

添加剂对选择性非催化还原脱硝及 NH₃氧化影响的实验研究

曹庆喜, 吴少华, 刘辉, 朱舒扬, 安强

(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江省 哈尔滨市 150001)

Experimental Study of the Influences of Additives on Selective Non-catalytic Reduction Process and Ammonia Oxidation

CAO Qing-xi, WU Shao-hua, LIU Hui, ZHU Shu-yang, AN Qiang

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang Province, China)

ABSTRACT: An experimental study of selective non-catalytic reduction (SNCR) process and the oxidation of NH₃ with different additives was performed in an electricity-heated tubular flow reactor. The influences of CO, H₂ and CH₄ additives on SNCR process and the oxidation of NH₃, as well as the interaction between NH₃ and NO under the condition of coexistence with the additives were investigated. The results indicate the optimal reaction temperature for NO reduction in SNCR process is 925 °C. While CO is added the optimal temperature decrease 50 °C roughly, while CH₄ or H₂ is added the optimal temperature could decrease 100 °C roughly. The oxidation of NH₃ does not produce NO under low temperature. As the temperature rises, once NH₃ is consumed almost completely, NO is produced from the oxidation of NH₃. All the three additives could decrease the minimum temperature under which NH₃ could be oxidized and the minimum temperature under which NO is produced due to the oxidation of NH₃. NO could enhance the oxidation rate significantly except the test conditions with H₂ addition.

KEY WORDS: selective non-catalytic reduction; NH₃ oxidation; additive; NO_x

摘要: 为了认识添加剂CO、H₂和CH₄对选择性非催化还原(selective non-catalytic reduction, SNCR)脱硝反应以及NH₃氧化反应的影响以及添加剂存在的条件下NH₃和NO的相互作用, 在电加热管式反应炉上进行了实验研究。实验结果

表明, 无添加剂时SNCR工艺中NH₃还原NO的最佳反应温度为 925 °C, 加入CO使最佳温度降低约 50 °C, 加入CH₄或者H₂使最佳温度降低约 100 °C。在较低的温度下NH₃氧化不生成NO, 当反应温度升高, NH₃接近被完全消耗时, 开始有NO生成。3种添加剂都使NH₃发生氧化反应的最低温度降低, 并使生成NO的最低温度相应的降低。除了加入H₂的工况外, NO能够显著地提高NH₃的氧化消耗速率。

关键词: 选择性非催化还原; NH₃氧化; 添加剂; NO_x

0 引言

NO_x是大气中的主要污染物之一, 能引发酸雨和光化学烟雾, 对人体健康和生态环境构成巨大威胁。降低燃煤锅炉的NO_x排放的是控制大气污染的重要组成部分^[1-3]。一般, 煤燃烧生成的NO_x中NO体积分数占90%以上^[4], 本文以下内容也是针对NO的生成与还原进行研究。在现有低NO_x控制技术中, 选择性非催化还原(SNCR)脱硝技术具有建设周期短、投资小、脱硝效率中等和改造相对容易等特点, 其工艺是将NH₃或含有氨基的还原剂喷入到燃烧后具有特定温度的烟气中, 在有氧气存在的条件下, 还原剂与燃烧产物中的NO进行选择反应, 把NO还原为N₂^[5]。

SNCR技术的一个显著特点是NH₃既能把NO还原为N₂, 也可能被氧化生成NO, 取决于反应温度。温度过低, NH₃还原NO的速率很慢, 脱硝效率低, 还会引起未反应的NH₃的漏失; 温度过高, NH₃会被氧化生成NO, NO排放量可能会不降反升。因此该技术对反应温度有严格的要求, 一般在900~1100 °C范围内, 此温度范围称为SNCR脱硝的温度窗。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973项目)(2006CB200303); 国家863高技术基金项目(2007AA05Z337)。

The National Basic Research Program of China (973 Program); The National High Technology Research and Development of China (863 Program)(2007AA05Z337).

相对较窄的温度窗是限制SNCR技术应用的一个主要问题^[6]。

一些研究表明喷入一些微量的物质作为添加剂,可以改变SNCR反应的温度窗口。已经研究过的添加剂有CO^[7-11]、H₂^[10]、CH₄^[6,9,12-13]、Na₂CO₃^[14-17]、H₂O₂^[18]和醇类物质^[6,9,16-17]等,已有的研究表明这些添加剂都可以使SNCR工艺的反应温度降低100℃以上。

一些研究认为,添加剂通过改变NH₃的氧化温度来影响SNCR脱硝反应的温度窗口^[19-21]。因此研究SNCR反应温度条件下的NH₃的氧化特性,对认识SNCR工艺中NH₃和NO的转化规律以及添加剂的作用机理,有重要意义。另一方面在实际的工程应用中,喷入到炉内的NH₃如果不能与烟气中的NO有效混合,NH₃就可能被氧化生成NO,所以研究NH₃的氧化特性也可作为SNCR的工程应用提供参考和指导。

已有研究主要关注NH₃对NO的还原特性,对NH₃的氧化特性的研究则很少。本文在一维管式反应炉上研究气体添加剂CO、H₂和CH₄对SNCR反应(NH₃-NO-O₂反应)以及SNCR反应温度条件下NH₃氧化反应(NH₃-O₂反应)的影响。

1 实验研究方法

实验在一维反应炉上进行,实验系统见图1,包括模拟烟气配气系统、反应系统和烟气成分分析系统3部分。利用气瓶气通过质量流量计控制反应气体的组成,配气系统送出两股气流,一股主气流包含N₂、O₂和NO,另一股气流包含NH₃和添加剂。

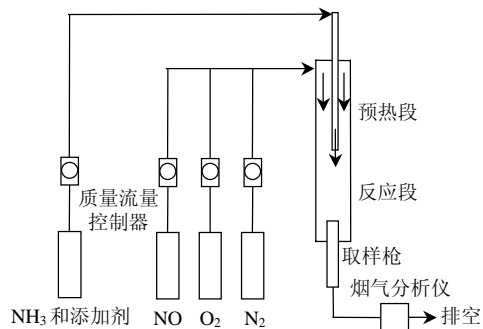


图1 实验系统示意图

Fig. 1 Scheme of experimental system

这2股气流在反应系统的预热段分别被加热至反应温度,然后在反应段的入口开始混合反应。预热段长30cm,反应段长30cm,内径5cm,反应段的温度分布见图2。在反应段的出口,通过油冷的取样枪将反应后的气体引出,保证反应气体在取

样过程中不发生反应。NO、NH₃、CO和CH₄的浓度通过傅立叶转换红外光谱在线连续测量,O₂的浓度通过电化学的方法测量。

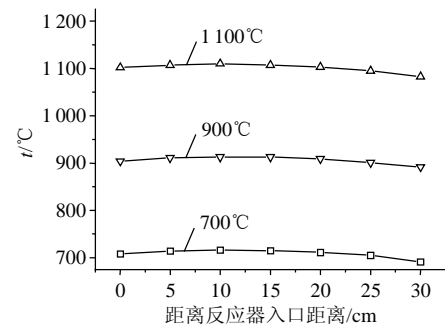


图2 反应段温度分布

Fig. 2 Temperature distribution in reaction section

2 实验结果及讨论

2.1 实验工况

反应器入口的O₂浓度为4%,初始NO浓度为0(NH₃氧化反应)或300μL/L(SNCR反应),初始NH₃浓度为450μL/L,N₂作为平衡气体,反应器内的压力为常压,反应物的质量流量保持恒定,因此停留时间随反应温度变化,在1000℃时,停留时间约为1s。当有添加剂加入时,为了便于比较,不同添加剂的初始浓度都相同。对含有以上添加剂的SNCR反应的已有研究中,添加剂的添加量大多与初始NO浓度接近^[6-13],本文中添加剂的添加量为300μL/L。实验工况见表1,对SNCR工艺的研究在其对NO有减排效果的温度范围内进行,并且在该温度范围内进行了NH₃的氧化反应的研究。

表1 实验工况

Tab. 1 Experimental conditions

工况	研究内容	反应物组分	温度范围/℃
1	SNCR反应	NH ₃ , NO, O ₂	775~1100
2	SNCR反应	CO, NH ₃ , NO, O ₂	775~1050
3	SNCR反应	H ₂ , NH ₃ , NO, O ₂	675~925
4	SNCR反应	CH ₄ , NH ₃ , NO, O ₂	700~1025
5	NH ₃ 氧化反应	NH ₃ , O ₂	同工况1
6	NH ₃ 氧化反应	CO, NH ₃ , O ₂	同工况2
7	NH ₃ 氧化反应	H ₂ , NH ₃ , O ₂	同工况3
8	NH ₃ 氧化反应	CH ₄ , NH ₃ , O ₂	同工况4

2.2 添加剂对NH₃还原NO的影响

图3给出SNCR反应中添加剂对NO还原的影响,从中可以看出,无论是否含有添加剂,NH₃对NO的还原只能发生在一个较窄的温度范围内,且存在一个最佳反应温度,使反应器出口NO的浓度最低,偏离该温度,NO浓度迅速升高。在没有添加剂的条件下,NO还原的最佳反应温度大约为925℃,当加入300μL/L的CO后,最佳反应温度降

低到约 875℃,降低幅度约为 50℃;当加入 300 μL/L 的 CH₄或者 H₂后,最佳反应温度降低到约 825℃,降低幅度约为 100℃。加入 H₂后使反应器出口的最高 NO 排放浓度明显升高,文献[10]研究了 H₂添加剂对尿素做还原剂的 SNCR 工艺的影响,也发现 H₂添加剂会使最低 NO 排放浓度升高;而加入 CH₄或者 CO 后,NO 的最低浓度没有明显的变化,此外加入 H₂或者 CO 使 SNCR 脱硝的温度窗口略有变窄,而加入 CH₄使 SNCR 脱硝的温度窗口略有变宽,因此,综合最佳温度降低的幅度、温度窗宽窄和最低 NO 排放浓度,CH₄是以上 3 种添加剂中最有效的。

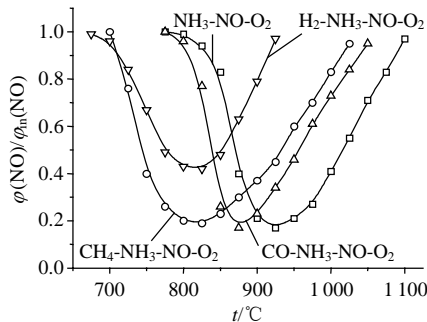


图 3 添加剂对 SNCR 工艺中 NO 还原的影响

Fig. 3 Influence of different additives on NO reduction in SNCR process

2.3 添加剂对 NH₃ 氧化反应和 NO 生成的影响

添加剂对 NH₃ 的氧化反应也有重要的影响,如图 4 所示,3 种添加剂都会使 NH₃ 能够发生氧化反应的最低温度降低,其中加入 H₂ 后的降低幅度最大,加入 CO 后的降低幅度最小,加入 CH₄ 的降低幅度介于两者之间。

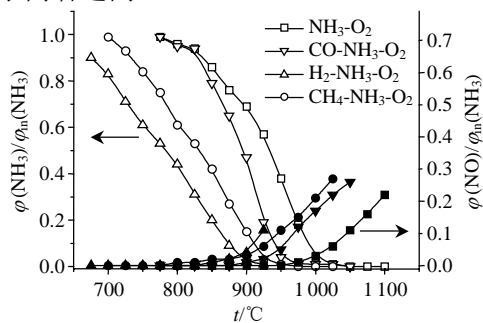


图 4 添加剂对 NH₃ 氧化和 NO 生成的影响

Fig. 4 Influence of additives on the oxidation of NH₃ and the production of NO

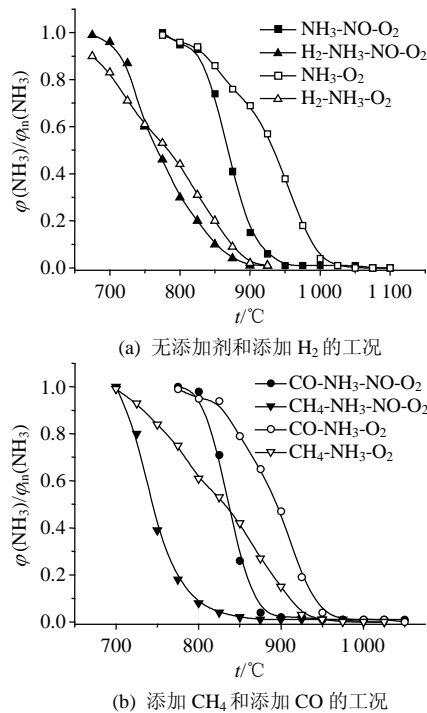
在没有添加剂的情况下,当温度升高至约 800℃ 时,反应器出口的 NH₃ 浓度开始降低, NH₃ 开始被氧化,随着温度的升高,反应器出口的 NH₃ 浓度逐渐降低,当温度超过 1000℃ 以后,反应器出口的 NH₃ 浓度接近于 0, NH₃ 接近于被完全消耗;加入 CO 后, NH₃ 起始氧化温度仍然为 800℃,而被完全

消耗的温度降到约 950℃;加入 CH₄ 后,这 2 个温度分别降为 725 和 925℃;加入 H₂ 后,分别降为 675 和 900℃。有研究认为,添加剂通过改变 NH₃ 的氧化来影响 SNCR 脱硝反应的温度窗口^[19-21]。本文的实验结果说明,所研究的 3 种添加剂都能够使 SNCR 反应的温度窗向低温移动,同时也能使 NH₃ 氧化的温度降低。但是添加剂在 SNCR 反应和 NH₃ 氧化反应中使温度降低的幅度并不完全对应。

图 4 还给出了添加剂对 NH₃ 氧化反应中 NO 生成的影响,可见,在较低的温度下 NH₃ 的氧化不会生成 NO,当反应温度升高到使 NH₃ 接近完全消耗时,开始有 NO 生成,并且随着温度的进一步升高 NH₃ 向 NO 的转化迅速增加。添加剂使 NH₃ 氧化温度降低的同时,也使 NH₃ 向 NO 的转化温度相应的降低。对没有添加剂的工况,实验的最高温度为 1100℃,该温度下 SNCR 工艺中反应器出口的 NO 浓度已经重新升高到接近入口的浓度(见图 3)。此时 NH₃ 对 NO 几乎没有脱除效果,但是也没有使 NO 的排放浓度升高,即可以认为 NH₃ 向 NO 的转化率接近于 0。而该温度下 NH₃ 氧化反应中 NH₃ 向 NO 的转化率约为 0.22(见图 4),因此,反应物中 NO 的存在降低了高温下 NH₃ 向 NO 的转化率。在 SNCR 工艺实际应用中如果高温下喷入的 NH₃ 没能与 NO 混合,而被烟气中的 O₂ 氧化,不仅使烟气中原有的 NO 不能被还原,还会因 NH₃ 的氧化生成更多的 NO。对加入 CO 或者 CH₄ 的工况,最高的实验温度下 NH₃ 向 NO 的转化率也在 0.27 左右;对加入 H₂ 的工况,相应的转化率较低,大约在 0.11。

2.4 NO 对 NH₃ 氧化的影响

图 5 给出 SNCR 反应和 NH₃ 氧化反应中反应器出口 NH₃ 的无量纲浓度的比较,即是反应器入口有无 NO 对 NH₃ 氧化的影响。除有 H₂ 添加剂的工况(工况 3 和工况 7)外,NO 对 NH₃ 能够被氧化的最低温度几乎没有影响。但是当温度高于这个最低温度后,NO 的存在提高了 NH₃ 的转化率,促进了 NH₃ 的氧化,并且使 NH₃ 接近被完全消耗的温度降低,对没有添加剂的工况,NO 的存在使 NH₃ 接近被完全消耗的温度从 1000℃ 降到 950℃;对加入 CO 的工况,NO 的存在使该温度从 950℃ 降到 875℃;对加入 CH₄ 的工况,NO 使该温度从 925℃ 降到 825℃。因此在 SNCR 工艺的实际应用中,如果喷入的 NH₃ 与 NO 混合不好,不仅使 NO 的脱除效率降低,还

图5 NO对NH₃氧化的影响Fig. 5 Influence of NO on the oxidation of NH₃

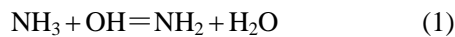
会使NH₃的消耗速率减慢,增加了NH₃泄漏的可能。

对加入H₂添加剂的工况,NO对NH₃氧化的影响规律与以上工况有所不同。在有H₂存在的条件下,NO使NH₃能够被氧化的最低温度略有升高。当温度较低时,NO的存在使NH₃的转化率略有降低,随着温度的升高,NO对NH₃的氧化的影响由轻微的抑制转为轻微的促进,但是NO对NH₃接近被完全消耗的温度没有明显的影响。

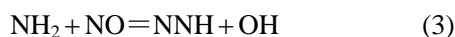
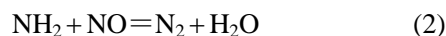
2.5 反应机理分析

前人已对SNCR的化学反应机理做了大量的工作^[19-24],本文结合实验结果给出简要分析,详细的讨论可参见文献[19-22]等。

在SNCR反应中,NH₃首先被OH等基团转化为NH₂:



然后NH₂基团主要通过下列反应还原NO:



当温度低于SNCR反应温度窗的下界限时,由于OH基团的浓度较低,反应(1)的速率非常慢,因此脱硝效果受到限制;随着温度的升高,反应过程中OH的生成速率迅速升高,较高的OH浓度加速了反应(1)的进行,但过高的OH浓度会引起NH₂向NO的转化,抵消了部分对NO的还原效果,因此NH₃对NO的还原只能发生在一个较窄的温度窗内,如图3

所示。

对NH₃氧化反应,也存在类似的问题,低温下,因为OH浓度较低,NH₃的氧化速率较慢;随着温度的升高,OH浓度迅速升高,使NH₃的氧化速率迅速增加,但过高的OH浓度会促使NH₂向NO转化,因此高温下NH₃的氧化会生成NO(见图4)。

在CO、H₂和CH₄添加剂的氧化反应中,会生成大量的OH、H和O等基团,因此能够促进低温下NH₃的消耗和NO的还原。因为它们生成OH等基团的反应路径和反应速率有所不同,因此这些添加剂的作用效果有些差别。

此外,本文发现初始反应物中存在NO时,能够促进NH₃的消耗(见图5),这是因为NO可以通过反应(2)~(3)加速NH₂的消耗,继而有利于反应(1)向消耗NH₃生成NH₂的方向进行。

3 结论

1) 在没有添加剂的条件下,SNCR反应中NO还原的最佳反应温度约为925°C;加入CO后,最佳反应温度可以降低约50°C;加入CH₄或者H₂后,最佳反应温度可降低约100°C。加入H₂使反应器出口的最低NO排放浓度明显升高;而加入CH₄或者CO,NO的最低浓度没有明显的变化。

2) 3种添加剂都会使NH₃能够发生氧化反应的最低温度降低,其中加入H₂后的降低幅度最大,加入CO后的降低幅度最小,加入CH₄的降低幅度介于两者之间。

3) 在较低的温度下NH₃的氧化不会生成NO,当反应温度升高到使NH₃接近完全消耗时,开始有NO的生成,随着温度的进一步升高NH₃向NO的转化迅速增加。添加剂使NH₃氧化的温度降低的同时,也使NH₃向NO的转化温度相应的降低。

4) 除有H₂添加剂的工况外,反应器入口NO的存在能显著的提高NH₃的氧化消耗速率,使NH₃被完全消耗的温度降低。对加入H₂的工况,NO对NH₃的氧化速率影响较小,对NH₃被完全消耗的温度几乎没有影响。

参考文献

- [1] 吕洪坤, 杨卫娟, 周志军, 等. 选择性非催化还原法在电站锅炉上的应用[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 14-19.
Lü Hongkun, Yang Weijuan, Zhou Zhijun, et al. Application of selective non-catalytic reduction on a power plant boiler[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 14-19.
- [2] 李可夫, 陶玲, 吴少华, 等. 选择性非催化脱硝还原中NH₃漏失

- 因素的试验研究(英文)[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(5): 51-56.
- Li Kefu, Tao Ling, Wu Shaohua, et al. Experimental study on effect factors of NH_3 slip in SNCR process[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(5): 51-56(in Chinese).
- [3] 李芳芳, 吴少华, 曹庆喜, 等. 湍流混合限制下选择性非催化还原过程的数值模拟[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 46-52.
- Li Fangfang, Wu Shaohua, Cao Qingxi, et al. Numerical simulation of selective non-catalytic reduction process with turbulence mixing influence[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 46-52(in Chinese).
- [4] 王钟, 王颖. 火电厂烟气脱硝技术探讨[J]. 吉林电力, 2005(6): 1-5.
- Wang Zhong, Wang Ying. Technology of NO_x out of flue gas in power plant[J]. Jilin Electric Power, 2005(6): 1-5(in Chinese).
- [5] Lyon R K, Fanwood N J. Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using ammonia: U.S., 3900554 [P]. 1975-08-19.
- [6] Wenli D, Dam-Johansen K, Ostergaard K. Widening the temperature range of the thermal De NO_x process. an experimental investigation [C]. 23th. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, 1990, 297-303.
- [7] Wang Zhihua, Zhou Junhu, Zhang Yanwei, et al. Experiment and mechanism investigation on advanced reburning for NO_x reduction: influence of CO and temperature[J]. Journal of Zhejiang University Science: Life Science, 2005, 6B(3): 187-194.
- [8] Suhlmann J, Rotzoll G. Experimental characterization of the influence of CO on the high-temperature reduction of NO by NH_3 [J]. Fuel, 1993, 72(2): 175-179.
- [9] Bae S W, Roh S A, Kim S D. NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process[J]. Chemosphere, 2006, 65(1): 170-175.
- [10] Javed M T, Nimmo W, Gibbs B M. Experimental and modeling study of the effect of CO and H_2 on the urea De NO_x process in a 150 kW laboratory reactor[J]. Chemosphere, 2008, 70(6): 1059-1067.
- [11] Alzueta M U, Rojel H, Kristensen P G, et al. Laboratory study of the CO/ NH_3 / NO/O_2 system: Implications for hybrid reburn/SNCR strategies[J]. Energy & Fuels, 1997, 11(3): 716-723.
- [12] R Hemberger, S Muris, K U Pleban, et al. Experimental and modeling study of the selective noncatalytic reduction of NO by ammonia in the presence of hydrocarbons[J]. Combustion and Flame, 1994, 99(3-4): 660-668.
- [13] 张彦文, 蔡宁生. 加入甲烷促进选择性非催化还原反应的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 7-11.
- Zhang Yanwen, Cai Ningsheng. Experimental investigations of enhanced selective non-catalytic reduction reaction with methane[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(35): 7-11(in Chinese).
- [14] Han Kuihua, Lu Chunmei. Kinetic model and simulation of promoted selective non-catalytic reduction by sodium carbonate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, 15(4): 512-519.
- [15] Zamansky V M, Lissianski V V, Maly P M, et al. Reactions of sodium species in the promoted SNCR process[J]. Combustion and Flame, 1999, 117(4): 821-831.
- [16] 韩奎华, 路春美, 王永征, 等. 选择性非催化还原脱硝特性试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(14): 80-85.
- Han Kuihua, Lu Chunmei, Wang Yongzheng, et al. Experimental study on De- NO_x characteristics of selective non-catalytic reduction [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(14): 80-85(in Chinese).
- [17] 高攀, 路春美, 韩奎华, 等. 添加剂协同选择性非催化还原 NO 的过程研究[J]. 燃烧科学与技术, 2008, 14(4): 333-337.
- Gao Pan, Lu Chunmei, Han Kuihua, et al. NO removal by adding additives in the selective non-catalytic reduction process[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2008, 14(4): 333-337(in Chinese).
- [18] 沈伯雄, 刘亭, 韩永富. 选择性非催化还原脱除氮氧化物的影响因素分析[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 53-59.
- Shen Boxiong, Liu Ting, Han Yongfu. Analysis on impact factors for removal of NO_x with selective non-catalytic reduction[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 53-59(in Chinese)
- [19] Miller J A, Bowman C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1989, 15(4): 237-338.
- [20] 张彦文, 蔡宁生. 加入甲烷促进选择性非催化还原反应的机理验证和分析[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(2): 49-54.
- Zhang Yanwen, Cai Ningsheng. Mechanism validation and analysis of the selective non-catalytic reduction reaction with methane additive [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(2): 49-54(in Chinese).
- [21] Cao Qingxi, Liu Hui, Wu Shaohua, et al. Kinetic study of promoted SNCR process by different gas additives[C]. 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, Shang Hai, 2008: 4034-4038.
- [22] Miller J A, Glarborg P. Modeling the thermal De- NO_x process: closing in on a final solution[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1999, 31(11): 757-765.
- [23] Skreiberg O, Kilpinen P, Glarborg P. Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor[J]. Combustion and Flame, 2004, 136(4): 501-518.
- [24] Zabetta E C, Kilpinen P, Hupa M, et al. Kinetic modeling study on the potential of staged combustion in gas turbines for the reduction nitrogen oxide emissions from biomass IGCC plants[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(3): 751-761.



曹庆喜

收稿日期: 2008-09-25。

作者简介:

曹庆喜(1979—), 男, 博士研究生, 研究方向为低 NO_x 排放技术、计算机数值模拟, caoqx@hit.edu.cn;

吴少华(1952—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为清洁煤燃烧及烟气污染控制技术。

(责任编辑 王庆霞)