

煤与生物质燃烧中氯化物和碱金属化合物的释放模型 及对 NO 释放的影响

亢虹^{1,2}, 孙淑凤^{1,2}, 郭啸峰³, 魏小林³

(1. 北京科技大学机械工程学院, 北京 100083; 2. 北京科技大学北京高校节能与环保工程研究中心, 北京 100083;
3. 中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 基于化学动力学的方法, 建立了煤与生物质燃烧过程中氯化物和碱金属化合物的释放模型. 以氯元素为例, 将模型计算的结果与实验结果进行比较, 验证了模型的可靠性. 模拟生物质再燃过程时, 将该释放模型补充到详细反应机理中, 研究不同温度和浓度下, 氯化物和碱金属化合物对 NO 释放的影响. 结果表明, 对 NO 的还原效果, 碱金属化合物高于氯化物, NaOH 高于 KOH. 氯化物和碱金属化合物通过影响自由基的浓度, 进而影响 NO 的释放. 以大同煤中的碱金属为例, 用 $\eta_{\text{NO}}=AT-BT^2+DC-E$ 的形式拟合得到温度和浓度影响 NO 还原率的规律.

关键词: 氯; 碱金属; 释放模型; 燃烧; NO 还原; 煤粉; 生物质

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2014)04-0617-07

1 前言

随着我国经济的快速发展, 能源的消耗不断增多, 导致空气污染加剧, 特别是近几年, 雾霾天气频频出现, 且影响范围越来越广, 对人类的健康生活环境造成了严重危害^[1]. 氮氧化物(NO_x)是雾霾形成的因素之一, 其中燃煤与 NO_x 形成有密切联系. 煤粉的高效洁净燃烧可通过多种技术实现^[2], 燃料再燃技术是有效降低 NO_x 排放的手段之一. 再燃燃料有多种选择, 实验^[3]证明, 生物质与煤粉相比, 能获得更高的脱硝效果.

然而, 多数生物质中氯和碱金属(K 和 Na)的含量相对较高, 在燃烧过程中部分以气相氢氧化物和氯化物的形式(KOH, NaOH, KCl 和 NaCl)释放^[4]. 研究表明^[5,6], 钾和钠的存在可显著降低煤粉燃烧过程中 NO_x 的排放. Li 等^[7]在模拟生物质再燃的过程中, 通过化学反应动力学计算和路径分析, 得出生物质中碱金属 K 和 Na 可促进 NO 的还原. Wei 等^[8]在携带流反应器上进行煤粉燃烧实验, 结果表明, 增加 HCl 浓度有利于减少 NO_x 的生成, 并用详细反应机理对实验结果进行模拟分析. Guo 等^[9]模拟滴管炉的燃烧条件研究了氯的释放率随温度的变化. Hein 等^[10]采用携带流反应器研究了不同温度下 K 和 Na 的释放浓度. 蒋旭光等^[11]研究了煤中氯化物析出的影响, 得到了煤燃烧过程中氯析出的动力学参数. 目前采用的燃烧模拟方法中, 没有考虑氯和碱金属化合物的释放动力学过程, 仅人为给出初始释放浓度作为计算的条件, 计算结果主要用作定性分析. 实验中得到煤粉热解过程中氯和碱金属释放的规律, 还没有具体应用到模

拟计算中. 如果在模拟煤粉燃烧时综合考虑氯和碱金属组分的动力学释放过程, 则会使燃烧污染物的模拟结果更接近实际.

本工作以煤中微量元素氯和碱金属为例, 首先建立动力学释放模型, 并在实验数据的基础上计算动力学释放参数. 在采用详细反应机理进行煤粉燃烧污染物生成模拟过程时, 利用动力学释放模型, 考虑了氯化物和碱金属化合物的释放过程, 使模拟结果更接近于实际燃烧过程. 在此基础上, 研究温度和浓度变化时, 生物质再燃中释放的氯化物和碱金属氢氧化物与煤燃烧产生的 NO 相互作用的规律, 为探索煤与生物质再燃时最佳的反应温度及氯化物和碱金属化合物浓度, 以减少 NO_x 排放提供定量分析.

2 模型建立

针对煤与生物质燃烧过程中释放的氯化物和碱金属化合物, 建立其动力学释放模型, 用化学反应速率描述动力学参数, 用带*的物质表示生成物的释放源. 由于煤中氯元素和碱金属以有机物和无机物等多种形式赋存于煤中, 但其含量较少, 因此, 本工作提出将其简化假设为生成物带*的一种组分, 在高温环境下通过一步释放反应成为气态生成物. 在计算氯释放时, 假设氯以 HCl 的形式释放; 在计算碱金属释放时, 为排除氯的干扰, 假设碱金属以 NaOH, KOH 的形式释放, 故建立如下的释放模型:



收稿日期: 2014-05-09, 修回日期: 2014-07-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 91130028; 51376189)

作者简介: 亢虹(1987-), 女, 山西省原平市人, 硕士研究生, 动力工程专业; 魏小林, 通讯联系人, E-mail: xlwei@imech.ac.cn.



其中, \Rightarrow 表示不可逆反应; HCl^* , KOH^* , NaOH^* 为氯元素和碱金属化合物的气相释放源, 假设它们的热力学数据与 HCl , KOH , NaOH 相同, 因为氯元素和碱金属在煤粉中含量很少, 因此, 这种气相释放源的假设误差是可以接受的。

在煤的热解过程中, 假定挥发物的分解速率等同于析出速率. 以产物浓度为准, 化学反应速度与浓度的关系为

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n, \quad (4)$$

根据 Arrhenius 经验公式

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad (5)$$

合并以上两式, 得到

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-E/RT} (1-x)^n, \quad (6)$$

式中, x 为热解转化率(%), t 为反应时间(s), k 为速率常数(s^{-1}), n 为反应级数, A 为频率因子(s^{-1}), E 为活化

能(kJ/mol), R 为气体常数[$8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$], T 为热力学温度(K). 煤的热解按一级反应考虑. 采用 Coats-Redfern 法对式(6)处理, 可得

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\phi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT}, \quad (7)$$

式中, ϕ 为升温速率(K/min), 令 $y = \ln[-\ln(1-x)/T^2]$, $a = \ln[AR/(\phi E)](1-2RT/E)$. a 可视为常数, $b = -E/R$, $x = T^{-1}$, 则式(7)转化为

$$y = a + bx, \quad (8)$$

上式为一直线, a 为直线的截距, b 为直线的斜率. 作出 x - y 的直线图, 即可得出所需的活化能 E 和频率因子 A .

3 实验

3.1 材料与试剂

实验煤种采用波兰(Polish)烟煤, 煤粉的工业分析与元素分析结果如表 1 所示. 煤样用磨煤机研磨后筛选, 取粒径 15, 40, 75 μm 的煤粉按 20%, 40%, 40% 的比例进行混合. 炉内燃烧气体为空气.

表 1 波兰煤特性(%)

Table 1 Properties of the Polish coal (%)

Parameter	M_{ad}	V_d	FC_d	A_d	C_d	H_d	N_d	S_d	Cl_d	O_d	LHV_d (MJ/kg)
Value	1.57	30.46	62.87	6.67	78.9	4.86	1.25	0.57	0.14	7.61	31.19

3.2 实验装置与分析仪器

实验在 20 kW 电加热煤粉燃烧携带流反应器^[8,12]中进行. 反应器高 2.5 m, 内径 200 mm, 分 5 段分别进行加热, 最高壁温达 1400 $^{\circ}\text{C}$, 采用 Pt-Rh-Pt 热电偶测量各段温度. 利用重力螺旋输送机实现均匀稳定给粉. 各位置的烟气主要成分(NO , NO_2 , CO , CO_2 和 O_2)通过在线分析仪(ECO Physics CLD 822S)进行分析和测量, HCl 和 SO_2 采用(Infrared photometer)红外光度计测量, 仪器的测量误差为 1~5 ppmv.

3.3 实验方法

取一定量煤粉加入螺旋式给粉机, 控制给粉量为 1 kg/h , 煤粉由热空气携带从顶部喷入反应器. 选取过量空气系数为 1.15, 调节携带煤粉的空气量为 1.5 Nm^3/h , 并控制气流的温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 设置炉壁温度为 1050 $^{\circ}\text{C}$; 一次风和二次风作为助燃空气通过环绕煤粉管的环形通道进入, 控制一次风和二次风的流量比为 1:2, 一次风温和二次风温分别为 200 和 350 $^{\circ}\text{C}$. 从燃烧器底部通入油冷取样枪(温度保持在 180 $^{\circ}\text{C}$), 通过其上下移动可抽取不同位置的烟气并直接进入分析仪器, 根据在在线分析仪记录随时间变化不同烟气的析出浓度.

4 结果与讨论

4.1 模型计算结果

氯与碱金属化合物释放的动力学参数计算采用了文献[9, 10]的实验数据. Guo 等^[9]通过一个旋转炉和带有石英内衬的不锈钢反应器模拟滴管炉的燃烧条件进行实验, 测出大同煤在不同温度下剩余煤样中氯的残留量, 根据加热前后煤样中氯元素含量变化计算出氯的释放率, 得到释放率随温度的变化关系. Hein 等^[10]采用携带流反应器进行 Ensdef 烟煤的实验, 运用 ELIF 技术对烟气中不同温度下 K 和 Na 的浓度进行测量, 得温度和释放浓度的关系. 根据以上实验数据及式(8), 拟合得关于 x - y 的直线如图 1 所示, 从而得到氯化物和碱金属化合物释放的动力学模型中频率因子和活化能的数值.

图 1 以 T^{-1} 和 $\ln k$ 为坐标作图, 截距为 $\ln A$, 斜率为

表 2 氯和碱金属化合物的动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of chlorine and alkali metal compounds

Release reaction model	A (s^{-1})	E (kJ/mol)
$\text{HCl}^* \Rightarrow \text{HCl}$	65	3.9
$\text{KOH}^* \Rightarrow \text{KOH}$	4.57×10^{14}	395
$\text{NaOH}^* \Rightarrow \text{NaOH}$	3.81×10^{11}	322

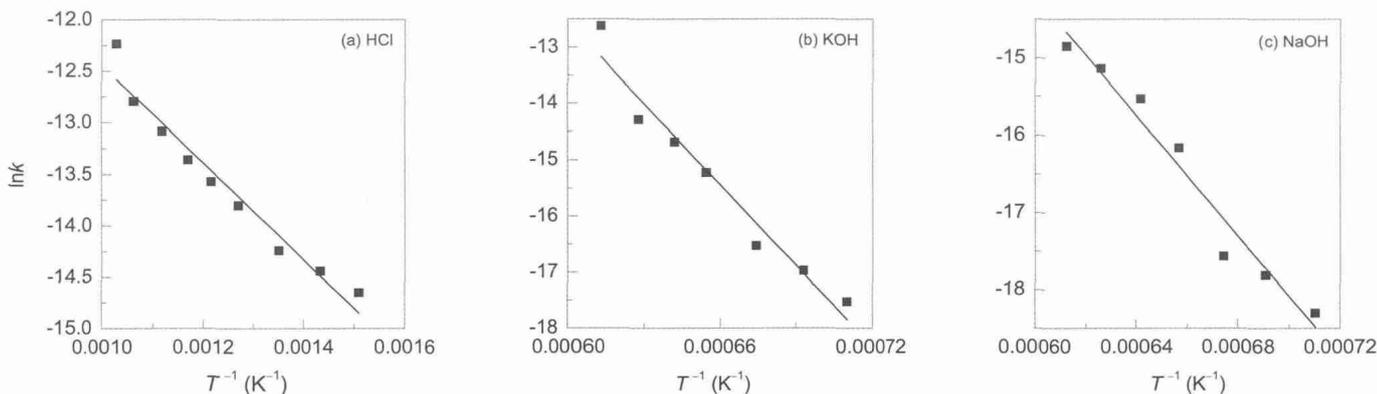


图 1 氯和碱金属化合物的动力学参数拟合曲线

Fig.1 The fitting curves of chlorine and alkali metal compounds in kinetic parameters

-E/R, 根据式(8), 可计算出各化合物释放的动力学参数频率因子和活化能如表 2 所示.

4.2 模型计算与实验结果的对比

在模拟计算时应用 CHEMKIN 程序包中的 SENKIN 模型^[13]. 这个程序包含了质量和能量守恒方程, 可计算出在一个封闭反应器中进行均相反应时, 物质随时间变化的摩尔分数. SENKIN 模型用于模拟煤粉在一维炉中燃烧时, 能得到产物的释放浓度随时间变化的规律. 本计算中, 将文献[14]中模拟生物质再燃过程时, 天然气和碳氢化合物(C1~C4)对 NO 影响的机理与文献[15, 16]中氯和碱金属对 NO 影响的机理进行综合作为详细反应机理, 包含 1112 个基元反应和 181 种组分. 煤热解后的

初始组分浓度采用 Solomon 等^[17]的功能团-裂解蒸发网络模型(Functional Group-depolymerization Vaporization Crosslinking Model, FG-DVC)进行计算, 如表 3 所示. 燃料为煤粉, 其燃料特性分析见表 1. 在分析计算中, 针对煤粉中挥发分的释放过程, 也参照氯化物和碱金属化合物的释放处理方法, 假设 VOL*为煤粉挥发分的释放源, 挥发分热解释放过程具体按照 VOL*⇒VOL 进行, VOL*分别由 CO₂*, H₂O*, CO*, H₂*, C₂H₄*, HCN*, NH₃*和 H₂S*等组成, 再分别一一对应释放为 CO₂, H₂O, CO, H₂, C₂H₄, HCN, NH₃ 和 H₂S 等. 挥发分热解释放的动力学参数取为 A=150000 s⁻¹, E=71 kJ/mol^[18], 各组分也分别按这一动力学参数释放.

表 3 波兰煤烟气组成

Table 3 Composition of gasification product from the Polish coal

Component	CO ₂ *	H ₂ O*	CO*	H ₂ *	C ₂ H ₄ *	HCN*	NH ₃ *	H ₂ S*	O ₂	N ₂
Content (% φ)	0.07	1.16	12.9	5.28	2.32	0.23	0.01	0.09	16.54	61.4

将表 2 中挥发分的释放模型补充到详细反应机理中去, 在 T=1050℃时, 计算 2 s 内煤粉的燃烧过程, 对

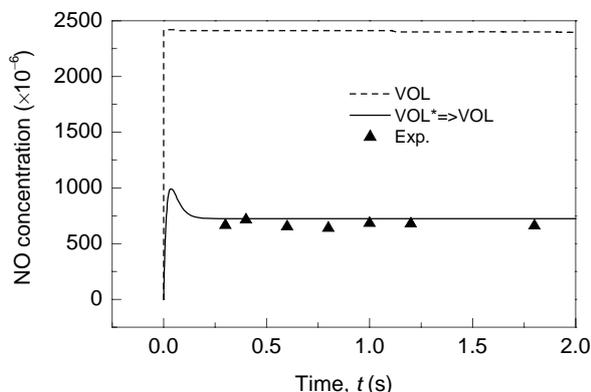


图 2 NO 模拟计算与实验结果对比

Fig.2 Comparison of NO concentration between calculation and experiments

比模拟计算中考虑与不考虑挥发过程时, NO 的释放浓度并与实验结果^[8]进行对比, 如图 2 所示. 可看出考虑挥发分的释放动力学过程时, 分析计算的 NO 结果准确得多. 由于在前 0.3 s 反应较快且离着火源太近, 取样枪较难达到, 因此未测量前 0.3 s 的实验数据. 从 0.3 s 后的模拟计算可看出, 考虑挥发分的释放动力学过程后, NO 释放的浓度与实验结果接近.

根据以上对比结果, 对氯化物模型进行验证时, 在补充了挥发分释放模型的基础上, 将氯化物的释放模型加入其中. 设定反应温度为 1050℃, 停留时间为 2 s 时, 计算出 HCl 随时间变化的释放浓度, 并与实验结果进行对照. 图 3 对比了 1050℃时实验测得的 HCl 释放浓度随时间的变化结果与分析计算结果. 从图可看出, 随时间增加, HCl 的释放浓度不断增加. 在 0.5 s 之前, 实验测得的 HCl 浓度较模拟结果偏大; 0.5 s 后, 实验测得的点

较模拟结果偏小,当反应进行 1.4 s 时, HCl 已完全释放,模拟结果与实验测得到的 HCl 的释放浓度曲线接近,误差在允许范围之内. 因此, 通过以上对比计算, 可认为在化学反应机理中加入物质的动力学释放过程可使模拟结果更接近实际.

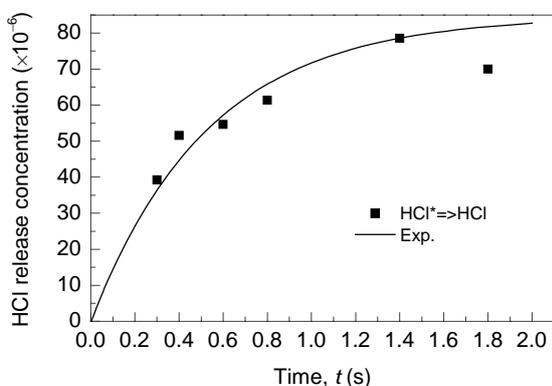


图 3 HCl 释放的模拟结果与实验对比
Fig.3 Comparison of HCl release concentration between calculation and experiments

4.3 模型应用

4.3.1 建立模型应用的条件

利用已建立的动力学释放模型, 模拟计算煤粉炉中生物质再燃过程中氯化物和碱金属化合物对 NO 释放的影响. 在计算中假设了如下的计算条件: 煤粉采用大同煤^[9], 主燃烧区当量比 $SR=1.1$, 最终当量比 $SR=1.15$, 煤粉在主燃区完全燃烧, 木屑作为再燃燃料注入再燃区, 再燃区烟气温度 1700 K, 再燃率为 15%(热量基). 大同煤和木屑的特性分析如表 4 所示.

假设生物质进入再燃区开始气化, 气化后各组分按木屑挥发分的释放动力学模型给出, *代表生物质气化后形成的烟气各组分初始释放源, 其动力学参数取 $A=1.667 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $E=18805 \text{ kJ/mol}$ ^[18]. 该气体与主燃区完全燃烧产生的烟气混合, 混合后烟气的初始成分如表 5 所示(表中带*的组分为生物质气化的主要组分). 一般煤粉燃烧中, 进入再燃区的 NO 浓度为 $(400 \sim 900) \times 10^{-6}$, 模拟计算中假设为 400×10^{-6} . 因为生物质焦炭含量较小, 且焦炭对 NO 的异相还原反应速率远小于挥发分的均相还原反应速率, 因此, 忽略焦炭对 NO 还原的影响.

表 4 大同煤和木屑特性

Parameter	M_{ad}	V_d	FC_d	A_d	C_d	H_d	N_d	S_d	Cl_d	O_d	LHV_d (MJ/kg)
Datong coal	0.26	26.66	59.55	13.78	71.21	4.3	0.69	2.06	0.02	7.94	27.79
Wood chips	6.37	79.06	19.63	1.31	53.91	6.07	0.56	0.03	0.19	38.12	19.35

表 5 初始烟气组成

Component	CO^*	$C_2H_6^*$	$C_2H_4^*$	HCN^*	H_2O^*	CO_2^*	SO_2^*	O_2	N_2	H_2O	CO_2	NO
Content (% , φ)	1.59	0.59	0.06	0.02	1.39	3.08	0.17	1.77	73.42	5.56	12.34	0.04

由于生物质中氯和碱金属含量不高, 属于微量元素, 因此在计算中认为生物质与煤中氯化物和碱金属化合物的释放动力学参数相同. K 和 Na 以气相 KOH 和 NaOH 的形式释放, Cl 元素以 HCl 形式释放. 在初始烟气中碱金属氢氧化物的初始浓度 KOH^* 和 $NaOH^*$ 为 28×10^{-6} , 氯化物的初始浓度 HCl^* 为 36×10^{-6} . 研究氯和碱金属对 NO 释放的影响时, 用下式表示 NO 的还原率:

$$\eta_{NO} = \frac{C_{1,NO} - C_{2,NO}}{C_{0,NO}} \times 100\%, \quad (9)$$

其中, η_{NO} 为 NO 的还原率(%), $C_{0,NO}$ 为 NO 在气相混合物中的初始浓度(%), $C_{1,NO}$ 为不存在氯化物和碱金属化合物时 NO 的释放浓度(%), $C_{2,NO}$ 为存在氯化物和碱金属化合物时 NO 的释放浓度(%).

4.3.2 碱金属化合物对 NO 释放的影响

在生物质再燃过程中, 碱金属化合物可影响 NO 的释放. 通过已建立的模型, 模拟在恒温恒压的绝热系统

($p=1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) 中, 在再燃区燃烧 0.4 s 时, 不同的加热温度和不同浓度的碱金属化合物对 NO 释放的影响.

图 4 计算了大同煤与生物质再燃时, 在不同温度和浓度下碱金属化合物对 NO 还原率的影响. 从图 4(a) 可看出, 随温度升高, 碱金属化合物对 NO 的还原有明显的促进作用, 且在 1700 K 时还原率达最大, 说明在 1700 K 时碱金属的催化活性最强, 随温度增加, 活性下降, 对 NO 还原的影响也减小; 从图 4(b) 可看出, 碱金属化合物浓度增加对 NO 还原率的影响加大. 相同条件下, NaOH 对 NO 的影响显著大于 KOH, 说明 NaOH 的催化活性大于 KOH.

4.3.3 氯化物对 NO 释放的影响

生物质再燃时, 氯化物对 NO 的释放也有一定影响. 通过已建立的模型模拟在恒温恒压的绝热系统 ($p=1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) 中反应 0.4 s 时, 不同的加热温度和不同的氯化物浓度对 NO 释放的影响.

图 5 计算了燃用大同煤时, 不同温度和不同浓度下氯化物对 NO 还原的影响. 从图可看出, 温度升高, NO

的还原率减小, 但仍大于 0; 浓度升高, NO 的还原率增加. 说明 HCl 可促进 NO 还原, 促进作用相对较小.

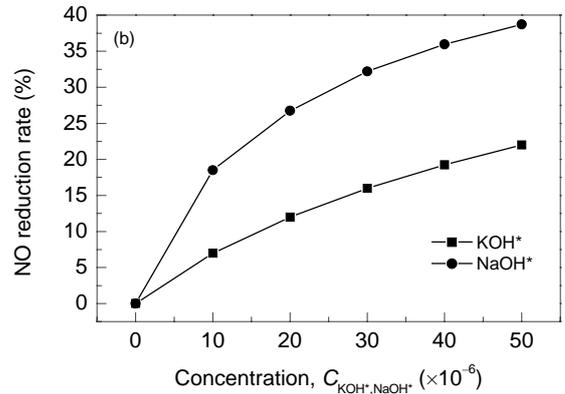
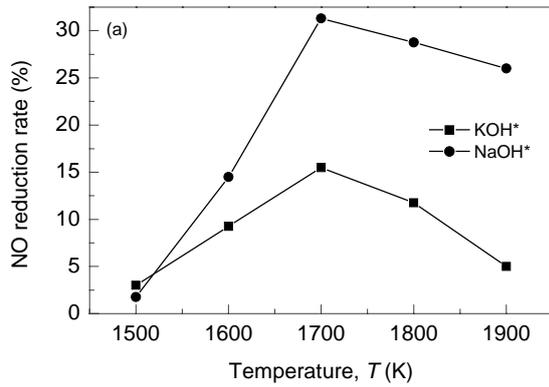


图 4 不同温度和碱金属化合物浓度对 NO 还原率的影响

Fig.4 Effects of temperature and concentration of alkali metal compounds on NO reduction rate

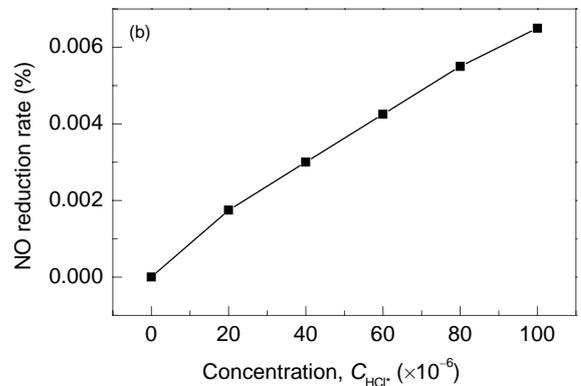
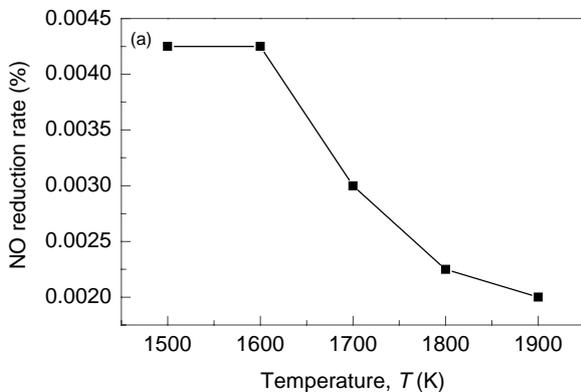


图 5 不同温度和浓度下氯化物对 NO 还原率的影响

Fig.5 Effects of temperature and concentration of chloride on NO reduction rate

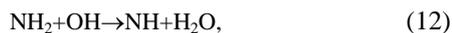
4.3.4 反应机理分析

从模拟结果可看出, 生物质燃烧中释放的氯化物和碱金属氢氧化物可减少 NO 的排放, 主要是通过抑制 NO 的形成或促进 NO 的转化. 通过路径分析得到, NO 形成和还原的主要基元反应如下.

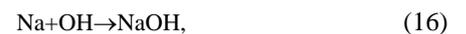
NO 形成的基元反应:



NO 还原的基元反应:



Vital 等^[19,20]对碱金属气化过程中自由基 OH 和 H 的浓度变化进行了研究, 研究表明, 碱金属化合物在高温下(1700 K)气化时, 消耗了活性氧化基 OH 和 H, 从而抑制 NO 形成, 具体反应如下:



上述式(15)和(16)即自由基 $\text{H}+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}$ 的组合. 对于 KOH, 刘银河等^[5]通过反应路径分析得到了相似的结论, 因此, KOH 和 NaOH 有相似的影响作用及趋势. 但因为反应速率不同, 因此, 与 NaOH 相比, KOH 对 NO 还原的促进作用较小.

Wei 等^[8]研究了 HCl 的浓度对 NO 的影响, 研究表明, HCl 影响自由基的浓度进而影响 NO 的还原和形成过程, 在模拟贫燃料燃烧的情况下, 主要影响 NO 的还原过程, 反应式如下:



从上述反应可见,自由基 OH 和 H 的浓度对 NO 的形成和还原有很重要的影响. 由此可认为, 温度和浓度通过改变自由基的浓度而影响 NO 的释放. 由于 HCl 对 NO 释放的影响较小, 因此以大同煤为例, 定量研究了不同浓度的碱金属化合物在不同温度释放时, 与 NO 还原率的关系, 如下式所示:

$$\eta_{\text{NO,KOH}} = 0.94T - 2.7 \times (T/100)^2 + 0.42C_{\text{KOH}^*} - 815, \quad (21)$$

$$\eta_{\text{NO,NaOH}} = 1.4T - 3.9 \times (T/100)^2 + 0.7C_{\text{NaOH}^*} - 1244, \quad (22)$$

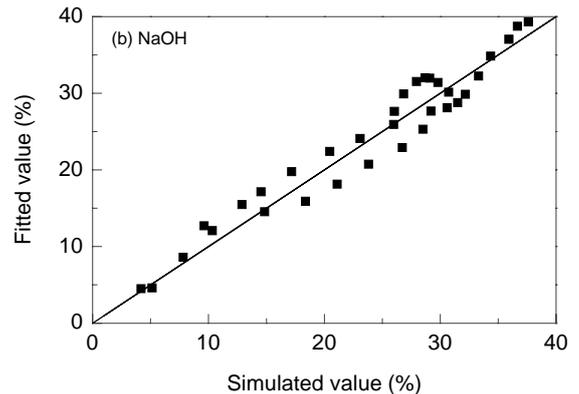
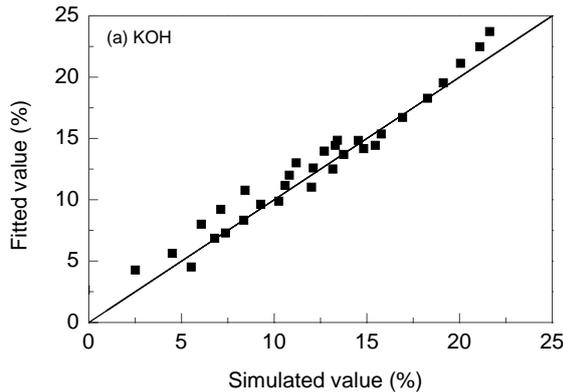


图6 NO 转化率表达式与模拟计算结果的比较

Fig.6 Comparison between equation and simulation result of NO reduction rate

5 结论

基于化学动力学的方法, 通过对煤与生物质中氯化物和碱金属化合物的释放过程进行研究, 建立了其释放过程的模型, 对比了模型计算结果与实验结果, 并探索了生物质再燃时氯化物和碱金属化合物对 NO 还原的影响, 得到如下结论:

(1) 以氯化物的释放模型为例, 将其补充到挥发分反应机理中, 模拟结果较好的与实验数据相吻合, 验证了模型的可靠性.

(2) 在生物质再燃过程中, 加入氯化物和碱金属化合物可减少 NO 的释放. 在温度为 1500~1900 K 内, 碱金属化合物对 NO 还原率的影响先增大后减小, 在 1700 K 时达最大, 氯化物对 NO 还原率的影响随温度升高逐渐减少; 随浓度增加, 氯化物和碱金属化合物对 NO 的还原率不断增加. 对 NO 还原的效果, 碱金属化合物高于氯化物, NaOH 高于 KOH.

(3) NO 排放的减少通过促进 NO 的还原和抑制 NO 的形成来实现. 氯化物和碱金属化合物在反应的过程中影响自由基的浓度, 进而影响 NO 的释放. 通过拟合方法分别得到温度和碱金属化合物浓度对 NO 还原影响的关系式: KOH 对 NO 还原的影响 $\eta_{\text{NO,KOH}}=0.94T-$

式中, T 为再燃区温度(K), C 为碱金属氢氧化物浓度(ppm). 式(21)和(22)分别描述了 KOH 和 NaOH 在温度和浓度的共同作用下对 NO 还原的影响, 其温度与浓度适用范围为 $1500 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K}$, $0 \leq C_{\text{KOH}^*}, \text{NaOH}^* \leq 28 \times 10^{-6}$. 图 6 对比了模拟计算结果与公式计算结果, 由图可见两者吻合较好. 在研究生物质再燃过程中降低 NO_x 的排放时, 通过碱金属温度和浓度与 NO 还原率的定量关系式描述, 可与实际结合较快得到最佳反应温度和反应物浓度.

$2.7 \times (T/100)^2 + 0.42C_{\text{KOH}^*} - 815$, NaOH 对 NO 还原的影响 $\eta_{\text{NO,NaOH}} = 1.4T - 3.9 \times (T/100)^2 + 0.7C_{\text{NaOH}^*} - 1244$.

(4) 在目前的燃烧模拟基础上, 考虑了氯化物和碱金属化合物的动力学释放过程, 使模拟结果更接近于实际. 同时得到温度和碱金属化合物浓度与 NO 还原率的定量关系式, 可快速获得减少 NO_x 排放的最佳反应温度和反应物浓度.

参考文献:

- [1] 杨欣, 陈义珍, 刘厚凤, 等. 北京 2013 年 1 月连续强霾过程的污染特征及成因分析 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 282-288.
- [2] 曾汉才. 煤的高效清洁燃烧技术 [J]. 电站系统工程, 1995, 11(1): 1-6.
- [3] 栾积毅, 孙锐, 路军锋, 等. 生物质再燃脱硝的试验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(14): 73-79.
- [4] 开兴平, 杨天华, 孙洋, 等. 稻秆与煤混燃过程中碱金属迁移转化规律研究 [J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(8): 133-138.
- [5] 刘银河, 刘艳华, 车得福, 等. 煤中灰分和钠添加剂对煤燃烧中氮释放的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(4): 136-141.
- [6] 杨天华, 贺业光, 李润东, 等. 秸秆与煤混燃过程中碱金属钾对氮迁移转化的影响 [J]. 燃料化学学报, 2009, 37(3): 373-376.
- [7] Li S, Wei X L. Behavior of Alkali Metal Hydroxides/Chlorides for NO Reduction in a Biomass Reburning Process [J]. Energy Fuels, 2011, 25(8): 3465-3475.
- [8] Wei X L, Han X H, Uwe S, et al. The Effect of HCl and SO_2 on NO_x Formation in Coal Flames [J]. Energy Fuels, 2003, 17(5): 1392-1398.
- [9] Guo R X, Yang J L, Liu Z Y. Influence of Heat Treatment Conditions

- on Release of Chlorine from Datong Coal [J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, 71(1): 179–186.
- [10] Schurmann H, Monkhouse P B, Unterberger S, et al. The Influence of Fuel Additives on the Behavior of Gaseous Alkali-metal Compounds during Pulverized Coal Combustion [J]. *Faraday Discussion*, 2001, 119: 433–444.
- [11] 蒋旭光, 徐旭, 严建华, 等. 煤燃烧过程中氯析出特性的实验研究 [J]. *煤炭学报*, 2002, 27(4): 398–401.
- [12] 魏小林, 韩小海, Uwe S, 等. 煤粉燃烧中 NO_x 和 SO_x 生成的详细反应机理模拟 [J]. *力学学报*, 2008, 40(6): 760–768.
- [13] Kee R J, Rupley F M, Meeks E, et al. CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-phase Chemical and Plasma Kinetics [R]. Sandia National Laboratories Report SAND96-8216, 1996.
- [14] Dagaut P, Lecomte F. Experiments and Kinetic Modeling Study of NO-reburning by Gases from Biomass Pyrolysis in a JSR [J]. *Energy Fuels*, 2003, 17(3): 608–613.
- [15] Glarborg P, Marshall P. Mechanism and Modeling of the Formation of Gaseous Alkali Sulfates [J]. *Combust. Flame*, 2005, 141(1/2): 22–39.
- [16] Hindiyarti L, Frandsen F, Livbjerg H, et al. An Exploratory Study of Alkali Sulfate Aerosol Formation during Biomass Combustion [J]. *Fuel*, 2008, 87(8/9): 1591–1600.
- [17] Solomon P R, Fletcher T H, Pugmire R J. Progress in Coal Pyrolysis [J]. *Fuel*, 1993, 72(5): 587–597.
- [18] Wei X L, Guo X F, Li S, et al. Detailed Modeling of NO_x and SO_x Formation in Co-combustion of Coal and Biomass with Reduced Kinetics [J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(6): 3117–3124.
- [19] Yang W J, Zhou J H, Liu M S, et al. Combustion Process and Nitrogen Oxides Emission of Shenmu Coal Added with Sodium Acetate [J]. *Energy Fuels*, 2007, 21(5): 2548–2554.
- [20] Lissianski V V, Zamansky V M, Maly P M. Effect of Metal-containing Additives on NO_x Reduction in Combustion and Reburning [J]. *Combust. Flame*, 2001, 125(3): 1118–1127.

Release Models of Chloride and Alkali-metal Hydroxides during Coal and Biomass Combustion and Their Effects on NO Emission

KANG Hong^{1,2}, SUN Shu-feng^{1,2}, GUO Xiao-feng³, WEI Xiao-lin³

(1. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Engineering Research Center for Energy Saving and Environmental Protection, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3. State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100190, China)

Abstract: Based on the chemical kinetics, a model is proposed to describe the release rate of chloride and alkali-metal hydroxides in combustion of biomass and coal, which is validated through the comparison of calculating and experimental results of chloride. In the simulation of biomass reburning, the model is extended into detailed reaction mechanism, which is applied to analyze the effects of chloride and alkali-metal hydroxides on NO reduction rate at different temperatures and concentrations. The results show that the effect of alkali-metal hydroxides is more obvious than that of chloride; the effect of NaOH is more obvious than that of KOH. These compounds may affect NO emission via the effect on the concentrations of some radicals. Taking Datong coal as an example, the effects of temperature (T) and concentration (C) of alkali-metal hydroxides on the NO reduction rate (η_{NO}) can be expressed as $\eta_{\text{NO}}=AT-BT^2+DC-E$.

Key words: chloride; alkali hydroxide; release model; combustion; NO reduction; coal powder; biomass