

复合还原剂脱硝机理与试验研究

张忠孝¹,董建聪¹,于娟¹,杨梅²,李德龙¹

(1. 上海交通大学机械与动力工程学院,上海 200240;2. 华能上海石洞口第一电厂,上海 200942)

摘要:利用氨作为还原剂的选择性非催化还原(SNCR)脱硝技术已得到广泛应用,但其脱硝效率一直比较低,难以满足最新的环保排放要求。通过向烟气中喷射由氨与还原性气体组成的复合还原剂来脱除 NO_x,同时运用加入复合还原剂的 SNCR 基元反应动力学模型对试验过程进行了模拟,结合试验与模拟结果对比不同组分的复合还原剂参与的 SNCR 脱硝反应特性。结果表明:复合还原剂可有效提高脱硝效率,降低反应的条件温度,拓宽反应的温度窗口。在氨与不同还原性气体组成的复合还原剂中,氨-H₂ 组合可使最佳脱硝温度从 920 °C 下降至 750 °C;氨-CH₄ 组合与氨-CO 组合的效果相近,最佳脱硝温度从 920 °C 下降至 840 °C 左右,但 CH₄ 的脱硝温度窗口比 CO 宽,且相同温度下 CH₄ 的最佳脱硝效率比 CO 最多高出约 9%。复合还原剂的最高脱硝效率可达 67% 左右,采用该项技术可达到最新的 NO_x 排放标准。

关键词:氨氧化物;烟气脱硝;复合还原剂;脱硝效率

中图分类号:X701;TK323

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)02-0001-05

Experimental study on flue gas denitrification mechanism with compound reducing agent composed of ammonia and reductive gases

ZHANG Zhongxiao¹, DONG Jiancong¹, YU Juan¹, YANG Mei², LI Delong¹

(1. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;

2. Huaneng Shanghai Shidongkou First Power Plant, Shanghai 200942, China)

Abstract: In order to improve the efficiency of selective non-catalytic reduction (SNCR) technology and meet the requirements of the newest environmental protection standard, a compound reducing agent composed of ammonia and reductive gases was injected into flue gas. The experimental process was simulated by SNCR elementary reaction dynamical model which introduced the compound reducing agent. The reaction characteristics were compared by analyzing the experimental results and simulated results. The results showed that, the compound reducing agents were able to decrease the required temperature and extend the width of the temperature window significantly. The mixture of ammonia with H₂ lowered the optimal reaction temperature from 920 °C to 750 °C, the denitrification effects of the mixture of ammonia with CH₄ was similar to that of the mixture of ammonia with CO, both mixture were able to lower the optimum reaction temperature from 920 °C to 840 °C. While the temperature window for NO_x removal with Ammonia-CH₄ as the compound reducing agent was wider than that of CO. Moreover, the denitrification efficiency of ammonia with CH₄ was higher than that of ammonia with CO nearly by 9%. The highest denitrification efficiency of compound reducing agent was able to reach around 67%, which met the requirements of the latest NO_x emission standards.

Key words: NO_x; flue gas denitrification; compound reducing agent; denitrification efficiency

0 引 言

NO_x 是燃煤锅炉排放的主要大气污染物之一,

我国最新颁布的 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》(以下简称《标准》)对 NO_x 的排放提出了更高的要求;W 火焰锅炉和现役循环流化床锅

收稿日期:2014-09-23;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.001

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1361201);“十二五”国家科技支撑计划子课题资助项目(2012BAA02B01-05)

作者简介:张忠孝(1959—),男,吉林农安人,教授,博士生导师,现任上海交通大学能源研究院常务副院长,长期从事燃煤污染物减排技术、新一代更高参数发电技术、煤气化技术等研究工作。E-mail:zhzhx222@163.com

引用格式:张忠孝,董建聪,于娟,等.复合还原剂脱硝机理与试验研究[J].洁净煤技术,2015,21(2):1-5,19.

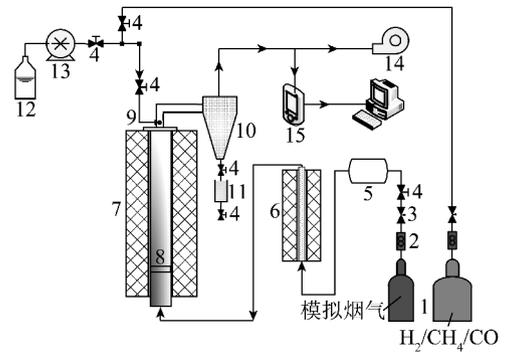
ZHANG Zhongxiao, DONG Jiancong, YU Juan, et al. Experimental study on flue gas denitrification mechanism with compound reducing agent composed of ammonia and reductive gases[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 1-5, 19.

炉的 NO_x 排放限值为 200 mg/m^3 ; 其他类型燃煤锅炉的 NO_x 排放限值为 100 mg/m^3 ; 而在重点地区, 所有类型的燃煤锅炉都将执行低于 100 mg/m^3 的限值^[1]。选择性非催化还原 (SNCR) 技术作为一种低成本的烟气脱硝技术, 具有占地面积小、无需催化剂、设施要求简单、对锅炉改造的工作量小等优点, 适用于对燃煤锅炉的脱硝技术升级^[2]。然而, 单纯以氨或尿素作为还原剂的传统 SNCR 技术对脱硝反应温度窗口有着较为严格的要求^[3-4], 而且较低的脱硝效率也限制了其发展和应用。文献^[5-7]表明, H_2 、 CH_4 、 CO 等还原性气体能够极大地改善 SNCR 的反应条件, 减少还原剂的消耗, 提高脱硝效率, 有利于 SNCR 技术的推广和应用。之前的文献大多是研究某一种还原性气体添加剂对 SNCR 反应的影响, 缺乏对不同添加剂性能之间的比较。笔者探索向锅炉烟气中喷射由氨与多种还原性气体构成的复合还原剂以脱除 NO_x , 同时运用加入复合还原剂的 SNCR 基元反应动力学模型对试验过程进行了模拟, 结合试验与模拟结果对比不同组分的复合还原剂参与的 SNCR 脱硝反应特性, 为该项技术的应用提供了理论和试验基础。

1 试验装置与工况

1.1 试验装置

本试验是在自行设计的脱硝反应试验平台上进行, 试验平台由配气系统、预热炉、立式管式电阻炉、还原剂喷射系统和气体组分监测系统组成^[8], 如图 1 所示。配气系统主要又包括烟气配气 (N_2 、 O_2 、 CO_2 和 NO) 和还原性气体配气 (H_2 、 CH_4 和 CO) 2 部分, 钢瓶内的不同气体经转子流量计的调节, 按照相应比例分别模拟燃煤锅炉的典型烟气组分以及规定组分、浓度的还原性气体添加剂。模拟烟气经预热炉加热至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 进入管式电阻炉继续加热至试验所需的温度区间 ($600 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$), 炉内温度通过预试验进行标定, 炉膛出口亦布置有多组热电偶对出口烟温进行监测。氨水喷射点布置在炉膛出口段, 氨水经恒流泵输送至此与配好的还原性气体混合, 经喷嘴雾化后一起喷射入烟气管道。反应段长 450 mm , 管道内径为 32 mm , 各反应物在反应区段内的停留时间通过调节进气量来控制。SNCR 反应前后的 NO 气体浓度由 testo 340 型烟气分析仪进行测量, 测量精度为 1×10^{-6} 。



1—气体钢瓶; 2—流量计; 3—针型阀; 4—控制阀; 5—气体混合罐; 6—预热炉; 7—管式电炉; 8—布风板; 9—喷射点; 10—分离器; 11—集灰皿; 12—氨水; 13—恒流泵; 14—引风机; 15—烟气分析仪

图1 SNCR脱硝反应试验平台

1.2 基本工况

试验分为 2 大类: 传统还原剂 (氨)、复合还原剂 (由氨与多种还原性气体混合构成) 参与锅炉烟气 SNCR 脱硝反应。在试验中, 模拟烟气 NO 的初始体积分数均为 200×10^{-6} (标准状态下的干烟气, O_2 体积分数为 6% , CO_2 体积分数为 15% , NO_x 的折算质量浓度为 268 mg/m^3 ; 进气量也恒定为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$; 经管式电阻炉出口喷射点向烟道内喷射一定剂量的 10% 氨水溶液, 以保证 NH_3/NO_x 摩尔比为 1.5 (即 NH_3 的初始体积分数为 300×10^{-6}); 烟气在反应区域的停留时间维持在 0.6 s 。

2 SNCR 反应机理模型

关于不同反应条件下的 SNCR 反应过程, 国内外众多学者均提出了不同的反应模型和机制^[9-11]。为了从理论上分析有还原性气体添加剂参与的 SNCR 反应, 本文模拟计算条件与试验条件设为一致^[12]。其中, SNCR 的主要基元反应和 H_2 、 CH_4 、 CO 还原性气体的主要链式反应见表 1。

3 结果及分析

分别用体积分数 300×10^{-6} 、 600×10^{-6} 和 900×10^{-6} 的还原性气体与氨构成复合还原剂进行 SNCR 脱硝反应试验, 并采用加入还原性气体链式反应的 SNCR 反应机理模型进行模拟计算, 将结果与只有氨作还原剂时的脱硝反应进行对比。

为直观反映各添加剂对 SNCR 反应特性的影响, 本文定义如下参数: 最佳脱硝反应温度 T_{opt} , 最佳脱硝反应温度的偏移量 ΔT_{opt} , 最佳脱硝效率 η_{opt} ,

适宜脱硝反应温度 T_{win} (脱硝效率保持 50% 以上的 SNCR 反应温度)及其温度窗口 ΔT_{win} 。

表 1 SNCR 的主要基元反应及还原性气体的主要链式反应

SNCR 反应的 主要基元反应	$NH_3+OH \rightleftharpoons NH_2+H_2O$	R1
	$NH_3+O \rightleftharpoons NH_2+OH$	R2
	$NH_2+NO \rightleftharpoons NNH+OH$	R3
	$NNH+O_2 \rightleftharpoons N_2+HO_2$	R4
	$HO_2+NO \rightleftharpoons NO_2+OH$	R5
	$NNH \rightleftharpoons N_2+H$	R6
	$NNH+O_2 \rightleftharpoons N_2+O_2+H$	R7
	$O_2+H \rightleftharpoons O+OH$	R8
	$NH_2+NO \rightleftharpoons N_2+H_2O$	R9
添加 H_2 引起的 主要链反应	$OH+H_2 \rightleftharpoons H_2O+H$	R10
	$O+H_2 \rightleftharpoons OH+H$	R11
	$O_2+H \rightleftharpoons O+OH$	R12
添加 CH_4 引起的 主要链反应	$CH_4+OH \rightleftharpoons CH_3+H_2O$	R13
	$CH_4+O \rightleftharpoons CH_3+OH$	R14
	$CH_3+NO_2 \rightleftharpoons CH_3O+NO$	R15
	$CH_3O(+M) \rightleftharpoons CH_2O+H+M$	R16
	$CH_2O+OH \rightleftharpoons HCO+H_2O$	R17
	$HCO+O_2 \rightleftharpoons HO_2+CO$	R18
	$HCO+M \rightleftharpoons H+CO+M$	R19
	$CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$	R20
	$HO_2+NO \rightleftharpoons NO_2+OH$	R21
	$O_2+H \rightleftharpoons O+OH$	R22
添加 CO 引起的 主要链反应	$OH+CO \rightleftharpoons H+CO_2$	R23
	$H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$	R24
	$O+NH_3 \rightleftharpoons NH_2+OH$	R25

3.1 氨- H_2 复合还原剂

氨- H_2 复合还原剂的 SNCR 反应试验及模拟结果如图 2 和表 2 所示。在 NSR (氨氮摩尔比) = 1.5, $t=0.6$ s 的条件下,添加一定量的 H_2 可使适宜脱硝反应温度向低温区域移动,且温度窗口呈现出先增大后减小的趋势;随着 H_2 体积分数增加,最佳脱硝反应温度由 920 $^{\circ}C$ 逐渐降低至 750 $^{\circ}C$,但对应的最佳脱硝效率也略微下降 5%。这些变化趋势与已有文献[13]的结果相符,从机理上解释该种趋势发生的原因因为 H_2 的引入,会生成大量的 OH 自由基,OH 浓度的激增会促进低温条件下 NH_3 向 NH_2 的转化,而这些 NH_2 可通过 R9 反应不断将 NO 还原成的 N_2 。

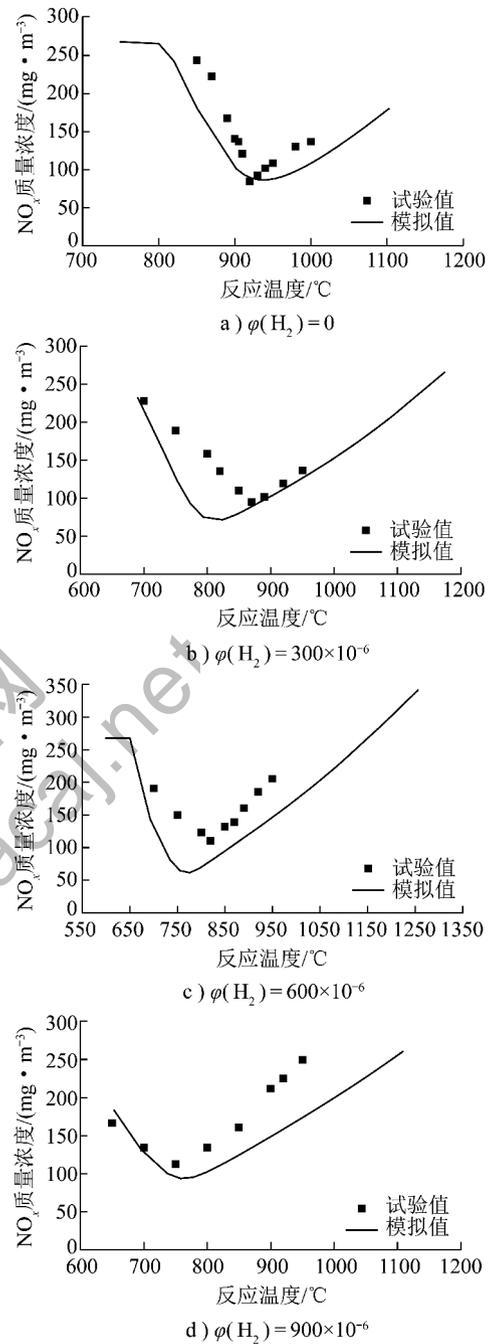


图 2 氨- H_2 复合还原剂参与的 SNCR 反应

表 2 氨- H_2 复合还原剂参与的 SNCR 反应参数对比

H_2/NH_3 摩尔比	$T_{opt}/^{\circ}C$	$\Delta T_{opt}/^{\circ}C$	$T_{win}/^{\circ}C$	$\Delta T_{win}/^{\circ}C$	$\eta_{opt}/\%$
1	870	50	825 ~ 945	120	67
2	820	100	765 ~ 865	100	62
3	750	170	700 ~ 800	100	58

此外,对比各个模拟结果与试验点可以发现,由试验点得出的脱硝效率与模拟曲线在整体趋势上基本相同,但其值会稍低于模拟值。分析原因,主要是

由于SNCR脱硝反应不仅受到化学反应的控制,还受到混合过程的影响。采用的理想搅拌反应器(PSR)反应模型,是在假定各种反应组分已完全混合的前提下进行计算的,其效果自然优于试验值。

3.2 氨-CH₄复合还原剂

氨-CH₄复合还原剂的SNCR反应试验及模拟结果如图3和表3所示。由图3和表3可知,向还原剂中添加CH₄也可将适宜脱硝反应温度向低温端推动,从无添加剂时的920℃降低至840℃左右,

这种移动是由于CH₄一系列的氧化反应会促进OH自由基的生成,进而改善了NO还原反应的条件;但最佳脱硝效率 η_{opt} 却比添加H₂时要低约5%。此外随着CH₄浓度的增加,适宜脱硝反应的温度窗口 ΔT_{win} 出现明显的收窄趋势。这些效果与已有文献结果类似,Bae等^[14]的研究发现,以CH₄/NH₃摩尔比为2的比例添加CH₄会使得最佳脱硝温度由950℃降低至800℃,最佳脱硝效率由67%下降到58%左右。

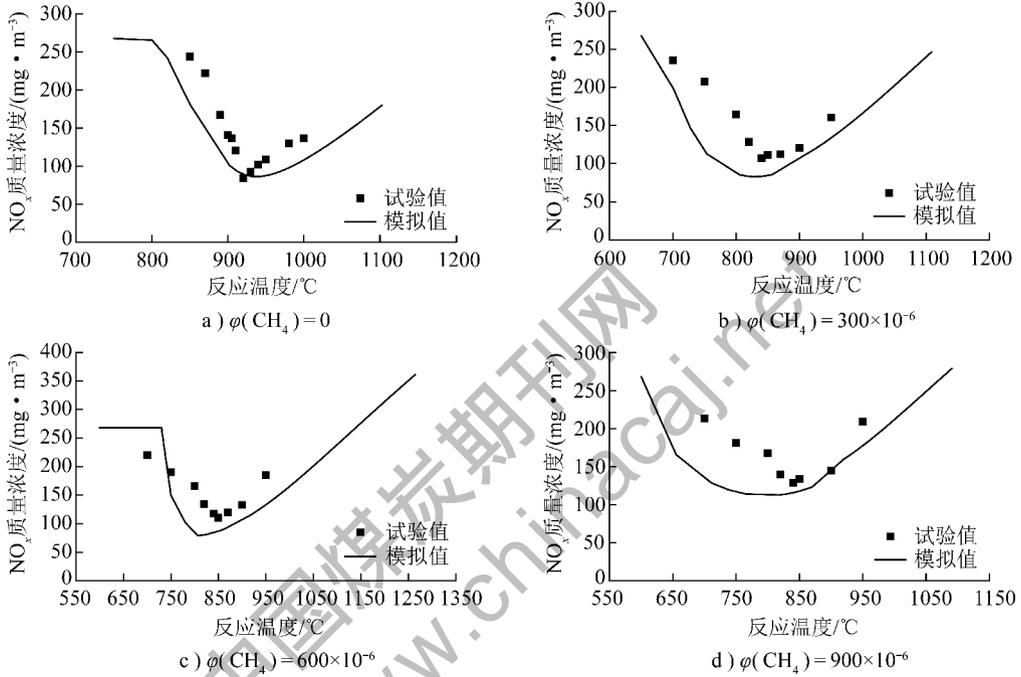


图3 氨-CH₄复合还原剂参与的SNCR反应

表3 氨-CH₄复合还原剂参与的SNCR反应参数对比

CH ₄ /NH ₃ 摩尔比	T _{opt} /°C	ΔT _{opt} /°C	T _{win} /°C	ΔT _{win} /°C	η _{opt} /%
1	836	84	825 ~ 925	100	60
2	848	72	820 ~ 890	70	59
3	840	80	810 ~ 870	60	54

3.3 氨-CO复合还原剂

氨-CO复合还原剂参与SNCR反应的试验及模拟结果如图4和表4所示。由图4可知,CO参与SNCR脱硝反应的一个重要特征是:CO浓度的增加会使脱硝反应温度窗口急剧收窄,而且程度要比无添加剂以及添加H₂或CH₄时更大。从基元反应的机理分析来看,在CO参与的反应中,通过R23反应将OH自由基还原成H,H又可通过R24反应重新转化为反应的自由基O和OH。但R23的反应速率常数是随反应温度的上升而增加的,使得高温条

件下R23的反应速率要大于R24,反应温度窗口上限下移的幅度要大于温度窗口下限上移的幅度^[15],因此就出现了适宜反应温度窗口的变窄,而且CO的浓度越高,这种趋势就越明显。

表4 氨-CO复合还原剂参与的SNCR反应参数对比

CO/NH ₃ 摩尔比	T _{opt} /°C	ΔT _{opt} /°C	T _{win} /°C	ΔT _{win} /°C	η _{opt} /%
1	895	25	840 ~ 930	90	51
2	850	70	820 ~ 870	50	51
3	830	90	800 ~ 835	35	52

3.4 3种复合还原剂性能对比

为了更直观地比较氨-H₂、氨-CH₄和氨-CO三种复合还原剂的反应效果,本文给出了3种还原性气体以等浓度(900×10⁻⁶)与氨混合参与SNCR反应的脱硝效果,并与没有还原性气体参与时的反应进行了对比,结果如图5所示。可以看出:氨-H₂复合

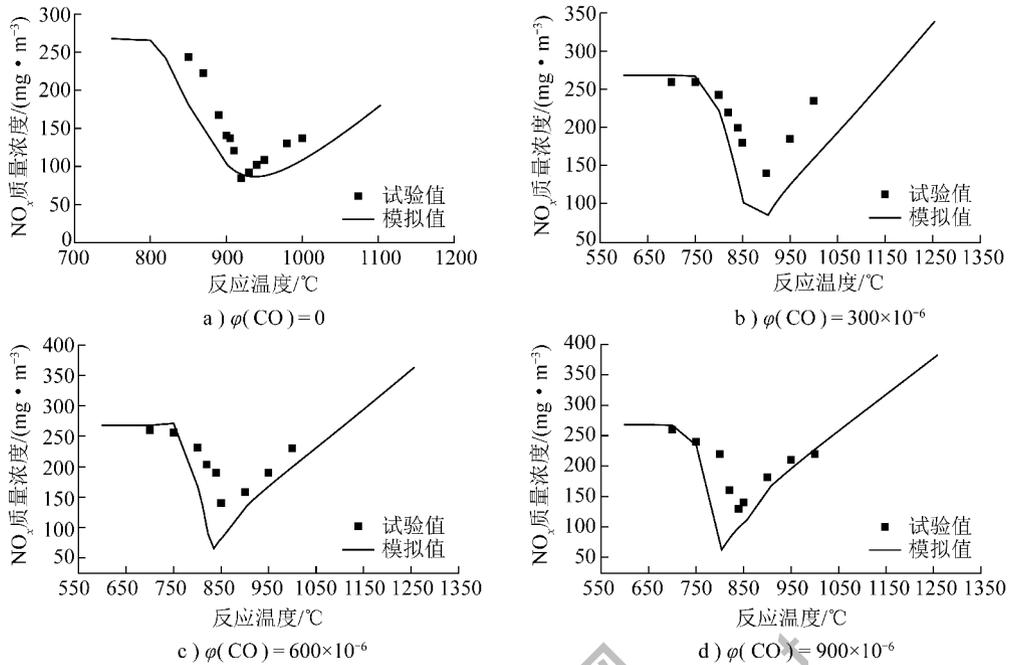


图4 氨-CO复合还原剂参与的SNCR反应

还原剂的性能最优,可使最佳脱硝温度降低约 170 $^{\circ}\text{C}$;其次分别是 CH_4 和 CO ,但两者性能相差不大,尤其是最佳脱硝温度的降低幅度相近,均为 80 $^{\circ}\text{C}$ 左右,而 CO 的适宜脱硝温度窗口要比 CH_4 稍窄一些,且相同温度下,添加 CH_4 时的脱硝效率也要高于 CO ,这是因为 CH_4 参与的SNCR反应较为复杂,会产生 CH_3 、 CH_2 、 CH_2O 等中间产物,从而在生成 OH 等自由基的同时,也会生成 CO ,促进脱硝反应过程的进行。

还原剂时的 920 $^{\circ}\text{C}$ 下降至 750 $^{\circ}\text{C}$; CH_4 和 CO 次之,但两者的效果相差不大,最佳脱硝温度从 920 $^{\circ}\text{C}$ 均下降至 840 $^{\circ}\text{C}$ 左右; CH_4 的适宜脱硝温度窗口比 CO 要宽,且相同温度条件下 CH_4 的最佳脱硝效率比 CO 最多高出约 9%。

3)采用基元反应动力学模型对复合还原剂脱硝反应的模拟结果与试验结果在整体趋势上基本相同,但试验得到的脱氮效率要低于模拟结果。其原因主要是试验过程中的SNCR脱硝反应不是一个理想的过程,其不仅由化学反应控制,还会受到反应组分实际流动、混合等因素的影响。

参考文献:

- [1] GB 13223—2011, 火电厂大气污染物排放标准[S].
- [2] 钟祎勃,姚国鹏,王剑钊,等. CFB锅炉SNCR烟气脱硝系统控制策略研究[J]. 热力发电, 2014, 43(7): 101-103.
- [3] 韩应,高洪培,王海涛,等. SNCR烟气脱硝技术在330 MW级CFB锅炉的应用[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 85-88.
- [4] 陈慧,陈德珍,王娜. 中温条件下烟气 De-NO_x 技术的研究现状与发展[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(20): 17-27.
- [5] 吕洪坤,杨卫娟,周俊虎,等. 添加 H_2 对选择性非催化还原影响的实验与模拟研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(26): 36-42.
- [6] Javed M T, Mimmo 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.

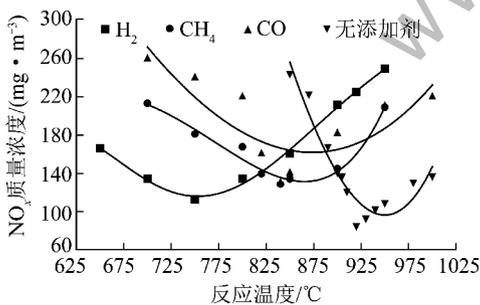


图5 添加还原性气体的复合还原剂性能对比

4 结 论

1)由氨与还原性气体组成的复合还原剂可有效地降低反应的条件温度,拓宽反应的温度窗口。优化后复合还原剂的脱硝效率最高可达 67%左右,可以采用该项技术达到目前的 NO_x 排放标准。

2)在氨与不同还原性气体构成的复合还原剂中,氨与 H_2 组合可使最佳脱硝温度从单纯以氨为

(下转第 19 页)

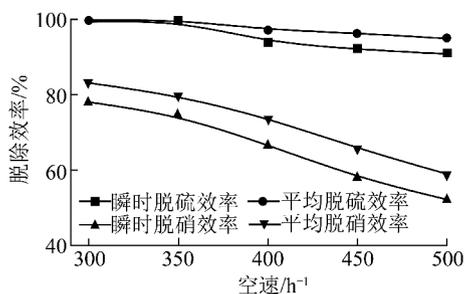


图10 不同空速下活性焦脱硫脱硝效率对比

400 h⁻¹时,脱硫效率≥95%,脱硝效率≥70%,满足工业应用要求。

4 结 论

1) NH₃与烟气中的NO在活性焦上会发生低温SCR反应,从而有效脱除NO;NH₃的存在会与SO₂发生化学反应,虽然能促进SO₂脱除,但对装置产生不利影响,因此,应尽可能避免气态NH₃混入脱硫过程。

2) 活性焦上无吸附态NH₃时,NO对SO₂的脱除无影响,当活性焦上有吸附态NH₃时,NO会促进SO₂脱除;在脱硝过程中,SO₂会争抢NH₃,导致脱硝效率降低,因此,应尽可能避免SO₂混入脱硝过程。

3) 活性焦联合脱硫脱硝工艺路线为烟气先脱硫后脱硝,活性焦先脱硝后脱硫。当联合脱硫脱硝空速为400 h⁻¹时,平均脱硝效率高达73.82%,平均脱硫效率为97.23%,满足工业应用要求。

参考文献:

[1] 吴晓青.我国大气氮氧化物污染控制对策[J].环境保护,2009,37(16):9-11.

(上接第5页)

[7] 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.

[8] 杨梅,张忠孝,于娟,等.循环流化床烟气SNCR脱硝机理与试验[J].燃烧科学与工程,2014,10(2):101-105.

[9] Rota R. Chemical kinetic analysis of the thermal De NO_x process at high reactant concentration[J]. Chemical Engineering and Technology, 2001, 24(5): 539-541.

[10] Loeffler G, Wartha C, Winter F, et al. Study on NO and N₂O formation and destruction mechanisms in a laboratory-scale fluidized bed[J]. Energy Fuels, 2002, 16(5): 1024-1032.

[11] Miller J A, Glarborg P. Modeling the thermal De-NO_x process;

[2] 李名升,任晓霞,周磊,等.中国大气SO₂污染与排放的空间分离分析[J].环境科学学报,2013,33(4):1150-1157.

[3] 朱红霞,赵淑莉.中国典型城市主要大气污染物的浓度水平及分布的比较研究[J].生态环境学报,2014,23(5):791-796.

[4] 康新园.燃煤烟气脱硫脱硝一体化技术研究进展[J].洁净煤技术,2014,20(6):115-118.

[5] 翟尚鹏,刘静,杨三可,等.活性焦烟气净化技术及其在我国的应用前景[J].化工环保,2006,26(3):204-208.

[6] Olson David G, Tsuji K, Shiraishi I. The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using the MET-Mitsui-BF activated coke process [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65/66: 393-405.

[7] 李云鹏,王彬,方月兰,等.活性焦联合脱硫脱硝技术及应用前景[J].化学工业与工程技术,2008,29(6):38-40.

[8] 陶贺,金保升,朴桂林,等.活性焦烟气脱硫脱硝的静态实验和工艺参数选择[J].东南大学学报:自然科学版,2009,39(3):635-640.

[9] 李兰廷,解炜,梁大明,等.活性焦脱硫脱硝的机理研究[J].环境科学与技术,2010,33(8):79-83.

[10] 解炜,梁大明,孙仲超,等.烟气联合脱硫脱硝过程中活性焦表面化学的变化及影响[J].中国矿业大学学报,2011,40(3):448-452.

[11] Marla Teresa Izquierdo, Begoña Rubio, Carmen Mayoral, et al. Low cost coal-based carbons for combined SO₂ and NO removal from exhaust gas [J]. Fuel, 2003, 82(2): 147-151.

[12] Davini P. SO₂ adsorption by activated carbons with various burn-offs obtained from a bituminous coal [J]. Carbon, 2001, 39(9): 1387-1393.

[13] Manfred Koebel, Madia Giuseppe, Martin Elsener. Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures [J]. Catalysis Today, 2002, 73(3/4): 239-247.

[14] Isao Mochida, Yozo Korai, Masuaki Shirahama, et al. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers [J]. Carbon, 2000, 38(2): 227-239.

[15] Marla Teresa Izquierdo, Begoña Rubio, Carmen Mayoral, et al. Low cost coal-based carbons for comined SO₂ and NO removal from exhaust gas [J]. Fuel, 2003, 82(2): 147-151.

closing in on a final solution [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1999, 31(11): 757-765.

[12] 曹庆喜.气体添加剂对选择性非催化还原脱硝反应过程影响的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.

[13] Lyon R K. Thermal De NO_x controlling nitrogen oxides emissions by a non-catalytic process [J]. Environmental Science and Technology, 1987, 21(3): 231-236.

[14] 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.

[15] 李德龙,杨梅,于娟,等.添加煤气化合成气的SNCR脱硝反应实验与机理研究[J].电站系统工程,2014,30(3):5-8.