DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201809150

# $H_2S$ 对 $CH_4$ 着火延迟及还原 NO 影响的数值模拟

孙巧群[1], 王义德[2,3], 高建民[2], 杜 谦[2], 吴少华[2]

(1.哈尔滨工程大学 航天与建筑工程学院,哈尔滨 150001; 2.哈尔滨工业大学 燃烧工程研究所,哈尔滨 150001;
3.山东省特种设备检验研究院有限公司,济南 250101)

**摘 要**: 为探究硫化氢($H_2S$)在常压范围内对甲烷($CH_4$)燃烧特性的影响,采用化学动力学软件 CHEMKIN-PRO 中的 0-D 和 PFR 反应器研究 $H_2S$ 浓度、过量空气系数、压力和温度对 $CH_4$ 点火延迟及还原 NO 的影响,并通过敏感性和生成率分析揭示其化学动力学机理. 模拟结果表明:$H_2S$ 的存在促进活性基团(H,O,OH,$HO_2$,$HO_2$和 $H_2O_2$)的生成速率,从而缩短预混气点火延迟时间,且在低温下的影响作用更加明显;预混气点火延迟时间随着过量空气系数的增大而减小;压力增加亦有利于缩短点火延迟时间. $H_2S$ 可降低 $CH_4/H_2S$ 还原 NO 的温度,主要由于 $H_2S$ 降低 $CH_4$ 的反应温度,使还原性基团 $CH_i$ 在较低温度下产生;但同时 $H_2S$ 的存在,在一定程度上降低 NO 的还原效率,且在贫氧气氛中的影响更为显著.

**关键词**: 甲烷;硫化氢;点火延迟时间;氮氧化物;化学动力学;数值模拟;敏感性分析

**中图分类号**: TK16 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2019)07-0049-07

# Numerical simulation of the effect of $H_2S$ on $CH_4$ ignition delay and NO reduction

SUN Qiaoqun[1], WANG Yide[2,3], GAO Jianmin[2], DU Qian[2], WU Shaohua[2]

(1. College of Aerospace and Civil Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;
2. Research Institute of Combustion Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
3.Shandong Special Equipment Inspection Institute Co., Ltd., Jinan 250101, China)

**Abstract**: To investigate the effects of hydrogen sulfide ($H_2S$) on the combustion characteristics of methane ($CH_4$) in atmospheric pressure range, the 0-D and PFR reactors were adopted in CHEMKIN-PRO chemical kinetics software to investigate the effects of $H_2S$ concentration, excess air coefficient, pressure and temperature on $CH_4$ ignition delay and NO reduction, meanwhile sensitivity analysis was used to reveal the chemical kinetics mechanism. The modeling results showed that the $H_2S$ could promote the formation rate of active groups (H, O, OH, $HO_2$, $HO_2$, $H_2O_2$), so premixed gas ignition delay time was reduced, and the effect was more obvious at low temperature. The premixed gas ignition delay time is decreased with the increase of excess air coefficient and pressure. The $H_2S$ decreases the $CH_4$ reaction temperature and reductive group $CH_i$ are generated at lower temperature, so the $H_2S$ decreases the temperature of NO reduction by $CH_4/H_2S$. But the existing of $H_2S$ reduces NO reduction efficiency to a certain extent, and the effect is more remarkable in fuel-rich atmosphere.

**Keywords**: methane; hydrogen sulfide; ignition delay time; nitrogen oxides; chemical kinetics; numerical simulation; sensitivity analysis

氮氧化物($NO_x$)是燃煤锅炉和炉窑排放的主要大气污染物之一,它经过一系列的反应过程易形成酸雨、酸雾和光化学烟雾等[1-4]. “十三五”以来,$NO_x$ 排放标准日益严格,实现 $NO_x$ 低排放愈加重要和急迫. 再燃技术被认为是一种清洁高效、具有一定发展潜力的 $NO_x$ 控制技术[5-6]. 碳氢类(主要为 $CH_4$)再燃燃料因不含氮和高 $NO_x$ 还原率的优点,吸引了众多学者从化学反应动力学和工业应用层面对其进行深入研究,提出了许多碳氢类化合物反应机理并应用于 $NO_x$ 减排[7-9]. 然而,在常被作为再燃燃料的合成气、天然气和沼气中往往存在一种重要的“活跃”组分 $H_2S$[10]. 许多学者在 $H_2S$ 燃烧特性方面展开了实验和数值模拟研究. Chin 等[11]实验表明在克劳斯炉中,温度在1 000~1 200 ℃ $H_2S$ 的氧化速率明显快于 $CH_4$;Song 等[10]在流动反应器通过实验和数值计算提出适用于压力在3~10 MPa 范围内 $CH_4/H_2S$ 的氧化机理;Gersen 等[12]探究了高压下在快速压缩机(RCM)中添加$H_2S$对 $CH_4$着火和氧化的影响规律,结果表明添加 $H_2S$ 可加速 $CH_4$的氧化,缩短了点火延迟时间. Bongartz 等[13]研究了富氧燃烧时,酸性天然气组分对点火延迟及燃烧速率

**收稿日期**: 2018-09-21
**基金项目**: 国家自然科学基金(51506035)
**作者简介**: 孙巧群(1979—),女,讲师;
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**: 孙巧群, yasqq@163.com

的影响,结果表明 $H_2S$ 浓度的增加对火焰温度及层流燃烧速率影响相对较小,但可大幅度减少点火延迟时间. 现有学者研究 $H_2S$ 对点火延迟均为高压条件下,同时在 $H_2S$ 对 $CH_4$ 还原 $NO_x$ 影响方面研究较少. 而探究常压下 $H_2S$ 对 $CH_4$ 点火延迟及还原 $NO_x$ 的影响规律,对 $CH_4/H_2S$ 在大量常压燃烧设备中的使用及 $NO_x$ 排放控制中具有实用价值.

本文采用化学动力学软件 CHEMKIN-PRO 中闭式均相 0-D (closed homogeneous batch reactor)、柱塞流 PFR (Plug Flow Reactor) 反应器和 leeds combined mechanisms 动力学模型,探究 $H_2S$ 对 $CH_4$ 点火延迟及还原 $NO_x$ 的影响规律,结合敏感性和生成率分析揭示 $H_2S$ 影响 $CH_4$ 点火延迟时间及还原 NO 的深层机制,能够为高效清洁利用 $CH_4/H_2S$ 燃料提供一定的参考.

## 1 数值模型和分析方法

### 1.1 数值计算模型

0-D 反应器模型排除了组分输运(对流、扩散)的影响,用于研究 $CH_4/H_2S/O_2/N_2$ 预混气体在绝热定压条件下的点火延迟时间[14]. 其组分质量分数和温度的控制方程为

$$\frac{\mathrm{d}Y_k}{\mathrm{d}t}=\frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho},\qquad \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{\rho c_p}\sum_{k=1}^{n}h_k\dot{\omega}_k W_k.$$

式中:$\rho$ 为密度,kg/m$^3$; $c_p$ 为定压比热容,J/(kg·K); $h_k$ 为组分 $k$ 的比焓,J/kg; $\dot{\omega}_k$ 为组分 $k$ 的净生成率,mol/s; $Y_k$ 为组分 $k$ 的质量分数,%; $W_k$ 为组分 $k$ 的相对分子质量.

PFR 反应器模型用于模拟绝热封闭系统下的化学反应,其主要控制方程为质量方程:

$$\rho u\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x}+\rho A\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}+uA\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x}=0.$$

动量方程:

$$A\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}+\rho uA\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}+\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}x}=0.$$

气体组分方程:

$$\rho u\mathrm{d}Y_k/\mathrm{d}x=W_k\dot{\omega}_k.$$

式中:$u$ 为气体轴向速度,m/s; $A$ 为反应器横截面积,m$^2$; $\mathrm{d}F/\mathrm{d}x=a_i\cdot\rho u^2 f/2$.

### 1.2 化学动力学机理

$CH_4/H_2S$ 反应涉及碳氢类、含硫物质、含氮物质及中间自由基的相互作用. 为准确描述该化学反应,本文采用利兹大学(University of Leeds)提出的 Leeds 综合机理(Leeds Combined Mechanism)[15],它包含的机理版本为 Methane v1.5, $NO_x$ v2.0, $SO_x$ v5.1,该机理涉及 5 种元素:C、H、O、N 和 S,包含 78 种组分和 892 个不可逆基元反应;为排除 $H_2S$ 的热力和扩散因素对 $CH_4$ 点火火延迟的影响,在原机理基础上添加组分 X,其热力学参数均与 $H_2S$ 相同,它不参与任何化学反应,故 $H_2S$ 和 X 引起着火延迟的差别只是源于 $H_2S$ 的化学影响[16].

### 1.3 分析方法

敏感性分析(sensitivity analysis, SA)方法能够深入分析组分、基元反应、反应条件等因素对反应参数变化的敏感程度,能够计算出反应参数的变化对整体的影响[17]. 局部 SA 的正交表达式[18]如下:

$$\tilde{S}=\frac{k_j}{c_i}\frac{\partial c_i}{\partial k_j}=\frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j}.$$

式中:$\tilde{S}$、$k_j$、$c_i$ 分别为正交敏感性系数、反应机理中第 $j$ 个基元反应参数、第 $i$ 种组分的浓度,kmol/L.

生成率分析(rate of production analysis, ROP)可计算出某基元反应对某种组分的生成及消耗速率的贡献率,可通过追踪组分的连续变化得出所要研究组分的详细转化路径.

### 1.4 模拟工况

过量空气系数 $\lambda$ 、点火延迟时间 $\tau$ 和 NO 还原率 $\eta_{NO}$ 定义为

$$\lambda=\varphi_{O_2}/(2\varphi_{CH_4}+1.5\varphi_{H_2S}),\ \tau=Ap^{\alpha}\lambda^{\beta}[O_2]^{\gamma}\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}},$$

$$\eta_{NO}=\frac{\varphi_{NO_{in}}-\varphi_{NO_{out}}}{\varphi_{NO_{in}}}.$$

式中:$V_X$ 为组分 X 的体积分数,%; $A$ 为指前因子; $\alpha$、$\beta$ 和 $\gamma$ 为对应各项影响因子; $\varphi_{NO_{in}}$ 和 $\varphi_{NO_{out}}$ 分别为反应器入口和出口 NO 体积分数,$10^{-6}$.

采用 0-D 反应器进行预混气点火延迟研究,变量有 $H_2S$ 浓度、过量空气系数、压力和温度,其中 $H_2S$ 和 X 体积分数之和恒为 0.20%. 本文着火延迟时间定义为反应开始至 OH 自由基浓度峰值的时间间隔. 表 1 所示为 $\lambda=1.0$ 下模拟的工况.

**表 1 0-D 反应器模拟工况($\lambda$=1.0)**

Tab.1 Modeling conditions by 0-D reactor ($\lambda$ = 1.0) %

| $\varphi_{H_2S}$ | $\varphi_X$ | $\varphi_{CH_4}$ | $\varphi_{O_2}$ | $\varphi_{N_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.20 | 4.00 | 8.00 | 87.80 |
| 0.05 | 0.15 | 4.00 | 8.08 | 87.72 |
| 0.10 | 0.10 | 4.00 | 8.15 | 87.65 |
| 0.20 | 0 | 4.00 | 8.30 | 87.50 |

采用 PFR 反应器探究 $H_2S$ 对 $CH_4/H_2S$ 还原 NO 的影响规律,其结构参数及组分 $CH_4$/NO 初始浓度与 Alzueta 等[8]试验条件相同,Wang 等[19]通过对比模拟与试验数据,验证了 Leeds 综合机理的可靠性. 该模拟涉及的变量有 $H_2S$ 浓度、反应温度和过量空气系数,表 2 所示为 $\lambda=0.7$ 下模拟的工况.

**表 2　PFR 反应器模拟工况($\lambda$=0.7)**

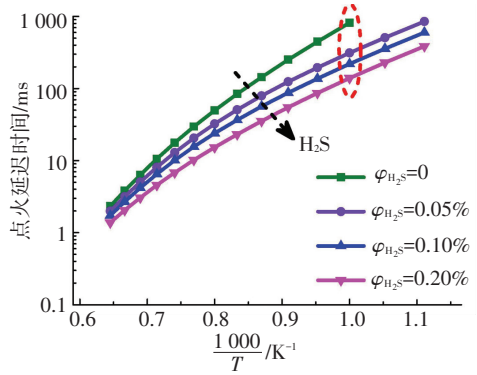
Tab.2　Modeling conditions by PFR reactor ($\lambda$ = 0.7)　$10^{-6}$

| $\varphi_{H_2S}$ | $\varphi_X$ | $\varphi_{NO}$ | $\varphi_{CH_4}$ | $\varphi_{O_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 200 | 920 | 2 800 | 3 920 |
| 50 | 150 | 920 | 2 800 | 3 973 |
| 100 | 100 | 920 | 2 800 | 4 025 |
| 200 | 0 | 920 | 2 800 | 4 130 |

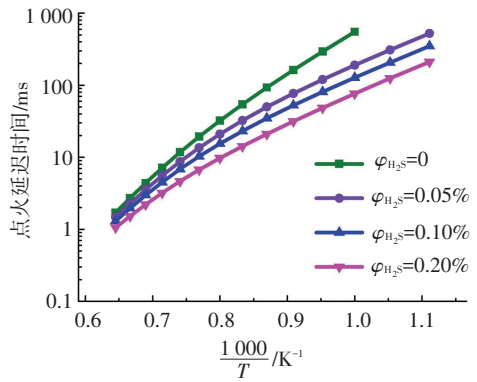
## 2　结果及讨论

### 2.1　$H_2S$ 对预混气点火延迟的影响

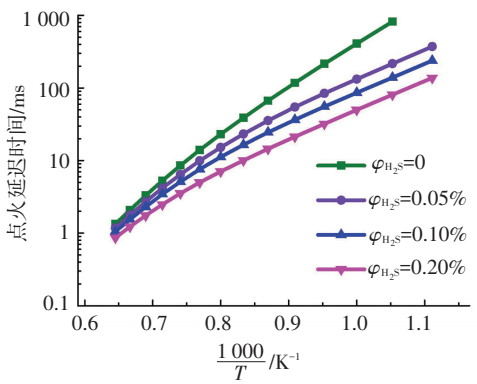
保持 $CH_4$ 体积分数 4.0%不变，选取 $H_2S$ 体积分数为 0、0.05%、0.10%和 0.20%进行对比，结果如图 1 所示.




(a) $\lambda$ = 0.8, $p$ = 0.1 MPa




(b) $\lambda$ = 1.0, $p$ = 0.1 MPa




(c) $\lambda$ = 1.2, $p$ = 0.1 MPa

**图 1　$H_2S$ 对 $CH_4/H_2S/O_2/X/N_2$ 预混气点火延迟的影响**

Fig.1　Effect of $H_2S$ on the ignition delay of $CH_4/H_2S/O_2/X/N_2$ premixed gas

由图 1 可知，在相同压力和过量空气系数下，随着 $H_2S$ 体积分数的增加，预混气点火延迟时间缩短，且低温下较高温下区别更加明显. 以图 1(a)为例，反应初始温度为 900 和 950 K 工况下，未添加 $H_2S$ 的预混气未发生着火，而有 $H_2S$ 存在的预混气着火成功，这充分说明了 $H_2S$ 可显著降低预混气的着火温度. 反应初始温度为1 000 K、$H_2S$ 的体积分数为 0、0.05%、0.10%和 0.20%时，对应的点火延迟时间为 550.33、189.52、127.31 和 76.52 ms；对比 $H_2S$=0 的工况，对应点火延迟时间降低率为 65.56%、76.87%和 86.10%. 反应初始温度为 1 350 K 时，对应的点火延迟时间降低率为 25.87%、41.75%和60.42%.

在低温下($T$ = 1 000 K)添加体积分数为 0.05%的 $H_2S$，即可明显缩短点火延迟时间(降低率 65.56%)；继续增加 $H_2S$ 的浓度虽然可进一步缩短点火延迟时间，但是降幅减小($H_2S$ 体积分数为 0.20%时，降低率 86.10%). 在高温下($T$ = 1 350 K)，$H_2S$ 体积分数为 0.05%和 0.20%的工况，点火延迟时间降低率为 25.87%、60.42%. 因此，$H_2S$ 对低温下预混气点火延迟影响作用更加显著；主要由于其他条件相同时，预混气温度越低，所需点火延迟时间越长. 该结果与 Bongartz 等[13]在高压下的研究类似.

为从化学反应动力学机理层面揭示 $H_2S$ 对预混气点火延迟的影响机制，统计分析了 $H_2S$ 对主要活性基团的影响；并结合生成率和敏感性分析，从基团转化路径和敏感性方面进行阐述. 图 2 所示为 $CH_4/H_2S/O_2/X/N_2$ 预混气主要分子及基团浓度变化.

由图 2(a)可知，添加 $H_2S$ 可显著促进活性基团(H，O，OH，$HO_2$，$HO_2$ 和 $H_2O_2$)的产生速率，且 $H_2S$ 迅速参与至反应中，即再次证明点火延迟时间的变化是由于 $H_2S$ 的作用引起的. 以 $H_2S$ 体积分数为 0.01%的工况为例，阐述 $H_2S$ 对点火延迟时间的影响机制.

基于生成率分析和不同基团反应的时间尺度，反应初期 $H_2S$ 的主要消耗反应为

$$H_2S + H \rightarrow SH + H_2, \qquad (R673)$$

$$H_2S + CH_3 \rightarrow CH_4 + SH. \qquad (R841)$$

R673 中 R 表示 Reaction，673 代表该反应在机理中的编号，下同.

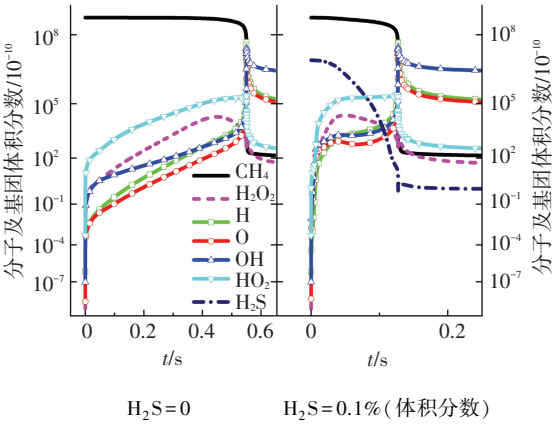
$H_2S$ 消耗反应主要生成 SH 基团，SH 基团的主要消耗反应为

$$SH + O_2 \rightarrow SO + OH, \qquad (R855)$$

$$SH + O_2 \rightarrow HSO + O. \qquad (R691)$$

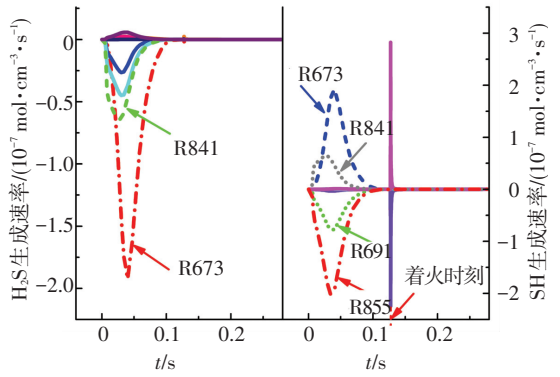
由图 2(b)可知，$H_2S$ 反应速率峰值约在 40.00 ms处，该工况下点火延迟时间为 127.31 ms，而 $H_2S$ 该时刻下已基本反应完全. 因此，$H_2S$ 对点

火延迟时间影响是由于其在反应体系中首先生成主要中间组分 SH 基团($H_2S$ 的主要消耗反应对应于 SH 基团的主要生成反应),该基团与其它分子反应生成了活性自由基 OH、H,从而加速了链式反应的进行,缩短了预混气点火延迟时间.




$H_2S=0$ $H_2S=0.1\%$(体积分数)

(a) $H_2S$ 对主要活性基团变化的影响




(b) $H_2S$ 和 SH 基团变化主控基元反应($H_2S=0.1\%$)

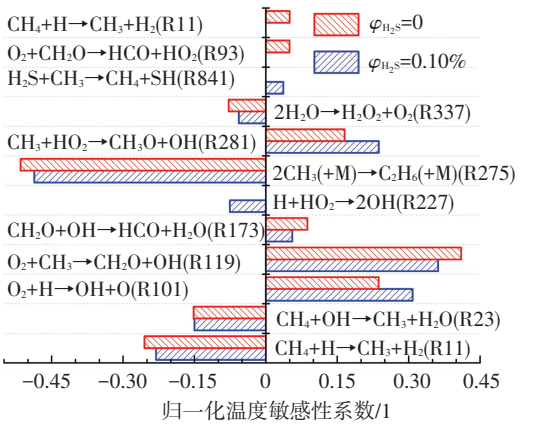
**图 2 $CH_4/H_2S/O_2/X/N_2$预混气中主要分子及基团浓度变化($T=1\ 000$ K, $\lambda=1.0$, $p=0.1$ MPa)**

Fig. 2 Concentration changes of main molecules and groups in $CH_4/H_2S/O_2/X/N_2$ premixed gas ($T$ = 1 000 K, $\lambda$ = 1.0, $p$ = 0.1 MPa)

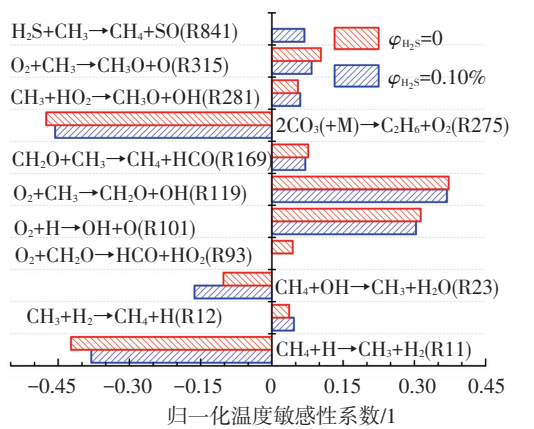
对主控基元反应进行了温度敏感性分析,如图 3 所示(注:正值表示促进,负值表示抑制,下同).

由图 3(a)可知,在低温下($T$ = 1 000 K)对比未添加 $H_2S$ 工况,主要含硫基元反应 R841 促进了反应系统的温度上升,对着火具有促进作用;因 $H_2S$ 在点火时刻前基本反应完全,故温度主控反应中未直接体现 $H_2S$ 对系统温升的促进作用.

由 3(b)图可知,在高温下($T$ = 1 350 K)含硫组分参与直接促进系统温升的反应为 R841. 与低温下有所差别是由于反应初始温度的升高使系统能量增大,总体点火延迟时间缩短;同时相比低温工况,$H_2S$消耗速率加快,系统能量的累积(温升)速率取决于 $H_2S$ 的消耗速率.




(a) $T$ = 1 000 K



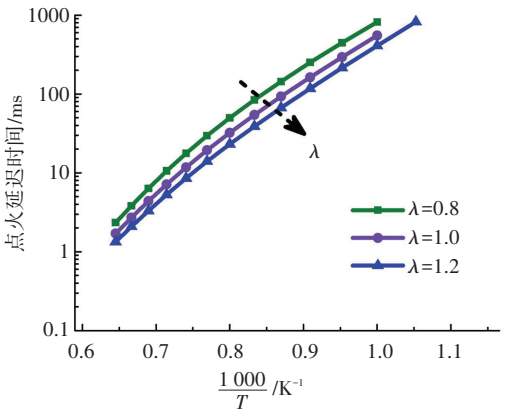

(b) $T$ = 1 350 K

**图 3 不同 $H_2S$ 体积分数下主控反应的温度敏感性系数($\lambda=1.0$, $p=0.1$ MPa)**

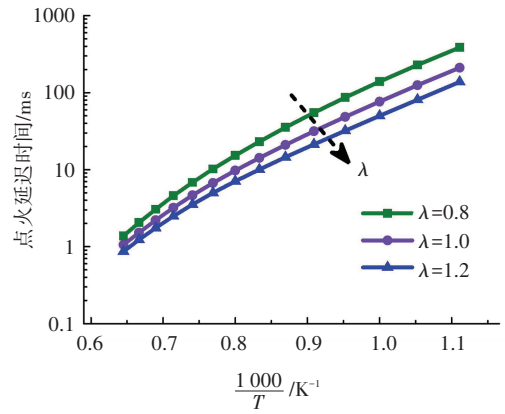
Fig. 3 Temperature sensitivity coefficient of master reaction under different $H_2S$ volume fraction ($\lambda$ = 1.0, $p$ = 0.1 MPa)

## 2.2 过量空气系数对预混气点火延迟的影响

过量空气系数($\lambda$)将影响预混气中氧气浓度值和含氧基团的变化,选取 λ 为 0.8、1.0 和 1.2 的工况进行对比分析,结果见图 4. 由图 4 可知,点火延迟时间随着 $\lambda$ 增大而减少,$H_2S$ 的存在进一步缩短点火延迟时间. 未添加 $H_2S$ 时,在低温 $T$ = 1 000 K 工况下,$\lambda$ = 0.8、1.0 和 1.2 时的点火延迟时间为 818.84、550.33 和 408.68 ms;高温工况 $T$ = 1 350 K 下为 17.68、11.74 和 8.54 ms. 当 $H_2S$ 体积分数为 0.20%时,低温 $T$ = 1 000 K 工况下相应点火延迟时间为 139.35、76.52 和 49.96 ms;高温 $T$ = 1 350 K 工况下为 6.82、4.64 和 3.52 ms,分析数据可知,低温工况下点火延迟时间的相对降低率大于高温工况. 因此,$H_2S$ 在低温下对点火延迟的影响较高温下更显著.



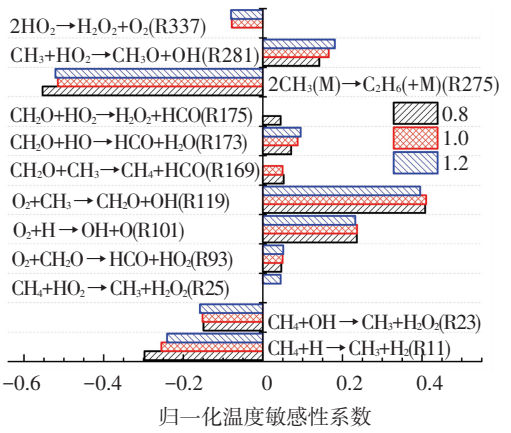

（a）$H_2S$=0（体积分数），$p$ = 0. 1 MPa



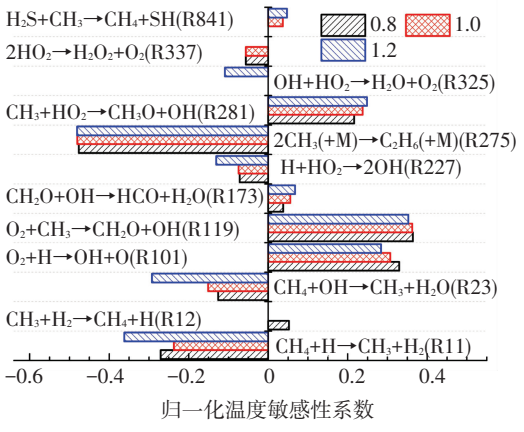

（b）$H_2S$=0.2%（体积分数），$p$ = 0.1 MPa

**图 4　过量空气系数对 $CH_4/H_2S/O_2/X/N_2$ 预混气点火延迟的影响**

Fig.4　Effect of excess air coefficient on the ignition delay of $CH_4/H_2S/O_2/X/N_2$ premixed gas




（a）$H_2S$=0（体积分数）




（b）$H_2S$=0.1%（体积分数）

**图 5　不同过量空气系数下主控反应的温度敏感性系数（$T$=1 000 K，$p$=0.1 MPa）**

Fig. 5　Temperature sensitivity coefficient of master reaction under different excess air coefficients ($T$ = 1 000 K, $p$ = 0.1 MPa)

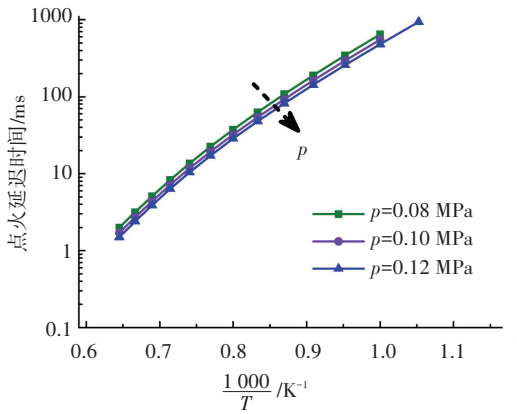
为揭示 λ 对预混气点火延迟影响机制，选取 $H_2S$体积分数为 0 和 0.10%工况，计算其主控反应的温度敏感性系数，结果如图 5 所示.

由图 5（a）可知，反应 $O_2+CH_3\rightarrow CH_2O+OH$（R119）和 $O_2+H\rightarrow OH+O$（R101）对系统温度提升具有最为明显的促进作用，这两个反应均直接受 $O_2$浓度的影响，故 λ 的增大可提高该反应的速率，缩短点火延迟时间；同时对比不同 λ 下的反应可知，λ 的增大可促进 $CH_4$向 $CH_3$的转化速率，而 $CH_3$直接参与的另一个反应 $CH_3+HO_2\rightarrow CH_3O+OH$ 亦对温升有较大影响. 由图 5（b）图可知，添加一定浓度的 $H_2S$ 后，促进温升的基元反应差别在 $H_2S+CH_3\rightarrow CH_4+SH$（R841）上，这是因为 $H_2S$ 可在更低的温度下反应生成活性基团，可为链式反应进行提供链载体，从而促进了整体反应的速率提升，而 λ 的增加大对该反应具有促进作用.

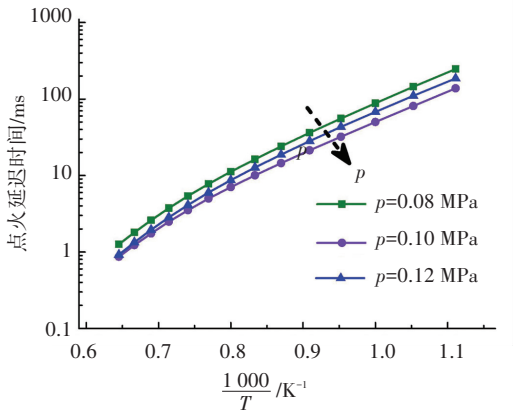
## 2.3　压力对预混气点火延迟的影响

反应系统压力增大会提高分子碰撞机率，进而提高反应速率. 因本文研究压力为常压附近，故在压力对点火延迟时间的研究中取压力 $p$ = 0.08、0.10 和 0.12 MPa 工况作简单说明，结果如图 6 所示.

由图 6（a）可知，在研究压力范围内点火延迟时间差别不大，但预混气点火延迟时间仍呈现随压力的增大而缩短的趋势. 尤其当初始温度为 950 K 时，仅当初始压力为 0.12 MPa 的工况点火成功. 由图 6（b）可知，添加体积分数为 0.20%的 $H_2S$ 后，点火延迟时间明显缩短，初始温度为 900 K 时，3 种压力下的预混气均着火成功. 在其他条件相同的提前下，添加 $H_2S$ 后不同压力下的点火延迟时间区别增大，而且低温下的点火延迟时间区别大于高温下. 这是由于温度升高，反应系统的总能量能量增大，与点火状态所需能量差减少造成的.




(a) $H_2S$=0 (体积分数), $\lambda$ = 1.0




(b) $H_2S$=0.2% (体积分数), $\lambda$ = 1.0

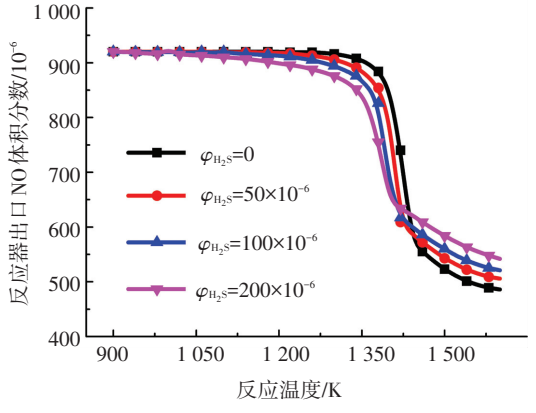
**图 6 压力对 $CH_4/H_2S/O_2/X/N_2$ 预混气点火延迟的影响**

Fig.6 Effect of pressure on the ignition delay of $CH_4/H_2S/O_2/X/N_2$ premixed gas

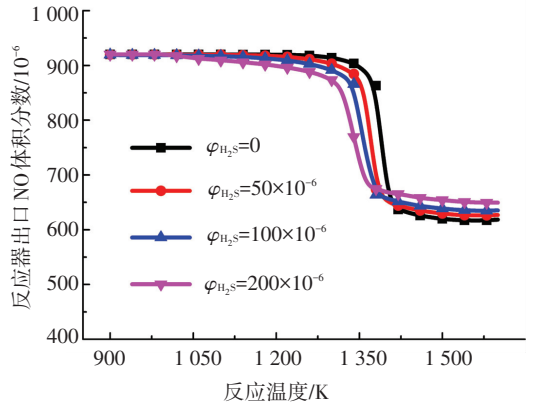
## 2.4 $H_2S$ 对 $CH_4/H_2S$ 还原 NO 的影响

在$H_2S$对$CH_4/H_2S$还原 NO 的研究中,保持 NO 的体积分数 $920\times10^{-6}$不变,对比 $H_2S$ 体积分数 0、$50\times10^{-6}$、$100\times10^{-6}$和 $200\times10^{-6}$下的反应器出口 NO 体积分数,结果如图 7 所示.

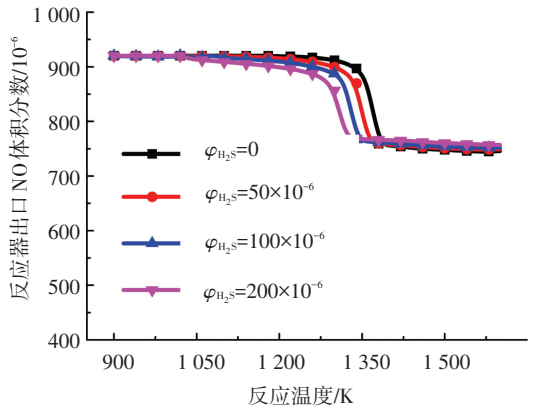
由图7可知,在贫氧($\lambda$ = 0.70、0.85)至富氧($\lambda$ = 1.15)气氛变化中,随着 $H_2S$ 浓度的增加,NO 参与反应的温度点提前,即 $H_2S$ 降低了还原 NO 的温度;以反应器出口 NO 的体积分数降低至 $850\times10^{-6}$为例,$H_2S$体积分数为 0、$50\times10^{-6}$、$100\times10^{-6}$和 $200\times10^{-6}$下,对应的温度约为 1 400、1380、1 360 和 1 340 K. 但同时由图 7 可知,随着 $H_2S$ 浓度增加,NO 的还原率降低. 以 $\lambda$ = 0.70、反应温度为 1 500 K 的工况为例,$H_2S$ 体积分数为 0、$50\times10^{-6}$、$100\times10^{-6}$和 $200\times10^{-6}$时,对应的 NO 还原率分别为 43.2%、41.0%、39.1%和 36.5%,$H_2S$ 在贫氧气氛中对 NO 还原率影响较大;当 $\lambda$ = 1.15 时,相应的 NO 还原率为 12.2%、12.0%、11.8%和11.3%,即在富氧环境中,$H_2S$ 中对 NO 还原率影响较小.



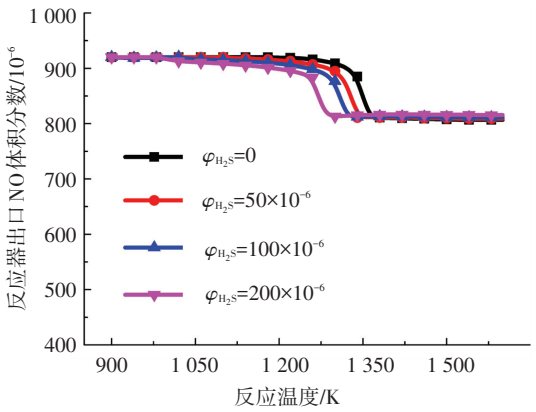

(a) $\lambda$ = 0.70




(b) $\lambda$ = 0.85




(c) $\lambda$ = 1.00

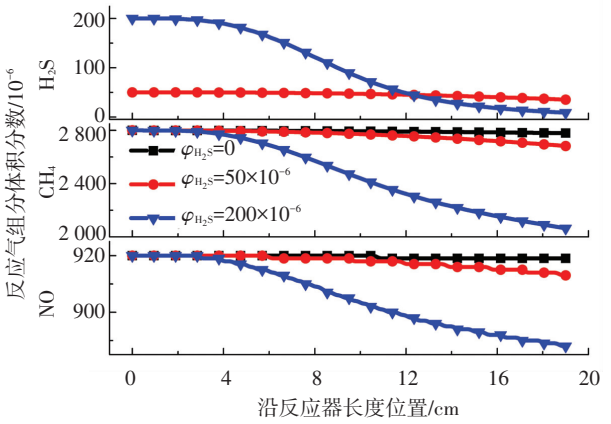



(d) $\lambda$ = 1.15

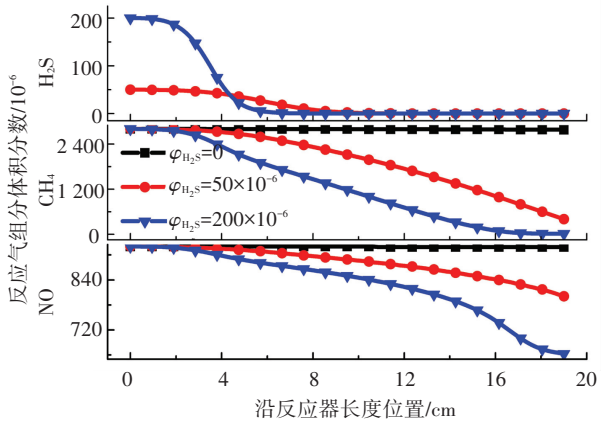
**图 7 $H_2S$ 对 $CH_4/H_2S$ 还原 NO 的影响**

Fig.7 Effect of $H_2S$ on NO reduction by $CH_4/H_2S$

$CH_4/H_2S$ 还原 NO 实质在于反应中生成的 $CH_3$、$CH_2$ 和 CH 等还原性基团对 NO 的还原作用，而 $CH_i$ 基团来源主要为 $CH_4$，因此 $CH_4$ 的起始反应温度和反应速率在一定程度上决定了 $CH_i$ 还原 NO 的起始温度和效率；而 $H_2S$ 降低了 NO 的还原温度，即可说明 $H_2S$ 可降低 $CH_4$ 反应温度. 为验证该结论，统计分析了在工况 $\lambda = 0.70$，$T = 1\ 260\ K$ 和 $T = 1\ 400$ K 下，主要组分 $CH_4$、$H_2S$ 和 NO 沿反应器长度方向的浓度变化，如图 8 所示.




(a) 反应温度 $T = 1\ 260$ K




(b) 反应温度 $T = 1\ 400$ K

**图 8　反应气组分浓度沿反应器长度方向变化($\lambda$=0.70)**

Fig. 8　Variation of concentration of reaction gas components along reactor length ($\lambda = 0.70$)

由图 8 可知，在温度 $T = 1\ 260$ K 下，当 $H_2S$ 体积分数为 0 时，$CH_4$ 几乎未反应，故 NO 浓度未发生变化；当 $H_2S$ 体积分数为 $50\times10^{-6}$ 时，$CH_4$ 浓度稍有降低，NO 还原率不足 1%；但当 $H_2S$ 体积分数提高至 $200\times10^{-6}$ 时，$CH_4$ 浓度在约 4 cm 处开始降低，这说明 $H_2S$ 的存在降低了还原 NO 所需的温度，此时 NO 的还原率约为 3.5%. 为进一步验证该结论，统计了温度为 1 400 K 下的数据. 由图 8(b)图可知，温度的升高提高了总体反应速率，但未添加 $H_2S$ 时，$CH_4$ 仍未参与反应；当 $H_2S$ 体积分数为 $50\times10^{-6}$ 和 $200\times10^{-6}$ 时，反应结束时 $CH_4$ 体积分数为 $403\times10^{-6}$ 和 $11\times10^{-6}$，对应 NO 的还原率为 12.9% 和 27.9%，这说明由 $CH_4$ 生成的还原基团未完全与 NO 反应. 综上可知，$H_2S$ 可降低 $CH_4$ 的反应温度，进而降低其还原 NO 的温度，有利于实现低温下对 NO 的还原.

## 3　结　论

1) $H_2S$ 可促进预混气活性基团的生成速率，促使链式反应的进行，缩短其点火延迟时间，且在低温下的影响作用更加明显；$H_2S$ 主要消耗路径为 $H_2S+H\rightarrow SH+H_2$ 和 $H_2S+CH_3\rightarrow CH_4+SH$，反应生成的 SH 基团主要消耗路径为 $SH+O_2\rightarrow HSO+O$.

2) 预混气点火延迟时间随着过量空气系数的增大而减少；反应 $O_2+CH_3\rightarrow CH_2O+OH$ 和 $O_2+H\rightarrow OH+O$ 对系统温升具有较大的温度敏感性，过量空气系数促进上述反应以缩短点火延迟时间. 压力增加亦有利于缩短点火延迟时间.

3) $H_2S$ 可降低 $CH_4/H_2S$ 还原 NO 的温度，主要由于 $H_2S$ 降低了 $CH_4$ 的反应温度，使还原性 $CH_i$ 基团在较低温度下产生；但同时 $H_2S$，在一定程度上降低了 NO 的还原效率，且在贫氧气氛中的影响更为显著.

## 参考文献

[1] LIU C, HUI S, ZHANG X, et al. Influence of type of burner on NO emissions for pulverized coal preheating method[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 85: 278. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2015.03.081

[2] LIU C, HUI S, PAN S, et al. The influence of air distribution on gas-fired coal preheating method for NO emissions reduction[J]. Fuel, 2015, 139: 206. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.08.068

[3] SHU Yun, WANG Hongchang, ZHU Jinwei, et al. An experimental study of heterogeneous NO reduction by biomass reburning[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 132: 111. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.12.039

[4] ZHAO Jie, WANG Qingcheng, YU Lihui, et al. Influence of the biogas reburning for reducing nitric oxide emissions in an alundum-tube reactor[J]. Atmospheric Environment, 2016, 132: 290. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.03.004

[5] SU Sheng, XIANG Jun, SUN Lushi, et al. Application of gaseous fuel reburning for controlling nitric oxide emissions in boilers[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(3): 396. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.10.011

[6] SMOOT L D, HILL S C, XU H. $NO_x$ control through reburning[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1998, 24(5): 385. DOI: 10.1016/S0360-1285(97)00022-1

[7] 陈宝明，张忠孝，毕德贵，等. 天然气再燃降低 $NO_x$ 排放的热态工业试验研究[J]. 热能动力工程，2015，30(1)：113.
CHEN Baoming, ZHANG Zhongxiao, BI Degui, et al. Hot-state industrial experimental study of the reburning of natural gas to reduce $NO_x$ emissions[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(10): 204. DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.01.030.

(下转第 62 页)