

# 卤素对于燃烧中 CO 氧化和 NO 生成的影响

张静伟<sup>1,2</sup> 魏小林<sup>1</sup> 盛宏至<sup>1</sup> 张宇<sup>1</sup>

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 卤族元素在燃烧时会影响 CO 的氧化和 NO 的生成。本文通过化学平衡方法分析了 H<sub>2</sub>O 和 HCl 对于 CO 氧化的协同效应, 在非均匀布风流化床中进行了 PVC 塑料与煤或半焦的混烧试验, 测量了 CO 和 CH<sub>4</sub> 的排放特性, 从而从理论上和实验上证明了 HCl 对 CO 氧化的抑制作用。并给出了今后研究的方向和问题。

**关键词:** 卤素; 燃烧; CO 氧化; NO 生成

**中图分类号:** TK16 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2005)Suppl.-0261-04

## INFLUENCE OF HALOGEN ON CO OXIDATION AND NO FORMATION IN COMBUSTION

ZHANG Jing-Wei<sup>1,2</sup> WEI Xiao-Lin<sup>1</sup> SHENG Hong-Zhi<sup>1</sup> ZHANG Yu<sup>1</sup>

(1. Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100080, China; 2. Graduate School of CAS, Beijing 100039, China)

**Abstract** The effects of halogens on the oxidation of carbon monoxide (CO) and nitrogen oxide (NO) emissions are discussed by summarizing the previous researches. The synergies of H<sub>2</sub>O and HCl on the oxidation of CO are analyzed by the method of chemical equilibrium. The co-combustion of PVC plastic and coal or char is studied in an ICFB. And the emissions of CO and CH<sub>4</sub> are measured. The computational study and experimental investigation both show HCl can inhibit the oxidation of CO. The problems needed to be studied in the future are also presented.

**Key words** Halogen; combustion; CO oxidation; NO formation

### 1 背景

固体燃料中常含有 F、Cl、Br、I 等卤族元素。在某些煤和生物质中, 氯和溴含量在 1% 以上<sup>[1,2]</sup>, 氟含量也可达 0.7%<sup>[3]</sup> 以上。大多数废弃物中也含有卤素, 甚至在天然气、石油中也可能存在较低含量的氯元素<sup>[4]</sup>。

燃料中的卤族元素在燃烧或气化中释放出的酸性气体 HX (X 代表 F、Cl、Br、I 等卤素), 会对燃烧过程和污染物的生成产生影响。燃烧中的 HX 不仅会阻碍 CO 的氧化从而增加尾气中的 CO 排放值, 而且会影响 NO 的生成和排放。根据国家生活垃圾焚烧污染排放控制标准 (GB 18485-2001), 气体污染物的排放限值为: CO (150 mg/m<sup>3</sup>), HCl (75 mg/m<sup>3</sup>), NO<sub>x</sub> (400 mg/m<sup>3</sup>) 以及 SO<sub>2</sub> (260 mg/m<sup>3</sup>); 而在危险废弃物焚烧污染排放控制标准 (GB 18484-2001) 中, CO 的排放限值仅为 80 mg/m<sup>3</sup> (对于 300~2500 kg/h 焚烧容量)。可见, HX 阻碍 CO 氧化的反应

很可能导致 CO 的排放超标, 而该因素的影响以前很少有人考虑。

由于煤中所含卤族元素较少, 高氯和高氟煤仅出现在局部地区, 因此卤素对于燃烧的影响未引起足够的重视。如果高卤煤、废弃物和生物质等固体燃料中卤素含量接近或超过 1%, 那么卤素就与有害元素硫或氮成为同等重要的主要元素, 其对燃烧的影响就不能忽略了。此外, 基于煤利用的新型动力装置 IGCC, PFBC, EFCC, PPCC 等代表了未来先进发电装置的发展潮流, 而对于这些技术的要求之一就是低污染甚至零污染排放。因此, 在这些背景下, 研究卤素影响固体燃料的燃烧过程和污染物排放具有重要的意义。

国内外针对卤族元素影响燃烧的研究大致可分为实验研究和理论研究两大类, 主要集中在以下几个方面: HCl 影响 CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 燃烧的火焰结构; HCl 在 H<sub>2</sub>O 和 NO<sub>x</sub> 存在时对于 CO 和 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 燃烧的影响;

收稿日期: 2005-01-17; 修订日期: 2005-05-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50376068)

作者简介: 张静伟 (1979-), 男, 山东青岛人, 硕士, 主要从事燃烧学的研究。

气体燃烧中 HCl 对于 NO 的影响; 流化床系统中 HCl 对于 NO<sub>x</sub> 的影响; 煤粉燃烧中 HCl 对于 CO 和 NO<sub>x</sub> 的影响。主要的实验研究装置有: Roesler, Yetter 和 Dryer 等采用的绝热、常压流动反应器<sup>[4,5]</sup>, Wendt 等用旋流火焰燃烧装置<sup>[6]</sup>, Lawrence<sup>[7]</sup>, Anthony<sup>[8]</sup>, Winter<sup>[9]</sup> 等采用气固流化床以及魏小林等用煤粉携带流燃烧反应器<sup>[10,11]</sup>。

本文通过化学平衡方法分析了 H<sub>2</sub>O 和 HCl 对于 CO 氧化的协同效应, 并在非均匀布风流化床中进行了 PVC 塑料与煤或半焦的混烧实验, 最后给出了今后研究的方向和问题。

## 2 反应机理

卤素对于碳氢燃料的阻燃作用研究表明: 在燃烧造成的高温环境中, HX 类气体可以促进自由基 H、O、OH 等的复合, 从而减少火焰中自由基的数量, 进而阻碍 CO 的氧化<sup>[4,12~14]</sup>。由于 HX 类气体的性质相似, 为了简便, 下面用 HCl 进行描述和分析。例如, HCl 可以通过基元反应  $\text{HCl} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$ ,  $\text{HCl} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$  和  $\text{HCl} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$  等减少了火焰中自由基 H、O、OH 的数量。火焰中 CO 的氧化过程主要通过基元反应  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  进行, 自由基 OH 的浓度下降将直接阻碍 CO 的氧化。在燃烧过程中, 自由基 H 的减少将导致通过基元反应  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  生成 OH 的数量下降; 虽然 HCl 与 O 的反应增加了 OH 的浓度, 但也减少了 O 通过基元反应  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$  快速生成 OH 的数量。综合考虑, 由于 HCl 减少了火焰中自由基的数量, 因此 CO 的氧化过程将受到阻碍, 从而影响燃料的燃烧过程。

另一方面, HX 类气体也可能影响燃烧过程中 NO<sub>x</sub> 的生成和还原。例如, 热力型 NO<sub>x</sub> 的生成主要通过基元反应  $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$  和  $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$  进行。而挥发份 NO 的生成也与自由基密切相关, 如果假设其生成和还原经由 NH 的基元反应引起, 那么在氧化性气氛下, 自由基 O 和 OH 可以促进 NO 的生成 (如  $\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$  和  $\text{NH} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2$ ); 在还原性气氛下, 大量的自由基 H 可以减少 NO 的生成 (如通过反应  $\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$ )。由于火焰中 HCl 的存在减少了自由基的数量, 因此 HCl 将会影响燃烧过程中 NO<sub>x</sub> 的生成和还原。

## 3 化学平衡分析结果

利用 CHEMKIN 中的化学平衡软件对 HCl 影响 CO 氧化进行了初步分析, 图 1 为当初始 H<sub>2</sub>O 浓

度为 0 时 HCl 对于 CO 氧化的影响, 图 2 为不同初始 H<sub>2</sub>O 浓度下 HCl 对于 CO 氧化的影响。图 1 和图 2 的初始条件均为:  $T = 1773.15 \text{ K}$ ,  $[\text{CO}] = 0.88\%$ ,  $[\text{O}_2] = 0.43\%$ ; 图 1(a) 和图 2(a) 的纵坐标为达到化学反应平衡时的 CO 浓度。图 1(b) 和图 2(b) 的纵坐标为无量纲的 CO 浓度, 即为达到化学平衡时的 CO 浓度除以初始时的 CO 浓度。横坐标均为加入的 HCl 的浓度。由结果可知: HCl 对于 CO 的氧化具有明显的抑制作用; H<sub>2</sub>O 的浓度在一定范围内会削弱 HCl 对 CO 氧化的抑制作用。

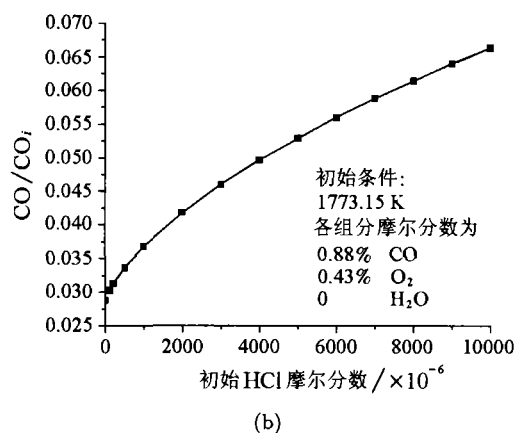
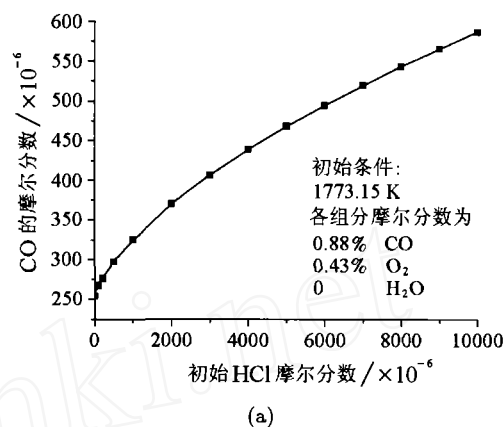
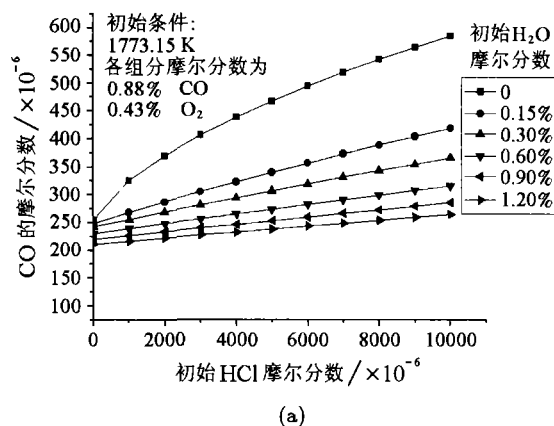
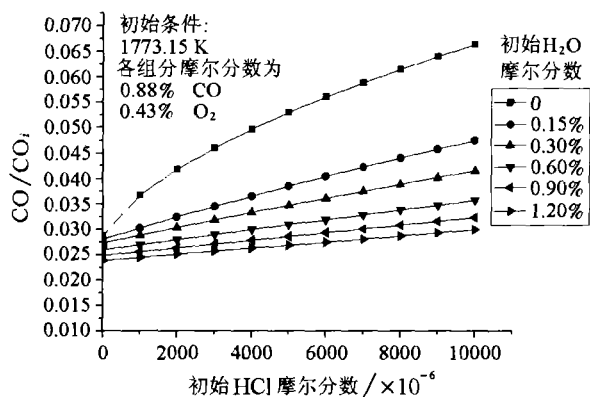


图 1 初始 H<sub>2</sub>O 浓度为 0 时 HCl 对于 CO 氧化的影响





(b)

图 2 初始 H<sub>2</sub>O 浓度不为 0 时 HCl 对于 CO 氧化的影响

### 4 流化床实验结果与分析

实验系统为非均匀布风流化床热态试验台 [15], 烟气取样点设在炉膛顶部转折处, 该处温度为 773 ~ 923 K, 烟气取样管线的加热温度为 453 K。使用 Gasmet DX-3000 便携式多组分红外气体分析仪 (FTIR 原理, 芬兰 Temet 仪器公司生产, 精度 2%) 测量烟气中的污染物。通过加入 PVC 塑料引入 Cl 元素, 分别测量了煤和半焦燃烧时 CO 和 CH<sub>4</sub> 的排放特性。表 1 为燃料特性。图 3 和图 4 分别反映了煤和半焦燃烧时 HCl 对 CO 和 CH<sub>4</sub> 氧化的影响。可见, 随着燃烧中引入的 Cl 元素含量的增加, 明显抑制了 CO 的氧化。

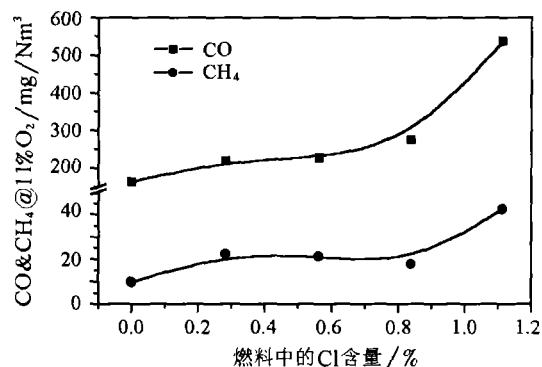


图 3 煤燃烧时 CO 和 CH<sub>4</sub> 的排放特性

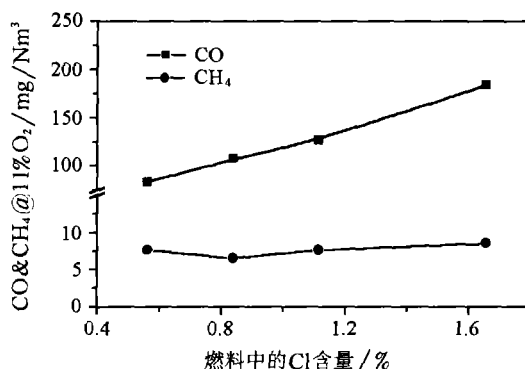


图 4 半焦燃烧时 CO 和 CH<sub>4</sub> 的排放特性

### 5 结 论

(1) 对于固体燃料燃烧时, HX(X 代表卤素) 类气体影响挥发份氧化以及 NO<sub>x</sub> 的生成和还原过程的研究非常缺乏, 有待开展; 结合流体力学与化学反应动力学对卤族元素, 特别是 Br、I 影响燃烧规律的研究有待开展; 燃烧化学反应动力学模型需要进一步改进或完善。

(2) 由化学反应平衡分析结果和流化床实验结果都证明了 HCl 对于 CO 的氧化具有明显的抑制作用, 有可能造成 CO 的排放超标。

**致 谢** 作者感谢国家自然科学基金项目“卤族元素对于固体燃料燃烧和 NO<sub>x</sub> 生成的影响”的资助 (No. 50376068), 同时第二作者也感谢德国洪堡基金会资助其在斯图加特大学 IVD 研究所的两年工作。

### 参 考 文 献

- [1] Vassilev S V, Eskenazy G M, Vassileva C G. Contents & Modes of Occurrence and Origin of Chlorine and Bromine in Coal. *Fuel*, 2000, 79(8): 903-921
- [2] Björkman E, Strömberg B. Release of Chlorine from Biomass at Pyrolysis and Gasification Conditions. *Energy and Fuels*, 1997, 11(5): 1026-1032
- [3] 陈鹏. 中国煤炭性质、分类和利用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 279-281
- [4] Roesler J F, Yetter R A, Dryer F L. Kinetic Interactions of CO, NO<sub>x</sub>, and HCl Emissions in Postcombustion Gases. *Combustion and Flame*, 1995, 100(3): 495-504
- [5] Roesler J F, Yetter R A, Dryer F L. Inhibition and Oxidation Characteristics of Chloromethanes in Reacting CO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> mixtures. *Combustion Science and Technology*, 1996, 115(1-3): 69-82

表 1 燃料特性

燃料	$Q_{net,ar}$	$V_{ar}(\%)$	$M_{ar}(\%)$	$A_{ar}(\%)$	$C_{ar}(\%)$	$H_{ar}(\%)$	$O_{ar}(\%)$	$N_{ar}(\%)$	$S_{ar}(\%)$	$Cl_{ar}(\%)$
煤	21.4 MJ/kg	23.5	13.20	10.59	61.99	3.49	9.72	0.78	0.24	0.006
半焦	24.10 MJ/kg	1.73	11.0	12.34	74.43	0.32	0.71	0.66	0.54	0.06

- [6] Linak W P, Wendt J O L. Nitrogen Oxide/Chlorine Interactions in a Laboratory Swirl Flame Combustor. *Combustion Sciences and Technology*, 1996, 115(1-3): 69-82
- [7] Gokulakrishnan P, Lawrence A D. An Experimental Study of the Inhibiting Effect of Chlorine in a Fluidized Bed Combustor. *Combustion and Flame*, 1999, 116(4): 640-652
- [8] Lu D Y, Anthony E, Talbot R, et al. Understanding of Halogen Impacts in Fluidized Bed Combustion. *Energy and Fuels*, 2001, 15(3): 533-540.
- [9] Winter F, Wartha C, Hofbauer H. The Relative Importance of Radicals on the  $N_2O$  and  $NO$  Formation and Destruction Paths in a Quartz CFBC. In: *Proceedings of the 14th International Conference on Fluidized Bed Combustion*. Vancouver, Canada, 1997. 2: 1131-1137
- [10] Wei X-L, Schnell U, Han X-H, et al. Interactions of  $CO$ ,  $HCl$ , and  $SO_x$  in Pulverised Coal Flames. *Fuel*, 2004, 83(9): 1227-1233
- [11] Wei X-L, Han X-H, Schnell U, et al. The Effect of  $HCl$  and  $SO_2$  on  $NO_x$  Formation in Coal Flames. *Energy & Fuels*, 2003, 17(5): 1392-1398
- [12] Dixon-Lewis G, Simpson R J. Aspects of Flame Inhibition by Halogen Compounds. In: *Proceedings of the Combustion Institute*. 1976. 16: 1111-1120
- [13] Chang W D, Karra S B, Senken S M. A Computational Study of Chlorine Inhibition of  $CO$  Flames. *Combustion and Flame*, 1987, 69(1): 113-122
- [14] Mueller C, Kilpinen P, Hupa M. Influence of  $HCl$  on the Homogeneous Reactions of  $CO$  and  $NO$  in Postcombustion Conditions—a Kinetic Modeling Study. *Combustion and Flame*, 1998, 113(4): 579-588
- [15] 魏小林, 盛宏至, 刘典福等.  $RDF$  与煤混烧时  $NO_x$ 、 $SO_2$  和  $HCl$  的排放特性. 见: 中国工程热物理学会燃烧学学术会议论文集. 上海, 2003. 369-374

www.cnki.net