

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0548

汪向阳, 陈金思, 胡献国, 等. 2014. 钠添加剂对 NO_x OUT 工艺影响的研究[J]. 环境科学学报, 34(8): 2007-2013

Wang X Y, Chen J S, Hu X G, et al. 2014. Effects of sodium additives on the NO_x OUT process[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(8): 2007-2013

钠添加剂对 NO_x OUT 工艺影响的研究

汪向阳¹, 陈金思^{1,2}, 胡献国^{1,*}, 徐玉福¹

1. 合肥工业大学机械与汽车工程学院, 合肥 230009

2. 合肥微锐工程科技有限公司, 合肥 230009

收稿日期: 2013-10-16

修回日期: 2013-12-04

录用日期: 2013-12-18

摘要: 在苯胺废液流化床焚烧实验装置上进行了以尿素做还原剂的选择性非催化还原脱硝(NO_x OUT)试验, 研究了不同钠添加剂(Na₂CO₃、NaOH 和 NaCl)对脱硝率以及温度窗口的影响. 结果显示: 微量的钠添加剂即可明显促进脱硝反应, 脱硝率随着钠添加剂用量的增加而升高, 钠添加剂通过产生·OH 活性基团从而促进脱硝反应, 3 种钠添加剂对脱硝效果促进作用大小依次为 NaOH、Na₂CO₃、NaCl, 在温度为 900~950 °C, 氨氮比为 1.5, 空气过剩系数为 1.0~1.2 时, NO_x OUT 脱硝率达到最大值. 利用热力学原理计算出 NO_x OUT 脱硝反应的摩尔反应焓、摩尔反应吉布斯函数、化学平衡常数等热力学参数, 结果表明 NO_x OUT 脱硝是热力学可行的.

关键词: NO_x OUT; 脱硝; 钠添加剂; 苯胺废液; 焚烧

文章编号: 0253-2468(2014)08-2007-07

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Effects of sodium additives on the NO_x OUT process

WANG Xiangyang¹, CHEN Jinsi^{1,2}, HU Xianguo^{1,*}, XU Yufu¹

1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009

2. Hefei Vasunrise Engineering Technology Co.Ltd, Hefei 230009

Received 16 October 2013;

received in revised form 4 December 2013;

accepted 18 December 2013

Abstract: The selective non-catalytic reduction (SNCR) of NO_x was studied using urea as a reducing agent (NO_x OUT process) in the incineration process of aniline wastewater on a fluid bed experimental system. Several sodium-containing additives such as Na₂CO₃, NaOH and NaCl were added into the NO_x OUT system to improve NO_x reduction efficiency and enlarge temperature window. The results showed that the adding minute amounts of sodium additives significantly improved the NO_x OUT performance. The efficiency of NO_x reduction increased with the addition of either aforementioned sodium additive to the NO_x OUT system. The NO_x OUT percents were affected by the sodium sources in accordance with the order of NaOH > Na₂CO₃ > NaCl. The sodium-containing additives provided ·OH free radicals to improve NO_x reduction at low temperature. The maximum efficiency of NO_x reduction was obtained as the NO_x OUT process was conducted at 900~950 °C, a NH₃/NO_x molar ratio of 1.5 and an excess air coefficient between 1.0 and 1.2. The molar reaction enthalpy, molar formation Gibbs function and constant of reaction rate were calculated using a thermodynamics method, and the results confirmed that the NO_x OUT process in this work was feasible.

Keywords: NO_x OUT; NO_x reduction; sodium additives; aniline wastewater; incineration

1 引言(Introduction)

大气中的氮氧化物主要来自于煤炭、生活垃圾、工业废弃物的燃烧以及汽车尾气的排放, 氮氧化物不仅会形成硝酸型酸雨, 还会形成光化学烟雾, 降低大气能见度, 对人类身体健康造成危害. 随着环境保护标准的日趋严格, 氮氧化物的减排越来越

越受到重视. 目前, 氮氧化物减排主要有改进燃烧技术和烟气脱硝两类方法 (Mahmoudi *et al.*, 2010), 改进燃烧技术包括分段进料、分段鼓风以及烟气再循环燃烧等方法, 先前的工作表明 (汪向阳等, 2013), 通过二次风和分段进料燃烧, 可以大大降低苯胺废液焚烧过程中的 NO_x 排放. 烟气脱硝技术主要包括选择性催还原法 (SCR)、选择性非催化还原法

基金项目: 合肥工业大学科研基金 (No.2011QTXM1423)

Supported by the Foundation Science Hefei University of Technology (No.2011QTXM1423)

作者简介: 汪向阳 (1986—), 男, 博士, E-mail: jinl03@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: huxianguo@126.com

Biography: WANG Xiangyang (1986—), male, Ph.D., E-mail: jinl03@126.com; * Corresponding author, E-mail: huxianguo@126.com

(SNCR)和湿法烟气脱硝,根据选用的还原剂不同(Zamansky *et al.*, 1999),SNCR工艺又可分为DeNO_x工艺(NH₃作还原剂)、NO_xOUT工艺[(NH₂)₂CO作还原剂]和RAPRENO_x工艺[(HOCN)₃作还原剂],在这3种方法中,NO_xOUT工艺因其还原剂尿素价格低廉且储运安全而倍受关注(Lü *et al.*, 2009).

SNCR工艺的有效温度范围一般为900~1100℃(韩奎华等, 2008),狭窄的温度窗口增加了脱硝难度,为拓宽反应温度窗口,国内外不少学者研究了添加剂对脱硝的影响.Wu等(2010)认为H₂、CH₄、CO等添加剂在DeNO_x脱硝过程中能产生·OH活性基团,从而降低NO排放;高攀等(2008)研究表明,加入天然气可以拓宽SNCR反应温度窗口,且天然气量越大脱硝效率越高.韩奎华等(2008)在SNCR中使用有机添加剂,结果表明乙醇、甘油、乙酸甲酯能在较低的温度下激发还原反应,提高了氨剂的还原效率;Daood等(2013)在煤中添加生物质富氧共燃,结果表明NO_x排放降低了40%~80%,但使用气体添加剂和液体添加剂会增加CO等有害气体排放(韩奎华等, 2008; Zhang *et al.*, 2008).固体添加剂尤其是钠添加剂近年来得到广泛研究, Lee等(2005)研究了多种钠添加剂对SNCR脱硝的影响,指出脱硝率随着钠盐添加量的增加而增加,几种钠添加剂对脱硝效率的促进效果为NaOH>Na₂CO₃>NaNO₃>HCOONa>CH₃COONa. Guo等(2013)对DeNO_x工艺中钠添加剂的反应机理进行了研究,认为该过程涉及25种物质和124个基元反应.本实验通过小型流化床焚烧炉研究了钠添加剂对NO_xOUT脱硝的效率、脱硝温度的影响,对实验条件进行了优化,并利用热力学原理对NO_xOUT工艺进行了分析,以期为深入研究钠对NO_xOUT的促进机理以及含盐胺类废液焚烧深入研究提供理论依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 焚烧装置概述

本试验装置由流化床焚烧炉本体、送风系统、引风系统、在线监测系统几部分组成.其中流化床焚烧炉本体分风室(1 dm³)、密相区(6.7 dm³)和稀相区(29.2 dm³)3部分,如图1所示.焚烧炉总高度1.5 m,风室高度为0.1 m,床截面积为100 mm×100 mm,密相区总高度为0.67 m,截面积为100 mm×100 mm,稀相区总高度为0.73 m,截面积为200 mm×200 mm.在密相区和稀相区下部各布置废液喷嘴一个,

并分别为喷嘴配置了转子流量计,控制废液喷射量,确保实验过程废液喷射后在床内分布均匀.床料为150~200 μm的石英砂,整个装置设有3个烟气分析点.采用铁铬合金电炉丝对床体进行加热,加热功率为6.5 kW,在密相区、过渡区和稀相区分别有1根镍铬硅-镍硅热电偶与温度控制仪相连,实现温度自动控制,温度控制仪的误差范围为±1℃.

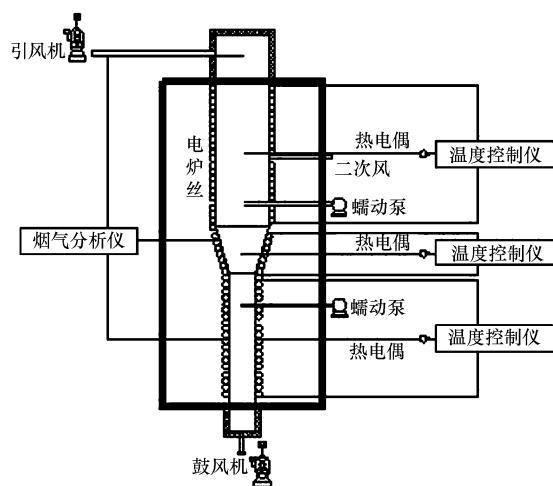


图1 实验中采用的流化床焚烧装置示意图

Fig.1 Schematic of the fluid bed incineration

2.2 试验材料

试验中通过焚烧含苯胺 $w_{\text{苯胺}} = 1.5\%$ 的废液产生的NO_x,为提高废液的热值,添加废液质量 $w_{\text{乙醇}} = 20\%$ 的乙醇做助燃剂.考虑到实际苯胺废液中钠元素一般以NaCl、Na₂CO₃以及NaOH的形式存在,本试验中选用NaCl(AR)、Na₂CO₃(AR)以及NaOH(AR)为钠添加剂,还原剂为尿素(CP).

2.3 实验方法

烟气中各种气体的含量通过的IMR-IMR2800P烟气分析仪(北京中西远大科技有限公司)进行在线监测,其中NO测量范围为0~7000 mg·m⁻³,分辨率为1 mg·m⁻³;NO₂测量范围为0~2000 mg·m⁻³,分辨率为1 mg·m⁻³;NO_x测量范围为0~9000 mg·m⁻³,分辨率为1 mg·m⁻³;O₂测量范围为φ_{O₂}=0~20.9%,分辨率为0.1%.

利用蠕动泵向流化床密相区输送苯胺废液,向稀相区输送尿素溶液(含钠添加剂),废液和尿素流量可通过改变蠕动泵的转速和转子流量计来准确计量,本试验装置中进料点位于反应器中心,废液进料点距离布风板0.35 m,尿素溶液进料点距离布风板0.76 m.NO_xOUT试验分别在稀相区温度为

800 °C、850 °C、900 °C、950 °C、1000 °C、1050 °C 6 个温度下进行,二次风率为 20%,通过改变工艺参数,获得 NO_x 排放浓度变化规律,考察脱硝效率.脱硝率按式计算:

$$\eta = \frac{c_{\text{NO}_x\text{始}} - c_{\text{NO}_x\text{末}}}{c_{\text{NO}_x\text{始}}} \times 100\%$$

式中, $c_{\text{NO}_x\text{始}}$ 表示反应前测得的 NO_x 浓度, $c_{\text{NO}_x\text{末}}$ 表示脱硝后的 NO_x 浓度.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 钠添加量对脱硝的影响

试验中以钠原子浓度计量 3 种添加剂用量,记为 α ,在空气过剩系数为 1.1,氨氮比(β)为 1.5 的条件下进行 NO_xOUT 试验.图 2 是不同温度下 Na₂CO₃ 对脱硝率的影响,由图 2 可以看出,在不添加 Na₂CO₃ 时,NO_xOUT 脱硝率随着反应温度的升高而升高,在 950 °C 左右达到最大值后略有降低;而在添加 Na₂CO₃ 后,温度低于 950 °C 时,相同温度下脱硝效率明显高于无添加剂时,以 850 °C 为例,无添加剂时,脱硝率为 31.25%,当钠添加量为 5 mg·kg⁻¹ 时,脱硝效率达到 61.05%,脱硝率提高了 95.36%.添加了 Na₂CO₃ 后,最大脱硝率出现在 900 °C 左右,较无添加剂时降低了近 50 °C.当温度高于 950 °C 时,添加 Na₂CO₃ 对脱硝率影响不大,这说明添加碳酸钠能够改善低温时的脱硝效率,吕宏坤等(2011)在研究碳酸钠对 SNCR 的影响时也得到了类似的结论.

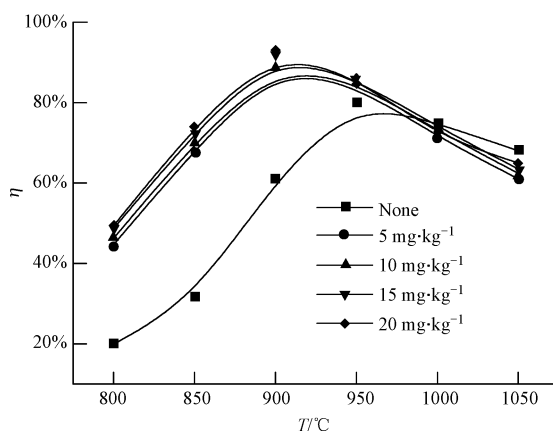
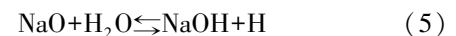
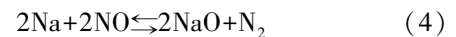
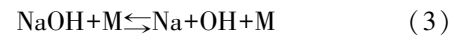
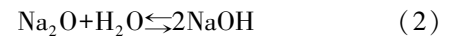
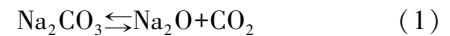


图 2 Na₂CO₃ 对 NO_xOUT 脱硝率的影响

Fig.2 Effect of Na₂CO₃ on NO_x reduction efficiency of NO_xOUT

从图 2 中还可以看出,当钠添加量为 0 到 5 mg·kg⁻¹ 时,脱硝效率提升效果十分明显,Zamansky 等(1999)也认为微量的钠添加剂即可显著提高脱硝效率.而当钠添加量大于 5 mg·kg⁻¹ 时,

钠添加量的增加对脱硝促进效果逐渐降低,这点与张薇等(2008)的研究结果类似.研究结果表明(Han and Lu, 2007; Zamansky *et al.*, 1998),在脱硝过程中,Na₂CO₃ 本身并未参加反应,而是分解成 NaOH,通过作用促进活性基团生成,从而降低 NO_x 排放,其反应过程如下:



从图 2 还可以看出,当钠添加量为 20 mg·kg⁻¹ 时,最大脱硝效率(900 °C 时)达到了 92.86%,吕宏坤等(2011)在相同钠添加量下得到的脱硝率小于 90%,而 Lee 等(2005)使用碳酸钠添加剂得到的最大脱硝效率(950 °C 时)仅为 72% 左右,本试验能得到较高脱硝效率的原因可能是因为苯胺废液焚烧过程添加一定量的乙醇做助燃剂,乙醇在高温下分解能产生 ·OH 活性基团,促进了 NO_x 还原反应的进行,韩奎华等(2008)和 Niu 等(2010)研究表明,添加乙醇也能降低 NO_x 排放.

图 3 显示的是不同温度下 NaOH 对脱硝率的影响,从图中可以看出,与添加 Na₂CO₃ 类似,添加氢氧化钠可以大幅度提高低温区的脱硝效率,而在高温区添加 NaOH 对脱硝的促进作用效果不明显.添加 NaOH 后,不同添加量时最大脱硝效率也出现在 900 °C 左右,而在 950 °C 时脱硝效率虽有所下降,但下降效果不明显,这点与 Ayoub 等(2011)使用乙醇和氢氧化钠添加剂所得的试验结果一致.当温度超过 950

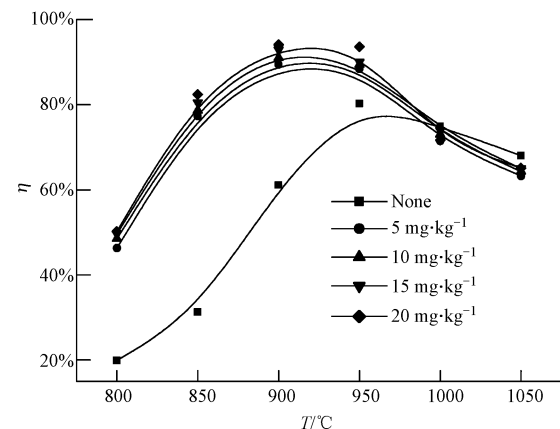


图 3 NaOH 对 NO_xOUT 脱硝率的影响

Fig.3 Effect of NaOH on NO_x reduction efficiency of NO_xOUT

℃后,添加 NaOH 对脱硝的促进效果明显降低;而图 2 中显示温度超过 900 ℃后,Na₂CO₃对脱硝的促进作用就可以降低。

NaOH 对 NO_x OUT 工艺脱硝的影响主要是通过中间组分分解产生 ·OH 活性基团作用,从而促进脱硝反应,其过程见反应式(3)~(5)。

图 4 显示的是不同温度下 NaCl 对脱硝率的影响,可以看出,NO_x OUT 工艺脱硝过程中添加 NaCl 能显著提高低温下的脱硝效率,950 ℃左右时脱硝率达到最大值.与添加 Na₂CO₃、NaOH 一样,微量的钠含量即可提高脱硝率,添加量的增加对脱硝促进作用不明显。

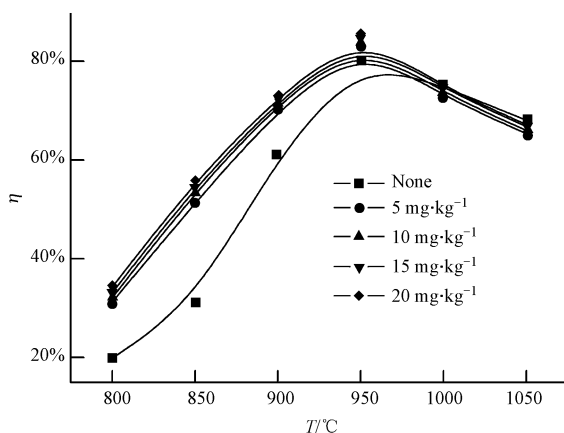
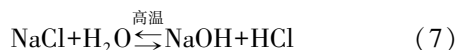


图 4 NaCl 对 NO_x OUT 脱硝率的影响

Fig.4 Effect of NaCl on NO_x reduction efficiency of NO_x OUT

根据以前的研究(汪向阳等,2013),氯化钠在高温下与水反应生成 NaOH,反应如下:



生成的 NaOH 按(3)~(5)的反应促进脱硝反应的进行。

由图 2、图 3 和图 4 可知,Na₂CO₃、NaOH、NaCl 添加量对脱硝率的影响规律有一定的相似性,即微量的钠添加剂即可明显提高低温区的脱硝率,为考察 3 种钠添加剂对脱硝效果影响大小,本研究中分析了钠添加量为 5 mg·kg⁻¹ 时不同温度下的脱硝效果,结果见表 1。

从表 1 中可以看出,在相同温度下,NaOH 对脱硝促进作用最为明显,其次是 Na₂CO₃,NaCl 效果最差, Lee 等(2005) 研究也表明不同温度下 NaOH 对脱硝的促进效果均优于 Na₂CO₃,但其未对相同钠原子浓度下的脱硝效率进行分析.通过以上分析,3 种添加剂在脱硝过程中 Na 原子的转变可用图 5 表示。

表 1 不同温度下钠添加剂对脱硝率的影响

Table 1 Effect of sodium additives on the reduction efficiency of NO_x at different temperatures

温度/℃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaCl
800	44.67%	46.32%	31.25%
850	68.32%	77.32%	51.37%
900	88.62%	89.43%	70.32%
950	84.43%	88.42%	83.20%
1000	71.45%	71.45%	72.81%
1050	61.07%	63.25%	65.38%

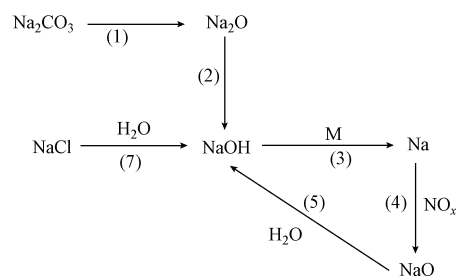


图 5 NO_x OUT 过程中钠添加剂的转变

Fig.5 Transformation diagram for sodium additives in NO_x OUT process

由图 5 可见,Na₂CO₃ 和 NaCl 本身不参加脱硝反应,首先在一定条件下转化成 NaOH,然后通过 NaOH 分解出 Na 原子,通过钠作用提高烟气中 ·OH 活性基团含量,从而促进 NO_x 的还原反应,钠添加剂在 NO_x OUT 脱硝过程中的作用类似于异相催化(刘银河等,2005).由化学反应的特点知,Na₂CO₃ 和 NaCl 转化成 NaOH 的效率受式(1)、(2)、(7)反应条件的影响,所以直接使用 NaOH 添加剂对脱硝的促进作用最好;另一方面,通过查阅参与反应(1)、(2)、(7)的各种物质的标准摩尔生成焓可计算出,反应(1)、(2)的标准摩尔反应焓为 511.71 kJ·mol⁻¹,反应(7)的标准摩尔反应焓为 604.63 kJ·mol⁻¹,即每生成 1 mol NaOH,Na₂CO₃ 按反应(1)、(2)只需吸收 255.86 kJ,而 NaCl 按反应(7)需要吸收 604.63 kJ,从热力学方面可以推出高温下 Na₂CO₃ 比 NaCl 更容易转换成 NaOH,因此,在 NO_x OUT 工艺中 Na₂CO₃ 对脱硝的促进作用优于 NaCl。

3.2 氨氮比对钠添加剂脱硝的影响

氨氮比(β)是影响 NO_x OUT 脱硝效率的主要因素之一,氨氮比过低,脱硝效率不高;氨氮比过高,过多的氨在高温下氧化,会导致 NO_x 排放增加.本试验在空气过剩系数为 1.1、温度为 900 ℃、钠添加量为 5 mg·kg⁻¹ 条件下进行 NO_x OUT 试验,探讨氨氮比

脱硝率的影响,结果见图 6.

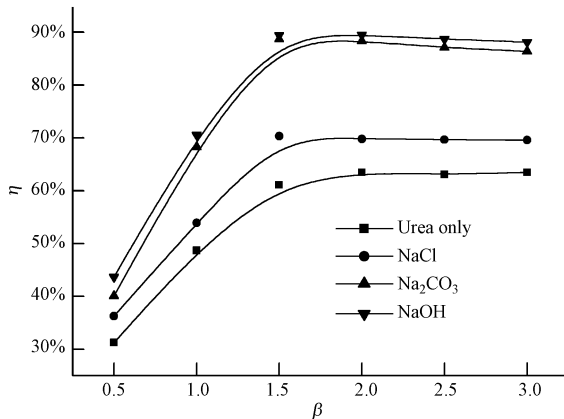
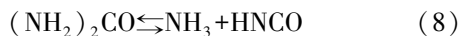


图 6 不同 β 下的脱硝效率

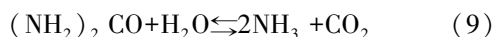
Fig.6 The NO_x reduction efficiency under different β values

由图 6 可以看出,在不添加钠时,随着氨氮比的增加,脱硝率也随之增加,但在氨氮比高于 2.0 时,继续增大氨氮比,脱硝率几乎不增加,表现为曲线趋于平缓.而添加钠后,氨氮比在 1.5 时即可达到最大值,当氨氮比大于 1.5 后,增加氨氮比对 NO_xOUT 脱硝促进效果降低,甚至会导致脱硝率下降.

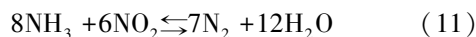
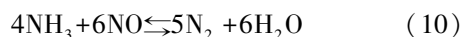
研究结果表明 (Koebel *et al.*, 1992),当温度高于 600 K 时,尿素会按式(8)发生热解反应.



而在水分条件下,尿素发生水解反应,见式(9) (Aoki *et al.*, 1999).

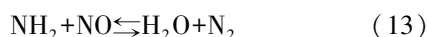


苯胺废液焚烧过程中,产生大量的水蒸气,因此尿素的分解以式(9)为主.同时,苯胺废液焚烧过程中产生的 NO_x 中 NO 占 97% 以上,同时存在少量的 NO₂ (汪向阳等, 2013), NO_xOUT 过程中氨与 NO、NO₂ 发生以下反应:

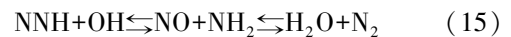


从式(10)、(11)可以看出,苯胺废液焚烧烟气采用 NO_xOUT 工艺脱硝所需的理论氨氮比为 0.67~1.5,而试验结果表明,氨氮比往往需要大于 1.5 才能使脱硝率达到最大值,这说明尿素的分解效率对 NO_xOUT 脱硝影响较大.

Javed 等(2007)认为 NH₃ 与 NO 反应按以下方程式进行:



或



由反应(3)~(6)知,钠添加剂能促进烟气中·OH的生成,这为反应(12)提供了条件,随着 NH₃ 的消耗,方程式(9)平衡向右移动,尿素转化率提高,因此,可认为钠添加剂提高了尿素的热解效率,这也是图 6 中有钠添加剂存在时,相同氨氮比下的脱硝率比添加尿素纯溶液时高的原因.

3.3 空气过剩系数对脱硝率的影响

在流化床焚烧炉内进行 NO_xOUT 脱硝时,空气过剩系数也是影响脱硝效率的重要因素之一,烟气在焚烧炉中的停留时间以及烟气中的氧含量均由空气过剩系数决定.本试验在温度 900 °C,钠添加量为 5 mg·kg⁻¹ 条件下进行 NO_xOUT 试验,探讨氨氮比脱硝率的影响,结果见图 7.

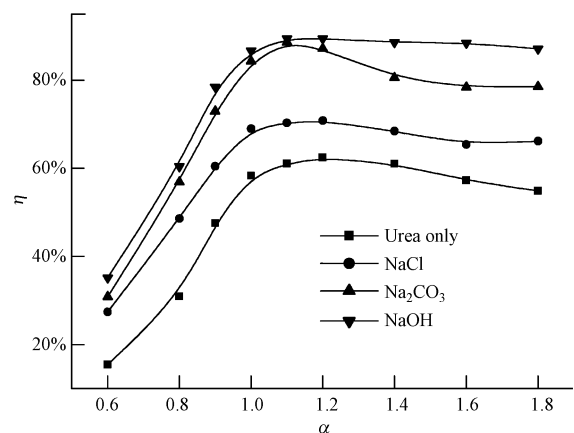


图 7 过剩空气系数对脱硝率的影响

Fig.7 Effect of excess air coefficient on the reduction efficiency of NO_x

由图 7 可见,在 $\alpha < 1.0$ 时,脱硝率随着 α 的升高明显增加.当 $\alpha > 1.2$ 后,无钠添加剂和添加 Na₂CO₃ 时,脱硝率随着 α 的增加出现一定程度的降低;添加 NaOH 和 NaCl 时,脱硝率几乎不随 α 的增加而变化.

在本试验装置中,烟气在焚烧炉中的停留时间与空气过剩系数的关系见表 2.从表 2 和图 7 中可以看出,烟气停留时间为 2 s 左右时,可得到最大脱硝效率,此时对应的空气过剩系数为 1.0~1.2.

当烟气中有 O₂ 含量较高时, O₂ 通过方程式(16)、(17)生成·OH活性基团 (Miller *et al.*, 1981),而当烟气中 O₂ 含量较少时,反应(16)受限, H 原子与 NH₃ 先按(18)式产生 NH₂,然后通过方程式(13)与 NO_x 反应,但(18)反应速率低 (Miller and

Bowman, 1989), 因此, 低 O_2 含量时脱硝效率较低。

表 2 不同空气过剩系数下的停留时间和烟气中氧含量

Table 2 The residence time and oxygen concentration under different excess air coefficients

α	$v/(m \cdot s^{-1})$	τ/s	φ_{O_2}
0.6	0.56	2.48	1.5%
0.8	0.61	2.30	1.9%
0.9	0.63	2.21	2.2%
1.0	0.66	2.14	2.4%
1.1	0.68	2.07	2.7%
1.2	0.70	2.00	2.9%
1.4	0.75	1.88	3.3%
1.6	0.79	1.77	3.7%
1.8	0.84	1.67	4.1%



当烟气中 O_2 含量较高, 即使没有水分存在时, 也会有大量的 $\cdot OH$ 活性基团产生 (Javed *et al.*, 2007), 见反应(19)。



由此可见, 烟气中的 O_2 能促进 $\cdot OH$ 基团的生成, 促进脱硝反应的进行。从图 7 和表 2 可以看出, 当 α 大于 1.2 时, 焚烧烟气中氧体积分数 φ_{O_2} 高于 2.9%, 此时脱硝效率随着氧体积分数的增加并无上升趋势, 甚至会出现脱硝率的降低, 这可能是因为高 O_2 体积分数时, O_2 通过中间体作用生成 O 原子, 促进反应(17)的进行, 从而削弱了钠添加剂对 $\cdot OH$ 生成的促进作用(吕宏坤等, 2011)。

3.4 NO_x OUT 脱硝过程的热力学分析

先前的研究表明(汪向阳等, 2013), 苯胺废液焚烧过程产生的 NO_x 中 NO 占 97% 以上, 在忽略 NO_2 的前提下, NO_x OUT 脱硝工艺的总反应方程式为式(10)。参与反应各组分在 800 °C、900 °C、1000 °C 下的热力学数据见表 3 (Barin and Platzki, 2003)。

按下式计算反应(10)在不同温度下的摩尔反应焓 $\Delta_r H_m(T)$:

$$\Delta_r H_m = \sum \gamma_B \Delta_f H_m(B, \beta) \quad (20)$$

各温度下式(10)的反应热分别为 $\Delta_r H_m(800 \text{ °C}) = -1811.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H_m(900 \text{ °C}) = -1813.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H_m(1000 \text{ °C}) = -1815.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可见, 不同温度下反应(10)的 $\Delta_r H_m$ 均小于 0, 为放热反应, 从热力学角度看升高温度对脱硝不利, 而从

图(2)、图(3)和图(4)中可以看出, 在温度小于 900 °C 时, 脱硝率随着温度的升高而增加, 并在 900 °C 左右达到最大值, 当温度大于 950 °C 后, 脱硝率随着温度的升高而降低, 表明 NO_x OUT 脱硝过程在 900 ~ 950 °C 之间存在一个最佳反应温度。

表 3 不同温度下各组分的热力学数据

Table 3 Thermochemical data of species at different temperatures

	$T/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$S/$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
NH_3/g	800	-55.37	250.52
	900	-55.70	255.81
	1000	-55.91	260.84
NO/g	800	90.45	250.93
	900	90.47	254.01
	1000	90.50	256.88
N_2/g	800	0	230.47
	900	0	233.45
	1000	0	236.21
H_2O/g	800	-248.30	235.78
	900	-248.85	239.60
	1000	-249.35	243.25

方程式(10)的 $\Delta_r G_m(T)$ 可通过下式计算:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m(T) - T\Delta_r S_m(T) \quad (21)$$

代入表 3 中的数据可得, $\Delta_r G_m(800 \text{ °C}) = -1874.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m(900 \text{ °C}) = -1880.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m(1000 \text{ °C}) = -1886.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 不同温度下 $\Delta_r G_m(T)$ 均小于 0, 由此反应(10)在较高温度下能自发进行。

各温度下的化学平衡常数按(22)式计算。

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G_m(T)}{RT} \quad (22)$$

将各温度下的 $\Delta_r G_m$ 带入式(22)得, $K(800 \text{ °C}) = e^{210.11}$, $K(900 \text{ °C}) = e^{210.11}$, $K(1000 \text{ °C}) = e^{192.80}$, $K(1000 \text{ °C}) = e^{178.23}$, 计算出的化学平衡常数都非常大, 由此可得反应可以正向进行, 且能达到较高的转化率。

4 结论(Conclusions)

1) NO_x OUT 脱硝过程中无钠添加剂时, 在温度为 800~1050 °C 时, 脱硝率随着温度的升高而增加, 其转折点在 950 °C 左右。

2) 钠添加剂在 NO_x OUT 脱硝过程中能促进 $\cdot OH$ 活性基团的产生, 从而提高低温下的脱硝率, 其对脱硝效率的促进效果由大到小依次为 $NaOH >$

Na₂CO₃>NaCl.NaOH 和 Na₂CO₃ 均能拓宽最佳反应温度窗口,使温度窗口向低温方向移动,而添加 NaCl 对拓宽温度窗口影响不明显。

3) 微量的钠添加剂即可提高 NO_xOUT 脱硝效率,脱硝最佳条件为温度 900~950 °C,氨氮比为 1.5,空气过剩系数为 1.0~1.2。

4) 通过计算 NO_xOUT 脱硝反应吉布斯函数和化学平衡常数等热力学参数,结果表明,NO_xOUT 脱硝是热力学可行的,且在 900~950 °C 之间存在一个最佳反应温度。

责任作者简介:胡献国(1963—),男,工学博士,教授,博士生导师,主要从事环保装备及工程方面的研究,主持“生物质热解稳定制备生物油及提质新技术”(863 项目)等省部级以上研究课题 8 项,申报发明专利 20 多项,近 5 年论文被 SCI 和 EI 收录近 30 篇。

参考文献(References):

- Aoki H, Fujiwara T, Morozumi Y. 1999. Measurement of urea thermal decomposition reaction rate for NO selective non-catalytic reduction [A]. // Fifth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment[C]. Lisbon: The Combustion Institute. 115-118
- Ayoub M, Irfan M F, Yoo K S. 2011. Surfactants as additives for NO_x reduction during SNCR process with urea solution as reducing agent [J]. Energy Conversion and Management, 52(10): 3083-3088
- Barin I, Platzki G. 2002. Thermochemical Data of Pure Substances[M]. Beijing: Science Press
- Daood S S, Javed M T, Gibbs B M, et al. 2013. NO_x control in coal combustion by combining biomass co-firing, oxygen enrichment and SNCR[J]. Fuel, 105: 283-292
- 高攀,路春美,韩奎华,等. 2008. 添加剂协同选择性非催化还原 NO 的过程研究[J]. 燃料科学与技术, 14(4): 333-337
- Guo X F, Wei X L, Li S. 2013. Detailed modeling of the effects of K/Na additives on the thermal DeNO_x process[J]. Energy and Fuel, 27(1): 421-429
- Han K H, Lu C M. 2007. Kinetic model and simulation of promoted selective non-catalytic reduction by sodium carbonate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 15(4): 512-519
- 韩奎华,路春美,王永征,等. 2008. 选择性非催化还原脱硝特性实验研究[J]. 中国电机工程学报, 28(14): 80-85
- Javed M T, Irfan N, Gibbs B M. 2007. Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction[J]. Journal of Environmental Management, 83(3): 251-289
- Koebel M, Wlsener M. 1992. Nitrogen removal from waste gases by selective non-catalytic reduction processes (SNCR), ammonia or urea as reducing agent[J]. Chemical Engineering and Technology, 64: 934-947
- Lee S, Park K, Park J W, et al. 2005. Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives[J]. Combustion and Flame, 141(3): 2000-2003
- 刘银河,刘艳华,车得福,等. 2005. 煤中灰分和钠添加剂对煤燃烧中氮释放的影响[J]. 中国电机工程学报, 25(4): 136-141
- 吕宏坤,杨卫娟,周俊虎,等. 2011. 碳酸钠对选择性非催化还原反应影响的研究[J]. 燃料化学学报, 39(2): 129-134
- Lü Y, Wang Z H, Zhou J H, et al. 2009. Development and validation of a reduced mechanism for urea-based SNCR Process based on QSS graph[J]. Energy and Fuel, 23(7): 3605-3611
- Mahmoudi S, Baeyens J, Seville J P K. 2010. NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass [J]. Biomass and Bioenergy, 34(9): 1393-1409
- Miller J A, Branch M C, Kee R J. 1981. A chemical kinetic model for reduction of nitric oxide by ammonia[J]. Combustion and Flame, 43: 81-98
- Miller J A, Bowman C T. 1989. Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 15(4): 287-338
- Niu S L, Han K H, Lu C M. 2010. Experimental study on the effect of urea and additive injection for controlling nitrogen oxides emissions [J]. Environmental Engineering Science, 27(1): 47-53
- 汪向阳,陈金思,胡献国,等. 2013. 流化床焚烧含盐苯胺废液的 NO_x 排放特性[J]. 环境科学学报, 33(7): 1932-1938
- Wu S H, Cao W X, Liu H, et al. 2010. Experimental and modeling study of the effects of gas additives on the thermal DeNO_x process [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 18(1): 143-148
- Zamansky V M, Sheldon M S, Maly P M. 1998. Enhanced NO_x reduction by interaction of nitrogen and sodium compounds in the reburning zone[J]. Symposium (International) on Combustion, 27(2): 3001-3008
- Zamansky V M, Lissianski V V, Maly P M, et al. 1999. Reactions of sodium species in the promoted SNCR process[J]. Combustion and Flame, 117(4): 821-831
- 张薇,杨卫娟,周俊虎,等. 2008. 钠盐对选择性非催化还原反应促进作用的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 28(35): 33-38
- Zhang Y W, Cai N S, Yang J B, et al. 2008. Experimental and modeling study of the effect of CH₄ and pulverized coal on selective non-catalytic reduction process[J]. Chemosphere, 73(5): 650-656