

# 煤粉燃烧过程中硫组分详细反应机理评估及简化

刘仕海<sup>1</sup>, 吕嗣晨<sup>1</sup>, 郝昊<sup>1</sup>, 李春玉<sup>2</sup>, 周璐<sup>1</sup>, 马红和<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学 电气与动力工程学院, 山西 太原 030024; 2. 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

**摘要:**空气分级燃烧等低  $\text{NO}_x$  燃烧技术广泛应用于电厂锅炉, 以降低炉膛出口  $\text{NO}_x$  浓度, 但实际应用中会造成锅炉水冷壁腐蚀, 严重影响煤粉锅炉的安全运行。为了准确预测锅炉水冷壁附近  $\text{H}_2\text{S}$  浓度, 运用 Chemkin 软件对已建立的  $\text{H}_2\text{S}$  生成详细反应机理模型进行评估并简化。验证 C/H/O 详细反应机理与  $\text{H}_2\text{S}$  生成详细反应机理的耦合性, 表明 GRI-3.0 能更好地预测煤粉富燃料燃烧过程中重要组分浓度分布; 将耦合后的机理作为起始机理, 与其他学者建立的硫详细反应机理进行比较, 结果表明, 本课题组的硫组分详细反应机理模型能够较好地描述煤粉燃烧过程中气态硫组分的演化, 将  $\text{CS}_2$  作为重要硫组分进行研究, 能够更好地预测硫组分浓度分布; 通过简化结果比较, 选择基于误差传递的直接关系图法 (DRGEP) 的简化结果作为硫组分简化反应机理, 包含 15 个组分和 28 个基元反应, 并在 1 373~1 673 K 验证, 表明该简化机理适用于煤粉富燃料燃烧过程中硫组分浓度分布预测。

**关键词:**煤粉燃烧; 高温腐蚀; 详细机理评估; 机理简化; 硫组分浓度预测

中图分类号: TQ53; TK114

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)04-0139-10

## Evaluation and simplification of detailed mechanism of sulfur species during pulverized coal combustion

LIU Shihai<sup>1</sup>, LYU Sichen<sup>1</sup>, HAO Hao<sup>1</sup>, LI Chunyu<sup>2</sup>, ZHOU Lu<sup>1</sup>, MA Honghe<sup>1</sup>

(1. College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** Various low- $\text{NO}_x$  combustion technologies, such as air-staged, are currently widely used in coal-fired boilers to reduce  $\text{NO}_x$  concentration at furnace outlet. However, in practical application, these technologies cause sulfidation corrosion of the boiler water-wall, and affect the safe operation of pulverized coal boiler. In order to accurately predict the concentration of  $\text{H}_2\text{S}$  near the boiler water wall, the gas-phase kinetics software Chemkin software was used to evaluate and simplify the established detailed reaction mechanism model of  $\text{H}_2\text{S}$  generation. First, in this paper, the coupling between the detailed reaction mechanism model of sulfur species and the detailed reaction mechanism of C/H/O was verified, which showed that GRI-3.0 could better predict the concentration distribution of important components in pulverized coal-fired boiler with air-staged. Then, the coupling mechanism model was taken as the initial mechanism and compared with other detailed sulfur reaction mechanisms. The results show that the detailed reaction mechanism model of sulfur species in our research group can better describe the evolution of gaseous sulfur species during pulverized coal combustion, and  $\text{CS}_2$  is considered as an important sulfur species to better predict the concentration distribution of sulfur species. Finally, by comparing the simplified results, the result obtained by the directed relation graph with error propagation (DRGEP) is selected as the simplified reaction mechanism model of the sulfur species, including 15 species and 28 reactions, which has been verifying in the temperature range of 1 373–1 673 K. The results show that reduced mechanism model can be applied to the prediction of the sulfur species concentration distribution during the fuel-rich combustion of pulverized coal.

**Key words:** pulverized coal combustion; high-temperature corrosion; detailed mechanism evaluation; mechanism reduction; sulfur species concentration prediction

收稿日期: 2021-03-29; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CE21032902

基金项目: 山西省科技重大专项资助项目 (20201102006); 山西省高等学校科技成果转化项目 (2020CG009); 国家自然科学基金资助项目 (51706151)

作者简介: 刘仕海 (1996—), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要从事煤粉高效清洁燃烧研究。E-mail: 2262579665@qq.com。通讯作者: 马红和, 教授, 主要研究方向为电站锅炉高温腐蚀预测与防治、热电解耦。E-mail: mahonghe@tyut.edu.cn

引用格式: 刘仕海, 吕嗣晨, 郝昊, 等. 煤粉燃烧过程中硫组分详细反应机理评估及简化 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(4): 139–148.

LIU Shihai, LYU Sichen, HAO Hao, et al. Evaluation and simplification of detailed mechanism of sulfur species during pulverized coal combustion [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(4): 139–148.



移动阅读

## 0 引言

国内外电厂广泛采用空气分级燃烧等低氮燃烧技术,用以降低氮氧化物的排放。但由于初始燃烧区处于贫氧状态,形成了强还原性气氛,致使锅炉水冷壁附近还原性硫组分  $H_2S$  浓度过高,进而引起锅炉水冷壁的腐蚀<sup>[1-3]</sup>。布置贴壁风能有效降低水冷壁附近还原性硫组分的浓度,但由于不能准确预测不同煤种、多种工况下硫组分的浓度分布,贴壁风的布置依赖于工程经验和现场调试,会使  $NO_x$  减排效果变差、飞灰含碳量升高<sup>[4]</sup>。煤粉燃烧过程中硫元素的演化分为2个相互独立的过程:煤粉中的硫释放和硫组分气相反应,在煤种确定的情况下,硫组分的气相反应直接影响其浓度分布<sup>[5]</sup>。基于化学反应机理的燃烧数值模拟有助于揭示煤粉燃烧过程中硫组分的气相反应过程,对预测和控制锅炉燃烧过程中硫组分的浓度分布有重要意义。

反应机理模型从总包反应机理模型、详细反应机理模型和简化反应机理模型3个层面进行研究。针对煤粉燃烧过程中硫组分的预测,许多学者进行了相关研究。魏小林等<sup>[6]</sup>对“GADM98”详细反应机理和“Glarborg”的硫化学详细反应机理进行简化,得到硫气相反应的简化机理,包括硫组分  $SO$ 、 $SO_2$ 、 $SO_3$ 、 $H_2S$ 。Zhang 等<sup>[7]</sup>在 Leeds 大学硫组分详细反应机理的基础上构建了总包反应机理,重要硫组分包括  $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $COS$ ,通过 CFD 数值计算得到了较好验证。Bohnstein 等<sup>[8]</sup>利用 GRI-3.0 机理与 Leeds 大学硫组分详细反应机理耦合,建立了详细反应机理模型来描述硫组分的气相反应,其中不仅考虑了  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $COS$  等重要组分,同样包含  $O$ 、 $H$ 、 $OH$ 、 $SH$ 、 $HSO$  等自由基的基元反应。此外,本课题组<sup>[9]</sup>在先前研究中建立了  $H_2S$  生成的总包反应机理模型,硫组分包括  $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $COS$ 、 $CS_2$ ,能够有效预测低  $NO_x$  燃烧过程中硫组分的生成。以上研究能在一定程度上有效预测硫组分的浓度分布,但直接应用于煤粉富燃料燃烧过程中仍存在不足。总包反应机理不能从自由基层面揭示硫组分的气相反应,详细反应机理包含反应数目庞大,不能耦合 CFD 软件并应用于工程设计。而简化机理不仅能够从自由基的层面揭示硫组分的气相反应,准确预测硫组分浓度分布,而且可以应用于工程设计,提高计算效率。因此,需要对详细反应机理进行简化,得到硫组分气相反应的简化机理。

在前期工作中<sup>[10]</sup>,已经建立了一种煤粉富燃料燃烧过程中  $H_2S$  生成的详细反应机理(简称“机理

模型 I”),包括 34 个组分和 115 个基元反应,其中考虑了  $SO_2$ 、 $H_2S$ 、 $COS$ 、 $CS_2$  重要硫组分,  $S$ 、 $SH$ 、 $SO$ 、 $HSO$ 、 $HOSO$ 、 $CS$  等自由基,并结合 C/H/O 化学反应系统,能够较准确预测硫组分的浓度分布。本文进一步对该模型进行评估,讨论最匹配的 C/H/O 详细反应机理模型;然后与其他学者提出的硫反应机理模型进行比较,并分析讨论;最后,对机理模型 I 进行简化,得到硫组分气相反应简化机理,并通过 PFR 反应器进行计算,与不同温度下的试验数据进行对比,验证其合理性。

## 1 研究方法

### 1.1 C/H/O 详细反应机理

煤粉燃烧过程中,  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$  等是重要生成物和反应物,同时会产生大量含有 C、H、O 等元素的自由基,这些组分对硫组分的气相反应有较大影响,选择合适的 C/H/O 详细反应机理模型描述煤粉燃烧过程中重要组分的演化行为十分重要。

一方面, GRI-3.0 在多种试验条件下验证了其合理性<sup>[11]</sup>,先前研究中,本课题组采用 GRI-3.0 作为 C/H/O 化学反应系统的详细反应机理模型;另一方面,其他学者提出的 C/H/O 详细反应机理模型,如南加州大学构建的  $H_2/CO/C_1 - C_4$  模型 USC 2.0<sup>[12]</sup>,意大利米兰理工 Ranzi 团队开发的  $C_1 - C_3$  高低温燃烧模型<sup>[13]</sup>,爱尔兰国立大学燃烧能源中心构建的 Aramco 1.3 模型<sup>[14]</sup>,斯坦福大学王海教授团队和 SRI 中心 Gregory Smith 提出的 FFCM 1.0 模型<sup>[15]</sup>,这些模型得到验证并广泛应用。因此,探究与机理模型 I 耦合良好,且适用于煤粉富燃料燃烧过程中的 C/H/O 详细反应机理模型,对准确预测煤粉富燃料燃烧过程中硫组分的气相反应有重要意义。本文收集了 5 种 C/H/O 详细反应机理模型,主要信息见表 1。

表 1 C/H/O 详细机理

Table 1 C/H/O detailed combustion mechanisms

机理	组分数	反应数	文献
GRI-3.0	53	325	[11]
USC 2.0	111	784	[12]
Aramco 1.3	253	1 542	[13]
Ranzi	159	2 459	[14]
FFCM 1.0	38	291	[15]

### 1.2 PFR 模型描述和试验设置

Chemkin 由 Sandia 国家实验室开发,用于模拟燃烧过程中气相化学反应动力学。本文选用一维柱

塞流反应器 PFR 来模拟一维状态下硫组分的气相反应过程。在 PFR 中,反应物被视为无摩擦的理想气体,沿垂直于反应物流动的方向上,物理和化学性质均匀(如速度、温度、压力和组成等),忽略了压力和速度守恒方程中的黏性项。假设不发生轴向混合,忽略层状和湍流的质量扩散。其质量和能量连续性方程为

$$\rho u \frac{dA}{dx} + \rho A \frac{du}{dx} + uA \frac{d\rho}{dx} = 0, \quad (1)$$

式中, $\rho$  为质量密度; $u$  为气体的轴向速度; $A$  为横截面积; $x$  为轴向距离。

能量连续性方程:

$$\rho u A \left( \sum_{k=1}^{K_g} h_k \frac{dY_k}{dx} + C_p \frac{dT}{dx} + u \frac{du}{dx} \right) = a_e Q_e, \quad (2)$$

式中, $h_k$ 、 $Y_k$  分别为物种  $k$  的比焓和质量分数; $C_p$  为单位质量气体的平均热容量; $T$  为绝对气体温度; $Q_e$  为来自周围外管壁的热通量; $a_e$  为单位长度的表面积。

### 1.3 误差评估

为了定量评估各机理与  $H_2S$  生成详细机理模型的耦合性,本文选用相对误差评估函数对不同机理模型在富燃料燃烧下的预测误差进行计算。

$$\varepsilon_i = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \left( \frac{X_{ij}^{sim} - X_{ij}^{exp}}{X_{ij}^{exp}} \right), \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (4)$$

式中, $N_i$  为数据集数量; $X_{ij}^{sim}$ 、 $X_{ij}^{exp}$  分别为第  $i$  个组分在第  $j$  个取样点的模拟值和试验值; $\varepsilon_i$  为不同机理模型各组分预测的相对误差; $\varepsilon$  为不同机理模型综合考虑所有组分的整体相对误差。

### 1.4 机理简化方法

构建简化机理的方法包括敏感性分析法 (Sensitivity analysis)、直接关系图法 (Directed relation graph, DRG)、基于误差传递的直接关系图法 (Directed relation graph with error propagation, DRGEP)、基于路径通量分析的直接关系图法 (Directed relation graph with path flux analysis, DRGPFA) 等。因此,本文选用 DRGEP、DRGPFA 和全物种敏感性分析方法 (Full species sensitivity analysis, FSSA) 进行简化。

敏感性分析方法是机理简化常用的方法,在给定的工况下分析各化学反应的速率常数变化对系统反应速率、温度、压力的影响<sup>[16]</sup>。通过比较各基元反应的敏感性系数,去除敏感性系数较小的反应,从

而实现详细机理的简化。

$$S = \frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j}, \quad (5)$$

式中, $S$  为敏感性系数矩阵; $k_j$  为第  $j$  个基元反应速率常数; $c_i$  为第  $i$  个组分的浓度。

基于误差传递的直接关系图法 (DRGEP) 采用图论的方法,组分 A 和 B 的相关性总误差  $r_{AB}$  定义为

$$r_{AB} = \frac{\left| \sum_{i=1}^{n_R} \nu_{A,i} \omega_i \delta_B^i \right|}{\max(P_A, C_A)}, \quad (6)$$

$$P_A^{EP} = \sum_{i=1}^{n_R} \max(0, \nu_{A,i} \omega_i), \quad (7)$$

$$C_A^{EP} = \sum_{i=1}^{n_R} \max(0, -\nu_{A,i} \omega_i), \quad (8)$$

$$\delta_B^i = \begin{cases} 1, & \text{如果第 } i \text{ 个基元反应包括组分 B} \\ 0, & \text{其他} \end{cases}, \quad (9)$$

式中, $P_A^{EP}$ 、 $C_A^{EP}$  分别为基于误差传递的直接关系图法 (DRGEP) 采用图论方法时,组分 A 的生成和消耗速率; $\nu_{A,i}$  为第  $i$  个基元反应中组分 A 的化学计量数; $\omega_i$  为第  $i$  个基元反应的净反应速率; $n_R$  为反应总数; $P_A$ 、 $C_A$  分别为组分 A 的生成和消耗速度。

基于路径通量分析的直接关系图法 (DRGPFA) 采用图论的方法,组分 A 的生成和消耗分别定义为

$$P_A^{PFA} = \sum_{i=1}^I \max(\nu_{A,i} \omega_i, 0), \quad (10)$$

$$C_A^{PFA} = \sum_{i=1}^{n_R} \max(-\nu_{A,i} \omega_i, 0). \quad (11)$$

与组分 B 相关联的组分 A 的通量为

$$P_{AB}^{PFA} = \sum_{i=1}^I \max(\nu_{A,i} \omega_i \delta_{Bi}, 0), \quad (12)$$

$$C_{AB}^{PFA} = \sum_{i=1}^I \max(-\nu_{A,i} \omega_i \delta_{Bi}, 0), \quad (13)$$

式中, $P_A^{PFA}$ 、 $C_A^{PFA}$  分别为基于路径通量分析的直接关系图法 (DRGPFA) 采用图论方法时,组分 A 的生成和消耗速率; $P_{AB}^{PFA}$ 、 $C_{AB}^{PFA}$  分别为由于组分 B 存在而导致组分 A 的生成和消耗速率; $\delta_{Bi}$  为克罗内克函数,当反应中同时包含组分 A 和 B 时取值为 1,反之为 0。

第 1 代组分 B 对组分 A 生成和消耗速率的相关性系数分别定义为

$$r_{AB}^{pro-1st} = \frac{P_{AB}}{\max(P_A, C_A)}, \quad (14)$$

$$r_{AB}^{con-1st} = \frac{C_{AB}}{\max(P_A, C_A)}. \quad (15)$$

通过使用第1代生产通量和消耗通量,相互作用系数分别定义为

$$r_{AB}^{\text{pro-2nd}} = \sum_{M \neq A, B} (r_{AM_i}^{\text{pro-1st}} r_{M_i B}^{\text{pro-1st}}), \quad (16)$$

$$r_{AB}^{\text{con-2nd}} = \sum_{M \neq A, B} (r_{AM_i}^{\text{con-1st}} r_{M_i B}^{\text{con-1st}}). \quad (17)$$

总误差定义为

$$r_{AB} = r_{AB}^{\text{pro-1st}} + r_{AB}^{\text{con-1st}} + r_{AB}^{\text{pro-2nd}} + r_{AB}^{\text{con-2nd}}. \quad (18)$$

式中,1st、2nd 分别为第1代和第2代;  $r_{AM_i}^{\text{pro-1st}}$ 、 $r_{AM_i}^{\text{con-1st}}$  分别为另一组分  $M_i$  对组分 A 的生成和消耗速率的相关性系数;  $r_{M_i B}^{\text{pro-1st}}$ 、 $r_{M_i B}^{\text{con-1st}}$  分别为组分 B 对另一组分  $M_i$  的生成和消耗速率的相关性系数;  $r_{AM_i}^{\text{pro-1st}} r_{M_i B}^{\text{pro-1st}}$ 、 $r_{AM_i}^{\text{con-1st}} r_{M_i B}^{\text{con-1st}}$  分别为组分 B 通过另一组分  $M_i$  与组分 A 相关情况下组分 B 对组分 A 生成和消耗速率的相关性系数。

## 2 详细机理验证及评估

### 2.1 反应器参数设置

试验采用 18 kW 的煤粉燃烧炉,燃烧炉本体长 2.2 m,内径 150 mm,试验煤种为大恒煤,试验详细信息以及相关结论见文献[9]。将反应器入口的中心设定为原点,Z 表示到原点的距离,相关内容见文献[10]。

在  $Z=0.45$  m 处,大恒煤的热解释放接近完全,因此,选择  $Z=0.45 \sim 2.20$  m 区域对硫组分的气相反应进行研究,根据试验测得  $Z=0.45$  m 处各组分浓度(表2),即 PFR 反应器入口各气相组分浓度,反应器参数设置见表3<sup>[10]</sup>。

表2 入口气体成分

Table 2 Inlet gas composition

组分	浓度
N <sub>2</sub>	平衡气
CH <sub>4</sub>	2.13%
CO	5.20%
H <sub>2</sub>	3.26%
H <sub>2</sub> O	7.74%
CO <sub>2</sub>	16.68%
NO	448×10 <sup>-6</sup>
SO <sub>2</sub>	876×10 <sup>-6</sup>
H <sub>2</sub> S	132×10 <sup>-6</sup>
COS	108×10 <sup>-6</sup>
CS <sub>2</sub>	71×10 <sup>-6</sup>
合计	1

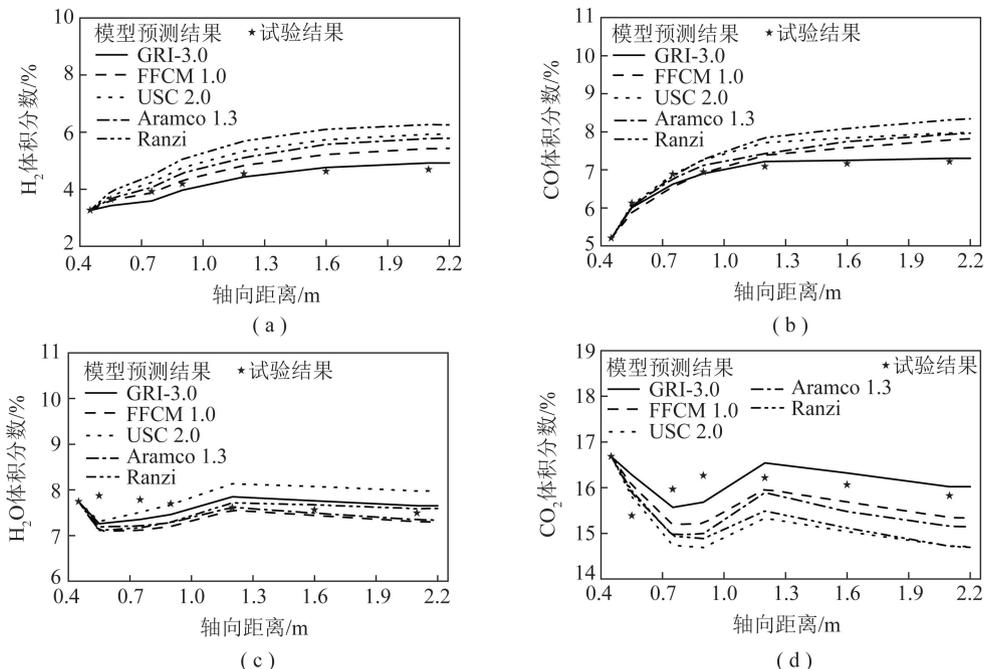
表3 反应器参数设置

Table 3 Reactor parameter setting

参数	数值
气体质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	3.32
压力/kPa	91.92
反应温度/K	1 373~1 673

### 2.2 详细机理验证

将本文收集的5个描述C/H/O化学反应系统的详细反应机理与本课题组构建的机理模型I进行耦合,所得5个详细机理模型分别以C/H/O化学反应系统的详细反应机理的名称表示,各模型的模拟结果与1 473 K下试验数据的对比如图1所示。



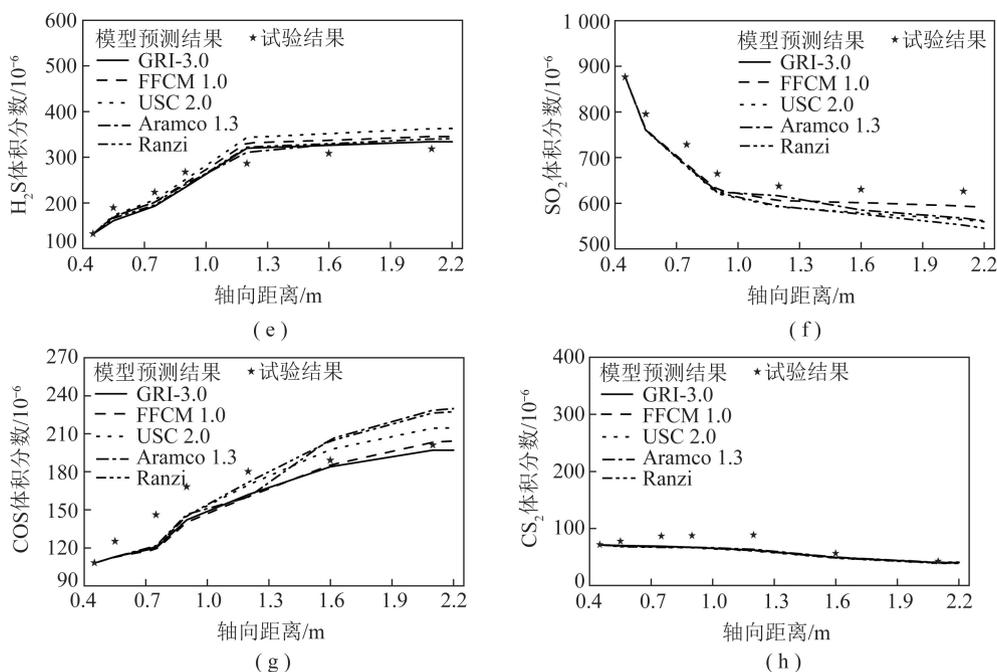


图1 模型预测结果与试验结果比较

Fig.1 Comparison of model prediction results with experimental results

由图1可知,C/H/O详细反应机理对机理模型I的预测结果有重要影响。不同C/H/O详细反应机理所预测的 $H_2$ 、CO、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 浓度有较大差异,其中GRI-3.0预测的 $H_2$ 、CO浓度分布与试验值吻合较好,Ranzi模型和Aramco 1.3模型预测的 $H_2O$ 浓度分布误差较小,GRI-3.0和FFCM 1.0预测的 $CO_2$ 浓度分布更接近试验值。由图1(a)、(b)、(e)、(f)可知 $H_2$ 和CO预测浓度偏大的详细机理,所得 $H_2S$ 、COS预测浓度高于其他模型, $SO_2$ 的预测浓度低于其他模型,原因在于 $H_2$ 、CO组分促使 $SO_2$ 还原为 $H_2S$ 、COS<sup>[17]</sup>,其浓度越高,还原性硫组分 $H_2S$ 、COS浓度越高。 $H_2O$ 的存在会导致H、O和OH自由基浓度上升, $CS_2$ 与 $H_2O$ 、COS与 $H_2O$ 等基元反应是 $H_2O$ 参与硫组分气相反应过程的重要途径<sup>[5,18]</sup>,间接影响 $H_2S$ 的生成。此外,各取样点 $CS_2$ 相对误差较大,原因可能在于:当前阶段,煤粉热解并未完全结束,仍有少量 $CS_2$ 被释放,由于 $CS_2$ 浓度较低,尽管实际误差不大,仍造成 $CS_2$ 的相对误差偏大。

通过误差评估函数,对每个模型预测的各取样点的组分浓度分布误差进行计算,所得到的模型相对误差如图2所示。其中,模型预测相对误差最小的是GRI-3.0详细机理,为6.69%;最大的是Ranzi详细机理,为10.74%。煤粉富燃料燃烧条件下,GRI-3.0与本课题组建立的机理模型I耦合,能较准确预测重要硫组分浓度分布。因此,选用GRI-3.0描述煤粉富燃料燃烧过程中C/H/O化学反应

系统,并与机理模型I耦合预测富燃料燃烧过程中的硫组分浓度分布。

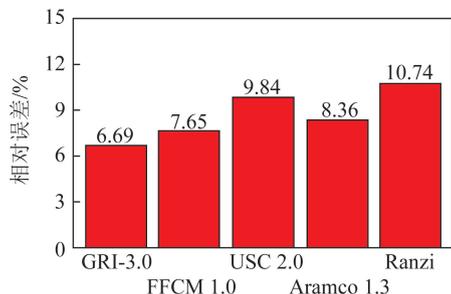


图2 模型相对误差

Fig.2 Relative error of model

### 2.3 详细机理评估

将机理模型I和GRI-3.0耦合所得详细反应机理作为起始机理(简称“机理模型II”),与其他硫组分气相反应机理模型进行比较分析,并与1473K下试验数据对比验证。本文收集了3种硫组分气相反应的详细反应机理模型,主要信息见表4。Sydney大学硫机理适用于贫燃料条件下 $H_2S$ 的气相反应<sup>[19]</sup>,其中包含的重要硫组分只有 $H_2S$ 、 $SO_2$ ,但该机理模型对反应过程中的自由基浓度有很高的敏感性,因此Sydney同样作为对比的模型之一。Leeds大学建立的硫组分详细反应机理模型被国内外学者广泛认可<sup>[20]</sup>,其中包含重要硫组分 $SO_2$ 、 $H_2S$ 和COS,含硫自由基包括S、SH、HOSO等,还考虑了O、OH、 $CH_i$ 等燃烧中间产物。Abián等<sup>[18]</sup>对 $CS_2$ 和COS的气相反应进行研究,并将其建立的 $CS_2$ 和

COS 的相关基元反应与 Alzueta 等<sup>[21]</sup>建立的 S/H/O 化学反应机理、Glarborg 等<sup>[22]</sup>建立的 C/H/O 化学反应机理耦合,得到了 C/H/O/N/S 的详细反应机理,该详细反应机理同样作为对比模型之一。本课题组先前建立的机理模型 I,是在 Leeds 大学硫反应机理的基础上,添加了 Abián 等<sup>[18]</sup>关于 COS 和 CS<sub>2</sub> 的基元反应,并对部分反应重新计算,使之适用于煤粉富燃料燃烧过程,C/H/O 化学反应机理选用 GRI-3.0。

表4 硫组分详细机理

Table 4 Detailed gas phase reaction mechanism of sulfur species

机理	组分数	反应数	文献
Sydney	44	277	[19]
Leeds	36	102	[20]
Abián	121	654	[18]
机理模型 II	34	115	[10]

硫组分气相详细反应机理模型的模拟结果与试验结果对比如图3所示。由图3(a)可知,Sydney 机理预测的 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 浓度分布趋势与试验结果一致,机理模型 II 预测的 H<sub>2</sub>S 生成速率随着反应过程的进行先上升后趋于平滑,而 Sydney 机理预测的 H<sub>2</sub>S 浓度在反应器尾部仍有较快的反应速率。总体来说,Sydney 预测的 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 变化与试验值变化趋势

一致,取样点相对误差较小,但缺少重要组分 COS、CS<sub>2</sub>。COS 是还原性气氛中较重要的硫组分,缺少 COS 导致 H<sub>2</sub>S 浓度偏高。由图3(b)可知,Leeds 机理预测的 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS 浓度分布趋势与试验结果一致,SO<sub>2</sub>和 COS 组分与试验结果吻合较好,但 H<sub>2</sub>S 浓度明显低于试验值,最大误差为 32%,原因在于:该气氛下硫元素向 COS 转化,虽然对 COS 预测较准确,但导致 H<sub>2</sub>S 生成浓度较低。Leeds 机理的不足之处在于忽略了 CS<sub>2</sub> 的参与,H<sub>2</sub>S 浓度高于 100×10<sup>-6</sup>会造成锅炉水冷壁腐蚀,CS<sub>2</sub> 浓度最高为 87×10<sup>-6</sup>,CS<sub>2</sub> 中 S 元素全部转化为 H<sub>2</sub>S 会高于腐蚀临界值,因此有必要考虑 CS<sub>2</sub> 的作用。由图3(c)可知,Abián 机理预测的 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、CS<sub>2</sub> 浓度分布趋势与试验结果较一致;COS 浓度逐渐降低,与试验结果误差较大。COS 组分是还原性气氛下生成的重要硫组分,该机理预测结果中,COS 大量消耗,导致 H<sub>2</sub>S 预测浓度偏大。Abián 等<sup>[18]</sup>的详细反应机理较全面,几乎包含了煤粉燃烧过程中可能生成的硫组分,但其侧重于氧化气氛,直接应用于煤粉富燃料燃烧过程有较大误差。本课题组建立的机理模型 I 与 GRI-3.0 机理耦合得到的机理模型 II,在当前试验条件下,能较好描述煤粉富燃料燃烧过程中硫组分浓度分布。

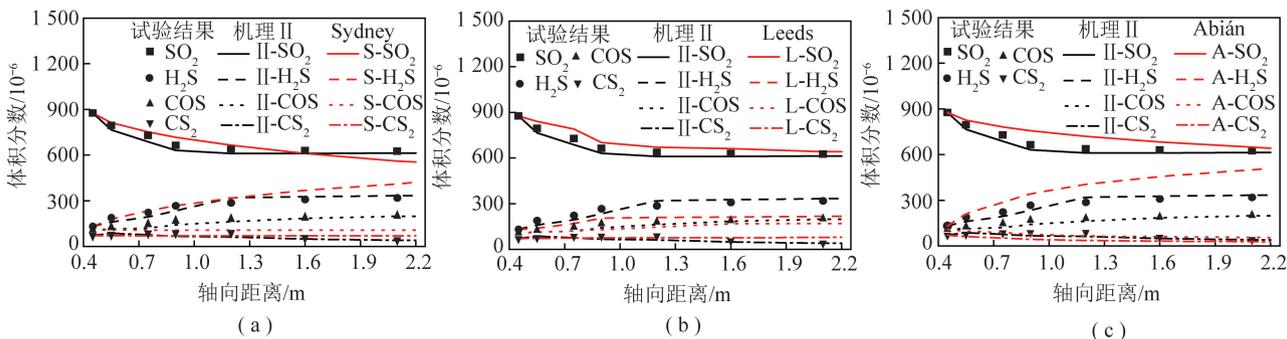


图3 不同硫组分气相反应机理预测结果比较

Fig.3 Comparison of prediction results of different sulfur species gas reaction mechanism

通过 Chemkin 软件对硫组分气相反应机理模型进行计算,分析其主要反应路径,在硫组分气相反应过程中,重要自由基及重要基元反应对比结果见表5。

由表5可知,机理模型 I 相比较于 Abián 等模型,R111 反应是 COS 生成的重要途径,该反应来自本课题组建立的总包反应机理<sup>[9]</sup>,因此机理模型在预测还原气氛下 COS 组分的浓度分布比 Abián 等模型更准确。HSO、HSOH、S<sub>2</sub> 等自由基在气相反应过程中也发挥作用,在机理模型 I、Abián 等模型中,CS 自由基也是较重要的自由基之一。

### 3 机理简化及验证

本文选用 DRGEP、DRGPFA、FSSA 三种常见的简化方法对机理模型 I 进行简化,所得模型简化结果见表6。DRGEP 和 FSSA 所得简化机理包含 15 个组分:重要硫组分 H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、COS、CS<sub>2</sub>,重要含硫自由基 S、SH、SO、HOSO,以及 H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、H、OH、O 等活跃自由基。通过 DRGEP 和 DRGPFA 方法得到的简化结果完全相同,共有 28 个基元反应,FSSA 所得的简化机理共有 32 个基元反应。因此,仅对 DRGEP 和 FSSA 两种方法所得简化结果进行比较。

表5 不同硫组分气相反应机理对比

Table 5 Comparison of different sulfur species gas reaction mechanism

机理	重要自由基	次要自由基	重要基元反应			
机理模型 I	S、SH、SO	HOSO、CS、S <sub>2</sub>	R1. $H_2S+M \rightleftharpoons S+H_2+M$			
			R2. $H_2S+H \rightleftharpoons SH+H_2$			
			R7. $S+H_2 \rightleftharpoons SH+H$			
			R62. $HOSO(+M) \rightleftharpoons H+SO_2(+M)$			
			R71. $SO+M \rightleftharpoons S+O+M$			
			R74. $SO+OH(+M) \rightleftharpoons HOSO(+M)$			
			R89. $SO_2+CO \rightleftharpoons SO+CO_2$			
			R103. $CS_2+H_2O \rightleftharpoons H_2S+COS$			
			R104. $COS+H_2O \rightleftharpoons H_2S+CO_2$			
			R111. $SO_2+3CO \rightleftharpoons COS+2CO_2$			
			Sydney	S、SH、SO	S <sub>2</sub> 、HSO、HSOH、S <sub>2</sub> O	S2. $H_2S+H \rightleftharpoons SH+H_2$
S5. $S+H_2 \rightleftharpoons SH+H$						
S27. $H_2S+OH \rightleftharpoons SH+H_2O$						
S36. $H_2S+SO \rightleftharpoons HSO+SH$						
S114. $SO+M \rightleftharpoons SO+M$						
S133. $S+SO_2 \rightleftharpoons 2SO$						
S135. $H+SO_2(+M) \rightleftharpoons HOSO(+M)$						
S138. $H+SO_2 \rightleftharpoons OH+SO$						
S163. $HOSO+H \rightleftharpoons SO+H_2O$						
Leeds	S、SH、SO	HSO、HOSO、HSOH				L1. $H_2S+M \rightleftharpoons S+H_2+M$
						L2. $H_2S+H \rightleftharpoons SH+H_2$
			L4. $H_2S+OH \rightleftharpoons SH+H_2O$			
			L5. $H_2S+S \rightleftharpoons SH+SH$			
			L7. $S+H_2 \rightleftharpoons SH+H$			
			L27. $SO_2+CO \rightleftharpoons SO+CO_2$			
			L33. $2SO \rightleftharpoons SO_2+S$			
			L49. $HSOH \rightleftharpoons SH+OH$			
			L50. $HSOH \rightleftharpoons S+H_2O$			
			L76. $S+CH_4 \rightleftharpoons SH+CH_3$			
			L77. $H_2S+CH_3 \rightleftharpoons CH_4+SH$			
Abián	S、SH、SO	CS、S <sub>2</sub> 、HSO	A542. $H_2S+H \rightleftharpoons SH+H_2$			
			A544. $H_2S+OH \rightleftharpoons SH+H_2O$			
			A545. $H_2S+S \rightleftharpoons SH+SH$			
			A611. $HOSO(+M) \rightleftharpoons H+SO_2(+M)$			
			A574. $SO+OH(+M) \rightleftharpoons HOSO(+M)$			
			A624. $SO_2+S \rightleftharpoons 2SO$			
			A631. $OH+SO \rightleftharpoons SO_2+H$			
			A644. $CS_2+H_2O \rightleftharpoons H_2S+COS$			
			A645. $COS+H_2O \rightleftharpoons H_2S+CO_2$			
			A647. $CO+SH \rightleftharpoons COS+H$			
			A654. $CS+SH \rightleftharpoons CS_2+H$			

1473 K 下,通过 CHEMKIN-PRO 软件对简化机理与详细机理进行数值模拟计算,预测的浓度分布值与试验结果对比如图 4 所示。当前研究目的在于

硫组分的气相反应,因此,仍将简化机理和详细机理与 GRI-3.0 机理耦合进行计算。由图 4 可知,DRGEP 和 FSSA 预测的重要组分浓度分布与详细

机理几乎一致,与试验结果的误差较小。由于 DRGEP 和 FSSA 方法所得简化模型预测结果几乎

一致,且 DRGEP 所得基元反应较少,因此选用 DRGEP 的简化结果作为简化机理模型。

表6 详细机理简化结果对比

Table 6 Comparison of detailed mechanism simplified results

编号	DRGEP	DRGPFA	FSSA
R1	$H_2S+M \rightleftharpoons S+H_2+M$	$H_2S+M \rightleftharpoons S+H_2+M$	$H_2S+M \rightleftharpoons S+H_2+M$
R2	$H_2S+H \rightleftharpoons SH+H_2$	$H_2S+H \rightleftharpoons SH+H_2$	$H_2S+H \rightleftharpoons SH+H_2$
R3	$H_2S+O \rightleftharpoons SH+OH$	$H_2S+O \rightleftharpoons SH+OH$	$H_2S+O \rightleftharpoons SH+OH$
R4	$H_2S+OH \rightleftharpoons SH+H_2O$	$H_2S+OH \rightleftharpoons SH+H_2O$	$H_2S+OH \rightleftharpoons SH+H_2O$
R5	$H_2S+S \rightleftharpoons SH+SH$	$H_2S+S \rightleftharpoons SH+SH$	$H_2S+S \rightleftharpoons SH+SH$
R7	$S+H_2 \rightleftharpoons SH+H$	$S+H_2 \rightleftharpoons SH+H$	$S+H_2 \rightleftharpoons SH+H$
R8	$SH+O \rightleftharpoons H+SO$	$SH+O \rightleftharpoons H+SO$	$SH+O \rightleftharpoons H+SO$
R9	$SH+OH \rightleftharpoons S+H_2O$	$SH+OH \rightleftharpoons S+H_2O$	$SH+OH \rightleftharpoons S+H_2O$
R13	$SH+O \rightleftharpoons S+OH$	$SH+O \rightleftharpoons S+OH$	$SH+O \rightleftharpoons S+OH$
R14	$S+OH \rightleftharpoons H+SO$	$S+OH \rightleftharpoons H+SO$	$S+OH \rightleftharpoons H+SO$
R62	$HOSO(+M) \rightleftharpoons H+SO_2(+M)$	$HOSO(+M) \rightleftharpoons H+SO_2(+M)$	$HOSO(+M) \rightleftharpoons H+SO_2(+M)$
R71	$SO+M \rightleftharpoons S+O+M$	$SO+M \rightleftharpoons S+O+M$	$SO+M \rightleftharpoons S+O+M$
R74	$SO+OH(+M) \rightleftharpoons HOSO(+M)$	$SO+OH(+M) \rightleftharpoons HOSO(+M)$	$SO+OH(+M) \rightleftharpoons HOSO(+M)$
R75	$SO+O(+M) \rightleftharpoons SO_2(+M)$	$SO+O(+M) \rightleftharpoons SO_2(+M)$	$SO+O(+M) \rightleftharpoons SO_2(+M)$
R87	$2SO \rightleftharpoons SO_2+S$	$2SO \rightleftharpoons SO_2+S$	$2SO \rightleftharpoons SO_2+S$
R89	$SO_2+CO \rightleftharpoons SO+CO_2$	$SO_2+CO \rightleftharpoons SO+CO_2$	$SO_2+CO \rightleftharpoons SO+CO_2$
R90	$CO+SO \rightleftharpoons CO_2+S$	$CO+SO \rightleftharpoons CO_2+S$	$CO+SO \rightleftharpoons CO_2+S$
R92	$SO+OH \rightleftharpoons SO_2+H$	$SO+OH \rightleftharpoons SO_2+H$	$SO+OH \rightleftharpoons SO_2+H$
R93			$O+CS_2 \rightleftharpoons CS+SO$
R61			$O+CS \rightleftharpoons CO+S$
R96	$O+CS_2 \rightleftharpoons COS+S$	$O+CS_2 \rightleftharpoons COS+S$	$O+CS_2 \rightleftharpoons COS+S$
R101	$CS_2+OH \rightleftharpoons COS+SH$	$CS_2+OH \rightleftharpoons COS+SH$	$CS_2+OH \rightleftharpoons COS+SH$
R102	$COS+OH \rightleftharpoons CO_2+SH$	$COS+OH \rightleftharpoons CO_2+SH$	$COS+OH \rightleftharpoons CO_2+SH$
R103	$CS_2+H_2O \rightleftharpoons H_2S+COS$	$CS_2+H_2O \rightleftharpoons H_2S+COS$	$CS_2+H_2O \rightleftharpoons H_2S+COS$
R104	$COS+H_2O \rightleftharpoons H_2S+CO_2$	$COS+H_2O \rightleftharpoons H_2S+CO_2$	$COS+H_2O \rightleftharpoons H_2S+CO_2$
R106	$CO+SH \rightleftharpoons COS+H$	$CO+SH \rightleftharpoons COS+H$	$CO+SH \rightleftharpoons COS+H$
R108	$COS+M \rightleftharpoons CO+S+M$	$COS+M \rightleftharpoons CO+S+M$	$COS+M \rightleftharpoons CO+S+M$
R109			$CS+S(+M) \rightleftharpoons CS_2(+M)$
R110			$CS+SH \rightleftharpoons CS_2+H$
R111	$SO_2+3CO \rightleftharpoons COS+2CO_2$	$SO_2+3CO \rightleftharpoons COS+2CO_2$	$SO_2+3CO \rightleftharpoons COS+2CO_2$
R113	$O+COS \rightleftharpoons CO+SO$	$O+COS \rightleftharpoons CO+SO$	$O+COS \rightleftharpoons CO+SO$
R114	$O+COS \rightleftharpoons CO_2+S$	$O+COS \rightleftharpoons CO_2+S$	$O+COS \rightleftharpoons CO_2+S$

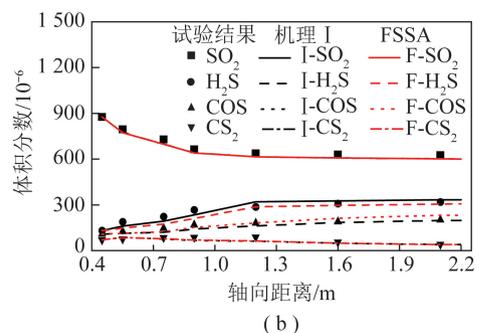
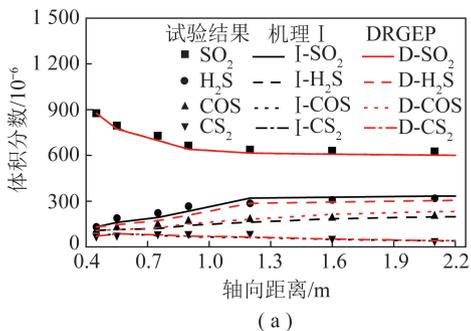


图4 简化机理与详细机理对比

Fig.4 Comparison of simplified mechanism and detailed mechanism

为了验证 DRGEP 方法所得  $H_2S$  生成简化反应机理模型的可靠性,本文分别在 1 373、1 473、1 573 和 1 673 K 下对简化机理进行运算,简化机理预测的硫组分浓度分布与试验结果对比如图 5 所示。

由图 5 可知,各温度下,简化机理所预测的硫组分浓度沿反应器的轴向方向分布趋势与试验结果一致,各取样点与试验结果误差较小,能较准确预测各

重要组分的浓度分布。通过计算可得,1 373 K,相对误差为 7.43%,取样点最大误差为 21.52%;1 473 K,相对误差为 10.04%,取样点最大误差为 22.63%;1 573 K,相对误差为 11.98%,取样点最大误差为 24.96%;1 673 K,相对误差为 10.71%,取样点最大误差为 25.32%。总体来说,该简化机理在 1 373~1 673 K 能有效预测硫组分浓度分布。

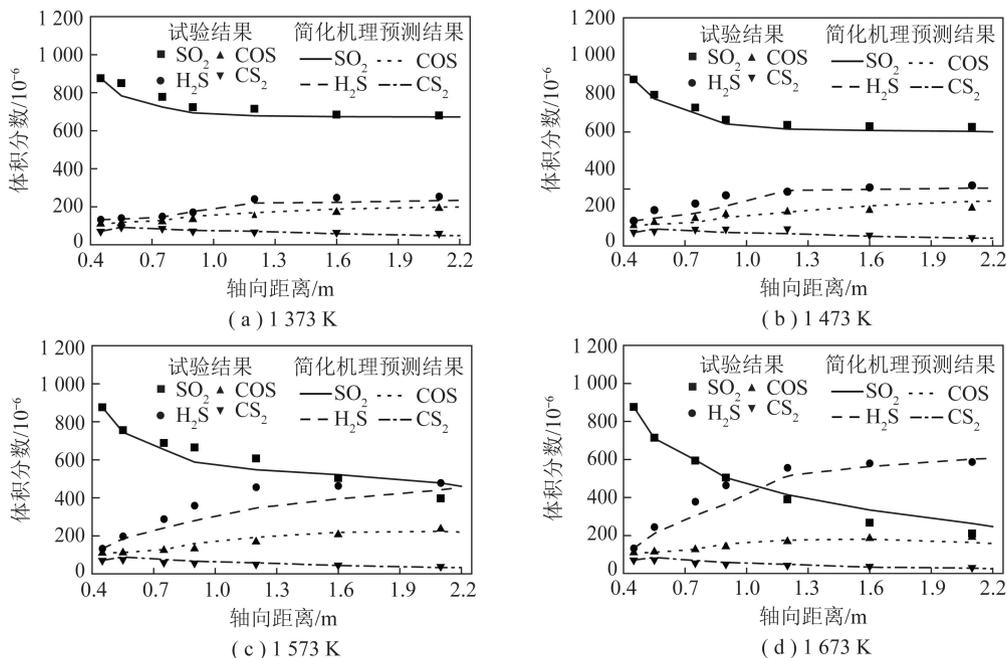


图 5 不同温度下简化机理预测结果与试验结果对比

Fig.5 Comparison of simplified excitation prediction results and experimental results at different temperatures

## 4 结 论

1) 将 5 种不同的 C/H/O 详细反应机理模型与之前工作中建立的硫组分详细气相反应机理模型耦合,并用误差函数进行评估,结果显示 GR I-3.0 与机理模型 I 耦合能较好地描述 C/H/O 化学反应系统对硫组分气相反应的影响,进而准确预测硫组分浓度分布。

2) 以 GRI-3.0 与机理模型 I 耦合所得机理模型 II 为起始机理,与 Sydney 大学、Leeds 大学和 Abián 等的硫组分详细反应机理模型进行评估。结果表明:一方面,本课题组在 Leeds 大学硫反应机理基础上提出的硫组分详细反应机理与其他学者硫反应机理存在几乎相同的重要自由基和基元反应,有较高的准确性;另一方面,将  $CS_2$  作为重要硫组分进行研究,能更好地预测煤粉燃烧过程中硫组分的浓度分布。

3) 通过 DRGEP、DRGPFA、FSSA 方法对煤粉富燃料燃烧过程中  $H_2S$  生成的详细反应机理进行简化,最终选择 DRGEP 的结果作为简化机理模型,包

含 15 个组分和 28 个基元反应。最后对该简化机理模型进行验证,结果表明该简化机理在 1 373~1 673 K 能较好地预测硫组分的浓度分布。

## 参考文献 (References):

- [1] 张攀,范祥子.煤粉炉低氮燃烧及 SNCR 联合脱硝技术研究[J]. 洁净煤技术,2018,24(1):142-147.  
ZHANG Pan, FAN Xiangzi. Low nitrogen combustion of pulverized coal furnace and SNCR denitration technology [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1):142-147.
- [2] 陈登高,李振山,蔡宁生.煤粉空气分级燃烧中还原性气氛的模拟预测及分析[J]. 洁净煤技术,2019,25(1):109-122.  
CHEN Denggao, LI Zhenshan, CAI Ningsheng. Numerical simulation and analysis of reductive atmosphere in air staged pulverized coal combustion [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1):109-122.
- [3] 马红和,周璐,马素霞,等.煤粉燃烧过程中  $H_2S$  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  $H_2S$  formation during pulverized coal combustion [J]. Thermal Power Generation, 2019, 48(1):1-5.
- [4] 张志,陈登高,李振山,等.煤粉燃烧  $H_2S$  预测模型在对冲燃烧锅炉中的 CFD 应用[J]. 中国电机工程学报,2018,38(13):

- 3865-3872.
- ZHANG Zhi, CHEN Denggao, LI Zhenshan, et al. CFD Application of a novel H<sub>2</sub>S prediction model in an opposed-fired boiler [J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(13): 3865-3872.
- [5] 吕嗣晨, 王川保, 赵军, 等. 煤粉燃烧过程中 H<sub>2</sub>S 生成详细机理研究 [J]. 西安交通大学学报, 2020, 54(4): 68-75.
- LYU Sichen, WANG Chuanbao, ZHAO Jun, et al. A Study on detailed mechanism of H<sub>2</sub>S formation during pulverized coal combustion [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2020, 54(4): 68-75.
- [6] 魏小林, 韩小海, Schnell U, 等. 煤粉燃烧中 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>x</sub> 生成的详细反应机理模拟 [J]. 力学学报, 2008, 40(6): 760-768.
- WEI Xiaolin, HAN Xiaohai, SCHNELL U, et al. Modelling of the NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> formation in pulverized coal combustion with detailed reaction mechanism [J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2008, 40(6): 760-768.
- [7] ZHANG Zhi, CHEN Denggao, LI Zhenshan, 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.
- [8] BOHNSTEIN M, LANGEN J, FRIGGE L, et al. Comparison of CFD simulations with measurements of gaseous sulfur species concentrations in a pulverized coal fired 1 MW<sub>th</sub> furnace [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(11): 9836-9849.
- [9] MA Honghe, ZHOU Lu, MA Suxia, et al. Reaction mechanism for sulfur species during pulverized coal combustion [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(3): 3958-3966.
- [10] MA Honghe, LYU Sichen, ZHOU Lu, et al. Detailed kinetic modeling of H<sub>2</sub>S formation during fuel-rich combustion of pulverized coal [J]. Fuel Processing Technology, 2020, 199: 106276.
- [11] SMITH G P, DAVID M. GRI-Mech 3.0 [EB/OL]. (1999-07-30). [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- [12] WANG Hai, YOU Xiaoqing, JOSHI A V, et al. USC Mech Version II [EB/OL]. High-temperature combustion reaction model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> compounds. (2007-05-31). [http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm).
- [13] RANZI E, FRASSOLDATI A, GRANA R, et al. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(4): 468-501.
- [14] METCALFE W K, BURKE S M, AHMED S S, et al. A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> hydrocarbon and oxygenated fuels [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2013, 45(10): 638-675.
- [15] SMITH G P, TAO Y, WANG H. Foundational fuel chemistry model, Version 1.0 (FFCM-1) [EB/OL]. (2016-05-31). <http://na-noenergy.stanford.edu/ffem1>.
- [16] 赵雪林, 张力, 杨仲卿, 等. 低浓度甲烷均相燃烧动力学反应机理简化与分析 [J]. 工程热物理学报, 2015, 36(4): 901-906.
- ZHAO Xuelin, ZHANG Li, YANG Zhongqing. Reduction and analysis of kinetic model for low concentration methane homogeneous combustion [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, 36(4): 901-906.
- [17] ZHANG Zhi, LI Zhenshan, CAI Ningsheng. Formation of reductive and corrosive gases during air-staged combustion of blends of anthracite/sub-bituminous coals [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(5): 4353-4362.
- [18] ABIÁN M, CEBRIÁN M, ÁNGELA M, et al. CS<sub>2</sub> and COS conversion under different combustion conditions [J]. Combustion and Flame, 2015, 162(5): 2119-2127.
- [19] ZHOU C, SENDT K, HAYNES B S. Experimental and kinetic modeling study of H<sub>2</sub>S oxidation [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(1): 625-632.
- [20] Leeds University. Sulfur mechanism extension to the Leeds methane mechanism [EB/OL]. (2004-10-18). <http://www.chem.leeds.ac.uk/combustion/mechanisms/leedssox50.dat>.
- [21] AZUELA M U, BILBAO R, GLARBORG P. Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO<sub>2</sub> [J]. Combustion & Flame, 2001, 127(4): 2234-2251.
- [22] GLARBORG P, AZUELA M U, DAM-JOHANSEN K, et al. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor [J]. Combustion and Flame, 1998, 115(1): 1-27.