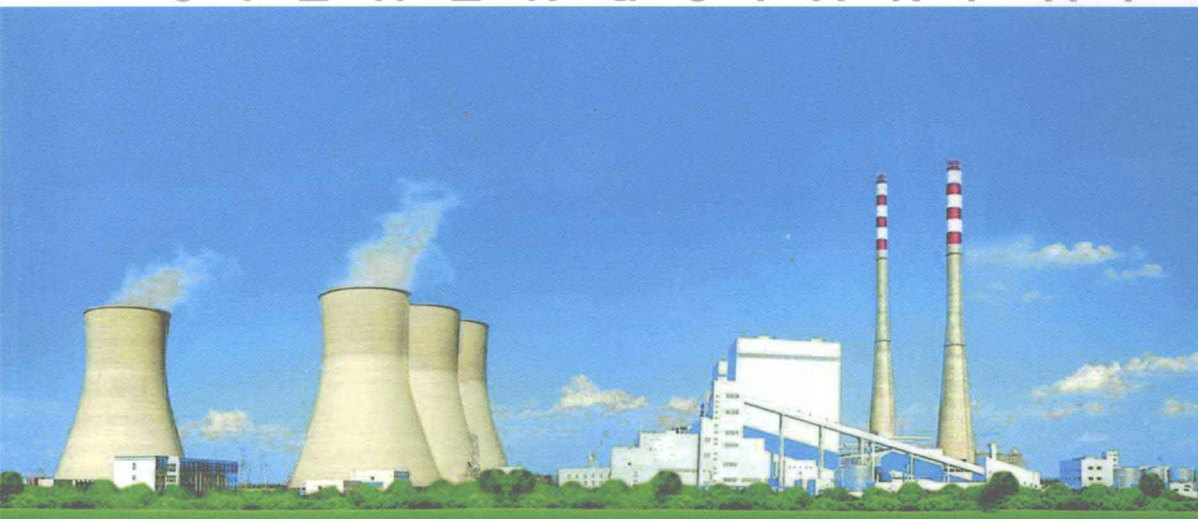




节能减排技术丛书

J I E N E N G J I A N P A I



燃煤电厂烟气脱硝 设备及运行

孙克勤 韩祥 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

我国烟气脱硝产业在环境保护部发布《火电厂氮氧化物防治技术政策》的指导下,已呈现出强劲发展的势头,建设了一定数量的烟气脱硝设施。“十二五”期间大量的烟气脱硝设施将会投入应用。为方便脱硝领域的培训工作,特编写了本书。

本书阐述了我国控制 NO_x 污染问题的有关政策,介绍了主要的 NO_x 控制技术,重点介绍了应用最普遍的低氮燃烧、SCR、SNCR、脱硝脱硫协同控制技术等,叙述了 SCR 烟气脱硝系统的调试验收、日常运行与维护 and 运行中应当注意的问题,并在附录中介绍了百万千瓦机组烟气脱硝运行规程案例,以备借鉴。

本书为燃煤电厂脱硝运行岗位及相关人员的培训用书,也可作为有关学校教学的参考书,同时适合环保工作者自学。

图书在版编目(CIP)数据

燃煤电厂烟气脱硝设备及运行 / 孙克勤, 韩祥主编. —北京: 机械工业出版社, 2011.6

(节能减排技术丛书)

ISBN 978-7-111-35053-8

I. ①燃… II. ①孙… ②韩… III. ①燃煤发电厂—
烟气—脱硝—设备 IV ①X701.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 113705 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 张秀恩 责任编辑: 张秀恩

版式设计: 霍永明 责任校对: 常天培

封面设计: 赵颖喆 责任印制: 乔 宇

北京瑞德印刷有限公司印刷(三河市胜利装订厂装订)

2011 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

169mm×239mm·14.75 印张·291 千字

0001-3000 册

标准书号: ISBN 978-7-111-35053-8

定价: 35.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

策划编辑: (010) 88379770

电话服务

网络服务

社服务中心: (010) 88361066

门户网: <http://www.cmpbook.com>

销售一部: (010) 68326294

教材网: <http://www.cmpedu.com>

销售二部: (010) 88379649

读者购书热线: (010) 88379203

封面无防伪标均为盗版

序

我国是燃煤大国，燃煤产生的 NO_x 是我国 NO_x 污染的最大来源。由于我国电力生产以火力发电为主，火力发电行业排放的 NO_x 与航空、汽运及其他工业的排放相比，处于主导地位。2010 年，全国燃煤电厂的 NO_x 排放量达到 1000 万 t 以上。我国已成为世界上排放氮氧化物的第一大国。若不严格控制，氮氧化物排放量在 2020 年将达到 3000 万 t，给我国改善大气环境质量带来巨大压力与挑战。

鉴于氮氧化物对大气环境的不良影响以及目前火电厂氮氧化物排放控制的严峻形势，2010 年初，环境保护部出台了《火电厂氮氧化物防治技术政策》。燃煤电厂烟气脱硝是控制 NO_x 排放的有效措施。国家“十二五”规划纲要提出了在“十二五”期间控制氮氧化物排放的规划和要求，“纲要”第六篇明确规定了“推进火电、钢铁、有色、化工、建材等行业二氧化硫和氮氧化物治理，强化脱硫脱硝设施稳定运行，加大机动车尾气治理力度。深化颗粒物污染防治……”等强化污染物减排和治理的要求。

《燃煤电厂烟气脱硝设备及运行》一书针对燃煤电厂烟气脱硝过程中遇到的各种问题，结合脱硝系统安装、调试、运行各个重要环节，从工程实际出发，对电厂烟气脱硝设备及运行情况进行了探讨，能够对燃煤电厂脱硝运行岗位及相关人员的培训和学校教学提供参考。

全书由东南大学能源与环境学院教授孙克勤和河南电力技师学院高级实习指导教师韩祥联合主编。孙教授专注于环境保护技术，潜心研究大气污染的治理，研究成果先后获得国家科技进步二等奖 2 项、省部级奖 8 项、何梁何利基金奖、中国工程院光华工程科技奖等，拥有发明专利授权 20 余项。非常令人痛心的是就在本书即将完稿之时，他却永远地离开了我们。他的英年早逝是我国环保界的一大损失。

令人欣慰的是孙克勤的合作者韩祥同志以及他的研究团队，仍在继续他未竟的事业。我相信，孙克勤教授坚持自主创新、为振兴我国的环保事业勤奋探索的精神将永存，他留下的这本书必定能够继续为我国的环保事业作出重要的贡献。

清华大学环境科学与工程研究院院长
中国工程院院士



2011 年 3 月于清华园

前言

当今世界存在三大环境问题：即温室效应、酸性降水（酸雨）、臭氧层破坏，根本缘由是现代化进程中 SO_2 、 NO_x 、 CO_2 、 CH_4 、CCIF 等工业有害气体的大量排放。据专家研究，由于温室效应，2050 年喜马拉雅山的冰川将消失一半，粮食总产量将比 2000 年下降 14%~23%，海平面将上升 9~107cm，极端天气将更加频发。如何有效控制工业有害气体和物质排放，已经引起全世界的高度重视，哥本哈根、坎昆气候峰会接连召开，逐步形成全球性气候政治文化。

2008 年全国氮氧化物排放量达到 2000 万 t，由于我国电力生产结构以火力发电为主，火力发电和航空、汽运及其他工业 NO_x 排放相比处于主流地位，2010 年，仅全国燃煤电厂 NO_x 排放量就达到 1000 万 t 以上。我国已成为世界第一氮氧化物排放大国。若不严格控制，氮氧化物排放量在 2020 年将达到 3000 万 t，给我国大气环境带来巨大的威胁。鉴于氮氧化物对大气环境的不利影响以及目前火电厂氮氧化物排放控制的严峻形势，国家提出了在“十二五”控制氮氧化物排放的规划和要求，2010 年初，环境保护部出台了《火电厂氮氧化物防治技术政策》。

燃煤电厂烟气脱硝是控制 NO_x 排放的有效措施。本书针对燃煤电厂烟气脱硝过程中遇到的各种问题，结合脱硝系统安装、调试、运行各个重要环节，从工程实际出发，对电厂烟气脱硝设备及运行情况进行了探讨，以期为燃煤电厂脱硝运行岗位及相关人员的培训和学校教学提供参考，同时也适合环保工作者自学。

本书由东南大学能源与环境学院教授孙克勤和河南电力技师学院高级实习指导教师韩祥主编，东南大学能源与环境学院沈凯、张亚平任副主编。东南大学能源与环境学院徐海涛、周长城，郑州供电公司韩丽及中电投平顶山鲁阳发电有限责任公司胡显亭、王磊参加了部分内容的编写工作（张亚平还参与了本书的出版策划工作）。

本书由郑州裕中能源有限责任公司高级讲师章明富主审，中电投平顶山鲁阳发电有限责任公司高级工程师程云参加了本书的审稿工作。

在本书编写过程中，听取了河南电力技师学院苏国政、陈水增、陈建国、尹季显、惠自洪，重庆电力技师学院黄恩洪、赵鸿逵，江西电力技师学院付小平，陕西省建筑科学研究院高级工程师韩永勋，新乡火电厂副总工程师卢国强等同志的宝贵建议，同时参考了书后所列的参考文献，谨在此一并表示衷心的感谢。由于作者的水平和经验所限，书中难免有一些缺点和疏漏，敬请读者批评指正。

编者

2011.1.20

目 录

序

前言

第一章 概论	1
第一节 我国 NO_x 的污染	1
一、氮氧化物 (NO_x) 的特性	1
二、氮氧化物 (NO_x) 污染物的来源	1
三、世界三大环境问题	2
四、 NO_x 的生成机理	2
五、 NO_x 的危害	8
六、我国各行业 NO_x 的排放量	9
第二节 我国燃煤电厂 NO_x 的排放现状及控制标准	9
一、我国燃煤电厂 NO_x 的排放	9
二、我国燃煤电厂氮氧化物控制政策及标准	10
第三节 影响燃煤电厂 NO_x 生成的主要因素	11
一、锅炉燃料特性的影响	11
二、锅炉过量空气系数的影响	11
三、锅炉燃烧温度的影响	11
四、锅炉负荷率影响	12
第四节 NO_x 控制技术概述	13
一、 NO_x 控制技术分类	13
二、燃烧中对 NO_x 的控制技术	13
第五节 燃烧后 NO_x 排放量的控制技术	20
一、湿法烟气脱硝技术	20
二、干法烟气脱硝技术	21
三、协同脱除二氧化硫和氮氧化物的技术	23
第二章 催化技术	28
第一节 催化技术的基本发展概况	28
一、国际方面对 SCR 脱硝催化剂的研究	28
二、贵金属催化剂	31
三、Pt/FC (氟化活性炭) 陶瓷环整体催化剂	31

四、催化剂常见的分类方法	32
五、固体催化剂的组成	33
第二节 催化剂的性能	34
一、催化剂的活性	34
二、催化剂的选择性	36
三、催化剂的稳定性	37
四、催化剂的可再生性	38
五、影响催化剂寿命的因素	39
第三节 催化剂的作用原理	40
一、催化剂发生作用时反应系统的状态	40
二、催化剂作用的突出特征	41
三、催化作用原理	42
第四节 SCR 催化剂设计参数	43
一、催化剂体积	43
二、催化剂面积	44
三、催化剂比表面积	44
四、催化剂壁厚	44
五、空间速率	44
六、面积速度	45
七、催化剂活性的数学表达式	45
八、催化剂孔距	46
九、催化剂间距	46
十、催化剂的寿命周期	46
十一、元素周期表及各元素读音参考资料	47
第三章 选择性催化还原 (SCR) 脱硝技术	49
第一节 选择性催化还原脱硝原理	49
一、SCR 反应原理	49
二、SCR 反应动力学	52
三、影响 SCR 脱硝率的主要因素	56
第二节 选择性催化还原脱硝工艺	59
一、SCR 脱硝工艺布置	59
二、Hai-Javad 改进后的尾部烟气段 SCR 工艺流程	62
三、液氨为还原剂的 SCR 脱硝工艺	64
四、尿素为还原剂的 SCR 脱硝工艺	67
五、氨水为还原剂的 SCR 脱硝工艺流程	70

六、SCR 还原剂的选择	71
第四章 SCR 的系统与设备	75
第一节 SCR 系统	75
第二节 SCR 系统工艺参数	78
一、入口 NO_x 浓度	78
二、脱硝率	78
三、空间速率	78
四、反应温度	79
五、反应时间	79
六、 NH_3/NO_x 摩尔比	79
七、转化率	80
八、逃逸率	80
九、反应器运行压降	80
第三节 供氨系统	81
一、还原剂	81
二、供氨设备	82
三、尿素-氨转化系统	86
第四节 注氨设备	88
一、稀释风机	88
二、供氨母管/集管	88
三、注氨格栅	90
第五节 反应器	94
一、反应器本体及各个组成部分	94
二、旁路部分	98
三、灰斗	99
第六节 吹灰器	100
一、气体吹灰器	100
二、声波吹灰器	101
第五章 SCR 的控制系统概况	103
第一节 控制原理与方法	103
一、SCR 装置的控制系统一般应采取的方案	103
二、SCR-DCS 分散控制系统	104
第二节 典型控制系统的功能与工程设计要求	105
一、对控制系统总的设计要求	105
二、对就地设备的要求	106

三、分析仪表·····	107
四、执行机构·····	107
第三节 SCR 脱硝控制系统对控制软件的要求·····	108
一、一般要求·····	108
二、人机接口·····	109
三、数据通信系统·····	109
第四节 模拟量控制系统 (MCS) ·····	110
一、基本要求·····	110
二、顺序控制系统 (SCS) ·····	112
第六章 燃煤电厂 SCR 系统调试 ·····	114
第一节 燃煤电厂 SCR 系统调试的内容·····	114
一、单体验证 SCR ·····	114
二、分系统调试·····	114
三、热态调试·····	115
四、168h 试运·····	115
第二节 燃煤电厂 SCR 系统调试准备·····	115
一、相关规范的确认·····	115
二、安全预防·····	116
三、热控仪表标定·····	116
四、通信和组织系统的确定·····	116
第三节 燃煤电厂 SCR 系统分系统调试·····	118
一、液氨卸料及存储系统调试·····	118
二、液氨蒸发系统调试·····	122
三、SCR 反应器系统调试·····	124
四、消防系统的调试·····	127
第四节 AIG 系统调试案例·····	128
一、工程概况·····	128
二、调试方案·····	128
三、测量方法及条件·····	129
四、调试结果·····	129
五、#8 机组第一阶段优化调试测量结果与分析·····	135
六、#8 机组脱硝工程 AIG 系统调试总结报告·····	139
第五节 脱硝系统热态通烟试运行·····	140
一、燃煤电厂 SCR 系统整套启动前的检查·····	140
二、燃煤电厂 SCR 系统的整套启动·····	141

第六节 SCR 系统的性能验收试验	146
一、脱硝系统 168h 满负荷试运	146
二、燃煤电厂 SCR 系统的性能验收试验	146
第七章 燃煤电厂 SCR 系统起、停	148
第一节 SCR 系统起动前的检查和准备工作	148
第二节 燃煤电厂 SCR 系统的起动	149
一、SCR 系统起动的基本程序	149
二、SCR 系统投运后的基本检查	150
第三节 SCR 系统的停运	150
一、SCR 系统的长期停运（锅炉停运）	150
二、SCR 系统的短期停运（锅炉不停）	151
三、紧急关闭 SCR	151
四、起动与停运时应注意的事项	152
第四节 燃煤电厂 SCR 系统停运期间的检查和维护	153
一、检查和维护工作内容	153
二、催化剂性能的检查与测试	155
第八章 燃煤电厂 SCR 脱硝系统运行	157
第一节 燃煤电厂 SCR 脱硝系统投运	157
一、SCR 的投运	157
二、SCR 系统运行调整应注意的事项	157
三、机组容量与喷氨量的关系	157
四、炉前 SCR 遮断阀开启和关闭条件	158
第二节 SCR 运行应控制的主要参数	158
一、脱硝率	158
二、氨消耗量	159
三、氨逃逸率	160
四、 NH_3/NO_x	160
五、 SO_2/SO_3 转化率	161
第三节 影响 SCR 系统性能的主要因素	161
一、化学因素	161
二、烟气特性	164
三、影响 SCR 性能的物理因素	165
四、烟气温度、风压、粉尘	166
五、锅炉负荷对 SCR 系统的影响	166
第四节 SCR 运行对锅炉的影响	166

一、钢架·····	166
二、烟道·····	167
三、空气预热器·····	167
四、引风机·····	167
五、SCR 旁路·····	168
六、省煤器旁路·····	168
第五节 SCR 系统运行监测·····	168
一、运行监测的必要性·····	168
二、监测计划考虑的因素·····	169
第六节 供氨系统运行·····	171
一、氨对 SCR 安全运行的影响·····	171
二、氨气防爆应注意的事项·····	172
三、消防及防爆措施·····	172
四、液氨储存·····	173
五、氨气供应系统·····	174
六、液氨槽车卸氨操作注意事项·····	174
第七节 燃煤电厂 SCR 系统常见问题分析·····	175
一、SCR 系统常见问题·····	175
二、声波吹灰器常见问题及分析·····	176
三、蒸汽吹灰器常见问题及分析·····	176
四、卸料压缩机常见问题及分析·····	178
五、防止结垢的措施·····	179
第九章 烟气脱硫脱硝协同控制技术·····	181
第一节 固相吸收/再生协同脱硫脱硝技术·····	181
一、CuO 协同脱硫脱硝工艺·····	182
二、活性炭协同脱硫脱硝工艺·····	184
三、NOXSO 工艺·····	186
第二节 气固催化协同脱硫脱硝技术·····	188
一、DESONOX 工艺·····	188
二、SNRB 工艺·····	189
三、循环流化床 (CFB) 工艺·····	191
第三节 吸收剂喷射协同脱硫脱硝技术·····	193
一、尿素净化工艺·····	193
二、石灰/尿素喷射工艺·····	194
三、喷雾干燥 LILAC 工艺·····	195

第四节 高能电子活化氧化法	197
第五节 湿法烟气协同脱硫脱硝技术	197
一、Tri-NO _x -NO _x Sorb 工艺	197
二、湿式络合吸收工艺	199
附录	201
附录 A 一百万千瓦机组 SCR 脱硝系统运行规程（摘录）	201
附录 B	214
一、《火电厂氮氧化物防治技术政策》	214
二、环境保护部科技标准司负责人就《火电厂氮氧化物防治技术政策》 答记者问	217
参考文献	221
永远的怀念（代后记）	222

第一章 概 论

第一节 我国 NO_x 的污染

一、氮氧化物 (NO_x) 的特性

我们通常所说的氮氧化物 (Nitrogen Oxides) 包括多种化合物, 如一氧化二氮 (N_2O)、一氧化氮 (NO)、二氧化氮 (NO_2)、三氧化二氮 (N_2O_3)、四氧化二氮 (N_2O_4) 和五氧化二氮 (N_2O_5) 等。除二氧化氮以外, 其他 NO_x 均极不稳定, 遇光、湿或热变成二氧化氮及一氧化氮, 一氧化氮又变为二氧化氮。职业环境中接触的是几种气体混合物, 常称为硝烟, 主要为一氧化氮和二氧化氮。总之, NO_x 的种类很多 (N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 和 N_2O_5 等), 造成大气污染的主要是一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO_2), 因此环境学中的 NO_x 一般就指这两者的总称 (NO_2 、 NO), 它们所占比例最大。当 NO_x 排入大气中后, 通过物理、化学作用, 引发一系列的环境问题。

一氧化氮 (NO) 为无色气体, 相对分子质量为 30.01, 熔点为 -163.6°C , 沸点为 -151.5°C , 蒸气状态时 (压力为 101.31kPa, 温度为 -151.7°C), 溶于乙醇、二硫化碳, 微溶于水和硫酸, 水中溶解度为 4.7% (20°C), 性质不稳定, 在空气中易氧化成二氧化氮。

二氧化氮 (NO_2) 在 21.1°C 温度时为红棕色刺鼻气体; 在 21.1°C 以下时为暗褐色液体; 在 -11°C 以下时为无色固体, 加压液化为四氧化二氮。 NO_2 的相对分子质量为 46.01, 熔点为 -11.2°C , 沸点为 21.2°C , 蒸气状态时 (压力为 101.31kPa, 温度为 21°C), 溶于碱、二硫化碳和氯仿, 微溶于水, 性质较稳定。

二、氮氧化物 (NO_x) 污染物的来源

大气中 NO_x 污染物来源于两个方面: 一是自然源, 二是人为源。自然源的 NO_x 主要来自微生物活动、生物体氧化分解、火山喷发、雷电、平流层光化学过程、土壤和海洋中的光解释放等。自然源产生的 NO_x 数量比较稳定, 相对基本平衡, 变化大的是人为源。人为源的 NO_x 由人类的生活和生产活动产生并排放进入大气。产生 NO_x 的人类活动主要有:

- 1) 化石燃料燃烧过程产生的 NO_x , 如燃煤电厂、交通车船和飞机燃料燃烧等。
- 2) 生产产品过程中产生的 NO_x , 如硝酸生产、冶炼等过程。
- 3) 处理废物过程产生的 NO_x , 如垃圾和污泥的焚烧等。

实际上, 人为排放的 NO_x 绝大部分源于化石燃料的燃烧过程, 随着社会经济发

展水平的提高而呈现增长的趋势。

三、世界三大环境问题

- 1) 温室效应, 其根本缘由主要是 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 。
- 2) 酸性降水(酸雨): 其根本缘由主要是: SO_2 、 NO_x 。
- 3) 臭氧层破坏: 其根本缘由主要是: CCl_4 、 NO_x 。

在造成世界三项大气环境污染的问题中, NO_x 都占有一定的份额, 足见其对人类生存环境危害之大, 这也是各个国家必须采取烟气脱硝的主要原因。

四、 NO_x 的生成机理

要治理 NO_x 污染必须研究 NO_x 的生成机理。 NO_x 的生成涉及多个基元反应, 机理较为复杂, 即便是较为简单的均相模型也只考虑了 86 种反应(共 166 种)。

在实际处理过程中, 一般将 NO_x 生成分为热力 NO_x (T- NO_x)、快速 NO_x (P- NO_x) 和燃料 NO_x (F- NO_x)。下面对这几种 NO_x 的生成机理分别作一介绍。

1. 热力 NO_x 生成机理

热力 NO_x 是指燃烧用空气中的 N_2 在高温下氧化而生成的氮氧化物。热力 NO_x 的生成机理是由前苏联科学家捷里道维奇(Zeldovich)提出来的, 因此又称为捷里道维奇机理。按照这一机理, 空气中的 N_2 在高温下氧化, 是通过如下一组不分支的链式反应进行的, 即



$$E_1=314\text{kJ/mol}, E_{-1}=0。$$



$$E_2=29\text{kJ/mol}, E_{-2}=165\text{kJ/mol}。$$

按照化学反应动力学, 可以写出

$$\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = k_1 c_{\text{N}_2} c_{\text{O}} - k_{-1} c_{\text{NO}} c_{\text{N}} + k_2 c_{\text{N}} c_{\text{O}_2} - k_{-2} c_{\text{NO}} c_{\text{O}} \quad (1-3)$$

N 原子是中间产物, 在短时间内, 可假定其增长与消失速度相等, 即其浓度不变

$$\frac{dc_{\text{N}}}{dt} = 0 \quad (1-4)$$

由式(1-1)和式(1-2)可得

$$\frac{dc_{\text{N}}}{dt} = k_1 c_{\text{N}_2} c_{\text{O}} - k_{-1} c_{\text{NO}} c_{\text{N}} - k_{-2} c_{\text{N}} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{NO}} c_{\text{O}} = 0 \quad (1-5)$$

因此, 有

$$c_{\text{N}} = \frac{k_1 c_{\text{N}_2} c_{\text{O}} + k_{-2} c_{\text{NO}} c_{\text{O}}}{k_{-1} c_{\text{NO}} + k_2 c_{\text{O}_2}} \quad (1-6)$$

将式 (1-6) 代入式 (1-3), 整理后可得

$$\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = 2 \frac{k_1 k_2 c_{\text{O}} c_{\text{N}_2} - k_{-1} k_{-2} c_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}}}{k_2 c_{\text{O}_2} + k_{-1} c_{\text{NO}}} \quad (1-7)$$

与 c_{NO} 相比, c_{O_2} 很大, 而且 k_2 和 k_{-1} 属同一数量级, 因此可以认为 $k_{-1} c_{\text{NO}} \ll k_2 c_{\text{O}_2}$ 。这样, 式 (1-7) 可简化为

$$\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = 2k_1 c_{\text{N}_2} c_{\text{O}} \quad (1-8)$$

如果认为氧气的离解反应处于平衡状态, 即 $\text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} \text{O} + \text{O}$, 则可得 $c_{\text{O}} = k_0 c_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$ 。

其中, $k_0 = k_3 / k_{-3}$, 代入式 (1-8) 可得

$$\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = 2k_0 k_1 c_{\text{N}_2} c_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (1-9)$$

式中, $2k_0 k_1$ 按捷里道维奇的实验结果可得, $K = 2k_0 k_1 = 3 \times 10^{14} \exp(-542000/RT)$ 。最后可得

$$\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = 3 \times 10^{14} c_{\text{N}_2} c_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \exp(-542000/RT) \quad (1-10)$$

式中 c_{O_2} 、 c_{N_2} 、 c_{NO} ——分别为 O_2 、 N_2 、 NO 的摩尔浓度 (mol/m^3);

T ——热力学温度 (K);

t ——时间 (s);

R ——通用气体常数 [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]。

式 (1-9) 和式 (1-10) 就是捷里道维奇机理的 NO 生成速度表达式。对氧气浓度大、燃料少的贫燃预混燃烧火焰, 用这一表达式计算 NO 的生成量, 其计算结果与试验结果相吻合。但是, 当燃料过浓时, 还需要考虑下面的反应:



式 (1-1)、式 (1-2) 和式 (1-11) 一起, 称为扩大的捷里道维奇机理。从工程应用角度来看, 上述的捷里道维奇机理已能充分说明问题。

由于氮分子分解所需的活化能较大, 故该反应必须在高温下才能进行。因此, 整个反应速度取决于最慢的反应式 (1-1)。由式 (1-1) 和式 (1-2) 可知, 一个氧原子首先和氮分子反应, 生成一个 NO 和一个 N ; 接着 N 立即与 O_2 反应, 生成另一个 NO 。即每产生一个氧原子, 同时生成两个 NO 分子。显然, 氧原子在整个链式反应中起着活化链的作用, 它来源于 O_2 的高温分解或被 H 原子撞击分解而生成。由式 (1-10) 可以看出, 生成 NO 的活化能很大, 其原因在于式 (1-1) 中 O 与 N_2 的反应比较困难。通常, 氧原子与燃料中可燃成分之间反应的活化能较小, 反应较

快。这一情况表明, NO 不会在火焰面上生成, 而是在火焰的下游区域生成。

但碳氢化合物燃料在火焰面上也会生成大量的 NO_x , 有人认为这种 NO_x 的生成机理与热力 NO_x 的生成机理不同, 称之为快速 NO_x 。

2. 影响热力 NO_x 生成的因素

(1) 温度的影响 温度对热力 NO_x 的影响是非常明显的, 热力 NO_x 又称为温度型 NO_x 。当燃烧温度低于 1800K 时, 热力 NO_x 生成极少; 当燃烧温度高于 1800K 时, 反应逐渐明显, 而且随着温度的升高, NO_x 的生成量急剧升高。

在实际燃烧过程中, 由于燃烧室内的温度分布是不均匀的, 在局部的高温区, 会生成较多的 NO_x , 它会对整个燃烧室内的 NO_x 生成起关键性的作用。因此, 在实际过程中应尽量避免局部高温区的出现。

(2) 过量空气系数的影响 过量空气系数对热力 NO_x 的影响也是非常明显的, 由于氧浓度增大, 在较高温度下会使氧分子分解所得的氧原子浓度增加, 使热力 NO_x 的生成量增大。实际过程中情况会更复杂一些, 因为过量空气系数的增加, 一方面会增加氧浓度, 另一方面会使火焰温度降低。从总的趋势来看, 随着过量空气系数的增加, NO_x 生成量先增加, 到一个极限值后会下降。

(3) 停留时间的影响 气体在高温区域的停留时间对热力 NO_x 的影响, 主要是由于 NO_x 生成反应还没有到达化学平衡而造成的。气体在高温区停留时间越长, 热力 NO_x 浓度就越高。同一过量空气系数下, 热力 NO_x 浓度随着停留时间的增长而增大; 当停留时间达到一定值时, 停留时间的继续增加对热力 NO_x 的浓度不再有影响。

(4) 其他影响因素 研究表明, 湍流对热力 NO_x 的生成量有一定的间接影响。因为湍流状况的改变, 使燃烧速率和燃气的放热状况发生改变, 故燃气的温度与压力的时间历程不同。这样, 湍流会因燃气温度和压力的时间历程的改变而对 NO_x 的生成产生影响。

燃料种类对 NO_x 的影响非常大, 但对于热力 NO_x 的影响较小, 主要是通过影响燃料 NO_x 和快速 NO_x 来影响总的 NO_x 的生成。

3. 快速 NO_x 的生成机理

快速 NO_x 的生成机理, 其基本的现象是碳氢系燃料在过度燃烧系数 $\alpha < 1$ 的情况下, 在火焰面内急剧生成大量的 NO_x , 而 $\text{CO}/\text{空气}$ 、 $\text{H}_2/\text{空气}$ 、 $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{空气}$ 的预混火焰却没有这种现象。对于 $\alpha > 1$ 的情况, 即使是碳氢化合物, NO_x 的生成速度也可用前述的热力 NO_x 生成速度描述。

有人认为热力 NO_x 和快速 NO_x 都是由空气中的氮在高温下氧化而成的, 故把这两种途径生成的 NO_x 统称为热力 NO_x 。氟尼莫尔 (Fenimore) 等人认为快速 NO_x 的生成机理与燃料 NO_x 的生成机理类同, HCN 是快速 NO_x 生成的重要中间产物。氟尼莫尔 (Fenimore) 等人认为快速 NO_x 的生成机理是碳氢化合物燃烧分解生成

CH、CH₂ 和 C₂ 等基团，并破坏了空气中 N₂ 分子键。其反应如下：



上述反应的活化能很小，故反应速度很快。同时，火焰中生成大量的 O、OH 等原子基团，它们与上述反应的中间产物 HCN、NH、N 等反应生成 NO，其反应如下：



4. 影响快速 NO_x 生成的因素

(1) 燃料种类对快速 NO_x 生成的影响 燃料可分为含氮燃料、碳氢类燃料和非碳氢类燃料。对于含氮燃料除考虑热力 NO_x 外，还需考虑燃料 NO_x 生成；对于非碳氢类燃料仅考虑热力 NO_x 即可；对于碳氢类燃料应考虑快速 NO_x 的生成。

当 $\alpha < 1$ 时，快速 NO_x 生成量随着 α 的增大而增大。如果不是烃类燃料，所生成的 NO_x 数量是极少的。当 $\alpha > 1$ 时，NO_x 主要在火焰带的后端生成，其生成速度可根据扩大的捷里道维奇原理加以说明，可以认为此时生成的是热力 NO_x。

(2) 过量空气系数 α 对快速 NO_x 生成的影响 根据 NO_x 的生成动态和过量空气系数 α 的关系，可把过量空气系数 α 的影响分成三个区域。对于 C₃H₈/O₂+空气火焰而言，第一个区域 $\alpha \geq 1$ ，基本上不生成快速 NO_x，大部分 NO_x 都是在火焰带的后端生成的；第二个区域 $0.7 \leq \alpha \leq 1$ ，有相当数量的快速 NO_x 生成，但还未达到与火焰最高温度相对应的 NO_x 平衡温度；第三个区域 $\alpha < 0.7$ ，快速 NO_x 的生成浓度与火焰最高温度时的平衡浓度大致相等。在第三个区域里，由于随着 α 的减小而使平衡浓度降低，故快速 NO_x 的生成量也降低。因此，快速 NO_x 的生成量的最大值在 $\alpha=0.7$ 附近达到。

上述数据是对 C₃H₈/O₂+空气火焰而言的，对一般情况 α 值不一定是 0.7，但在任何温度下，快速 NO_x 的生成量在某一过量空气系数 α 下有一个最大值。对于这种

倾向，在许多种预混火焰中都是相同的。

(3) 温度对快速 NO_x 生成的影响 快速 NO_x 的生成受温度的影响不是很大。只要达到一定温度，快速 NO_x 的生成主要决定于过量空气量。

(4) 压力对快速 NO_x 生成的影响 氟尼莫尔等研究了压力对快速 NO_x 生成的影响，由于火焰温度难以保持恒定，影响火焰温度变化的因素较多，所以压力对快速 NO_x 生成的影响也不容易作出明确的结论。

(5) 湍流脉动对快速 NO_x 生成的影响 西莫森 (Simoson) 等研究了湍流火焰中快速 NO_x 的生成特性。一般认为火焰带附近的快速 NO_x 浓度会因湍流强度的增大而加大。

5. 关于氟尼莫尔提出的快速 NO_x 生成规律

1) 快速 NO_x 只有在碳氢燃料燃烧时，且富燃料的情况下，即碳氢化合物 CH 较多、氧浓度相对较低时才发生。因此，在燃煤炉和内燃机中，一般快速 NO_x 生成在 5% (体积分数) 以下。它的生成速度快，就在火焰面上形成。

2) 快速 NO_x 的生成机理与热力 NO_x 不同，而与燃料 NO_x 生成机理非常相近。快速 NO_x 的生成实际上与温度关系不大。

3) 要降低快速 NO_x 的生成量，只要供给足够的氧气，以减少中间产物 HCN 、 NH_3 等即可。

6. 燃料 NO_x 的生成

(1) 燃料 NO_x 的生成途径 燃料氮形成的 NO_x 占流化床燃烧方式 NO_x 总排放的 95% (体积分数) 以上，对其他燃烧方式也占很大的比例。无论是挥发分燃烧还是焦炭燃烧都形成了大量的 NO_x ，燃烧过程中燃料氮平衡关系可用图 1-1 表示。

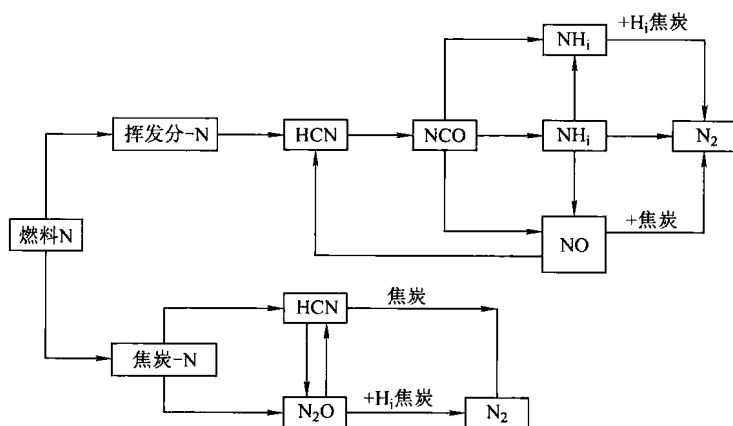


图 1-1 燃料氮平衡简图

从图 1-1 中可以看出，HCN 是由燃料氮与碳氢化合物分解的中间生成物快速反