

中国工程热物理学会

燃烧学学术会议

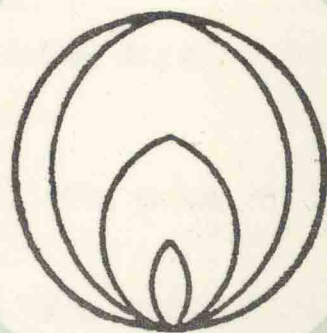
论文集

(下 册)

一九九六

武汉

中国工程热物理学会编



燃烧学目录 (下册)

五、燃烧污染控制

- 燃烧过程中快速型氧化氮形成机理及其影响因素 钟北京、傅维镠 V -1-7
- NH_3 多相氧化的实验研究 史学锋、冯波、周英彪、郑楚光 V -8-6
- 金属氧化物对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱硫反应特性及脱硫反应活化能的影响研究
..... 陈亚非、高翔、骆仲泐、李绚天、周劲松、倪明江、岑可法 V -14-8
- N_2O 、 NO 生成与分解化学反应动力学模拟与实验研究
..... 刘皓、陆继东、冯波、刘德昌、林志杰 V -22-8
- 挥发份的均相反应对 N_2O 、 NO 生成与分解机理的影响
..... 刘皓、冯波、袁建伟、王晶红、刘德昌、林志杰 V -30-6
- 石灰石脱硫的加压热重分析试验研究 刘柏辉、刘前鑫 V -36-6
- 高温下工业废渣对 CaO 固硫的影响
.. 廖燕屏、周俊虎、吴晓蓉、姚强、曹欣玉、范浩杰、戴成峰、岑可法 V -42-6
- 四角切圆燃煤锅炉燃烧噪音和炉墙振动频谱特性的试验研究
..... 周俊虎、周末、寿伟义、姚强、曹欣玉、岑可法 V -48-5
- $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ 的分解及产物 CaO/MgO 固硫特性的比较
..... 李成之、丁丽萍、杜东兴、吴建国 V -53-9
- 分级燃烧时 NO_x 排放特性的数值研究
..... 范耀国、姚洪、徐明厚、袁建伟 V -62-6
- 不同燃烧工况下燃煤飞灰抽提液中有机污染物的分布
..... 徐明厚、姚洪、晏蓉 V -68-5
- 火花点火天然气发动机准维燃烧模型研究
..... 左承基、赵奎翰 V -73-7

六、液雾燃烧

- 多组份混合燃料滴着火规律的研究 葛阳、傅维镠 VI -1-9
- 限流沿对撞壁射流近壁区混合过程影响的实验研究 (二)
..... 林荣文、苏万华、谢辉、史绍熙 VI -10-8

限流沿对撞壁射流近壁区混合过程影响的实验研究 (一)	林荣文、苏万华、谢辉、史绍熙	VI -18-8
气体燃料回流区分级着火试验研究	靳世平、钱壬章、宗仰炜	VI -26-6
用单一循环 LDA 测量法研究四气门汽油机缸内滚流运动的湍流结构	史绍熙、刘书亮、李玉峰、许振忠	VI -32-6
四气门汽油机缸内滚流运动对燃烧过程影响的研究	李玉峰、刘书亮、史绍熙、许振忠	VI -38-6
涡流比对直喷式柴油机喷雾燃烧和碳粒生成影响的研究	赵奎翰、魏建勤、张惠明、息树和、刘文胜、周作恒	VI -34-5
火花点火发动机的末端气体自燃及爆震的研究	傅茂林、王良煜、刘文胜、李建权	VI -39-6
提高涡流室柴油机经济性的研究	邓名华、孟昭昕	VI -45-6

七、燃烧测试技术与其他燃烧技术

无声放电场作用下产生 OH 自由基的实验研究	高泰荫、信一兵、黄军涛、王国恒	VII -1-6
无声放电作用下碳烟氧化的实验研究	高泰荫、信一兵、梁建益	VII -7-4
摩擦火花与热表面引发火灾危险性比较研究	龚允怡、古文革、童军	VII -11-5
热载体干馏制气的气汽联产试验研究	曹源泉、任有中、钱剑清、郑航	VII -16-6
新型点火器抑制腔内压力波的实验研究	翁春生、金志明、袁亚雄	VII -22-6
煤粉炉内燃烧辐射图象处理和燃烧过程数值模拟相结合初探	周怀春、程浩斌	VII -28-6
细水雾与火焰相互作用的实验研究	姚斌、廖光煊、秦俊、范维澄	VII -34-7
粒子图象测速技术在内燃机缸内流场研究中的应用	杨延相、王天友、刘宁、林荣文	VII -41-8

液体火箭发动机高频自激振荡燃烧的数值模拟	赵文涛、周进、聂万胜、庄逢甘	VII -49-8
涡喷发动机燃烧室数值计算	赵坚行、赵小明	VII -57-7
区域法数值模拟短突扩压器流场	赵坚行、雷雨冰	VII -64-6
森林地表火火行为预测预报图形显示系统	朱霁平、王海晖、张军华、姜伟	VII -70-6

燃烧过程中快速型氧化氮形成机理及其影响因素*

钟北京 傅维镛

(清华大学工程力学系,北京,100084)

摘要: 本文讨论了快速型 NO 的形成机理, 以及影响快速型 NO 生成的主要因素(氧气浓度, 火焰温度, 换热条件和燃料种类), 发现控制火焰初始区氧气的浓度和温升速度是降低快速型 NO 生成的最重要措施。

关键词: 快速型 NO; NO_x 排放; 锅炉; 燃料燃烧

STUDY ON MECHANISM OF PROMPT NO FORMATION AND ITS AFFECTING FACTORS IN COMBUSTION PROCESS

Zhong Beijing and Fu Weibiao

(Engineering Mechanics Department, Tsinghua University, Beijing, 100084)

ABSTRACT

The mechanism of prompt NO formation and its major affecting factors (O₂ concentration, flame temperature, exchange heat condition and fuel type) is discussed in this paper, it is found that control of O₂ concentration and heating rate were most significant measure for reducing prompt NO emission.

Keywords: Prompt NO; NO_x Emission; Boiler; Fuel Combustion

一、引言

燃料燃烧过程中形成的氮氧化物主要包括 NO, NO₂ 和 N₂O。但是在一般情况下 NO 占绝对优势 (大于 90-95%)。火焰中 NO 的形成主要有三种机理: 热力型, 燃料型和快速型。燃料及其燃烧方式的不同, 占主导作用的机理也不同。例如, 燃烧固体燃料时 NO 的排放量取决于燃料型机理, 而燃烧气体和低含氮量的液体燃烧时 NO 的形成量取决于热力型机理。燃烧过程中快速型 NO 的形成量随燃料成分和燃烧条件的不同从 40 到 150-200mg/m³ 范围内波动^[1,2]。这样的浓度对于动力锅炉只占 NO_x 总排放量的 10-15%。但是, 对于实施降低燃料型和热力型 NO 措施的锅炉, 上述快速型 NO 的浓度可达到总 NO_x 排放量的 30-50%^[1]。现代锅炉大多采用了不同的降低 NO_x 形成和排放的措施, 其中某些措施 (如分级配风) 在降低 NO_x 总排放量的同时增大了快速型 NO 的相对值和绝对值^[3]。因此, 为了使 NO_x 的排放量达到最低, 在抑制燃料型和热力型 NO 的

* 本文的研究得到国家教委留学回国人员启动基金的资助

同时必须采取降低快速型 NO 形成的措施。

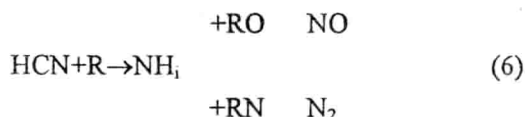
本文用数值模拟的方法研究了燃料燃烧过程中快速型 NO 形成的基本规律, 并寻找减小快速型 NO 形成的燃烧方法。

二、简化的快速型 NO 的形成模型

快速型 NO 的形成发生在燃烧碳氢燃料时火焰的根部。它的形成过程在很短的时间间隔内完成, 并伴随有大量的 HCN 超前形成。空气中的氮气与碳氢基在温度较低的火焰初始区发生作用, 形成含氮中间产物, 如 HCN, CN, NH, N 等。这些中间产物进一步氧化, 形成快速型 NO。上述碳氢基主要是 CH, CH₂, C₂ 和 C。它们与 N₂ 的反应主要有:



然而, 许多研究者认为在快速型 NO 的形成过程中 CH 和 CH₂ 起决定性作用。在我们的计算模型中, 快速型 NO 的形成机理也只考虑了反应(1)和(2)(详细的基元反应动力学基理模型请参阅文献[4])。反应(1)和(2)形成的含氮中间产物通过如下反应体系, 或氧化形成 NO, 或还原成 N₂:



其中 R — 活性基(H, O, OH), RO — 含氧基(O, OH), RN — 含氮基(HCN, NH_i, N)。

对于反应(1)和(2)在形成快速型 NO 的重要性问题, 有许多文章进行过比较, 但得出的结论却存在很大的差异。有的认为反应(1)在快速型 NO 的形成过程中是主要的, 而反应(2)是不重的^[5]; 另一些作者得到的结论正好相反^[6]。在我们的计算模型中, 反应(1)和(2)的动力学常数是经过计算结果和实验结果的比较后确定的, 其具体的数值采用了文献[1]的数据:

$$K_1 = 8 \times 10^{11} \exp(-11120/RT) \quad (7)$$

$$K_2 = 2.8 \times 10^{12} \exp(-22800/RT) \quad (8)$$

关于上述反应速度常数, 文献[5]也进行了详细的讨论。该文认为, 反应 CH₂+N₂ 对快速型 NO 的形成不重要, 因而重点讨论了反应 CH+N₂ 的速度常数。该文通过固定反应活化能(E)来调整指数前因子 A 的办法, 把计算结果与 Bartok 等人的实验数据^[7]作比较, 把两者比较吻合时的 A 值作为模型中反应速度常数中的指数前因子。最后得到的反应速度常数为: $K_1 = 3.0 \times 10^{11} \exp(-13600/RT)$ 。然而该值用于模拟其它实验结果(如低压实验)时也存在较大的误差, 该文作者解释为他们的模型没能准确地预测到 CH 的浓度。但是, 用我们选取的反应速度常数也能较准确地预报 Bartok 等人的实验结果(见图 1)。

因此, 关于快速型 NO 形成的关键反应及其反应速度常数尚无定论。速度常数的准确性也难以比较, 其具体值的选择取决于反应动力学机理模型的确定。下面给出用我们的模型得到的部分结果。

三、影响快速型 NO 形成的因素

由于快速型 NO 只在温度较低的火焰初始区形成, 因此, 影响快速型 NO 形成的主要因素是: 火焰早期混合区的氧气浓度, 温度, 换热条件以及所用燃料的种类等, 下面分别予以讨论。

1. 氧气浓度的影响

火焰初始区氧气浓度对快速型 NO 的形成影响最大。计算结果表明, 快速型 NO 的生成量与空气过剩系数之间存在极值关系, 这与已知的实验结果是一致的(如见图 1 Bartok 的实验数据)。如图 2 所示, 存在两个表征 NO 显著形成的空气过剩系数区。在 $\alpha > 1$ 的区域, NO 的形成主要决定于热力型机理。在第二个区($\alpha < 1$), 如果燃烧不含燃料氮的燃料, 则 NO 的形成主要由快速型机理来决定, 且在 $\alpha_{\max} = 0.65-0.8$ (取决于不同的燃料)处 NO 的形成量达到最大。这个最大值决定了天然气-重油锅炉 NO 的最低排放水平。在这两个区之间存在另一个空气过剩系数 $\alpha_{\min}$ 区, 在该区 NO 的总形成量达到极小。 $\alpha_{\min}$ 和 $\alpha_{\max}$ 一样与燃料种类有关。

空气过剩系数对快速型影响的另一个特性是存在一个稍大于 $\alpha_{\max}$ 的临界空气过剩系数 α_{cr} , 它反应了在不同的空气过剩系数区, 快速型 NO 随反应时间的还原特性。当 $\alpha > \alpha_{cr}$ 时, NO 快速形成后一直保持, 且 α 越小, NO 越大(图 3)。当 $\alpha < \alpha_{cr}$ (特别是 $\alpha < \alpha_{\max}$) 时, 最初快速形成的 NO 达到最大值 $NO_{\max}$ 后, 接着又发生 NO 的还原过程, 最终的 NO 由火焰温度和 α 决定。在这种条件下, α 越小, NO 还原效果越明显。

计算结果表明, $\alpha_{\max}$ 和 α_{cr} 的值取决于燃料的种类。图 4 给出了燃料种类对 $\alpha_{\max}$ 和 α_{cr} 的影响。由图 4 可见, 对所研究的碳氢燃料, 燃烧甲烷时, $\alpha_{\max}$ 和 α_{cr} 的值为最小, 分别为 $\alpha_{\max} = 0.65$ 和 $\alpha_{cr} = 0.70$, 燃烧乙炔时 $\alpha_{\max}$ 和 α_{cr} 的值为最大, 分别为 $\alpha_{\max} = 0.70$ 和 $\alpha_{cr} = 0.75$ 。 $\alpha_{\max}$ 和 α_{cr} 的值随着碳氢燃料分子量的增加而增大。燃烧 CO 和 H_2 时, $\alpha_{\max}$ 相应为约 0.9 和大于 1.0, 且在所研究的空气过剩系数范围(0.50-1.1)内未发现 NO 还原的现象。

2. 温度的影响

温度对快速型 NO 的影响类似于对热力型 NO 的影响, 即在整个温度范围内呈指数增长。但是由于它们对温度的生成特性不同, 因此温度对其的影响程度有很大的差异。如上所述, 快速型 NO 在火焰初始区形成, 而火焰初始区的温度大大地低于火焰中心, 一般初始区火焰温度低于 1500-1600K, 在这样的温度范围内, 温度对 NO 的生成量影响不大, 近似地可以用斜率很小的线性关系来描述^[8]。

3. 炉内换热条件的影响

炉内换热条件对快速型 NO 的影响主要是指初始区火焰的加热速度。初始区火焰的加热速度可用火焰初始温度 T_0 , 最高温度 $T_{\max}$ 和对应的温升时间 τ 来定义, 即:

$$\varphi = \frac{T_{\max} - T_0}{\tau} \quad (9)$$

对于不同的空气过剩系数 α ，加热速度 φ 对NO的影响不同。NO的形成过程随着 α 的不同可分成3-4个特征阶段(如图5)。第一阶段，对所有的 α ，当火焰温度达到1200K左右时开始形成快速型NO，并在很短的时间内达到极大值。第二阶段对所有的 α 持续时间较长(取决于 α ，但不是单值的)，在这个区烟气中的NO浓度变化很小。第三阶段只发生在 $\alpha \leq 0.7$ 的情形下，在这个区发生NO的还原过程。第四阶段对所有的 α ，烟气中NO的浓度由于热力型NO的形成而迅速增大，而且对于 $\alpha \geq 0.8$ 的工况条件下， α 越大，越早开始形成热力型NO。

对于单一空气过剩系数工况，火焰加热速度单值地导致快速型NO浓度的升高(图6)。随着 φ 的增大，形成快速型NO的初始温度 T'_{NO} 升高，且形成快速型NO的温度范围 $\Delta T = T''_{NO} - T'_{NO}$ 增大，因而，快速型NO的形成发生在较高的温度区内，结果由于链式反应的加快导致首先增大HCN，然后增大NO的形成。计算结果表明，对于不同的 α 和 φ ， $T'_{NO} = 1170-1350K$ ，相应的 $\Delta T = 50-100K$ 。这再一次证明了快速型NO只在火焰初始区很窄的温度间隔内形成的结论。

4. 燃料种类的影响

实验^[1]发现，燃烧炭-氢燃料时形成较多的快速型NO，而燃烧CO和H₂时快速型NO的生成量非常少，甚至几乎没有。表1给出了燃烧不同气体燃料时测量到的快速型NO排放量。本文理论计算得到了类似的结果(图7)。分析这些结果发现，快速型NO的生成量直接受燃料中炭-氢原子的个数比(C/H)或燃料中炭原子的个数与理论燃烧该燃料所需氧气的摩尔数之比(C/O₂)的影响。参数(C/H)或(C/O₂)越大，形成的快速型NO越多。如果选用参数C/O₂，则快速型NO的生成量可用下式来估算($\alpha = 1.0$, $T = 1750K$):

$$NO = 100(C/O_2) \quad (10)$$

其中NO的量纲为ppm。

表1 燃烧不同气体燃料时测量到的快速型NO的浓度^[1]

燃料	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	U.K.motor spirit(C/H= 0.47 ~ 0.64)	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₆ H ₆	CH ₃ OH
NO, ppm	47	55	59	65 ~ 74	67	85	85	53

四、降低快速型NO形成措施的简要讨论

由于快速型NO的形成仅限于火焰初始区，因此不是所有降低NO_x排放的方法都适用于降低快速型NO。

对于燃烧气体或液体燃料的锅炉，常常采用烟气循环和向炉内喷水或蒸汽的方法来降低火焰最高温度，以达到降低热力型NO的目的。烟气循环同样可用来降低快速型NO的形成，但必须把烟气送入火焰初始区。即使这样，其效果远远低于对热力型NO

的作用。计算表明,即使循环烟量达到 $R=25\%$,快速型 NO 也只降低 18-20%。然而,同样可降低热力型 NO 的向炉内喷水或蒸汽的方法却不能降低快速型 NO 的形成量,因为这种作用于最大热量释放区的方法对火焰初始区的温度条件不产生任何影响。

由图 3 和图 6 可见,局部空气过剩系数和火焰初始区的温升速度对快速型 NO 的形成具有很大的影响。浓淡和分级燃烧是目前实现低局部空气过剩系数最普遍的方法,是降低 NO_x 排放最有效的炉内措施之一。为了减少快速型 NO 的形成,一次风空气过剩系数 α_1 应小于 $\alpha_{\max}$,对煤粉锅炉通常 α_1 小于煤的挥发分含量 $V_{\text{ar}}(\%)^{[9]}$ 。而降低火焰初始区的温升速度可以通过送入一定量的循环烟气到一次风来实现。

五、结论

由以上讨论可得到如下结论:

(1). 虽然快速型 NO 在 NO_x 总排放量中一般不大,但对于气体-重油燃料分级燃烧工况,快速型 NO 决定了锅炉最小可能的 NO_x 排放水平。

(2). 局部空气过剩系数和火焰初始区的加热速度是影响快速型 NO 形成最主要的因素,因此,降低快速型 NO 生成量最有效的方法是浓淡或分级燃烧,以及把循环烟气送入到一次风中。

(3). 燃料种类对快速型 NO 生成量的影响取决于燃料的分子结构,燃料中 C/H 或 C/O₂ 比越大,快速型 NO 的生成量越高,它与 C/O₂ 之间可用近似的线性关系来描述。

参考文献

- 1 Hayhurst A. N., Vince I. M. Prog. Energy Combust. Sci. 6, 35(1980).
- 2 Sigal I. Ya., Teploenergetika, 1983, No.9, pp.5-10(in Russian).
- 3 Roslyakov P. V., Zhong B. J., Timofeeva S. A. Teploenergetika, 1992, No.8, PP.47-49(in Russian).
- 4 钟北京,徐旭常,燃烧科学与技术,1995, Vol.1, No.2, pp.120-128.
- 5 Miller J. M., Bowman C. T. Mechanism And Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion. Prog. Energy Combust. Sci., 1989, Vol.15, pp.287-338.
- 6 Sanders W. A., Lin C. Y., Lin M. C. Combust. Sci. Technol. 51, 103(1987).
- 7 Bartok W., Engleman V. S., Goldstein R. and del Valle E. G. AIChE Symp., Ser.126 68. 30(1972).
- 8 Roslyakov P. V., Zhong B. J., Teploenergetika, 1994, No.1, PP.71-75(in Russian).
- 9 钟北京,徐旭常,动力工程, 1995, Vol.15, No.5, pp.18-23.

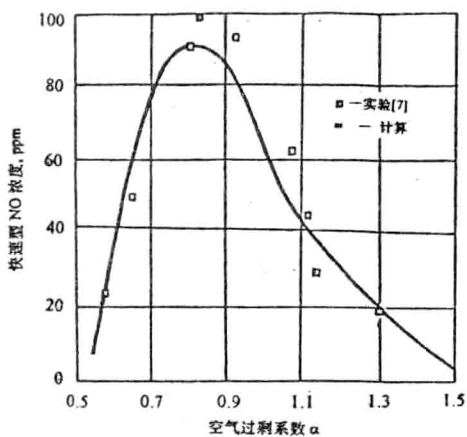


图1 快速型 NO 与空气过剩系数 α 的关系

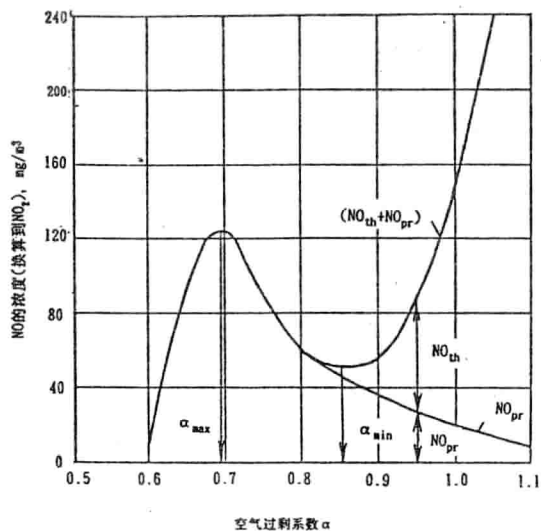


图2 空气过剩系数对热力和快速型 NO_x 的影响 (CH_4 火焰, $T=2000\text{K}$)

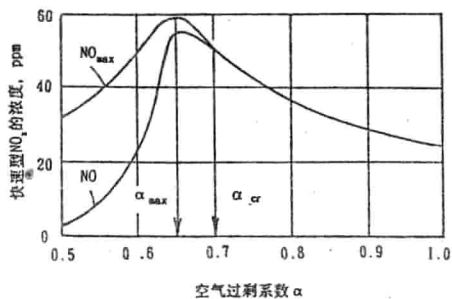


图3 快速型 NO 与空气过剩系数 α 的关系

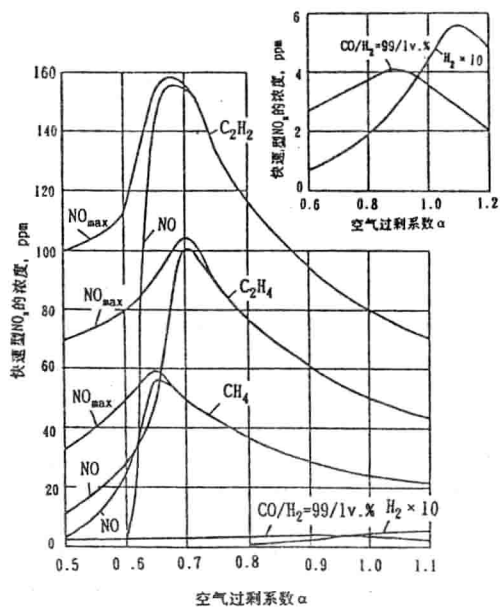


图4 燃料组成对快速型 NO_x 的影响

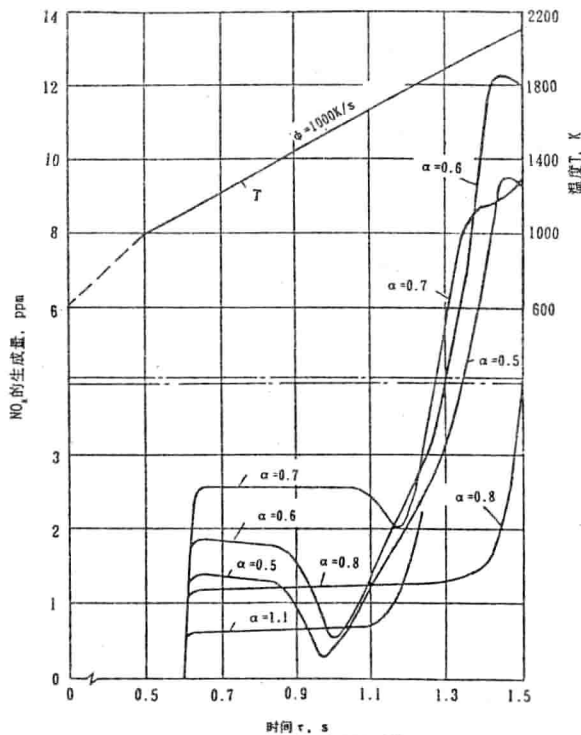


图5 燃烧天然气时 NO_x 的形成过程

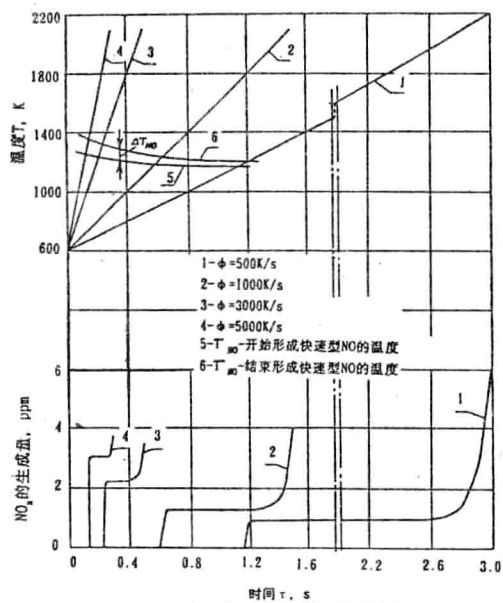
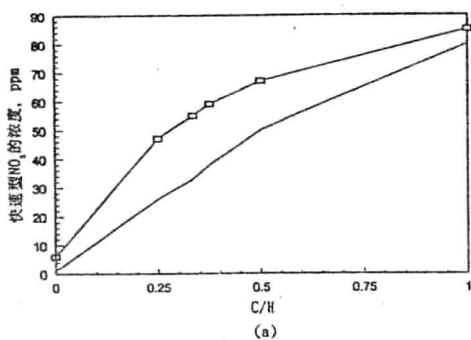
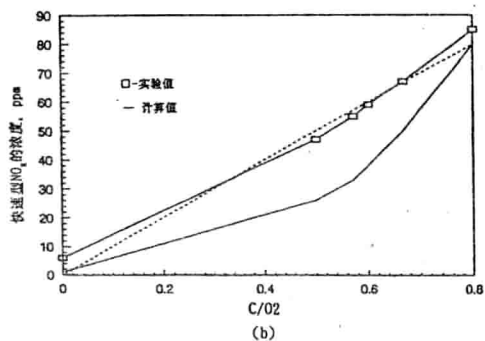


图6 加热速度对 NO_x 的影响(CH_4 火焰)



(a)



(b)

图7 燃料组成对快速型 NO_x 的影响

NH₃多相氧化的实验研究*

史学锋[†], 冯波, 周英彪, 郑楚光
华中理工大学煤燃烧国家重点实验室
湖北武汉, 430074

【摘要】本文在一个固定床反应器上研究了以钙基脱硫剂(CaCO₃)及其脱硫后的生成物(CaSO₄、煤灰)为床料NH₃的氧化过程。研究表明: 无论在高温或低温时, CaSO₄对NO_x和N₂O的生成起催化作用; 而CaCO₃、煤灰在低温时(T<1100K)对NH₃氧化成NO_x和N₂O有催化作用, 但在高温时(T>1100K)时对NO_x和N₂O的分解催化作用大于其生成起催化作用。这一结论对了解煤燃烧过程中特别是流化床中脱硫与NO及N₂O的生成有一定的指导意义。

1. 前言

煤燃烧过程中特别是流化床中为了减少SO₂的排放, 一般采用向炉内加入石灰石等添加物的方法。这些添加物质的存在, 使挥发分含氮物质的氧化机理异于纯单相氧化。因此研究钙基脱硫剂(CaCO₃)及其生成物(CaSO₄、煤灰)对NH₃和HCN的多相氧化有助于了解实际锅炉煤燃烧过程中脱硫对氮氧化物生成的影响。

Lin^[1]研究了石灰石和CaSO₄对NH₃氧化的影响。发现石灰石对NH₃氧化生成NO具有相当大的催化作用, 可使NH₃→NO的转化率达65%, 而CaSO₄存在时空管时NH₃氧化结果一致, 表明CaSO₄无作用。Iisa^[2]研究了CaSO₄等为床料时NH₃的氧化。发现以CaSO₄为床料时, 几乎没有N₂O发现, NO_x则随温度的升高而减少。De Soete和Nastull^[3]在一个小型流化床反应器上使用石灰石作催化剂研究了同样的反应。N₂O的转化率比Iisa等观察到的低, 但是其入口氧浓度仅为3500ppm。Lee^[4]也研究了以CaO和CaSO₄为床料时NH₃的氧化。发现CaO对NO_x生成有较强的催化作用。他们没有对NH₃氧化生成N₂O进行研究。

本文分别以CaCO₃、CaSO₄、煤灰为床料, 研究了NH₃的氧化, 以了解钙基脱硫剂及其生成物对NH₃转化为NO_x和N₂O的影响。

*本项目由煤燃烧国家重点实验室开放基金资助

†本文联系人

2. 实验装置、仪器及过程

实验在一个固定床反应器上进行,其结构如图1所示。反应气体由反应器顶部进入,经过反应器反应后由低部排出,经水冷除尘后分析其中的NO及N₂O浓度。使用的床料为CaCO₃、CaSO₄及煤灰,床料质量为1g,粒径为0-90 μ m,床料放置于反应器的多孔板上,高度为20mm左右,其特性如表一所示。

表一: 试验所用床料特性

床料	质量(g)	粒径(μ m)	床高(mm)
CaCO ₃	1.0	0-90	20
CaSO ₄	1.0	0-90	20
煤灰	1.0	0-90	22

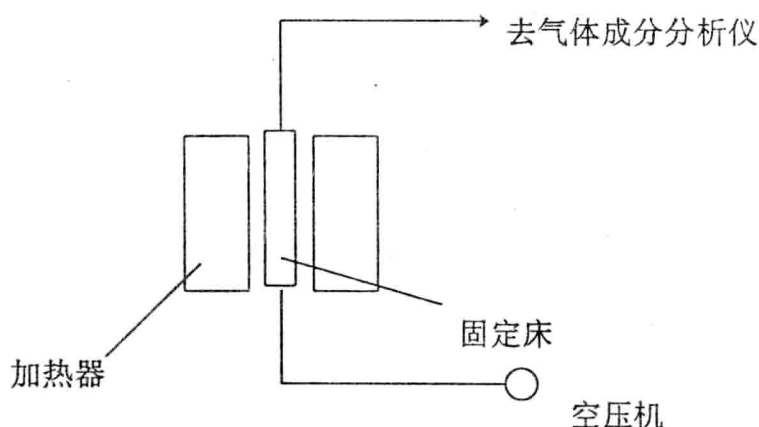


图1固定反应器简图

实验装置由一个内径为20mm长60mm的石英固定床反应器组成,该反应器置于一电加热炉中以达到所需温度,温度由一热电偶进行测量,为避免热电偶对反应系统的催化作用,将热电偶紧贴于反应器外壁而没有放在反应器内,将温度恒定一定时间后的测量表明,外壁温度与内壁温度相差不大于(小于10℃)。反应气体经一混合器后由于反应器上部进入,反应后的气体经过冷却接到各种测试仪器,测量各气体如NO_x、N₂O、O₂、CO和CO₂的浓度。

各种气体分别采用以下仪器进行测量:

N₂O-GC-ECD,国产103型,可测>0.5ppm浓度,精度0.5ppm

NO_x-岛津,0-1000ppm,精度0.1ppm

O₂-岛津,PT101,0-21%,精度0.1%

CO-岛津,0-5000ppm,精度0.1ppm

CO₂-岛津,0-15%,精度0.1%

3 实验结果及分析

图2所示为 CaCO_3 为床料 NH_3 氧化时 NO_x 及 N_2O 的生成。由图可见，当温度较低时， NO_x 和 N_2O 值较高，说明在低温下 CaCO_3 对 NH_3 氧化有正的促进作用，但是随着温度的升高， NO_x 和 N_2O 值变低，表明在高温下 CaCO_3 对 NH_3 氧化作用减弱，特别对 N_2O 生成，随温度升高其浓度一直下降，说明 CaCO_3 对 N_2O 催化生成作用较弱，或者说对 N_2O 催化分解作用增强。 CaCO_3 对 NO_x 的生成的影响比较复杂，但总的来说对 NO_x 分解有一定催化作用。

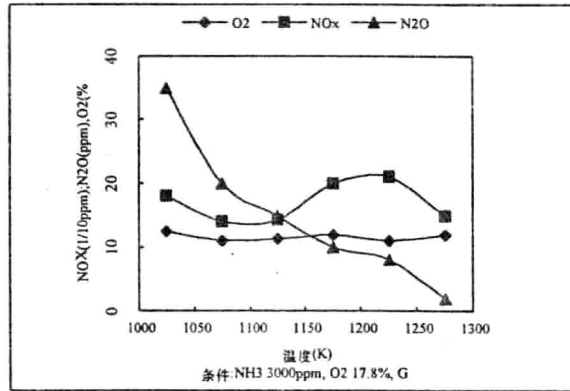


图2. CaCO_3 为床料时 NH_3 氧化

图3为 CaSO_4 为床料时 NH_3 氧化时 NO_x 及 N_2O 的浓度。如图所示，当温度小于1025K时，随温度的提高 CaSO_4 对 N_2O 生成的催化作用高于对其分解的催化作用；而当温度大于1025K时，随着温度的提高这种催化作用减弱，但是 CaSO_4 对 N_2O 生成的催化作用仍然高于其对分解的催化作用，而且对 NO_x 的生成也一直起催化作用，使得 NO_x 的浓度随温度的提高而增大。

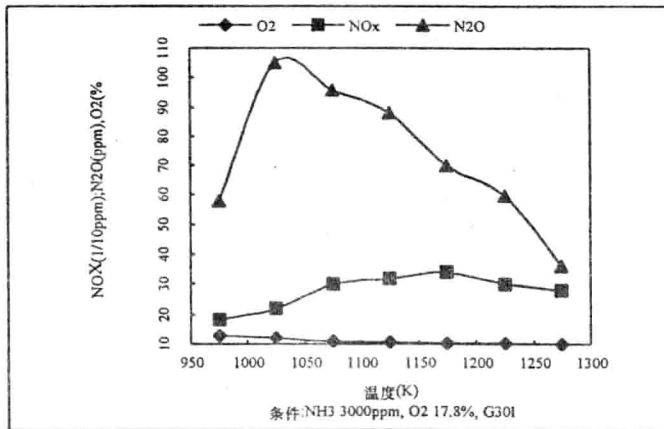


图3. CaSO_4 为床料时 NH_3 氧化

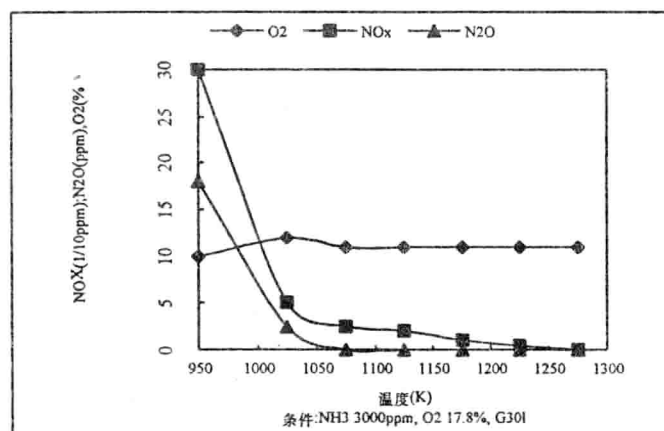


图4煤灰为床料时 NH_3 氧化

图4所示为煤灰为床料时 NH_3 氧化生成 NO 和 N_2O 的浓度由图可知,在1100K以下,煤灰对 N_2O 生成有很大的催化作用,但是随着温度升高,其催化作用逐渐减弱,到高于1100K时,煤灰对 N_2O 分解的催化作用大大高于其对生成的催化作用而使 N_2O 浓度很小.煤灰对 NO_x 生成的影响与 N_2O 的作用相似.

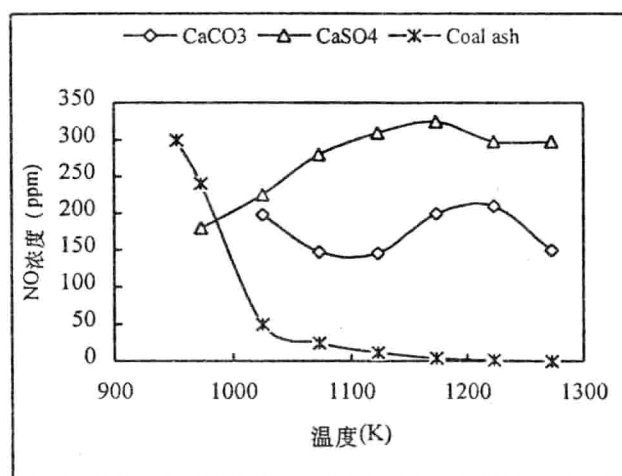
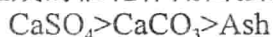


图5 床料存在时 NH_3 氧化生成 NO 的转换率

图5、图6分别为各种床料存在时 NH_3 氧化生成的 NO_x 和 N_2O 的浓度随温度变化.由图可知,各种床料对 NO_x 生成的催化作用由强到弱分别为:



而对 N_2O 生成催化作用的排列如下:



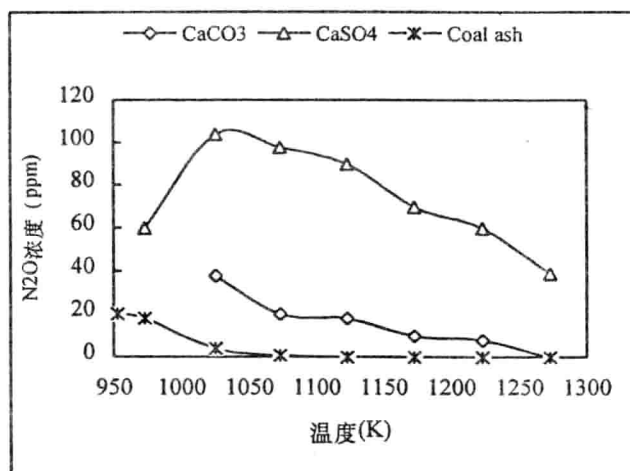


图6 床料存在时NH₃氧化生成N₂O的转化率

CaSO₄的作用较大可以解释当Ca/S比较大时NO_x浓度的增大,这可能是由于CaSO₄增多而使其对由NH₃生成NO_x的催化作用增强。至于N₂O,由于通过这种途径生成的N₂O本来就很少,因而对N₂O的总量影响不大。NH₃向NO_x的转化率在0-7.5%之间变化,而向N₂O的转化率在0-4.5%之间变化,这与Lisa^[2]和Lin^[1]的研究结果不同,他们发现CaSO₄的作用与空管时的效应相同.造成这种差异的原因还不清楚,有待进一步研究。

以CaSO₄、CaCO₃、Ash为床料时NH₃氧化时向NO_x和N₂O的转化率如表一。

表一. NH₃氧化时向NO_x和N₂O的转化率

温度	953K	973K	1023K	1073K	1123K	1173K	1213K	1223K	1273K
空管N-NO _x	-	2.46	-	4.16	6.61	7.18	7.16	1.44	0.76
N-N ₂ O	-	0.0	-	0.0	0.10	1.25	1.24	1.21	0.13
CaCO ₃ N-NO _x	-	-	3.59	2.63	2.64	3.78	-	3.97	3.02
N-N ₂ O	-	-	0.90	0.52	0.39	0.26	-	0.19	0.04
CaSO ₄ N-NO _x	-	3.46	5.10	5.50	5.82	6.30	-	5.53	5.44
N-N ₂ O	-	1.52	2.70	2.47	2.27	1.78	-	1.55	0.93
煤灰 N-NO _x	5.50	4.50	0.93	0.45	-	0.00	-	-	-
N-N ₂ O	0.46	0.28	0.06	0.00	-	-	-	-	-

由表可知NH₃向NO_x的转化率在0-7.5%之间变化,而向N₂O的转化率在0-4.5%之间变化。

4.结论

综上所述,可得出如下结论:

(1)钙基脱硫剂(CaCO₃)及其生成物(CaSO₄和煤灰)对NO_x和N₂O生成催化作用由强变弱的顺序为: CaSO₄>CaCO₃>Ash;

(2)在较低的温度下(1100K以下), CaCO_3 和煤灰对 NH_3 氧化生成 NO_x 和 N_2O 有一定的催化作用, 但是当温度升高时(高于1100K), CaCO_3 和煤灰对 NO_x 和 N_2O 分解的催化作用大于其对它们生成的催化作用, 因而使得 NO_x 和 N_2O 的排放相对降低。
(3)无论在何温度下 CaSO_4 对 NO_x 和 N_2O 的生成起催化作用。

5. 参考文献

- [1] W.G.Lin, J.E.Johnsson, K.Dam-Johansen and C.M.Van den Bleek. Interactions between NO_x emission and desulphurization in FBC. 12th International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, 1993, pp1093-1100.
- [2] K.Iisa, P.Salokoski and M.Hupa. Heterogeneous formation and destruction of nitrous oxide under fluidized bed combustion conditions. 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, 1991, pp 1027-1033.
- [3] G.G.de Soete and W.Nastoll. Catalytic nitrogen chemistry on CaO and CaCO_3 at fluidized bed temperature conditions. Report IFP No.39362, 1991.
- [4] T.Khan, Y.Y.Lee and R.A.Brown, Homogeneous Phase Formation of Nitrous Oxide from Hydrogen Cyanide in a Circulating Fluidized Bed Combustor, 12th International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, 1993, pp.489-495.

the Influence of Calcium-Based Sorbents on oxidation of NH_3

Shi Xuefeng, Feng Bo, Zhou Yingbiao, Zheng Chuguang
National Laboratory of Coal Combustion
Huazhong University of Science and Technology
Wuhan, P.R. China, 430074

Abstract-After study of how Calcium-based sorbent(CaCO_3) and solid materials(CaSO_4 and Ash) influence the conversion of ammonia to NO and N_2O in a fixed bed reactor, the following important conclusions are obtained: (1)the catalytic effects of CaCO_3 , CaSO_4 and Ash on ammonia to NO and N_2O are $\text{CaSO}_4 > \text{CaCO}_3 > \text{Ash}$ and $\text{CaSO}_4 > \text{CaCO}_3 > \text{Ash}$ respectively; (2)Below temperature of 1100K, calcium-based sorbent and solid materials have some catalytic effects on ammonia to NO and N_2O , when the temperature is increased above 1100K, catalytic destruction of NO_x and N_2O with CaCO_3 and ash is stronger than catalytic formation. So it makes the emission of NO_x and N_2O low; (3)whether in high or low temperature, CaSO_4 has strong catalytic formation of NO_x and N_2O .

Key words: Calcium-based sorbent, NO_x , NO_2 , oxidation