

# O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下甲烷火焰中NO均相反应机理研究

赵然, 刘豪, 胡翰, 闫志强, 孔凡海, 吴辉, 邱建荣

(煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 湖北省 武汉市 430074)

## Homogeneous Reaction Mechanism Research on NO in CH<sub>4</sub> Flame Under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Atmosphere

ZHAO Ran, LIU Hao, HU Han, YAN Zhi-qiang, KONG Fan-hai, WU Hui, QIU Jian-rong

(State Key Laboratory of Coal Combustion (Huazhong University of Science and Technology), Wuhan 430074, Hubei Province, China)

**ABSTRACT:** Oxy-fuel combustion is one of several promising new technologies associated with mitigating the CO<sub>2</sub> rise in the atmosphere. NO reduction chemistry in methane flame under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere was studied using detailed kinetic modeling. A suitable reaction mechanism was chosen based on comparison of the calculations to experimental data. The influence of various parameters (temperature, equivalence ratio, fuel-N concentration) on NO reduction was investigated. Further, rate-of-production analysis was employed to study NO<sub>x</sub> reduction mechanisms in different atmospheres. The sensitivity of the results to the major reactions was analyzed. According to this study, NO reduction under fuel-rich condition by methane mainly proceeds via reaction: NO→HNO→NH→N<sub>2</sub>, while conversion of NO to N<sub>2</sub> under fuel-lean condition: NO→N→N<sub>2</sub>.

**KEY WORDS:** oxy-fuel combustion; chemical kinetics; reaction mechanism; NO<sub>x</sub>

**摘要:** 氧燃烧方式下由于高浓度CO<sub>2</sub>介质的存在对煤中氮的析出以及氮氧化物的多相转化有重要影响。该文基于化学动力学分析软件CHEMKIN对O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>及O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气氛下甲烷燃烧均相反应体系中NO的转化行为进行模拟计算,探讨了温度、过氧系数λ、CO<sub>2</sub>浓度、O<sub>2</sub>浓度、初始含N污染物组分等因素对NO形成及其还原的影响规律,采用生成率分析和敏感性分析工具分析了不同气氛富燃及贫燃条件下NO的反应机理。结果表明,2种气氛富燃及贫燃条件下NO的还原率变化规律相反,与空气气氛相比,富燃条件下O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛不利于NO的还原,而贫燃条件下O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛有利于NO还原。生成率分析表明高浓度CO<sub>2</sub>气氛能够促

进NO还原并对NO的生成具有一定的抑制作用。敏感性分析表明2种不同气氛下NO的反应历程区别不大,但所发生的重要反应有明显差别;在富燃及贫燃条件下,NO反应历程有明显区别,富燃条件下NO的主要反应历程为NO→HNO→NH→N<sub>2</sub>,贫燃条件下NO的主要反应历程为NO→N→N<sub>2</sub>。

**关键词:** 氧燃烧; 化学动力学; 反应机理; NO<sub>x</sub>

## 0 引言

氧燃烧是一种能够同时实现对CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>以及其他污染物协同控制的新一代燃烧技术。氧燃烧特有的无氮燃烧、烟气再循环以及烟气中高浓度的CO<sub>2</sub>介质等特点,促进了火焰和烟气中C/H/N基团、CO以及煤焦对NO的还原,导致了氧燃烧方式下NO的排放大量减少<sup>[1-2]</sup>。有关该方式下污染物形成以及联合脱除机制的研究是当前国际研究的热点问题之一。由于煤中氮的赋存和释放过程的复杂性,以及燃烧介质的改变,有关这种新型燃烧方式下煤中氮的热释放规律、氮氧化物的形成和迁移转化机理还需要进一步揭示。

氮氧化物的形成转化涉及到烟气中不同组分的均相反应以及煤焦表面的异相反应,而后的反应机理往往更为复杂。分级燃烧和碳氢燃料再燃是常规燃烧方式下控制NO<sub>x</sub>排放的有效技术手段,因此,人们对小分子碳氢燃料的燃烧机理以及NO的化学反应机理开展了大量的实验和理论研究,相关的研究<sup>[3-10]</sup>表明,O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下甲烷火焰中NO的还原率高于常规空气气氛。虽然在这些研究中已有相关的NO反应动力学机理分析<sup>[11-17]</sup>,但是关于高浓度CO<sub>2</sub>介质中CO<sub>2</sub>对NO基元反应的作用、2种气氛下NO的反应机理区别等还尚未有深入揭示。

**基金项目:** 国家重点基础研究专项经费项目(2006CB705806); 国家自然科学基金项目(50721005,50525619)。

Project Supported by Special Fund of the National Priority Basic Research of China(2006CB705806); Project Supported by National Natural Science Foundation of China(50721005,50525619)。

本文从化学反应动力学的角度,在前人实验数据的基础上建立了合理的动力学模型,对不同气氛下甲烷火焰中NO的还原过程进行了动力学模拟计算,考虑了多种因素对NO反应的影响,同时构建了NO反应历程的网络结构图,获得了影响NO还原的重要基元反应和反应官能团,从基元反应机理上合理的揭示了O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气氛下NO还原效率不同的主要原因。

### 1 计算方法

采用CHEMKIN软件包PFR模型,反应器长 600 mm,直径 42 mm,入口气体为CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)、Ar、NO(NH<sub>3</sub>/HCN),在 101.325 kPa下发生反应。

表 1 实验工况

Tab. 1 Experimental conditions

工况	$\lambda$	$\varphi(\text{CH}_4)$	$\varphi(\text{O}_2)$	$\varphi(\text{NO})$	$\varphi(\text{Ar})$	$\varphi(\text{CO}_2)$	混合气体流速/(cm <sup>3</sup> /s)
1	0.75	0.0904	0.136	0.0009132	0.7726868	0	7.744
2	0.75	0.0904	0.136	0.0009132	0.7468868	0.0258	7.744
3	1.2	0.049	0.118	0.0009135	0.8320865	0	10.2
4	1.2	0.049	0.118	0.0009135	0.7928865	0.0392	10.2

模拟结果与实验数据的比较见图 1, 其中:

$$\text{NO 浓度相对误差} = \frac{|\varphi(\text{NO})\text{模拟值} - \varphi(\text{NO})\text{测量值}|}{\varphi(\text{NO})\text{测量值}}$$

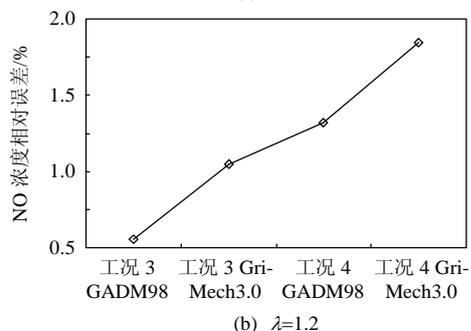
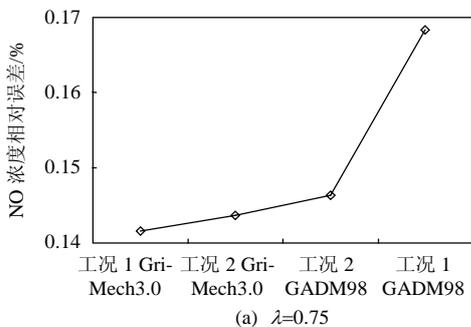


图 1 富燃及贫燃条件模拟值与实验数据比较  
Fig. 1 Experiment and simulation

比较模拟值与实验数据可知:富燃条件下,使用 Gri-Mech3.0 模型的模拟结果与实验结果比较吻

动力学机理模型选取了 2 个甲烷/NO<sub>x</sub>机理: Gri-Mech 3.0 和GADM98 机理。Gri-Mech 3.0<sup>[18]</sup>是由美国气体动力学研究所提出的标准甲烷氧化机理,其中涵盖了 5 种反应元素: C、H、O、N、Ar, 53 种化学物质和 325 个基元反应,很好地描述了甲烷的燃烧反应,同时也能反应NO<sub>x</sub>等污染物的形成过程。GADM98 机理<sup>[19]</sup>包含 65 种化学物质和 438 个基元反应,是重要的C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>碳氢燃料与氮氧化物均相反应机理<sup>[20-23]</sup>。

为了在不同条件下选择合理的动力学机理模型,本文采用了文献[24]中的实验工况和实验数据(反应器入口 2.755 mm处的实验测量值,温度 1 450 K,过氧系数用函数 $\lambda$ 表示,反应物各组分浓度为体积浓度,实验工况见表 1)作模拟对比值。

合;而贫燃条件下使用 GADM98 模型得到的模拟值与实验数据比较接近。因此,在本文的模拟工作中富燃条件下选用 Gri-Mech3.0 模型;贫燃条件下选用 GADM98 模型。对于过氧系数 $\lambda=1$ 的情况,采用 GADM98 模型。计算中所涉及到的定义如式(2)~(5)。其中,固定氮总量用函数  $T$  表示;NO 还原率等价于 NO 降解率:

$$T = \varphi(\text{NH}_3) + \varphi(\text{HCN}) + \varphi(\text{NO}) \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{\text{入口 } \varphi(\text{O}_2)}{\text{化学平衡 } \varphi(\text{O}_2)} \quad (3)$$

$$\text{NO 还原率} = \frac{(\text{入口 } \varphi(\text{NO}) - \text{出口 } \varphi(\text{NO}))}{\text{入口 } \varphi(\text{NO})} \times 100\% \quad (4)$$

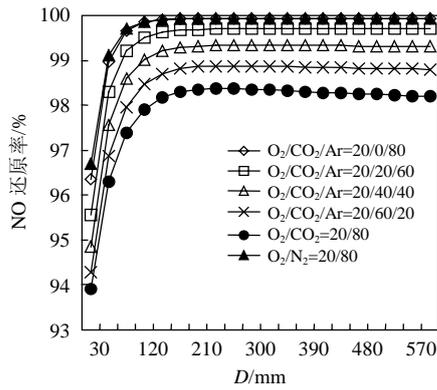
$$\text{NO 向 N}_2 \text{ 的转化率} = \frac{\text{出口 } \varphi(\text{N}_2)}{\text{入口 } \varphi(\text{NO})} \times 100\% \quad (5)$$

## 2 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛富燃及贫燃条件下NO的迁移规律

### 2.1 富燃条件下 NO 的迁移规律

图 2 所示的是富燃条件,温度 1 473.15 K,过氧系数 $\lambda=0.6$ ,入口NO浓度 1 000  $\mu\text{L/L}$ 时O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 2 种气氛下NO的迁移变化规律。函数 $D$ 表示反应器内距入口处距离。

从图 2(a)可以看出,富燃条件下空气气氛NO的还原率高于O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛,同时NO还原率随着



(a) 不同气氛下 NO 还原率的变化规律

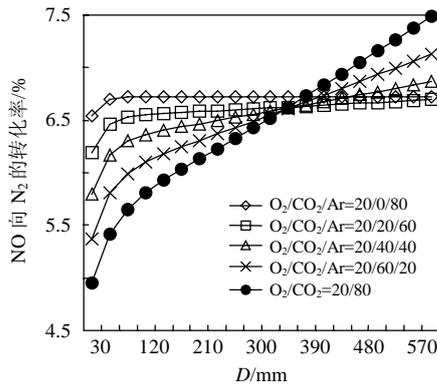
(b) 不同 CO<sub>2</sub> 浓度 NO 向 N<sub>2</sub> 的转化规律

图2 富燃料条件不同气氛下 NO 的迁移规律  
Fig.2 Conversion behavior of NO under different atmosphere (fuel-rich)

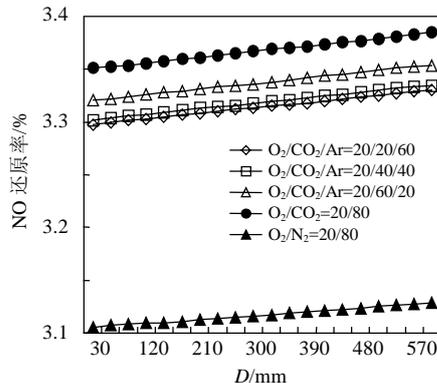
入口CO<sub>2</sub>浓度的增加而降低。说明在富燃条件下，初始CO<sub>2</sub>浓度的增加不利于NO的还原。

图2(b)表明，在反应管前段，NO向N<sub>2</sub>的转化率随着CO<sub>2</sub>浓度的增加而降低，之后随着CO<sub>2</sub>浓度的增加而增加。

## 2.2 贫燃料条件下 NO 的迁移规律

图3所示的是贫燃料条件，温度1450.0 K，过氧系数 $\lambda=1.4$ ，入口NO浓度1000  $\mu\text{L/L}$ 时O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>2种气氛下NO的迁移变化规律。

图3(a)表明，贫燃料条件下O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛NO的还原率高于空气气氛，且NO的还原率随着入口CO<sub>2</sub>



(a) 不同气氛下 NO 还原率的变化规律

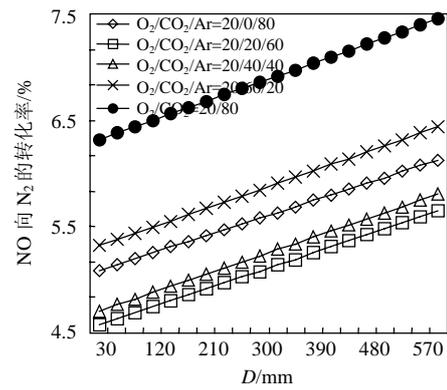
(b) 不同 CO<sub>2</sub> 浓度 NO 向 N<sub>2</sub> 的转化规律

图3 贫燃料条件不同气氛下 NO 的迁移规律  
Fig.3 Conversion behavior of NO under different atmosphere (fuel-lean)

浓度的增加而增加。说明在贫燃料O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下，初始CO<sub>2</sub>浓度的增加，有利于NO的还原。

图3(b)表明随着CO<sub>2</sub>浓度的增加，NO向N<sub>2</sub>的转化有所增加。

综上所述，富燃条件空气气氛下NO的还原率高于O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛，而贫燃条件O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下NO还原率高于空气气氛。对于锅炉炉膛，在燃烧后的氧化性区域，与常规空气燃烧相比，高浓度CO<sub>2</sub>气氛有利于NO的还原，减少NO的排放。

## 3 不同气氛下影响 NO 还原的因素分析

### 3.1 计算工况

本文对O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气氛下多种因素对NO还原率的影响进行了计算。重点考察了温度(1273.15、1473.15、1673.15 K)、过氧系数(0.6、1.0、1.4)、初始燃料N-NH<sub>3</sub>/HCN浓度(200、500、1000  $\mu\text{L/L}$ )、初始CO<sub>2</sub>浓度(20%、40%、60%、80%)变化时对NO还原率的影响规律。所有工况下初始NO浓度均为1000  $\mu\text{L/L}$ 。

### 3.2 温度的影响

图4所示的是富燃及贫燃条件下NO还原率随温度的变化规律。

从图4(a)中可以看出，富燃条件下，在反应管前段，随着温度从1273.15 K升至1473.15 K，2种气氛下NO还原率都有所增加，而当温度进一步升至1673.15 K，2种气氛下NO的还原率都减小。

图4(b)显示，贫燃料条件下，O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下呈现相反的规律，即随着温度从1273.15 K升至1673.15 K，NO还原率先减小后增加，且O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下NO还原率高于空气气氛。贫燃料条件空气气氛下NO的还原率随着温度的升高而不断减小，这说明贫燃条

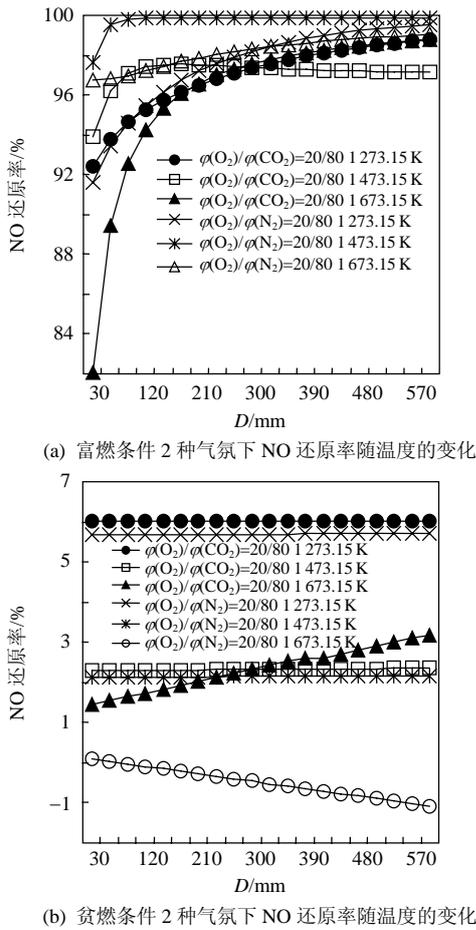


图 4 温度对 NO 还原率的影响

Fig. 4 Influence of temperature on NO reduction rate

条件下高浓度CO<sub>2</sub>能抑制NO还原率随温度升高而减小的幅度,甚至能使高温下NO的还原率增加。

### 3.3 过氧系数的影响

图 5 所示的是温度 1 473.15 K 时 2 种不同气氛下 NO 还原率随过氧系数的变化规律。

图 5 表明,富燃条件下 2 种气氛 NO 的还原率都高于对应贫燃条件下的情况,且随着过氧系数的

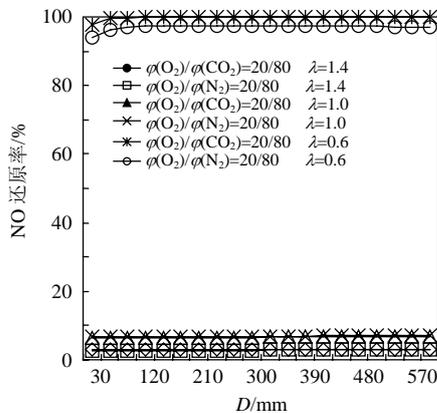


图 5 过氧系数对 NO 还原率的影响  
Fig. 5 Influence of equivalence ratio on NO reduction rate

增加,NO 还原率均降低。特别是由富燃料过渡到贫燃料情况时,NO 还原率明显下降;之后随着过氧系数进一步增加,变化幅度减小。这说明烟气中富余的氧对 NO 还原率的影响较大。

### 3.4 燃料 N 浓度的影响

图 6 所示的是温度 1 273.15 K 时 2 种气氛下 NO 还原率随入口燃料 N 浓度的变化规律。其中,定义:

$$\frac{\text{出口 } \varphi(\text{NO}) \text{ 比值} = [\text{添加不同}(\text{NH}_3/\text{HCN}) \text{ 出口 } \varphi(\text{NO})] / \text{不添加}(\text{NH}_3/\text{HCN}) \text{ 时出口 } \varphi(\text{NO}) \quad (6)$$

图 6(a)表示,在富燃料条件下,随着入口 N 浓度的增加,NO 出口浓度降低。这表明还原性气氛下入口气流中的 NH<sub>3</sub> 和 HCN 能还原部分 NO。而贫燃条件下,如图 6(b)所示,随着入口 N 浓度的增加,NO 出口浓度升高。说明在氧化性气氛下,添加的燃料 N 大部分被氧化为 NO,而且在富燃及贫燃 2 种条件下, NH<sub>3</sub> 和 HCN 的浓度变化趋势相同,但 HCN 比 NH<sub>3</sub> 更容易影响 NO 的转化过程。

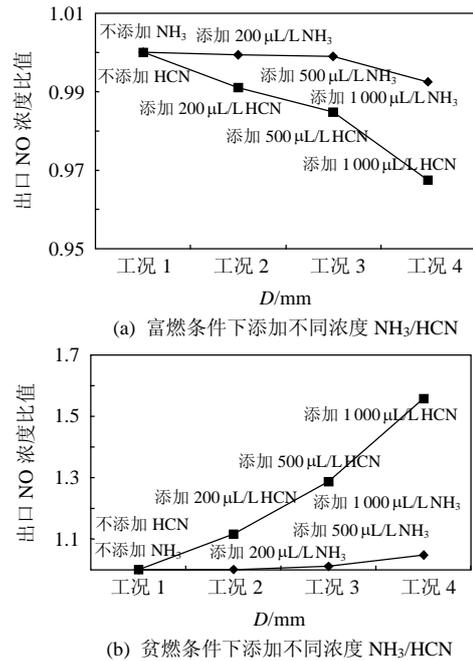


图 6 加入燃料 N 浓度对 NO 还原率的影响  
Fig. 6 Influence of fuel-N concentration on NO reduction rate

## 4 2 种气氛下 NO 的生成率对比分析

生成率分析可以用来分析基元反应对系统中某特定组分浓度变化的贡献。本文使用生成率分析探讨了 2 种对比气氛下基元反应对 NO 组分浓度贡献的差异和 CO<sub>2</sub> 的特殊作用。

O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下的计算工况为实验对应工况 2 和

工况 4(表 1),  $O_2/N_2$  气氛的计算工况为工况 5 和工况 6(表 2), 其他条件完全相同。

表 2  $O_2/N_2$  气氛下工况

Tab. 2 Corresponding cases under  $O_2/N_2$  atmosphere

工况	$\lambda$	$\varphi(CH_4)$	$\varphi(O_2)$	$\varphi(NO)$	$\varphi(Ar)$	$\varphi(N_2)$	混合气体 流速( $cm^3/s$ )
5	0.75	0.090 4	0.136	0.000 913 2	0.746 886 8	0.025 8	7.744
6	1.2	0.049	0.118	0.000 913 5	0.792 886 5	0.039 2	10.2

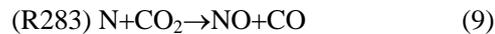
图 7~8 所示的是富燃及贫燃条件下, 系统中 NO 生成率最大的基元反应在 2 种气氛下的 NO 生成率对比图。其中, 按照  $O_2/CO_2$  气氛下 NO 生成率的大小对基元反应排序, 排序序号作为纵坐标值。纵坐标值越大, 表示该基元反应 NO 的生成率越大, 正值表示该基元反应会生成 NO, 负值表示该反应还原 NO。  $O_2/N_2$  气氛下对应基元反应的生成率对比值根据以公式(7)计算得到:

$$\text{NO 生成率对比值} = \frac{\text{O}_2/\text{N}_2 \text{ 气氛下反应的生成率值}}{\text{O}_2/\text{CO}_2 \text{ 气氛下该反应的生成率值}}$$

反在  $O_2/CO_2$  气氛下的生成率大小排序

(7)

其中, 基元反应为:



由 NO 的生成率分析可知, 富燃和贫燃条件下发挥重要作用的基元反应有明显差别, 且同一基元反应在 2 种气氛下 NO 的生成率也不同。富燃条件下,  $O_2/CO_2$  气氛下 NO 生成率最大的反应是(12), 且该反应在  $O_2/CO_2$  气氛下的 NO 还原速率高于  $O_2/N_2$  气氛。贫燃条件下,  $O_2/CO_2$  气氛下 NO 生成率最大的反应是还原反应(17), 2 种气氛下该反应 NO 的还原速率相当。

富燃条件下重要反应(9)的 NO 生成率在 2 种对比气氛下相差很大, 虽然  $O_2/CO_2$  气氛下  $CO_2$  浓度高于  $O_2/N_2$  气氛, 但是由于 N 原子浓度的制约,  $O_2/CO_2$  气氛下 NO 生成率反而低于  $O_2/N_2$  气氛。贫燃条件下, 反应(14)在  $O_2/N_2$  气氛下反应生成 NO; 而在  $O_2/CO_2$  气氛下则反应还原 NO, 而且该反应在 2 种气氛下 NO 的生成率相差很大。这是由于在

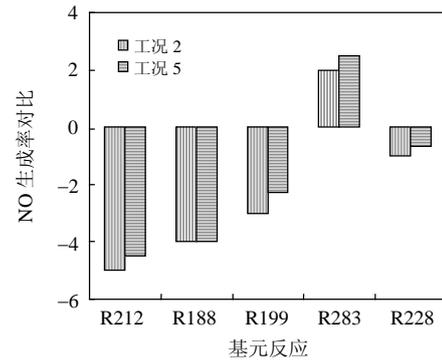


图 7 富燃条件 2 种气氛下 NO 生成率比较

Fig. 7 Rate-of-production analysis under different atmosphere (fuel-rich)

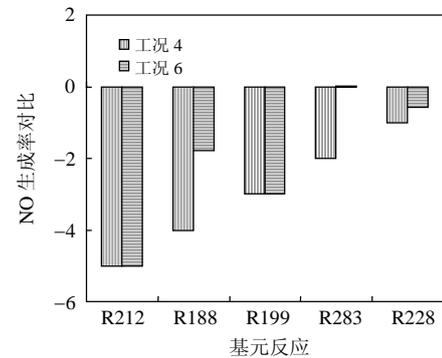


图 8 贫燃条件 2 种气氛下 NO 生成率比较

Fig. 8 Rate-of-production analysis under different atmosphere (fuel-lean)

2 种气氛下 NO 的生成率相差很大。这是由于  $O_2/CO_2$  气氛下高浓度的  $CO_2$  的作用。

综上所述, 对  $O_2/CO_2$  气氛(工况 2 和工况 4)和对比  $O_2/N_2$  气氛(工况 5 和工况 6)体系下基元反应 NO 生成率的分析 and 比较发现, NO 基元反应在 2 种对比气氛下有不尽相同的反应方向和反应程度, 而且这种差别具有一定的规律性。比较 NO 生成率最大的 5 个反应发现:  $O_2/CO_2$  气氛下这些基元反应的 NO 生成速率都低于对应  $O_2/N_2$  气氛, 同时 NO 的还原速率都高于对应  $O_2/N_2$  气氛。故高浓度  $CO_2$  气氛对 NO 具有一定的抑制和还原作用。

## 5 2 种气氛下 NO 的敏感性分析

为了进一步考察系统中 2 种对比气氛下 NO 不同的反应历程, 本文进行了 NO 的敏感性分析, 得到了有利或不利于 NO 还原的重要中间产物和基元反应以及 2 种对比气氛下 NO 的反应历程。

图 9~10 所示的是  $O_2/CO_2$  气氛富燃及贫燃 2 种条件下, 系统中对 NO 反应历程影响最大的 10 个反应。其中, 敏感度定义为

$$\text{敏感度} = (k/Y_{NO})(\partial Y_{NO}/\partial k)_{\max} \quad (18)$$

式中 $Y_{NO}$ 为NO的摩尔浓度。

如图 9 所示,在O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛富燃条件下,对NO还原过程影响最大的反应是R118。该反应的敏感性系数为正,表示促进这个反应的进行会使整个系统中产生更多的NO。同样反应R170 也很重要,反应的敏感性系数为负,表示促进该反应的进行可使系统中产生较少的NO,抑制NO的生成。这是因为促进这个反应进行会消耗大量的O<sub>2</sub>,而有利于NO的还原。

通过敏感性分析可以得到,在O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛富燃条件下,对NO还原过程有利的重要活性基团是:CH<sub>2</sub>O, HNO等。对NO还原过程不利的重要活性基团有:CH<sub>3</sub>、HO<sub>2</sub>、OH等。

如图 10 所示,在O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛贫燃条件下,对NO还原过程最重要的基元反应是放热基重组反应R1。该反应的敏感性系数为正。同样反应R303 在贫燃料NO还原过程中也很重要,该反应的敏感性系数为负。

类似的可以得到,在O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛贫燃条件下,

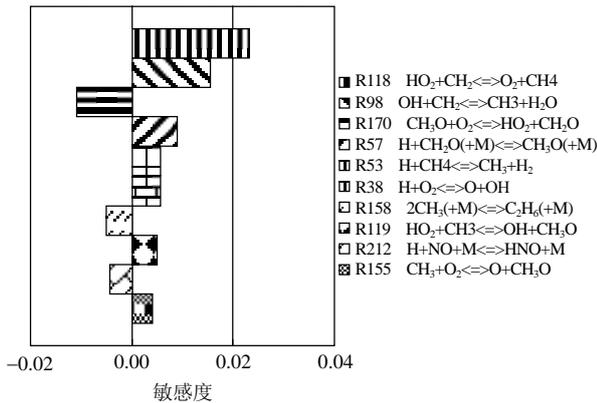


图 9 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下富燃条件的NO敏感性分析  
Fig. 9 Sensitivity coefficient for various elementary reactions under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere (fuel-rich)

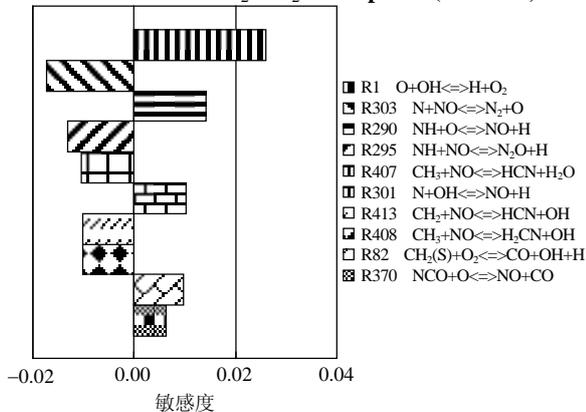


图 10 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛贫燃条件下NO敏感性分析  
Fig.10 Sensitivity coefficient for various elementary reactions under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere (fuel-lean)

对NO还原过程有利的重要活性基团有: O, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>等。对NO还原过程不利的重要活性基团有: H, OH, NH, CH<sub>2</sub>(s)等。

综上所述, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下富燃和贫燃条件下有利或不利于NO还原的重要中间产物有很大不同。

由敏感性分析的结果可以得到系统中NO的反应历程。图 11~12 中反应箭头的粗细标注了反应路径的重要性程度。

如图 11 所示, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛富燃条件下NO的主要反应历程是: NO→HNO→NH→N<sub>2</sub>; 而贫燃条件下, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下NO的主要反应历程是: NO→N→N<sub>2</sub>。

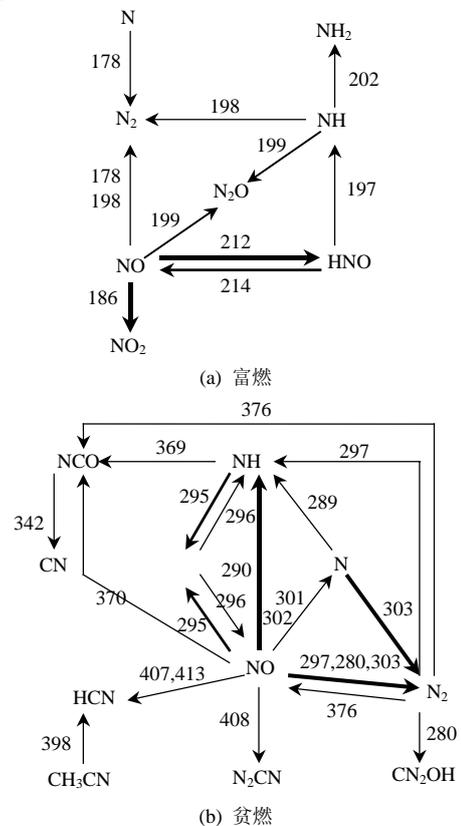


图 11 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛富燃及贫燃条件下NO反应历程  
Fig. 11 NO reaction paths under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere

为了比较 2 种对比气氛下NO反应历程的区别, 本文也进行了O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气氛下NO的敏感性分析。如图 12 所示, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气氛富燃条件下NO的主要反应路径为: NO→HNO→NH→N<sub>2</sub>, 同时部分NO被进一步氧化生成NO<sub>2</sub>; 贫燃条件下NO的主要反应路径为: NO→N→N<sub>2</sub>。

综上所述, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气氛下NO的反应路径差别不大, 但是所发生的主要反应有较大差别。如贫燃条件下, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气氛下反应(R376) NCO+NO→N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>很重要, 可以直接将NO还原

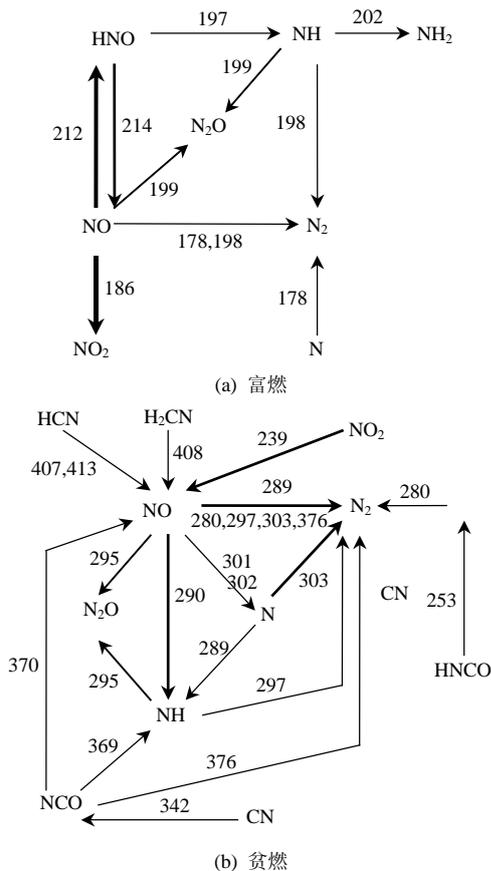


图12  $O_2/N_2$ 气氛富燃及贫燃条件下NO反应历程  
Fig.12 NO reaction paths under  $O_2/N_2$  atmosphere

生成 $N_2$ ;但是,这个反应在 $O_2/CO_2$ 气氛下很难发生,这可以解释为由于 $O_2/CO_2$ 气氛下高 $CO_2$ 浓度的作用。

## 6 结论

1)  $O_2/CO_2$ 和空气气氛富燃和贫燃条件下NO还原率有不同的变化规律。富燃条件下,空气气氛NO的还原率高于 $O_2/CO_2$ 气氛,同时NO还原率随着入口 $CO_2$ 浓度的增加而降低。贫燃条件下, $O_2/CO_2$ 气氛NO的还原率高于空气气氛,NO的还原率随着 $CO_2$ 浓度的增加而增加。温度、过氧系数、入口燃料N浓度等因素对NO还原率的影响在不同气氛不同条件下也有明显差别。但是,富燃条件下添加燃料N后,2种气氛NO出口浓度均降低,而贫燃条件下添加燃料N后,2种气氛NO出口浓度均增加。

2) 在本文工况条件下,通过2种气氛下NO生成率的对比分析发现, $O_2/CO_2$ 气氛下主要基元反应NO的生成速率低于 $O_2/N_2$ 气氛,同时 $O_2/CO_2$ 气氛下主要基元反应NO的还原速率高于 $O_2/N_2$ 气氛。

3) 通过对系统中NO的敏感性分析,得到了2种对比气氛下NO的反应历程。 $O_2/CO_2$ 气氛富燃条

件下NO的主要反应历程: $NO \rightarrow HNO \rightarrow NH \rightarrow N_2$ ;而贫燃条件下,NO的主要反应历程是: $NO \rightarrow N \rightarrow N_2$ 。2种不同气氛下NO的反应历程区别不大,但所发生的重要反应有明显差别。

## 参考文献

- [1] Buhre J P, Elliott L K, Sheng C D, et al. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2005, 31(4): 283-307.
- [2] Tan Yewen, Croiset E, Douglas M A, et al. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas [J]. Fuel, 2006, 85(4): 507-512.
- [3] Tomeczek J, Gradon B. The role of  $N_2O$  and  $NNH$  in the formation of NO via HCN in hydrocarbon flames[J]. Combustion and Flame, 2003, 133(3): 311-322.
- [4] Hu Y, Naito S, Kobayashi N, et al.  $CO_2$ ,  $NO_x$ , and  $SO_2$  emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases[J]. Fuel, 2000, 79(15): 1925-1932.
- [5] Liu Hao, Okazaki Ken. Simultaneous easy  $CO_2$  recovery and drastic reduction of  $SO_x$  and  $NO_x$  in  $O_2/CO_2$  coal combustion with heat recirculation[J]. Fuel, 2003, 82(11): 1427-1436.
- [6] 孟德润, 周俊虎, 赵翔, 等. 水煤浆挥发分再燃对NO还原的影响[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(5): 74-77.  
Meng Derun, Zhou Junhu, Zhao Xiang, et al. Influence of coal water slurry volatile reburning on NO reduction[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(5): 74-77(in Chinese).
- [7] 张忠孝, 姚向东, 乌晓江, 等. 气体再燃低 $NO_x$ 排放试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(9): 99-102.  
Zhang Zhongxiao, Yao Xiangdong, Wu Xiaojiang, et al. Experimental study on low  $NO_x$  emission using gas reburning[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(9): 99-102(in Chinese).
- [8] 徐敏, 邱建荣, 李骏.  $CH_4$ 火焰中 $CO_2$ 对NO行为影响的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(2): 1-3.  
Xu Min, Qiu Jianrong, Li Jun. Experiment studies of effect of  $CO_2$  on NO reduction in  $CH_4$  flame[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 25(2): 1-3(in Chinese).
- [9] 王宏, 董学文, 邱建荣, 等. 燃煤在 $O_2/CO_2$ 方式下 $NO_x$ 生成特性的研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(5): 458-462.  
Wang Hong, Dong Xuewen, Qiu Jianrong, et al.  $NO_x$  formation characteristics of coal in  $O_2/CO_2$  mixture[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(5): 458-462(in Chinese).
- [10] 高正阳, 阎维平, 刘忠. 再燃过程再燃煤粉N释放规律的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(8): 238-242.  
Gao Zhengyang, Yan Weiping, Liu Zhong. Experimental investigation on fuel-N release characteristic of reburn fuel[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(8): 238-242(in Chinese).
- [11] Konnov A A, Dyakov I V. Nitrous oxide conversion in laminar premixed flames of  $CH_4+O_2+Ar$ [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(1): 319-326.
- [12] 刘豪. 高浓度 $CO_2$ 气氛下煤燃烧及污染物排放特性的基础研究[R]. 武汉: 华中科技大学, 2008.  
Liu Hao. Coal combustion and pollutants emission during high-concentration  $CO_2$  atmosphere[R]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008(in Chinese).

- [13] 沈伯雄, 刘亭, 韩永富. 选择性非催化还原脱除氮氧化物的影响因素分析[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 53-59.  
Shen Boxiong, Liu Ting, Han Yongfu. Analysis on impact factors for removal of  $NO_x$  with selective non-catalytic reduction[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 53-59(in Chinese).
- [14] 王志强, 孙绍增, 钱琳, 等. 煤气再燃还原氮氧化物的特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(20): 42-45.  
Wang Zhiqiang, Sun Shaozeng, Qian Lin, et al. Characteristic study on  $NO_x$  reduction with coal-gas reburning[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(20): 42-45(in Chinese).
- [15] 张彦文, 蔡宁生. 加入甲烷促进选择性非催化还原反应的机理验证和分析[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(2): 49-54.  
Zhang Yanwen, Cai Ningsheng. Mechanism validation and analysis of the selective non-catalytic reduction reaction with methane additive [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(2): 49-54(in Chinese).
- [16] 姜秀民, 刘辉, 闫澈, 等. 超细煤粉 $NO_x$ 和 $SO_2$ 排放特性与燃烧特性[J]. 化工学报, 2004, 55(5): 783-787.  
Jiang Xiumin, Liu Hui, Yan Che, et al.  $NO_x$  and  $SO_2$  emission and combustion characteristics of super fine pulverized coal particle [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2004, 55(5): 783-787(in Chinese).
- [17] 方立军, 高正阳, 阎维平, 等. 低挥发份煤燃烧 $NO_x$ 排放特性的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(8): 211-214.  
Fang Lijun, Gao Zhengyang, Yan Weiping, et al. Experimental study on performance of  $NO_x$  emission for low volatilization coals [J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(8): 211-214(in Chinese).
- [18] Smith G P, Golden D M, Grenklach M, et al. GRI-Mech version 3.0[EB/OL]. Gas Research Institute, 1999. <http://www.me.berkeley.edu/grimech/>.
- [19] Glarborg P, Alzueta M U, Johansen K J, et al. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitro oxide interactions in a flow reactor[J]. Combustion and Flame, 1998, 115(1-2): 18-27.
- [20] Pisupati S V, Bhalla S. Numerical modeling of  $NO_x$  reduction using pyrolysis products from biomass-based materials[J]. Biomass and Bioenergy, 2008, 32(2): 146-154.
- [21] Skreiberg O, Kilpinen P, Glarborg P. Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor[J]. Combustion and Flame, 2004, 136(4): 501-518.
- [22] Han Xiaohai, Wei Xiaolin, Schnell U, et al. Detailed modeling of hybrid reburn/SNCR processes for  $NO_x$  reduction in coal-fired furnace[J]. Combustion and Flame, 2003, 132(3): 374-386.
- [23] Hughes K J, Tomlin A S, Hampartsoumian E, et al. An investigation of important gas-phase reactions of nitrogen species from the simulation of experimental measurements in combustion systems [J]. Combustion and Flame, 2001, 124(4): 573-589.
- [24] Feng Bo, Takashi A, Ken O.  $NO$  destruction and regeneration in  $CO_2$  enriched  $CH_4$  flame (A fundamental study on  $CO_2$  recycled coal combustion) [J]. JSME International Journal, Series B: Fluids and Thermal Engineering, 1998, 41(4): 959-965.



赵然

收稿日期: 2008-12-15。

作者简介:

赵然(1981—), 男, 博士研究生, 研究方向, 氧燃烧及污染物控制, ranzhao.hust@gmail.com。

(责任编辑 王庆霞)