

无氧氛围下 NH_3/NO 反应机理研究

朱志祥, 张忠孝, 于娟, 孙蔚婷

(上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用 GRI-SNCR 高温反应机理研究无氧条件下 NH_3 与 NO 反应的临界温度及脱硝反应机理, 在小试实验台进行实验对模型进行验证, 并根据各基元反应对 NH_3 与 NO 的产率贡献, 归纳主要的基元反应及过渡产物的转化路径。结果表明: GRI-SNCR 反应机理能较好地模拟无氧工况下地 NH_3/NO 反应; 临界温度为 $1\ 130\ ^\circ\text{C}$, 当温度高于 $1\ 130\ ^\circ\text{C}$ 时, CO_2 和 NO 高温下产生的 O 自由基是脱硝链式反应的开端, 温度达到 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时, 脱硝效率几乎达到 100%; 而温度的继续升高, 中间产物 HNO 的热解导致 NO 的含量有所升高, 且温度越高, 热解反应速度越高, 脱硝效率越低。

关键词: GRI-SNCR; 无氧; 产率分析; 反应路径; 热解

中图分类号: TK16 文献标识码: A DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2020.02.018

[引用本文格式] 朱志祥, 张忠孝, 于娟, 等. 无氧氛围下 NH_3/NO 反应机理研究[J]. 热能动力工程, 2020, 35(2): 133-139. ZHU Zhi-xiang, ZHANG Zhong-xiao, YU Juan, et al. Study on NH_3/NO reaction mechanism in the absence of oxygen[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2020, 35(2): 133-139.

Study on NH_3/NO Reaction Mechanism in the Absence of Oxygen

ZHU Zhi-xiang, ZHANG Zhong-xiao, YU Juan, SUN Wei-ting

(School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China, Post Code: 200240)

Abstract: GRI-SNCR chemistry mechanism is adopted to obtain the critical temperature and investigate the reaction mechanism for NH_3/NO reactions in the absence of oxygen. Experiment is conducted in the bench-scale testing facility and experimental data obtained is utilized to validate the kinetic model. Furthermore, rate of production analysis is adopted to identify elementary reactions that contribute largely to generation or consumption of NO . Therefore, reaction paths can be concluded. Results show that the prediction of GRI-SNCR chemistry mechanism agrees well with experimental data, and the critical temperature for NH_3/NO reactions is $1\ 130\ ^\circ\text{C}$. When temperature exceeds $1\ 130\ ^\circ\text{C}$, NO reduction by NH_3 is initiated by pyrolysis of CO_2 and NO . The efficiency of NO reduction increases as temperature rises and reaches almost 100% at $1\ 200\ ^\circ\text{C}$. However, with even higher temperature, the denitrification efficiency decreases with the increase of temperature due to thermal decomposition of intermediate nitrogen species HNO that shows a clearly positive correlation with temperature.

Key words: GRI-SNCR; absence of oxygen; rate of production; reaction paths; pyrolysis

收稿日期: 2018-06-06; 修订日期: 2018-07-09

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0604202)

Fund-supported Project: National Key R&D Program of China, Grant(2018YFB0604202.)

作者简介: 朱志祥(1995-), 男, 安徽池州人, 上海交通大学硕士研究生, E-mail: Ginobili_zhu@163.com.

通讯作者: 于娟(1973-), 女, 河南郑州人, 上海交通大学副教授, E-mail: yujuan@sjtu.edu.cn.

引 言

选择性非催化还原 (selective non-catalytic reduction, SNCR) 反应机理的研究表明, NO 的还原主要是通过 NH_2 与 NO 的反应实现的, 因此 NH_3 转化成 NH_2 是还原反应进行的前提。O 或者 OH 自由基的存在促进 NH_3 向 NH_2 的转化, 虽然 O 和 OH 自由基可以通过后续的基元反应生成, 但是 O_2 和 H_2O 的热解是 O 和 OH 自由基的初始来源。因此, O_2 的存在是 SNCR 反应进行的必要条件, 无氧时 SNCR 反应无法进行。而当温度高于最佳脱硝温度时, NH_3 的氧化反应逐渐在双步竞争反应中占据主导地位, 导致脱硝效率的降低^[1-2]。因此氧气的含量是 SNCR 反应的重要影响因素。

曹庆喜等人^[3]在一维反应炉上进行试验研究, 当氧气体积分数从 1% 增加到 10%, 脱硝效率从 91% 下降到 75%。姜金东等人^[4]基于 Chemkin Pro 软件, 采用 SNCR 详细机理研究 O_2 对 SNCR 反应脱硝效率的影响。 O_2 含量为 0% 时, SNCR 脱硝反应的临界温度大于 1 100 $^{\circ}\text{C}$, 而当 O_2 体积分数从 0.5% 增加到 50% 时, 温度窗口向低温方向移动超过 100 $^{\circ}\text{C}$, 脱硝效率降低约 20%。原奇鑫等人^[5]在固定床反应器系统进行 SNCR 实验, 结果表明无氧时, 脱硝反应进行缓慢; 而随着氧气体积分数的增加, NH_3 的氧化导致脱硝效率的降低。Liang Ling 等人^[6]在层流反应器上进行 SNCR 反应的实验研究, 结果表明 O_2 在低温和高温段对脱硝效率具有相反的影响。SNCR 反应的最优脱硝温度为 1 148 K。

高级空气分级技术或高级再燃技术的原理在于: 在高温低氧强还原性氛围下, NH_3 只参与还原 NO 而不被氧化。主燃区氧气的含量是该技术研究的重点。

岳朴杰等人^[7]以煤粉为燃料, 在高温沉降炉中进行主燃区喷入尿素溶液还原 NO_x 的试验研究。试验表明: 在主燃区还原性氛围下, 氨氮摩尔比 NSR 和温度的升高能够提高脱硝效率, 而当主燃区过量空气系数 SR 较大时, 则出现相反的结果。最优的脱硝工况为 $\text{SR}=0.65$, $\text{NSR}=3.0$, $T=1\ 400\ ^{\circ}\text{C}$ 。毕德贵等人^[8-9]对 75 t/h 煤粉锅炉进行主燃区喷氨

技术改造, 并进行热态试验。主燃区过量空气系数为 0.9 时, 主燃区喷氨技术能够在 SNCR 或 OFA 基础上进一步提高脱硝效率。而当主燃区过量空气系数为 0.95, 温度高于 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, NH_3 的氧化使得 NO_x 排放浓度升高。

O_2 含量影响 NH_3/NO 反应的研究比较丰富, 但是关于无氧条件下 NH_3/NO 反应条件及详细机理的研究却几乎没有。本文基于 Chemkin Pro 软件, 采用适用于高温条件的反应机理模型 GRI-SNCR, 研究无氧条件下 NH_3/NO 的反应, 并通过实验结果对化学动力学模型进行验证。最后利用产率分析, 对无氧条件下 NH_3/NO 的反应机理进行分析, 归纳出反应路径。

1 小试实验台

一维管式沉降炉实验平台包括配气系统、反应器及烟气测量系统, 系统简图如图 1 所示。

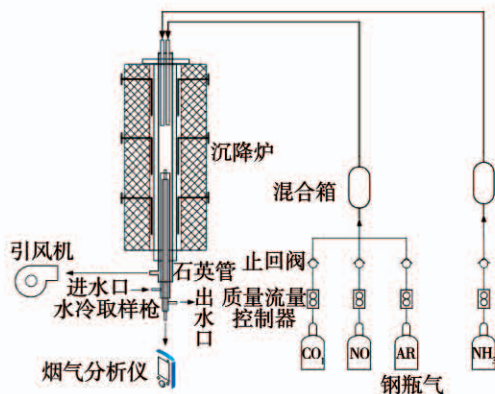


图 1 小试实验台简图

Fig. 1 Schematic diagram of bench-scale testing facility

配气系统用于模拟烟气和还原性气体的配置, 主要包括钢瓶气、质量流量控制器 (mass flow controller, MFC)、止回阀、混合箱及相应的管路构成。MFC 调节不同气体的体积流量, 止回阀可以避免管路压力不均导致的气体回流等现象。不同体积流量的气体在混合箱内进行混合后送入反应中进行化学反应。反应器的主体为内嵌在刚玉管内的石英管, 长为 2 373 mm, 内径为 36 mm。反应器的加热元件为三段供热的硅钼棒, 空炉加热温度可达到 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 。烟气测量系统包括可上下移动的不锈钢水冷取样枪、Optima 7 烟气分析仪及引风机等构成。通过

改变水冷取样枪的位置,烟气分析仪的抽气泵可以采集沿炉膛方向不同截面处的烟气,送入烟气分析仪相应的模块进行气体组分分析。采用 Optima 7 烟气分析仪对烟气中的 NO 和 O_2 体积分数进行测量,相应的测量精度分别为 0.000 1% 和 0.1%。

实验前需对反应器内的温度进行标定,来确定反应器内的恒温段范围,标定结果见图 2。反应器内实际温度比设定温度略低,但最大偏差均在 10°C 范围内,可以认为反应器内实际温度与设定温度一致。由图 2 可知,恒温段起始点距反应器进口 300 mm,整个恒温段长 900 mm。取恒温段起始点作为模拟烟气和还原性气体的进气口,水冷取样枪放置在距反应器进口 1 000 mm 处,采集相应的烟气进行分析测量。

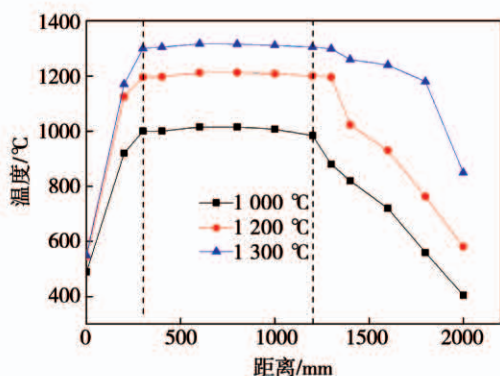


图 2 反应器轴向温度分布

Fig. 2 Temperature distribution along axial direction of the reactor

实验工况如表 1 所示。控制温度为 $1\,000^\circ\text{C} \sim 1\,450^\circ\text{C}$, 压力为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 停留时间为 0.8 s, 模拟烟气中各气体体积分数为: 16% CO_2 , 0.000 48% ~ 0.000 55% NO , 氩气作为平衡气, 还原剂采用氨气, 氨氮摩尔比 (normalized stoichiometric ratio, NSR) 取 1.5 和 2.0。

2 化学动力学模型

采用 GRI-Mech 3.0 反应机理, 共包括 53 种物质, 325 个基元反应。GRI-Mech 3.0 是一种优化的化学反应机理, 用来模拟天然气的燃烧过程, 包括 NO 的形成机理及再燃机理^[10]。该反应机理适用的范围为反应温度在 $1\,000 \sim 2\,500 \text{ K}$, 反应压力在 10

Torr ~ 10 atm, 预混合系统的平衡常数为 0.1 ~ 5。GRI-Mech 3.0 反应机理不完善之处在于没有 NH_3 还原 NO 的基元反应^[11]。选取脱硝反应的简化机理^[12]作为 GRI-Mech 3.0 机理的补充, 由 26 个基元反应构成。

化学动力学模型采用柱塞流反应器 (Plug Flow Reactor, PFR), PFR 假设反应气体的温度、浓度等物性参数只在反应器轴向方向变化, 而在径向平面上各物性参数则完全相同, 即所有的物料质点在反应器中具有相同的停留时间, 反应器中不存在返混现象。模型假设模拟烟气与还原性气体预先充分混合, 忽略了实际过程中流动混合的影响。

产率分析是分析化学反应机理的一种重要途径。通过分析不同基元反应对于某种物质生成和消耗的贡献, 可以确定该物质主要的转化路径。定义相对产率 rROP (relative rate of production):

$$\text{rROP}_i = \frac{\text{ROP}_i}{\sum_i |\text{ROP}_i|}$$

式中: ROP_i (rate of production, 产率) — 某一物质的产率, rROP 为正值时, 说明基元反应生成该物质, 反之则消耗该物质, 其绝对值代表基元反应对该物质生成或消耗的贡献大小。且 rROP 满足:

$$\sum_i |\text{rROP}_i| = 1$$

3 模型验证与结果分析

3.1 模型验证

无氧工况下 NO 还原与温度的关系如图 3 和图 4 所示, 实验数据点的变化趋势与计算结果一致, 且数据点比较均匀地分布在计算曲线周围。但在较低温度下, 实际脱硝效率大于零而模型计算的脱硝效率为零, 原因可能在于采用的工业纯气体即标准气体都含有杂质氧气^[13], 而烟气分析仪不能准确测量微量的氧气。极其微量的氧气杂质使得在较低温度下 NH_3 能够还原 NO 。而在温度高于 $1\,130^\circ\text{C}$ 时, 计算曲线出现急剧增长, 相应的实验结果则增长缓慢, 原因可能在于实际反应过程是边扩散边反应, 而模型则假设反应气体充分预混。从计算值与实验值的对比来看, GRI-SNCR 反应机理较好地模拟了无氧工况下 NH_3 与 NO 的反应。

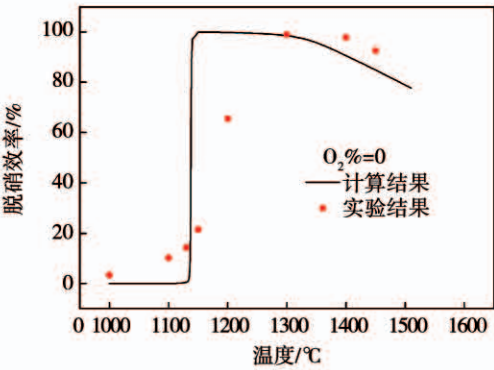


图3 NSR = 1.5 时脱硝效率的模型计算结果
与小试实验结果的比较

Fig. 3 Comparisons between predicted NO
reduction and experimental data at NSR = 1.5

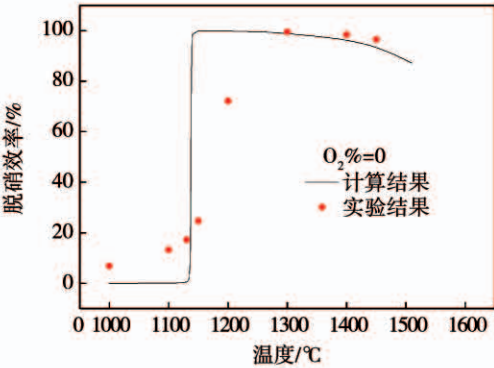


图4 NSR = 2.0 时脱硝效率的模型计算结果
与小试实验结果的比较

Fig. 4 Comparisons between predicted NO
reduction and experimental data at NSR = 2.0

当温度低于 1 130 ℃ 时,即在 SNCR 反应的温度区间内,计算的 NO 还原量几乎为零,与文献[14]的研究结果一致,说明 NH₃在无氧工况下不能还原 NO^[15-17]。原因在于 O 和 OH 自由基的产生主要来源于 O₂和 H₂O 的热解^[18],无氧条件下没有 O 自由基的来源,导致还原反应无法进行。随温度的升高,当温度高于 1 130 ℃ 时,NO 与 NH₃开始发生反应,且 NO 还原效率对温度十分敏感,随着温度的升高而迅速上升。当温度为 1 200 ℃ 时,NO 几乎全部被还原。而随着温度的进一步升高,NO 还原效率逐渐降低。对比 NSR = 1.5 和 NSR = 2.0 的计算结果和实验数据,不难发现 NSR 的增加能够促进 NO 的还原,但是 NSR = 2 时反应器出口存在明显的氨逃逸。

将温度区间分为两段,分别对不同温度区间内

NH₃和 NO 的转化路径进行追踪,总结出高温无氧条件下 NH₃与 NO 能够发生反应及脱硝效率随温度升高而降低的机理。

3.2 1 130 ~ 1 300 ℃ 区间反应路径分析

在 1 200 ℃ 时对 NH₃进行产率分析,对 NH₃和 NO 生成或消耗贡献较大的基元反应见表 1。NH₃主要与 OH 和 H 自由基发生反应产生 NH₂,而 NH₂则是脱硝反应进行的前提,NH₂还原 NO 产生 N₂或 NNH。

表 1 NH₃和 NO 产率分析

Tab. 1 Analysis of ROP for NH₃ and NO

自由基	基元反应	rROP	编号
NH ₃	NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O	-0.898 ~ -0.911	R278
	NH ₃ + H = NH ₂ + H ₂	-0.0854 ~ -0.086	R277
	HNO + NH ₂ = NH ₃ + NO	-0.00203 ~ -0.0108	R332
	NH ₃ + O = NH ₂ + OH	-0.00136 ~ -0.00548	R279
NO	NH ₂ + NO = N ₂ + H ₂ O	-0.491 ~ -0.501	R326
	NH ₂ + NO = NNH + OH	-0.484 ~ -0.494	R327
	H + NO + M = HNO + M	0.00239 ~ 0.011	R212
	HNO + NH ₂ = NH ₃ + NO	-0.00202 ~ -0.0107	R332

H 和 OH 是推动 NH₃向 NH₂转化的最主要的基团,因此需要对其产率进行分析,见表 2。OH 自由基的消耗主要用于将 NH₃氧化成 NH₂,推动脱硝链式反应的进行;而基元反应 R326 和 R99 源源不断产生脱硝反应所需的 OH 自由基。H 自由基还原 CO₂,产生 OH 自由基及 CO,NNH 的分解是 H 自由基产生的主要来源。

表 2 H 和 OH 产率分析

Tab. 2 Analysis of ROP for H and OH

自由基	基元反应	rROP	编号
OH	NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O	-0.499 ~ -0.5	R278
	NH ₂ + NO = NNH + OH	0.27 ~ 0.272	R326
	OH + CO = H + CO ₂	0.26 ~ 0.27	R99
H	OH + CO = H + CO ₂	-0.413 ~ -0.414	R99
	NNH + M = N ₂ + H + M	0.397 ~ 0.403	R204
	NNH = N ₂ + H	0.0931 ~ 0.0945	R205
	NH ₃ + H = NH ₂ + H ₂	-0.0863 ~ -0.0865	R277

再对 NH₃及 NO 转化的主要中间产物 NH₂和 NNH 进行产率分析,分析其进一步的转化方向,见表 3。中间产物 NNH 进一步分解,产生 N₂和 H 自

由基;而 NH₂则主要参与 NO 的还原反应,极少量的 NH₂与 HNO 反应生成 NO。

表 3 NH₂和 NNH 产率分析
Tab.3 Analysis of ROP for NH₂ and NNH

自由基	基元反应	rROP	编号
NNH	NH ₂ + NO = NNH + OH	0.5	R326
	NNH + M = N ₂ + H + M	-0.405	R204
	NNH = N ₂ + H	-0.0949	R205
NH ₂	NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O	0.454 ~ 0.455	R278
	NH ₂ + NO = N ₂ + H ₂ O	-0.249 ~ -0.251	R326
	NH ₂ + NO = NNH + OH	-0.245 ~ -0.248	R327
	NH ₃ + H = NH ₂ + H ₂	0.0431 ~ 0.0429	R277
	HNO + NH ₂ = NH ₃ + NO	-0.0014 ~ -0.00142	R332

O 对于 NH₃向 NH₂转化的贡献率较低,但其在 SNCR 反应中作为重要自由基,因此也具有一定的研究意义。对 O 自由基的产率进行分析,见表 4。O 自由基的产生重要来源于高温下 CO₂、NO 和 N₂O 的分解。分解产生的 O 含量较低,但是 O 自由基是 OH 自由基链式反应的触发器。O 自由基氧化 NH₃产生 NH₂及 OH 自由基,OH 自由基进一步氧化 NH₃产生 NH₂,NH₂则与 NO 反应产生 N₂和 NNH 等中间产物,NNH 等中间产物进一步转化为 OH 和 H 等自由基,为 NH₃转化提供必需的自由基,从而促使链式反应持续不断进行下去。

表 4 O 的产率分析
Tab.4 Analysis of ROP for O

基元反应	rROP	编号
NH ₃ + O = NH ₂ + OH	-0.492 ~ -0.5	R279
CO ₂ (+ M) = O + CO(+ M)	0.239 ~ 0.338	R12
2NO = O + N ₂ O	0.108 ~ 0.155	R182
N ₂ O(+ M) = N ₂ + O(+ M)	0.0147 ~ 0.112	R185

通过上述产率分析,可以归纳出 1130 ~ 1300℃ 温度区间内的 NH₃与 NO 的反应路径,如图 5 所示。

SNCR 反应必须在有氧条件下进行的原因在于 O₂能够提供 O 自由基,从而促进 NH₃向 NH₂的转化和 OH 的生成,而只有当 NH₃被氧化成 NH₂时,才能与 NO 反应生成 N₂。而在高温无氧条件下,脱硝反应之所以能够进行,原因在于高温条件下 CO₂和 NO 充当了 O₂的角色。高温条件下 CO₂和 NO 通过反应 R12 和反应 R182 产生自由基 O。自由基 O 的产生

是链式反应的开端,O 的存在促进 R279 的进行,产生 NH₂和 OH 的同时,推动 R326 和 R327 的进行,R327 是 OH 的重要来源之一,而其中间产物 NNH 则是 H 自由基的重要来源,H 自由基的生成推动 R99 的进行,R99 是 OH 自由基产生的另一个重要来源。不断产生的 OH 自由基推动链式反应的持续进行。

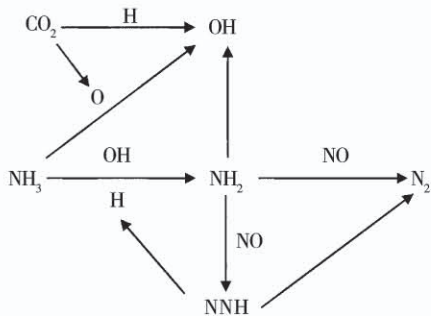


图 5 1 130 ℃ ~ 1 300 ℃ 区间内反应路径
Fig.5 Reaction path with temperature range
from 1 130 ℃ to 1 300 ℃

3.3 1 300 ~ 1 600 ℃ 区间反应路径分析

对影响 NO 和 NH₃生成和消耗的基元反应进行产率分析,对总产率贡献较大的基元反应见表 5。NH₃主要通过 OH 自由基转化为 NH₂基团。而沿炉膛方向,NO 先与 NH₂反应生成 NNH 和 N₂,反应器中部 NO 与 NCO 基团反应产生 N₂和 N₂O,在反应器末端则与 CO 和 H₂O 等反应。高温条件下 HNO 发生分解产生 NO,且温度越高,HNO 分解的基元反应的贡献率越高,导致 NO 的消耗速率越低,因此炉膛出口的 NO 含量随温度升高略有升高。

表 5 NH₃和 NO 产率分析
Tab.5 Analysis of ROP for NH₃ and NO

自由基	基元反应	rROP	编号
NH ₃	NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O	-0.909 ~ -0.973	R278
	NH ₃ + O = NH ₂ + OH	-0.0027 ~ -0.0458	R279
NO	H + NO + M = HNO + M	0.121 ~ 0.688	R212
	HNO + OH = NO + H ₂ O	-0.0134 ~ -0.257	R215
	NCO + NO = N ₂ O + CO	-0.0107 ~ -0.447	R228
	NCO + NO = N ₂ + CO ₂	-0.01 ~ -0.242	R229
	N + CO ₂ = NO + CO	-0.0192 ~ -0.422	R283
	NH ₂ + NO = NNH + OH	-0.0107 ~ -0.635	R326
	NH ₂ + NO = N ₂ + H ₂ O	-0.0104 ~ -0.362	R327

再对 NH₃和 NO 转化过程中的参与自由基 OH、NH₂、NCO 及 HNO 进行产率分析,见表 6。沿反应器轴向,OH 先将 NH₃转化为 NH₂,NH₂随后还原 NO 并产生 OH,对 OH 自由基池进行补充;而在反应器末端,OH 则主要由 CO₂和 H 反应进行补充。相应地,NH₂在反应器前段由 NH₃转化,随后参与 NO 的还原反应,部分 NH₂转化为 NH 基团;而在反应器后段 NH₂则由 HNCO 基团进行补充。参与 NO 还原的 NCO 主要由 HNCO 与 OH 反应产生,而 HNO 的产生途径主要包括 R280 和 R215。

表 6 OH、NH₂、NCO 和 HNO 产率分析

Tab.6 Analysis of ROP for OH,NH₂,NCO and HNO

自由基	基元反应	rROP	编号
OH	OH + CO = H + CO ₂	0.217 ~ 0.932	R99
	HNCO + OH = NCO + H ₂ O	-0.0111 ~ -0.369	R86
	NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O	-0.0101 ~ -0.491	R278
	NH ₂ + NO = NNH + OH	0.0111 ~ 0.242	R326
NH ₂	NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O	0.0164 ~ 0.534	R278
	NH ₂ + NO = NNH + OH	-0.0944 ~ -0.282	R326
	HNCO + OH = NH ₂ + CO ₂	0.0503 ~ 0.272	R268
	HNCO + H = NH ₂ + CO	0.0371 ~ 0.199	R265
NCO	NH ₂ + NO = N ₂ + H ₂ O	-0.0537 ~ -0.16	R327
	NH ₂ + OH = NH + H ₂ O	-0.0226 ~ -0.125	R203
	HNCO + OH = NCO + H ₂ O	0.119 ~ 0.481	R267
	NCO + NO = N ₂ O + CO	-0.217 ~ -0.455	R228
HNO	NCO + NO = N ₂ + CO ₂	-0.117 ~ -0.247	R229
	HNO + M = H + NO + M	-0.198 ~ -0.905	R212
	NH + CO ₂ = HNO + CO	0.0106 ~ 0.471	R280
	HNO + OH = NO + H ₂ O	0.0107 ~ 0.412	R215

继续对 NH₃和 NO 反应的过渡产物 NH、NNH 和 N₂O 进行产率分析,见表 7。NH 主要由 HNCO 分解产生,并与 CO₂和 NO 反应分别产生 HNO 和 N₂O。N₂O 还可通过 R228 和 R182 产生,并主要发生分解反应,向 N₂转化。NNH 主要在 NO 的还原过程中产生,进一步分解成 N₂。

HNCO 是产生 NCO 和 NH 的重要基团,对其产率进行分析,见表 8。HNCO 由 R268 产生,并转化为 NCO 和 NH。

表 7 NH、NNH、N₂O 产率分析

Tab.7 Analysis of ROP for NH,NNH and N₂O

自由基	基元反应	rROP	编号
NH	NH + CO ₂ = HNO + CO	-0.254 ~ -0.576	R280
	HNCO + M = NH + CO + M	0.0148 ~ 0.559	R269
	NH ₂ + OH = NH + H ₂ O	0.0511 ~ 0.421	R203
	NH + NO = N ₂ O + H	-0.0274 ~ -0.373	R199
NNH	NH ₂ + NO = NNH + OH	0.175 ~ 0.556	R326
	NNH + M = N ₂ + H + M	-0.234 ~ -0.454	R204
	NNH = N ₂ + H	-0.062 ~ -0.12	R205
N ₂ O	N ₂ O(+ M) = N ₂ + O(+ M)	-0.198 ~ -0.52	R185
	NCO + NO = N ₂ O	0.107 ~ 0.491	R228
	N ₂ O + O = 2NO	0.0113 ~ 0.235	R182

表 8 HNCO 产率分析

Tab.8 Analysis of ROP for HNCO

基元反应	rROP	编号
HNCO + OH = NCO + H ₂ O	-0.0263 ~ -0.759	R267
HNCO + OH = NH ₂ + CO ₂	0.143 ~ 0.899	R268
HNCO + M = NH + CO + M	-0.0133 ~ -0.135	R269

综上所述,可以归纳出该温度区间下反应路径,见图 6。

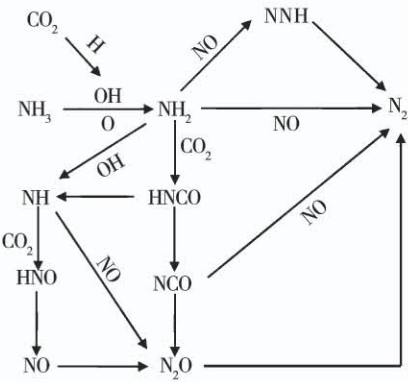


图 6 1 300 ~ 1 600 °C 区间内反应路径

Fig.6 Reaction path with temperature range from 1 300 to 1 600 °C

NH₃主要通过 OH 转化为 NH₂,虽然 O 在 NH₃的转化过程中贡献率较小,但是 O 却是整个链式反应的开端。高温下主要通过 R182 产生 O,O 将 NH₃转化为 NH₂,进一步转化为 NNH 和 OH,而 NNH 则分解产生 H,H 进一步与 CO₂反应产生 OH,不断补

充 OH 自由基池,使得整个链式反应的进行。 NH_2 与 NO 反应生成 N_2 或中间产物 NNH , NNH 进一步分解转化为 N_2 。部分 NH_2 与 CO_2 反应产生 HNCO , 另一部分在 OH 作用下转化为 NH 。 HNCO 高温下分解产生 NH 和 NCO , NH 主要与 CO_2 反应产生 HNO , HNO 进一步分解为 NO , 且温度越高,分解的速率越快,导致整个反应器的 NO 消耗速率随温度升高而降低,反应器出口的 NO 含量随温度升高而升高。 NCO 主要参与 NO 的还原反应,转化为 N_2 和 N_2O 。 N_2 主要通过分解反应最终转化为 N_2 。

4 结 论

(1) 通过实验数据与计算值的对比发现:GRI-SNCR 可以较好的模拟无氧工况下 NH_3/NO 的反应。

(2) 无氧条件 NH_3 还原 NO 的临界温度为 $1\ 130\ ^\circ\text{C}$, 越过临界温度 NO 还原效率迅速升高,而温度高于 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$, 还原效率则随温度升高而降低。

(3) 无氧高温条件下, CO_2 和 NO 作用等同于 SNCR 反应机理中的 O_2 , 分解产生的 O 自由基是链式反应的开端。脱硝反应 R326 及 CO_2 与 H 的反应不断补充 OH 自由基池,推动链式反应的持续进行。

(4) 温度的进一步升高, NO 是 O 自由基的主要来源,并触发链式反应的进行。而过渡产物 HNO 发生分解反应产生 NO, 且温度越高分解反应在 NO 转化中贡献率越大,导致反应器内整体还原反应速率下降,呈现反应器末端 NO 浓度随温度升高而升高的现象。

参考文献:

[1] 王智化,周 昊,周俊虎,等.不同温度下炉内喷射氨水脱除 NO_x 的模拟与试验研究[J].燃料化学学报,2004,32(1):48-53.
WANG Zhi-hua, ZHOU Hao, ZHOU Jun-hu, et al. Modeling and experimental study on NO_x reduction in furnace with ammonia injection[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(1): 48-53.

[2] 张彦文,蔡宁生.对用烃类和氨为还原剂的脱硝技术的计算分析[J].热能动力工程,2006,21(6):623-627.

ZHANG Yan-wen, CAI Ning-sheng. Calculation and analysis of denitration technology with hydrocarbons and ammonia serving as a reducing agent[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2006, 21(6): 623-627.

[3] 曹庆喜,吴少华,刘 辉. NH_3 选择性非催化还原 NO 的实验研究[J].热能动力工程,2010,25(1):87-90.
CAO Qing-xi, WU Shao-hua, Liu Hui, et al. Experimental study of selective non-catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2010, 25(1): 87-90.

[4] 姜金东,林 晨,张 曜,等.工艺操作参数对烟气 SNCR 脱硝性能影响的数值模拟[J].中国电机工程学报,2018,38(2):383-389,668.
JIANG Jin-dong, LIN Chen, ZHANG Yao, et al. Numerical simulation of effect of process operation parameters on flue gas denitrification performance of SNCR[J]. Proceeding of the CSEE, 2018, 38(2): 383-389, 668.

[5] 原奇鑫,赵立正,翟 刚,等. NH_3 选择性非催化还原脱硝影响因素[J].燃烧科学与技术,2017,23(4):378-382.
YUAN Qi-xin, ZHAO Li-zheng, ZHAI Gang, et al. Impact factors of selective non-catalytic reduction denitration by NH_3 [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2017, 23(4): 378-382.

[6] LIANG Ling, HUI Shi-en, PAN Su, SHANG Tong, LIU Chang-chun, WANG Deng-hui. Influence of mixing, oxygen and residence time on the SNCR process[J]. Fuel, 2014, 120: 38-45.

[7] Yue Pu-jie, Zhang Zhong-xiao, Zhang Jian, et al. NO_x reduction by urea solution in fuel-rich pulverized coal combustion[J]. Energy Sources Part A Recovery Utilization & Environmental Effects, 2017, 39(22): 1-8.

[8] 毕德贵,张忠孝,张 健,等.煤粉锅炉中主燃区喷氨协同 SNCR 深度脱硝的实验研究[J].热能动力工程,2017,32(8):89-93.
BI De-gui, ZHANG Zhong-xiao, ZHANG Jian, et al. Experimental study on deep denitration by injecting ammonia into the primary combustion zone and combining with SNCR in PC-boiler[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2017, 32(8): 89-93.

[9] 荣燕燕,毕德贵,李明强,等.富燃料区喷氨降低 NO_x 排放浓度的热态试验研究[J].热能动力工程,2016(3):120-124.
RONG Yan-yan, BI De-gui, LI Ming-qiang, et al. Study on hot-state test of Reduction of NO_x emission concentration by injecting NH_3 in fuel-rich zone[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2016(3): 120-124.

[10] SHEN B, YAO Q, XU X. Kinetic model for natural gas reburning [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 85(11): 1301-1315.