

# CaCO<sub>3</sub> 对 NH<sub>3</sub> 氧化的影响

唐君实, 宋蔷, 吴兴远, 付世龙, 姚强

(清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京市 海淀区 100084)

## Influence of CaCO<sub>3</sub> on NH<sub>3</sub> Oxidation

TANG Junshi, SONG Qiang, WU Xingyuan, FU Shilong, YAO Qiang

(key Laboratory of Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University,

Haidian District, Beijing 100084, China)

**ABSTRACT:** CaCO<sub>3</sub> influence selective non-catalytic reduction (SNCR) performance. This paper studied the influence of CaCO<sub>3</sub> on NH<sub>3</sub> oxidation. Experiments were carried out in a fixed bed reactor. Influences of temperature (650-850 °C), NH<sub>3</sub> concentration ( $100 \times 10^{-6}$ - $1500 \times 10^{-6}$ ) and O<sub>2</sub> concentration (0-4%) on NH<sub>3</sub> catalytic oxidation were studied. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to test NH<sub>3</sub> and NO concentrations. It was proved that CaCO<sub>3</sub> could catalyze NH<sub>3</sub> oxidation. NH<sub>3</sub> conversion and NO selectivity would decrease when NH<sub>3</sub> concentration increases and increases when temperature increases. The reactivity for NO generation and N<sub>2</sub> generation are first order and second order to NH<sub>3</sub> coverage on CaCO<sub>3</sub> separately. The O<sub>2</sub> concentration has little effect on NH<sub>3</sub> conversion but has NO selectivity increases. CO<sub>2</sub> could inhibit NO generation. CO has no effect on NH<sub>3</sub> oxidation.

**KEY WORDS:** CaCO<sub>3</sub>; NH<sub>3</sub> oxidation; conversion; selectivity; selective non-catalytic reduction (SNCR)

**摘要:** CaCO<sub>3</sub> 影响选择性非催化还原法脱硝性能。文中采用固定床反应器, 结合傅里叶变换红外光谱气体分析仪测量气体组分, 研究了温度 (650~850 °C)、NH<sub>3</sub> 浓度 ( $100 \times 10^{-6}$ ~ $1500 \times 10^{-6}$ ) 和 O<sub>2</sub> 浓度 (0~4%) 对 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化反应的影响。研究表明, CaCO<sub>3</sub> 对 NH<sub>3</sub> 氧化反应有催化作用。NH<sub>3</sub> 催化氧化反应的转化率和产物 NO 的选择性随 NH<sub>3</sub> 浓度增加而下降, 随温度的增加而增加。生成 NO 和 N<sub>2</sub> 的途径与 NH<sub>3</sub> 在 CaCO<sub>3</sub> 表面的覆盖度分别成一次关系和二次关系。O<sub>2</sub> 组分对 CaCO<sub>3</sub> 作用下 NH<sub>3</sub> 转化的速控步影响较小, 主要是促进了产物 NO 选择性的增加。CO<sub>2</sub> 对 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化反应有微弱抑制作用, CO 对 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化反应没有影响。

**关键词:** CaCO<sub>3</sub>; NH<sub>3</sub> 氧化; 转化率; 选择性; 选择性非催化还原

## 0 引言

我国以煤炭为主的能源供应和消费格局在今后相当长一段时间内不会改变, 对煤碳利用过程中产生的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)进行控制对于保护我国环境, 促进我国经济的可持续发展具有重要意义<sup>[1]</sup>。

在各种 NO<sub>x</sub> 控制技术中, 选择性催化还原法<sup>[2-3]</sup> (selective catalytic reduction, SCR) 和选择性非催化还原法<sup>[4-5]</sup> (selective non-catalytic reduction, SNCR) 均得到了广泛的应用。其中 SNCR 法更适用于高粉尘的脱硝环境, 在循环流化床和水泥窑 NO<sub>x</sub> 控制中得到了应用。循环流化床通常采用向炉内添加石灰石的方法(主要成分为 CaCO<sub>3</sub>)来脱除 SO<sub>2</sub>, 加入钙基脱硫剂会使得 NO<sub>x</sub> 排放浓度升高<sup>[6-8]</sup>。水泥窑的脱硝环境中也含有大量的 CaCO<sub>3</sub> 颗粒<sup>[9]</sup>。CaCO<sub>3</sub> 及其分解产物 CaO 会对 SNCR 脱硝过程产生影响。已有研究<sup>[1,10-11]</sup> 表明, CaO 粉体对于 NH<sub>3</sub> 氧化反应有催化作用, 产物主要为 NO、N<sub>2</sub> 以及少量的 N<sub>2</sub>O<sup>[12]</sup>, CaO 对 NH<sub>3</sub> 氧化的催化作用受温度、O<sub>2</sub> 浓度等参数影响<sup>[13-14]</sup>。

针对 CaCO<sub>3</sub> 对 NH<sub>3</sub> 氧化反应影响的研究较少。Shimizu 等<sup>[15]</sup> 和李天津<sup>[10]</sup> 的研究均发现 CaCO<sub>3</sub> 对 NH<sub>3</sub> 氧化和 NH<sub>3</sub> 分解反应有催化作用, 催化氧化的作用弱于 CaO, 催化分解的作用强于 CaO, 反应参数对 CaCO<sub>3</sub> 催化作用的影响规律以及内在的反应机制尚需进一步研究。

本文采用固定床反应器, 系统研究了 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化的转化率和产物 NO 选择性随反应参数的变化, 并对反应途径进行了分析。

## 1 实验系统

为了研究  $\text{CaCO}_3$  表面的气固多相催化反应,降低气相反应对实验分析的影响,本文采用固定床反应器进行实验研究。实验系统如图 1 所示。稀释至指定浓度的  $\text{NH}_3$  和  $\text{O}_2$  通过不同的入口进入反应器,在恒温区混合后经过物料,再降温进入红外气体池测量产物中各组分的浓度。石英反应器的尺寸参数如图 2 所示。电炉控温系统由中国计量科学研究院标定,测温误差小于  $2^\circ\text{C}$ <sup>[16]</sup>。

实验过程中使用北京现代东方精细化学品有限公司生产的分析纯  $\text{CaCO}_3$  样品,纯度为 99%,样品粒径采用 Malvern Instruments 生产的 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪进行分析,中值粒径为  $25\ \mu\text{m}$ ,接近水泥生料粉体的中值粒径。气体组分的测量采用 Thermo 公司生产的 Nicolet Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱分析仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),气体组分浓度测量误差( $\varepsilon, 10^{-6}$ )

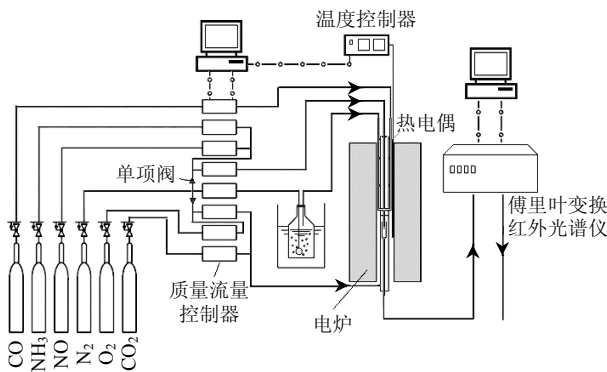


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reactor system

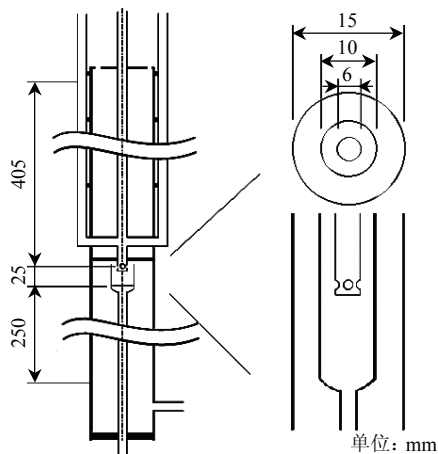


图 2 反应器结构参数

Fig. 2 Quartz reactor parameters

如式(1)<sup>[16]</sup>所示:

$$|\varepsilon| \leq \text{测量值} \times 1\% + 2.5 \quad (1)$$

红外测量具体的参数设置参照文献[17]。

$\text{CaCO}_3$  粉体的用量为 50 mg。为了保证  $\text{CaCO}_3$  样品不分解,实验过程中反应气体里  $\text{CO}_2$  的浓度始终保持为 60%,实验中最高温度为  $850^\circ\text{C}$ ,根据 Baker<sup>[18]</sup>给出的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaO}$  共存时的  $\text{CO}_2$  分压计算表达式(式(2))计算可知,  $850^\circ\text{C}$  时  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO}$  共存的平衡分压为 45.7%,小于本文中的  $\text{CO}_2$  浓度 60%。从化学平衡的角度来看,在本文的条件下  $\text{CaCO}_3$  样品不会发生分解。实验参数如表 1 所示。

$$p_{\text{CO}_2, \text{e}} = 1.886 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-19\ 680}{T}\right) \quad (2)$$

表 1 实验参数

Tab. 1 Experimental parameters

| 参数  | 数值            |
|---|---------------|
| 反应温度 $\theta/^\circ\text{C}$                          | 850(650~950)  |
| 物料质量( $\text{CaCO}_3$ )/(m/mg)                        | 50            |
| $\text{NH}_3$ 浓度 $C_{\text{NH}_3, \text{in}}/10^{-6}$ | 500(100~1500) |
| $\text{O}_2$ 浓度 $C_{\text{O}_2}/\%$                   | 1(0~4)        |
| 气体流量/(mL/min)   | 500           |
| $\text{CO}_2$ 浓度 $C_{\text{CO}_2}/\%$                 | 60(55~70)     |
| $\text{CO}$ 浓度 $C_{\text{CO}}/10^{-6}$                | 500           |

注: 括号外为典型值, 括号内为变化值。

$\text{NH}_3$  的转化率( $\text{NH}_3$  转化量与初始  $\text{NH}_3$  浓度的比值)和产物  $\text{NO}$  的选择性(生成的  $\text{NO}$  占转化的  $\text{NH}_3$  的比例)分别用  $\alpha_{\text{NH}_3}$  和  $S_{\text{NO}}$  表示为:

$$\alpha_{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{NH}_3, \text{in}} - C_{\text{NH}_3, \text{out}}}{C_{\text{NH}_3, \text{in}}} \quad (3)$$

$$S_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO}, \text{out}}}{C_{\text{NH}_3, \text{in}} - C_{\text{NH}_3, \text{out}}} \quad (4)$$

式中:  $C_{\text{NH}_3, \text{in}}$ 、 $C_{\text{NH}_3, \text{out}}$  分别为反应器入口和出口的  $\text{NH}_3$  浓度,  $10^{-6}$ ;  $C_{\text{NO}, \text{out}}$  为反应器出口的  $\text{NO}$  浓度,  $10^{-6}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 研究思路

对于  $\text{CaCO}_3$  表面的  $\text{NH}_3$  氧化反应,影响反应速率的因素主要有温度、 $\text{NH}_3$  浓度和  $\text{O}_2$  浓度,本文重点研究了这 3 类参数对  $\text{CaCO}_3$  催化  $\text{NH}_3$  氧化作用的影响规律。由于实验过程中需要保持一定浓

度的 CO<sub>2</sub> 来抑制 CaCO<sub>3</sub> 的分解, 本文同时研究了不同浓度 CO<sub>2</sub> 对于 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化反应的影响。水泥窑通常采用 SNCR 和分级燃烧结合的方式控制 NO<sub>x</sub><sup>[19]</sup>, 还原区生成的高浓度的 CO 在进入氧化区后会迅速氧化为 CO<sub>2</sub>, 在氧化区实施 SNCR 技术时, 可能仍有小部分残存的 CO 起作用。本文同时考察了 CO 对 CaCO<sub>3</sub> 作用下 NH<sub>3</sub> 氧化反应的影响。

### 2.2 温度的影响

图 3 给出了 650~850 °C 温度区间内 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化作用随温度的变化。相同实验条件下的空管实验结果表明, O<sub>2</sub> 浓度为 1%, 反应温度为 850 °C 时, NH<sub>3</sub> 氧化反应的 NH<sub>3</sub> 转化率小于 1%, 无粉体作用时气相 NH<sub>3</sub> 氧化反应可以忽略。添加 CaCO<sub>3</sub> 后 650 °C 即可观察到 NH<sub>3</sub> 的转化, 说明 CaCO<sub>3</sub> 对 NH<sub>3</sub> 的转化有催化作用。随着反应温度的升高, CaCO<sub>3</sub> 的催化作用增强, 出口 NH<sub>3</sub> 浓度降低。出口 NO 浓度也随着反应温度的升高而增加。图 4 给出了 CaCO<sub>3</sub> 作用下, 温度对 NH<sub>3</sub> 氧化反应的 NH<sub>3</sub> 转化率和产物 NO 选择性的影响。NH<sub>3</sub> 转化率和 NO 选择性均随反应温度的升高而增大。NO 选择性随温度的变化十分显著。当反应温度从 650 °C 升高到 850 °C 时, NO 选择性从 0.04 升高到 0.28。

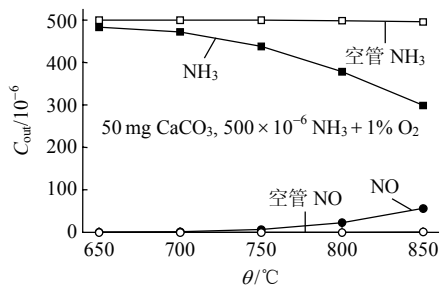


图 3 温度对 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化作用的影响  
Fig. 3 Influence of temperature on NH<sub>3</sub> oxidation catalyzed by CaCO<sub>3</sub>

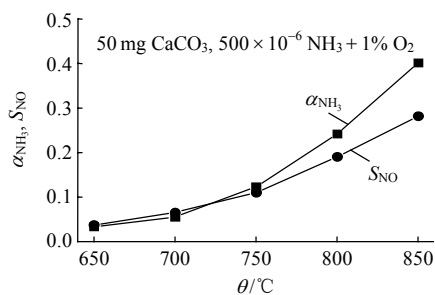


图 4 温度对 α<sub>NH<sub>3</sub></sub> 和 S<sub>NO</sub> 的影响  
Fig. 4 Influence of temperature on α<sub>NH<sub>3</sub></sub> and S<sub>NO</sub>

### 2.3 NH<sub>3</sub> 浓度的影响

图 5 给出了 NH<sub>3</sub> 浓度对于 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化作用的影响。当入口 NH<sub>3</sub> 浓度增加时, 出口 NH<sub>3</sub> 浓度和出口 NO 浓度增大, 出口 NO 浓度随入口 NH<sub>3</sub> 浓度变化的斜率减小。NH<sub>3</sub> 转化率和产物 NO 选择性随 NH<sub>3</sub> 浓度的增加而减小(如图 6 所示)。NO 选择性随 NH<sub>3</sub> 浓度的变化明显。当入口 NH<sub>3</sub> 浓度从 100 × 10<sup>-6</sup> 增加到 500 × 10<sup>-6</sup> 时, NO 选择性从 0.55 下降到 0.30, CaCO<sub>3</sub> 表面吸附的 NH<sub>3</sub> 更多地转化为 N<sub>2</sub>。由此推测, CaCO<sub>3</sub> 表面 NH<sub>3</sub> 生成 NO 和 N<sub>2</sub> 的两种反应途径中 NH<sub>3</sub> 的反应级数不同, 生成 N<sub>2</sub> 需要 2 个 N 原子, 生成 NO 只需要一个 N 原子, 而 N 原子均是由表面吸附的 NH<sub>3</sub> 或者 NH<sub>3</sub> 吸附后形成的中间物提供的, 其数量正比于 NH<sub>3</sub> 在 CaCO<sub>3</sub> 表面的覆盖度(颗粒表面能进行吸附的活性位中已被吸附物种占据的分数<sup>[20]</sup>), 所以生成 NO 和 N<sub>2</sub> 的反应途径与 NH<sub>3</sub> 在 CaCO<sub>3</sub> 表面的覆盖度分别成 1 次关系和 2 次关系。当 NH<sub>3</sub> 浓度增加时, NH<sub>3</sub> 在 CaCO<sub>3</sub> 表面的覆盖度增加, NH<sub>3</sub> 转化生成 N<sub>2</sub> 的反应途径受 NH<sub>3</sub> 浓度变化的影响更为显著, 因而随 NH<sub>3</sub> 浓度的增加, 2 种反应所占的比例发生变化, 产物 NO 的选择性变小。

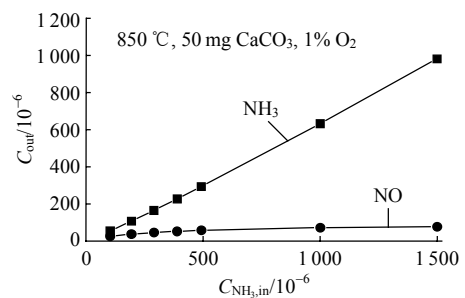


图 5 NH<sub>3</sub> 浓度对 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化作用的影响  
Fig. 5 Influence of NH<sub>3</sub> concentration on NH<sub>3</sub> oxidation catalyzed by CaCO<sub>3</sub>

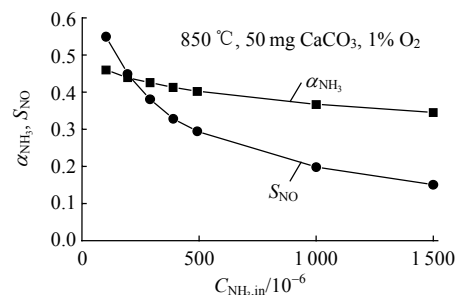


图 6 NH<sub>3</sub> 浓度对 α<sub>NH<sub>3</sub></sub> 和 S<sub>NO</sub> 的影响  
Fig. 6 Influence of NH<sub>3</sub> concentration on α<sub>NH<sub>3</sub></sub> and S<sub>NO</sub>

2.4 O<sub>2</sub> 浓度的影响

图 7 给出了 O<sub>2</sub> 浓度对 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化作用的影响。随着 O<sub>2</sub> 浓度的增加, 出口 NH<sub>3</sub> 浓度略有下降, 当 O<sub>2</sub> 浓度从 0 先后增加到 1% 和 4% 时, 出口 NH<sub>3</sub> 浓度从 305 × 10<sup>-6</sup>, 下降到 295 × 10<sup>-6</sup> 和 288 × 10<sup>-6</sup>。出口 NO 浓度随 O<sub>2</sub> 浓度呈非线性变化规律, NO 浓度随 O<sub>2</sub> 浓度增加的斜率减小, 这表明 O<sub>2</sub> 通过吸附到 CaCO<sub>3</sub> 表面参与 NH<sub>3</sub> 氧化反应。

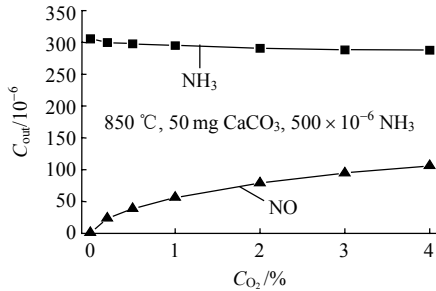


图 7 O<sub>2</sub> 浓度对 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化作用的影响  
Fig. 7 Influence of O<sub>2</sub> concentration on NH<sub>3</sub> oxidation catalyzed by CaCO<sub>3</sub>

图 8 给出了 O<sub>2</sub> 浓度对 NH<sub>3</sub> 转化率和产物 NO 选择性的影响。无氧(O<sub>2</sub> 浓度为 0 的工况)和有氧实验的数据对比可以看到 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 分解反应和 NH<sub>3</sub> 氧化反应的 NH<sub>3</sub> 转化率大致相同, 这表明 CaCO<sub>3</sub> 作用下的 NH<sub>3</sub> 氧化反应和 NH<sub>3</sub> 分解反应有相同的反应速控步, 颗粒表面的吸附 O<sub>2</sub> 对这一反应速控步没有明显的作用。O<sub>2</sub> 的作用主要是参与了速控步之后生成 NO 产物的步骤, 提高了产物中 NO 的比例, 所以产物 NO 选择性随 O<sub>2</sub> 浓度的增加而增大。NH<sub>3</sub> 转化的速控步有可能为 NH<sub>3</sub> 在 CaCO<sub>3</sub> 表面的吸附过程或者是吸附态的 NH<sub>3</sub> 转化为其他吸附物种(如 NH<sub>2</sub> 或 NH)的过程。

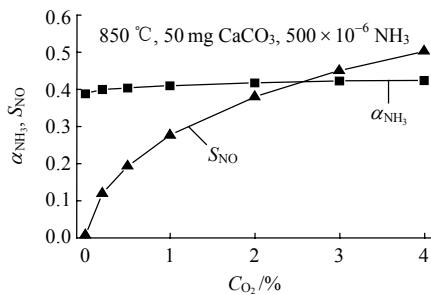


图 8 O<sub>2</sub> 浓度对 α<sub>NH<sub>3</sub></sub> 和 S<sub>NO</sub> 的影响  
Fig. 8 Influence of O<sub>2</sub> concentration on α<sub>NH<sub>3</sub></sub> and S<sub>NO</sub>

2.5 CO<sub>2</sub> 浓度的影响

图 9 给出了 CO<sub>2</sub> 浓度对 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化

作用的影响。实验温度为 850 °C, 相应的 CaCO<sub>3</sub> 与 CaO 共存的平衡分压为 45.7%(由式(2)计算得出)。为了保证 CaCO<sub>3</sub> 样品不发生分解, 本文中选用 55%~70% CO<sub>2</sub> 浓度范围来衡量 CO<sub>2</sub> 对 CaCO<sub>3</sub> 作用下 NH<sub>3</sub> 氧化的影响。TGA 实验结果表明, CaCO<sub>3</sub> 样品在该 CO<sub>2</sub> 浓度范围不会发生分解反应(如图 10 所示, 使用 TA 公司的 Q500 型热重分析仪)。

图 9 数据表明, 随着 CO<sub>2</sub> 浓度的增加, 出口 NO 浓度单调下降; 出口 NH<sub>3</sub> 浓度随 CO<sub>2</sub> 浓度增加基本保持不变, 产物 NO 的选择性随 CO<sub>2</sub> 浓度的增大而减小(图 11 所示)。CO<sub>2</sub> 对 CaCO<sub>3</sub> 表面的 NH<sub>3</sub> 氧化反应有一定的抑制作用。如 CO<sub>2</sub> 是通过与 NH<sub>3</sub> 在 CaCO<sub>3</sub> 表面相同活性位竞争吸附起作用, 则加入

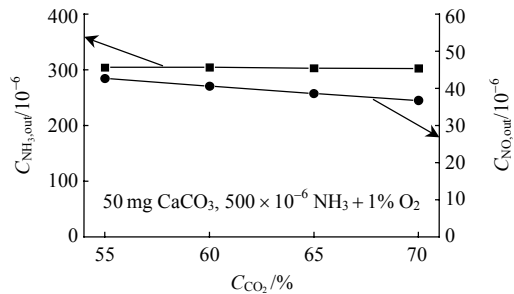


图 9 CO<sub>2</sub> 浓度对 CaCO<sub>3</sub> 催化 NH<sub>3</sub> 氧化作用的影响  
Fig. 9 Influence of CO<sub>2</sub> concentration on NH<sub>3</sub> oxidation catalyzed by CaCO<sub>3</sub>

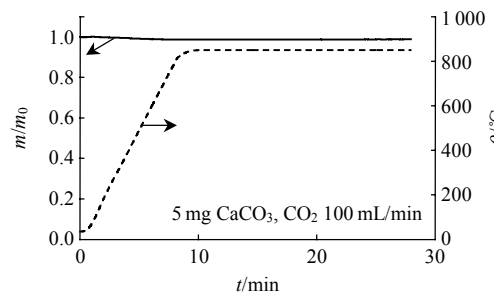


图 10 850 °C, 55% CO<sub>2</sub> 浓度下 CaCO<sub>3</sub> 失重曲线  
Fig. 10 CaCO<sub>3</sub> decomposition at 850 °C and 55% CO<sub>2</sub>

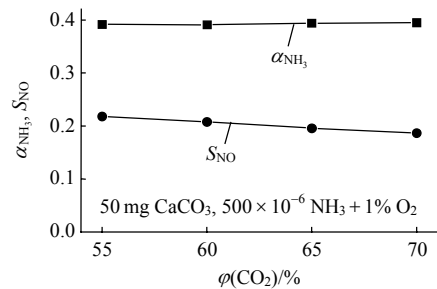


图 11 CO<sub>2</sub> 浓度对 α<sub>NH<sub>3</sub></sub> 和 S<sub>NO</sub> 的影响  
Fig. 11 Influence of CO<sub>2</sub> concentration on α<sub>NH<sub>3</sub></sub> and S<sub>NO</sub>

$\text{CO}_2$  会使得  $\text{NH}_3$  在  $\text{CaCO}_3$  表面的吸附量减少,  $\text{NH}_3$  催化氧化反应的  $\text{NH}_3$  转化率减小, 产物  $\text{NO}$  选择性增大(如图 6 所示), 这与图 11 所示的实验规律矛盾。如  $\text{CO}_2$  是通过与  $\text{O}_2$  在  $\text{CaCO}_3$  表面相同活性位竞争吸附起作用, 则加入  $\text{CO}_2$  使得  $\text{O}_2$  在  $\text{CaCO}_3$  表面吸附量下降,  $\text{NH}_3$  氧化反应的  $\text{NH}_3$  转化率基本保持不变, 产物  $\text{NO}$  选择性减小(图 8 所示), 这与图 11 所示的实验规律相符。所以  $\text{CO}_2$  主要是通过通过与  $\text{O}_2$  竞争  $\text{CaCO}_3$  表面相同的活性位的途径对  $\text{NH}_3$  氧化反应起作用。即  $\text{CO}_2$  占据了  $\text{CaCO}_3$  表面一部分可以吸附  $\text{O}_2$  的活性位, 使得可以吸附  $\text{O}_2$  的裸露活性位减少,  $\text{O}_2$  在  $\text{CaCO}_3$  表面的吸附量下降。

### 2.6 $\text{CO}$ 浓度的影响

图 12 给出了  $\text{CO}$  对  $\text{CaCO}_3$  作用下的  $\text{NH}_3$  氧化反应的影响。添加  $500 \times 10^{-6}$   $\text{CO}$  后, 出口  $\text{NH}_3$  浓度和  $\text{NO}$  浓度不发生变化, 说明  $\text{CO}$  对  $\text{CaCO}_3$  表面的  $\text{NH}_3$  氧化反应基本没有影响。

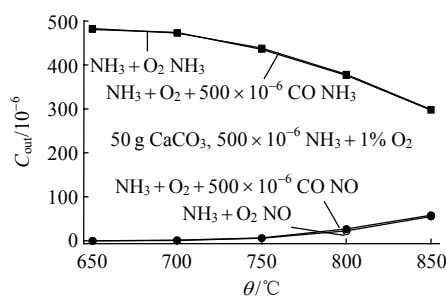


图 12  $\text{CO}$  对  $\text{CaCO}_3$  催化  $\text{NH}_3$  氧化作用的影响

Fig. 12 Influence of  $\text{CO}$  on  $\text{NH}_3$  oxidation catalyzed by  $\text{CaCO}_3$

## 3 结论

本文通过固定床实验, 研究了  $\text{CaCO}_3$  对  $\text{NH}_3$  氧化反应的催化作用, 获得的主要结论如下:

1)  $\text{CaCO}_3$  粉体对于  $\text{NH}_3$  氧化反应有催化作用, 反应温度、 $\text{NH}_3$  浓度和  $\text{O}_2$  浓度影响  $\text{NH}_3$  转化率和产物  $\text{NO}$  的选择性有影响;

2) 反应温度越高,  $\text{NH}_3$  转化率和  $\text{NO}$  选择性越高。 $\text{CaCO}_3$  催化  $\text{NH}_3$  氧化的产物  $\text{NO}$  选择性随温度变化较大;

3)  $\text{NH}_3$  转化率和  $\text{NO}$  选择性随  $\text{NH}_3$  浓度的增加而下降, 且  $\text{NO}$  选择性随  $\text{NH}_3$  浓度变化十分显著。这是由于产物  $\text{NO}$  与  $\text{NH}_3$  在  $\text{CaCO}_3$  表面的覆盖度为 1 次关系, 产物  $\text{N}_2$  与  $\text{NH}_3$  在  $\text{CaCO}_3$  表面的覆盖度为 2 次关系, 所以随  $\text{NH}_3$  浓度的增加, 产物  $\text{NO}$  的

选择性下降;

4)  $\text{O}_2$  浓度对  $\text{CaCO}_3$  表面  $\text{NH}_3$  转化的影响较小,  $\text{CaCO}_3$  催化  $\text{NH}_3$  分解和  $\text{NH}_3$  氧化具有相近的转化率。 $\text{O}_2$  对  $\text{NH}_3$  转化的速控步影响较小, 主要是参与了速控步之后生成产物  $\text{NO}$  的后续反应步骤;

5)  $\text{CO}_2$  对  $\text{CaCO}_3$  表面的  $\text{NH}_3$  氧化反应有一定的抑制作用, 可能是由于  $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  在  $\text{CaCO}_3$  表面竞争相同的吸附位引起的。 $\text{CO}$  对  $\text{CaCO}_3$  表面的  $\text{NH}_3$  氧化没有影响。

## 参考文献

- [1] 高阳, 赵博, 嵇玉群, 等. 中温干法钙基脱除剂脱硝性能的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(14): 32-37.  
Gao Yang, Zhao Bo, Zhuo Yuqun, et al. Experimental study on the denitrification performance of calcium-based sorbent of mid-temperature dry method[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(14): 32-37(in Chinese).
- [2] 朱崇兵, 金保升, 李锋, 等. 蜂窝状  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂脱硝性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(29): 45-50.  
Zhu Chongbing, Jin Baosheng, Li Feng, et al. Study on  $\text{DeNO}_x$  performance of honeycomb  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(29): 45-50(in Chinese).
- [3] 王芳, 姚桂焕, 归柯庭. 铁基催化剂选择性催化还原烟气脱硝特性比较研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(29): 47-51.  
Wang Fang, Yao Guihuan, Gui Keting. Comparison about selective catalytic reduction of  $\text{De-NO}_x$  on iron-based magnetic materials[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(29): 47-51(in Chinese).
- [4] 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  $\text{NO}_x$  with selective non-catalytic reduction[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 53-59(in Chinese).
- [5] 吕洪坤, 杨卫娟, 周志军, 等. 选择性非催化还原法在电站锅炉上的应用[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 14-19.  
Lü Hongkun, Yang Weijuan, Zhou Zhijun, et al. Application of selective non-catalytic reduction on a power plant boiler[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 14-19(in Chinese).
- [6] Lee Y Y, Sekhira A, Wong C M. The effect of calcined

- limestones on the  $\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2$  reaction[C]//Proceedings of the 8th International Conference on Fluidized-Bed Combustion, Huston, USA, 1985.
- [7] Iisa K, Salokoshi P, Hupa M. Heterogeneous formation and destruction of nitrous oxide under fluidized bed combustion conditions[C]//Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized-Bed Combustion, New York, USA, 1991.
- [8] 侯祥松, 常东武, 张海, 等. 循环灰对  $\text{NH}_3$  氧化反应影响的研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(5): 57-62. Hou Xiangsong, Chang Dongwu, Zhang Hai, et al. Experimental study on the effect of circulating ashes on ammonia oxidation[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(5): 57-62(in Chinese).
- [9] U.S. Environmental Protection Agency. Alternative control techniques document update- $\text{NO}_x$  emissions from New Cement Kilns[R]. North Carolina, USA, 2007.
- [10] 李天津. 中温钙基脱硫条件下喷  $\text{NH}_3$  脱除 NO 的实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2008. Li Tianjin. Experimental Study on NO Reduction by  $\text{NH}_3$  in desulfurization with Ca-based sorbent at moderate temperatures[D]. Beijing: Tsinghua University, 2008(in Chinese).
- [11] 杨新芳, 赵博, 王淑娟, 等. 中温同时干法钙基脱硫与氨法脱硝的实验研究[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2011, 51(2): 272-276, 281. Yang Xinfang, Zhao Bo, Wang Shujuan, et al. Simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  by Calcium-based sorbent with  $\text{NH}_3$  injection at moderate temperatures[J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2011, 51(2): 272-276, 281(in Chinese).
- [12] Johnsson J E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion[J]. Fuel, 1994, 73(9): 1398.
- [13] Zijlma G J, Jensen A D, Johnsson J E, et al.  $\text{NH}_3$  oxidation catalyses by calcined limestone-a kinetic study[J]. Fuel, 2002, 81(14): 1871-1881.
- [14] Furusawa T, Tsujimura M, Yasunaga K, et al. Fate of fuel bond nitrogen within fluidized bed combustor under staged air firing[C]//Proceedings of the 8th International Conference on Fluidized-Bed Combustion, Huston, USA, 1985.
- [15] Shimizu T, Karahashi E, Yamaguchi T, et al. Decomposition of  $\text{NH}_3$  over calcined and uncalcined limestone under fluidized-bed combustion conditions[J]. Energy Fuels, 1995, 9(6): 962-965.
- [16] 唐君实. 预分解窑内钙基颗粒对 SNCR 脱硝过程影响的研究[D]. 北京: 清华大学, 2011. Tang Junshi. Study on the influence of Ca-based particles on SNCR in pre-calciner[D]. Beijing: Tsinghua University, 2011(in Chinese).
- [17] 李天津, 嵇玉群, 陈昌和, 等. 含水条件下多组分污染气体的 FTIR 同时在线测量[J]. 清华大学学报: 自然科学版. 2008, 48(11): 1971~1975. Li Tianjin, Zhuo Yuqun, Chen Changhe, et al. Simultaneous on-line FTIR measurements of multicomponent pollutants in wet gas mixture[J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 1994, 34(2): 1-7(in Chinese).
- [18] Baker E H. Calcium oxide-carbon dioxide system in pressure range 1-300 atmospheres[J]. Journal of the Chemical Society, 1962(2): 464-470.
- [19] 胡芝娟. 分解炉氮氧化物转化机理及控制技术[D]. 武汉: 华中科技大学, 2004. Hu Zhijuan. The study on mechanism of nitrogen oxides transformation and control technology for precalciner[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2004(in Chinese).
- [20] Satterfield C N. 实用多相催化[M]. 北京: 北京大学出版社, 1990: 43-44. Satterfield C N. Heterogeneous catalysis in industrial practice[M]. Beijing: Peiking Univer Press 1990: 43-44(in Chinese).



唐君实

收稿日期: 2011-05-12。

作者简介:

唐君实(1984), 男, 博士研究生, 从事水泥窑氮氧化物控制研究, tjs02@mails.tsinghua.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)