

木片热解气与氨复合还原NO的实验研究

乌晓江, 朱志祥, 张启超

上海交通大学机械与动力工程学院, 上海

收稿日期: 2025年5月27日; 录用日期: 2025年6月20日; 发布日期: 2025年6月27日

摘要

开发绿色、高效、低成本的脱硝技术对我国控制燃烧产生的氮氧化物有重要意义。本文搭建高温燃烧反应机理试验台, 通过实验研究木片热解气与氨(NH₃)复合还原NO的特性规律。结果表明, 采用单一热解气作为还原剂时, 温度和过量空气是影响NO还原的关键因素, 越高的反应温度, 越低的过量空气系数越有利于NO还原。采用木片热解气与NH₃复合还原NO时, 过量空气系数为0.2~0.6时添加NH₃对NO还原的促进作用更加显著, 木片热解气与氨复合还原的最优工况: 1200℃、过量空气系数为0~0.2以及氨氮摩尔比为0.67时, 可实现90.39%~94.45%的NO还原效率, 本研究为开发新型脱硝技术提供参考。

关键词

热解气, 氨还原剂, 氮氧化物, 还原特性, 实验研究

Experimental Study on Combined Reduction of NO by Wood Chip Pyrolysis Gas and Ammonia

Xiaojiang Wu, Zhixiang Zhu, Qichao Zhang

School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai

Received: May 27th, 2025; accepted: Jun. 20th, 2025; published: Jun. 27th, 2025

Abstract

The development of green, efficient, and low-cost denitrification technologies is of great significance for controlling combustion-generated nitrogen oxides (NO_x) in China. In this study, a high-temperature combustion reaction experimental platform was established to experimentally investigate the synergistic reduction behavior of nitric oxide (NO) using pyrolysis gas derived from wood chips in combination with ammonia (NH₃). The results demonstrate that, when pyrolysis gas is used

as the sole reducing agent, both reaction temperature and excess air coefficient are key factors influencing NO reduction; elevated temperatures and lower excess air coefficients are more favorable toward NO reduction. When combining wood chip pyrolysis gas with NH₃, the promoting effect of NH₃ on NO reduction becomes more pronounced at excess air coefficients in the range of 0.2~0.6. The optimal operating conditions for the combined reduction process are identified as: reaction temperature of 1200°C, excess air coefficient of 0~0.2, and an ammonia-to-nitrogen molar ratio of 0.67, under which an NO reduction efficiency of 90.39%~94.45% can be achieved. This study provides a reference for the development of novel denitrification technologies.

Keywords

Pyrolysis Gas, Ammonia Reductant, Nitrogen Oxides, Reduction Characteristics, Experimental Study

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

近年来,我国煤电机组正在推行的超净排放要求,NO_x排放浓度排放限值不高于50 mg/m³。目前普遍采用的脱硝工艺是炉内低氮燃烧技术与烟气后处理技术如选择性催化还原技术(SCR)、非选择性催化还原技术(SNCR)等相结合的方法,虽然能应对当前严格的NO_x排放限值,但存在氨逃逸严重、反应温度窗口较窄、尾部烟道堵塞、投资及运行成本高等问题。特别是SNCR技术,其最佳反应温度窗口通常在850°C~1100°C之间,在更高温度或更低温度下效率会显著下降,且对喷氨均匀性要求高,容易造成氨逃逸和N₂O等副产物生成。实现高效还原NO_x的同时如何降低脱硝成本成为亟待解决的问题。

生物质是一种目前广为关注的绿色能源,不仅可以作为燃料,同时生物质热解气中含有大量烃类物质如H₂、CH₄、C₂H₂等可以作为还原剂还原燃烧产生的NO,这为开发绿色、高效的脱硝技术提供了新思路。许多学者对不同生物质(如稻草、秸秆、城市固体废物等)热解气用于NO_x还原进行了研究,发现不同生物质热解气的组分(如H₂、CO、CH₄及C_xH_y的含量和比例)存在差异,这直接影响其还原NO的效率和最佳反应条件。例如,富含H₂和轻质烃的热解气通常在较低温度下表现出更高的活性,而CO含量较高的热解气可能需要更高的温度或与其他还原剂协同作用。与这些研究相比,本研究选用的银杉木片作为一种特定木质生物质,其热解气组分特性及其与NH₃的协同还原机制有其独特性,值得深入探讨。生物质热解气与NH₃复合还原NO技术因其环保、高效、适用性广而被关注,不少学者做了大量研究,目前普遍认为采用热解气与NH₃复合还原NO时,热解气中的气体组分对NH₃之间可能存在耦合作用。CO能够使NH₃还原NO的温度窗口向低温方向移动[1]-[4],可能原因包括(1)CO的氧化燃烧导致局部温度升高;(2)CO参与的燃烧反应CO + OH = CO₂ + H产生的H自由基能够引发链式反应,提高OH自由基的净生成量。CH₄和H₂的添加同样使NH₃的脱硝温度窗口向低温方向移动[5]-[8]。Zhang等[5]指出CH₄能够使NH₃-NO温度窗口向低温方向移动,随着CH₄/NO摩尔比的增加,最佳脱硝温度向低温方向移动越显著。同时,添加CH₄能够加快NH₃-NO反应速率,缩短完成反应所需的停留时间。Javed等[7]对比了CO和H₂对尿素溶液脱硝特性的影响,发现H₂和CO均能使尿素溶液脱硝温度窗口向低温方向移动,H₂的作用效果较CO更为显著。Yao等[9]认为,相较于CO和CH₄,C₃H₈在极低的温度(650°C)下能够有效提高NO还原效率。低温条件下CO、CH₄和C₃H₈的部分氧化是增强低温条件下NH₃脱硝性能的主要原因,三者不同的氧化行为导致了不同的影响效果。Bae等[10]对比研究了CO、CH₄、醇类、苯酚、甲

苯、挥发性有机化合物 VOCs 等对 NH₃-NO 反应的影响。CO 和 CH₄ 导致最佳反应温度降低并拓宽反应温度窗口；醇类添加剂(CH₃OH、C₂H₅OH)导致最佳反应温度降低同时最大 NO 还原效率略有降低；苯酚和甲苯导致最佳反应温度降低约 100~150℃；挥发性有机化合物则可以提高 NO 还原效率。Gasnot 等[11]研究了 CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、CH₃OH、C₂H₅OH 和 CO 等对 NH₃ 还原 NO 过程的影响，结果表明，添加上述物质促进了低温条件下 OH 自由基的生成，使最佳反应温度向低温方向移动约 100℃，但并不会显著影响最大 NO 还原效率。尽管国内外学者针对 H₂、CH₄、CO 等气体与 NH₃ 复合 NO 过程开展了大量研究工作，但研究工作主要聚焦于典型的 SNCR 工况，关于高温还原性气氛下热解气主要组分(H₂、CO、CH₄)对 NH₃-NO 反应特性的影响的研究相对较少，特别是针对特定木片热解气与 NH₃ 在更宽温度范围和不同过量空气系数下的协同作用及其与传统 SNCR 技术的比较优势，尚缺乏系统性的实验数据和机理分析。

本文选取常见生物质银杉木片热解气与 NH₃ 还原 NO 特性开展实验研究，分析温度、过量空气系数、热解气活性组分与 NO 摩尔比、氨氮摩尔比等因素对 NO 还原效率的影响，并基于化学动力学分析，探讨上述因素的影响机制。

2. 实验系统介绍

本文自行设计搭建高温管式炉实验台，实验系统示意图如图 1 所示。实验系统主要由配气系统、反应系统和气体采集系统组成。管路系统由高压气瓶、减压阀、质量流量控制器、混气罐等组成，主要功能是向管式流动反应器提供反应所需气体。根据现场测试数据配置相应的钢瓶气，保持木片热解气中可燃组分的相对比例不变并将 C₂H₄、CH₄、H₂ 和 CO 的体积分数分别稀释至 0.658%、1.6%、1.62%和 6.26%，采用氩气作为平衡气。高温反应系统由石英管式反应器及电加热炉组成，真空管式电加热炉采用硅钨棒作为加热元件，额定功率为 8 kW，空炉时最高使用温度为 1600℃。气体采集测量单元主要包括取样枪和 testo 340 便携式烟气分析仪等组成。由于实际温度高于烟气分析仪的烟气探针的工作温度，采用耐高温的刚玉管作为取样探枪采集炉膛中心的高温烟气。

反应温度设定为 900℃~1300℃，间隔为 100℃。保持气体总流量为 3 L/min，其中 CO₂、NO 体积分数分别为 16%和 600 ppm，热解活性组分与 NO 的摩尔比 β 分别设定为 9、12 和 15，过量空气系数 λ 设定为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 和 1.5。当开展木片热解气与氨复合还原 NO 实验研究时，温度设定为 900℃和 1200℃，NH₃ 体积分数分别设定为 400 ppm 和 200 ppm。

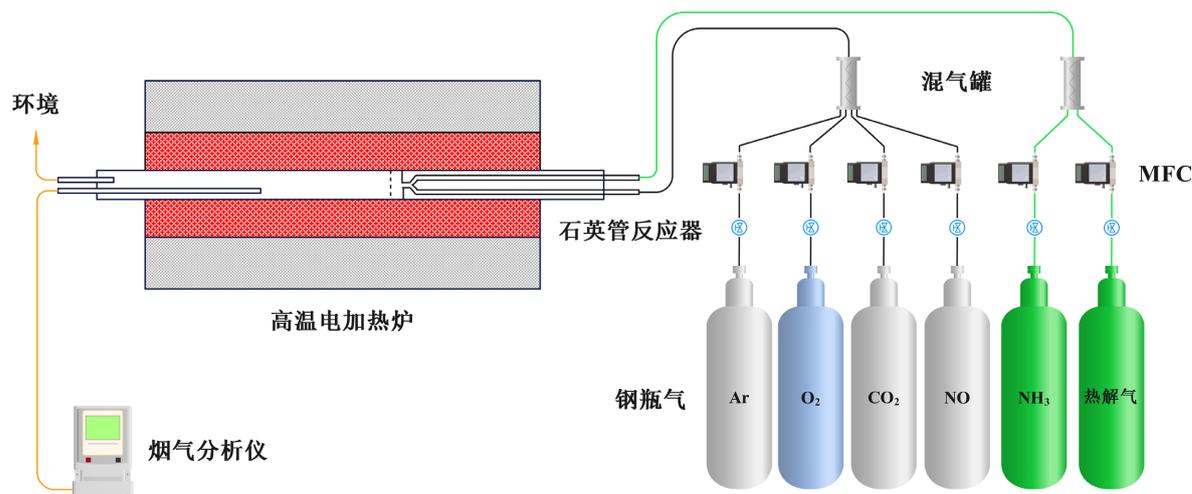


Figure 1. High-temperature tubular reactor experimental system
图 1. 高温管式炉实验系统

还原效率 η 的计算公式如下:

$$\eta = \frac{[\text{NO}]_i - [\text{NO}]_f}{[\text{NO}]_i} \times 100 \quad (1)$$

式中, $[\text{NO}]_i$ 表示初始 NO 体积分数, ppm; $[\text{NO}]_f$ 表示在恒温段末端测量的 NO 体积分数, ppm。

3. 结果分析

3.1. 木片热解气还原 NO 实验结果分析

温度对木片热解气脱硝特性的影响规律如图 2 所示。由图可知, 过量空气系数 λ 为 0 时, 木片热解气的 NO 还原效率随温度升高而升高, 1300℃ 时取得最大的 NO 还原效率 95.85%。过量空气系数 λ 为 0.2~0.8 时, 木片热解气的 NO 还原效率随温度均呈现先升高后降低的趋势。过量空气系数 $\lambda=0.2$ 时, 木片热解气在 1200℃ 时 NO 还原效率达到最大值 88.09%; 过量空气系数 λ 为 0.4~0.8 时, 木片热解气的最佳脱硝温度均为 1000℃, 最大脱硝效率分别为 57.83%、43.41% 和 30.02%。而当过量空气系数为 1.0~1.5 时, 木片热解气的 NO 还原效率随温度升高逐渐降低。因此, 木片热解气的脱硝温度窗口随过量空气系数的减小向高温方向移动, 且过量空气系数越小, 最大 NO 还原效率越高。

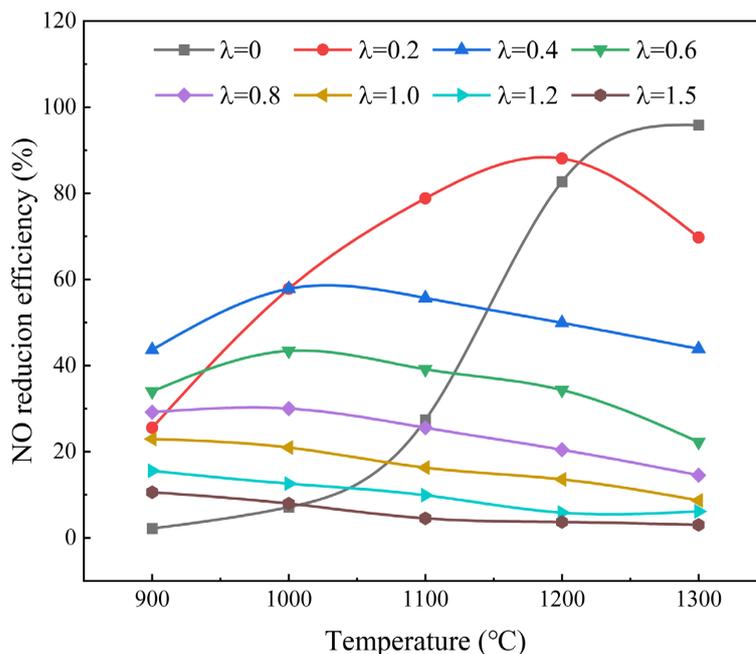


Figure 2. Effects of temperature on the NO reduction characteristics of pyrolysis gas derived from wood chips
图 2. 温度对木片热解气脱硝特性的影响规律

过量空气系数对木片热解气的 NO 还原特性的影响规律如图 3 所示。温度低于 1300℃ 时, NO 还原效率均随过量空气系数增加先升高后降低, 存在一个最佳的过量空气系数使得 NO 还原效率最高, 且最佳过量空气系数随温度的升高逐渐降低。温度由 900℃ 升高至 1200℃ 时, 最佳过量空气系数由 0.4 逐渐降低至约 0.1~0.2 左右; 而当温度高于 1300℃ 时, NO 还原效率随过量空气系数的增加而逐渐降低, O_2 浓度为 0 时木片热解气取得最大的 NO 还原效率。综上, 越高的反应温度, 越强烈的还原性气氛越有利于木片热解气还原 NO。

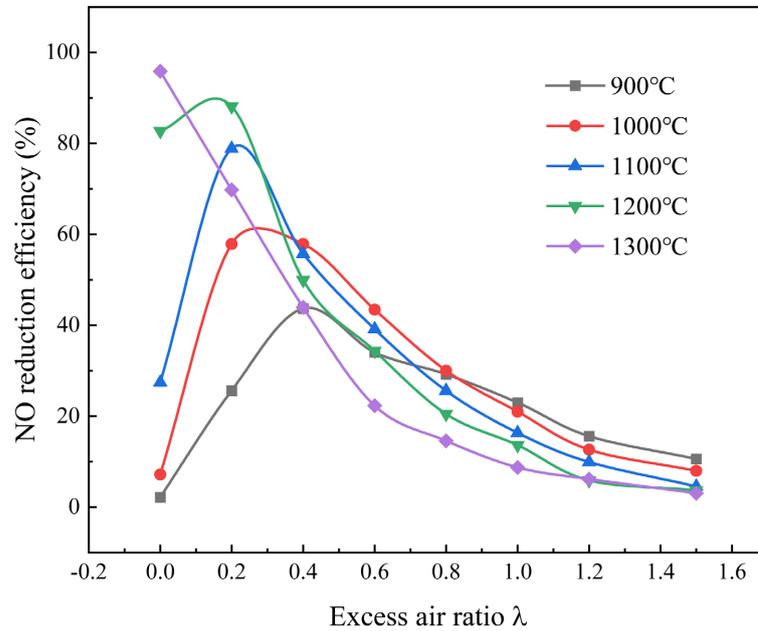


Figure 3. Effects of excess air ratio on NO reduction characteristics of pyrolysis gas derived from wood chips
图 3. 过量空气系数对木片热解气脱硝特性的影响规律

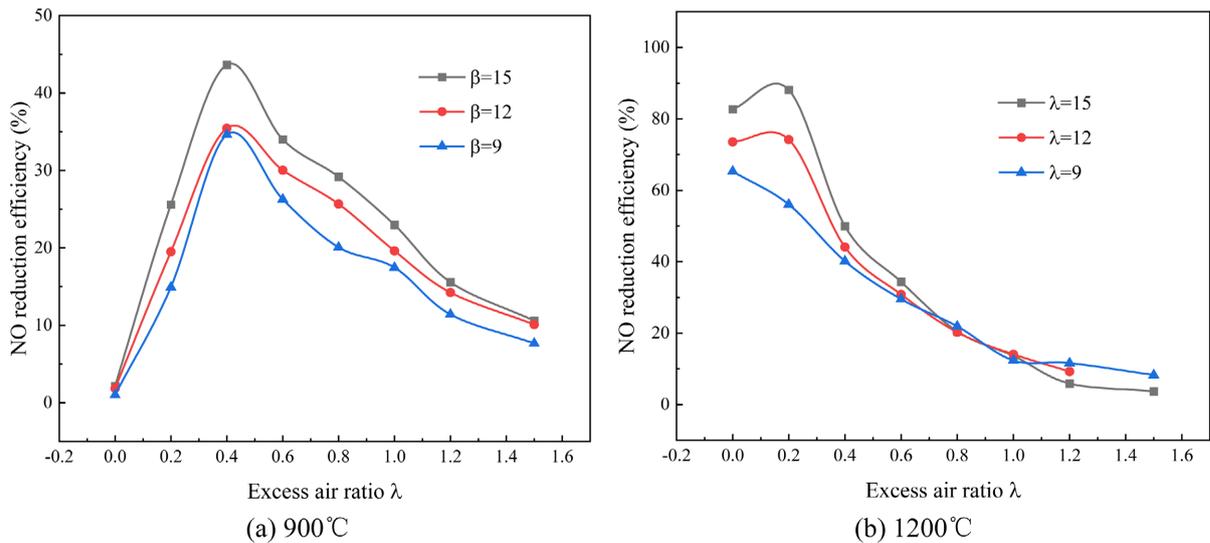


Figure 4. Effects of molar ratio of reducing agents in pyrolysis gas to NO on the NO reduction characteristics
图 4. 热解气活性组分与 NO 的摩尔比对 NO 还原特性的影响规律

900°C和1200°C时热解气活性组分与NO的摩尔比 β 对NO还原特性的影响规律如图4所示, β 分别为15、12和9。由图可知,增大 β 有利于提高NO还原效率。反应温度为900°C时,当热解气活性组分与NO的摩尔比由9增加至15,最佳过量空气系数保持0.4不变,但最大NO还原效率由34.63%升高至43.65%。值得注意的是,900°C无氧工况,热解气通过热裂解和氧化裂解产生还原性基团的速率较慢,热解气不能有效还原NO,NO还原效率均低于3%,此时提高活性组分与NO的摩尔比并不能促进NO还原。反应温度为1200°C,过量空气系数低于0.4时,热解气活性组分与NO的摩尔比的增加能够提高NO还原效率,而当过量空气系数高于0.4时,热解气的氧化反应占据主导地位,此时增大 β 对NO还原的促

进作用逐渐减弱。 $\beta = 12$ 时, 木片热解气的 NO 还原效率明显高于水煤浆热解气, 说明烃类气体是热解气中发挥 NO 还原作用的主要组分。

3.2. 木片热解气与 NH_3 复合还原 NO 实验研究

热解气活性组分与 NO 的摩尔比为 9、12 和 15 时, 添加 200 ppm 和 400 ppm NH_3 对 NO 还原的促进作用如图 5 所示, 温度选取 1200℃ 和 900℃。温度为 1200℃ 时, 单独通入热解气时 NO 还原效率在过量空气系数为 0~0.2 时取得最大值, 过量空气系数高于 0.2 时, NO 还原效率逐渐降低。 $\beta = 9$ 和 12 时, 在过量空气系数为 0~1.5 范围内添加 NH_3 对 NO 还原均有促进作用, 且随着 NH_3 体积分数升高, 促进作用逐渐增强。 NH_3 对 NO 还原的促进作用均在过量空气系数为 0.2 时取得最大值。而当 $\beta = 15$ 时, NH_3 对 NO 还原的促进作用在 0.6 时取得最大值, 可能是因为 $\lambda = 0$ 和 0.2 时, 热解气的还原效率已经相对较高, 添加 NH_3 对 NO 还原的促进作用有限。同时, 在过量空气系数大于 1.2 时, 添加 NH_3 对 NO 还原几乎没有促进作用, 甚至导致 NO 还原效率的降低。因为 $\beta = 15$ 时, H_2 、CO 等热解活性组分体积分数更高, 有利于提高 OH、O 自由基的浓度, 从而促进 NH_3 等自由基氧化生成 NO, 导致还原效率的降低。

温度为 900℃ 时, 单独通入木片热解气时 NO 还原效率均随过量空气系数的增加先升高后降低, 最佳的过量空气系数为 0.6。过量空气系数为 0 时, OH、O 等自由基浓度较低, 添加 NH_3 对于 NO 还原的促进作用较弱。而在有氧存在时, 添加 NH_3 对于 NO 还原均有促进作用。 $\beta = 9$ 、12 和 15 时, NH_3 对 NO 还原的促进作用均在过量空气系数为 0.4 时取得最大值。与 1200℃ 不同的是, 900℃ 时 NH_3 自由基的氧化速率有限, NH_3 在较高的过量空气系数下对 NO 还原仍具有一定的促进作用。综合所述可得, 温度范围为 900℃~1200℃ 时, 过量空气系数为 0.2~0.6 时最有利于发挥 NH_3 的 NO 还原作用。

对比 900℃ 和 1200℃ 可以发现, 对于有氧工况, 在 900℃ 时添加 NH_3 对于 NO 还原的促进作用更显著。在有 O_2 以及 H_2 、CO 等存在时, NH_3 的脱硝温度窗口位于较低的温度范围内, 900℃ 的温度条件更有利于发挥 NH_3 的 NO 还原作用。尽管如此, 900℃ 时热解气与 NH_3 复合还原的最大脱硝效率均低于 1200℃ 时。1200℃、 $\beta = 15$ 、过量空气系数为 0~0.2 时, 木片热解气与 NH_3 复合还原可实现 94.79%~100% 的 NO 还原效率; β 由 15 降低至 12, 过量空气系数为 0~0.2 时, 木片热解气与 NH_3 复合还原可实现与之相当的 NO 还原效率(90.39%~94.45%)。在实际应用中, 降低热解气活性组分与 NO 的摩尔比有利于提高燃料的燃尽率, 对于提高锅炉热效率具有重要意义。然而, β 继续由 12 降低至 9 时, 过量空气系数为 0~0.2 时, 木片热解气与 NH_3 复合还原的脱硝效率降低至 81.27%~85.31%。因此综合考虑 NO 还原和燃料燃尽时, 木片热解气与 NH_3 复合还原的最优工况为: β 、过量空气系数和氨氮摩尔比分别为 12、0~0.2 和 0.67。

4. 结论

采用单一木片热解气还原 NO 时, 反应温度越高, 越低的过量空气系数越有利于 NO 还原。烃类气体和 H_2 的氧化速率较 CO 更高, 为保证木片热解气具有较高的 NO 还原效率, 合适的过量空气系数应保证 O_2 不能将烃类气体和 H_2 全部氧化为 CO 和 H_2O , 对于木片热解气, 合适的过量空气系数为 0~0.4。

采用木片热解气与 NH_3 复合还原 NO 时, 温度为 900℃~1200℃ 时, 过量空气系数为 0.2~0.6 时 NH_3 对于 NO 还原的促进作用更加显著。综合考虑燃料的燃尽和 NO 还原, 最优的热解气与 NH_3 复合还原工况为: $\beta = 12$ 、400 ppm NH_3 、过量空气系数为 0~0.2, 复合还原的 NO 还原效率为 90.39%~94.45%。

结果表明, 木片热解气与 NH_3 复合还原技术相比传统 SNCR 技术, 在高温(如 1200℃)和低过量空气系数条件下具有更高的 NO 还原效率, 拓宽了高效脱硝的温度范围上限。这主要归因于木片热解气中丰富的 H_2 、 CH_4 等还原性组分与 NH_3 产生的协同效应, 促进了关键自由基的生成, 从而强化了 NO 的还原。此外, 不同于其他生物质(如稻草、秸秆)热解气, 银杉木片热解气在特定组分(如短链烃类)上可能具有

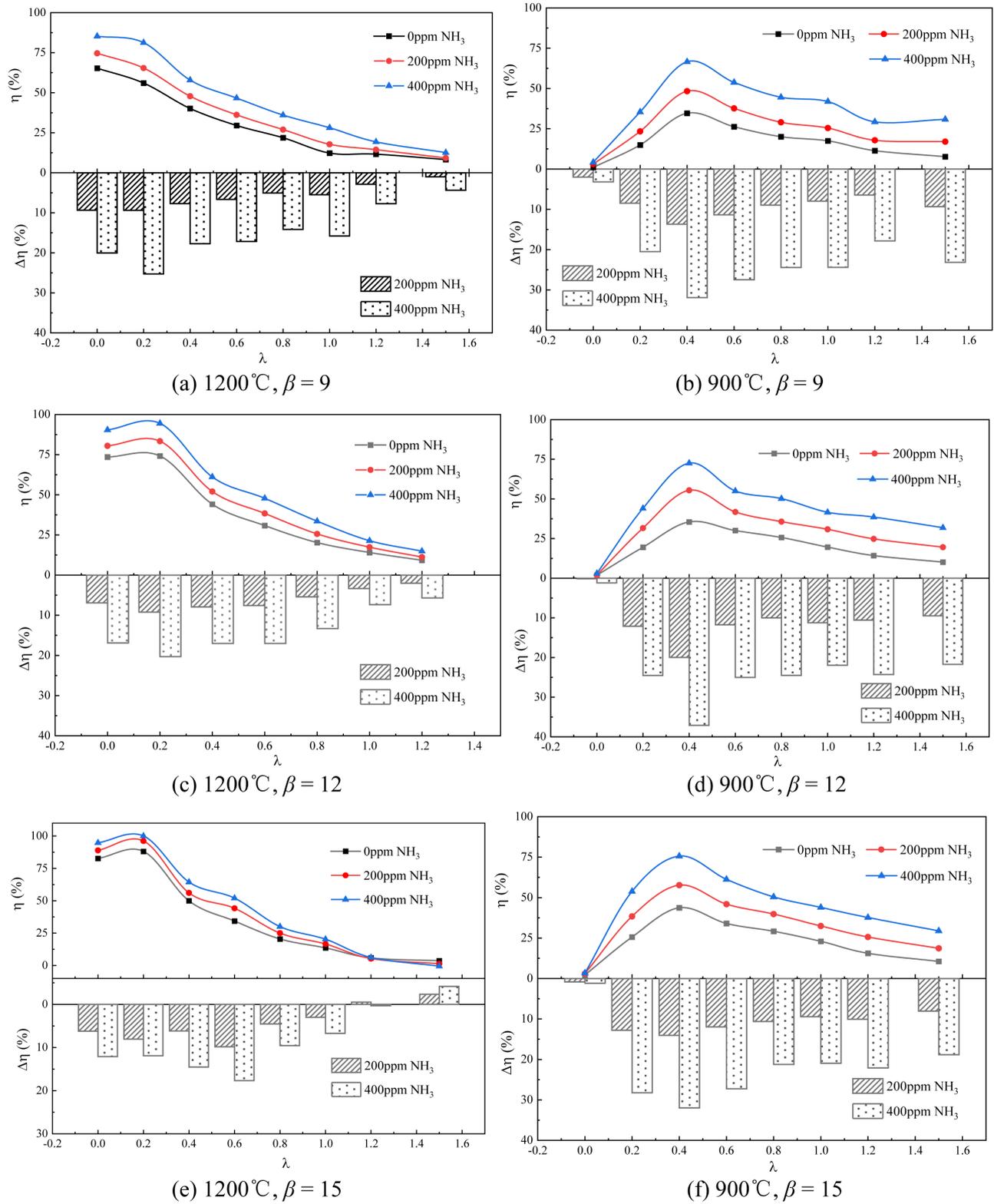


Figure 5. The promotion effects of NH₃ on NO reduction under different molar ratios of reducing agents in pyrolysis gas to NO
图 5. 不同热解气活性组分与 NO 摩尔比下添加 NH₃ 对 NO 还原的促进作用

优势, 从而在高温还原条件下表现更佳。该技术利用生物质废弃物, 为 NO_x 控制提供了一种绿色、低成本的潜在方案, 尤其适用于需要高温脱硝的工业场景。然而, 该技术的实际应用仍需考虑热解气生产的稳定性、成本效益以及与现有燃烧系统的集成等问题, 未来应进一步开展中试规模的实验和经济性评估, 以推动其工业化应用。本研究为开发新型绿色、高效、低成本脱硝技术提供了参考。

基金项目

本研究由新型工业放散气 VOCs 协同 NO_x 脱除技术研发及应用资助(项目编号: 2022sj006)。

参考文献

- [1] Brouwer, J., Heap, M.P., Pershing, D.W. and Smith, P.J. (1996) A Model for Prediction of Selective Noncatalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia, Urea, and Cyanuric Acid with Mixing Limitations in the Presence of CO. *Symposium (International) on Combustion*, **26**, 2117-2124. [https://doi.org/10.1016/s0082-0784\(96\)80036-1](https://doi.org/10.1016/s0082-0784(96)80036-1)
- [2] Fan, W., Zhu, T., Sun, Y. and Lv, D. (2014) Effects of Gas Compositions on Nox Reduction by Selective Non-Catalytic Reduction with Ammonia in a Simulated Cement Precalciner Atmosphere. *Chemosphere*, **113**, 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.034>
- [3] 王林伟, 段钰峰, 姚婷, 等. SNCR 脱硝及添加 CO 对其特性的影响[J]. 热力发电, 2016, 45(5): 41-47.
- [4] Suhlmann, J. and Rotzoll, G. (1993) Experimental Characterization of the Influence of CO on the High-Temperature Reduction of NO by NH_3 . *Fuel*, **72**, 175-179. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90394-h](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90394-h)
- [5] Zhang, Y., Cai, N., Yang, J. and Xu, B. (2008) Experimental and Modeling Study of the Effect of CH_4 and Pulverized Coal on Selective Non-Catalytic Reduction Process. *Chemosphere*, **73**, 650-656. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.032>
- [6] 熊建国, 吕洪坤, 韩高岩, 等. CH_4 对于尿素选择性非催化还原脱硝的影响研究[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(2): 161-164.
- [7] Javed, M.T., Nimmo, W. and Gibbs, B.M. (2008) Experimental and Modeling Study of the Effect of CO and H_2 on the Urea De NO_x Process in a 150kW Laboratory Reactor. *Chemosphere*, **70**, 1059-1067. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.065>
- [8] Yang, M., Yu, J., Zhang, Z. and Li, D. (2016) Selective Non-Catalytic Reduction of Flue Gas in a Circulating Fluidized Bed. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **38**, 921-927. <https://doi.org/10.1080/15567036.2013.853113>
- [9] Yao, T., Duan, Y., Yang, Z., Li, Y., Wang, L., Zhu, C., et al. (2017) Experimental Characterization of Enhanced SNCR Process with Carbonaceous Gas Additives. *Chemosphere*, **177**, 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.004>
- [10] Bae, S.W., Roh, S.A. and Kim, S.D. (2006) NO Removal by Reducing Agents and Additives in the Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR) Process. *Chemosphere*, **65**, 170-175. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.040>
- [11] Gasnot, L., Dao, D.Q. and Pauwels, J.F. (2012) Experimental and Kinetic Study of the Effect of Additives on the Ammonia Based SNCR Process in Low Temperature Conditions. *Energy & Fuels*, **26**, 2837-2849. <https://doi.org/10.1021/ef300310c>