DOI:10.11918/201911027

微波辐射强化焦炭还原 NO 的反应机制

冷 浩[1],张天航[2],徐 力[1],张 宇[1],杜 谦[1],高建民[1],吴少华[1]

(1.哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院,哈尔滨 150001; 2.燕山大学 车辆与能源学院,河北 秦皇岛 066000)

摘 要: 为探索高效、廉价的燃煤工业锅炉脱硝技术,以适宜工业应用的苹果木热解焦炭和热解兰炭作为 NO 还原剂,在微波反应系统中研究微波辐射对两种样品还原 NO 能力的影响,并结合红外测温实验,以及两种样品的孔隙结构、热重反应性等理化性质,对还原实验结果进行分析. 研究结果表明: 和热解兰炭相比,苹果木热解焦炭的孔隙结构更加发达,BET 比表面积和孔容积更大,易于着火,燃烧反应速度较早达到最大值,并最先燃尽;但其燃烧剧烈强度、前期反应能力、可燃性以及燃烧性能偏弱. 未施加微波时,苹果木热解焦炭对 NO 的还原能力强于热解兰炭;施加微波后,两种样品还原 NO 的能力较未施加微波时均有所增强;微波辐射有效促进了焦炭对 NO 的还原,且这种促进效果和微波功率成正比关系;微波辐射对热解兰炭的 NO 还原的促进效果较苹果木热解焦炭明显. 红外测温实验结果表明,经过不同功率的微波辐射后,两种样品表面温度均有不同程度的提高,说明微波具有明显的热效应,促进了焦炭对 NO 的还原.

关键词: 焦炭;NO;微波辐射;孔隙结构;反应性;热效应

中图分类号: TK16 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2021)01-0046-09

Study of microwave enhancement on char reducing NO

LENG Hao[1], ZHANG Tianhang[2], XU Li[1], ZHANG Yu[1], DU Qian[1], GAO Jianmin[1], WU Shaohua[1]

(1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. School of Vehicle and Energy, Yanshan University, Qinhuangdao 066000, Hebei, China)

Abstract: To explore a NO reduction technology of coal-fired industrial boilers with high efficiency and low cost, the applewood pyrolysis char and pyrolytic semi-char which are suitable for industrial applications were used as reducing agents, and the effect of microwave on the two samples reducing NO was studied in a microwave reaction system. For explaining the NO reduction experiment results, the infrared temperature measurement experiment, and the physical and chemical properties such as pore structure and TG reactivity was studied. The results show that, compared with the pyrolytic semi-char, the pore structure of applewood pyrolysis char is more developed with higher BET specific surface area and pore volume, it also ignites earlier, the combustion reaction rate reaches its maximum earlier and burns out first. However, its combustion intensity, reaction ability of earlier stage, flammability and combustion performance are weak. When the microwave is not applied, the NO reduction ability of applewood pyrolysis char is stronger than that of pyrolytic semi-char. Both the two samples have better NO reduction ability with microwave applying, and with the increase of microwave power, the NO reduction rate increases. The effect of microwave on pyrolytic semi-char reducing NO is stronger than that of applewood pyrolysis char. Meanwhile, infrared temperature measurement that the surface temperature of two samples both increases confirms that the microwave has an obvious thermal effect which could promote the NO reduction by char.

Keywords: char; NO; microwave; pore structure; reactivity; thermal effect

2015 年我国工业锅炉氮氧化物排放总量约 3.17 Mt,占我国氮氧化物排放总量的 17.12%[1]. 与此同时,工业锅炉排放高度低,与居民区混杂等特点,导致其对城镇居民健康与环境产生严重影响.

燃煤烟气中 NO_x 的主要成分是 NO,可被煤或焦炭在适宜条件下异相还原为 N_2. 现有 NO 生成和还原的研究中探讨了煤阶[2-4]、孔隙结构[4-6]、粒径[7-9]、石墨化程度[10-11]、温度[12]、O_2 浓度[13-15]等因素的影响,而对业锅炉应用背景下的研究较少. 作者前期在工业实验中发现,向工业锅炉的炉内高温贫氧区域喷入焦炭,可以有效降低 NO 排放. 但不同焦炭的 NO 还原能力依赖于焦炭性质,区别较大. 因此,对于特定的焦炭,寻找强化其对 NO 还原能力的方法是提高焦炭性能的必然诉求.

微波辐射含极性分子的固体材料时,其极性组分在交变时会产生高频旋转并摩擦生热,将电磁能

收稿日期: 2019-11-07
基金项目: 国家自然科学基金(51576056)
作者简介: 冷 浩(1978—),男,博士研究生;
杜 谦(1976—),男,教授,博士生导师;
高建民(1977—),男,教授,博士生导师;
吴少华(1952—),男,教授,博士生导师
通信作者: 高建民,yagjm@ hit.edu.cn

转化为热能[16]. Chang 等[17-18]对氮氧化物饱和碳吸收剂进行微波再生的试验研究时，发现 48 ℃时用 480 W 的微波辐射 NO_x 饱和碳吸收剂 10 s 便有 CO 和 CO_2 生成；这表明吸附了 NO_x 的活性点位有着更强的吸波能力，在微波辐射下会迅速转化成“局部热点”，成为还原反应的活性中心，促进 NO_x 还原. 马双忱等[19-21]较系统地进行了微波辐射强化活性炭还原 NO 的研究，发现随着微波功率的增加，活性炭脱硝效率所有提高；活性炭经微波辐射后，其 BET 比表面积略有下降，且含氧酸性基团减少，碱性特征增加.

现有研究大多针对活性炭或其他含碳化合物，而且实验温度较低，其结果不能真实反映工业锅炉的燃烧环境中微波辐射对焦炭还原 NO 的影响. 苹果木焦炭可以代表生物质类碳基材料，兰炭则是神府煤田盛产的优质侏罗精煤块萃取加工后的副产品，获取容易且价格低廉；这两种材料都是可以大规模购买的成熟工业产品. 本文以适宜工业应用的苹果木热解焦炭和热解兰炭为研究对象，探讨了其在较高温度和微波辐射条件下还原 NO 的能力，验证了工业锅炉微波强化焦炭还原 NO 方案的可行性，为工业锅炉低氮排放技术提供支持.

1　实验系统与方法

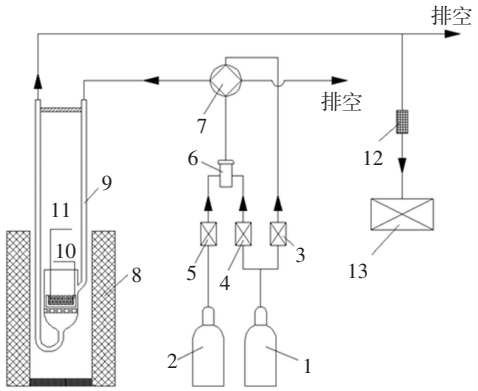
1.1　实验系统

微波辐射强化焦炭还原 NO 实验是在特制的微波反应系统中进行的，实验系统示意图见图 1. 实验使用的气体为 N_2 和 NO，流量均由数字型质量流量计（北京七星华创流量计有限公司生产，每年均会返厂标定）控制. N_2 分为两路，一路作为保护气，另一路和 NO 在混气罐中混合均匀后作为反应气. 保护气和反应气通过四通阀进行切换，两者不能同时通入石英反应器内. 电炉（其温度场每两年或热电偶更换时会标定一次）是加热装置，并包含微波发生器，可提供最高 1 600 W 的微波辐射环境. 焦炭盛放在坩埚内部，坩埚放置于石英反应器内；石英反应器提供反应的场所. 烟气成分的测量（主要是 NO 浓度）通过一台 MRU Vario Plus 烟气分析仪完成.

微波反应系统主体电炉的参数如下：电炉内腔尺寸 220 mm×160 mm×215 mm，电加热功率 4 kW，炉管长度 600 mm，炉管内/外径 72/80 mm，最大微波功率 1.6 kW.

MRU Vario Plus 烟气分析仪用于测量 O_2 和 NO 浓度，其主要技术参数如下：O_2 量程 0～20.9%，精度 ±0.2%；NO 量程 0～0.0005%，精度 $\pm(5*10^{-6})$%.

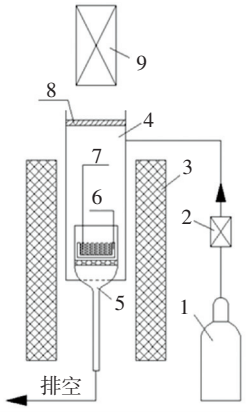
在红外测温系统上进行了测温实验. 红外测温系统（图 2）和微波反应系统（图 1）的主体都是包含了微波发生器的电炉. 测温实验采用的是 N_2，流量由数字型质量流量计控制. 石英密封罩和石英反应器都放置在电炉内，石英密封罩下端和石英反应器底部啮合密封，上端利用光学玻璃密封. 焦炭盛放在坩埚内部，坩埚则放置于石英反应器内. 实验中样品表面温度的测量是由美国菲力尔公司生产的 FLIR A615 25°红外热像仪完成. 红外热像仪放置于焦炭正上方 40～60 cm 处，可在线测量并记录焦炭表面的温度. 美国菲力尔 FLIR A615 25°红外热像仪探测器的红外波长范围是 7.5～14.0 μm，测量对象温度范围为 −20～150 ℃ + 100～650 ℃ + 300～2 000 ℃.



1,2—气瓶；3,4,5—质量流量计；6—混气罐；7—四通阀；8—电炉（内含微波发生器）；9—石英反应器；10—坩埚；11—焦炭；12—过滤器；13—烟气分析仪（MRU Vario Plus）

图 1　微波反应系统

Fig.1　Diagram of microwave reaction system



1—气瓶；2—质量流量计；3—电炉（内含微波发生器）；4—石英保护罩；5—石英反应器；6—坩埚；7—焦炭；8—光学玻璃；9—红外热像仪（FLIR A615 25°）

图 2　红外测温系统示意

Fig.2　Diagram of infrared temperature measurement system

1.2　焦炭的制备

初始样品为网上购置的兰炭和苹果木焦炭，均研磨筛分至<96 μm 备用. 实验前对初始样品进行马弗炉慢速热解再处理，以抵消初始样品非均匀性.

具体方法如下:将 10 g 初始样品平铺于石英容器内,并放入马弗炉;向容器内通入 Ar(1.5 L/min)以保证热解过程处于惰性气氛;然后以 20 ℃/min 升至 915 ℃,并停留 10 min 后降温,待温度降至室温后取出样品保存. 初始兰炭、热解兰炭、初始苹果木焦炭、苹果木热解焦炭的工业和元素分析见表 1(工业分析按照 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》进行,元素分析采用德国 Elementar 公司的 VARIO Macro cube 型元素分析仪进行).

表 1 样品的工业分析和元素分析

Tab.1 Proximate analysis and ultimate analysis of samples %

样品名称	质量分数							
	工业分析			元素分析				
	V_d	FC_d	A_d	C_d	H_d	O_d	N_d	S_d
初始兰炭	56.24	34.21	9.55	79.16	1.95	8.20	1.05	0.09
热解兰炭	18.92	71.54	9.54	84.68	1.27	3.44	0.99	0.08
初始苹果木焦炭	42.02	32.42	25.56	52.84	2.62	17.61	1.29	0.08
苹果木热解焦炭	16.77	54.63	28.60	63.51	1.21	5.54	1.07	0.08

1.3 工况安排和实验方法

采用恒温法进行焦炭还原 NO 实验,微波实验系统如图 1 所示,具体操作过程如下:1)设定炉膛温度,待炉膛温度稳定后进行实验的准备工作. 2)调整反应气中 N_2 和 NO 流量,保证其符合实验要求并稳定 15 min. 3)用坩埚装载一定质量的焦炭样品(热解兰炭 4 g 或苹果木热解焦炭 3 g;苹果木热解焦炭的堆积密度小于热解兰炭,坩埚无法装载 4 g 苹果木热解焦炭),放入石英反应器内. 4)实验开始前先通入保护气(N_2)将反应器内空气排空,利用 MRU Vario Plus 持续检测反应器出口 O_2 浓度. 待 O_2 浓度归零且持续 5 min 不变后,将反应器放入炉内恒温区域. 5)待样品在炉内恒温段停留 20 min 后,将保护气(N_2)切换成反应气(N_2 和 NO 的混合气),用 MRU Vario Plus 测量反应器出口烟气中 NO 的浓度. 6)通入反应气 5 min 后,开启微波 2 min,观察反应器出口 NO 浓度的变化. 7)关闭微波后,待反应器出口 NO 浓度稳定,结束实验并保存数据. 试验温度分别是 700、800、900 ℃,NO 质量浓度分别是 1 205.1 mg/m^3(700 和 800 ℃工况),1 606.8 mg/m^3(900 ℃工况),微波功率 320、640、960 W(700 和 800 ℃工况),480、960 W(900 ℃工况). 反应气流量 2 L/min,焦炭质量 4 g(热解兰炭)或 3 g(苹果木热解焦炭),坩埚直径 30.7 mm.

图 6 中测温实验同样采用恒温法,实验系统如图 2 所示,具体操作过程如下:1)将样品放置于坩埚内(热解兰炭 4 g 或苹果木热解焦炭 3 g),放入炉内后密封炉膛. 2)炉内通入 N_2 将空气排空,利用 MRU Vario Plus 持续检测出口 O_2 浓度. 3)待 O_2 浓度归零且保持 5 min 不变后,炉膛以 10 ℃/min 升至 800 ℃后恒温 15 min. 4)待炉膛温度稳定后,打开红外热像仪监测焦炭层表面的温度,同时停止 MRU Vario Plus 的测量. 5)开启微波 2 min,观察焦炭层表面温度的变化情况. 6)关闭微波,待焦炭层表面温度稳定后结束实验并保存数据.

在热重分析仪上进行两种焦炭样品的反应动力学研究,具体操作过程如下:取 15 mg 左右焦炭样品放入坩埚中,通入保护气(N_2,20 mL/min)和反应气(N_2,80 mL/min),以 10 ℃/min 升至 105 ℃,恒温 10 min 以脱除水分. 然后将反应气切换成空气(体积分数 79% N_2, 21% O_2),流量不变,同时以 20 ℃/min升至 1 000 ℃,并恒温 2 min 以保证燃尽.

1.4 数据处理

采用 NO 还原率来表征不同微波功率下焦炭对 NO 的还原能力,其计算公式如下:

$$k = \frac{c_{NO}^0 - c_{NO}}{c_{NO}^0} \times 100.$$

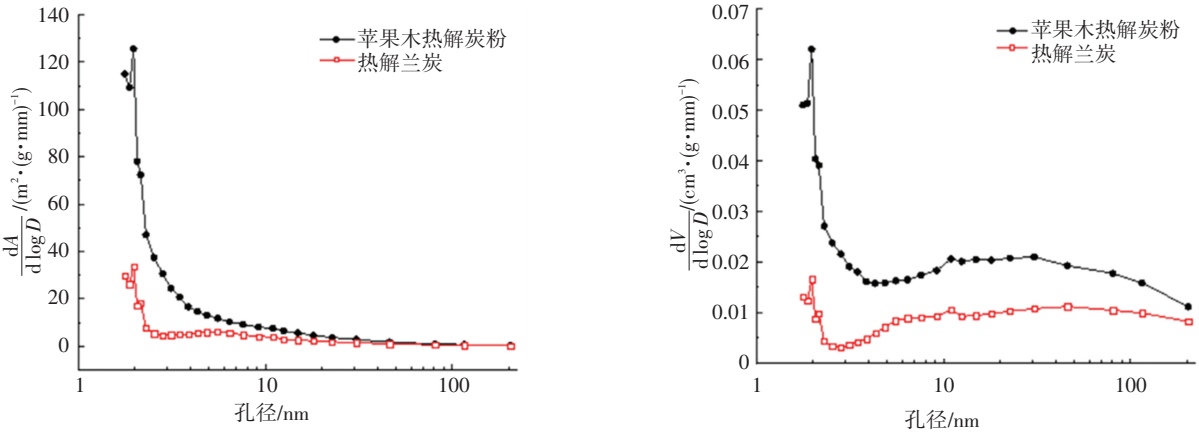
式中:k 为 NO 还原率(%);c_{NO}^0 为 NO 的入口质量浓度(mg/m^3);c_{NO} 为 NO 的出口瞬时质量浓度(mg/m^3).

2 焦炭的物理化学性质分析

2.1 孔隙结构分析

苹果木热解焦炭和热解兰炭的比表面积和孔容积随孔径的分布如图 3 所示. 由图 3 可知,苹果木热解焦炭的孔隙结构较热解兰炭的更为发达. 表 2 是两种样品的孔隙结构参数,苹果木热解焦炭的 BET 比表面积为 99.701 m^2/g,其中微孔比表面积(<2 nm)为 74.343 m^2/g,中孔与大孔比表面积(>2 nm)为 25.358 m^2/g;而热解兰炭的 BET 比表面积为 24.895 m^2/g,其中微孔比表面积为 17.403 m^2/g,中孔与大孔比表面积为 7.493 m^2/g,均低于苹果木热解焦炭. 苹果木热解焦炭的孔容积为 0.082 cm^3/g,同样高于热解兰炭的 0.029 cm^3/g.

微孔与中孔、大孔比表面积之和的比值(S_{Mic}/S_{Ext})反映了孔隙的分布情况. 对于苹果木热解焦炭和热解兰炭,该比值分别为 2.932、2.323. 这说明苹果木热解焦炭的微孔更加发达,其在平均孔径上的体现是苹果木热解焦炭的平均孔径(7.324 nm)低于热解兰炭的平均孔径(9.150 nm).



（a）比表面积随孔径分布　　（b）孔容积随孔径分布

图 3　苹果木热解焦炭和热解兰炭的比表面积、孔容积随孔径的分布

Fig.3　Distribution of specific surface area and pore volume of applewood pyrolysis char and pyrolytic semi-char with pore size

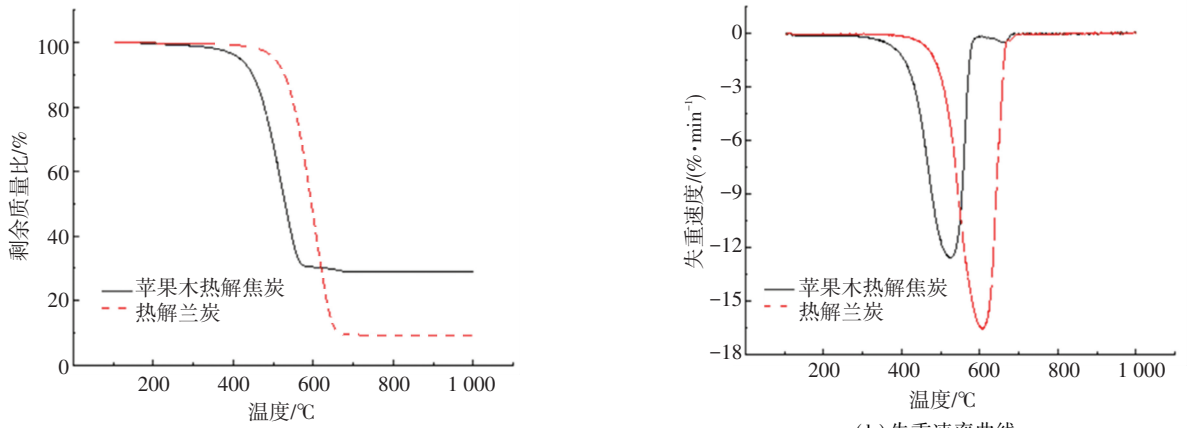
表 2　苹果木热解焦炭和热解兰炭的孔隙结构参数

Tab.2　Pore structure parameters of applewood pyrolysis char and pyrolytic semi-char

样品	BET 比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	微孔比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	中大孔比表面积($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{Mic}/S_{Ext}	孔容积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
苹果木热解焦炭	99.701	74.343	25.358	2.932	0.082	7.324
热解兰炭	24.895	17.403	7.493	2.323	0.029	9.150

2.2　焦炭反应性

图 4 为苹果木热解焦炭和热解兰炭的 TG(剩余质量比)和 DTG(失重速率)结果曲线. 由图 4 可知，苹果木热解焦炭的曲线较热解兰炭向左偏移，DTG 曲线峰值更低.



(a)剩余质量比曲线　　(b)失重速率曲线

图 4　苹果木热解焦炭和热解兰炭的 TG 和 DTG 分析

Fig.4　TG and DTG analyses of applewood pyrolysis char and pyrolytic semi-char

2.2.1　TG(剩余质量比)和 DTG(失重速率)曲线的特征参数

TG 和 DTG 曲线的特征参数包括[22]：

1)初始反应温度 T_s：对应前半段 DTG 曲线失重率为−1%/min 时的温度[23]；

2)着火温度 T_i：表征焦炭着火性能的主要指标，着火温度的大小反映了样品的着火性能或者是活化能高低，其数值越小，表明越容易着火[24]；

3)燃烧反应速度峰值 $(dw/dt)_{max}$：DTG 曲线中绝对值最大的点；

4) T_{max}：$(dw/dt)_{max}$ 对应的温度；

5) $\Delta T_{1/3}$：对应 $(dw/dt)/(dw/dt)_{max} = 1/3$ 的温度区间；

6)燃尽温度 T_h：对应后半段 DTG 曲线失重率为−1%/min 时的温度.

两种样品的 TG 和 DTG 曲线的特征参数见表 3. 由表 3 可知，苹果木热解焦炭的各项参数均低于热解兰炭，说明苹果木热解焦炭较热解兰炭发生着火和反应的时间更早，反应速度先达到最大值，也更先燃尽. 在 TG 的实验条件下，焦炭的着火倾向于气固异相着火，随着样品比表面积的增加(表 3)，焦炭可以更好地与 O_2 接触并吸收环境热量，易于着火且快

速燃尽[25]. 但是,从燃烧反应速度峰值看,苹果木热解焦炭(12.590%/min)的燃烧剧烈强度明显低于热解兰炭(16.600%/min),这和苹果木热解焦炭的灰分含量更高有关.

表 3 TG 和 DTG 曲线的特征参数

Tab.3 Characteristic parameters of TG and DTG curves

样品	T_s/K	T_i/K	$(dw/dt)_{max}$/(%·min^{-1})	T_{max}/K	$\Delta T_{1/3}$/K	T_h/K
苹果木热解焦炭	663.15	725.82	12.590	798.15	121.33	850.82
热解兰炭	745.82	810.48	16.600	878.48	123.67	938.15

2.2.2 燃烧特性指标

采用于陶然定义的可燃指数 C 来反映焦炭在燃烧前期的反应能力[26],可燃指数越小,代表焦炭的可燃性越差. 可燃指数的计算公式如下:

$$C = \frac{(dw/dt)_{max}}{T_i^2}.$$

表 4 为两种样品的可燃指数 C 的计算参数与结果. 由表 4 可知,苹果木热解焦炭的可燃指数 C(2.390)略微低于热解兰炭(2.527),表明前者的前期反应能力和可燃性较后者更差.

样品的着火和燃尽性能可由综合燃烧特性指数 S 反映出[27],其计算公式如下:

$$S = \frac{(dw/dt)_{max} \times (dw/dt)_{mean}}{T_i^2 \times T_h}.$$

表 5 为两种样品的综合燃烧特性指数 S 的计算参数和结果. 由表 5 可知,苹果木热解焦炭的综合燃烧特性指数 S(2.716)明显低于热解兰炭(3.396),说明苹果木热解焦炭的燃烧性能更差.

表 4 可燃指数计算参数与结果

Tab.4 Calculation parameters and results of flammability index

样品	T_i/K	$(dw/dt)_{max}$/(%·min^{-1})	C/(10^{-5}%·(min·K^2)$^{-1}$)
苹果木热解焦炭	725.82	12.590	2.390
热解兰炭	810.48	16.600	2.527

表 5 综合燃烧特性指数的计算参数和结果

Tab.5 Calculation parameters and results of comprehensive combustion characteristic index

样品	T_i/K	$(dw/dt)_{max}$/(%·min^{-1})	$(dw/dt)_{mean}$/(%·min^{-1})	T_h/K	S/(10^{-7}%^{2}·(min^2·K^3)$^{-1}$)
苹果木热解焦炭	725.82	12.590	9.669	850.82	2.716
热解兰炭	810.48	16.600	12.606	938.15	3.396

2.2.3 燃烧反应动力学参数

燃烧反应动力学参数可由 Coats-Redfern 方程计算得到,可以进一步揭示焦炭的燃烧特性:

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2\times(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta_0 E}\times\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad (n \neq 1);$$

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta_0 E}\times\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad (n = 1).$$

对于一般反应温度区间和大部分 E 值而言,$(2RT/E)$ 远小于 1,因此两个公式的右边第一项通常为常数. 当 $n=1$ 时,利用 $\ln[(-\ln(1-\alpha))/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,就能得到一条直线,由直线的斜率和截距便可以确定反应的表观反应活化能 E 和频率因子 A[25].

表 6 为两种样品的燃烧反应动力学参数. 苹果木热解焦炭的表观反应活化能 E(103.10 kJ/mol)低于热解兰炭(146.42 kJ/mol),表明前者更容易着火,这一点和着火温度 T_i 的趋势相吻合.

表 6 燃烧反应动力学参数的计算参数和结果

Tab.6 Calculation parameters and results of combustion reaction kinetic parameters

样品	温度范围/K	拟合直线公式	A/(10^5·s^{-1})	E/(kJ·mol^{-1})	R^2
苹果木热解焦炭	663.15 ~ 850.82	$y = 2.26 - 12\,400.39x$	0.40	103.10	0.989 4
热解兰炭	745.82 ~ - 938.15	$y = 6.53 - 17\,611.73x$	40.24	146.42	0.997 3

3 还原实验结果及分析

图 5 给出了不同温度条件下微波辐射对苹果木热解焦炭和热解兰炭还原 NO 的影响. 由图 5 可知,苹果木热解焦炭的 NO 还原率初始值在 3 个温度下都略高于热解兰炭,表明前者对 NO 的还原能力强于后者. 这是因为苹果木热解焦炭的孔隙结构更加发达,容易吸附并还原 NO. 这一点也和 2.2 节中苹果木热解焦炭的 T_s、T_i、T_{max}、T_h 等参数更高的现象相对应.

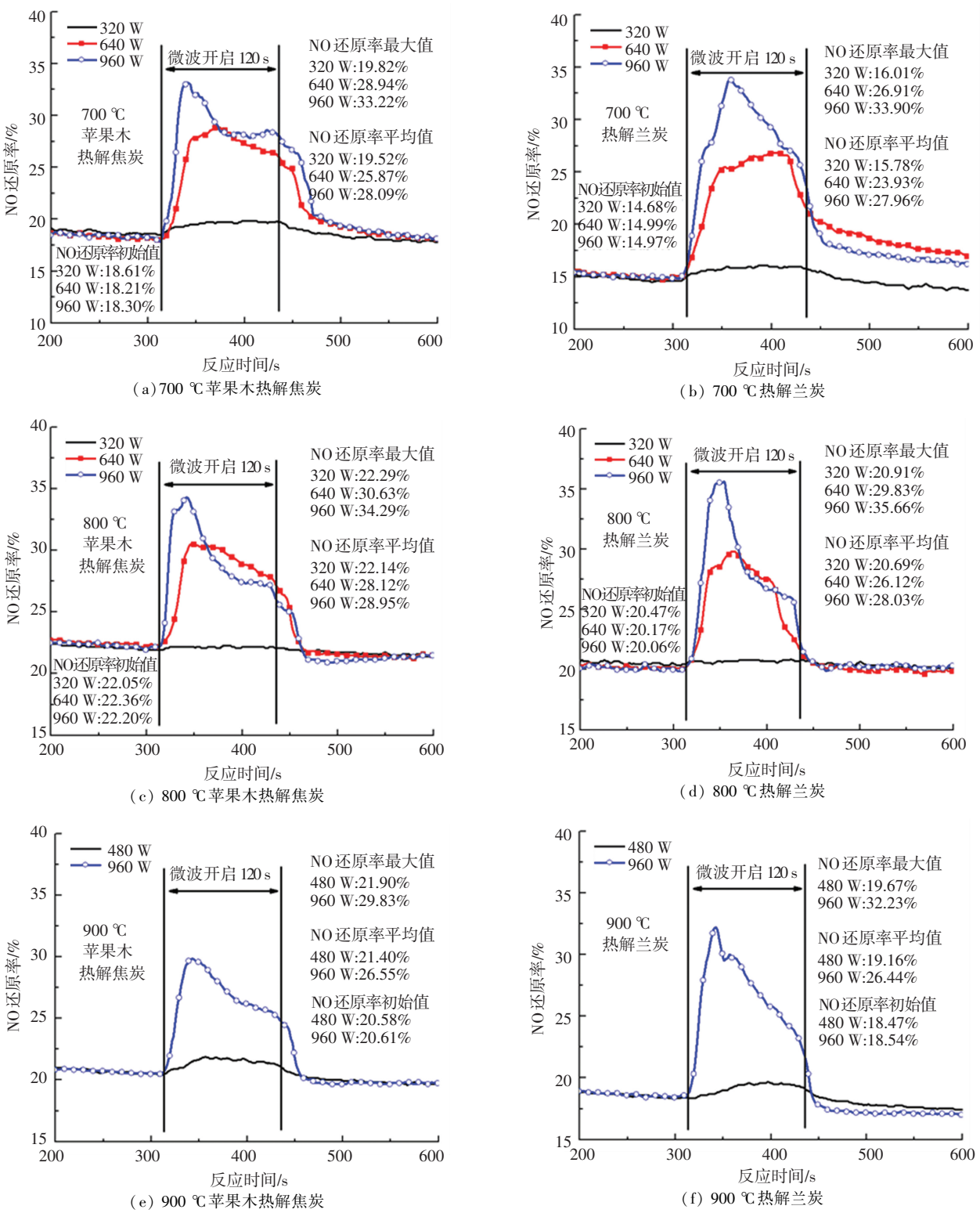


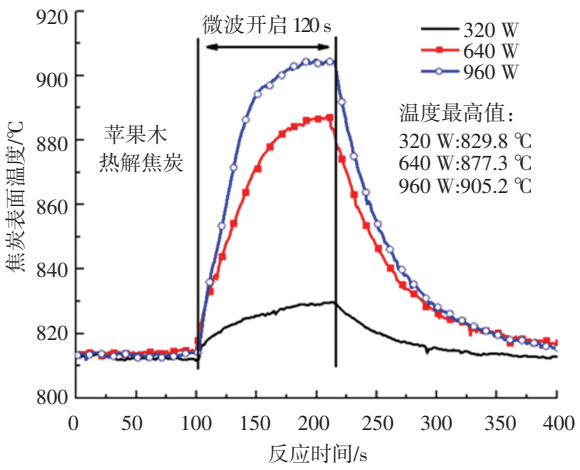
图 5　微波辐射对苹果木热解焦炭和热解兰炭还原 NO 的影响

Fig.5　Effect of microwave radiation onNO reduction by applewood pyrolysis char and pyrolytic semi-char

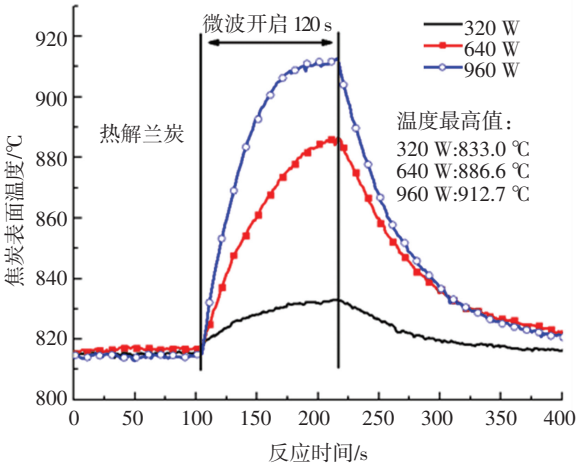
从图 5 可知，当微波开启后，两种焦炭还原 NO 的能力均有所增强；当微波停止后，NO 还原率回落至初始水平. 可见，微波可以有效促进焦炭对 NO 的还原. 同时，随着微波功率的增加，这种促进效果越明显. 700 ℃时，苹果木热解焦炭的 NO 还原率平均值较未加微波辐射时分别提高了 0.91%(320 W，NO 还原率平均值和 NO 还原率初始值之差，下同)、7.66%(640 W)和、9.79%(960 W)，热解兰炭提高了 1.1%(320 W)、8.94%(640 W)、12.99%(960 W)；800 ℃时，苹果木热解焦炭提高了 0.09%(320 W)、5.76%(640 W)、6.75%(960 W)，热解兰炭提高了 0.22%(320 W)、5.95%(640 W)、7.97%(960 W)；900 ℃时，苹果木热解焦炭提高了 0.82%(480 W)、5.94%(960 W)，热解兰炭提高了 0.69%(480 W)、

7.90%(960 W).

微波辐射对苹果木热解焦炭和热解兰炭均具有热效应,该热效应使得焦炭表面出现“局部热点”,可提高焦炭的表面温度. 图 6 是红外测温实验获得的微波开启前后焦炭表面温度的平均值,测试过程中炉膛温度为 800 ℃. 图 7 是实验过程中红外热像仪测量界面的截图. 可以发现,经过不同功率的微波辐射后,样品表面温度均有不同程度的提高,说明微波具有明显的热效应. 苹果木热解焦炭的最高温度分别提高至 829.8 ℃(320 W)、887.3 ℃(640 W)、905.2 ℃(960 W);热解兰炭则分别提高至 833.0 ℃(320 W)、886.6 ℃(640 W)、912.7 ℃(960 W);焦炭表面温度随微波功率的提高而增加. 温度的增加会促进焦炭对 NO 的还原[28],导致微波开启后 NO 还原率上升(见图 5). 当微波关闭后,焦炭表面温度回落至初始温度附近,表明热效应只存续于微波辐射过程中;NO 还原率也随着微波辐射的关闭回落至初始水平(见图 5).



(a)800 ℃苹果木热解焦炭的表面温度



(b) 800 ℃热解兰炭的表面温度

图 6 微波开启对焦炭表面温度的影响

Fig.6 Effect of microwave on surface temperature of char

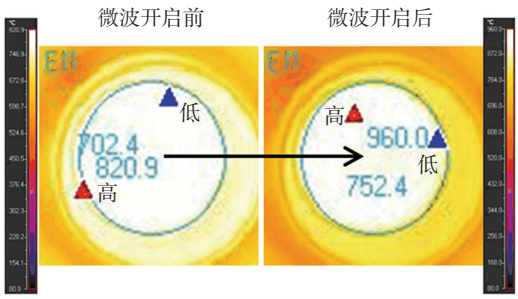


图 7 红外热像仪拍摄的焦炭层表面(苹果木热解焦炭 960 W工况,图中圆圈区域为焦炭层表面,红色三角代表圆圈区域内的温度最高点,蓝色三角代表该区域内的温度最低点)

Fig.7 Image of char surface captured by thermal infrared camera (Working condition: applewood pyrolysis char under 960 W; Green circle area is upper surface of char bed, red triangle represents highest temperature, and blue triangle represents lowest temperature)

微波辐射还具有非热效应. Hunt 等[29-30]研究发现,微波可以选择性加热碳,进而改变反应平衡常数,降低反应活化能,使得反应可以在较低的温度下进行. 这是因为微波辐射使焦炭表面产生电子空穴对,等效于活跃的阳离子和阴离子. 阴阳离子分别易和 NO 中的 N 与 O 亲近,从而为焦炭-NO 异相还原反应提供附加力,促进了 NO 的还原. 不过,此类型的非热效应同样需要在微波辐射的过程中才会发生,微波辐射停止,这种非热效应消失,NO 还原率回落至未加微波辐射前的初始水平.

同时,从图 5 发现,苹果木热解焦炭的还原能力在微波作用的末段,仍能保持较高的还原能力. 而对于热解兰炭,还原能力在微波作用末段呈现极为明显的降低. 这说明苹果木热解焦炭较热解兰炭有更强的持续还原能力. 不过微波开启后,热解兰炭 NO 还原率的提升大多高于苹果木热解焦炭(900 ℃、480 W 工况除外),表明虽然苹果木热解焦炭的 NO 还原率初始值更高(源于更加发达的孔隙结构),但热解兰炭在微波下的收益是高于苹果木热解焦炭的. 从表 1 可知,和苹果木热解焦炭相比,热解兰炭的碳含量更高,灰分含量更低. 碳是吸波材质,而灰分不是, 所以导致热解兰炭受微波辐射的影响更明显,在微波下的收益也更高. 这一现象也和 2.2 节中可燃指数 C、综合燃烧特性指数 S 的变化趋势相一致. 通过对 TG/DTG 的研究,可以对微波开启前后焦炭还原 NO 能力的变化进行一定程度的预估,有利于大规模工业推广.

4 结 论

本文以苹果木热解焦炭和热解兰炭两种低成

本，而且适用于工业锅炉的焦炭为研究对象，经统一热解处理后比较其孔隙结构和反应性，探讨微波辐射条件下其对 NO 的异相还原能力，并通过红外测温实验验证了微波的热效应.

1）苹果木热解焦炭的孔隙结构明显比热解兰炭的发达，苹果木热解焦炭的 BET 比表面积为 99.701 m^2/g，孔容积为 0.082 cm^3/g，均高于热解兰炭的 24.895 m^2/g 和 0.029 cm^3/g.

2）根据热重分析结果可知，苹果木热解焦炭较热解兰炭的着火和反应时间更早，反应速度更先达到最大值并燃尽；不过，其燃烧剧烈强度偏弱. 此外，苹果木热解焦炭的可燃指数 C(2.390) 和综合燃烧特性指数 S(2.716) 均低于热解兰炭(可燃指数 C 为2.527，综合燃烧特性指数 S 为3.396)，表明前者的前期反应能力、可燃性以及燃烧性能均差于后者. 苹果木热解焦炭的表观反应活化能 E 和指前因子 A 也低于热解兰炭.

3）根据焦炭异相还原 NO 的实验可知，微波辐射时两种焦炭还原 NO 的能力均有所增强，表明了微波辐射可以有效促进焦炭对 NO 的还原. 随着微波功率的提高，这种促进效果越明显. 苹果木热解焦炭的初始还原 NO 能力强于热解兰炭，但热解兰炭在微波辐射条件下的收益更明显. 根据红外测温实验的结果可知，微波辐射时各工况的焦炭表面温度均有不同程度的提高，说明微波的热效应明显，温度的提高促进了焦炭对 NO 的还原.

参考文献

[1] 中华人民共和国环境保护部. 2016 中国环境状况公报[R/OL]. [2019-10-25]. http://www.mep.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lnzghjzkgb/2017-06/P020170605833655914077.pdf

[2] BRIX J, NAVASCUÉS L G, NIELSEN J B, et al. Oxy-fuel combustion of millimeter-sized coal char: Particle temperatures and NO formation[J]. Fuel, 2013, 106:72. DOI: 10.1016/j.fuel. 2013.01.017

[3] KONTTINEN J, KALLIO S, HUPA M, et al. NO formation tendency characterization for solid fuels in fluidized beds[J]. Fuel, 2013, 108:238. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.02 .011

[4] XU Jie, SUN Rui, ISMAIL T M, et al. Nitrogen/NO conversion characteristics of coal chars prepared using different pyrolysis procedures under combustion conditions[J]. Fuel, 2018, 211: 484. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.08.078

[5] ILLÁN-GÓMEZ M J, LINARES-SOLANO A, SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA C, et al. Nitrogen oxide (NO) reduction by activated carbons. 1. The role of carbon porosity and surface area [J]. Energy & Fuels, 1993, 7(1): 146. DOI: 10.1021/ef00037a023

[6] ARENILLAS A, RUBIERA F, PARRA J B, et al. Influence of char structure on reactivity and nitric oxide emissions[J]. Fuel Processing Technology, 2002, 77:103. DOI: 10.1016/ s0378-3820(02)00077-2

[7] SHEN Jun, LIU Jiaxun, ZHANG Hai, et al. NO_x emission characteristics of superfine pulverized anthracite coal in air-staged combustion[J]. Energy Conversion and Management, 2013, 74:454. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.06.048

[8] SHEN Jun, LIU Jiaxun, MA Junfang, et al. Parametric study of reburning of nitrogen oxide for superfine pulverized coal[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 89:825. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.10.059

[9] XU Jie, SUN Rui, ISMAIL T M, et al. Effect of char particle size on NO release during coal char combustion[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(12):13406. DOI: 10.1021/ acs.energyfuels.7b02580

[10] WANG Shaobin, SLOVAK V, HAYNES B S. Kinetic studies of graphon and coal-char reaction with NO and O_2: direct non-linear regression from TG curves[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(6):651. DOI: 10.1016/j.fuproc.2004.05. 010

[11] GAO Jianmin, LI Ximei, WEI Zhenzu, et al. Effect of microwave treatment on the reactivity of synthetic coal char for NO reduction [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(12): 10679. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02395

[12] 张秀霞. 焦炭燃烧过程中氮转化机理与低 NO_x 燃烧技术的开发[D]. 杭州：浙江大学，2012
ZHANG Xiuxia. Nitrogen conversion mechanism during char combustion and development of low NO_x technology[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012

[13] NELSON P F, NANCARROW P C, BUS J, et al. Fractional conversion of char N to NO in an entrained flow reactor[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29(2):2267. DOI: 10.1016/s1540-7489(02)80276-0

[14] ZHANG Hai, JIANG Xiumin, LIU Jiaxun, et al. Application of density functional theory to the nitric oxide heterogeneous reduction mechanism in the presence of hydroxyl and carbonyl groups[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 83: 167. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.03. 067

[15] XU Jie, SUN Rui, ISMAIL T M, et al. Effect of oxygen concentration on NO formation during coal char combustion[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(7): 7502. DOI: 10.1021/acs. energyfuels.7b00293

[16] 韦振祖. 微波辐射对焦炭微结构及焦炭-NO 反应性影响研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2016
WEI Zhenzu. Effect of microwave radiation on char microstructure and char-NO reactions[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016

[17] CHANG C Y, KIM D S. Microwave induced reactions of sulfur dioxide and nitrogen oxides in char and anthracite bed[J]. Carbon, 2001, 39(8):1159. DOI: 10.1016/s0008-6223(00)00240 -2

[18] KONG Y, CHANG C Y. Reduction of NO_x adsorbed on char with

microwave energy[J]. Carbon, 1996, 34(8): 1035. DOI: 10.1016/0008-6223(96)00051-6

[19] MA Shuangchen, YAO Juanjuan, GAO Li. Experimental study on removal of NO using adsorption of activated carbon/reduction decomposition of microwave heating[J]. Environmental Technology, 2012, 33(15): 1811. DOI: 10.1080/ 09593330.2011.646318

[20] MA Shuangchen, YAO Juanjuan, JIN Xin, et al. Kinetic study on desulfurization and denitrification using microwave irradiation over activated carbon[J]. Science China Technological Sciences, 2011, 54(9): 2321. DOI: 10.1007/ s11431-011-4481-2

[21] MA Shuangchen, GAO Li, MA Jingxiang, et al. Advances on simultaneous desulfurization and denitrification using activated carbon irradiated by microwaves[J]. Environmental Technology, 2012, 33(11): 1225. DOI: 10.1080/09593330.2011. 618934

[22] 刘辉. 元宝山褐煤煤粉再燃降低氮氧化物特性及工程应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006

LIU Hui. Research on reaction characteristics and engineering application of NO_x reduction by reburning pulverized coal of Yuanbaoshan lignite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006

[23] SU S, POHL J H, HOLCOMBE D, et al. Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in pf power station boilers[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2001, 27(1): 75. DOI: 10.1016/S0360 -1285(00)00006-X

[24] 林鹏. 秸秆类生物质层燃燃烧特性的试验研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008

LIN Peng. Experimental study on the biomass combustion character in stoker-fired boiler[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2008

[25] 徐力. 层燃锅炉焦炭氮转化的调控机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019

XU Li. Research on control mechanism of char-nitrogen conversion for layer-burning boilers[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019

[26] 于陶然, 李成之, 战志刚. 热分析法研究煤的燃烧特性[J]. 冶金能源, 1989, 8(5): 41

YU Taoran, LI Chengzhi, ZHAN Zhigang. A study on characters on combustion of coals with thermogravimetry[J]. Energy for Metallurgical Industry, 1989, 8(5): 41

[27] 孙学信, 陈建原. 煤粉燃烧物理化学基础[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1991

SUN Xuexin, CHEN Jianyuan. Physical and chemical basis of pulverized coal combustion[M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 1991

[28] 董利. 生物质解耦燃烧降低 NO 排放机理及应用研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2007

DONG Li. NO reduction by decoupling combustion of biomass and its application[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2007

[29] FERRARI A, HUNT J, LITA A, et al. Microwave-specific effects on the equilibrium constants and thermodynamics of the steam-carbon and related reactions[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(18): 9346. DOI: 10.1021/ jp501206n

[30] HUNT J, FERRARI A, LITA A, et al. Microwave-specific enhancement of the carbon-carbon dioxide (Boudouard) reaction[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(51): 26871. DOI: 10.1021/jp4076965

(编辑 杨 波)