

DOI 10.11715/rskxjs 201301004

C/H/O/N/S/Cl/K/Na 元素的详细化学反应机理的简化与验证

郭啸峰, 魏小林, 李森

(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 Senkin 模型, 应用自编化学反应机理简化程序, 结合 Kinalc 和 Mechmod 开源程序, 发展了详细化学反应机理的简化与验证方法. 以电站锅炉燃烧的计算流体力学(CFD)数值模拟为应用背景, 建立了考虑 C/H/O/N/S/Cl/K/Na 元素的详细化学反应机理(115 组分, 1 342 基元反应), 并运用此方法得到简化反应机理(28 组分, 20 反应). 验证结果表明, 该简化机理在锅炉运行的主要参数变化范围内(温度 $T = 1\ 100 \sim 1\ 500\ ^\circ\text{C}$, 过量空气系数 $\lambda = 0.8 \sim 1.2$)具有较好的准确性和较高的计算效率, 可应用于锅炉燃烧的 CFD 计算.

关键词: 反应机理简化; 简化机理验证; 燃烧数值模拟; C/H/O/N/S/Cl/K/Na 元素

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8740(2013)01-0021-10

Reduction and Verification of Detailed Reaction Mechanism Containing C/H/O/N/S/Cl/K/Na Elements

Guo Xiaofeng, Wei Xiaolin, Li Sen

(State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Based on the Senkin model, a method for reduction and verification of detailed reaction mechanism was developed, combining a self-written program with two open source programs Kinalc and Mechmod. On the application background of computational fluid dynamics(CFD)simulation of combustion in power plant boiler, a detailed mechanism(115 species, 1 342 reactions)containing C/H/O/N/S/Cl/K/Na elements was established, and a reduced mechanism(28 species, 20 reactions)was obtained using this method. The verification results show that the reduced mechanism can be applied to CFD simulation of combustion in boiler with an acceptable accuracy and higher computational efficiency within the main variation range of parameters(temperature $T = 1\ 100\text{--}1\ 500\ ^\circ\text{C}$, equivalence ratio $\lambda = 0.8\text{--}1.2$)during boiler operation.

Keywords: reduction of reaction mechanism; verification of reduced mechanism; combustion simulation; C/H/O/N/S/Cl/K/Na elements

硫、氯、钾、钠等元素在植物生长过程中起着重要的作用. 然而, 当其存在于作为燃料的煤或者生物质中时, 会对燃烧过程产生一定的负面影响, 加剧锅炉换热面结焦和腐蚀, 同样对环境也产生污染. 在节能减排要求日益严格的政策下, 如何对锅炉设备进行设计、运行和改造, 使之既满足污染物排放的严格要求, 又尽可能增加锅炉材料的安全、延长使用寿命,

成为工程设计人员需要重点考虑的问题.

数值模拟技术的发展为工程设计提供了有力的工具. 目前, 对固体燃料燃烧的数值模拟已经开展了很多工作, 包括煤粉或者生物质燃料的燃烧, 以及煤粉及生物质燃料的混合燃烧等^[1-3]. 然而, 目前化学反应动力学模拟燃烧过程的方法中, 多采用总包反应机理(global mechanism), 这种机理通常根据实验结

收稿日期: 2012-05-31.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91130028).

作者简介: 郭啸峰(1986—), 男, 博士研究生, guoxiaofeng@imech.ac.cn.

通讯作者: 魏小林, xlwei@imech.ac.cn.

果拟合而成,适用范围有限;同时,总包反应机理通常无法或不能完全考虑中间产物和自由基的影响,无法从自由基层面对燃烧过程进行更深层次的解释,因此面对严格的污染物排放标准,对燃烧过程很难提出更有效的控制方法.详细化学反应机理(detailed mechanism)考虑详细的自由基间的相互作用,适用范围非常广,近些年受到越来越多的重视.但是因为它的反应数目过于庞大,通常需要考虑成百上千个基元反应,一般无法直接应用到工程设计的计算流体力学(computational fluid dynamics, CFD)的数值模拟中.因此,如何对详细化学反应机理进行适当简化,使其既能考虑关键自由基的影响,又能兼顾计算效率而应用于 CFD 计算,受到了广泛关注.

目前虽然对碳氢燃料的燃烧,以及氮氧化物生成的详细反应机理的简化进行了研究,并取得了一定成果^[4-5],但是硫、氯、钾、钠等次量元素和微量元素对燃烧过程的影响和相互作用几乎还没有考虑.因此,本文利用自编的化学反应机理简化程序,结合 Kinalc 和 Mechmod 两个开源程序^[6],对包含 C/H/O/N/S/Cl/K/Na 元素的详细化学反应机理进行简化并验证,使之能够应用于煤粉和生物质燃料的锅炉 CFD 计算中,在考虑 NO_x 和 SO_x 的生成外,同时考虑 Cl 元素对燃烧过程的影响,以及碱金属元素 K 和 Na 对再燃和 SNCR 等过程中还原 NO 的促进作用,同时为研究碱金属加剧换热面的结焦和腐蚀提供气相参考数据.

1 详细化学反应机理的简化方法

详细化学反应机理的简化通常分为两步进行.第 1 步,将详细反应机理简化为骨干反应机理(skeletal mechanism),通常应用敏感性分析法、关联度法、主成分分析法、直接关系图法等^[7-9],识别并删除反应敏感性系数较小的基元反应.通过第 1 步,可以减少需要求解的指数形式的阿累尼乌斯化学反应速率的数目,因为计算机对指数函数的求解相对最为耗时,因此这一过程可以大幅节约计算时间.第 2 步,将骨干反应机理简化为简化反应机理(reduced mechanism),通常应用准稳态分析法、固有低维流形法、计算奇异摄动法等^[10-11],识别满足准稳态条件的准稳态组分,通过准稳态假设,减少需要求解的组分方程的数目,弱化系统刚性.因为耦合化学反应动力学的 CFD 计算所消耗的时间,与需要求解的组分方程数目的二次方至三次方成正比,因此,这一过程可

以进一步节约计算花费.

本文应用作者自编的化学反应机理简化 Fortran 程序,并借助 Kinalc 和 Mechmod 两个开源程序对详细化学反应机理进行简化. Kinalc 可以通过读取化学反应动力学机理的计算结果进行动力学机理分析,包含约 17 种化学反应机理分析方法,能够分析 Chemkin 格式的反应机理和计算结果; Mechmod 作为 Kinalc 的辅助程序,能够实现对反应机理的修改,如将一个可逆反应转化为一对不可逆反应、单位转换、组分删除、修正热力学数据等^[9].当详细化学反应机理较复杂时,关联度法通常无法一次性准确判断出关联度较小的全部组分,因此,通常采用多次判断的方法.此外,在机理简化程序中,因为要处理大型矩阵的运算,该自编程序调用 IMSL 库函数以及 Matlab 中相应的函数进行矩阵计算.简化过程基于 Senkin 模型^[12]的计算结果,简化流程与验证方法如图 1 所示,具体步骤为

(1) 运用 Kinalc 中的关联度法,对详细反应机理的 Senkin 模型计算结果进行分析,识别并删除详细反应机理中的多余组分和这些组分对应的基元反应.

(2) 运用 Kinalc 中的主成分分析法,对步骤(1)中得到的初步简化结果进行分析,寻找整个反应过程中重要性都较低的基元反应并将其删除,得到骨干反应机理.

(3) 运用 Kinalc 中的准稳态分析法,对骨干机理的 Senkin 计算结果进行准稳态分析,识别反应机理中符合准稳态条件的组分,并找出其对应的敏感性最小的基元反应.

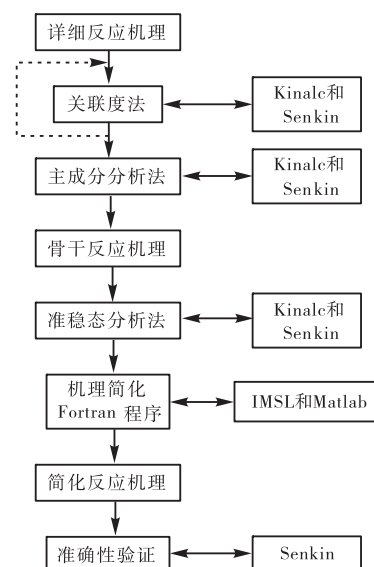


图 1 详细化学反应机理简化流程与验证方法

(4) 对准稳态组分运用准稳态假设, 执行自编的机理简化 Fortran 程序, 得到最终的简化反应机理及各组分的净反应速率。

(5) 对 Senkin 模型中的相关子程序进行修改, 将简化反应机理代入, 进行计算, 通过与详细反应机理计算结果的对比, 检验简化反应机理的准确性。

2 C/H/O/N/S/Cl/K/Na 元素的详细化学反应机理简化

基于涉及 C/H/O/N 元素的 GADM98 详细化学反应机理^[13], 加入文献[14-15]提出的 S/Cl/K/Na 元素的详细化学反应机理, 经整理建立包含 115 种组分, 1 342 个基元反应的详细化学反应机理, 用于描述煤粉或生物质燃料燃烧时的气相反应。GADM98 详细化学反应机理由 Glarborg 等针对小分子碳氢组分燃烧和氮氧化物形成提出, 并经过实验验证符合较好, 被用于煤粉和生物质挥发分热解产物燃烧和含氮物质转化的数值模拟, 能够得到与实验相符的模拟结果^[2,4]; 碱金属元素 K 和 Na 的详细化学反应机理由 Glarborg 和 Marshall 提出, 并由 Hindiyarti 等完善, 考虑了碱金属与硫氯等组分的相互作用, 用于描述煤粉和生物质燃料燃烧烟气中碱金属气溶胶的形成和转化, 进而为其在换热面的沉积和腐蚀提供重要信息, 该机理同样经过了实验结果的验证。基于前人对以上机理验证的准确性, 本文将其整理综合, 描述各元素的组分及基元反应数目如表 1 所示。

详细化学反应机理简化所基于的工况: 温度 T 为 1 100 ~ 1 500 °C, 压力 p 为 0.1 MPa, 初始气体组分的摩尔分数 $X_{\text{CH}_4} = 3.6\%$, $X_{\text{H}_2} = 4.5\%$, $X_{\text{CO}} = 7.0\%$, $X_{\text{CO}_2} = 1.5\%$, $X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2.3\%$, $X_{\text{H}_2\text{O}} = 5.0\%$, $X_{\text{SO}_2} = 50 \times 10^{-6}$, $X_{\text{H}_2\text{S}} = 900 \times 10^{-6}$, $X_{\text{HCl}} = 100 \times 10^{-6}$, $X_{\text{NH}_3} = 100 \times 10^{-6}$, $X_{\text{HCN}} = 200 \times 10^{-6}$, $X_{\text{KOH}} = 50 \times 10^{-6}$, $X_{\text{NaOH}} = 50 \times 10^{-6}$, 过量空气系数 λ 为 0.8 ~ 1.2, N_2 为平衡气体, 工况参考文献[16-17]。

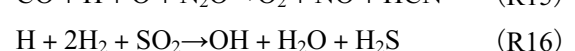
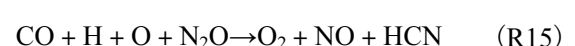
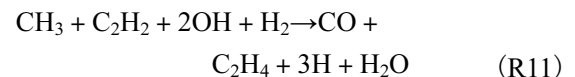
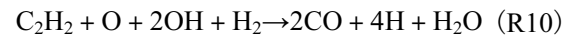
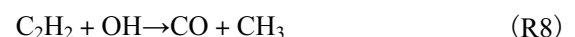
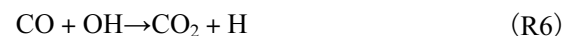
表 1 C/H/O/N/S/Cl/K/Na 元素的详细化学反应机理

描述元素	组分数目	基元反应数目
C/H/O/N (含 Ar)	65	882
S	18	192
Cl	6	42
K/Na	26	226
合计	115	1 342

如图 1 所示流程, 首先对详细机理进行关联度分析, 选取 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 H_2 、 O_2 、 H_2O 、 NO 、

NH_3 、 HCN 、 SO_2 、 H_2S 、 HCl 、 KOH 、 KCl 、 NaOH 、 NaCl 、 N_2 为所关心的重要组分。经过计算, 整个反应过程中, 共 53 种组分对所选择的重要组分的影响较小, 因此, 将这有 53 种组分为多余组分, 并从详细机理数据库中删除这些多余组分和其涉及的基元反应。其次对初步简化后的机理数据库在不同时刻的雅克比矩阵进行主成分分析, 将整个反应过程中重要性较小的基元反应视为多余的反应方程从机理库中删除, 从而得到包含 62 种组分、195 步不可逆基元反应的骨干反应机理, 如附录所示。

通过对骨干机理进行准稳态判别, 在此工况下得到 34 种组分符合准稳态条件。运用准稳态假设, 为保证误差最小, 对每一个准稳态组分选择骨干反应机理中敏感性最小的基元反应略去, 分别为组分 HO_2 (w_{176}), CH_2 (w_{26}), CH_2 (s) (w_{63}), CH (w_{62}), C_2H_5 (w_{42}), C_2H_3 (w_{47}), CH_2CO (w_{54}), HCCO (w_{61}), NO_2 (w_{67}), HNO (w_{65}), H_2NO (w_{70}), NH_2 (w_{75}), NH (w_{88}), N (w_{110}), NNH (w_{95}), CN (w_{100}), NCO (w_{109}), SO_3 (w_{165}), HSO (w_{130}), HOSO (w_{139}), HSO_2 (w_{143}), S (w_{142}), SH (w_{128}), SO (S) (w_{145}), SO (w_{133}), KHSO_3 (w_{172}), KSO_4 (w_{168}), KO (w_{152}), KSO_2 (w_{167}), KSO_3 (w_{162}), KHSO_4 (w_{173}), NaO (w_{177}), NaSO_2 (w_{191}), NaSO_3 (w_{189}), 最终得到包含 28 种组分 (CO 、 CO_2 、 CH_4 、 CH_3 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 H 、 O 、 OH 、 H_2 、 O_2 、 H_2O 、 NO 、 N_2O 、 NH_3 、 HCN 、 SO_2 、 H_2S 、 HCl 、 Cl 、 K 、 KOH 、 KCl 、 Na 、 NaOH 、 NaCl 、 N_2)、20 步反应的简化反应机理:





每个反应方程的速率通过骨干机理中基元反应速率的组合表示:

$$W_{R1} = w_1 - w_2 - w_{12} - w_{13} - w_{34} + w_{66} - w_{68} + w_{74} + w_{102} + w_{103} + w_{106} + w_{107} + w_{108} + w_{118} - w_{119} - w_{122} + w_{126} - w_{134} - w_{140} - w_{160} + w_{161} + w_{163} - w_{164} + w_{169} + w_{170} - w_{175} - w_{179} - w_{180} + w_{181} - w_{184} + w_{185} + w_{186} - w_{187} + w_{193} - w_{194} + w_{195}$$

$$W_{R2} = w_3 - w_4 - w_7 + w_8 + w_{12} + w_{48} - w_{49} - w_{50} + w_{51} + w_{52} - w_{53} + w_{68} + w_{82} + w_{83} + w_{86} - w_{92} - w_{93} + w_{94} - w_{96} + w_{97} - w_{98} + w_{99} + w_{102} + w_{103} + w_{107} + w_{112} + w_{118} - w_{119} + w_{125} + w_{140} + w_{160} - w_{161} - w_{163} + w_{164} - w_{170} + w_{171} + w_{175} + w_{188} - w_{195}$$

$$W_{R3} = w_5 - w_6 + w_7 - w_8 - w_{12} - w_{17} + w_{18} - w_{28} - w_{30} + w_{31} - w_{32} + w_{33} - w_{34} - w_{35} - w_{36} + w_{37} + w_{40} - w_{41} - w_{44} + w_{45} - w_{48} + w_{49} - 2w_{51} - w_{52} + w_{53} + w_{56} - w_{58} + w_{59} - w_{68} - w_{69} - w_{72} - w_{76} + w_{77} - w_{82} - 2w_{86} + w_{87} - w_{90} - 2w_{91} - w_{92} - w_{103} + w_{104} - w_{105} - w_{106} - w_{107} - w_{111} - 3w_{112} - w_{113} - 2w_{114} - w_{115} - 2w_{116} + 2w_{117} - 3w_{118} + w_{119} - w_{126} - w_{140} - w_{141} + w_{148} - w_{149} - w_{160} + w_{161} + w_{163} - w_{164} + w_{170} - w_{171} - w_{175} - w_{188} + w_{195}$$

$$W_{R4} = w_9 + w_{12} + w_{13} + w_{17} - w_{18} + w_{19} - w_{20} + w_{28} + w_{30} - w_{31} + w_{32} - w_{33} + w_{34} + w_{35} + w_{36} - w_{37} + w_{38} - w_{39} + w_{50} + w_{51} + w_{68} + w_{69} + w_{72} + w_{76} - w_{77} + w_8 - w_{79} + w_{82} + 2w_{86} - w_{87} + 2w_{91} - w_{93} + w_{94} - w_{96} + w_{97} - w_{98} + w_{99} + w_{103} + w_{106} + w_{107} + w_{111} + 3w_{112} + w_{113} + w_{114} + 2w_{116} - 2w_{117} + 2w_{118} - w_{119} + w_{120} - w_{121} + w_{122} + w_{125} + w_{135} - w_{136} + w_{153} - w_{154} + w_{156} - w_{157} - w_{160} + w_{161} + w_{169} + w_{170} + w_{179} + w_{180} - w_{181} + w_{184} - w_{185} - w_{188} + w_{193} - w_{194} + w_{195}$$

$$W_{R5} = w_{10} + w_{11} - w_{12} - w_{13} + w_{66} - w_{68} + w_{96} - w_{179} - w_{180} + w_{181} - w_{184} + w_{185} + w_{186} - w_{187} + w_{188}$$

$$W_{R6} = w_{14} - w_{15} + w_{114} + w_{115} - w_{116} + w_{117} + w_{119} + w_{179}$$

$$W_{R7} = w_{16} - w_{17} + w_{18} - w_{19} + w_{20} - w_{35}$$

$$W_{R8} = w_{21} - w_{22} + w_{40} - w_{41} + w_{48} - w_{49} - w_{50} + w_{57}$$

$$W_{R9} = w_{23} - w_{24} + w_{40} - w_{41} - w_{43}$$

$$W_{R10} = w_{27} + w_{28} + w_{34} - w_{48} + w_{49} + w_{50} - w_{118} + w_{119}$$

$$W_{R11} = w_{29} + w_{35} - w_{40} + w_{41} + w_{48} - w_{49} - w_{50}$$

$$W_{R12} = w_{73} + w_{74} - w_{82} - w_{86} + w_{87} - w_{91} - w_{112} - w_{116} + w_{117} - w_{118} + w_{119}$$

$$W_{R13} = w_{80} - w_{81} + w_{83} - w_{86} + w_{87} - w_{90} - w_{91} - w_{92} - w_{93} + w_{94} - w_{96} + w_{97} - w_{98} + w_{99} - w_{106} - w_{112} - w_{114} - w_{115} - w_{116} + w_{117} - 2w_{118} + w_{119}$$

$$W_{R14} = w_{84} + w_{90} + w_{92} + w_{93} - w_{94} + w_{96} - w_{97} + w_{98} - w_{99} + w_{114} + w_{115} + w_{118}$$

$$W_{R15} = w_{85} - w_{91} - w_{92} - w_{103} - w_{106} - w_{111} - w_{112} - w_{113} - w_{114} - w_{116} + w_{117} - 2w_{118} + w_{119}$$

$$W_{R16} = w_{123} - w_{124} - w_{125} + w_{126} + w_{141}$$

$$W_{R17} = w_{146} - w_{147} + w_{148} - w_{149}$$

$$W_{R18} = w_{150} - w_{153} + w_{154} - w_{156} + w_{157} + w_{158} - w_{159} + w_{160} - w_{161}$$

$$W_{R19} = w_{155} - w_{156} + w_{157}$$

$$W_{R20} = w_{182} - w_{183} + w_{184} - w_{185}$$

3 简化反应机理的验证

Senkin 模型是进行详细化学反应机理简化和验证的常用模型,通过求解质量和能量的守恒方程,计算反应器中各气相组分的摩尔分数随时间的变化关系.本文通过对其源程序中相应函数进行修改,将所得 28 种组分、20 步反应的简化反应机理植入 Senkin 模型中,通过与详细化学反应机理的计算结果进行对比,检验其在所研究问题的参数变化范围内的误差是否满足要求.因为反应温度和过量空气系数对简化机理的准确性影响最大,因此,验证过程设定温度 $T=1\ 100 \sim 1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 、过量空气系数 $\lambda=0.8 \sim 1.2$ 的范围内,考察简化机理的准确程度.

图 2(a) 和 2(b) 分别为温度 $T=1\ 100\ ^\circ\text{C}$, 过量空气系数 $\lambda=0.8$ 和 $\lambda=1.2$ 时,各主要组分的摩尔分数随时间的变化情况.由图可见,当处于富燃料环境下,简化反应机理所得到的 CO 体积分数值略低于详细机理,而 SO_2 的体积分数值偏高,但误差均较小;含氮组分 NH_3 和 HCN 的变化趋势与详细机理的相符,只是在其接近完全消耗状态时,出现数十个 10^{-6} ($\mu\text{mol/mol}$) 量级的微小误差;HCl 和含钠组分的变化存在约 10 ms 的延迟,但终值与详细机理相符.当处于富氧环境下,CO、HCN 和 HCl 的误差基本消除,碱金属组分存在约 $5 \sim 10\ \mu\text{mol/mol}$ 误差,但延迟基本消除.各环境下,NO 的预测均与详细机理符合较好.可见,简化机理在较低温度时,基本能够再现详细机理的计算结果,二者符合较好.

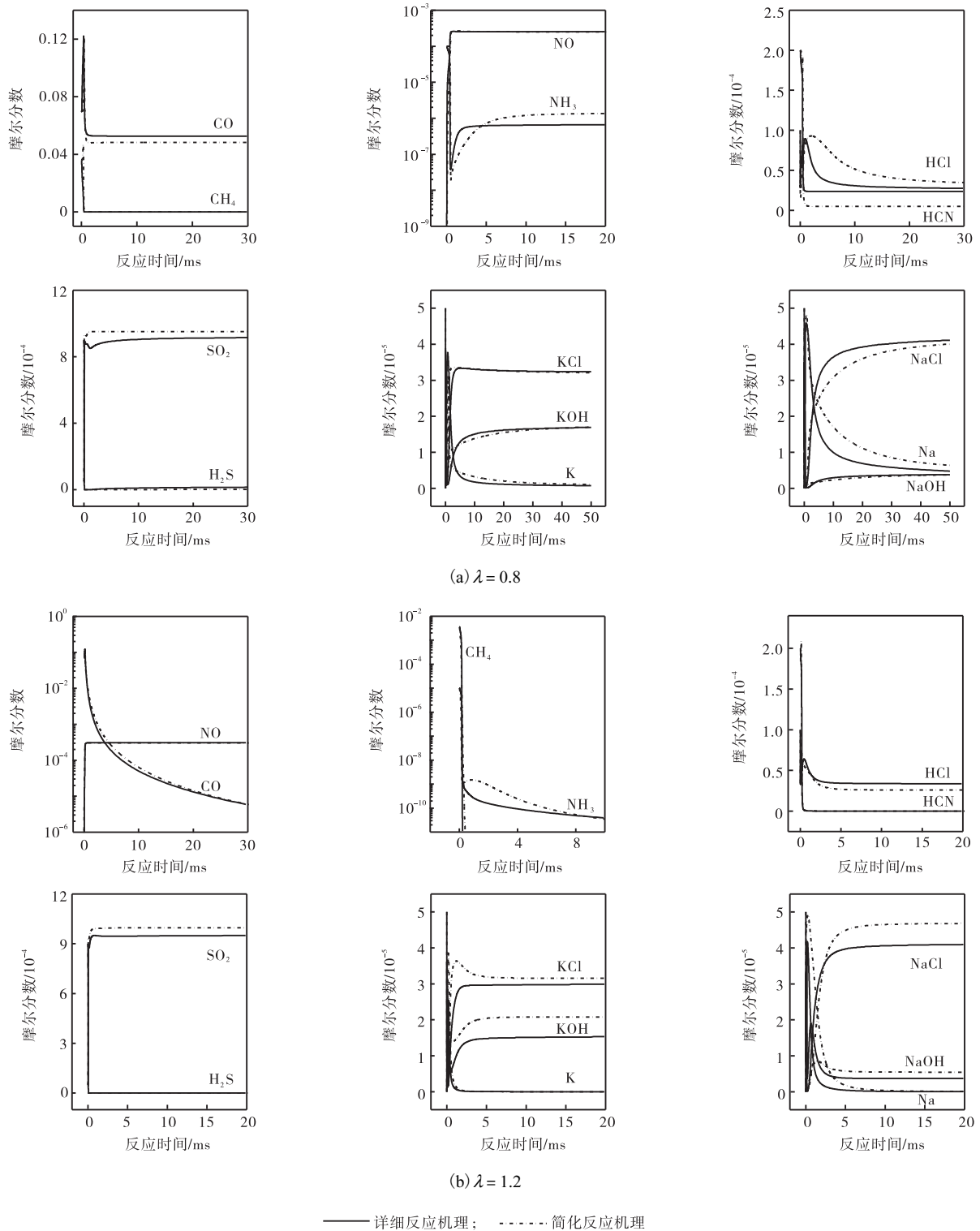


图2 温度 $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时简化机理与详细机理对主要组分的计算结果对比

图3(a)和3(b)分别为温度 $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, 过量空气系数 $\lambda = 0.8$ 和 $\lambda = 1.2$ 时各主要组分的摩尔分数随时间的变化情况. 与 $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时相比, 无论在富燃料还是富氧环境下, 其与详细机理的计算结果都符合更好, 误差更小, 尤其在富氧时几乎不存在明显的误差和延迟.

通过以上对比验证可以看出, 简化反应机理在温度 $T = 1100 \sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$, 过量空气系数 $\lambda = 0.8 \sim 1.2$ 范围内的误差较小, 用其代替详细机理进行计算的结果符合工程计算中的误差要求. 在采用二者进行相同工况、相同时间的计算中, 详细反应机理需要的时间约40 min, 而简化反应机理只需要5 s左右, 大幅节约

了计算花费,也体现了采用基于详细化学反应机理而得到的简化机理解决复杂工程问题的优越性和必要性. 因为温度 $T = 1\ 100 \sim 1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 和过量空气系数 $\lambda = 0.8 \sim 1.2$ 时,参数变化范围能够涵盖实际锅炉运行中绝大多数关键区域和工况,因此,可以将该简化反应机理应用于煤粉和生物质锅炉以及煤粉和生物质混

燃锅炉的 CFD 数值模拟中,不仅可以计算碳氢物质的燃烧以及 NO_x 和 SO_x 的生成,还可以考虑微量元素氯对燃烧过程的影响,以及气相碱金属的迁移、转化及其对 NO 还原的促进作用,同时对碱金属促进锅炉换热面的结焦和腐蚀提供气相参考数据,从而对其燃烧过程进行更深入和更精细的预测和分析.

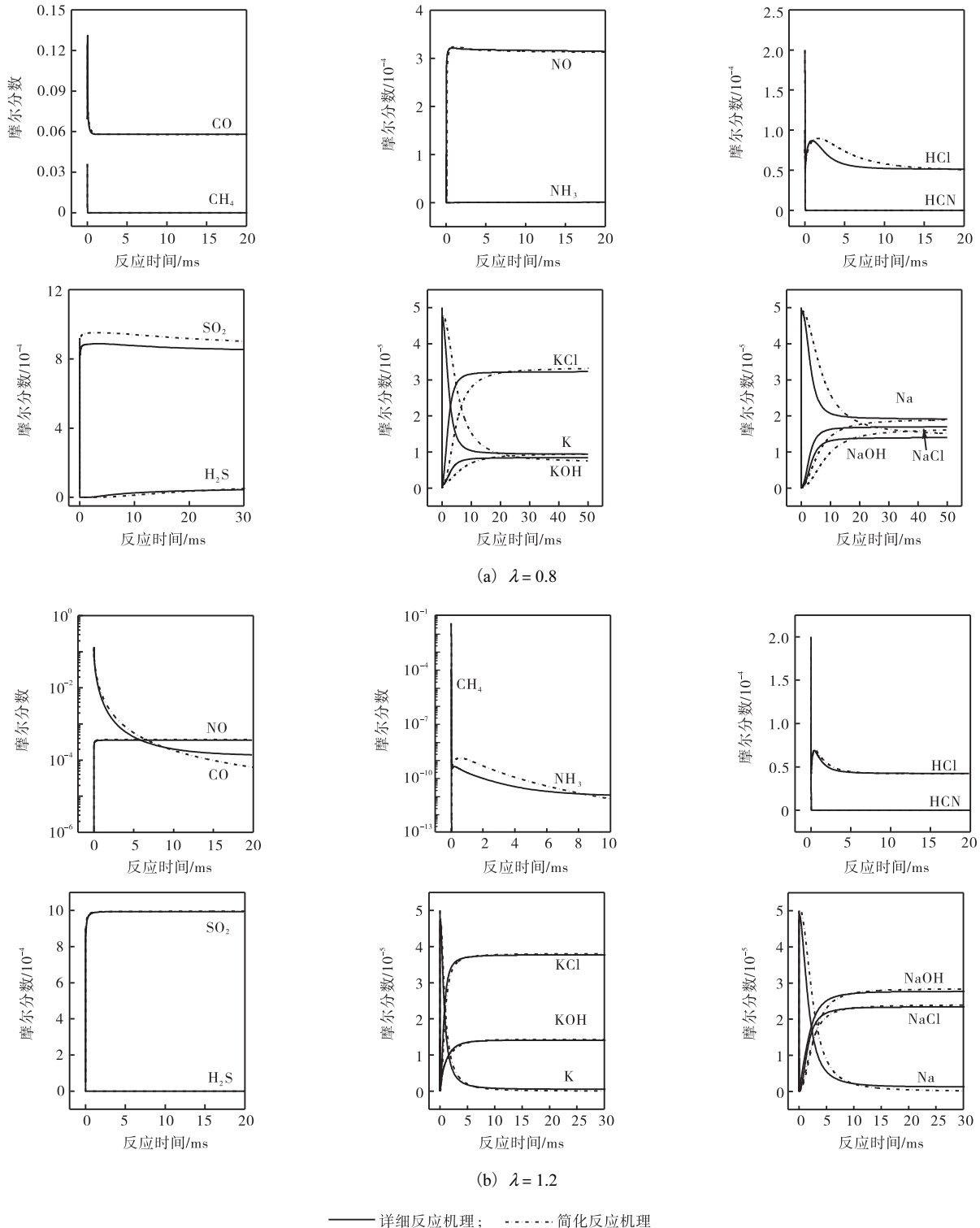


图 3 温度 $T = 1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 时简化机理与详细机理对主要组分的计算结果对比

4 结 论

(1) 为了较全面研究煤和生物质燃料中主量、次量和微量元素对锅炉燃烧和污染物生成的影响,经过分析和筛选,建立了包含 C/H/O/N/S/Cl/K/Na 共 8 种元素的详细化学反应机理,共 115 种组分和 1 342 个基元反应。

(2) 为使之能够应用于实际工程问题的锅炉燃烧 CFD 计算中,采用自编的化学反应机理简化程序,并结合 Kinalc 和 Mechmod 两个开源程序,发展了详细化学反应机理的简化和验证方法,并对其简化,最终得到包括 28 种组分和 20 步化学反应的简化反应机理。

(3) 通过准确性验证可知,该简化机理在温度 $T=1\ 100\sim 1\ 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和过量空气系数 $\lambda=0.8\sim 1.2$ 的参数变化范围内,与详细机理的计算结果基本相符,误差满足工程计算的要求,并大幅节约了计算时间,有较广泛的适用范围和应用意义,可作为煤粉和生物质燃烧 CFD 数值模拟中气相化学反应机理,从而对锅炉燃烧过程进行更深入研究。

参考文献:

- [1] 高正阳, 宋 玮, 方立军, 等. 1 000 MW 超超临界机组双切圆锅炉 NO 排放特性的数值模拟[J]. 中国电机工程学报, 2011, 29(32): 12-18.
Gao Zhengyang, Song Wei, Fang Lijun, et al. Numerical simulation of NO emission of a dual circle tangential firing boiler of a 1 000 MW ultra supercritical unit[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2011, 29(32): 12-18 (in Chinese).
- [2] 魏小林, 韩小海, Schnell U, 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.
Wei Xiaolin, Han Xiaohai, Schnell U, et al. Modeling of the NO_x and SO_x formation in pulverized coal combustion with detailed reaction mechanism[J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2008, 40(6): 760-768 (in Chinese).
- [3] Ma L, Jones J M, Pourkashanian M, et al. Modelling the combustion of pulverized biomass in an industrial combustion test furnace[J]. *Fuel*, 2007, 86(12/13): 1959-1965.
- [4] Han X H, Wei X L, Schnell U, et al. Detailed modeling of hybrid reburn/SNCR processes for NO_x reduction in coal-fired furnaces[J]. *Combustion and Flame*, 2003, 132(3): 374-386.
- [5] 李维成, 李振山, 蔡宁生. 选择性非催化还原化学机制简化与沉降炉内反应流动的数值模拟[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(14): 68-76.
Li Weicheng, Li Zhenshan, Cai Ningsheng. Mechanism reduction and computational fluid dynamic simulation of selective non-catalytic reduction reacting flow in drop tube furnace[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2010, 30(14): 68-76 (in Chinese).
- [6] Turányi T, Hughes K J, Pilling M J, et al. Combustion Simulations[EB/OL]. <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html>, 2011-11-15.
- [7] Vajda S, Valko P, Turdnyi T. Mechanism reduction with principle component analysis [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1985, 12: 17-55.
- [8] Lu T F, Law C K. A directed relation graph method for mechanism reduction[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(1): 1333-1341.
- [9] Kovacs T, Zsely I G, Kramarics A, et al. Kinetic analysis of mechanisms of complex pyrolytic reactions [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 79(1/2): 252-258.
- [10] Lam S H, Goussis D A. The CSP method for simplifying kinetics[J]. *Inter J Chem Kinet*, 1994, 26(4): 461-486.
- [11] Mass U, Pope S B. Implementation of simplified chemical kinetics based in intrinsic low-dimensional manifolds [C]//24th Symp (Int) on Combust. The Combustion Institute. Sydney, Australia, 1992: 103-112.
- [12] Lutz A E, Kee R J, Miller J A. Senkin: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Aanalysis[R]. Report No. SAND87-98248, Sandia National Laboratories, 1987.
- [13] Glarborg P, Alzueta M U, Johansen K D, et al. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor[J]. *Combustion and Flame*, 1998, 115(1/2): 1-27.
- [14] Glarborg P, Marshall P. Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates[J]. *Combustion and Flame*, 2005, 141(1/2): 22-39.
- [15] 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.
- [16] Smoot L D, Pratt D T, 著. 粉煤燃烧与气化[M]. 傅维标, 卫景彬, 译. 北京: 清华大学出版社, 1983.
Smoot L D, Pratt D T. *Pulverized-Coal Combustion and Gasification*[M]. Translated by Fu Weibiao, Wei Jing-

bin. Beijing: Tsinghua University Press, 1983 (in Chinese).

- [17] Li S, Wei X L. Behavior of alkali metal hydroxides/chlorides for NO reduction in a biomass reburning process[J]. *Energy and Fuels*, 2011, 25(8): 3465-3475.

附 录:

本文简化得到的骨干反应机理(62 种组分、195 步不可逆反应)见表 1.

表 1 简化后的骨干反应机理

编号	基元反应	A	b	E
1	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	2.00×10^{14}	-0.4	0
2	$O_2 + H \rightarrow O + OH$	7.62×10^{16}	-0.8	17 256.5
3	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	5.00×10^4	2.7	6 290.0
4	$OH + H \rightarrow O + H_2$	3.75×10^4	2.6	4 473.0
5	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	2.10×10^8	1.5	3 450.0
6	$H_2O + H \rightarrow OH + H_2$	1.98×10^{10}	1.2	19 595.4
7	$2 OH \rightarrow O + H_2O$	4.30×10^3	2.7	-2 486.0
8	$O + H_2O \rightarrow 2OH$	5.41×10^5	2.4	15 476.4
9	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	1.60×10^{22}	-2.0	0
H ₂ O/5/				
10	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	2.10×10^{18}	-1.0	0
H ₂ O/10/N ₂ /0/				
11	$H + O_2 + N_2 \rightarrow HO_2 + N_2$	6.70×10^{19}	-1.4	0
12	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	1.70×10^{14}	0	874.0
13	$H + HO_2 \rightarrow O + H_2O$	3.00×10^{13}	0	1 721.0
14	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	1.50×10^7	1.3	-758.0
15	$CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	8.38×10^{13}	0	25 395.9
16	$CH_3 + H (+M) \rightarrow CH_4 (+M)$	1.30×10^{16}	-0.6	383.0
H ₂ O/8.57/N ₂ /1.43/ 低压/1.750 × 10 ³³ -4.76 2 440.00/ TroE/7.830 0 × 10 ⁻¹ 17.400 0 × 10 2.941 0 × 10 ³ 6.964 0 × 10 ³ /				
17	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	1.30×10^4	3.0	8 040.0
18	$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	5.12×10^{-3}	4.4	3 667.0
19	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	1.60×10^6	2.1	2 460.0
20	$CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + OH$	5.95×10	3.1	14 232.4
21	$CH_2(s) + H_2O \rightarrow CH_3 + OH$	3.00×10^{15}	-0.6	0
22	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2(s) + H_2O$	7.84×10^{16}	-1.1	788.6
23	$2CH_3 (+M) \rightarrow C_2H_6 (+M)$	2.10×10^{16}	-1.0	620.0
N ₂ /1.43/H ₂ O/8.59/H ₂ /2/CO/2/CO ₂ /3/ 低压/1.260 × 10 ⁵⁰ -9.67 6 220.00/ TroE/5.325 0 × 10 ⁻¹ 1.510 0 × 10 ² 1.038 0 × 10 ³ 4.970 0 × 10 ³ /				
24	$C_2H_6 (+M) \rightarrow 2CH_3 (+M)$	3.24×10^{27}	-3.2	94 606.6
N ₂ /1.43/H ₂ O/8.59/H ₂ /2/CO/2/CO ₂ /3/ 低压/1.941 × 10 ⁶¹ -11.88 100 206.65/ TroE/5.325 0 × 10 ⁻¹ 1.510 0 × 10 ² 1.038 0 × 10 ³ 4.970 0 × 10 ³ /				
25	$CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$	1.00×10^{18}	-1.6	0
26	$CH + H_2 \rightarrow CH_2 + H$	1.36×10^{17}	-1.4	2 969.9
27	$CH_2 + O \rightarrow CO + 2H$	5.00×10^{13}	0	0
28	$CH_2 + O \rightarrow CO + H_2$	3.00×10^{13}	0	0
29	$CH_2 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H$	4.20×10^{13}	0	0
30	$CH_2(s) + N_2 \rightarrow CH_2 + N_2$	1.30×10^{13}	0	430.0
31	$CH_2 + N_2 \rightarrow CH_2(s) + N_2$	5.00×10^{12}	0	9 155.8

续表 1

编号	基元反应	A	b	E
32	$CH_2(s) + H_2O \rightarrow CH_2 + H_2O$	3.00×10^{13}	0	0
33	$CH_2 + H_2O \rightarrow CH_2(s) + H_2O$	1.15×10^{13}	0	8 725.8
34	$CH_2(s) + O_2 \rightarrow CO + OH + H$	7.00×10^{13}	0	0
35	$CH + CH_4 \rightarrow C_2H_4 + H$	6.00×10^{13}	0	0
36	$C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$	5.40×10^2	3.5	5 210.0
37	$C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H$	5.38×10^{-3}	4.4	7 063.8
38	$C_2H_6 + OH \rightarrow C_2H_5 + H_2O$	7.20×10^6	2.0	864.0
39	$C_2H_5 + H_2O \rightarrow C_2H_6 + OH$	6.77×10^3	2.6	18 863.2
40	$C_2H_4 + H (+M) \rightarrow C_2H_5 (+M)$	1.10×10^{12}	0.5	1 822.0
H ₂ O/5/ 低压/1.112 × 10 ³⁴ -5.00 4 448.00/ TroE/5.000 0 × 10 ⁻¹ 9.500 0 × 10 9.500 0 × 10 2.000 0 × 10 ² /				
41	$C_2H_5 (+M) \rightarrow C_2H_4 + H (+M)$	8.08×10^{13}	-0.1	39 110.9
H ₂ O/5/ 低压/8.174 × 10 ³⁵ -5.57 41 736.87/ TroE/5.000 0 × 10 ⁻¹ 9.500 0 × 10 9.500 0 × 10 2.000 0 × 10 ² /				
42	$C_2H_5 + H (+M) \rightarrow C_2H_6 (+M)$	5.20×10^{17}	-1.0	1 580.0
N ₂ /1/H ₂ O/6/ 低压/2.000 × 10 ⁴¹ -7.08 6 685.00/ TroE/8.422 0 × 10 ⁻¹ 1.250 0 × 10 ² 2.219 0 × 10 ³ 6.882 0 × 10 ³ /				
43	$C_2H_5 + H \rightarrow 2CH_3$	4.90×10^{12}	0.3	0
44	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	5.40×10^{14}	0	14 900.0
45	$C_2H_3 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	9.29×10^9	0.9	5 957.2
46	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	2.00×10^{15}	0	5 940.0
47	$C_2H_3 + H_2O \rightarrow C_2H_4 + OH$	3.25×10^{10}	0.5	13 142.6
48	$H + C_2H_2 (+M) \rightarrow C_2H_3 (+M)$	3.10×10^{11}	0.6	2 590.0
H ₂ /2/CO/2/CO ₂ /3/H ₂ O/5/ 低压/2.254 × 10 ⁴⁰ -7.27 6 577.00/ TroE/5.000 0 × 10 ⁻¹ 6.750 0 × 10 ² 6.750 0 × 10 ² /				
49	$C_2H_3 (+M) \rightarrow H + C_2H_2 (+M)$	5.83×10^{12}	0.2	39 015.1
H ₂ /2/CO/2/CO ₂ /3/H ₂ O/5/ 低压/4.238 × 10 ⁴¹ -7.64 43 002.10/ TroE/5.000 0 × 10 ⁻¹ 6.750 0 × 10 ² 6.750 0 × 10 ² /				
50	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	4.00×10^{13}	0	0
51	$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	6.10×10^6	2.0	1 900.0
52	$C_2H_2 + O \rightarrow HCCO + H$	1.40×10^7	2.0	1 900.0
53	$HCCO + H \rightarrow C_2H_2 + O$	1.95×10^6	2.2	20 496.8
54	$OH + C_2H_2 \rightarrow CH_2CO + H$	2.20×10^{-4}	4.5	-1 000.0
55	$CH_2CO + H \rightarrow OH + C_2H_2$	7.15×10^{-1}	3.8	22 809.2
56	$CH_2 + CO (+M) \rightarrow CH_2CO (+M)$	8.10×10^{11}	0.5	4 510.0
H ₂ /2/CO/2/CO ₂ /3/H ₂ O/8.58/N ₂ /1.43/ 低压/1.880 × 10 ³³ -5.11 7 095.00/ TroE/5.907 0 × 10 ⁻¹ 2.750 0 × 10 ² 1.226 0 × 10 ³ 5.185 0 × 10 ³ /				
57	$CH_2CO + H \rightarrow CH_3 + CO$	5.90×10^6	2.0	1 300.0
58	$CH_2CO + H \rightarrow HCCO + H_2$	3.00×10^7	2.0	10 000.0
59	$HCCO + H_2 \rightarrow CH_2CO + H$	1.71×10^3	2.9	6 604.6
60	$CH_2CO + OH \rightarrow HCCO + H_2O$	1.00×10^7	2.0	3 000.0

续表 1

编号	基元反应	A	b	E
61	$\text{HCCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$	5.39×10^4	2.5	15 750.0
62	$\text{CH} + \text{CO} (+\text{M}) \rightarrow \text{HCCO} (+\text{M})$	5.00×10^{13}	0	0
N ₂ /1.43/H ₂ O/8.58/CO/2/CO ₂ /3/H ₂ /2/ 低压/1.880 × 10 ²⁸ -3.74 1 936.00/ Tro _e /5.757 0 × 10 ⁻¹ 2.370 0 × 10 ² 1.652 0 × 10 ³ 5.069 0 × 10 ³ /				
63	$\text{H} + \text{HCCO} \rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{CO}$	1.00×10^{14}	0	0
64	$\text{H} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HNO} + \text{M}$	2.70×10^{15}	0	-600.0
H ₂ O/10/O ₂ /1.5/H ₂ /2/CO ₂ /3/N ₂ /0/				
65	$\text{HNO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{NO} + \text{M}$	9.51×10^{19}	-1.0	50 277.2
H ₂ O/10/O ₂ /1.5/H ₂ /2/CO ₂ /3/N ₂ /0/				
66	$\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	7.50×10^{19}	-1.4	0
N ₂ /1.7/O ₂ /1.5/H ₂ O/10/				
67	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	2.10×10^{12}	0	-479.0
68	$\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	8.40×10^{13}	0	0
69	$\text{HNO} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	4.50×10^{11}	0.7	655.0
70	$\text{H}_2\text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HNO} + \text{H} + \text{M}$	2.50×10^{15}	0	50 000.0
H ₂ O/5/N ₂ /2/				
71	$\text{HNO} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{NO} + \text{M}$	7.46×10^{13}	0.2	-11 785.3
H ₂ O/5/N ₂ /2/				
72	$\text{H}_2\text{NO} + \text{H} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}_2$	3.00×10^7	2.0	2 000.0
73	$\text{H}_2\text{NO} + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$	5.00×10^{13}	0	0
74	$\text{H}_2\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{O}_2$	2.00×10^{14}	0	0
75	$\text{NH}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{M}$	3.81×10^{12}	0.6	-17 036.8
76	$\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$	6.40×10^5	2.4	10 171.0
77	$\text{NH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$	3.64×10^2	3.0	3 997.7
78	$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.00×10^6	2.0	566.0
79	$\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{OH}$	1.08×10^5	2.3	10 538.0
80	$\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$	4.00×10^{13}	0	3 650.0
81	$\text{NH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	3.67×10^{11}	0.5	15 178.3
82	$\text{NH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$	6.60×10^{14}	-0.5	0
83	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NNH} + \text{OH}$	8.90×10^{12}	-0.3	0
84	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.30×10^{16}	-1.2	0
85	$\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$	3.00×10^{13}	0	0
86	$\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	9.20×10^{13}	0	0
87	$\text{HNO} + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{OH}$	8.00×10^{18}	-1.2	19 385.6
88	$\text{NH} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	2.90×10^{14}	-0.4	0
89	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{NO}$	1.46×10^{21}	-1.6	36 540.3
90	$\text{NH} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	2.20×10^{13}	-0.2	0
91	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	3.80×10^{13}	0	0
92	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	3.30×10^{12}	0.3	0
93	$\text{NNH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	1.00×10^7	0	0
94	$\text{N}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NNH}$	1.56×10^5	0.6	6 561.3
95	$\text{NNH} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	1.00×10^{14}	0	0
96	$\text{NNH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{HO}_2$	2.00×10^{14}	0	0
97	$\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NNH} + \text{O}_2$	7.79×10^{11}	0.6	6 561.3
98	$\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	4.00×10^{14}	0	56 100.0
N ₂ /1.7/O ₂ /1.4/H ₂ O/12/CO/1.5/CO ₂ /3/				
99	$\text{N}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{M}$	5.65×10^7	1.4	14 555.0
N ₂ /1.7/O ₂ /1.4/H ₂ O/12/CO/1.5/CO ₂ /3/				
100	$\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$	3.00×10^5	2.5	2 237.0
101	$\text{HCN} + \text{H} \rightarrow \text{CN} + \text{H}_2$	1.95×10^9	1.5	24 781.2
102	$\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}$	1.40×10^4	2.6	4 980.0
103	$\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{CO}$	3.50×10^3	2.6	4 980.0

续表 1

编号	基元反应	A	b	E
104	$\text{HCN} + \text{OH} \rightarrow \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	3.90×10^6	1.8	10 300.0
105	$\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}$	5.68×10^4	2.4	3 901.2
106	$\text{HCN} + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{CO}$	7.80×10^{-4}	4.0	4 000.0
107	$\text{CN} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{N}$	7.70×10^{13}	0	0
108	$\text{CN} + \text{OH} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}$	4.00×10^{13}	0	0
109	$\text{CN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NCO} + \text{O}$	7.50×10^{12}	0	-389.0
110	$\text{N} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{NCO} + \text{M}$	5.36×10^{10}	0.9	-8 172.8
111	$\text{NCO} + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{CO}$	5.00×10^{13}	0	0
112	$\text{NCO} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$	4.70×10^{13}	0	0
113	$\text{NCO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	6.20×10^{17}	-1.7	763.0
114	$\text{NCO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	7.80×10^{17}	-1.7	763.0
115	$\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	3.20×10^{11}	0	20 237.0
116	$\text{CO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$	1.90×10^{11}	0	3 400.0
117	$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}$	1.10×10^6	1.0	25 930.7
118	$\text{HCN} + \text{N} \rightarrow \text{CH} + \text{N}_2$	2.82×10^{10}	0.8	19 710.2
119	$\text{HCCO} + \text{NO} \rightarrow \text{HCN} + \text{CO}_2$	1.60×10^{13}	0	0
120	$\text{S} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{SO}$	4.00×10^{13}	0	0
121	$\text{H} + \text{SO} \rightarrow \text{S} + \text{OH}$	7.31×10^{15}	-0.5	22 779.0
122	$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$	5.40×10^5	2.1	-1 450.0
123	$\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SH} + \text{H}$	1.40×10^{14}	0	19 300.0
124	$\text{SH} + \text{H} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2$	1.84×10^{14}	-0.2	403.7
125	$\text{SH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{SO}$	1.00×10^{14}	0	0
126	$\text{HSO} + \text{O} \rightarrow \text{SH} + \text{O}_2$	1.68×10^{14}	-0.4	-6 951.5
127	$\text{H}_2\text{S} + \text{H} \rightarrow \text{SH} + \text{H}_2$	3.50×10^7	1.9	904.0
128	$\text{SH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{H}$	1.25×10^5	2.5	13 494.5
129	$\text{SO} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HSO} + \text{M}$	1.90×10^{20}	-1.3	662.0
N ₂ /1.5/SO ₂ /10/H ₂ O/10/				
130	$\text{HSO} + \text{M} \rightarrow \text{SO} + \text{H} + \text{M}$	1.51×10^{22}	-1.8	55 700.2
N ₂ /1.5/SO ₂ /10/H ₂ O/10/				
131	$\text{SO} + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}$	1.10×10^{17}	-1.4	0
132	$\text{SO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SO} + \text{OH}$	4.47×10^{21}	-2.1	29 888.9
133	$\text{SO} + \text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{HOSO} (+\text{M})$	1.60×10^{12}	0.5	-400.0
N ₂ /1.5/SO ₂ /10/H ₂ O/10/ 低压/9.500 × 10 ²⁷ -3.48 970.00/				
134	$\text{SO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$	7.60×10^3	2.4	2 970.0
135	$\text{SO}(\text{s}) + \text{M} \rightarrow \text{SO} + \text{M}$	1.00×10^{13}	0	0
136	$\text{SO} + \text{M} \rightarrow \text{SO}(\text{s}) + \text{M}$	3.41×10^{12}	0	22 699.0
137	$\text{SO}_2 + \text{H} (+\text{M}) \rightarrow \text{HSO}_2 (+\text{M})$	5.30×10^8	1.6	2 470.0
N ₂ /1/SO ₂ /10/H ₂ O/10/ 低压/1.400 × 10 ³¹ -5.19 4 510.00/ Tro _e /3.900 0 × 10 ⁻¹ 1.670 0 × 10 ² 2.191 0 × 10 ³ /				
138	$\text{SO}_2 + \text{H} (+\text{M}) \rightarrow \text{HOSO} (+\text{M})$	2.40×10^8	1.6	7 340.0
N ₂ /1/SO ₂ /10/H ₂ O/10/ 低压/1.800 × 10 ³⁷ -6.14 11 070.00/ Tro _e /2.830 0 × 10 ⁻¹ 2.720 0 × 10 ² 3.995 0 × 10 ³ /				
139	$\text{HOSO} (+\text{M}) \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H} (+\text{M})$	1.37×10^{56}	-11.9	80 737.9
N ₂ /1/SO ₂ /10/H ₂ O/10/ 低压/1.029 × 10 ⁸⁵ -19.71 84 467.94/ Tro _e /2.830 0 × 10 ⁻¹ 2.720 0 × 10 ² 3.995 0 × 10 ³ /				
140	$\text{SO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{OH}$	8.40×10^9	1.2	3 320.0
141	$\text{HSO} + \text{H} \rightarrow \text{SH} + \text{OH}$	4.90×10^{19}	-1.9	1 560.0

续表 1

编号	基元反应	A	b	E
142	$\text{HSO} + \text{H} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	1.60×10^9	1.4	- 340.0
143	$\text{HOSO} (+ \text{M}) \rightarrow \text{HSO}_2 (+ \text{M})$	1.00×10^9	1.0	50 000.0
N ₂ /1/SO ₂ /10/H ₂ O/10/ 低压/1.700 × 10 ³⁵ - 5.64 55 400.0/ Tro _e /4.000 0 × 10 ⁻¹ 1.000 0 × 10 ⁻³⁰ 1.000 0 × 10 ³⁰ /				
144	$\text{HSO}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{HOSO} (+ \text{M})$	4.23×10^{38}	14.2	- 9 534.9
N ₂ /1/SO ₂ /10/H ₂ O/10/ 低压/7.199 × 10 ⁻¹² 7.53 - 4 134.91/ Tro _e /4.000 0 × 10 ⁻¹ 1.000 0 × 10 ⁻³⁰ 1.000 0 × 10 ³⁰ /				
145	$\text{HOSO} + \text{H} \rightarrow \text{SO} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	2.40×10^{14}	0	0
146	$\text{HCl} + \text{H} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2$	1.70×10^{13}	0	4 137.0
147	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	1.29×10^{13}	0.1	4 765.2
148	$\text{HCl} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	2.70×10^7	1.6	- 220.0
149	$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{OH}$	1.94×10^9	1.4	16 553.6
150	$\text{K} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{KOH} + \text{M}$	3.80×10^{19}	- 0.7	0
151	$\text{KO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + \text{OH}$	1.30×10^{14}	0	0
152	$\text{KOH} + \text{OH} \rightarrow \text{KO} + \text{H}_2\text{O}$	1.39×10^{31}	- 3.5	48 661.1
153	$\text{KOH} + \text{H} \rightarrow \text{K} + \text{H}_2\text{O}$	5.00×10^{13}	0	0
154	$\text{K} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + \text{H}$	2.89×10^{-5}	4.1	- 10 127.6
155	$\text{KCl} + \text{H} \rightarrow \text{K} + \text{HCl}$	5.43×10^{13}	- 0.5	- 795.2
156	$\text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	1.70×10^{14}	0	0
157	$\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + \text{HCl}$	5.86×10^{-4}	3.6	- 12 102.9
158	$\text{K} + \text{SO}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{KSO}_2 (+ \text{M})$	3.70×10^{14}	0	0
低压/5.200 × 10 ²³ - 1.50 0/				
159	$\text{KSO}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{K} + \text{SO}_2 (+ \text{M})$	1.10×10^{19}	- 1.4	45 606.4
低压/1.540 × 10 ²⁸ - 2.93 45 606.41/				
160	$\text{K} + \text{SO}_3 (+ \text{M}) \rightarrow \text{KSO}_3 (+ \text{M})$	3.70×10^{14}	0	0
低压/4.700 × 10 ³⁴ - 4.90 0/				
161	$\text{KSO}_3 (+ \text{M}) \rightarrow \text{K} + \text{SO}_3 (+ \text{M})$	5.65×10^{18}	- 1.6	62 372.6
低压/7.175 × 10 ³⁸ - 6.49 62 372.60/				
162	$\text{KSO}_3 (+ \text{M}) \rightarrow \text{KO} + \text{SO}_2 (+ \text{M})$	1.79×10^{24}	- 2.1	82 611.4
低压/2.519 × 10 ³³ - 3.65 82 611.38/				
163	$\text{KOH} + \text{SO}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{KHSO}_3 (+ \text{M})$	1.00×10^{14}	0	0
低压/2.600 × 10 ⁴² - 7.60 0/				
164	$\text{KHSO}_3 (+ \text{M}) \rightarrow \text{KOH} + \text{SO}_2 (+ \text{M})$	1.69×10^8	0.7	- 4 178.6
低压/4.383 × 10 ³⁶ - 6.87 - 4 178.60/				
165	$\text{KOH} + \text{SO}_3 (+ \text{M}) \rightarrow \text{KHSO}_4 (+ \text{M})$	1.00×10^{14}	0	0

续表 1

编号	基元反应	A	b	E
低压/2.600 × 10 ⁴² - 7.60 0/				
166	$\text{KHSO}_4 (+ \text{M}) \rightarrow \text{KOH} + \text{SO}_3 (+ \text{M})$	1.26×10^8	0.7	33 152.9
低压/3.276 × 10 ³⁶ - 6.93 33 152.86/				
167	$\text{KSO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{KOH} + \text{SO}_2$	2.00×10^{13}	0	0
168	$\text{KSO}_2 + \text{O}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{KSO}_4 (+ \text{M})$	1.00×10^{14}	0	0
低压/2.600 × 10 ⁴² - 7.60 0/				
169	$\text{KSO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{KO} + \text{SO}_3$	1.30×10^{13}	0	0
170	$\text{KSO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{KHSO}_4$	1.00×10^{14}	0	0
171	$\text{KSO}_4 + \text{O} \rightarrow \text{KSO}_3 + \text{O}_2$	1.00×10^{14}	0	0
172	$\text{KHSO}_4 + \text{H} \rightarrow \text{KHSO}_3 + \text{OH}$	7.66×10^{19}	- 1.3	19 036.8
173	$\text{KHSO}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{KSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2.00×10^{13}	0	0
174	$\text{KSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{OH}$	1.22×10^{12}	0.4	8 147.6
175	$\text{KHSO}_4 + \text{H} \rightarrow \text{KSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2.00×10^{13}	0	0
176	$\text{Na} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{O}$	1.00×10^{14}	0	0
177	$\text{NaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{OH}$	1.30×10^{14}	0	0
178	$\text{NaOH} + \text{OH} \rightarrow \text{NaO} + \text{H}_2\text{O}$	2.23×10^{15}	- 0.4	- 544.4
179	$\text{NaO} + \text{CO} \rightarrow \text{Na} + \text{CO}_2$	1.30×10^{14}	0	0
180	$\text{NaOH} + \text{H} \rightarrow \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$	5.00×10^{13}	0	0
181	$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}$	1.45×10^{11}	1.1	37 594.8
182	$\text{Na} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}$	1.30×10^{15}	0	9 990.0
183	$\text{NaCl} + \text{H} \rightarrow \text{Na} + \text{HCl}$	1.10×10^{16}	- 0.5	4 557.1
184	$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	1.70×10^{14}	0	0
185	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{HCl}$	4.14×10^{12}	0.6	32 161.8
186	$\text{Na} + \text{SO}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{NaSO}_2 (+ \text{M})$	1.20×10^{14}	0	0
低压/2.000 × 10 ²³ - 1.50 0/				
187	$\text{NaSO}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{Na} + \text{SO}_2 (+ \text{M})$	8.17×10^{18}	- 1.4	46 044.2
低压/1.362 × 10 ²⁸ - 2.94 46 044.16/				
188	$\text{Na} + \text{SO}_3 (+ \text{M}) \rightarrow \text{NaSO}_3 (+ \text{M})$	1.00×10^{14}	0	0
低压/1.400 × 10 ³⁵ - 5.20 0/				
189	$\text{NaO} + \text{SO}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{NaSO}_3 (+ \text{M})$	1.20×10^{14}	0	0
低压/2.000 × 10 ²³ - 1.50 0/				
190	$\text{NaSO}_3 (+ \text{M}) \rightarrow \text{NaO} + \text{SO}_2 (+ \text{M})$	1.00×10^{24}	- 2.2	78 549.2
低压/1.667 × 10 ³³ - 3.67 78 549.17/				
191	$\text{NaSO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NaOH} + \text{SO}_2$	2.00×10^{13}	0	0
192	$\text{NaOH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NaSO}_2 + \text{OH}$	3.16×10^{13}	0	36 839.9
193	$\text{NaSO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NaO} + \text{SO}_3$	1.30×10^{13}	0	0
194	$\text{NaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{NaSO}_3 + \text{O}$	1.97×10^{10}	0.9	5 672.6
195	$\text{NaSO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NaOH} + \text{SO}_3$	2.00×10^{13}	0	0