

中国工程热物理学会

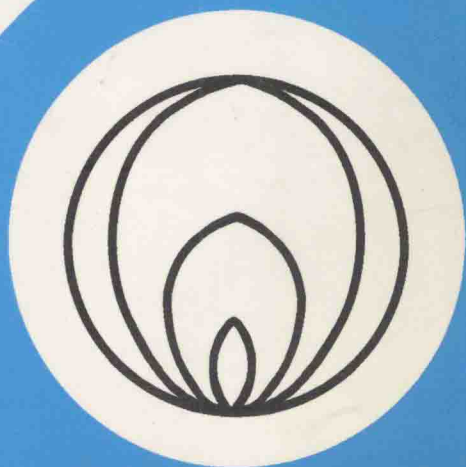
燃烧学学术会议

论文集

二〇〇二

南京

中国工程热物理学会编



燃烧学学术会议论文目录

一. 燃料及可燃物的燃烧特性

- 024003 燃煤过程痕量元素动力学机理的研究进展.....
.....徐明厚 乔 瑜 程俊峰 詹 靖 冯 荣 蔡 铭(1)
- 024008 用轻油制备燃料电池电极燃料的技术研究.....何宏舟 岑可法 骆仲泱(9)
- 024012 熔融盐循环热载体无烟燃烧体系的选择.....
.....何 方 王 华 戴永年 胡建杭(15)
- 024028 煤中痕量元素在低温燃烧下的分布规律.....
.....张 娟 陆继东 余亮英 王世杰 张步庭(20)
- 024039 煤燃烧中汞与含氯气体的反应机理研究.....
.....刘 晶 王满辉 郑楚光 徐明厚 李来才(25)
- 024040 沙砾油层的着火与燃烧特性研究.....
.....刘 岩 刘 勇 张 辉 顾 璠 徐益谦(31)
- 024057 微重力下惰性气体对火焰沿薄燃料表面传播的影响.....杜文峰 胡文瑞(36)
- 024064 沥青热解残炭的燃烧特性研究.....龚景松 傅维镛(44)

二. 煤粉及水煤浆燃烧

- 024004 煤中碱性矿物质对灰熔融特性影响的实验研究及相图分析.....
.....毛 军 徐明厚 李 帆(49)
- 024022 引进型切向炉燃烧器区剪切大涡的尺度及其旋转速度.....
.....刁永发 何伯述 许晋源 陈昌和(55)
- 024023 螺旋上升流与薄板翼复合作用形成分离涡的试验研究.....
.....刁永发 何伯述 许晋源 陈昌和(60)
- 024036 一种煤粉炉内三维燃烧温度分布优化控制方法.....王大伟 周怀春(65)

三. 流化床燃烧及气化

- 024021 流化床内超细颗粒的流动.....陆慧林 刘文铁 何玉荣 刘欢鹏(73)
- 024025 流化床生物质热解过程中的混沌现象研究.....唐松涛 李定凯 沈幼庭(78)
- 024050 采用聚合力能量最小模型模拟稠密气固两相流动.....刘向军 徐旭常(84)
- 024051 稠密气固两相流中颗粒密集效应的定量研究.....刘向军 徐旭常(91)
- 024076 130 t/h 循环流化床锅炉燃烧系统的数值模拟.....雍玉梅 吕清刚(99)

四. 燃烧过程数值计算

- 024001 钝体后湍流预混燃烧的 PDF 模拟.....
.....朱旻明 葛海文 董 刚 王海峰 陈义良(109)
- 024005 阳极焙烧炉火道燃烧模拟与优化设计.....
.....姚成军 徐明厚 张立麒 韩 军 陈 宁(116)

024014	非正交贴体网格体系模拟炉内燃烧过程·····	郑昌浩	徐旭常	唐 庆	(122)
024026	$\text{NH}_3\text{-NO-O}_2\text{-N}_2$ 活塞反应流 N_2O 的生成规律·····				
	·····游小清 郑楚光 王 雁 郑 瑛				(129)
024030	圆柱坐标体系下的非轴对称三维流动模拟中的极点处理·····				
	·····吴君棋 陆继东 黄 来 胡芝娟				(133)
024042	四角切向燃烧锅炉浓淡煤粉燃烧的数值模拟·····				
	·····范贤振 郭烈锦 高 晖 聂剑平				(138)
024046	旋流对煤粉燃烧 NO 排放影响的数值模拟·····	张 宇	周力行	张 健	(144)
024047	煤粉燃烧 NO 生成的 Solomon 热解模型·····	张 宇	周力行	张 健	(151)
024048	旋流燃烧 NO 生成的 USM 湍流反应模型·····	王 方	周力行	张 健	(157)
024049	不同亚格子模式在后台阶湍流流动大涡模拟中的应用·····				
	·····王 兵 张会强 王希麟 郭印诚 林文漪				(165)
024053	空间发展平板混合层流动的大涡模拟——动态亚格子模式的应用·····				
	·····杨武兵 张会强 王希麟 郭印诚 林文漪				(173)
024056	甲烷平面射流扩散火焰的大涡模拟·····				
	·····刘 奕 郭印诚 张会强 王希麟 林文漪				(178)
024059	气相燃烧基元反应研究·····	汉春利	顾 璠	张 军	刘坤磊
					徐益谦(187)
024060	燃气轮机燃烧室内旋流流动与燃烧过程的数值研究·····	张文普			丰镇平(192)
024062	拉伸层流扩散火焰面结构及熄火的研究·····				
	·····王海峰 陈义良 董 刚 朱旻明				(197)
024063	小火焰模型在极限贫燃预混火焰中的研究·····	侯凌云	杨成仁		傅维镛(204)
024067	甲烷微尺度催化燃烧的数值模拟·····	钟北京			洪泽恺(211)
024068	层流预混火焰 PAH 形成的反应机理模型·····	钟北京			刘晓飞(217)
024078	超音速燃烧室流场的数值模拟研究·····	崔玉峰	徐 纲		黄伟光(223)
024079	沼气燃烧装置的数值模拟·····	张重华	宋燕民		马人熊(229)

五. 燃烧污染控制

024006	石灰石颗粒分解的动力学模型研究·····				
	·····王世杰 陆继东 周 琥 胡芝娟 张步庭				(235)
024009	煤燃烧过程中汞、砷、硒反应机理研究(一)···	郭 欣	贾晓红	郑楚光	(241)
024010	燃煤易挥发微量重金属元素行为的试验研究·····				
	·····张军营 郑楚光 刘 晶 孟 韵 刘海明				(246)
024011	城市生活垃圾与煤混烧灰渣的熔融特性及其成分分析·····				
	·····胡建杭 王 华 何 方 包桂蓉 马文会				(252)
024013	无害化城市生活垃圾熔融焚烧技术的研究进展·····	王 华			(258)
024015	贝壳固硫过程热重研究·····	路春美	韩奎华	赵建立	毕见重(264)
024016	氯源对焚烧炉 HCl 和二噁英排放的影响·····				
	·····李晓东 杨忠灿 陆胜勇 严建华 倪明江 岑可法				(269)
024027	新型城市生活和医疗卫生垃圾处理设备的研制·····				
	·····张于峰 吴 挺 邓 娜 徐长忠 凌继红				(276)

024031 煤中氯对多环芳烃生成的影响研究.....	
.....	严建华 尤孝方 李晓东 祁明峰 倪明江 岑可法(281)
024032 流化床垃圾焚烧炉飞灰中二噁英的分布.....	
.....	严建华 陆胜勇 李晓东 陈 彤 池 涌 倪明江 岑可法(287)
024033 二噁英在有机溶液中的紫外光解.....	
.....	李晓东 陈 彤 陆胜勇 谷月玲 严建华 岑可法(294)
024034 高温固氟添加剂的初步探讨与开发.....	
.....	张淑新 刘建忠 周俊虎 曹欣玉 盛军杰 岑可法(300)
024037 Cr/O ₂ /Ar 体系反应机理的量子化学研究.....	
.....	王满辉 刘 晶 郑楚光 李来才(307)
024038 钙基脱硫气固反应的非线性随机孔隙模型.....	
.....	张 鹏 周英彪 郑 瑛 郑楚光(313)
024041 气体 NO/N ₂ /O ₂ 系统等离子体反应 NO 还原机理研究.....	
.....	余 刚 颜 峥 杨爱勇 王心亮 顾 璠 徐益谦(320)
024043 煤燃烧过程中超细灰粒排放和污染特征—PM ₁₀ /PM _{2.5} 排放规律研究.....	
.....	刘建忠 范海燕 周俊虎 曹欣玉 岑可法(325)
024044 煤燃烧过程中超细灰粒排放和污染特征—重金属富集和控制规律研究.....	
.....	范海燕 刘建忠 周俊虎 曹欣玉 岑可法(332)
024054 高压沿面放电烟气脱硫技术动态实验研究.....	
.....	安钟峰 鲍爱楠 王希麟 张会强 郭印诚 林文漪(339)
024055 燃料型 NO 生成的实验研究.....	郭治民 张会强 王希麟 郭印诚 林文漪(344)
024058 碳酸钙热分解的实验研究.....	陈小华 郑 瑛 郑楚光(350)
024061 石灰石闪蒸改性及脱硫性能的试验研究.....	
.....	赵长遂 刘现卓 钱晓东 孙 昕 杨立国 张中林(356)
024065 石灰石煅烧过程中的烧结试验研究.....	谢建云 傅维镛 钟北京(361)
024066 水蒸汽对液体燃料高温分解碳黑形成影响的研究.....	
.....	胡升腾 傅维镛 邢桂菊(367)
024069 CaO 对煤焦还原 NO 的催化作用.....	唐 浩 钟北京(375)
024070 改性石灰吸收 HCl 气体过程中物理化学特性的变化.....	
.....	陈德珍 朱 彤 汪雄平 张鹤声(380)
024074 火焰稳定器对直喷式燃烧室污染物生成影响的研究.....	
.....	杨 阳 樊未军 萧 琦 杨建辉 杨茂林(388)
024077 城市垃圾与煤在 0.15 兆瓦 CFBC 试验台上的混烧试验.....	
.....	吕清刚 那永洁 包绍麟 孙运凯 贺 军 王宝成
.....	赵焕明 崔 平 矫维红 李志伟 赵宝华(395)
024082 氧化铁提高石灰钙利用率的机理分析.....	
.....	杨立寨 祁海鹰 由长福 徐旭常(401)
024083 新型中温烟气脱硫用钙基脱硫剂.....	
.....	张 奇 祁海鹰 由长福 侯 波 徐旭常(406)
024084 温度对钙利用率及蒸汽活化效果的影响.....	
.....	祁海鹰 由长福 王爱军 来 强 徐旭常(412)

六. 液雾燃烧

- 024007 三组元乳化液雾化特性的研究.....盛宏至 吴东垠 张宏策(417)
- 024019 溶有 CO₂ 燃油发动机燃烧的数值研究.....肖 进 黄 震(422)
- 024024 内混式喷嘴混合腔压力变化规律研究.....李清廉 王振国 周 进(431)
- 024035 细水雾熄灭固体池火的实验研究.....
.....刘江虹 廖光焯 厉培德 陆 强 秦 俊(441)
- 024071 数字粒子图像测速技术(DPIV)在柴油瞬态喷雾测量中的应用.....
.....吴志军 黄 震 朱志勇(446)
- 024072 离心式喷嘴内气液两相流动的数值模拟.....岳 明 徐 行 杨茂林(453)
- 024073 双路离心式喷嘴雾化特性研究.....张 征 樊未军 萧 琦 杨茂林(458)
- 024086 进气加入 CO₂ 对直喷式柴油机燃烧的影响.....
.....姚春德 刘增勇 孙家峰 高昌卿(464)
- 024087 进气 CO₂ 浓度对准均质压燃燃烧过程影响.....姚春德 刘增勇 高昌卿(470)

七. 其它燃烧问题及燃烧测试技术

- 024002 基于突变论的林火蔓延分析.....杨景标 马晓茜(474)
- 024017 差分吸收光谱法监测 NO₂ 浓度技术研究.....
.....李树荣 付敬业 蔡小舒 赵志军(480)
- 024018 不同种类燃料火焰的辐射光谱测量.....季 琨 蔡小舒 赵志军(484)
- 024020 单级入轨变混合比发射方案燃烧性能研究.....聂万胜 庄逢辰(489)
- 024029 火焰辐射的 Markov 模型及燃烧预测...万振刚 蔡小舒 季 琨 赵志军(493)
- 024045 障碍物结构对预混火焰压力发展的影响.....
.....余立新 尤 寒 盛宏至 孙文超 吴承康(498)
- 024052 基于辐射图象处理的三维温度场重建实验研究.....
.....吴 峰 艾育华 娄 春 周怀春(504)
- 024075 蓄热式催化重整氢发生器的研究.....李 晶 傅维镛 侯凌云 龚景松(509)
- 024080 分级进风对旋流燃烧室内湍流燃烧与 NO_x 生成的影响.....
.....普 勇 张 健 周力行(516)
- 024081 蜂巢蓄热体换热性能的实验研究.....
.....王皆腾 祁海鹰 李宇红 由长福 徐旭常(521)
- 024085 发动机临界爆震燃烧控制特性及其性能研究.....
.....高 青 金英爱 李 明 矫振伟 方 瑛(526)
- 024088 MCE-1 型烟道式飞灰含碳量在线测量系统的研制.....
.....宣益民 李 强 冯长青 谢仁宏(531)
- 024090 铬在氢/空气预混火焰中燃烧实验研究.....于溯源 吕雪峰(537)
- 024091 FTIR 在火焰温度测量中的应用.....于 娟 章明川 赵国锋 王 晶(542)

燃煤过程痕量元素动力学机理的研究进展

徐明厚 乔瑜 程俊峰 詹靖 冯荣 蔡铭

华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北武汉 430074

电话: 027-87544779

Email: mhxu@mail.hust.edu.cn

摘要: 由于痕量元素在煤中的含量低微、检测困难, 加之其原子量一般较大, 可能的反应途径多, 使得相关的反应机理研究难度极大。本文结合作者的研究成果, 介绍了煤燃烧过程中痕量元素化学反应动力学的国内外研究进展。

关键词: 痕量元素, 煤燃烧, 化学动力学

1. 引言

痕量元素系指含量低于 $100\mu\text{g/g}$ 的元素。由于其含量低, 排放总量不大, 早期并未受到人们的重视。但近年来的检测和研究表明, 许多痕量元素排放物毒性极大, 有些化学稳定性好, 具有迁徙性、沉积性, 不仅会引发人体呼吸系统的严重疾病, 而且会造成生态系统的破坏。正是由于在煤燃烧和气化过程中, 有毒痕量元素的排放对人类健康和环境造成极大的危害, 有关这些元素的排放及控制已经成为燃烧污染防治中的一个新兴而前沿的领域^[1]。

为了更好地控制痕量元素的排放, 必须了解燃烧过程中痕量元素的反应产物以及各浓度与时间的关系, 即反应动力学机理。迄今为止, 关于痕量元素反应动力学的研究渺渺可数, 比较多的是集中在利用系统吉布斯自由能最小的原则, 进行化学热力学的平衡计算与分析。这种一阶近似的热力学平衡计算虽然能粗略估计系统在某一平衡态下的主要产物分布, 但在许多情况下系统中组分的浓度都会偏离平衡值, 这样要了解主要的反应路径并精确描述反应产物在系统中的富集度, 必须依赖于反应动力学; 同时, 在一定时间尺度内控制系统趋于平衡态程度的决定因素也是反应动力学。也就是说, 化学热力学是研究物质变化过程的能量效应及过程的方向与限度, 即有关平衡的规律; 它不研究完成该过程所需要的时间以及实现这一过程的具体步骤, 即不研究有关速率的规律; 而解决这后一问题的方法正是化学动力学^[2]。只有掌握化学反应动力学机理, 才能精确描述系统内化合物的生成与反应的快慢。

上述化学反应动力学机理的描述必须基于对痕量元素与不同组分的总包与基元反应动力学参数的完整、精确掌握。这正是煤燃烧过程中痕量元素动力学研究的核心问题。由于其难度大, 迄今人们在这方面掌握的知识太少, 这从最新版的 NIST 化学动力学数据库^[3]的收录可见一斑。本文对国内外研究现状结合作者所取得的一些成果进行综述。

2. 煤燃烧过程中痕量元素动力学的研究

2.1 痕量元素化学动力学机理的建立

反应机理研究的内容是揭示一个化学反应由反应物到生成物的反应过程中究竟经历了哪些真实的反应步骤(也称基元反应), 这些真实反应步骤的集合构成反应机理, 而总

的反应，则称为总包反应（overall reaction）。痕量元素动力学的研究已经涉及到物质的微观领域。由于痕量元素的原子量一般较大，原子结构大都很复杂，可能的生成产物的化合价态较多，即系统中可能的反应途径较多，相关的基元反应较为复杂。Cr 原子结构外层有 6 个价电子。文献[4-6]中指出煤燃烧过程中 Cr 具有正二价，正三价，正四价，正五价，正六价等 5 种化合价态，可能的 Cr 化合物有 9 种，可能的基元反应通道有 38 条之多。Hg 原子结构外层有 2 个价电子，具有正一价和正二价 2 种化合价态。目前的痕量元素动力学研究中，关于 Hg 的报道相对较多。由此可以看出，原子结构越复杂的痕量元素，其动力学反应机理越复杂。

正如前面所述，进行某一种痕量元素动力学的研究，首先要建立相关的反应动力学模型，而模型中基元反应动力学参数的精度直接决定了研究结果的准确性。既然是在煤燃烧系统中考虑痕量元素的排放，则实际系统中的基元反应应该包括两个部分：痕量元素的相关基元反应和煤中其它元素的相关基元反应。其中前者是核心，也是难点所在。后者的相关基元反应的动力学参数从各类（如 NIST）化学动力学数据库还是比较容易得到的。但另一方面，也存在具体反应条件下参数的选取问题。不同的反应条件下，相同的基元反应的动力学参数差别可能很大，这一点应该引起重视。

国外学者在某些痕量元素氧化动力学机理的建立方面做了开创性的工作。Widmer 等^[7]提出了 Hg 的氧化动力学反应机理，其模型中关于汞的核心基元反应有 8 个，见表 1。每个反应的正反应速率常数遵循改进的阿累尼乌斯（Arrhenius）公式：

$k_f = AT^\beta \exp(-E/RT)$ 。这里的活化能 E、温度指数 β 和指前因子 A 就是前述关键的动力学参数。

表 1 汞的氧化动力学机理^[7]

	基元反应	温度指数	指前因子 A	活化能 E kcal/mol	焓 H_{rxn} kcal/mol
1	$Hg + Cl + M = HgCl + M$	1.4	2.40E8	-14.4	-23.6
2	$Hg + Cl_2 = HgCl + Cl$	0.0	1.39E14	34.0	+34.0
3	$HgCl + Cl_2 = HgCl_2 + Cl$	0.0	1.39E14	1.0	-26.0
4	$HgCl + Cl + M = HgCl_2 + M$	0.0	2.19E18	3.1	-84.1
5	$Hg + HOCl = HgCl + OH$	0.0	4.27E13	19.0	+33.6
6	$Hg + HCl = HgCl + H$	0.0	4.94E14	79.3	+79.3
7	$HgCl + HCl = HgCl_2 + H$	0.0	4.94E14	21.5	+19.1
8	$HgCl + HOCl = HgCl_2 + OH$	0.0	4.27E13	1.0	-26.9

Widmer 等假定所有的反应都为可逆反应。Arrhenius 参数是通过多种不同途径估算得到的。几乎所有的反应式都涉及到自由基之间或者基与分子组分之间的反应，因而指前因子都在碰撞极限附近。但是由于众所周知的难度，Widmer 在估算反应 2 和 6 的活化能 E 时，直接将反应焓的数值带入作为初始值^[8,9]。因此可以看出，Widmer 虽然提出了较为完整的汞的氧化动力学模型，但其基元反应的动力学参数还是相当粗糙的。

目前国内从事痕量元素动力学研究的单位很少。除了作者所在单位外，见诸报道的还有清华大学于溯源教授的科研组。表 2 给出了 Cr 在燃烧中的化学反应动力学机理。文献[4]指出关于 Cr 的 38 个基元反应目前只有几个测量得到了较精确的速率常数。

表 2 燃烧中铬的化学反应机理^[4]

No.	基元反应	No.	基元反应
1	$\text{Cr} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CrO} + \text{O}$	20	$\text{CrO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrO}_2\text{OH} + \text{M}$
2	$\text{Cr} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CrO} + \text{H}$	21	$\text{CrOH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CrOOH} + \text{O}$
3	$\text{Cr} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrO}_2 + \text{M}$	22	$\text{CrOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrOOH} + \text{H}_2$
4	$\text{Cr} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrO} + \text{M}$	23	$\text{CrOH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CrO}_2 + \text{H}_2$
5	$\text{Cr} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrOH} + \text{M}$	24	$\text{CrOH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CrOOH} + \text{H}$
6	$\text{Cr} + \text{CrO}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3$	25	$\text{CrOH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Cr} + \text{CrO}_2(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	26	$\text{CrOH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CrO} + \text{H}_2$
8	$\text{CrO} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrOH} + \text{M}$	27	$\text{CrOH} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrO}_2\text{OH} + \text{M}$
9	$\text{CrO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$	28	$\text{CrOH} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrOOH} + \text{M}$
10	$\text{CrO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CrO}_2 + \text{O}$	29	$\text{CrOH} + \text{CrO}_2 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}$
11	$\text{CrO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_2 + \text{H}_2$	30	$\text{CrOOH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CrO}_2\text{OH} + \text{O}$
12	$\text{CrO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CrO}_2 + \text{H}$	31	$\text{CrOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_2\text{OH} + \text{H}_2$
13	$\text{CrO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrO}_3 + \text{M}$	32	$\text{CrOOH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CrO}_3 + \text{H}_2$
14	$\text{CrO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrO}_2 + \text{M}$	33	$\text{CrOOH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CrO}_2\text{OH} + \text{H}$
15	$\text{CrO} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrOOH} + \text{M}$	34	$\text{CrOOH} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrO}_2\text{OH} + \text{M}$
16	$\text{CrO} + \text{CrO}_2 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3$	35	$2\text{CrO}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CrO}_2(\text{OH})_2 + \text{CrO}_2$
17	$\text{CrO}_2 + \text{CrO}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HO}_2$	36	$\text{CrO}_2\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrO}_2(\text{OH})_2 + \text{M}$
18	$\text{CrO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CrO}_3 + \text{H}$	37	$\text{CrO}_2\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
19	$\text{CrO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CrO}_3 + \text{M}$	38	$\text{CrO}_2(\text{OH})_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CrO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Fontijn 等人在金属元素气相反应动力学方面，较早就开展了大量的研究工作。前面我们提到的关于 Cr 的反应机理更多的是在 Fontijn 等人的研究基础之上展开的。

综上所述，我们提到了几种痕量元素动力学的机理模型。由于其本身研究的难度，这些机理模型大多不能精确给出相关基元反应的动力学参数，但其提出的较为完整的可能的反应途径，为进一步的研究奠定了良好基础。

2.2 痕量元素反应动力学的深入研究

2.2.1 典型实验

国外学者已经开展了某些痕量元素的实验研究。其中有关模拟烟气中汞氧化的反应物与实验条件如表 3 所示。

2.2.2 化学动力学模拟及其实验验证

前面已经提到，痕量元素化学动力学研究内容的一个重要方面，就是研究各种因素，包括浓度、温度等对痕量元素化学反应速率影响的规律。通过对实验的模拟，动力学研究得到了大量有益的结果。这里给出作者针对这上述典型实验^[7,10,11]，使用 CHEMKIN

软件包^[12]进行动力学研究的计算结果。图 1 是根据 Mamani-Paco 的实验反应条件计算得到的氧化剂 (Cl₂) 不同浓度对汞的氧化的影响。从图中我们可以得到：随着氧化剂 Cl₂ 的浓度增大，Hg 的氧化率增大，主要反应产物 HgCl₂ 的量增多。这与实验^[10]以及热平衡分析的结果^[13]都是一致的。同时，我们从图中还可以分析出，在此反应条件下，Hg 氧化为 HgCl₂ 的过程较为迅速，在不到 1 秒的时间内反应就几乎完成了，这与文献报道是一致的^[7]。同理，我们也能够很容易通过动力学研究，得到其它因素，如温度、压力等对痕量元素化学反应速率影响的规律。

表 3 几个关于汞的氧化的典型实验

	Mamani-Paco ^[10]	Widmer ^[7]	Sliger ^[11]
Hg ⁰	50μg/m ³	370×10 ⁻⁹ (ppb)	53μg/m ³
H ₂ O	26%	8%	12.3%
CO ₂	13%	10%	6.15%
O ₂	no	10%	7.43%
N ₂	平衡	平衡	平衡
氧化剂	HCl 和 Cl ₂	HCl	HCl
温度范围	290-1225℃	420-880℃	860-1071℃
反应时间	1.4-6.2 秒	约 1 秒	约 1 秒

文献 [10] 中描述了 Mamani-Paco 等人的试验：当氯浓度为 50ppm 时，有 7-10%的汞被氧化；当氯浓度为 100ppm 时，有 36-45%的汞被氧化；当氯浓度为 300ppm 时，有 66-69%的汞被氧化。图 2 为动力学计算结果^[14,15]与 Mamani-Paco 等^[10]的试验的比较。可以看出，两者符合较好。误差的主要原因可能还是汞的氧化动力学参数的偏差。

Mamani-Paco 等人^[10]还采用实验研究了 HCl 和 Cl₂ 同时存在对 Hg 氧化的影响。试验中汞的浓度依然为 50μg/m³，Cl₂ 的浓度为 50ppm，HCl 的浓度为 100 ppm。试验得到：加入 HCl 以后，氯的总体浓度增加，但汞的氧化率与只有 50ppm Cl₂ 存在时的结果没有什么变化。这与作者的计算结果（如图 3）是一致的。

2.2.3 化学动力学对反应机理的深入研究

痕量元素化学动力学研究内容的另一个重要方面，就是研究一个痕量元素化学反应过程经历了哪些具体的步骤，即所谓反应机理。Widmer 等^[7]初步建立了汞的氧化动力学

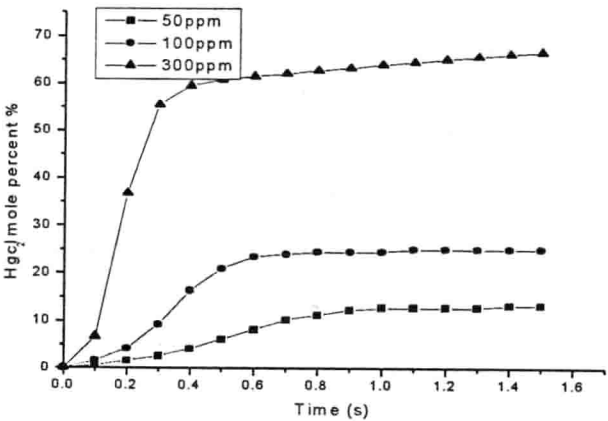


图 1 HgCl₂ 的瞬时浓度

机理, 采用敏感性分析 (Sensitivity analyses) 可以对整个反应过程中, 某一参量对引起另一参量改变的影响程度进行分析, 从而确定主要的反应通道。

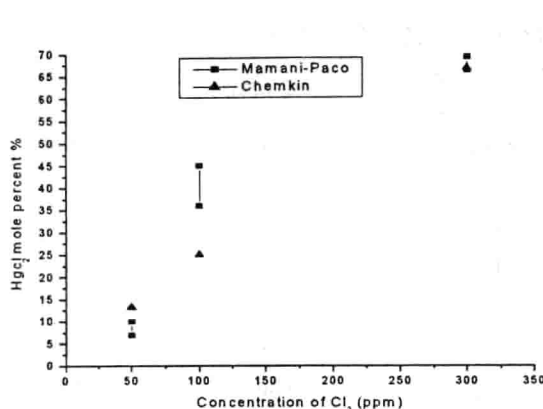


图2 动力学分析与 Mamani-Paco 等^[10]试验的比较

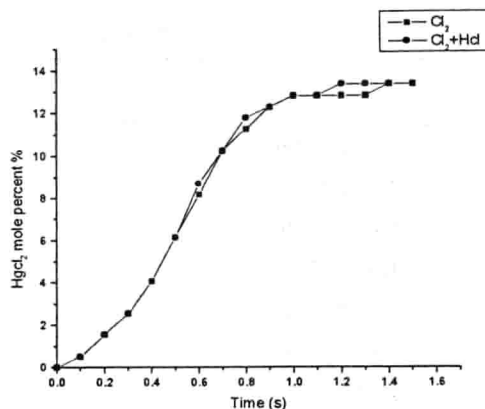


图3 加入 HCl 前后的计算结果比较

2.2.4 痕量元素动力学研究的模型简化

Edwards 等^[16]在汞的氧化动力学机理模型的简化方面开展了一些有效的工作。Edwards 将 Widmer 等^[7]提出的汞的 8 个基元反应简化为 3 个关键反应, 同时也简单考虑了氧对汞的氧化的影响。Edwards 所考虑反应体系的基元反应如下表所示。其中, 反应 1, 2, 3 的反应常数取自文献^[11, 17]。

2.3 痕量元素反应动力学机理的完善和发展

2.3.1 痕量元素反应动力学机理的修正

Niksa 等对汞的氧化动力学反应机理进行了修正 (表 5)^[18-20]。目前, 对于动力学参数的修正有实验修正和理论计算两种方法。1) 实验测量方法。利用激光、分子束等实验技术考察由某特定能态下的反应物分子通过单次碰撞转变为另一特定能态下的生成物分子的速率, 从而可得到微观反应速率系数。由于有毒痕量元素含量极低, 其中部分具有很强的挥发性, 导致试验系统复杂、检测困难、难度很大。2) 理论计算方法。讨论如何从理论上来计算基元反应速率常数 k 。这期间经历了以下几个阶段:

(i) 简单碰撞理论 (Simple Collision Theory, 简称为 SCT), 是计算双分子反应速率常数 k 最早的理论。该理论用分子碰撞频率的概念来解释并计算, 但未能从理论上解决计算参数 E 的问题。

(ii) 活化络合物理论 (Activated Complex Theory, 简称为 ACT) 或称为过渡态理论 (Transition State Theory, 简称为 TST), 或绝对反应速率理论 (Absolute Reaction Rate Theory, 简称为 ART)。该理论抓住了反应过程中, 分子系统的势能不断改变这一特点, 借助于量子力学、统计热力学以及热力学方法, 提供了从理论上计算参数 E 的可能。

近几年, 国外学者试图利用过渡态理论的相关知识, 对某些痕量元素基元反应的动力学参数进行直接计算。可以进行这方面计算的软件包也较多, 包括 Gaussian 系列、Game 系列、Hondo 系列、Mopac7.0 等等。Sliger 等人^[11]对汞的某几个基元反应的动力学参数

进行了计算修正。作者在这方面也开展了有益的探索性工作，使用 Gaussian98^[21]软件包对 Widmer 等^[7]的模型进行了修正。

表 4 Edwards 等人建立的汞氧化的简化模型

基元反应		指前因子 A cm ³ /mol-sec	温度指数	活化能 E kJ/mol
1	Hg+Cl=HgCl	1.95E13	0.0	0.0
2	HgCl+Cl=HgCl ₂	1.95E13	0.0	0.0
3	Hg+Cl ₂ =HgCl ₂	3.40E9	0.0	0.0
4	Hg+O=HgO	3.40E9	0.0	0.0
5	2Cl+M=Cl ₂ +M	2.2E14	0.0	-7.5
6	HCl+M=H+Cl+M	4.4E13	0.0	342.0
7	HCl+H=H ₂ +Cl	1.8E12	0.30	15.9
8	H+Cl ₂ =HCl+Cl	6.00E10	1.00	0.8
9	O+HCl=OH+Cl	6.00E12	0.0	27.4
10	OH+HCl=Cl+H ₂ O	2.7E7	1.65	-0.9
11	O+Cl ₂ =ClO+Cl	4.5E12	0.0	13.7
12	Cl+HO ₂ =HCl+O ₂	4.1E13	0.0	-1.4
13	Cl+HO ₂ =OH+ClO	4.2E13	0.0	0.0
14	Cl+H ₂ O ₂ =HCl+HO ₂	6.6E12	0.0	8.2
15	O+ClO=Cl+O ₂	3.3E8	2.0	0.8
16	Cl ₂ +OH=Cl+HOCl	8.4E11	0.0	7.5
17	O+HOCl=OH+ClO	6.3E12	0.0	18.3
18	OH+HOCl=H ₂ O+ClO	1.8E12	0.0	4.1

表 5 Niksa 的汞的氧化动力学机理

基元反应		温度指数	指前因子 A	活化能 E kcal/mol
1	Hg+Cl+M=HgCl+M	0.5	9.00E15	0
2	Hg+Cl ₂ =HgCl+Cl	0.0	1.39E14	34.0
3	HgCl+Cl ₂ =HgCl ₂ +Cl	0.0	1.39E14	1.0
4	HgCl+Cl+M=HgCl ₂ +M	0.5	1.16E15	0
5	Hg+HOCl=HgCl+OH	0.0	4.27E13	19.0
6	Hg+HCl=HgCl+H	0.0	4.94E14	79.3
7	HgCl+HCl=HgCl ₂ +H	2.5	4.64E3	19.1
8	HgCl+HOCl=HgCl ₂ +OH	0.0	4.27E13	1.0

Niksa 采用以上经过修正的汞的反应动力学模型，对影响汞氧化的各种烟气成分进行了深入的研究。在肯定 Cl 的主要氧化作用之外，得到以下结论：对于汞的氧化过程，O₂ 起微弱的促进作用，H₂O 起强烈的抑制作用；同时他还指出 NO 有时促进、某些时候又抑制汞的氧化过程(与 Sliger 等^[11]的实验结果类似)，这主要由烟气中其它物质浓度决定。

2.3.2 微量元素反应动力学机理的发展

Niksa 在前人研究的基础之上, 提出了煤燃烧过程中汞氧化的相对完整的机理。这里有五个主要机理, 分别是关于 Cl 的转化机理, 湿 CO 的氧化机理, 汞的氧化机理, NO_x 的化学机理和 SO_x 的化学机理。以及一个关于 NO_x/SO_x 相互之间转化的次级机理。图 4 中任何两个反应机理之间包括了可能参与反应的物质种类。显然, Cl 化学反应机理处在所有其它烟气化学机理的中央。Cl 与 SO_x 之间的化学机理反应仍然没有见诸报道。并且诸如我们熟悉的 HOCl , COCl , ClO , 和 NOCl 等较少的物质, 在均相汞的氧化中的确扮演了重要的角色, 正如图 4 所示。

Niksa 认为: 影响汞氧化的烟气成分除了 Cl_2 和 HCl 以外, 主要还有 H_2O , NO , CO 和 O_2 。但正如图 4 所示: H_2O , NO , CO 和 O_2 对汞氧化的影响, 不是直接与 Hg 反应, 主要是通过 Cl 反应而间接对汞的氧化产生影响。由于研究的难度, 目前关于汞的氧化机理主要都是以 Widmer 等人的 8 个基元反应为构架, 认为煤燃烧过程中, 对汞的氧化起主要作用的是 Cl_2 和 HCl 。注意到无论是在煤还是在燃烧烟气中, 其含量都远远低于 O_2 的含量; 同时, 文献[22,23]指出: 在低温时, 大约有 10% 的 HgO 存在。从以上的两个方面考虑, 我们认为应该发展 Hg/O 系统的动力学反应机理。

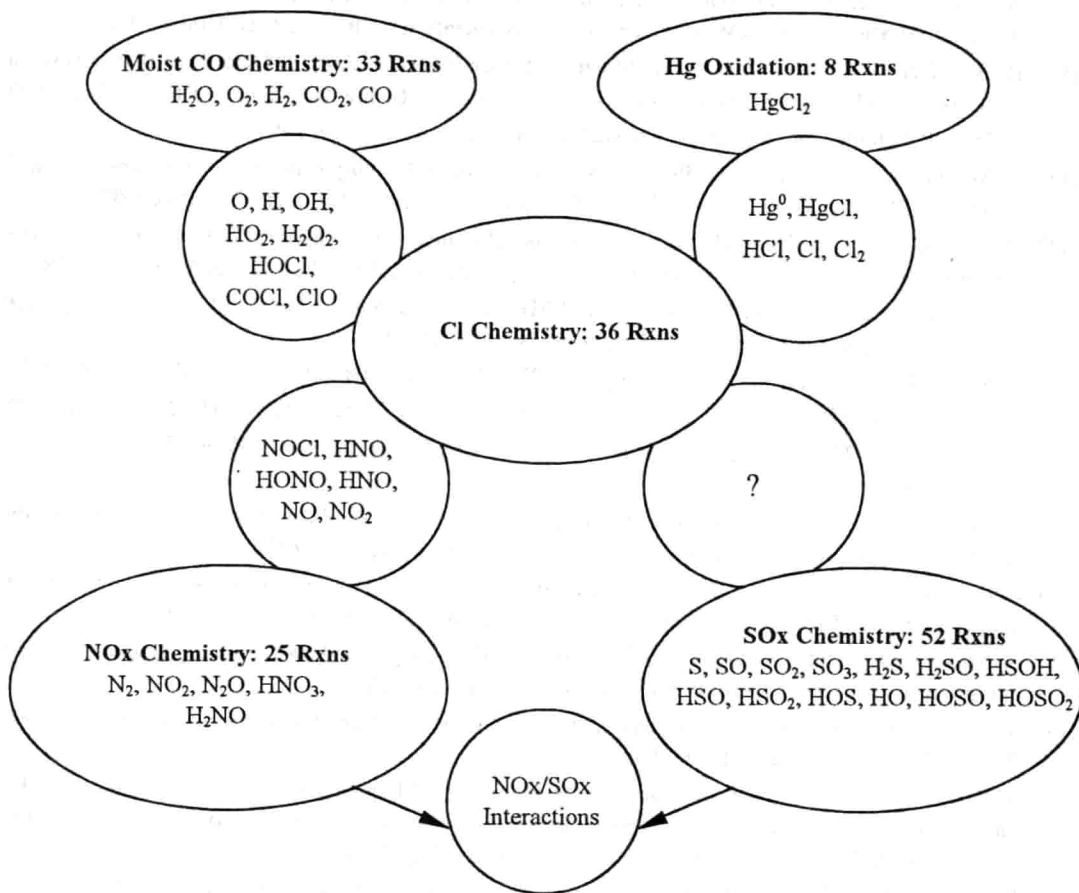


图 4 煤燃烧中汞的氧化机理

3. 煤燃烧过程中痕量元素动力学研究的若干方向

1)痕量元素反应动力学模型数据库的建立;2)煤燃烧过程中,主量元素和次量元素的动力学机理的完善;3)各痕量元素之间动力学研究的开展;4)实际燃烧过程中痕量元素动力学行为的研究。

参考文献

- [1] 徐明厚, 郑楚光, 冯荣, 乔瑜, 晏荣. 中国电机工程学报, 2001, 21(10):33-38
- [2] 傅玉普, 郝策, 曹殿学, 多媒体物理化学. 大连: 大连理工大学出版社, 1998
- [3] W. G. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, and D. H. Frizzell. NIST Chemical Kinetics Database (Version 2Q98), 1998
- [4] Suyuan.Yu, I.M.Kennedy. A preliminary kinetic model of chromium in a hydrogen/air flame, Submitted to Combust. Sci. and Tech.
- [5] Bing Guo, I.M.Kennedy, The impact of chlorine on speciation in a laminar diffusion flame (Personnel communication)
- [6] A. Fontijn, A. S. Blue, A. S. Narayan, Gas-phase oxidation kinetics of toxic metals at incinerator temperature. The reactions of chromium atoms with HCl, N₂O, Cl₂, and O₂, Comb. Sci. Tech. 1994, 59-73
- [7] N. C. Widmer, J. West. Thermochemical Study of Mercury Oxidation in Utility Boiler Fuel Gases, 93rd Annual Meeting, Air&Waste Management Association, Salt Lake City, Utah, 2000.
- [8] R. N. Sliger, J. C. Kramlich, N. M. Marinov, Paper 99F-072, Fall 1999 meeting of the western states section/The combustion Institute, Uni. of California, Irvine, California, October 25-26 1999
- [9] B. Hall, P. Schager and O. Lindqvist. Water, Air, and Soil Pollution 1991, 56:3-14
- [10] R. M. Mamani-Paco, J. J. Helble. Bench-Scale Examination of Mercury Oxidation under Non-Isothermal Conditions, 93rd Annual Meeting, Air&Waste Management Association, Salt Lake City, Utah, 2000.
- [11] R. N. Sliger, J. C. Kramlich. Towards the development of a chemical kinetic model of the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species, Fuel Proc. Tech. 2000, 65-66: 423-438
- [12] R. J. Kee, F. M. Rupley, E. Meeks, et al, CHEMKIN-III: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. SAND96-8216, 1996
- [13] 刘迎晖, 郑楚光, 游小清, 氯元素对烟气中汞的形态和分布的影响, 环境科学学报, 2001, 21(1), 69-73
- [14] 冯荣, 徐明厚, 乔瑜等, 烟气中 Hg 的氧化机理的研究, 工程热物理学报, 2002, 23 (3), 384-387
- [15] 乔瑜, 徐明厚, 冯荣等, Hg/O/H/Cl 系统中汞的氧化动力学研究, 中国工程热物理学会第十届年会 (20014041), 2001
- [16] J. R. Edwards, R. K. Srivastava, J. D. Kilgroe, A study of gas-phase mercury speciation using detailed chemical kinetics, Air & Waste Manage. Assoc. 2001, 51:869-877
- [17] J. C. Kramlich, R. N. Sliger, D. J. Going, Reduction of inherent mercury emissions in pulverized coal combustion, U.S. DOE University Coal Contractor's Meeting, Pittsburgh, PA, 1997
- [18] S. Niksa, J. J. Helble, N. Fujiwara, Interpreting laboratory test data on homogeneous mercury oxidation in coal-derived exhausts (Personnel communication)
- [19] S. Niksa, N. Fujiwara, Interpreting mercury speciation from laboratory-scale coal flames, Prepared for submission to Fuel. 2001
- [20] S. Niksa, J. J. Helble, N. Fujiwara, Kinetic modeling of homogeneous mercury oxidation: the importance of NO and H₂O in predicting oxidation in coal-derived systems, Accepted for publication in Environmental Science and Technology, July 2001.
- [21] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., et al., Gaussian 98 Rev. A.4, Gaussian, Pittsburgh, PA, 1998
- [22] R. Rizeq, D. Hansell, W. Seeker, Fuel Process. Technol. 39(1994) 219-236
- [23] B. K. Gullett, Sorbent injection for dioxin/furan prevention and mercury control, Multipollutant Sorbent Reactivity Workshop, Research Triangle Park, NC, July 1994

用轻油制备燃料电池电极燃料的技术研究*

何宏舟 岑可法 骆仲决

(浙江大学热能工程研究所 杭州 310027)

Tel:0571-87952443-8203 Email: hhe99@sohu.com

[摘要] 介绍燃料电池的基本原理、特点及有关类型等, 比较不同电池的燃料处理过程及其对电极燃料的要求和限制, 研究利用轻油通过预蒸发技术制备燃料电池的电极燃料。实验研究发现, 温度和过量空气系数是影响轻油转改效果的重要因素, 提高过量空气系数和升高反应器的温度能够增加转改后气体中氢和一氧化碳的体积份额。

[关键词] 燃料电池; 轻油; 预蒸发技术; 燃料处理;

0 引言

燃料电池是一种高效洁净的能量转换装置, 在能源利用的诸领域里有着广阔的应用前景。有人甚至把它的问世与同时代半导体的发明、个人电脑的应用和网络技术的建立相提并论, 认为必将掀起能源与动力技术的革命^[1]。

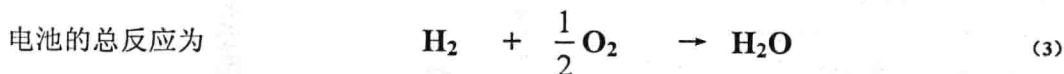
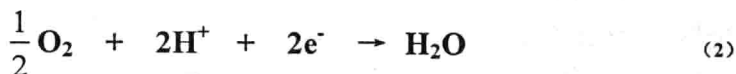
本文结合作者在联邦德国亚琛工业大学热工所从事的课题研究, 介绍一种以轻热油为原料的制备燃料电池电极燃料的新技术, 该技术对于拓宽电池燃料来源, 降低电池成本, 推广电池应用等有积极意义。

1 燃料电池

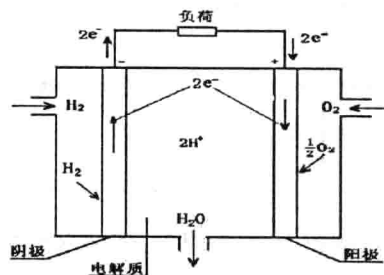
燃料电池由阴阳两个电极和电解质组成。燃料和氧化剂分别在两个电极上进行电化学反应, 电解质则构成电池的内回路, 电解质对电池的性能有决定性影响。图(1)简要地描述了燃料电池的工作原理^[2]。这里氢气在阴极发生了氧化反应:



氧气在阳极发生的反应:



可见, 燃料电池的实质乃是氢的氧化反应, 而系统则从此过程中获得了电能和热能。与一般化学电池不同的是, 燃料电池中参加化学反应的原料并不贮存于电池内部, 而是由电池外部提供, 只要外部不间断地提供燃料, 电池就可以一直工作, 将化学能转变为电能。表(1)扼要地介绍了目前已开发和正研制的燃料电池类型及其相关参数。



图(1) 燃料电池工作原理简图

* 本文得国家留学基金委资助(资助编号 98326028)

表 (I): 燃料电池种类及其相关参数[3][4][5]

燃料电池种类	属性分类	工作温度 [°C]	电解质	使用燃料	电极对燃料要求	单元燃料电池电功率 [KW]	电系统效率(按低位热值计算)	研发情况
碱性燃料电池 (AFC)	低温燃料电池	< 100	KOH 水溶液	氢	纯 H ₂ 氧化剂: O ₂	<<100	50%	已开发
离子膜燃料电池 (PEMFC)		60-100	聚合质子交换膜 (NAFION®R117)	天然气	CO<1.0-100ppm CH ₂ O<0.5% CH ₃ OH<0.5% CO ₂ 兼容	0.1-500	30-40%	研发中
磷酸燃料电池 (PAFC)		160-205	装多孔床(SiC-PTFE)里的浓磷酸	天然气	CO<1% N ₂ <4% NH ₃ <0.2ppm Cl<1.0ppm S<1ppm CH ₃ OH<500ppm CO ₂ 兼容	5-5000	32-40%	已开发使用
熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)	高温燃料电池	600-650	熔融碱金属碳酸盐 Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	天然气	Cl<1.0ppm S<1ppm CO 和 CO ₂ 兼容	800-100,000	45-50%	研发中
固体氧化物燃料电池 (SOFC)		800-1000	钇稳定的氧化锆陶瓷体 [ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)]	天然气	Cl<1.0ppm S<1ppm CO 和 CO ₂ 兼容	2.5-100,000	35-70%	研发中

与传统热力装置相比, 燃料电池具有较高的能量转换效率。在传统热力装置中, 由于电能不能直接获得, 而是要把燃料中的化学能经过一系列的转化后才能得到。能量转化过程为

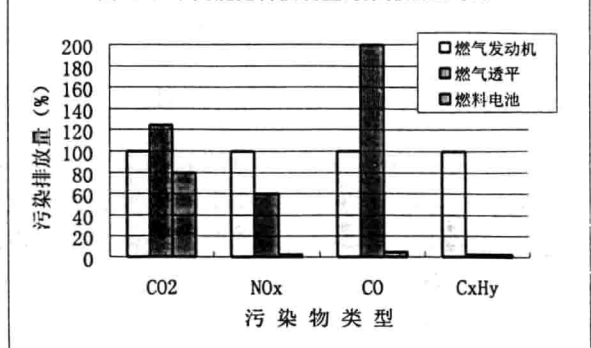


受热力学第二定律的限制, 热能转化为机械能的效率一般不超过 40%, 而整个能量转换过程的总效率则在 38% 以下。燃料电池却不然, 燃料无须经过燃烧而是以电化学反应的形式直接把其中的化学能转化为电能。其能量转化过程可表示为



这里, 反应过程及系统效率均不受卡诺因子影响, 其能量转换系

图 (2) 不同能量转换装置污染排放量对比



数在理论上应等于电池反应的吉布斯函数变化值 ΔG 与燃烧反应释放热 ΔH 之比，电池系统的总能量转换效率可高达 94.5%。

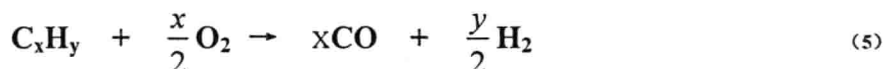
同时，由于不经过燃烧反应就可以把化学能转化为电能和热能，与其它热力装置相比，燃料电池的污染排放也极少。图（2）比较了三种不同能量转换装置的污染排放^[5]。

2 燃料电池的燃料

燃料电池的基本燃素是氢，目前主要使用氢和天然气、甲烷等具有较高 $\frac{H}{C}$ 比的气体燃料。根据工作温度不同，燃料电池可分为高温燃料电池和低温燃料电池两大类（见表（I））。在低温燃料电池中，非氢燃料（甲烷，天然气等）在进入电池前必须先经过一个转改器，通过化学反应把碳氢化合物转改为 CO 和 H₂。根据处理过程的不同，燃料在转改器中有热自给蒸汽转改（ATR—autothermen Dampfreformierung）和部分氧化转改（POX—partiellen Oxidation）两种形式。理想条件下，当燃料完全转改时，碳氢燃料在 ATR 里的净反应可写为^[6]



而对于 POX 过程，则是指在氧气严重不足的条件下（ $\lambda = 0.3 \sim 0.5$ ）使得碳氢燃料部分氧化，生成氢气和一氧化碳。POX 技术最早应用于炼油工业，目的是抑制在高温条件下（1300~1400 °C）高分子烃裂解时所发生的析碳现象。在无水蒸气参与的情况下，燃料在 POX 发生如下转改反应



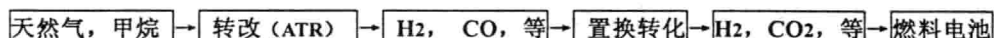
这样，经转改器后，碳氢燃料就转化为含 H₂ 和 CO 的新燃料气。对于天然气燃料，在低温电池中一般是让它先通过一个外置的蒸汽转改器



随后再用 CO 还原水蒸汽，置换出 H₂



其燃料的转改处理过程可表示为



而在高温燃料电池中，因自身工作温度较高，通过利用电池堆的废热，借助于甲烷在电极的自氧化反应，通过催化作用，燃气可以直接转改为氢和二氧化碳。



相对而言，高温燃料电池（MCFC、SOFC 等）有较强的抗杂质气体干扰能力。由表（I）可见，低温燃料电池（AFC、PEMFC、PAFC 等）对进入电极的燃料要求较严格，对 CO 和 CH₃OH 等气体较敏感；而高温燃料电池的电极要求控制的气体成份主要是 S 和 Cl 等，对进入电极燃气中的 CO 成分浓度并无特别限制。研究发现，在高温燃料电池如 SOFC 中，CO 甚至也可以直接用于生产电流^[7]。因此对于高温燃料电池，可以不需要有 CO 的氧化置换反应，这可大大简化燃料的准备过程，也使得高温电池对燃料有较宽广的适用性。

其实,燃料经ATR 或POX 转改后的燃气中并不一定要含有大量的氢,而只须有足够多的一氧化碳就可以了,因为氢可以通过水的还原反应(式(7))转化得到。于是进入转改器的燃料从理论上讲就不必要

求有很高的 $\frac{H}{C}$ 比,而可以是

$\frac{H}{C}$ 比较低的其它烃类燃料。

另外,目前燃料电池大多是使

用气体燃料,在保证液体燃料以气体状态进入转改器,以避免燃料转改时因与氧化剂的不均匀混合而发生析碳现象的情况下,就没有理由不可以使用液体燃料。人们目前正考虑用其它 $\frac{H}{C}$ 比不是太高的烃类液体燃料来替代氢和甲烷,以作为制备燃料电池电极

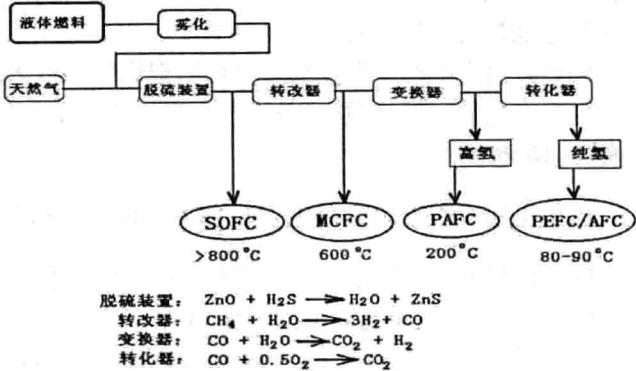
燃料的原料。图(3)介绍了目前针对于不同燃料电池的燃料准备过程。

3 应用预蒸发技术,以轻油为原料制备燃料电池的电极燃料

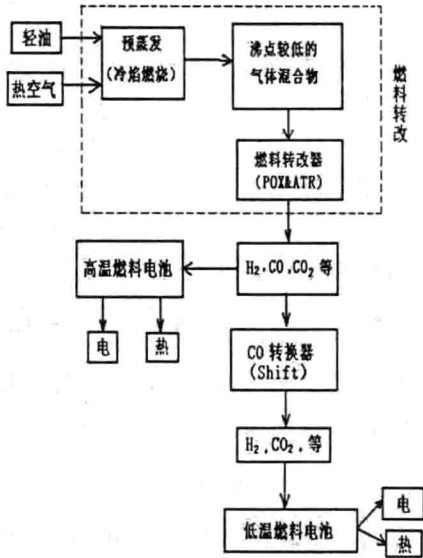
图(4)描述了一个以轻油(主要成分为庚烷)为原料的燃料电池电极燃料的制备流程。我们知道,为了避免燃料转改过程中发生析碳现象,燃料在进入转改器之前应与热空气(氧气)均匀混合。对于甲烷和天然气等气体燃料,这不存在什么问题。而对于轻油等液体燃料,为了保证它与空气的完全均匀混合,混合时燃料必须也是气体状态。这里就有一个提供燃料蒸发汽化的能量来源和燃料完全汽化前的着火防范问题。应用预蒸发技术可以解决这个问题。其中,利用烃类燃料的冷焰燃烧现象能够较好地实现轻油的预蒸发。

冷焰燃烧现象是指在一定的温度和压力条件下烃类燃料在热空气中发生的一种不着火的放热反应。这种反应的结果使得

燃料中大分子碳氢化合物裂解为小分子碳氢化合物,燃料的沸点下降,燃料与空气混合物的温度比反应前热空气的温度升高了 10—150K。即使是在等当量的条件下,燃料在热空气中也不立即着火,而只是氧化裂解,部分地转化为小分子物质,并释放出自身 5~15%左右的燃烧热,使混合物温度升高。冷焰燃烧后,燃料与热空气混合物的温度可升高至 480℃ 左右,燃料完全汽化并与空气均匀混合^[8]。



图(3) 不同燃料电池的燃料处理过程说明



图(4) 由轻油制备燃料电池电极燃料的流程示意图