

一氧化碳作用下铁对一氧化氮的催化还原实验与动力学过程分析

周浩生¹, 陆继东¹, 周 琥¹, 李 莉²

(1. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北武汉 430074; 2. 东南大学 热能工程研究所, 江苏南京 210096)

摘要: 实验和分析了 Fe 在 CO 作用下对 NO 的催化还原过程。在 1 123 K 时, 在 CO 作用下, NO 的转化率为 70%。Fe、NO 和 CO 系统中, 反应后的表面呈现出多孔的特点。分析认为, 在高温条件下 NO 在铁氧化物上的吸附能力比 CO 强而使反应表面存在铁氧化物; 基于反应过程中反应界面由 Fe、NO 或铁氧化物、CO 中反应速率慢的决定等假设, 初步建立了上述反应的物理与数学模型。

关键词: 一氧化氮; 铁; 催化反应; 动力学

中图分类号: O643.32 文献标识码: B

1 前言

燃烧过程中产生的氮氧化物主要为 NO 和 NO₂, NO 在大气条件下氧化成 NO₂ 而污染环境。脱除氮氧化物的方法很多, 其中, 催化还原法是一种很有吸引力的方法, 该方法中应用的催化剂通常为金属铂、钯、CuO 和 CuCrO₂ 等。流化床燃煤被认为是一种高效的洁净煤技术, 研究发现, 在 1 123 K 的燃煤过程中, 以含 Fe 量较高的石英砂作为床料或加入铁的氧化物时, 它们对氮氧化物有强烈的还原作用, 氮氧化物的排放量显著降低^[1,2]。本文考虑到煤或床料中含有少量的 Fe 及其氧化物以及在流化床燃烧的富燃料区为还原性气氛, 研究了 Fe 在 CO 作用下对 NO 的直接还原机理, 为在高温条件下降低 NO 的排放提供新的方法。

2 实验装置

图 1 是实验装置原理图。卧式炉炉温由温控仪控制, NO、N₂ 和 CO 为标准气体, 通过稳压器和流量计后, 经过较长的管道充分混合后进入石英管; 反应后的气体进入 Maester2000 烟气分析仪, 测量 NO、CO 的浓度。固体试样置于坩埚后放入石英管中, 试样铁粉为分析纯, 纯度大于 98%, MALVERN 颗粒分析

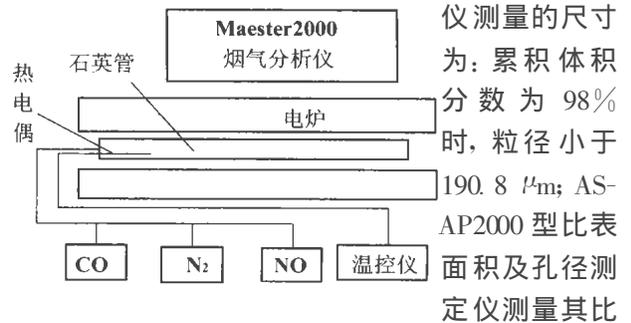


图 1 实验装置

仪测量的尺寸为: 累积体积分数为 98% 时, 粒径小于 190.8 μm; AS-AP2000 型比表面积及孔径测定仪测量其比表面为 0.385 1 m²/g。实验步骤如下: 首先将称量的实验样品置于石英管内, 两端密封, 通入 N₂ 吹扫约 10 min; 然后通入 NO、CO 或其混合气体至稳定的初始值后开始加热升温, 记录随温度变化的 NO、CO 浓度。实验过程中 CO 和 NO 浓度的选择主要依据实际燃煤过程中密相区两者的浓度分布。

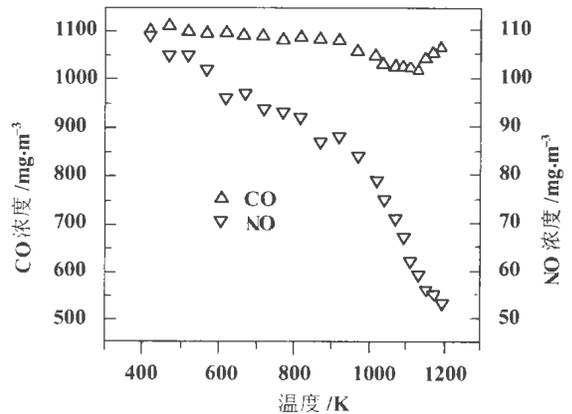


图 2 CO 对 NO 的直接作用

3 实验结果

图 2 是只有 NO、CO 时两者浓度随温度的变化曲线。NO 随着温度的升高而迅速地降低; 当炉温达到 1 123 K 时, NO 的转化率为 45%, 反应的总表达

收稿日期: 2000-10-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(G1999022209)

作者简介: 周浩生(1967-)男, 江苏江阴人, 华中科技大学副教授。

式通常为: $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ (1)

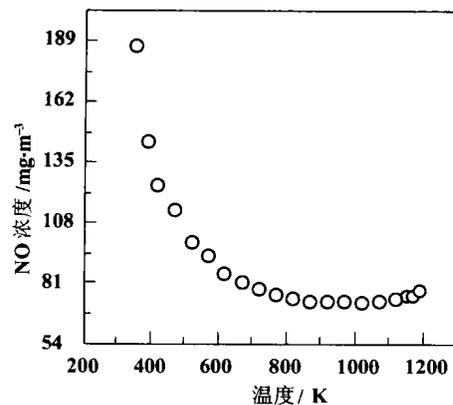


图 3 Fe 作用下 NO 浓度随温度的变化

图 3 是 Fe 作用下 NO 浓度随温度的变化。实验用 Fe 量为 27 g。NO 总的趋势是随着温度的升高而降低, 当炉温达到 1 123 K 时, NO 的转化率已经达 60%。

但是, 随着反应的继续进行, NO 的浓度有上升的趋势。图 4 是 CO、Fe 作用下 NO 浓度随温度的变化。实验用 Fe 量也为 27 g。NO 总的趋势是随着温度的升高而降低, 当炉温达到 1 123 K 时, NO 的转化率已经达 70%; 与前述不同的是 NO 的浓度随着温度的升高在不断地下降, 很显然, 这是由于 CO 在该反应过程中的作用。

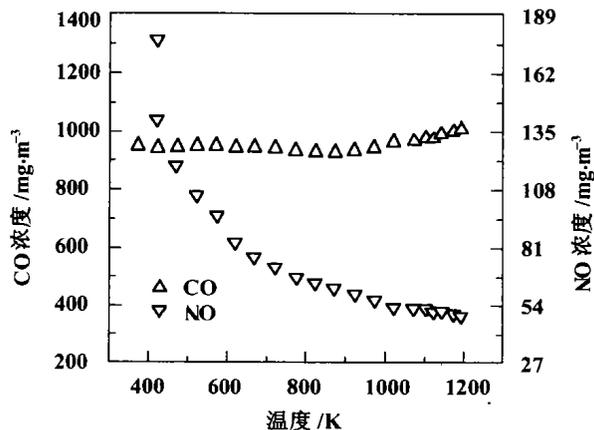


图 4 Fe、CO 作用下 NO 浓度随温度的变化

图 5 是用 NO 转化率来表示的 Fe 在 NO, CO 反应系统中的作用。整个过程中 Fe 作用下 NO 的转化率均高于 CO 作用下 NO 的转化率。对比可以发现, 在 Fe 作用下, 有无 CO 存在时, 曲线分为两个部分, 当温度小于 720 K 时, 两者的转化率没有显著的差异, 说明在此阶段以 Fe、NO 的气固异相反应为主; 当温度在 720 K 时, 转化率曲线出现分叉, 在此以后的阶段中, Fe、NO 系统中由于铁氧化物的生成, 降低了 Fe 与 NO 之间的气固反应; 而在 Fe、NO 和 CO 系统中, 正是由于 CO 对铁氧化物的还原和 NO、

CO 的反应, 继续使 NO 的浓度降低。

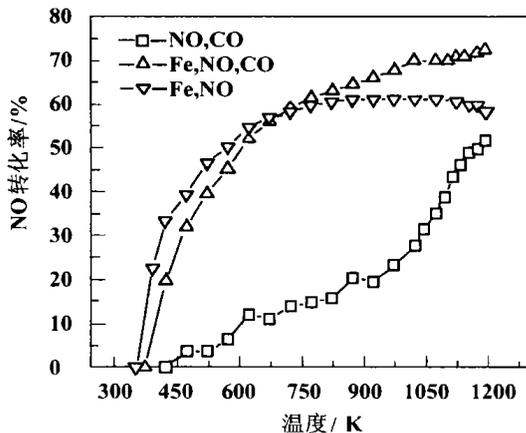


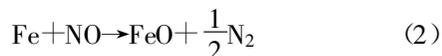
图 5 用转化率表示的 Fe 在催化还原 NO 中的作用

图 6 为应用扫描电镜对 Fe、NO 或 CO 反应后表面物理形态的变化进行了研究。反应前, Fe 的结构相当致密; 当 Fe 与 NO 反应后, 颗粒的表面毛茸茸的, 长满了细毛, 生成 Fe 的氧化物, Fe 的表面没有产生显著的疏松孔结构。从这里可以推断, Fe、NO 反应后在其表面形成的氧化物阻止了 Fe、NO 的继续反应, 所以在图 3 中就表现出随反应时间的逐步增加 Fe 对 NO 的催化还原能力降低; Fe、NO 和 CO 反应后, 表现出相当松散的多孔结构, 能够使 Fe 与 NO 连续地反应, 但是, 可以发现 NO 的转化率并没有随反应表面积的增加而显著提高, 这是由于部分反应生成的铁氧化物未能完全被还原为金属铁的原因。

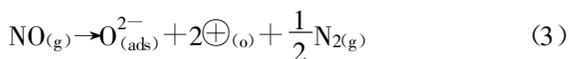
4 反应机理讨论

4.1 反应过程机理描述

Birks & Meier^[3] 曾指出: 在 700 °C ~ 900 °C 温度范围内, 氧化气氛条件下, Fe 依次生成 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, 而 Fe 表面的氧化物主要为 FeO, 它的厚度比 Fe₃O₄, Fe₂O₃ 大得多。很显然, 在氧化气氛下形成 FeO 的反应过程占主导地位。在上述实验中, 我们也假设在 Fe 的表面首先发生下列反应:



我们知道, 吸附氧的形式有不带电的原子型和分子型, 带电的 O₂⁻, O₂²⁻, O⁻ 和 O²⁻, 在中等温度下主要形成 O²⁻^[3]。于是, 吸附机理描述为:



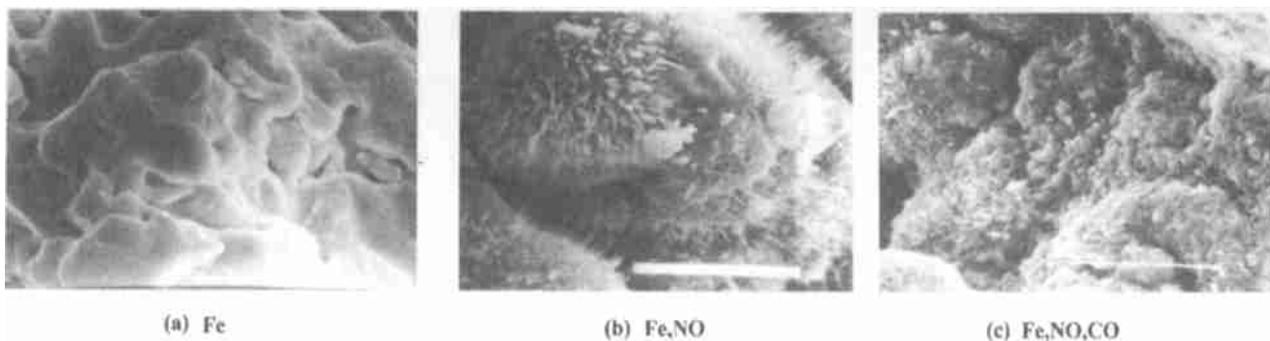
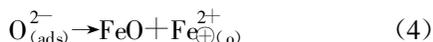


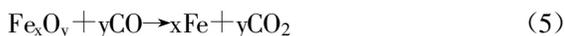
图 6 Fe, NO 或 CO 反应前后表面物理形态的变化(图中的白线为 10 μm)

这样,NO 在 Fe 的表面化学吸附形成氧离子、分子氮和电子空穴 $\ominus_{(s)}$ 。活性高的吸附氧与 Fe 结合,同时生成阳离子空穴 $\oplus_{(s)}$:



上述形成 FeO 的反应只能在 Fe, NO 反应的初始阶段存在,即 NO 可以直接在金属 Fe 表面形成化学吸附。在这个阶段中,NO 在 Fe 表面的化学吸附是个反应速率控制过程。随着铁氧化物的形成,化学反应速率由 Fe^{2+} 和自由电子通过 FeO 晶格的扩散控制,该过程的化学反应活化能较第一阶段要大得多。随着铁氧化物在表面的增加,金属铁催化剂逐渐失活^[4]。上述反应机理的宏观过程即为 Fe, NO 反应系统随反应温度的上升,NO 的转化率并非一直在增加。随着 FeO 的形成,它与 NO 继续反应而形成 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。

在 Fe, NO, CO 反应系统中,CO 与 NO 之间存在竞争吸附。CO 比 NO 少一个价电子,它和铁离子(Fe^{2+}, Fe^{3+})的吸附要比 NO 简单。CO 对铁氧化物还原的总体反应描述为:



Yao^[5]等人的研究,在金属氧化物上,在室温时每个金属离子可吸附 1 个 NO 分子,而且它的吸附能力比 CO 强。尚未有资料报道高温条件下 NO, CO 在铁氧化物表面的吸附能力对比,根据在高温下 NO 的转化速率并没有随温度上升的实验结果,作者认为在此条件下 NO 的吸附能力同样比 CO 强。

4.2 动力学模型分析

通过上述实验和分析,可以得出:Fe, NO, CO 反应系统中,NO, CO 在致密的固态 Fe 表面竞争吸附,形成多孔结构的固态 Fe 及其氧化物。分析认为这种多孔结构的形成是由于 Fe, NO 反应后在 Fe 表面形成的铁氧化物体积大于 Fe,在表面和内部产生应

力;铁氧化物在 CO 的还原作用下又形成 Fe,在这种交变应力的作用下必然会使 Fe 的表面产生裂缝、收缩而形成多孔的结构。下面对 Fe, NO, CO 系统的反应过程进行初步描述:

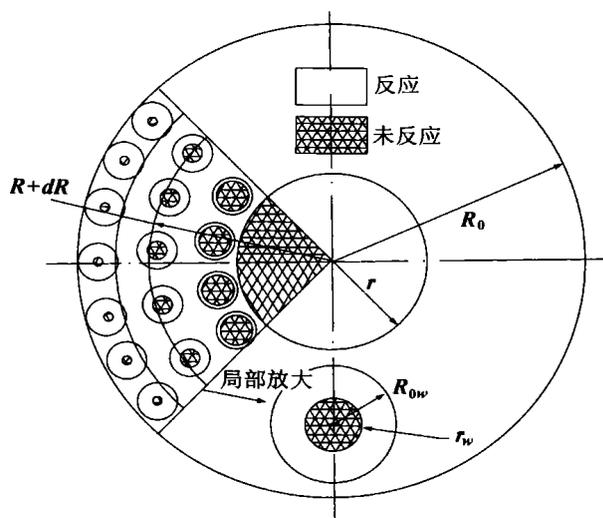


图 7 Fe, NO, CO 反应的物理模型

假设:1. 致密固体 Fe 在反应后裂开到中间产物微粒的形成是相互依赖,微粒粒度分布均匀,且远远小于固态试样;2. 中间产物微粒的形成是在短时间内完成的,其尺度远小于微粒完全反应需要的时间;3. NO, CO 与致密固体 Fe 和微粒以及气体 NO, CO 的反应是同时进行,固态试样和中间产物微粒按未反应核缩减模型进行,反应界面由 Fe, NO 或铁氧化物、CO 中反应速率慢的确定;图 7 是以此为假设而建立的物理模型。

首先,不失一般性,由气固反应组成的体系(2)、(5)表达为 $aA(g) + bB(s) = cC(g) + dD(s)$ (6)

裂孔位置 r 的确定:根据前面的讨论可以知道,由 Fe, NO 反应生成的氧化物将阻止 NO 与 Fe 的继续反应,只有当 CO 将界面上所形成的氧化物还原

成金属 Fe 后才能使致密的固态 Fe 继续裂开, 不断地形成新的界面。因此, Fe、NO、CO 反应界面是由 Fe、NO 和铁氧化物 CO 两系统中反应速率较慢的一个确定。根据化学反应计量关系, 可以得到如下反应时间 t 与界面位置 r 的关系:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{bk_{ci}C_i}{a\rho_{si}} \quad (7)$$

其中: k_a —表观反应速率常数, C —反应界面处反应物浓度, 可由 Langmuir 吸附等温式确定, ρ_s —固体密度, i —分别代表 NO 和 CO。

初始条件: $t = 0, r = R_0$ 。所以:

$$r = \min(R_0 - \frac{bk_{ci}C_i}{a\rho_{si}}t) \quad (8)$$

中间产物微粒的反应情况: 由于处于固态 Fe 不同径向位置微粒的生成时刻各不相同, 它们的反应程度也不一致。假定已经进行的总反应时间为 t , 对于介于 r, R_0 之间任意位置 R 处的微粒, 其参加反应的时间 t_w 为: $t_w = t - t(R)$ (9) 式中: $t(R)$ —裂孔反应界面到达 R 处所需要的时间。

于是, 可以得到中间产物微粒的反应界面 r_w 的进展: $r_w = \min(R_{0w} - \frac{bk_{ci}C_{i,w}}{a\rho_{si}}t_w)$ (10)

式中: $C_{i,w}$ —微粒反应界面 NO、CO 的浓度。

至此, 可以确定总的 Fe 转换率。上述模型只是对 Fe、NO、CO 复杂反应的初步分析, 其中的许多参数, 如气体在裂孔过程中的扩散、微粒尺寸和孔隙率等的统计特性还有待于进一步的实验和理论分析。

5 结论

在 CO 作用下 Fe 可以高效地催化还原 NO。在静态实验条件下, 1 123 K 时, 在 CO 作用下, NO 的转化率为 70%。Fe、NO 和 CO 系统中, 反应后的表面呈现出多孔的特点, 促使 NO 浓度的持续降低。分析认为, 在高温条件下 NO 在铁氧化物上的吸附能力比 CO 强, Fe、NO、CO 反应过程中反应界面由 Fe、NO 或铁氧化物、CO 中反应速率慢的确定。

参考文献:

[1] OLANDERS B, STROMBERG D. A fixed bed study of formation and reduction of nitric oxide over different sand materials at fluidized bed temperatures and concentrations[A] . 13th International Conference on Fluidized Bed Combustion[C] . New York: ASME, 1995.

[2] HAYHURST A N, LAWRENCE A D. The reduction of the nitrogen oxides NO and N₂O to molecular nitrogen in the presence of iron, its oxides and carbon monoxide in a hot fluidized bed[J] . **Combustion and Flame** 1997, **110**: 351—365.

[3] BIRKS N, MEIER G H. Introduction to high temperatures oxidation of Metals[M] . London: Edward Arnold, 1983.

[4] 吴越. 催化化学[M] . 北京: 科学出版社, 1990.

[5] YAO H G, SHELEF M. The catalytic chemistry of nitrogen oxides [M] . New York: Plenum Press, 1975.

[6] 孙康. 宏观反应动力学及其解析方法[M] . 北京: 冶金工业出版社, 1998.

[7] 塞克利 J, 埃文斯 J W, 索恩 H Y. 气固反应[M] . 胡道和译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986.

(挥 编辑)

(上接第 85 页)

表 2 II—II 截面径向温度分布

| R/m | 不锈钢 | 纯铝 | 纯银 |
|------|---------|---------|---------|
| 0.30 | 373.000 | 373.000 | 373.000 |
| 0.32 | 371.498 | 372.906 | 372.954 |
| 0.34 | 369.664 | 372.781 | 372.893 |
| 0.36 | 367.962 | 372.665 | 372.836 |
| 0.38 | 366.382 | 372.557 | 372.783 |
| 0.40 | 364.915 | 372.458 | 372.735 |
| 0.42 | 363.548 | 372.365 | 372.689 |
| 0.44 | 362.274 | 372.278 | 372.647 |
| 0.46 | 361.083 | 372.197 | 372.607 |
| 0.48 | 359.967 | 372.122 | 372.570 |
| 0.50 | 358.918 | 372.050 | 372.535 |

在以上算例中, 对边界非拟合点的检验均符合精度要求, 不需进行离散点局部寻优程序。

6 结论

对于空间非规则域与非线性辐射条件组合的稳态导热问题, 边界离散法的求解是非常成功的。所以, 边界离散法不仅适用于大量可分离变量的非正交边界问题, 而且适用于非线性边值问题。

参考文献:

[1] 樊洪明, 史守峡, 何钟怡. 地下直埋管道的温度场分析[J] . 哈尔滨建筑大学学报, 1999, **32**(5): 60—65.

[2] FLETCHER R. 实用最优化方法[M] . 天津: 天津科技翻译出版公司, 1990.

[3] 西格尔 R, 豪厄尔 J R. 热辐射传热[M] . 北京: 科学出版社, 1990.

[4] 卞伯绘. 辐射换热的分析与计算[M] . 北京: 清华大学出版社, 1982.

[5] 郭敦仁. 数学物理方法[M] . 北京: 人民教育出版社, 1965.

[6] 梁昆森. 数学物理方法[M] . 北京: 高等教育出版社, 1998.

(挥 编辑)

is a solution of series mode. Then, by using a boundary discrete method one can obtain the factor of the series term to be determined. The calculation example indicates that the boundary discrete method can be used to solve not only non-orthogonality boundary problems, but also problems of nonlinear boundary (such as a radiation boundary) value. **Key words:** temperature field, boundary discrete method, non-orthogonality boundary, nonlinear boundary value

一氧化碳作用下铁对一氧化氮的催化还原实验与动力学过程分析 = **Experimental and Kinetics Process Analysis of NO Catalytic Reduction by Iron under the Action of CO** [刊, 汉] / ZHOU Hao-sheng, LU Ji-dong, ZHOU Hu, et al (National Key Lab of Coal Combustion under the Huazhong University of Science and Technology Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. —2002, 17(1). —86~89

An experiment and analysis was conducted of the catalytic reduction process of NO by iron under the action of CO. It has been found that at a temperature of 1123 K the conversion rate of NO to N₂ was 70%. A very porous structure resulted after a reaction of NO with Fe and CO. An analysis indicates that under high temperatures the absorption ability of NO on iron oxides is stronger than that of CO, resulting in the presence of iron oxides on the reaction surface. It is assumed that the reaction interface in the reaction process was decided by the slower reaction rate between Fe and NO or between iron oxides and CO. On this basis set up preliminarily was a physical and mathematical model for the above reaction. **Key words:** nitric oxide, iron, catalytic reaction, kinetics

中小型煤粉炉的运行优化 = **Optimized Operation of Medium and Small-sized Pulverized Coal-fired Boilers** [刊, 汉] / LU Ze-hua, XU Chun-hui (Thermal Energy Engineering Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. —2002, 17(1). —90~92

The enhancement of operating efficiency of medium and small-sized pulverized coal-fired boilers with their operation controlled at an optimum air-coal ratio has always been a difficult issue. This comes about because the optimum air-coal ratio varies with boiler conditions, boiler load and ranks of coal fired and assumes a non-steady magnitude. Proceeding from the reverse balance method of boiler efficiency calculation and by taking furnace outlet temperature and exhaust gas temperature as major factors the authors have derived by logical reasoning the thermal efficiency judgement criteria for seeking an optimum air-coal ratio. On this basis a knowledge base was set up by a self-study system. As a result, a two-dimensional fuzzy decision table can be obtained. It has the boiler load and coal rank serving as parametric variables and the oxygen content of flue gas, which characterizes the optimum air-coal ratio, serving as dependent variables. This approach has solved the difficult problem of how to attain the high-efficiency operation of medium and small-sized pulverized coal-fired boilers during their on-line and real-time control. **Key words:** optimum air-coal ratio, thermal efficiency judgement criteria, fuzzy decision table, optimized operation

温度场分析的自适应有限元方法 = **Self-adaptive Finite Element Method for the Analysis of a Temperature Field** [刊, 汉] / WANG Zhang-qi, AN Li-qiang (Mechanical Engineering Department, North China Electric Power University, Baoding, Hebei Province, China, Post Code: 071003) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. —2002, 17(1). —92~94

Self-adaptive finite element method has its important application value in the analysis of practical engineering problems. In the light of the specific features of a temperature field the authors have presented a simple method for the estimation of local errors in the finite element calculation of a temperature field. In conjunction with Delaunay triangulation method of finite element mesh generation a study was conducted of the self-adaptive method for the finite element analysis of a temperature field. In addition, the error estimation of the temperature field and other functions, such as automatic division of