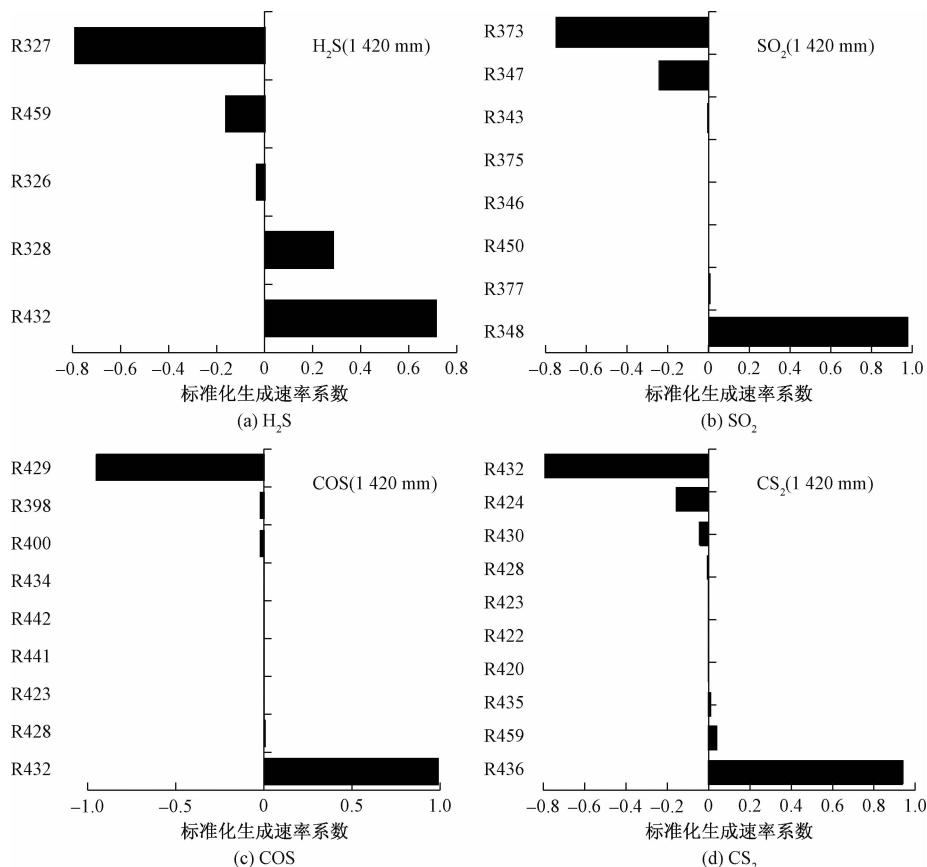


图 3 含 S 组分子 1 420 mm 处的生成速率分析

Fig. 3 The rate-of-production analysis of gaseous sulfur species at 1 420 mm

腐蚀的发生。同理,从图 3 中也可以找到影响其他三种含 S 组分生成或消耗的关键基元反应。这些基元反应中包含 S、S₂、O、H、OH、SH 以及 CS 等自由基,它们在含 S 组分的演化过程中起到了非常重要的作用。因此,如何对含 S 组分详细反应机理进行合理的简化,使其既能将一些关键的自由基给包含进来,又能兼顾计算效率而直接应用于三维的数值模拟,将是我们下一步工作中的主要内容。

4 结论

(1) 得到的详细反应机理和描述 CH₄ 燃烧的 GRI-Mech 3.0 机理结合起来后,能够较好地预测出 SO₂、H₂S、COS 以及 CS₂ 沿反应器轴向距离的变化趋势。其中,CS₂ 的预测误差相对较大,最大误差为 26.31%,而其他三种含 S 组分的预测误差则相对较小,它们中的最大误差为 6.91%。

(2) 对含 S 组分进行生成速率分析后,可以找到影响其生成或消耗的关键基元反应。进一步分析这些基元反应后发现:S、S₂、O、H、OH、SH 以及 CS 等自由基在含 S 组分的演化过程中起到了非常重要的作用。下一步工作中将对本文中的详细反应机理进行简化,使简化后的反应机理既能考虑到关键自由基的作用,又能兼顾计算效率从而为三维的数值模拟提供便利。

参 考 文 献

- 1 Ma H H, Zhou L, Ma S X, et al. Reaction mechanism for sulfur species during pulverized coal combustion [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(3): 3958-3966
- 2 Zhang Z, Chen D G, Li Z S, et al. Development of sulfur release and reaction model for computational fluid dynamics modeling in sub-bituminous coal combustion [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(2): 1383-1398
- 3 Shirai H, Ikeda M, Aramaki H. Characteristics of hydrogen sulfide formation in pulverized coal combustion [J]. Fuel, 2013, 114: 114-119
- 4 马红和,周璐,马素霞,等.煤粉燃烧过程中 H₂S 生成机理研究进展[J].热力发电,2019,48(1):1-5
Ma Honghe, Zhou Lu, Ma Suxia, et al. Progress in mechanism of H₂S formation during pulverized coal combustion [J]. Thermal Power Generation, 2019, 48(1): 1-5
- 5 Zhou C R, Sendt K, Haynes B S. Experimental and kinetic modelling study of H₂S oxidation [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(1): 625-632
- 6 Cerru F G, Kronenburg A, Lindstedt R P. Systematically reduced chemical mechanisms for sulfur oxidation and pyrolysis. Combustion & flame [J], 2006, 146(3): 437-455
- 7 Mathieu O, Deguillaume F, Petersen E L. Effects of H₂S addition on hydrogen ignition behind reflected shock waves: Experiments and modeling [J]. Combustion & Flame, 2014, 161(1): 23-36
- 8 Bongartz D, Ghoniem A F. Chemical kinetics mechanism for oxy-fuel combustion of mixtures of hydrogen sulfide and methane [J]. Combustion & Flame, 2015, 162(3): 544-553
- 9 Selim H, Gupta A K, Sassi M. Novel error propagation approach for reducing H₂S/O₂ reaction mechanism [J]. Applied energy, 2012, 93: 116-124
- 10 刘茂省.煤粉空气分级和再燃技术机理、应用和模型研究[D].杭州:浙江大学,2009
Liu Maosheng. Mechanism, application and model research on air-stage and reburn technology for coal combustion [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009
- 11 王义德,孙巧群,李喜梅,等.含硫天然气再燃还原 NO 的化学动力学数值研究[J].科学技术与工程,2018,18(27):135-139
Wang Yide, Sun Qiaoqun, Li Ximei, et al. Chemical kinetics numerical investigation of no reduction by acid natural gas used reburning technology [J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(27): 135-139
- 12 Stráhle J, Chen X, Zorbach I, et al. Validation of a detailed reaction mechanism for sulfur species in coal combustion [J]. Combustion Science & Technology, 2014, 186(4-5): 540-551
- 13 Abián M, Cebríán M, Millera á, et al. CS₂ and COS conversion under different combustion conditions [J]. Combustion & Flame, 2015, 162(5): 2119-2127
- 14 Abián M, Millera á, Bilbao R, et al. Impact of SO₂ on the formation of soot from ethylene pyrolysis [J]. Fuel, 2015, 159: 550-558
- 15 Kee R J, Rupley F M, Miller J A, et al. Chemkin theory manual [M]. San Diego: Reaction Design, 2006

Detailed Chemical Kinetics Simulation of Gaseous Sulfur Species in the Process of Pulverized Coal Combustion under Fuel-rich Atmosphere

GUO Peng-peng, MA Hong-he^{*}, LI Jun, ZHANG Wei

(College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

[Abstract] Pulverized coal-fired boilers applying low-NO_x combustion technologies usually produced high-concentration H₂S, which is one of the main reasons for high temperature corrosion. Accurate prediction of sulfur species, especially H₂S, is of great significance for the design and operation of pulverized coal-fired boilers. According to the previous research results, an accurate detailed reaction mechanism of gaseous sulfur species was presented and its prediction results were consistent with the previous experimental data. After the rate-of-production analysis, the key elemental reactions affecting the formation or consumption of gaseous sulfur species were determined, which can provide some help for the prevention of high-temperature corrosion.

[Key words] gaseous sulfur species chemkin detailed chemical mechanism fuel-rich combustion rate-of-production analysis