水泥分解炉高 CaO/CO_2 环境 CO 还原 NO 机制

杨建蒙[1]，戎 旭[1,2]，李 森[2]，魏小林[2,3]
(1. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院，河北 保定 071003; 2. 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; 3. 中国科学院大学 工程科学学院，北京 100049)

摘要: 通过流化床反应器模拟水泥分解炉高 CaO/CO_2 环境，并结合分子动力学广义梯度密度泛函理论，研究了 CaO 对 CO 还原 NO 的催化特性和 CO_2 促使 CaO 催化失效规律。在 900 ℃、体积分数 15% CO_2 下，CaO 催化作用可使 NO 脱除效率提高 18% 左右。在 900 ℃ 时，当 CO_2 体积分数由 5% 升至 30%，CO 对 NO 还原率由 97.0% 降低到 23.4%，且随反应时间增长 CaO 对 CO 还原 NO 的催化作用不断减弱。基于广义梯度密度泛函理论计算，CO_2，CO，NO 在 CaO 表面活性位点的吸附能依次为 CO_2(−1.869 eV) > NO(−0.781 eV) > CO(−0.669 eV)，随着 CO_2 体积分数升高或反应时间增长，吸附在 CaO 表面的 CO 和 NO 减少，高体积分数 CO_2 促使 CaO 催化作用失效。CO 还原 NO 的反应势垒(10.84 eV) 大于 CaO 表面 CO 还原 NO 反应势垒(2.06 eV)，CaO 易催化 CO 还原 NO。

关键词: 高 CaO/CO_2 环境; CO; NO 还原; 密度泛函理论
中图分类号: X 511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9954(2019)01-0001-05
DOI: 10.3969/j.issn.1005-9954.2019.01.001

Mechanism of NO reduction by CO in high CaO/CO_2 environment of cement precalciner

YANG Jian-meng[1], RONG Xu[1,2], LI Sen[2], WEI Xiao-lin[2,3]
(1. School of Energy & Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei Province, China; 2. State Key Laboratory of High-temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. School of Engineering and Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The reduction of nitric oxide by carbon monoxide catalyzed by calcium oxide and the failure patterns of catalytic activity caused by CO_2 were investigated by means of an experiment in high CaO/CO_2 environment operated by fluidized bed reactor, combined with density functional theory (DFT) calculations with the generalized gradient approximation. At 900 ℃, the efficiency of NO reduction was enhanced by 18% due to the catalytic effect of calcium oxide. NO reduction rate reduced to 23.4% from 97.0% when the volume fraction of CO_2 increased from 5% to 30%. With the increase of reaction time, the catalytic effect of CaO on NO reduction by CO decreases. Based on the density functional theory (DFT) calculations with the generalized gradient approximation, the adsorption energy of CO_2, CO and NO on the active sites of CaO surface decreases with the order of CO_2(−1.869 eV) > NO(−0.781 eV) > CO(−0.669 eV). With the increase of CO_2 volume fraction or reaction time, the amount of CO and NO adsorbed on CaO surface decreases. High volume fraction of CO_2 contributes to the failure of CaO catalytic activity. The energy barrier (10.84 eV) of NO reduction by CO without CaO is higher than that (2.06 eV) of NO reduction by CO on CaO surface. It is easier for CaO to catalyze NO reduction by CO.

Key words: high CaO/CO_2 environment; CO; NO reduction; density functional theory

在水泥生产过程当中会排放大量氮氧化物(NO_x)。目前，中国每年的水泥产量约占全球水泥产量的50%

收稿日期: 2018-05-09
基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0601503)
作者简介: 杨建蒙(1964—)，男，副教授，从事工业锅炉及电站锅炉脱硝技术研究，E-mail: yjm8123445@126.com; 李森，通信联系人，电话: (010)82544231，E-mail: lisen@imech.ac.cn。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

以上[1]，生产过程中排放的 NO_x 占我国 NO_x 总排放量 11%[2]，水泥工业已经成为我国 NO_x 排放的主要来源之一。在现代新型干法水泥生产过程中，分解炉是产生 NO_x 的主要设备之一，而分解炉烟气中 90% 以上的 NO_x 为 NO，同时还存在着大量 CO_2 和还原性气体 CO，以及悬浮在气流中的高浓度生料颗粒（主要是 CaO），为 NO 的还原提供了充分的条件[3]。因此，研究分解炉内高 CaO/CO_2 环境下 CO 还原 NO 特性对降低分解炉 NO 排放有重要意义。

Tsujimura 等[4] 研究结果表明，在 588—922 ℃ 温度范围内，CO 体积分数 0.161 0%—3.85% 条件下，$CaCO_3$ 对 CO 还原 NO 有很大的催化作用。Hansen 等[5] 研究发现 CaO 比 $CaCO_3$ 有更强的催化作用，但是在 CO_2 存在的情况下 CaO 对 CO 还原 NO 的催化活性会持续降低。Acke[6] 研究了 CaO 催化活性与颗粒尺寸大小的关系，发现 CaO 催化活性不受颗粒大小影响。Dam-Johansen[7] 研究了氧化、还原环境交替出现时 CO_2 对 CaO 催化活性的影响，并提出了一种基于活性位理论的 CaO 表面 NO 催化还原机理。已有研究表明，CaO 可以催化 CO 还原 NO，且该催化作用受 CO_2 体积分数影响。然而对催化机理的分析大都基于实验结果进行推测，对 CaO 表面 CO_2，CO，NO 等气体吸附行为和反应过程的分子动力学研究却鲜有报道。

文章针对水泥分解炉高 CaO/CO_2 环境，在流化床反应器内进行了试验研究，并结合广义梯度密度泛函理论[8-12]，研究了 CaO 对 CO 催化还原 NO 特性和 CO_2 促使 CaO 催化失效规律。

1　试验

图 1 为试验系统示意图，包括管式炉、石英管反应器、温度控制器、烟气分析仪、计算机、质量流量计和气瓶。其中反应器为石英质流化床反应器，以避免金属或金属氧化物对 NO 转化的影响；烟气分析仪采用德国芬兰公司生产的 Gasmet DX-4000 红外分析仪，测量误差为 ±2%；管式炉采用北京电炉厂生产的 SK-2-12 型立式管式电阻炉，额定温度 1 200 ℃，用于对反应器持续加热。

试验中，使用 CO_2，NO，H_2O 和平衡气体 N_2 模拟分解炉内烟气，CO 作为还原气体。N_2，CO_2，NO 和 CO 通过质量流量计控制，其中 CO_2 体积分数在 5%—30% 内变化，反应器入口 NO 体积分数为 0.1%，CO 体积分数为 4%。气体混合之后通过加湿瓶进行加湿，携带体积分数 2% 的水蒸气进入系统。试验过程中保持气体流量恒定为 3.5 L/min（标况下）。试验用 CaO 颗粒平均粒径为 120 μm，分析纯（质量分数）≥98.5%，由石英管反应器上端加入，一次加入量为 6 g，最小流化速度为 0.35 m/s。流化态的 CaO 颗粒催化 CO 还原 NO。

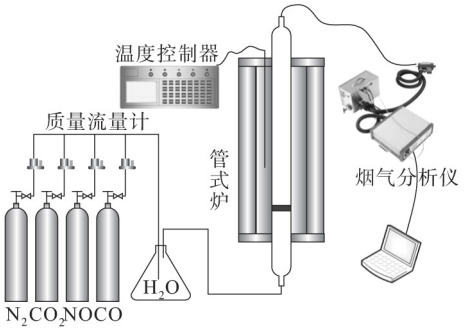


图 1　试验系统

Fig. 1　Experimental system

试验以 NO 还原率作为判断脱硝效果的依据，其中 CO 对 NO 的还原率为 η(NO)，石英管反应器入口 NO 体积分数为 φ_{in}(NO)，出口体积分数为 φ_{out}(NO)。CO 对 NO 还原率的计算公式为：

$$\eta(\mathrm{NO}) = \frac{\varphi_{in}(\mathrm{NO}) - \varphi_{out}(\mathrm{NO})}{\varphi_{in}(\mathrm{NO})} \tag{1}$$

2　结果与讨论

2.1　CaO 对 CO 还原 NO 的影响

图 2 为温度 900 ℃、体积分数 15% CO_2 下，CaO 添加和未添加时 NO 还原率随反应时间增长的变化趋势，CO，NO 初始体积分数分别为 4% 和 0.1%。

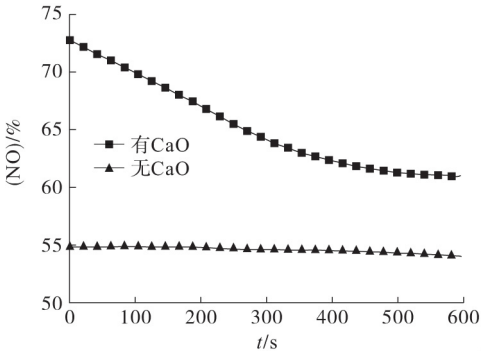


图 2　CO 对 NO 还原率随反应时间增长变化趋势

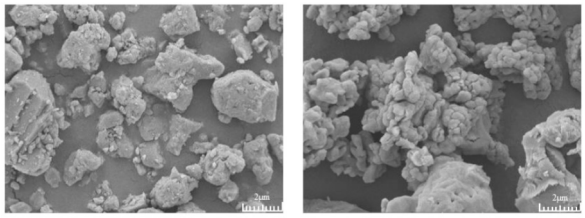
Fig. 2　Trend of NO reduction rate with increase of reaction time

由图可知，在还原反应初始时刻（$t = 0$ s），添加 CaO 时 CO 对 NO 的还原率为 73%，而未添加 CaO 时 CO 对 NO 的还原率为 55%，CaO 对 CO 还原 NO 有催化作用，可提高 NO 还原率 18% 左右。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

随着反应时间增长，未添加 CaO 条件下的 NO 还原率基本保持不变。而添加 CaO 条件下的 NO 还原率持续降低，反应 10 min 时，NO 还原率降至 61%，表明随着催化还原反应时间增长，CaO 对 CO 还原 NO 的催化作用在不断减弱。

图 3 为 CaO 颗粒参与催化还原反应前后的表面形貌图，可明显看出参与催化前的 CaO 表面是粗糙不平的，而参与催化后的 CaO 表面较为圆滑。



(a)初始形貌　(b)催化后形貌

图 3　CaO 催化前后表面形貌

Fig. 3　CaO surface morphology before and after catalyzing

2.3　CO_2 体积分数对 CaO 催化活性的抑制

为了进一步研究 CaO 催化失效规律，试验引入 CaO 催化失效率 η_n 来表征 CaO 催化作用减弱程度。催化失效率计算公式为

$$\eta_n = \eta_0 - \eta_t \tag{2}$$

式中：η_0 为反应初始时刻（$t = 0$ s）NO 还原率；η_t 为随反应时间增长任一时刻 NO 还原率。

图 4 为 900 ℃时 CaO 催化失效率随反应时间增长的变化趋势，其中 CO 初始体积分数为 4%，NO 初始体积分数为 0.1%。反应初始时刻，各个 CO_2 体积分数下的 CaO 催化失效率均为 0，CaO 的催化活性最大。随反应时间增长，CaO 的催化失效率逐渐增大，10 min 后，5% CO_2 下的 CaO 催化失效率从 0 增大至 2.46%，30% 下的 CaO 催化失效率从 0 增大至 16%，说明 CO_2 体积分数越高，CaO 催化失效速度越快，失效程度越高。

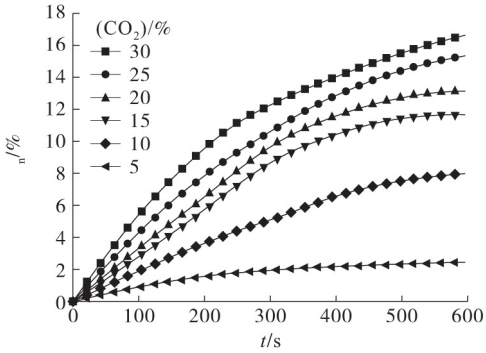


图 4　900 ℃时 CaO 催化失效率随时间增长变化趋势

Fig. 4　Trend of catalytic failure rate with increase of reaction time

由于实际生产时生料在水泥分解炉中停留时间只有 1—2 s，有必要研究反应初始时刻 CaO 催化还原 NO 特性。图 5 为温度为 900 ℃时，不同 CO_2 体积分数下，反应初始时刻氧化钙表面 NO 的还原率，其中 CO 初始体积分数为 4%，NO 初始体积分数为 0.1%。可以看出，NO 还原率随着 CO_2 体积分数升高而降低。当 CO_2 体积分数从 5% 升至 30% 时，CO 对 NO 还原率由 97.0% 降低到 23.4%。表明高 CaO/CO_2 环境下，CO 对 NO 的还原反应受到很大程度的抑制。

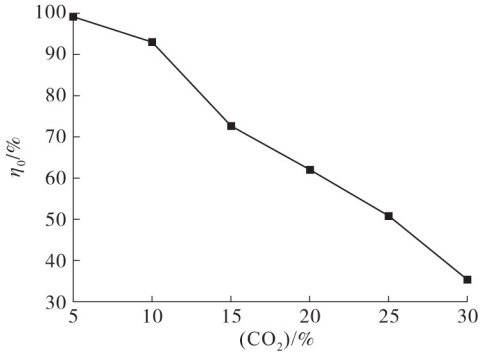


图 5　反应初始时刻氧化钙表面 CO 对 NO 的还原率

Fig. 5　NO reduction rate catalyzed by calcium oxide surface at initial reaction time

2.4　分子动力学分析

基于分子动力学广义梯度密度泛函理论，分别计算了 CO_2，CO 和 NO 3 种气体在 CaO(100) 表面 4 种吸附位置（氧顶位、钙顶位、二重桥位和四重洞位）[8] 的吸附能。图 6 为 CaO(100) 表面 4 种吸附位置。吸附能计算公式为[9]

$$E_{ads} = E_{s/m} - (E_s + E_m) \tag{4}$$

式中：$E_{s/m}$ 为 CaO(100) 面吸附了气体分子后整个吸附系统的总能量，E_s 和 E_m 分别为 CaO(100) 面的能量和气体分子的能量，E_{ads} 为分子吸附能，吸附能为负表示吸附过程为放热过程，吸附系统是稳定存在的[10]。

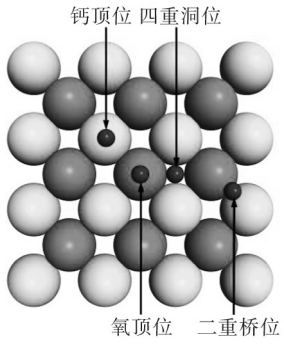


图 6　CaO(100) 表面 4 种吸附位置示意图

Fig. 6　Four adsorption sites on CaO (100) surface

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

图 7 为 CO_2，CO，NO 3 种气体分子在 CaO 表面的最稳定吸附形态，表 1 为 CO_2，CO，NO 3 种气体分子在最稳定吸附位的几何和能量参数。

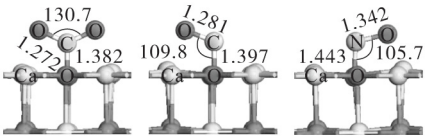


图 7　CO_2，CO，NO 在 CaO(100) 表面最稳定吸附模型

Fig. 7　Most stable adsorption structure of CO_2, CO and NO absorbed on CaO (100) surface

表 1　CO_2，CO，NO 在 CaO(100) 表面最稳定吸附位的几何和能量参数

Table 1　Geometric and energetic parameters of CO_2, CO and NO absorbed on most stable adsorption sites of CaO (100) surface

吸附物	吸附位	C(N)—O 键长/nm	O—C(N)—O 键角/(°)	吸附能/eV
CO_2	氧顶位	0.127 2	130.7	−1.869
CO	氧顶位	0.128 1	109.8	−0.669
NO	氧顶位	0.134 2	105.7	−0.781

由图 7 和表 1 可知，CO_2，CO，NO 在 CaO 表面的最稳定吸附位皆为氧顶位，即 CO_2，CO 中的碳原子和 NO 中的氮原子皆与 CaO 表面的氧原子成键。3 种气体吸附在 CaO 表面后，其分子形态都发生了改变。CO_2分子的 C—O 键长和 O—C—O 键角分别由气态时的 0.116 9 nm 和 178°转变为吸附态时的 0.127 2 nm 和 130.7°。CO_2，CO，NO 在 CaO 表面活性位点(氧顶位)的吸附能由大到小依次为 CO_2 (−1.869 eV) > NO(−0.781 eV) > CO(−0.669 eV)。说明这 3 种气体中 CO_2在 CaO(100) 表面的吸附能力最强，NO 次之，CO 最弱。

由于 CO_2比 NO 和 CO 更容易在 CaO(100) 表面吸附，且随着 CO_2体积分数的增加，吸附能力不断增强[13]。当 CO_2体积分数升高，大量 CO_2分子吸附在 CaO(100) 表面，占据了 CaO(100) 表面的活性位点，导致吸附在 CaO(100) 表面的 NO 和 CO 分子减少，仅有少部分 NO 在 CaO(100) 表面被 CO 还原，即 CaO 对 CO 还原 NO 反应的催化作用受到一定程度的抑制，NO 还原率降低。

当 CO_2体积分数保持不变，随着反应时间的增长，持续不断的 CO_2进入，吸附在 CaO(100) 表面，占据 CaO 表面活性吸附位，CaO 表面活性吸附位越来越少，导致 CaO 的对 CO 还原 NO 的催化作用减弱。而 CO_2体积分数越大，CaO 表面活性吸附位被占据越快，CaO 催化失效也越快，相同时间内，催化失效程度也越高。

基于 3 种气体分子在 CaO(100) 表面的吸附模型(图 7)，得到 CaO 催化 CO 还原 NO 的反应机理，见式(1)—(4)。气相 NO 分子和 CO 分子首先吸附在 CaO 表面活性吸附位(氧顶位)，在 CO 的作用下，吸附态的 NO 分子的 N—O 化学键断裂，NO 分子分解为 N_{ads}和孤立的 O 原子，孤立的氧原子与 CO_{ads}中的 C 原子形成新的化学键，CO_{ads}被氧化成 CO_{2ads}并从 CaO 表面脱附，N_{ads}最终形成 N_{2ads}并从 CaO 表面脱附，整个反应是 NO 在 CaO 表面吸附和分解同时伴随着 CO 的吸附和氧化的过程。结果与 Oh[12] 和 Dam-Johansen 等基于实验现象推测出的 Langmuir-Hinshelwood 反应机理一致。

$$NO + CO + 2^* \rightarrow NO_{ads} + CO_{ads} \quad (1)$$

$$NO_{ads} + CO_{ads} \rightarrow CO_{2ads} + N_{ads} \quad (2)$$

$$CO_{2ads} \rightarrow CO_2 + * \quad (3)$$

$$N_{ads} \rightarrow 1/2N_2 + * \quad (4)$$

式中：* 表示 CaO 表面活性吸附位，下标 ads 表示吸附态。

根据 CaO 催化 CO 还原 NO 的反应机理，通过 LST/QST 方法对 CaO 催化 CO 还原 NO 反应过渡态(TS1)和无 CaO 催化的 CO 还原 NO 反应过渡态(TS2)进行了搜索[13]。表 2 为 CaO 催化时和无 CaO 催化时 CO 还原 NO 反应路径的反应势能和反应能垒，图 8 为反应路径的势能变化。

表 2　CO 还原 NO 各步反应的反应能垒和反应势能

Table 2　Calculated energy barrier and reaction energy for each step reaction of NO reduction by CO

项目	反应	反应能垒/eV	反应势能/eV
CaO 催化	$NO + CO + 2^* \rightarrow NO_{ads} + CO_{ads}$	—	−1.59
	$NO_{ads} + CO_{ads} \rightarrow CO_{2ads} + N_{ads}$	2.06	−1.31
	$N_{ads} + CO_{2ads} \rightarrow 1/2N_2 + CO_2 + 2^*$	—	6.3
无 CaO 催化	$NO + CO \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$	10.84	3.4

结合表 2 和图 8，发现在有 CaO 催化时，CO_{ads}还原 NO_{ads}的反应能垒为 2.06 eV，而没有 CaO 催化时 CO 还原 NO 的反应能垒为 10.84 eV，即(CO_{ads} + NO_{ads})比(CO + NO)含有的能参加化学反应的最低限度的能量要低，说明(CO + NO)不易形成活化的

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中间产物，反应难以进行。因此，在 CaO 表面 CO_{ads} 还原 NO_{ads} 更容易进行，即 CaO 对 CO 还原 NO 有催化作用。

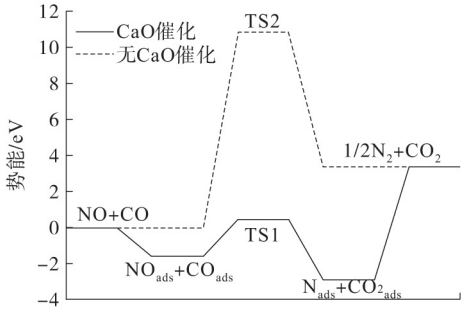


图 8　CO 还原 NO 各步反应势能

Fig. 8　Potential energy profile for each step reaction of NO reduction

3　结论

针对水泥分解炉运行工况，在流化床反应器内进行了试验研究，并结合分子动力学密度泛函理论，得出以下结论：

(1) CaO 对 CO 还原 NO 具有催化作用，在 900 ℃，15% CO_2 体积分数，4% CO 体积分数下 CaO 的添加可提高 NO 还原率 18% 左右。这是由于在 CaO 表面($CO_{ads}+NO_{ads}$)发生反应的反应能垒(2.06 eV)要低于非吸附态的(CO+NO)反应能垒(10.84 eV)。

(2) CaO 对 CO 还原 NO 的催化作用随 CO_2 体积分数升高或反应时间增长会逐渐失效，CO_2 体积分数越高，失效速度和失效程度越大。这是由于 CO_2，CO，NO 在 CaO 表面活性位点的吸附能依次为 CO_2(−1.869 eV) > NO(−0.781 eV) > CO(−0.669 eV)，当 CO_2 体积分数升高或反应时间增长，大量 CO_2 占据活性位点，吸附在 CaO 表面的 CO 和 NO 减少，高体积分数 CO_2 促使 CaO 催化作用失效。在实际水泥分解炉中，炉体底部 CO_2 体积分数较低(15% 左右)，在该部位送入再燃煤粉产生大量 CO，有利于还原 NO。

志谢：感谢北京科技大学提供计算资源，感谢国家重点研发计划(2016YFB0601503)对本工作的支持。

参考文献：

[1] 吴宪，齐庆杰，刘新，等. SNCR 技术水泥脱硝氨水脱硝反应动力学机理分析 [J]. 化学工程，2016，44(6)：13-17.

[2] FU Shilong，SONG Qiang，TANG Junshi，et al. Effect of CaO on the selective non-catalytic reduction de NO_x，process：Experimental and kinetic study [J]. Chemical Engineering Journal，2014，249(4)：252-259.

[3] 吕刚，陆继东，谢新华，等. 水泥分解炉内煤焦及煤粉还原 NO 的试验 [J]. 华中科技大学学报：自然科学版，2011(8)：124-128.

[4] TSUJIMURA M，FURUSAWA T，KUNII D. Catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over calcined limestone. [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan，1983，16(6)：524-526.

[5] HANSEN P F B，DAM-JOHANSEN K，JOHNSSON J E，et al. Catalytic reduction of NO and N_2O on limestone during sulfur capture under fluidized bed combustion conditions [J]. Chemical Engineering Science，1992，47(9/10/11)：2419-2424.

[6] ACKE F，DAN S. Apparent activation energies for the reduction of NO by CO and H_2 over calcined limestone and CaO surfaces [J]. Energy & Fuels，1998，12(5)：945-948.

[7] DAM-JOHANSEN K，HANSEN P F B，RASMUSSEN S. Catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over calcined limestone：reversible deactivation in the presence of carbon dioxide [J]. Applied Catalysis B Environmental，1995，5(4)：283-304.

[8] 刘亮，洪迪昆，冯于川，等. CaO 基 CO_2 吸附剂掺杂/负载活性组分的第一性原理 [J]. 燃烧科学与技术，2017，23(5)：412-417.

[9] LIU Ruiqiu，SHEN Wei，ZHANG Jinsheng，et al. Adsorption and dissociation of ammonia on Au (1 1 1) surface：A density functional theory study [J]. Applied Surface Science，2008，254(18)：5706-5710.

[10] NOVELL-LERUTH G，VALCARCEL A，CLOTET A，et al. DFT characterization of adsorbed NH(x) species on Pt(100) and Pt(111) surfaces [J]. Journal of Physical Chemistry B，2005，109(38)：18061-9.

[11] OH S H，FISHER G B，CARPENTER J E，et al. Comparative kinetic studies of CO-O_2，and CO-NO reactions over single crystal and supported rhodium catalysts [J]. Journal of Catalysis，1986，100(2)：360-376.

[12] JIANG Zhao，QIN Pei，FANG Tao. Mechanism of ammonia decomposition on clean and oxygen-covered Cu (1 1 1) surface：A DFT study [J]. Chemical Physics，2014，445：59-67.

[13] 何涛，曹彬，胡军印，等. 高温下钙基吸附剂吸附 CO_2 的研究 [J]. 化学工程，2007(12)：8-11.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net