

文章编号: 1673-3193(2024)03-0383-08

CO和H₂协同非催化还原NO反应特性研究

谢亚宁^{1,2}, 曹国强², 贾广信¹, 胡东海^{2,3}, 王永斌^{2,3}, 聂伟², 李春玉², 赵建涛²

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 研究氮氧化物(NO_x)的非催化还原反应行为对控制其排放具有重大意义。在反应温度为800~1400℃、气氛条件为V_{CO}:V_{H₂}=3:1~1:3的体积比、还原气体的体积比为V_{NO}:V_{CO+H₂}=1:1~1:6、停留时间为2.7~7.2s条件下, 在高温固定床反应器中考察了氮氧化物非催化还原反应行为, 并使用Chemkin软件进行了动力学模拟。研究表明, 在800~1400℃温度范围内, NO还原率随着温度的升高而提高, 尤其在1300~1400℃提升率更为明显; 增加还原气体的用量, 有利于提高NO还原率; 延长还原气的停留时间, 亦可提升NO的还原率; 通过对照CO和H₂各自还原NO反应可知, H₂较CO的还原能力更强。在混合气体中增加H₂浓度有助于提高NO还原率。通过对动力学计算中单独CO、H₂气氛以及CO和H₂混合气氛还原效果的比较, 发现CO和H₂具有协同还原NO的效果, 混合气氛可提升NO的还原率约6%。通过对NO还原过程的基元反应进行动力学分析确定了CO和H₂的还原NO的反应路径。结果证明H₂的还原能力比CO更强的原因在于其参与所有基元反应的速率均高。经过进一步路径分析可知, CO和H₂协同还原NO的关键反应步骤在于HONO中间产物的生成。

关键词: 氮氧化物; 固定床反应器; 非催化还原; 协同效应

中图分类号: X511

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.03.016

引用格式: 谢亚宁, 曹国强, 贾广信, 等. CO和H₂协同非催化还原NO反应特性研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(3): 383-390.

XIE Yaning, CAO Guoqiang, JIA Guangxin, et al. Reaction characteristics of synergistic non-catalytic reduction of NO by CO and H₂[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2024, 45(3): 383-390.

Reaction Characteristics of Synergistic Non-Catalytic Reduction of NO by CO and H₂

XIE Yaning^{1,2}, CAO Guoqiang², JIA Guangxin¹, HU Donghai^{2,3}, WANG Yongbin^{2,3}, NIE Wei², LI Chunyu², ZHAO Jiantao²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: It is of great significance to investigate the non-catalytic reduction of nitrogen oxides (NO_x) regarding its emission control. The non-catalytic reduction behavior of nitrogen oxides was investigated in a high-temperature fixed-bed reactor under the conditions of reaction temperature (800–1400 °C), gas con-

收稿日期: 2023-12-18

基金项目: 中国科学院战略先导专项(XDA29050100)

作者简介: 谢亚宁(1999—), 男, 硕士生, 主要从事NO_x减排的研究。E-mail: 499077574@qq.com。

通信作者: 贾广信(1973—), 男, 教授, 博士, 主要从事煤基醇醚燃料的催化合成的研究。E-mail: jiaguangxin@nuc.edu.cn。

ditions $V_{\text{CO}}:V_{\text{H}_2}=3:1-1:3$), the volume ration reducing gas concentration ($V_{\text{NO}}:V_{\text{CO}+\text{H}_2}=1:1-1:6$, and residence time (2.7–7.2 s), and kinetic simulations were carried out by using Chemkin software. It is shown that the reduction rate of NO increases with increasing temperature in the temperature range from 800 to 1 400 °C, especially from 1 300 to 1 400 °C. Increasing the usage of reducing gas is favorable to increase the reduction rate of NO, and prolonging the residence time of the reducing gas can also enhance the reduction rate of NO; by comparing the NO reduction reactions of CO and H₂ respectively, it can be seen that the reduction ability of H₂ is stronger than that of CO. Increasing the concentration of H₂ in the gas mixture helps to increase the NO reduction rate. Comparison of the reduction effects of CO and H₂ respective gas and the mixed gas of CO and H₂ by kinetic calculations reveals that there is a synergistic effect on NO reduction between CO and H₂, and the mixed gas can enhance the NO reduction rate by about 6%. The reaction pathways for NO reduction by CO and H₂ are determined by kinetic analysis of the elementary reactions of the NO reduction process. It is demonstrated that the reason for the greater reduction capacity of H₂ than CO is due to the high rates of all the elementary reactions in which it is involved. After further pathway analysis, the key reaction step in the synergistic reduction of NO by CO and H₂ lies in the generation of HONO as intermediate product.

Key words: NO_x; fixed-bed reactor; non-catalytic reduction; synergistic effect

0 引言

煤炭的大量燃烧会造成环境污染,燃烧生成的NO_x对人类健康和大气环境造成了严重危害,是较难处理的空气污染源之一^[1]。目前,国家在“双碳”目标下,要求燃煤电厂发挥灵活调峰作用以适应风电、光伏发电等新能源入网占比增加的情况^[2-3]。在此背景下,火电厂需要降低负荷至20%以下^[4]。灵活调峰的煤粉预热燃烧技术可以实现对煤粉锅炉负荷的灵活调节^[5]。该技术主要是首先将煤粉在预热器内与少量空气发生热解、部分燃烧和气化,然后将经过预热后的物料送入炉膛并迅速着火,这种方式能够保证调峰时低负荷条件下煤粉锅炉的稳定运行^[6-7]。煤粉气化生成的以CO和H₂为主的还原性气体被送入炉膛的燃烧区中心,进而与NO_x反应并生成N₂、H₂O和CO₂,该过程一定程度上抑制了NO_x的生成^[8-9]。但由于锅炉燃烧区中心温度比较高(1 100 °C以上),因此,需要在高温条件下对该还原反应进行研究^[10]。

在典型烟气中,NO占NO_x总量的95%以上^[11-12],因此关于还原NO_x的研究主要以NO为主。Zhang等^[13]建立H₂和CO还原NO的化学动力学模型证实了在1 000~1 500 °C温度范围内CO和H₂会对NO起到还原作用。Chen等^[14]对比了H₂和CO还原NO的效果,结果表明,在1 400 °C

以上的高温条件下,H₂的还原能力高于CO。沙永涛等^[15]研究了CO和H₂煤基合成气对NO的还原能力,结果表明,提升温度和增加停留时间均可提升NO的转化率。

上述研究对CO和H₂非催化还原NO的效果进行了探究,均证明CO和H₂混合气体具备高温下还原NO的良好效果,但缺乏对其反应过程机理的探究,也并未指出CO和H₂具有协同还原NO的效果。另外,由于气化成气中同时存在H₂和CO,使得两种还原性气体各自还原以及协同还原NO的作用机制尚不明确。同时,锅炉燃烧区中心区域属于贫氧燃烧区域^[11],研究高温无氧条件下H₂和CO还原NO的过程,不仅可探究CO和H₂非催化还原NO的反应特性,而且可进一步确定CO和H₂对NO的协同还原效果,以合理、高效地控制反应过程。

本文采用高温固定床开展实验,并开展动力学模拟。对CO和H₂非催化还原NO的协同效应及相关机理开展研究,对比分析CO和H₂混合气氛中,反应温度、停留时间、还原气体用量及配比对NO非催化还原效果的影响规律,并对CO和H₂的协同还原效果进行探究。通过基元反应动力学模型对CO和H₂协同还原NO的反应路径进行分析,得出协同效果的关键步骤。本文研究将对灵活调峰过程中的低负荷稳燃中的煤粉预热燃烧还原NO_x提供实验和理论支持。

1 研究方法

1.1 实验方法

实验采用高温固定床反应器装置(见图 1),以 NO 的为研究对象(NO 的摩尔分数为 0.09%,载气为 N₂),通过调整 CO 和 H₂ 还原性气体的用量、配比、气体停留时间等参数,研究在 800~1 400 °C 温度范围内 CO/H₂ 非催化协同还原 NO 的反应特性。反应气体经质量流量计定量控制、混合后进入高温反应器(刚玉管、长 1 m、内径 1.6 cm)内进行反应。管式炉反应器采用硅钼棒加热,利用 PID 控制升温,升温速率为 15 °C/min。采用烟气分析仪(英国凯恩, Kane9506)对反应器出口的气体组分进行分析处理,可得出反应后 NO 的摩尔分数。该分析仪内置电化学传感模块,其主要测量参数和量程为:CO 的体积分数的测量范围为 0~0.1,精度为 ±5%,分辨率为 1×10⁻⁶;NO 体积分数的测量范围为 0~1×10⁻³,精度为 ±5%,分辨率为 1×10⁻⁶。

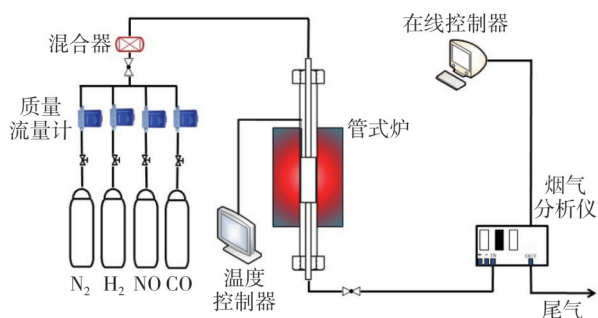


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

1.2 动力学计算方法

本研究采用 Chemkin 软件对 CO 和 H₂ 气氛下 NO 在反应器中被还原的过程进行研究。为了与实验条件接近,本研究选取一维柱塞流反应器(Plug Flow Reactor)模型进行研究,该模型属于流动反应器的一种,以此模拟高温固定床反应器内的反应情况;化学机理模型采用 AramcoMech 3.0 机理获取反应过程所涉及的各种基元反应动力学参数以及它们的基本物性参数,该机理由 Zhang 等^[13]提出,基于实验数据对 NO_x 动力学机制进行优化。通过计算可以得出反应过程中各种物质的反应速率和含量变化趋势,进而可以对 CO 和 H₂ 协同还原 NO 过程中的反应路径进行详细

分析。

1.3 数据处理

NO 还原率的计算公式为

$$X = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: X 为 NO 的还原率; c₀ 为反应前 NO 的摩尔分数; c₁ 为反应后 NO 的摩尔分数。

2 结果与讨论

2.1 CO 和 H₂ 非催化协同还原 NO 实验研究

2.1.1 还原气体的量对 NO 还原效果的影响

还原气体总量对 NO 还原率有很大影响。在 V_{CO}:V_{H₂}=1:1、停留时间为 4.3 s 的条件下,研究 NO 与还原性气体体积总量的比(V_{NO}:V_{CO+H₂})对 NO 还原率的影响,结果如图 2 所示。

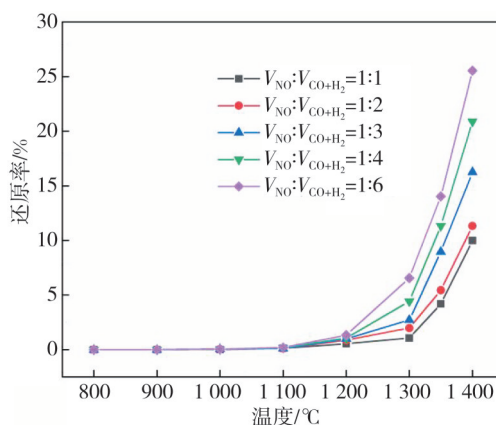


图 2 V_{NO}:V_{CO+H₂} 比例对 NO 还原率的影响

(V_{CO}:V_{H₂}=1:1, t=4.3 s)

Fig. 2 Effect of V_{NO}:V_{CO+H₂} ratio on the NO reduction rate

(V_{CO}:V_{H₂}=1:1, t=4.3 s)

由图 2 可见,在 1 100~1 400 °C 温度范围内,NO 还原率随温度的升高而升高。主要原因是由于高温条件下的反应物分子具有更高的平均动能和更多的碰撞机会,有利于分子间更多有效碰撞反应的发生,从而提高了 NO 的还原率^[9]。在温度为 1 400 °C 条件下,将还原气体的总量从 NO 的 1 倍增加到 6 倍,NO 的还原率从 9.98% 上升到 25.54%。由此可知,增加还原气体总量的有利于 NO 还原。提高还原性气体量能够促进化学反应平衡向 NO 转化的方向偏移,从而能够提高 NO 的还原率^[16]。

2.1.2 气体停留时间对 NO 还原效果的影响

气体停留时间不仅影响着反应物分子之间的

接触时间,而且也影响着反应的最终进度。为此,探究了气体停留时间(2.7, 3.6, 4.3和7.2 s)对NO还原率的影响情况,其它条件为 $V_{\text{CO}}:V_{\text{H}_2}=1:1$ 、 $V_{\text{NO}}:V_{\text{CO}+\text{H}_2}=1:3$,结果如图3所示。

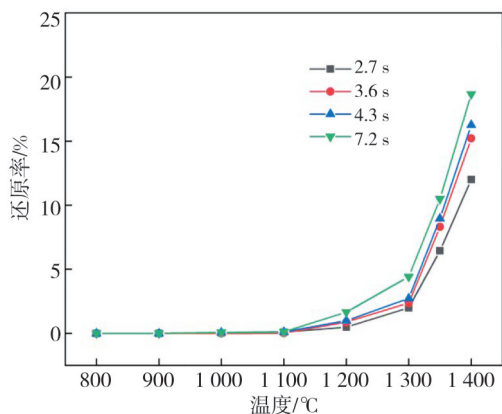


图3 停留时间对NO的还原率的影响($V_{\text{CO}}:V_{\text{H}_2}=1:1$ 、 $V_{\text{NO}}:V_{\text{CO}+\text{H}_2}=1:3$)

Fig. 3 Effect of residence time on the NO reduction rate ($V_{\text{CO}}:V_{\text{H}_2}=1:1$ 、 $V_{\text{NO}}:V_{\text{CO}+\text{H}_2}=1:3$)

在1100~1400℃温度区间内,延长反应物停留时间,可提高NO还原率。在1200℃时,停留时间从2.7 s增加到7.2 s,NO还原率从0.48%上升至1.66%;1400℃时,停留时间从2.7 s增加到7.2 s时,NO还原率从12.00%上升至18.66%。可见提高温度后,停留时间对NO还原率的影响进一步增强。沙永涛等^[15]研究了主要成分为CO和H₂的煤粉气化合生成气在1300℃时不同停留时间对NO还原率的影响,而本实验直接以CO和H₂为研究对象进行分析,同样得出停留时间越长,越有利于NO还原的结论。主要原因在于增加气体在反应器中的停留时间,不仅会使得气体混合更加均匀,而且有利于反应物分子有更多的机会发生反应,进而促进还原反应的发生。

2.1.3 CO/H₂进料比对NO还原效果的影响

在800~1400℃温度范围内,固定气体停留时间($t=4.3$ s)以及NO与还原性气体体积总量比($V_{\text{NO}}:V_{\text{CO}+\text{H}_2}=1:6$),探究还原性气体中CO和H₂的体积比(1:0, 3:1, 1:1, 1:3和0:1)对NO还原效果影响的情况,结果如图4所示。

在1100~1400℃温度范围内,NO还原率随还原气体中H₂占比的增加而增加,且单独H₂显示出最佳的还原效果。当温度为1400℃, $V_{\text{CO}}:V_{\text{H}_2}=1:3$ 时,NO还原率可达33.33%。在陈博群^[9]的研究中也发现H₂的还原效果优于CO,这可

能是由于H₂分子中包含两个氢原子,使得H₂具有强还原性,可以更容易为其它物质提供电子,从而能促进还原反应的进行^[14]。吕洪坤等^[17]提出在以CO和H₂为主的合成气中,H₂的量能够主导脱硝综合效果。此外,对比H₂和CO单独还原NO的曲线可知,H₂单独还原NO的起始反应温度(1100℃)低于CO单独还原NO的起始反应温度(1300℃),这一现象同时也体现在混合气体中,即混合气体中H₂占比越高,NO的起始还原温度越低。

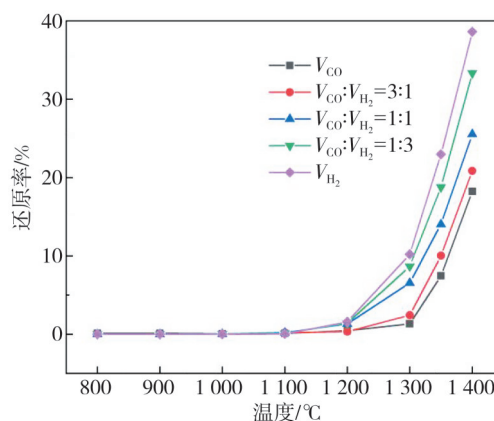


图4 还原气体CO和H₂的体积比对NO还原率的影响($V_{\text{NO}}:V_{\text{CO}+\text{H}_2}=1:6$ 、 $t=4.3$ s)

Fig. 4 Effect of CO/H₂ ratio on the NO reduction rate ($V_{\text{NO}}:V_{\text{CO}+\text{H}_2}=1:6$ 、 $t=4.3$ s)

2.2 CO和H₂非催化协同还原NO动力学分析

为明晰CO/H₂非催化协同还原NO过程各反应物的反应动力学行为特点,采用Chemkin软件对实验过程进行模拟分析,模拟反应条件设定与实验条件保持一致。

2.2.1 还原气体的量对NO还原影响的动力学分析

采用与前述实验相同的反应条件,温度范围为800~1400℃,停留时间为4.3 s,混合气体组分的 $V_{\text{CO}}:V_{\text{H}_2}$ 为1:1,主要研究 $V_{\text{NO}}:V_{\text{CO}+\text{H}_2}$ 分别为1:1, 1:2, 1:3, 1:4和1:6时NO还原率变化的情况,相关数据如图5所示。

在1100~1400℃温度范围内,NO还原率随温度的升高呈增大趋势,同时随着(CO+H₂)组分在总反应物占比的增加,NO还原率随之升高。而在Chen等^[14]的研究中,通过对再燃燃料的量进行调整后,NO还原率会随着再燃燃料量的提高而提高。当 $V_{\text{NO}}:V_{\text{CO}+\text{H}_2}=1:6$ 时,温度从1100℃升高到1400℃,NO

的还原率从 0.38% 上升到 35.99%；当温度为 1 400 °C、还原气体的总量从 NO 的 1 倍增加到 6 倍，NO 还原率从 10.84% 上升至 35.99%。由此可知，高温和高比例的(CO+H₂)有利于 NO 还原，与实验得出的结论相符。

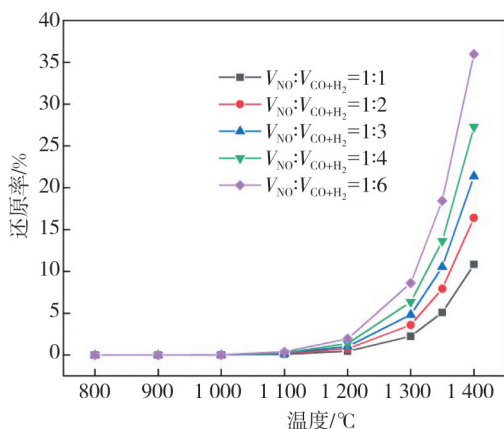


图 5 V_{NO}:V_{CO+H₂} 的比例对 NO 还原率影响的动力学计算 (V_{CO}:V_{H₂}=1:1, t=4.3 s)

Fig. 5 Kinetic calculation for the effect of V_{NO}:V_{CO+H₂} ratio on the NO reduction rate (V_{CO}:V_{H₂}=1:1, t=4.3 s)

对比相同反应条件下的实验与计算结果，其二者变化趋势大致相同，主要差异体现在反应起始温度和 NO 还原率。实际反应过程同时存在着许多复杂的物理化学过程，而 Chemkin 的模拟计算主要采用相对简化的模型，从化学反应动力学的角度进行研究，揭示 CO 和 H₂ 在高温非催化条件下对 NO 的还原反应机理。由于模拟计算考虑反应过程中气体流动与混合等方面的影响和实验过程存在差异，所以无法精确地反映实际的过程，造成计算结果与实验结果存在一定的差距^[13]。但是，本实验中 NO 的还原率随着温度升高而产生的变化趋势几乎一致，所以 Chemkin 的模拟计算得到的数据结果与实验研究结果仍然可以较好地相互验证。

2.2.2 停留时间对 NO 还原影响的动力学分析

采用与前述实验相同的反应条件，温度范围 800~1 400 °C、V_{NO}:V_{CO+H₂}=1:3、还原气体 V_{CO}:V_{H₂}=1:1 的条件下，研究停留时间(2.7, 3.6, 4.3 和 7.2 s)对 NO 还原影响的动力学特性，结果如图 6 所示。

在 1 100~1 400 °C 温度范围内，NO 还原率随温度的升高而增加，延长停留时间可提高 NO 还原率，整体变化趋势与实验结果相近。当停留时间为 7.2 s，V_{CO}:V_{H₂}=1:1 时，温度从 1 100 °C 升高到 1 400 °C，NO 还原率从 0.27% 上升到

29.26%；当温度为 1 400 °C、停留时间从 2.7 s 增加到 7.2 s 时，NO 还原率从 14.70% 上升至 29.26%。在 Zhang 等^[13]的研究中，以 CO 和 H₂ 为主要成分的合成气在反应时的停留时间越长，就越可以与 NO 充分发生反应，尽可能多地把 NO 转化为 N₂。因此，增加停留时间有利于 NO 的还原，动力学计算结果与实验结论相符。

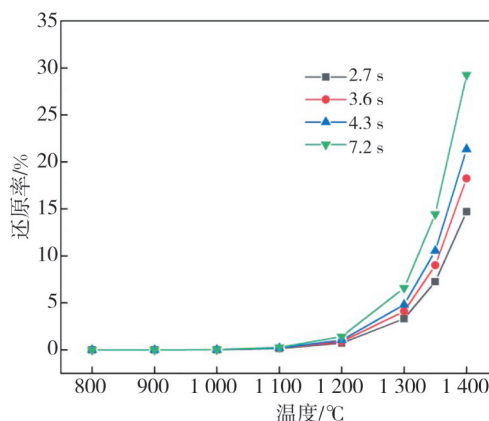


图 6 停留时间对 NO 的还原率影响的动力学计算 (V_{CO}:V_{H₂}=1:1, V_{NO}:V_{CO+H₂}=1:3)

Fig. 6 Kinetic calculation for the effect of residence time on the NO reduction rate (V_{CO}:V_{H₂}=1:1, V_{NO}:V_{CO+H₂}=1:3)

2.2.3 CO/H₂ 进料比对 NO 还原影响的动力学分析

在 V_{NO}:V_{CO+H₂}=1:6、温度 800~1 400 °C、停留时间 4.3 s 条件下，考察了还原气体 CO 和 H₂ 的体积比依次为 0:1, 1:3, 1:1, 3:1 和 1:0 时，NO 还原率的影响，结果如图 7 所示。

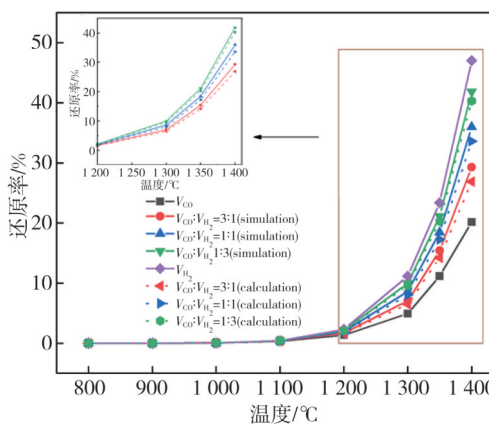


图 7 CO 和 H₂ 进料比对 NO 还原率的影响的动力学计算 (V_{NO}:V_{CO+H₂}=1:6, t=4.3 s)

Fig. 7 Kinetic calculation for the effect of CO:H₂ on NO reduction rate (V_{NO}:V_{CO+H₂}=1:6, t=4.3 s)

在 1 100~1 400 °C 温度范围内，NO 的还原率随温度的升高而增加，同时还还原气体中 H₂ 的占比

增加可提高NO还原率。当 $V_{CO}:V_{H_2}=1:1$ 时,温度从1 100 °C升高到1 400 °C,NO的还原率由0.38%上升到35.99%;当温度为1 400 °C时, $V_{CO}:V_{H_2}$ 从1:3升高至3:1,此时NO的还原率从29.29%上升至41.84%。在Chen等^[14]的研究中,通过对比CO和H₂在再燃区对NO的还原效果,指出H₂对NO的还原效果远高于CO。因此,还原气体中高比例的H₂有利于NO的还原,与实验结果相符。

另外,根据CO和H₂单独组分的NO还原率计算出了CO和H₂在不同占比下的理论值,并与不同占比下的模拟值结果进行对比,可以发现模拟值均高于理论值,由此可知CO和H₂具有协同还原NO的作用,协同作用能够使CO和H₂对NO的还原效果提升6%左右。

2.3 反应路径分析

为了进一步探究CO和H₂协同还原NO的作用机理,通过动力学计算对还原反应中所涉及的主要基元反应进行分析,并提出CO和H₂协同还原NO过程中可能存在的反应路径,通过整理得到反应过程发生的基元反应,如表1所示。

表1 CO和H₂协同还原NO的主要基元反应

Tab. 1 Elementary reactions for the coupled reduction of NO by CO and H₂

基元反应	序号
$NO+H\cdot=N+\cdot OH$	R1
$2NO+CO=N_2O+CO_2$	R2
$NO+\cdot OH=HONO$	R3
$NO+H_2=HNO+H\cdot$	R4
$NH_2+NO=NNH+\cdot OH$	R5
$NO+H\cdot=NH\cdot+O$	R6
$NH\cdot+NO=N_2O+H\cdot$	R7
$HONO+CO=CO_2+HNO$	R8
$NH_2+\cdot O=HNO+H\cdot$	R9
$NNH=N_2+H\cdot$	R10
$NH_2+H\cdot=NH\cdot+H_2$	R11
$NH\cdot+NO=N_2+\cdot OH$	R12
$N_2O+H\cdot=N_2+\cdot OH$	R13
$NH_2+NO=N_2+H_2O$	R14
$N\cdot+NO=N_2+\cdot O$	R15
$N_2O+CO=N_2+CO_2$	R16

在温度为1 400 °C,停留时间为4.3 s, $V_{CO}:V_{H_2}=1:1$, $V_{NO}:V_{CO+H_2}=1:6$ 条件下,用动力学模型计算得出基元反应速率常数的灵敏度系数,并对其进行归一化处理,灵敏度系数越高代表反应越容易发生,如图8所示。

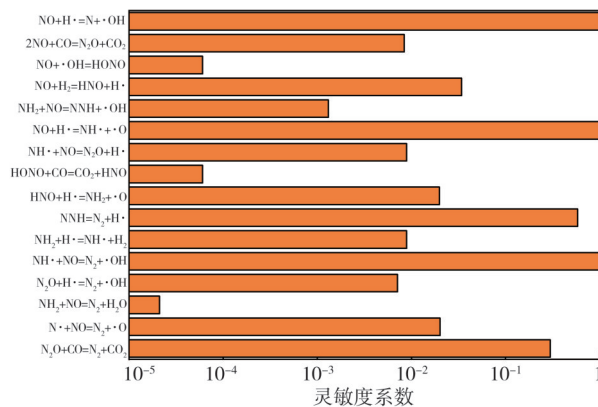


图8 反应灵敏度分析

Fig. 8 The reaction sensitivity analysis

灵敏度系数最高的反应为R3、R6、R12(在基元反应中,带·的自由基表示其没有成对的电子),这说明H₂在反应体系中主要是以H·形式作用于NO的还原反应^[16]。另外,各个反应的灵敏度系数也代表其在还原过程中的重要程度,可以看出在反应路径中H₂的反应占较大比重,所以在CO和H₂协同还原NO的过程中,H₂会起到主要作用。CO起主要作用的反应为R2、R8、R16,其灵敏度系数分别只有 8.36×10^{-3} , 6.04×10^{-5} 和 2.98×10^{-1} ,低于H₂参与反应的灵敏度系数,即CO的还原效果弱于H₂的还原效果,这一结果可以合理解释在实验中H₂的占比越高,NO的还原率越高这一现象。

图9是CO和H₂协同还原NO的反应路径分析结果,根据图8中的灵敏度系数大小,以箭头的相对宽度代表反应速率大小。

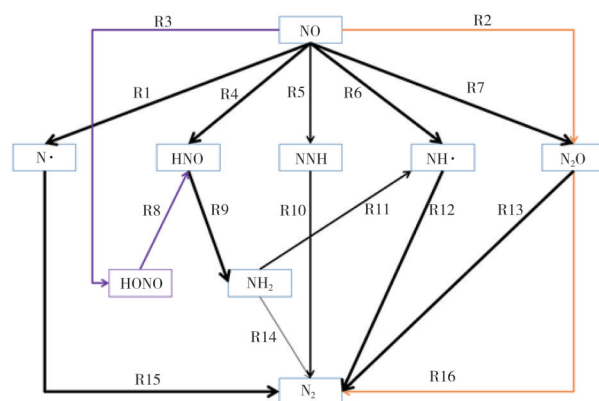


图9 CO/H₂非催化协同还原NO的反应路径

Fig. 9 The proposed reaction pathway of CO and H₂ coupled non-catalytic NO reduction

从图9中可以看出,NO主要有7条转化路径,最终产物均为N₂,H₂在反应体系中主要是以H·形式作用,CO则是直接以CO的形式参与到反

应中。NO 主要会在 H•、H₂、NH₂、NH•、CO 作用下生成 N•、HNO、NNH、NH•、N₂O (R1、R2、R4~R7)，而少部分 NO 会在 •OH 作用下生成 HONO (R3)，其中 N• 会进一步在 NO 的作用下直接生成 N₂ (R15)；NNH 则是直接转化 N₂ (R10)，N₂O 会在 H• 和 CO 的作用下生成 N₂ (R13、R16)，HNO 则是先由 H• 产生 NH₂ (R9)，NH₂ 大部分和 H• 生成 NH• (R11)，少部分与 NO 生成 N₂ (R14)；而 NH• 会与 NO 反应直接生成 N₂ (R12)；HONO 会与 CO 反应生成 HNO (R8)，再通过 HNO 的反应路径转化为 N₂ (R9、R14)。

CO 和 H₂ 的协同还原作用主要体现在 NO 转化为 HONO 的中间产物，再转化为 HNO 的过程 (R3、R8)，而正是因为有 HONO 的这一步反应，使得 CO 和 H₂ 对 NO 有协同还原作用，从而提高 NO 的还原率。

3 结 论

本研究以实验研究与动力学模拟，考察在 800~1 400 °C 条件下，气氛条件、停留时间等影响因素对 NO 非催化还原效果的影响规律，分析 CO 和 H₂ 还原 NO 的反应路径。主要结论如下：

1) 实验研究发现在 1 100~1 400 °C 内，升高温度，延长反应气体停留时间，提高还原气体 (CO+H₂) 的量均有助于提高 NO 的还原率，而且与 CO 相比，H₂ 的还原效果更好，当温度为 1 400 °C、 $V_{CO}:V_{H_2}=1:3$ 、 $V_{NO}:V_{CO+H_2}=1:6$ 、停留时间为 4.3 s 时，NO 还原率可达 33.33%；

2) 实验和动力学计算得出 CO 和 H₂ 对 NO 有协同还原作用， $V_{NO}:V_{CO+H_2}=1:6$ ，温度范围 800~1 400 °C，停留时间为 4.3 s 时，CO 和 H₂ 的协同作用能使 NO 的还原率提升约 6%；

3) 由基元反应动力学提出 CO 和 H₂ 还原 NO 的反应路径，发现 H₂ 还原效果好的原因在于其参与的基元反应的速率较高。CO 和 H₂ 协同还原 NO 的关键反应步骤在于 HONO 的中间产物的生成。

参考文献：

[1] 顾晨, 赵瑜. 中国燃煤电厂大气污染物排放研究进展 [J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4352-4361.
GU Chen, ZHAO Yu. Research progress of air pollutant emissions of Chinese coal-fired power plants [J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4352-

4361. (in Chinese)

- [2] ZHANG M M, YANG Z K, LIU L Y, et al. Impact of renewable energy investment on carbon emissions in China - An empirical study using a nonparametric additive regression model [J]. Science of the Total Environment, 2021, 785: 147109.
- [3] 谭厚章, 王肖肖, 周必茂, 等. 煤粉气流床气化炉预热燃烧特性及 NO_x 排放试验研究 [J]. 煤炭学报, 2023, 48(11): 4192-4204.
TAN Houzhang, WANG Xiaoxiao, ZHOU Bimao, et al. Experimental study on preheating combustion characteristics and NO_x emission of pulverized coal based on an entrained-flow gasifier [J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(11): 4192-4204. (in Chinese)
- [4] BAE S W, ROH S A, KIM S D. NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process [J]. Chemosphere, 2006, 65(1): 170-175.
- [5] 吕清刚, 朱书骏, 朱建国, 等. 煤粉预热燃烧技术研发进展 [J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(18): 6535-6547.
LÜ Qinggang, ZHU Shujun, ZHU Jianguo, et al. Research and development on preheated combustion of pulverized coal [J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(18): 6535-6547. (in Chinese)
- [6] LIU S, FAN W, WU X, et al. Heterogeneous reaction of N₂O and formation of NO with coal char in the simulated air-staged combustion atmosphere of pulverized coal at high temperature [J]. Fuel, 2021, 289(2): 119856.
- [7] WANG J, FAN W, LI Y, et al. The effect of air staged combustion on nox emissions in dried lignite combustion [J]. Fuel and Energy Abstracts, 2012, 37(1): 725-736.
- [8] WANG Y, ZHOU Y, BAI N, et al. Experimental investigation of the characteristics of NO_x emissions with multiple deep air-staged combustion of lean coal [J]. Fuel, 2020, 280: 118416.
- [9] 陈博群. 合成气再燃对降低煤粉 NO_x 的研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2012.
- [10] 岳朴杰, 张忠孝, 毕德贵, 等. 煤粉锅炉气体再燃及 SNCR 联合脱硝的实验研究 [J]. 热能动力工程, 2017, 32(9): 57-62.
YUE Pujie, ZHANG Zhongxiao, BI Degui, et al. Experimental study on joint denitration by gas reburning and SNCR in PC-boiler [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2017, 32(9): 57-62.

- (in Chinese)
- [11] 曹庆喜, 吴少华, 刘辉, 等. 添加剂对选择性非催化还原脱硝及 NH_3 氧化影响的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(11): 21-25.
CAO Qingxi, WU Shaohua, LIU Hui, et al. Experimental study of the influences of additives on selective non-catalytic reduction process and ammonia oxidation [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(11): 21-25. (in Chinese)
- [12] ANDERSEN H C, GREEN W J, STEELE D R. The catalytic treatment of nitric acid plant tail gas[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1961, 53(3): 199-204.
- [13] ZHANG Y J, MATHIEU O, PETERSEN E L, et al. Assessing the predictions of a nox kinetic mechanism on recent hydrogen and syngas experimental data [J]. Combustion and Flame, 2017, 182: 122-141.
- [14] CHEN S L, MCCARTHY J M, CLARK W D, et al. Bench and pilot scale process evaluation of reburning for in-furnace nox reduction[J]. Symposium (International) on Combustion, 1988, 21(1): 1159-1169.
- [15] 沙永涛, 金晶, 宋博, 等. 煤粉气化合成气再燃降低 NO_x 排放的特性研究[J]. 煤炭学报, 2010, 35(10): 1712-1716.
SHA Yongtao, JIN Jing, SONG Bo, et al. Study on NO_x reduction with syngas reburning [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(10): 1712-1716. (in Chinese)
- [16] ZHAO J, WEI X, LI T, et al. Effect of HCl and CO on nitrogen oxide formation mechanisms within the temperature window of SNCR [J]. Fuel, 2020, 267: 117231.
- [17] 吕洪坤, 杨卫娟, 周志军, 等. 选择性非催化还原法在电站锅炉上的应用[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 14-19.
LÜ Hongkun, YANG Weijuan, ZHOU Zhijun, et al. Application of selective non-catalytic reduction on a power plant boiler [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 14-19. (in Chinese)