

# 燃煤烟气 NO/SO<sub>2</sub> 对 Cl/Cl<sub>2</sub> 形成过程的影响机制

王帅<sup>1</sup>, 高继慧<sup>1</sup>, 吴燕燕<sup>1</sup>, 汪细河<sup>2</sup>, 吴少华<sup>1</sup>

- (1. 哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江省 哈尔滨市 150001;  
2. 武汉锅炉股份有限公司, 湖北省 武汉市 430070)

## Effect Mechanism of NO/SO<sub>2</sub> on Cl/Cl<sub>2</sub> Formation in Coal-fired Flue Gas

WANG Shuai<sup>1</sup>, GAO Ji-hui<sup>1</sup>, WU Yan-yan<sup>1</sup>, WANG Xi-he<sup>2</sup>, WU Shao-hua<sup>1</sup>

- (1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang Province, China;  
2. Wuhan Boiler Co. Ltd., Wuhan 430070, Hubei Province, China)

**ABSTRACT:** Cl/Cl<sub>2</sub> formation plays a significant role in Hg<sup>0</sup> conversion process in coal-fired flue gas. This paper presented data taken by kinetic calculations based on a packet of CHEMKIN. The calculations were executed at a typical quench rate of coal-fired flue gas. Effects of NO/SO<sub>2</sub> on Cl/Cl<sub>2</sub> formation were researched. The results showed that OH was an important reactant during Cl atom formation. A part of NO react with OH, and compete with Cl-atom formation reactions for OH. Thus, NO has an inhibitory effect on Cl atom formation. Furthermore, the product of NO and OH, HONO, may react with Cl atom to form HCl and NO<sub>2</sub>. These reactions promote the consumption of Cl atom and finally cause a decrease in Cl<sub>2</sub> concentration. Reaction of SO<sub>2</sub> and O atom promotes the formation of O atom that is obtained by the conversion of OH, and the effect of OH on Cl formation is weakened. These reactions lead SO<sub>2</sub> to inhibit the Cl formation process. Cl<sub>2</sub> is formed mainly through the conversion of Cl atom, so the inhibition to Cl formation also causes an inhibition effect to Cl<sub>2</sub> formation.

**KEY WORDS:** coal-fired flue gas; Cl/Cl<sub>2</sub>; CHEMKIN; chemical kinetics

**摘要:** 燃煤烟气中 Cl/Cl<sub>2</sub> 的形成过程对 Hg<sup>0</sup> 的转化有重要影响。应用 CHEMKIN 软件包, 在典型燃煤烟气温降速率下, 通过化学动力学模拟的方法, 研究了 NO/SO<sub>2</sub> 对 Cl/Cl<sub>2</sub> 形成过程的影响, 主要得出以下结论: Cl 原子形成过程中 OH 是重要反应物, NO 抑制 Cl 原子形成的原因是由于 NO 会与 Cl 原子生成反应竞争反应物 OH。另外, NO 与 OH 反应后的产物 HONO 会与 Cl 原子反应生成 HCl 和 NO<sub>2</sub>, 从而进

一步降低烟气中的 Cl 原子浓度。SO<sub>2</sub> 会大量消耗反应体系中的 O 原子, 而 O 原子主要通过 OH 转化生成, O 原子的大量消耗促进了 OH 转化为 O 原子, 使得 OH 在 Cl 原子形成过程中的作用被削弱, 从而使 SO<sub>2</sub> 抑制了 Cl 原子形成。Cl<sub>2</sub> 主要通过 Cl 原子转化形成, 因此 Cl 原子的形成受到抑制将同时导致 Cl<sub>2</sub> 形成过程受到抑制。

**关键词:** 燃煤烟气; Cl/Cl<sub>2</sub>; CHEMKIN; 化学动力学

## 0 引言

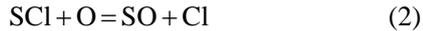
燃煤电站释放的大量汞元素给环境带来了严重污染, 并对人类健康构成潜在威胁, 因而受到广泛重视, 控制燃煤汞的排放则成为近年来燃煤污染物控制技术领域的热点问题。烟气中汞的形态分布会直接影响燃煤电站的汞排放量, 因此将难以净化处理的 Hg<sup>0</sup> 转化为其他价态汞化合物是主要控制技术路线。影响 Hg<sup>0</sup> 转化的因素比较复杂, 而烟气组分是重要的影响因素。众多研究已证实, 烟气中含 Cl 组分是形成 Hg<sup>2+</sup> 最主要的氧化剂, 烟气中绝大多数 Hg<sup>2+</sup> 以 HgCl<sub>2</sub> 的形式存在。这表明, 研究烟气中含 Cl 组分的形成过程是研究 Hg<sup>0</sup> 形态转化特性的基础, 具有重要价值。

在炉膛内的高温环境中, 煤中汞元素将以 Hg<sup>0</sup> 的形态存在。热力学计算表明, 随着烟气温度不断下降, 当烟气温度降低至 975 K 时, 烟气中的 Hg<sup>0</sup> 开始发生形态转化<sup>[1]</sup>。在汞均相氧化动力学机制的研究方面, Sliger、Widmer、Niksa、徐明厚等<sup>[2-5]</sup> 先后提出一系列基元反应来描述 Hg<sup>0</sup> 的形态转化过程, 这些模型认为 Cl/Cl<sub>2</sub> 分别是 Hg<sup>0</sup> 向 HgCl 转化以及 HgCl 向 HgCl<sub>2</sub> 转化的主要氧化剂。NO 与 SO<sub>2</sub> 是燃煤烟气中的主要气态污染物, 虽然在燃煤烟气

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划项目(973 项目)(2006CB200303); 国家 863 高技术基金项目(2007AA05Z307)。

The National Basic Research Program of China (973 Program) (2006CB200303); The National High Technology Research and Development of China 863 Program (2007AA05Z307).

环境下尚未发现其与 Hg 存在直接的化学反应, 但已有研究表明 NO/SO<sub>2</sub> 可通过与 Cl/Cl<sub>2</sub> 发生反应从而间接影响 Hg 的转化过程<sup>[6]</sup>, 然而 NO/SO<sub>2</sub> 对 Cl/Cl<sub>2</sub> 形成过程的影响机制尚存在争议。Qiu 等<sup>[7]</sup>认为含 S 物质通过式(1)与式(2)影响 Cl 原子的形成, Zhao 等<sup>[8]</sup>则认为 NO/SO<sub>2</sub> 可以与 Cl/Cl<sub>2</sub> 直接反应使其浓度降低, 且 H<sub>2</sub>O 会促进这些反应发生。



针对 Cl/Cl<sub>2</sub> 形成过程的实验研究受实验与测量方法的限制, 实践难度较大, 而采用化学动力学模拟的方法进行研究则成为一种更便捷的有效途径。本文应用 CHEMKIN 软件包<sup>[9]</sup>, 在典型燃煤烟气温降速率条件下, 通过化学动力学模拟的方法, 分析了 NO/SO<sub>2</sub> 对 Cl/Cl<sub>2</sub> 形成过程的影响机制。

## 1 研究方法

### 1.1 机制模型

本文应用的动力学机制直接引自自己发表的文献, 其中 Hg/Cl 反应机制引自文献[10], SO<sub>x</sub> 的影响机制引自文献[11], C/H/O/N/S/Cl 间的机制引自文献[11-16], S/Cl 间的反应参考了文献[17], 基元反应速率常数遵循阿雷尼乌斯定律, 计算过程中的热力学参数来源于 Chemkin 软件的热力学数据库<sup>[9]</sup>。

### 1.2 组分浓度及温度分布

在本研究中, 燃煤烟气组分浓度的设置参考了文献[2]中的实验条件, 如表 1 所示。高温条件下反应体系内化学反应速率较快, 活性基团的浓度将接近反应体系在平衡状态下的浓度。因此, 当反应体系温度较高时, 平衡状态下的组分浓度近似等于降温条件下相同温度的烟气组分浓度。本文选择 1200 K 作为计算的初始温度, 并首先使反应体系达到 1200 K 下平衡状态, 这主要基于 2 方面的考虑: 在 1200 K 的温度条件下使初始烟气组分达到热力学平衡状态, 可以模拟烟气中各种活性组分的产生过程; 通常认为 Hg<sup>0</sup> 的转化发生在温度低于 975 K 的烟气中, 这一温度范围具有充分性。随后, 反应

表 1 烟气组分浓度

Tab. 1 Summary of components and composition

组分	浓度
O <sub>2</sub>	7.43%
CO <sub>2</sub>	6.15%
Hg <sup>0</sup>	53 μg/m <sup>3</sup>
HCl	453 μL/L
H <sub>2</sub> O	12.3%
N <sub>2</sub>	平衡气体

体系的温度从 1200 K 以 500 K/s 的温降速率下降至 300 K。整个过程历时 1.8 s, 模拟的压力条件为 1.013 25 × 10<sup>5</sup> Pa。

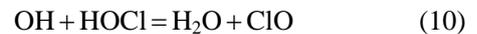
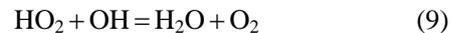
### 1.3 敏感性分析

敏感性分析可以研究计算结果对反应参数变化的敏感程度, 通过敏感性分析可考察各元反应对整体反应效果影响的大小<sup>[18]</sup>。敏感性系数为正, 则该基元反应有利于此组分浓度增大, 敏感性系数为负, 则该基元反应有利于此组分浓度减小。敏感性系数越大的基元反应, 对此组分的影响也就越大。

## 2 计算结果与分析

### 2.1 NO 对 Cl/Cl<sub>2</sub> 形成过程的影响机制

敏感度分析的结果表明, 式(3)~(7)是影响 Cl/Cl<sub>2</sub> 形成的主要反应, 式(5)~(10)是影响 OH 形成的主要反应, 对这些反应的促进或抑制将直接影响 Cl/Cl<sub>2</sub> 的形成过程。



煤粉炉燃煤烟气中 NO<sub>x</sub> 的含量通常在 100~1000 μL/L 之间<sup>[18]</sup>, 主要以 NO 的形式存在, 烟气中 NO 的存在会影响 Cl/Cl<sub>2</sub> 形成过程, 敏感度分析表明 NO 影响 Cl 转化的主要反应如式(11)~(12)。

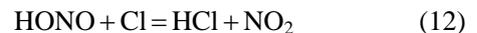


图 1 是在降温反应条件下 NO 对 Cl/Cl<sub>2</sub>/OH 含量的影响。可以看出, 反应体系中存在 200 μL/L NO 后, Cl 原子、Cl<sub>2</sub>、OH 含量在降温过程中均有所降低。图 2 是反应体系中加入 NO 前后 Cl 原子的产率,

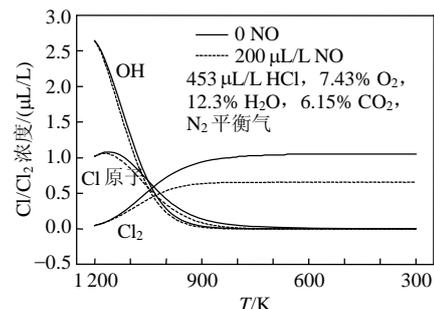


图 1 降温反应条件下 NO 对 Cl/Cl<sub>2</sub>/OH 含量的影响  
Fig. 1 Effect of NO on Cl/Cl<sub>2</sub>/OH during quench stage

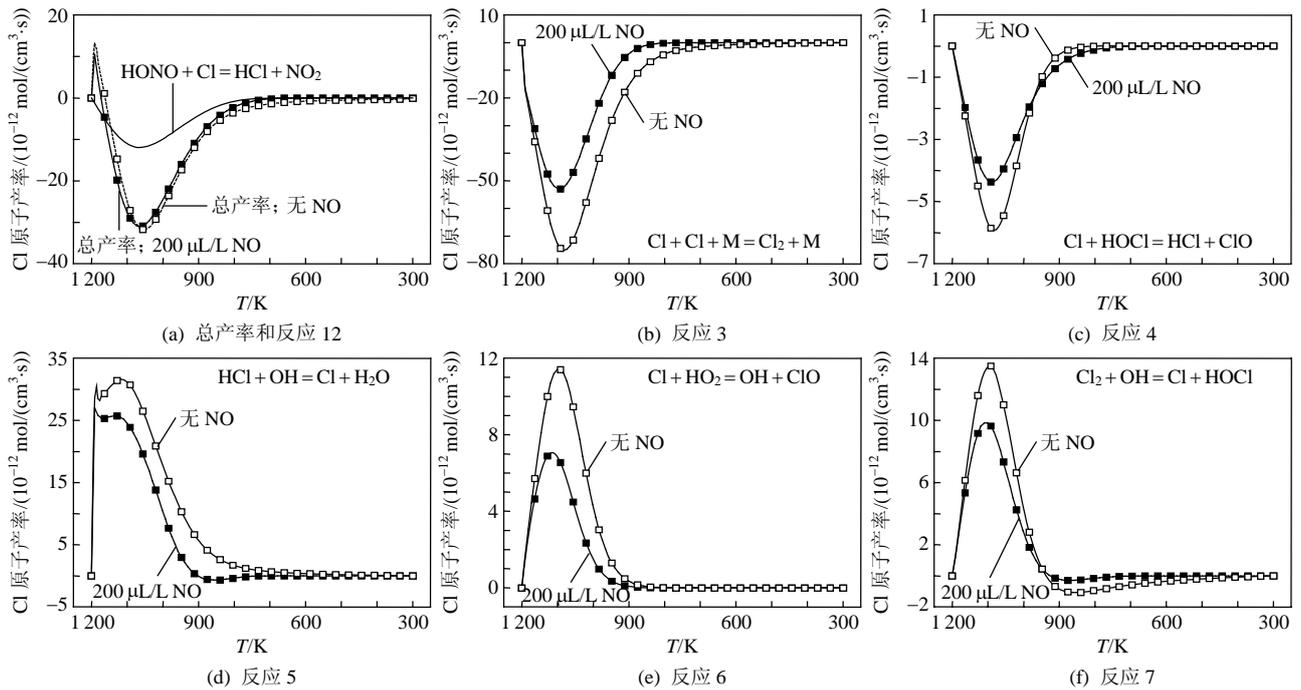


图 2 NO 对降温过程中 Cl 原子产率的影响

Fig. 2 Effect of NO on Cl atom formation during quench stage

其中负的产率表示 Cl 原子作为反应物被消耗。从图 2(a)中可以看到，加入 NO 前后反应体系中 Cl 原子的总消耗速率变化微弱，反应体系存在 NO 后，式(12)在整个降温过程中消耗的 Cl 原子量约占 Cl 原子总量的 40%。从图 2(b)~(f)可以看到，反应体系中存在 NO 后，式(3)~(7)的反应速率均显著下降。这表明 NO 通过式(12)消耗 Cl 原子的反应抑制了 Cl 原子参与的其他反应，由于 Cl<sub>2</sub> 主要通过 Cl 原子形成，因而其形成过程受到抑制。图 3 是反应体系

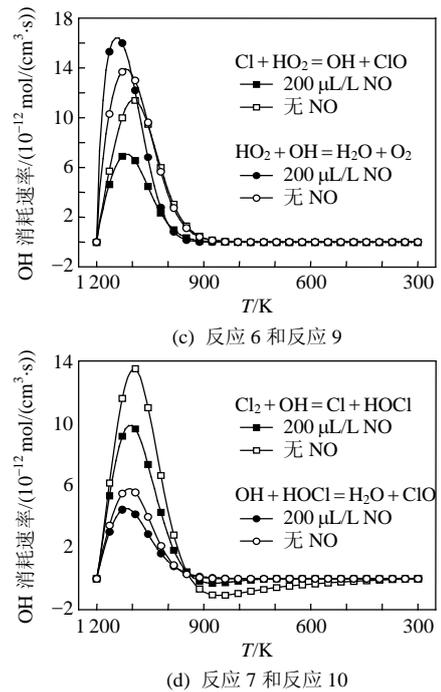
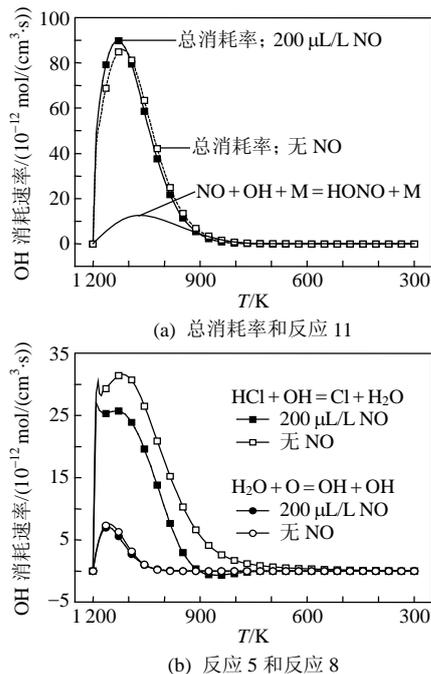


图 3 NO 对 OH 消耗速率的影响

Fig. 3 Effect of NO on OH consumption rate

内加入 NO 前后的 OH 消耗速率对比。从图 3(a)可以看出，加入 NO 后，反应体系总的 OH 消耗速率变化不大，NO 与 OH 通过式(11)的反应在 OH 消耗过程中有显著影响。从图 3(b)~(d)可以看出，式(5)作为 Cl 原子生成的主要反应，其消耗 OH 的速率降低显著，其他反应中，大部分反应的 OH 消耗速率随着反应体系加入 NO 而降低，这表明 NO 会与其

他反应竞争反应物 OH, 从而削弱了这些反应的影响。综上所述, 反应体系中存在 NO 后, 会与 Cl 原子的生成过程竞争反应物 OH, 因而抑制 Cl 原子的形成。NO 与 OH 的生成物 HONO 会与 Cl 原子反应生成 HCl 和 NO<sub>2</sub>, 进一步降低了烟气中 Cl 原子的浓度, 并最终减少 Cl<sub>2</sub> 的生成量。

2.2 SO<sub>2</sub> 对 Cl/Cl<sub>2</sub> 形成过程的影响

燃煤电厂烟气中 SO<sub>2</sub> 的浓度通常在 100~2000 μL/L 之间<sup>[19]</sup>, 已有研究认为, 燃煤烟气中的 SO<sub>2</sub> 并不能与 Hg 发生反应<sup>[18]</sup>, 但 SO<sub>2</sub> 会抑制 Hg<sup>0</sup> 的氧化过程, 其对 Hg<sup>0</sup> 氧化过程的影响是通过与 Cl/Cl<sub>2</sub> 发生的总包反应来实现的<sup>[20]</sup>。然而, 由于缺少相关动力学参数, SO<sub>2</sub> 与 Cl/Cl<sub>2</sub> 的反应机制尚不明确。

图 4 为降温反应条件下 SO<sub>2</sub> 对 Cl/OH/Cl<sub>2</sub> 含量的影响。从图中可以看出, 当烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度增大

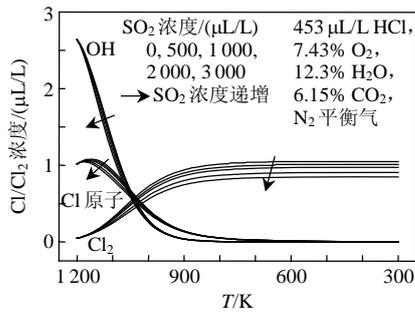


图 4 降温反应条件下 SO<sub>2</sub> 对 Cl/Cl<sub>2</sub>/OH 含量的影响  
Fig. 4 Effect of SO<sub>2</sub> on Cl/Cl<sub>2</sub>/OH at quench stage

时, Cl/Cl<sub>2</sub>/OH 含量均呈现降低趋势, 表明反应体系中的 SO<sub>2</sub> 会抑制这 3 种组分的形成。

图 5 为降温过程中 Cl 原子参与各基元反应的 Cl 原子产率。敏感度分析表明, 无论反应体系中是否含有 SO<sub>2</sub>, Cl 原子转化过程均主要由式(3)~(7)控制。从图中可以看到, 反应体系中加入 1000 μL/L SO<sub>2</sub> 后, 总的 Cl 原子产率变化较小, 而式(3)~(7)的反应速率均显著降低, 表明 SO<sub>2</sub> 会削弱 Cl/Cl<sub>2</sub> 的形成反应。

图 6 是反应体系中加入 SO<sub>2</sub> 前后, 降温过程 OH 的总消耗速率及消耗 OH 主要反应的 OH 消耗速率。从图 6(a)中可以看出, 加入 1000 μL/L SO<sub>2</sub> 后, 总的 OH 消耗速率变化微弱, 可以忽略。当反应体系中存在 SO<sub>2</sub> 时, 除式(8)外的其他反应的 OH 消耗速率均有明显下降, 而式(8)逆向反应消耗的 OH 却显著增加, 这表明 SO<sub>2</sub> 的存在强化了式(8)的逆向反应, 进而抑制 OH 参与其他反应。

在被削弱的反应中, 式(3)是生成 Cl 原子的主要反应, 而 OH 作为式(3)的反应物, 也将直接影响 Cl 原子的形成过程。从图 6 (b)中可以看出, 反应体系中加入 SO<sub>2</sub> 后, 式(3)消耗的 OH 量显著下降, 这导致 Cl 原子的生成量也随之下落。由于式(8)的逆向反应消耗了更多的 OH, 因此式(3)的反应在反应体系中受到抑制。

生成物浓度的降低可以促进反应进行, 而反应

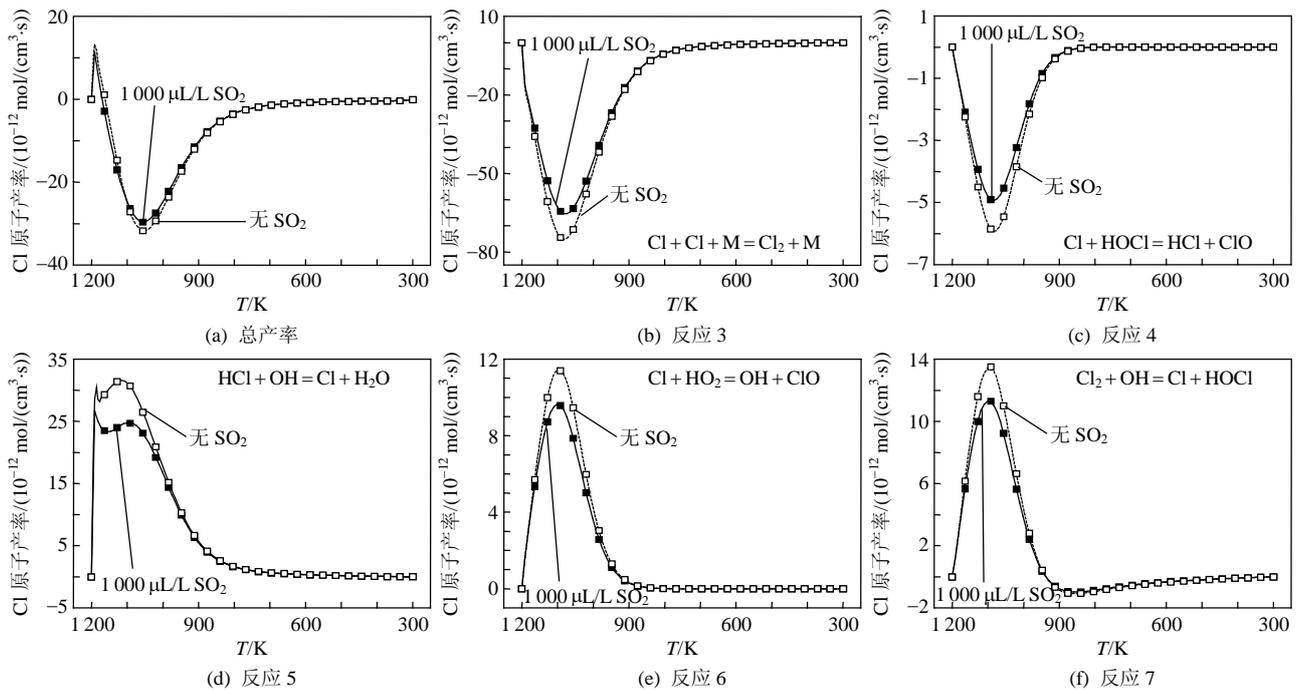
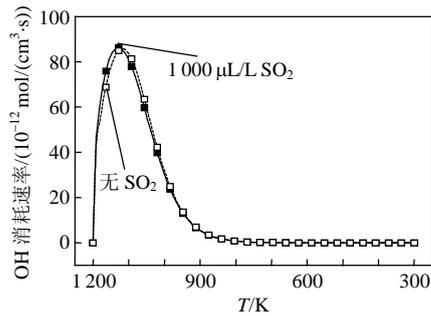
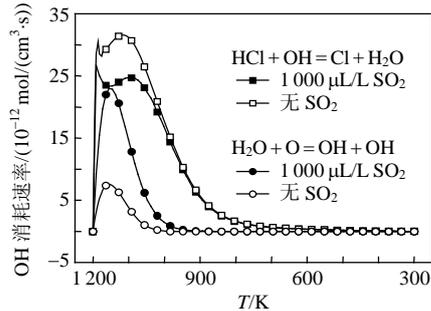


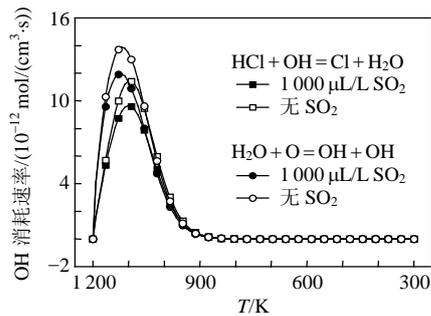
图 5 降温过程 SO<sub>2</sub> 对 Cl 原子产率的影响  
Fig. 5 Effect of SO<sub>2</sub> on Cl atom production rate during quench stage



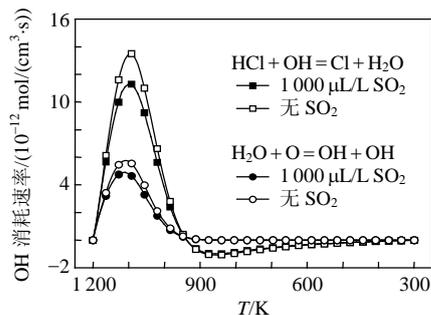
(a) 总消耗率



(b) 反应 5 和反应 8



(c) 反应 6 和反应 9



(d) 反应 7 和反应 10

图 6 SO<sub>2</sub> 对 OH 消耗速率的影响

Fig. 6 Effect of SO<sub>2</sub> on OH consumption rate

体系 OH 的总消耗速率没有明显变化，因此式(8)逆向反应得到加强的原因可能是由于反应体系中 O 原子被大量消耗所导致。经敏感度分析可知，式(13)是含 S 组分中消耗 O 原子的主要反应，其反应速率如图 7 所示。在反应体系中无 SO<sub>2</sub> 时，式(13)的反应无法进行，但当反应体系中存在 1000 μL/L SO<sub>2</sub> 后，式(13)的反应速率与图 6 中各反应的速率处于同一数量级，进而验证了上述推论。

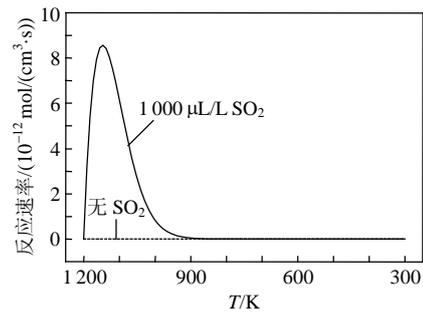
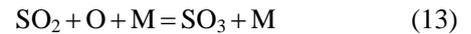


图 7 SO<sub>2</sub> 与 O 原子的反应速率

Fig. 7 Reaction rate between SO<sub>2</sub> and O atom



综上所述，SO<sub>2</sub> 与 O 原子的反应消耗了反应体系中的 O 原子，进而强化了式(8)的逆向过程，这使得式(8)逆反应消耗的 OH 增加，并导致其他 OH 参与的反应均被不同程度的削弱，这其中包括生成 Cl 原子的关键反应，因此 SO<sub>2</sub> 抑制了 Cl 原子的形成，进而抑制了 Cl<sub>2</sub> 的形成。

### 3 结论

应用 CHEMKIN 软件包，在典型燃煤烟气温降速率下，通过化学动力学模拟的方法，研究了 NO 和 SO<sub>2</sub> 对 Cl/Cl<sub>2</sub> 形成过程的影响，主要得出以下结论：

1) Cl 原子形成过程中 OH 是重要反应物，NO 抑制 Cl 原子形成的原因是由于 NO 会与 Cl 原子生成反应竞争反应物 OH；另外，NO 与 OH 反应后的产物 HONO 会与 Cl 原子反应生成 HCl 和 NO<sub>2</sub>，从而进一步降低烟气中的 Cl 原子浓度。

2) SO<sub>2</sub> 会大量消耗反应体系中的 O 原子，而 O 原子主要通过 OH 转化生成，O 原子的大量消耗促进了 OH 转化为 O 原子的反应，使得 OH 在 Cl 原子形成过程中的作用被削弱，从而使 SO<sub>2</sub> 抑制了 Cl 原子形成。Cl<sub>2</sub> 主要通过 Cl 原子转化形成，因此 Cl 原子的形成受到抑制将同时导致 Cl<sub>2</sub> 形成过程受到抑制。

### 参考文献

[1] Senior C L, Sarofim A F, Zeng T F, et al. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants[J]. Fuel Process Technol, 2000, 63(2-3): 197-213.

[2] Sliger R N, Kramlich J C, Marinov N M. Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65-66(6): 423-424.

[3] Widmer N C, West J, Cole J A. Thermochemical study of mercury oxidation in utility boiler flue gases[C]. 93rd Air & Waste Management Association (A&WMA) Annual Conference and

- Exhibition, Salt Lake City, Utah, 2000.
- [4] Niksa S, Helble J J, Fujiwara N. Kinetic modeling of homogeneous mercury oxidation: The importance of NO and H<sub>2</sub>O in predicting oxidation in coal-derived systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(18): 3701-3706.
- [5] Xu M H, Qiao Y, Zheng C G, et al. Modeling of homogeneous mercury speciation using detailed chemical kinetics[J]. *Combustion and Flame*, 2003, 132(1-2): 208-218.
- [6] Agarwal H, Romero C E, Stenger H G. Comparing and interpreting laboratory results of Hg oxidation by a chlorine species[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(7): 723-730.
- [7] Qiu J R, Sterling R O, Helble J J. Development of an improved model for determining the effects of SO<sub>2</sub> on homogeneous mercury oxidation[C]. 28th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clear Water, Florida, 2003: 187-198.
- [8] Zhao Y X, Mann M D, Olson E S, et al. Effects of sulfur dioxide and nitric oxide on mercury oxidation and reduction under homogeneous conditions[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, 56(5): 628-635.
- [9] Kee R J, Rupley F M, Miller J A, et al. CHEMKIN Release 4.1[M]. San Diego, CA: Reaction Design, 2006: 15-18.
- [10] Niksa S, Helble J J, Fujiwara N. Kinetic modeling of homogeneous mercury oxidation: the importance of NO and H<sub>2</sub>O in predicting oxidation in coal-derived systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(18): 3701-3706.
- [11] Mueller M A, Yetter R A, Dryer F L. Kinetic modeling of the CO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/NO/SO<sub>2</sub> system: Implications for high pressure fall-off in the SO<sub>2</sub>+O(+M)=SO<sub>3</sub>(+M) reaction[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2000, 32(6): 317-339.
- [12] Roesler J F, Yetter R A, Dryer F L. Detailed Kinetic Modeling of Moist CO Oxidation Inhibited by Trace Quantities of HCl[J]. *Combustion Science and Technology*, 1992, 85(1-6): 1-22.
- [13] Roesler J F, Yetter R A, Dryer F L. Kinetic interactions of CO, NO<sub>x</sub>, and HCl emissions in postcombustion gases[J]. *Combustion and Flame*, 1995, 100(3): 495-504.
- [14] Mueller M A, Yetter R A, Dryer F L. Flow reactor studies and kinetic modeling of the H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> and CO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> reactions[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999, 31(10): 705-724.
- [15] Mueller M A, Kim T J, Yetter R A, et al. Flow reactor studies and kinetic modeling of the H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reaction[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999, 31(2): 113-125.
- [16] Allen M T, Yetter R A, Dryer F L. High pressure studies of moist carbon monoxide nitrous oxide kinetics[J]. *Combustion and Flame*, 1997, 109(3): 449-470.
- [17] 徐晓光, 徐明厚, 乔瑜. 反应动力学机理简化的研究现状及进展[J]. *煤炭转化*, 2004, 27(4): 1-6.  
Xu Xiaoguang, Xu Minghou, Qiao Yu. Overview and progress in the reduction of detailed kinetics mechanism[J]. *Coal Conversion*, 2004, 27(4): 1-6(in Chinese).
- [18] Hall B, Sehager P, Lindqvist O. Chemical reactions of mercury on combustion flue gases[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56(4): 3-14.
- [19] 杨立国, 段钰锋, 王运军, 等. 新式整体半干法烟气脱硫技术的脱汞实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(2): 66-71.  
Yang Liguang, Duan Yufeng, Wang Yunjun, et al. Investigation on depriving of mercury during novel integrating semi-dry flue gas desulfurization[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(2): 66-71(in Chinese).
- [20] Agarwal H, Stenger H G, Wu S, et al. Effects of H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, and NO on Homogeneous Hg Oxidation by Cl<sub>2</sub>[J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20(3): 1068-1075.



王帅

收稿日期: 2009-11-06。

作者简介:

王帅(1982—), 男, 博士研究生, 研究方向为燃煤烟气净化技术, wangshuai.hit@gmail.com。

(责任编辑 车德竞)