# 化学链燃烧的氮氧化物释放特性论文

来源：网络 作者：静默星光 更新时间：2024-01-09

*>1实验装置和方法固定床实验系统如图2所示。反应器内径为32mm，床高680mm，布风板安装在距底部350mm处；反应器的加热由智能温控仪及电炉控制，温度由2个K型热电偶进行监测，分别位于反应器内和加热装置之间。高纯氩气作为反应前后的载气和...*

>1实验装置和方法

固定床实验系统如图2所示。反应器内径为32mm，床高680mm，布风板安装在距底部350mm处；反应器的加热由智能温控仪及电炉控制，温度由2个K型热电偶进行监测，分别位于反应器内和加热装置之间。高纯氩气作为反应前后的载气和吹扫气体；蒸汽流量由TBP-50A型恒流泵精确控制；反应后气体流经过滤、冷凝装置后，使用EmersonNGA2000Rosemount分析仪对气体产物中的NOx气体进行检测。实验过程中，先从反应器顶部加入50g赤铁矿，在氩气气氛下（1.5Lmin-1，标准状况）升温至实验温度，并同时向反应器通入1gmin-1的去离子水。待反应器温度稳定后，加入0.5g氨基酸样品，同时收集气体，反应时间20min。还原反应结束后，通入5%O2和95%Ar（1.5Lmin-1）的混合气，完成载氧体的氧化再生。

>2结果与讨论

2.1温度对NOx释放特性的影响

以谷氨酸为含氮模型化合物进行实验，在反应器出口气体中检测到N2O、NO和NO2三种气体的存在。在不同温度下，三种NOx气体随时间的变化关系见图3。NOx的释放都在1min左右达到浓度峰值，随后急剧下降并趋于平缓。随着反应温度的升高，N2O的体积浓度出现波动，在900℃时浓度峰值最低，为70.5×10-6；NO的浓度峰值随温度的升高而增加，温度的升高有利于混合气中生成NO的均相反应增加；NO2的浓度峰值与NO的生成具有类似的规律，在900℃时浓度峰值高达378.3×10-6，超过了N2O的体积浓度。图4为不同温度下NOx生成率随时间的变化情况。NO的生成率最大，且随温度的升高而增加；N2O的生成率随温度有所波动，但随温度的升高，整体呈下降趋势；NO2的生成率与N2O相反，随温度的升高而增加。利用HSCChemistry6.0软件对上述反应进行热力学分析，可以得出化学反应平衡常数Kp与温度T之间的关系，如图5所示。平衡常数Kp越大，表明化学反应的热力学亲和性就越强。由图5可知，温度的升高有利于HCN和NH3被氧化生成NOx，且HCN、NH3被Fe2O3氧化生成N2O、NO、NO2的热力学亲和性依次递减。在750~900℃范围内，NH3与Fe2O3反应的平衡常数Kp＜1（即lnKp＜0），表明该反应较难发生。结合图3、图4的实验结果，NO是主要的氮氧化物，N2O的生成率反而较低。在传统流化床燃烧条件下[13]，氮氧化物的前驱物HCN、NH3与H、OH、O等自由基及O2发生反应，NO通过均相反应生成。而在化学链燃烧过程中，燃料反应器中缺乏O自由基和O2分子，载氧体提供的晶格氧是唯一的O来源。因此，化学链燃烧过程中多相反应导致了NO的产生。焦炭对NO的还原是N2O产生的途径之一，同时，NO和N2O也能在碳氢化合物和焦炭的作用下被还原生成N2。实验中NO的生成率较高，与软件模拟结果不相一致，说明NOx的生成不只受到Fe2O3的影响。在实验中，提高温度有利于多相反应向正反应方向进行，促进了NO和NO2的生成。N2O的生成出现波动，可能与N2O在高温下易分解的特性有关[14]，整体上随温度的上升而下降。

2.2不同氨基酸的NOx释放特性

本组实验选取谷氨酸、甘氨酸和苯丙氨酸作为含氮模型化合物，仍以天然赤铁矿作载氧体，设定反应温度为850℃，其它条件不变。图6给出了不同含氮模型化合物生成NOx随时间的变化关系。谷氨酸、甘氨酸和苯丙氨酸在化学链燃烧过程中，均在1min左右释放出大量的NOx气体。在1min内，谷氨酸生成N2O、NO和NO2的浓度峰值均为最高；甘氨酸生成N2O的浓度峰值最低，为117.6×10-6；苯丙氨酸生成NO和NO2的浓度峰值，在三种氨基酸中最低，分别为896.4×10-6和90.3×10-6。由图6可知，在化学链燃烧过程中，NO是还原过程中主要的氮氧化物，生成量远超另外两种氮氧化物。氨基酸加入反应器，瞬间升温至较高温度。任强强[15]进行了氨基酸的程序升温实验，发现谷氨酸和苯丙氨酸在较低温度下就会释放出HCN和NH3，且HCN的生成量多于NH3，高温时焦炭氮仍能进一步转化；甘氨酸在低温时主要释放出NH3，HCN则较多的出现在高温区。郝菊芳等[16]在甘氨酸热解过程中得出了NH3是主要含氮气体的结论。而Seheafer等[17]认为，NH3主要是生成NO的前驱物，而HCN被氧化产生NO和NO2。图6的结果反映出，NOx的浓度峰值主要有挥发分中的氮转化而成，是主要的N来源。HCN和NH3主要向NO的方向转化。不同含氮模型化合物的NOx生成率随时间的变化关系如图7所示。根据图7（a），谷氨酸和甘氨酸的N2O累积生成率在10min左右趋于稳定，苯丙氨酸的N2O累积生成率在13min之后趋于稳定，稍微滞后于前两种氨基酸。如图7（b），谷氨酸和甘氨酸的NO累积生成率在8min、10min左右迅速稳定，苯丙氨酸的NO生成率在长时间内仍处于上升阶段，并在12min之后超过谷氨酸的生成率，达到4.58%。由图7（c），谷氨酸、甘氨酸和苯丙氨酸的NO2生成率在6min左右都比较稳定，分别为0.7%、0.32%和0.22%。总结图6、图7的数据分析，可以得出表3的结果。在以三种氨基酸为含氮模型化合物的化学链燃烧还原过程中，NO是主要的氮氧化物；谷氨酸和苯丙氨酸含氮量较为接近，N2O生成率以及NOx的生成率相差不大，相比苯丙氨酸，谷氨酸在化学链燃烧过程中更多的向NO2转化。从谷氨酸和苯丙氨酸的结构进行推测，可能是苯丙氨酸的苯环结构取代了谷氨酸中的羧基，抑制了NO向NO2的转化；甘氨酸的含氮量近似为谷氨酸的两倍，所得N2O和NO生成率是谷氨酸的一半左右，表明模型化合物含氮量较高，不利于N元素向氮氧化物的转移。

2.3碱金属元素钾对NOx释放特性的影响

生物质和及灰中含有大量的碱金属元素，钾（K）是含量最为丰富的阳离子之一。在生物质中，钾主要以水溶性盐的形式存在，另外一部分以离子吸附的形式吸附于羧基和其他官能团上[18]，生物质中钾元素伴随热化学过程易于进入气相中。在生物质热化学过程中，钾元素有着明显的催化作用[19]；顾海明等[20]也证实钾对煤化学链燃烧有着较好的催化效果。本组实验选取分析纯试剂K2CO3作为碱金属元素添加剂，由南京化学试剂公司提供。K2CO3与氨基酸的质量比为1:1，所用含氮模型化合物仍为谷氨酸、甘氨酸和苯丙氨酸，实验过程中控制反应温度为850℃，其它条件保持不变。

2.4载氧体的表征分析

对比2.2及2.3小节的实验结果，针对甘氨酸为含氮模型化合物、温度为850℃时的实验工况，待还原反应结束后，在Ar气氛下冷却并取得天然赤铁矿载氧体的颗粒样品，与新鲜载氧体作比较分析。表4给出了三种条件下载氧体的XRF分析结果。新鲜载氧体表面K元素的含量极少，仅为0.01%。将甘氨酸应用于化学链燃烧，各元素的质量分数变化情况不太明显；当在甘氨酸中添加K2CO3后，还原反应结束时的载氧体中K元素的含量增加到0.66%，K元素的含量急剧上升。表明添加的K2CO3与载氧体发生作用，部分K+离子存在于载氧体颗粒表面。

>3结论

（1）以谷氨酸为原料，在750~900℃温度范围内，NOx（N2O、NO和NO2）由前驱物HCN、NH3的多相反应生成，NO是主要的NOx气体；随着反应温度的升高，反应器出口的NOx气体在1min内释放浓度达到峰值，该阶段主要是氨基酸中的N分配到挥发分氮中；温度的升高有利于NO和NO2的生成，N2O的生成整体上随温度的上升而下降。

（2）在850℃下，三种氨基酸的NOx的释放都集中在前1min内，且NO的生成量远超N2O和NO2。谷氨酸和苯丙氨酸的氮含量较为接近，N2O生成率及NOx的生成率相差不大；谷氨酸在化学链燃烧过程中N更多的向NO2转化，可能是苯丙氨酸中苯环结构的存在抑制了NO向NO2的转化；甘氨酸的含氮量近似为谷氨酸的两倍，所得N2O和NO生成率是谷氨酸的一半左右，表明模型化合物的氮含量越高，可能越不利于氮元素向NOx的转移。

（3）在850℃时，添加K2CO3对谷氨酸化学链燃烧过程中NOx的影响较小。K2CO3对甘氨酸化学链燃烧过程中氮的迁移方向有明显影响，NOx的生成率有着不同程度的减小；钾元素的抑制作用主要发生在甘氨酸挥发分释放之后的热化学阶段。对于苯丙氨酸，钾元素对NO的释放抑制作用较强，而对N2O和NO2释放的影响则不太显著。

（4）以添加K2CO3前后的甘氨酸为原料，对还原反应后的载氧体进行表征。对比新鲜赤铁矿载氧体，发现在化学链燃烧还原反应过程中，载氧体的活性成分Fe2O3被部分还原至Fe3O4；添加K2CO3后，Fe2O3与K2CO3在高温下发生反应生成多铁酸钾K2Fe22O34，载氧体表面K元素含量增多。

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！