

# 水蒸气在 $\text{NO}_x$ 控制技术中机理研究及应用进展

王菁,张瑞婷,杨凤玲,王东生,吴少华,程芳琴

(山西大学 资源与环境工程研究所,山西 太原 030006)

**摘要:**电厂实际运行中发现,水蒸气能够降低选择性非催化还原反应(SNCR)烟气脱硝过程中脱硝剂的用量,对脱硝和燃烧产生一定的促进作用。围绕水蒸气在不同脱硝技术中的作用效果和反应机理,对相关文献进行总结。研究发现,水蒸气对 SNCR 脱硝、再燃脱硝以及先进再燃脱硝技术均有促进强化作用。水蒸气的加入能促进 SNCR 脱硝反应中 OH 自由基的产生,可与  $\text{NH}_3$  还原剂反应生成  $\text{NH}_2$  基团,从而提高脱硝效率。水蒸气对再燃脱硝的促进作用,主要通过提高挥发分中 HCN、 $\text{NH}_3$  等析出促进 NO 还原。添加水蒸气可以使先进再燃技术的脱硝效率提高到 80% 以上,水蒸气对生物质先进再燃脱硝与对再燃脱硝的作用机理类似,而对煤粉先进再燃作用机理不详。综上,水蒸气对先进再燃脱硝的作用机理应包括对 SNCR 脱硝与再燃脱硝 2 部分的共同促进作用及 2 者之间的相互作用,但目前研究较少关注水蒸气对再燃燃料的影响。应进一步研究水蒸气对先进再燃脱硝的作用机理和操作条件,为水蒸气在脱硝技术中的应用提供有力理论支撑。

**关键词:**水蒸气;SNCR;再燃;先进再燃;氮氧化物控制技术

中图分类号:TQ53;TK9

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)05-0089-09

## Research progress on influence mechanism and engineering application of water vapor in nitrogen oxide control technologies

WANG Jing,ZHANG Ruiping,YANG Fengling,WANG Dongsheng,

WU Shaohua,CHENG Fangqin

(Institute of Resource and Environment Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** During the actual operation of the power plant, it was found that the addition of water vapor can reduce the amount of denitrifying agent used in the SNCR denitration reaction, which has a certain promotion effect on denitrification and also promotes the combustion process. Therefore, studying the influence and mechanism of water vapor on various denitration technologies is of great significance for achieving low-cost and high-efficiency denitration. This paper analyzed and summarized relevant literature reports focusing on the promotion effect and mechanism of water vapor in the denitration reaction. The study found that water vapor indeed can promote the denitration of SNCR, reburning and advanced reburning technologies, but there is no consistent conclusion on the optimal amount of water vapor. The denitration efficiency improvement of adding water vapor in biomass reburning and its advanced reburning were a little smaller than that in pulverized coal reburning, and advanced reburning. The addition of water vapor can effectively promote the generation of OH groups in the SNCR denitration reaction, which can react with the  $\text{NH}_3$  reducing agent to generate  $\text{NH}_2$  groups, thereby improving its denitration efficiency. The promotion effect of water vapor on reburning is mainly through the formation of OH groups, which increases the volatiles, especially the precipitation of HCN,  $\text{NH}_3$ , etc., thereby promoting NO reduction. Adding water vapor can increase the denitrification efficiency of advanced reburning technology to more than 80%, it is considered that the denitration mechanism of advanced reburning of biomass by water vapor is similar to the denitration mechanism of reburning, while, the mechanism of advanced reburning of coal powder by water vapor has not been reported. In summary, the influence mechanism of water vapor on advanced reburning should include the

收稿日期:2020-04-20;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.20042002

基金项目:山西省应用基础研究青年基金资助项目(201801D221345);2018 年度襄垣县固废综合利用科技攻关资助项目(2018XYSDDYY-14);2018 年度襄垣县固废综合利用科技攻关资助项目(2018XYSDCY-02)

作者简介:王菁(1988—),女,山西太原人,讲师,博士,研究方向为燃烧污染物控制机理及技术。E-mail:jingwangz@sxu.edu.cn。通讯作者:程芳琴,教授,研究方向为清洁燃烧及固废资源化。E-mail:cfangqin@sxu.edu.cn

引用格式:王菁,张瑞婷,杨凤玲,等.水蒸气在  $\text{NO}_x$  控制技术中机理研究及应用进展[J].洁净煤技术,2021,27(5):89-97.

WANG Jing, ZHANG Ruiping, YANG Fengling, et al. Research progress on influence mechanism and engineering application of water vapor in nitrogen oxide control technologies[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(5): 89-97.



移动阅读

both SNCR and the fuel reburning and the interaction between them. However, the current research has not paid attention to the influence on the solid fuel reburning, especially the effects on reduction of NO by coke. Therefore, the influence mechanism and operating conditions of water vapor on advanced reburning and the best reaction conditions should be further studied to provide a strong theoretical support for the application of water vapor in practical.

**Key words:** water vapor; SNCR; reburning; advanced reburning; NO<sub>x</sub> control technologies

## 0 引言

氮氧化物是雾霾的前驱物之一,会严重危害人们的身体健康。采取有效措施来控制 NO<sub>x</sub> 排放,已成为我国改善环境工作的重中之重。电站燃煤锅炉脱硝技术分为炉内燃烧过程中脱硝和炉膛后部烟气脱硝两大类。炉内燃烧过程中脱硝技术主要有:低 NO<sub>x</sub> 燃烧器、烟气再循环、空气或燃料分级燃烧等;烟气脱硝技术主要有选择性催化还原(SCR)法和选择性非催化还原(SNCR)法。

与炉内脱硝技术相比,烟气脱硝效率较高,但投资和运行费用也较高,且存在温度窗口窄、氨剂用量大、氨泄露等问题,容易造成二次污染。燃烧过程中脱硝技术的投资和运行费用较低<sup>[1-2]</sup>,但烟气脱硝效率较低。面对日益严格的环境标准要求,部分燃劣质煤或低挥发分煤的电厂须采用多种脱硝方式复合使用才能达到超低排放要求。目前应用比较广泛的是炉内低氮燃烧、SNCR 与 SCR 技术的联用,具有脱硝效果好、催化剂用量小、空间适应性强的优势。但是目前应用中仍普遍存在由于炉内反应温度不适宜,SNCR 脱硝效率低,还原剂消耗量大、氨逃逸控制困难等缺陷<sup>[3]</sup>。采用燃料再燃与 SNCR 相结合的先进再燃技术,可有效拓宽 SNCR 反应的温度窗口,提高脱硝效率,脱硝效率达 85% 以上<sup>[1]</sup>。

对于常用脱硝技术,国内外研究者从反应机理、数值模拟,到试验调整和技术改造,已进行了非常详尽的研究。其中部分学者在研究中发现,水蒸气对脱硝反应过程有一定促进作用。而且,在一些实际电厂运行过程中也发现,SNCR 工艺中喷入一定量的水蒸气能够降低氨的使用量。电站水蒸气资源丰富,廉价易得,且锅炉内部本身就存在一定水蒸气。一方面进行 SNCR 脱硝时,氨剂通常与水配置溶液后雾化喷入炉膛中;另一方面,入炉燃料也带入一定的水分,且燃料燃烧产生少量水蒸气。因此,如果可以进一步明晰水蒸气对各脱硝技术的影响,并以此为依据高效、合理地应用水蒸气促进脱硝效率,对实现锅炉低成本高效脱硝具有重要意义。

本文主要针对水蒸气对氮氧化物控制技术,包括:SNCR、再燃、先进再燃脱硝效率的影响及机理进

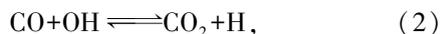
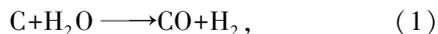
行分析,同时对循环流化床锅炉进行提标改造,研究水蒸气喷入后对锅炉实际脱硝情况的影响,为更高效利用水蒸气、提高脱硝效率提供借鉴。

## 1 燃煤锅炉中水蒸气的应用与研究

为响应超低排放政策,以水蒸气为载气,少量废氨水为脱硝剂,对山西晋中某化工厂 2×130 t 循环流化床锅炉进行了 NO<sub>x</sub> 控制提标改造,并对改造后的脱硝情况进行了现场试验。为了探明水蒸气和氨水对 NO<sub>x</sub> 排放浓度影响,分别对仅喷蒸汽,喷氨+蒸汽,以及不喷任何物质 3 种试验情况下的 CO、CO<sub>2</sub> 及 NO<sub>x</sub> 排放浓度进行检测。采用 Testo 烟气分析仪对省煤器之后除尘器之前和烟道尾部 2 个位置的烟气浓度进行了检测。

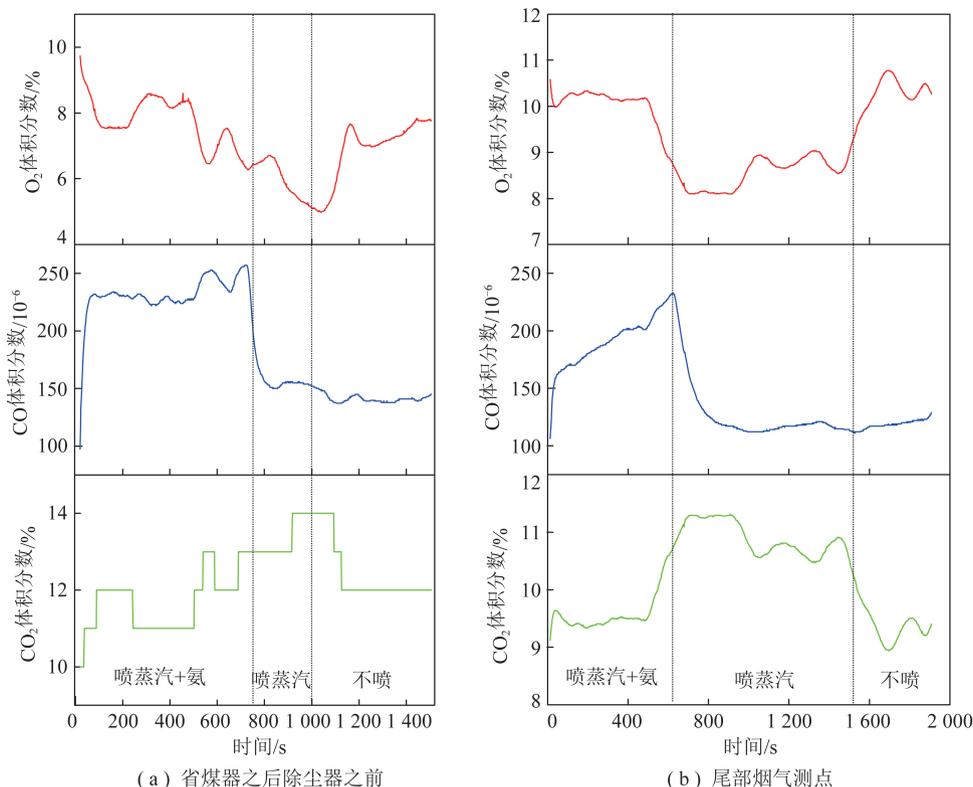
### 1.1 水蒸气对烟气中 CO、CO<sub>2</sub> 浓度变化的影响

3 种工况下,烟气中 O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 排放浓度如图 1 所示。结果显示,仅喷水蒸气的情况下,CO 和 O<sub>2</sub> 浓度较其他 2 个工况较低,CO<sub>2</sub> 浓度较高,可见水蒸气有助提高燃烧速率,促进燃尽。王文奎等<sup>[4]</sup>针对小型火力发电厂中小型燃煤锅炉的应用现状,研究了水蒸气作为促燃剂介入主燃区后,产生的化学和物理促燃作用。从化学促燃角度来讲,一方面固体碳会与水蒸气发生反应生成 CO,使原来的气-固异相化学反应部分转化为气-气同相化学反应,从而有效提高了燃烧速度、燃烧当量以及燃煤的有效利用率。另一方面,水蒸气分解产生的 OH、H 基团可以与 CO 展开连锁反应(2)~(4):



反应不断生成 OH,促使连锁反应不断发生。从而达到强化 CO 燃烧进程的目的。

从物理促燃角度来讲,由于水蒸气作为促燃剂的介入产生的化学促燃作用,使得燃烧速度明显加快,连锁反应不断发生,燃烧颗粒内部发生爆燃反应,使得焦粒表面的无机盐硬壳破坏,焦粒内外裸露面积的增加使其与氧气和水蒸气接触更加充分,增强了各种可燃物燃烧机会,燃煤热值充分发挥。

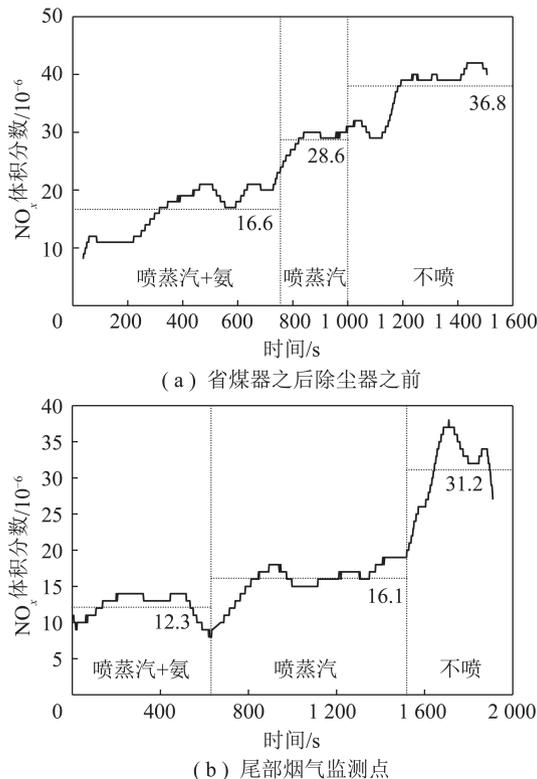
图 1 烟道烟气监测点  $\text{O}_2$ 、CO、 $\text{CO}_2$  浓度变化Fig.1  $\text{O}_2$ 、CO、 $\text{CO}_2$  concentration change at flue gas monitoring point

而 CO 浓度在喷(氨+蒸汽)的工况下相比不喷和仅喷蒸汽工况下有明显升高,且  $\text{O}_2$  浓度也较高。分析认为,水蒸气与碳反应生成大量 CO,CO 需要 OH、H 等才能发生链式反应进而被转化为  $\text{CO}_2$ 。但是氨剂的加入,使部分 OH 参与  $\text{NH}_3$  对 NO 的还原反应,与 CO 产生竞争反应,从而阻碍了 CO 进一步氧化反应的进行,造成 CO 浓度升高。

## 1.2 水蒸气对烟气中 $\text{NO}_x$ 浓度变化的影响

3 种工况下,2 个监测点的  $\text{NO}_x$  浓度平均值如图 2 所示。在喷(氨+蒸汽)的工况下分别为  $16.6 \times 10^{-6}$ 、 $12.3 \times 10^{-6}$ ,在仅喷蒸汽的工况下分别为  $28.6 \times 10^{-6}$ 、 $16.1 \times 10^{-6}$ ,在不喷的工况下分别为  $36.8 \times 10^{-6}$ 、 $31.2 \times 10^{-6}$ 。结果显示,喷(氨+蒸汽)时尾部烟气中  $\text{NO}_x$  的浓度在 3 种工况中最低,相比于仅喷蒸汽时降低了 23.60%,相比于不喷时降低了 60.58%;而仅喷蒸汽时  $\text{NO}_x$  浓度较不喷情况下也降低 48.40%。说明无论是否有氨剂,水蒸气的加入都会对脱硝产生一定的促进作用。分析认为,这一方面是因为水蒸气的加入可以通过反应(1)产生大量的  $\text{H}_2$ 、CO,还原性气氛增强,有利于 NO 同相还原反应的发生,同时水蒸气解离产生的 H 和 OH 自由基可以抑制 HCN 向 NO 的氧化,其共同作用使得 NO 生成量减少<sup>[5-7]</sup>;另一方面水蒸气与煤焦化反应可提高焦

炭表面孔隙度,提高焦炭表面碳活性位点与烟气接触面积,从而促进 NO 的异相还原反应。

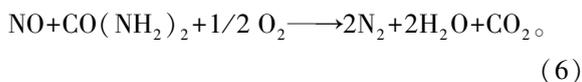
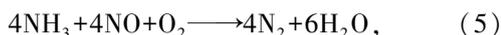
图 2 烟道烟气监测点  $\text{NO}_x$  浓度变化Fig.2  $\text{NO}_x$  concentration change at flue gas monitoring point

水蒸气的加入既可以提高燃烧效率,促进燃尽,减少不完全燃烧损失,还可以提高  $\text{NO}_x$  还原率,降低  $\text{NO}$  排放。研究水蒸气对各种脱硝技术的影响及机理,对实现锅炉低成本高效脱硝意义重大。

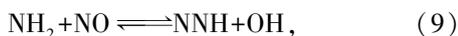
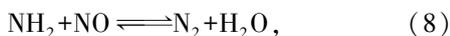
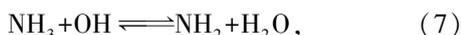
## 2 水蒸气对 SNCR 脱硝效果影响及机理研究

### 2.1 选择性非催化还原 (SNCR) 技术

选择性非催化还原 (Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR) 技术是将氨水或尿素等还原剂喷入温度为  $850 \sim 1100$  °C 的烟气中,然后还原剂迅速分解成  $\text{NH}_3$  及其他副产物,在不需要催化剂的情况下,  $\text{NH}_3$  与烟气中的  $\text{NO}_x$  发生还原反应生成  $\text{N}_2$  [8]。SNCR 技术的脱硝效率一般在 50% 左右,最高能达到 80% [1]。



在 SNCR 过程中使用氨作为还原剂脱除  $\text{NO}$  的详细还原机理是  $\text{NH}_3$  转化为  $\text{NH}_2$  基团,  $\text{NH}_2$  直接与  $\text{NO}$  反应生成  $\text{N}_2$ 。在  $\text{NH}_3$  向  $\text{NH}_2$  转化过程中,  $\text{OH}$  基是关键的关键元 [9]。低温下反应不能产生足够的  $\text{OH}$ , 使 SNCR 反应不能激发; 而高温下, 会产生大量的  $\text{OH}$  基团, 使  $\text{NH}_2$  基团继续脱氢形成  $\text{NH}$ 、 $\text{N}$  等, 这些基团会被氧化生成  $\text{NO}_x$ , 导致脱硝效率降低; 只有在有效的温度下,  $\text{OH}$  基团可以使  $\text{NH}_3$  大量转化为  $\text{NH}_2$ , 引发 SNCR 链式反应 (7) ~ (10) [10], 有效降低烟气中  $\text{NO}$  的含量 [1]。

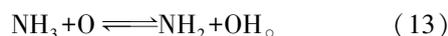
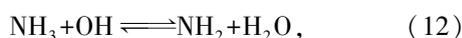


### 2.2 水蒸气对 SNCR 脱硝效果的影响

#### 2.2.1 不同温度下水蒸气对 SNCR 脱硝效果影响

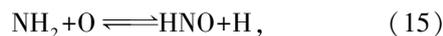
文献 [11] 提到, Sanyo 在研究水蒸气对 SNCR 脱硝过程的影响时发现, 在低温情况下, 脱硝效率将随水蒸气浓度的上升先上升后下降, 同时最佳脱硝温度随水蒸气浓度的上升而上升。而在高温条件下, 水蒸气的存在会使脱硝效率略下降。吕洪坤 [12] 研究了水蒸气对 SNCR 脱硝效果的影响, 随着水蒸气量的增加, 整体上, 脱硝效率曲线向高温方向偏移, 最佳脱硝温度升高, 最佳脱硝效率增加。

MILLER 和 BOWMAN [13] 认为在较低温度时, 反应 (11) 与 (13) 对氧原子形成竞争, 抑制  $\text{NO}$  脱除。



而吕洪坤认为在较低温度时, 反应 (13) 在消耗 1 分子  $\text{O}$  的同时可以生成 1 分子  $\text{OH}$ , 生成  $\text{OH}$  还可以通过反应 (12) 继续氧化 1 分子  $\text{NH}_3$ , 反应 (11) 与 (13) 形成竞争, 但与反应 (11) 生成一分子  $\text{OH}$  再与反应 (12) 作用生成  $\text{NH}_2$  的效果大致相同, 对整个  $\text{NH}_3$  氧化成  $\text{NH}_2$  的途径并没有产生较大影响, 因此水蒸气在低温区域对脱硝未形成较明显影响。

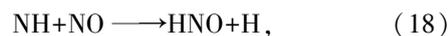
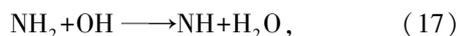
在较高温度条件下 MILLER 和 BOWMAN [13] 则认为反应 (14) 与反应 (15) 形成竞争, 抑制了  $\text{NH}_2$  向  $\text{HNO}$  的转化, 而  $\text{HNO}$  又有可能通过反应 (16) 直接转化为  $\text{NO}$ 。因此, 水蒸气主要是通过高温下对氧原子形成竞争, 抑制  $\text{NH}_2$  被氧化成  $\text{NO}$ , 而使得脱硝效率曲线向高温方向偏移, 最佳脱硝温度随之升高。最佳脱硝效率得以提高可能是由于更高温度下  $\text{NO}_2$  作为中间产物生成量的减少使得  $\text{NH}_2$  减少, 这与吕洪坤的结论大致相同。

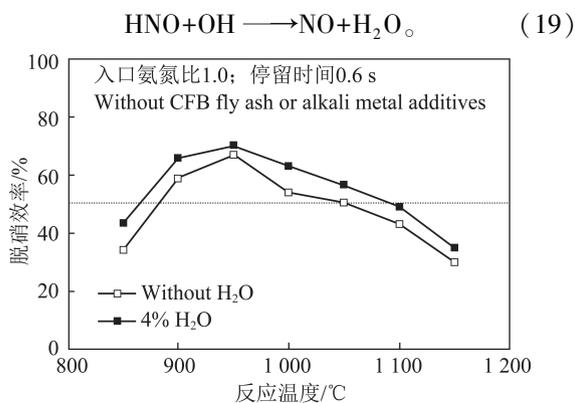
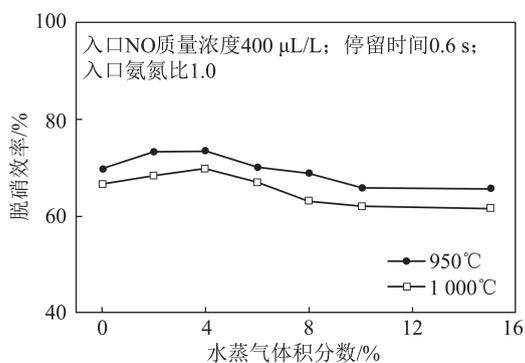


#### 2.2.2 水蒸气添加量对 SNCR 脱硝效果的影响

WENLI 等 [14] 研究了水蒸气对 Thermal De $\text{NO}_x$  过程的影响, 发现加入 2.75% 的水蒸气拓宽了温度窗口、提高了脱硝效率, 但并没有改变最佳脱硝温度, 而加入 10% 的水蒸气可以使脱硝曲线向高温方向偏移 30 °C; SANYO [11] 认为低温下, 低浓度水蒸气可以促进  $\text{NO}$  还原, 加入水蒸气的最佳浓度是 4%。

郝江涛等 [15] 利用携带流脱硝试验装置, 研究了水蒸气等对 SNCR 脱硝特性的影响, 得出水蒸气的存在并没有改变最佳脱硝温度, 但在反应温度范围内提高了脱硝效率 (图 3) [16]。将最佳脱硝反应温度附近、脱硝效率达到最佳脱硝效率 50% 以上的脱硝反应温度范围定义为脱硝温度窗口  $\Delta t_{\text{win}}$  [17], 水蒸气略拓宽温度窗口 [18]。在 950 和 1000 °C 下, 脱硝效率随水蒸气的增加先增大后降低最后趋于平稳 (图 4)。在 950 °C、水蒸气浓度为 4% 时脱硝效率最大, 由未添加水蒸气时的 69.6% 增大到 73.5%。水蒸气作用机理可以用 MILLER 和 BOWMAN 等 [13] 机理解释: 加入低浓度的水蒸气可以产生适量  $\text{OH}$  基团,  $\text{OH}$  基团可以与  $\text{NH}_3$  作用产生  $\text{NH}_2$  从而提高脱硝效率; 水蒸气浓度过高, 会产生过量的  $\text{OH}$  基团, 促进反应 (17) ~ (19), 从而导致脱硝效率降低。



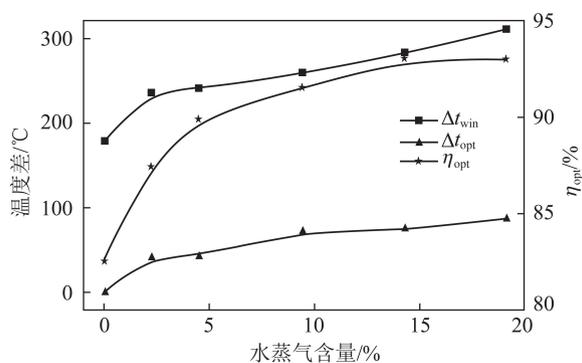
图3 水蒸气对脱硝温度窗口的影响<sup>[16]</sup>Fig.3 Effect of water vapor on the de-nitration temperature window<sup>[16]</sup>图4 水蒸气体积分数对脱硝效率的影响<sup>[15]</sup>Fig.4 Effect of water vapor content on de-nitration efficiency<sup>[15]</sup>

吕洪坤等<sup>[17]</sup>研究了水蒸气量对脱硝温度窗口  $\Delta t_{\text{win}}$ 、最佳脱硝温度向高温方向的偏移量  $\Delta t_{\text{opt}}$ 、最佳脱硝效率  $\Delta \eta_{\text{opt}}$  的影响。发现随着水蒸气量的增加,  $\Delta t_{\text{win}}$ 、 $\Delta t_{\text{opt}}$ 、 $\Delta \eta_{\text{opt}}$  均逐渐增大,但增加到一定程度时,会有不同程度的放缓,如图5所示。当水蒸气含量由 2.2% 增加到 19.1% 时,  $\Delta t_{\text{win}}$  从 178 °C 提高到 312 °C。未添加水蒸气时的脱硝效率为 82.5%, 当水蒸气添加量由 4.5% 增加到 19.1% 时,最佳脱硝效率只由 90% 增加到约 93%。由此可知,水蒸气在低浓度时对 SNCR 的作用效果更明显,原因可能是水蒸气浓度较高会产生过量的 O、NH<sub>2</sub> 基团,对 SNCR 作用的效果也会趋于饱和。

### 2.2.3 水蒸气对 SNCR 的 NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O 排放影响

随着水蒸气含量的增加,尾部 NH<sub>3</sub> 泄漏曲线向高温方向偏移,尤其是 900 °C 左右,这说明高温下水蒸气的添加抑制了 NH<sub>3</sub> 的氧化等发应。

N<sub>2</sub>O 排放整体略升高。低温下, N<sub>2</sub>O 排放随着水蒸气量的增加而增加;但高温下,除了水蒸气量为 0 的工况,随着水蒸气量增加, N<sub>2</sub>O 排放略下降。但随着水蒸气量增加 N<sub>2</sub>O 排放规律并不同,可能是由于水蒸气量对 N<sub>2</sub>O 的排放的影响较小<sup>[12]</sup>。

图5 水蒸气量对  $\Delta t_{\text{win}}$ 、 $\Delta t_{\text{opt}}$  以及  $\Delta \eta_{\text{opt}}$  的影响<sup>[17]</sup>Fig.5 Effect of water vapor on the  $\Delta t_{\text{win}}$ ,  $\Delta t_{\text{opt}}$  and  $\Delta \eta_{\text{opt}}$ <sup>[17]</sup>

## 2.3 水蒸气对 SNCR 脱硝效果数值模拟研究

姜金东等<sup>[19]</sup>采用 Chemkin-Pro 研究水蒸气浓度对 SNCR 的影响,研究表明:虽然在 0 °C 时脱硝效率最大,但水蒸气浓度上升,可使 SNCR 反应温度窗口向低温区移动。水蒸气浓度对脱硝效率的影响在低温段和高温段不同,低温情况下,浓度较低的水蒸气(2%)可以使脱硝效率略微上升,而高温情况下,水蒸气浓度的上升则会使脱硝效率降低。

孙桐<sup>[20]</sup>以 CFB 锅炉为研究对象,利用 Fluent 和 Chemkin 数值模拟,对水蒸气对 SNCR 脱硝性能进行研究并对其机理进行了详细分析,得出了与 SANYO 和姜金东相似的结论:800~950 °C 条件下,脱硝效率随着水蒸气含量的增加呈现先增加后降低的趋势,在水蒸气浓度为 1% 时达到最大脱硝效率 66.08%,在水蒸气浓度 12% 时降至 58.30%。而当温度高于 950 °C 时,脱硝效率随着水蒸气含量升高而降低。对其机理进行分析,低温下 OH 生成反应的速率较低,产生的 OH 基通过反应(12)仅供 NH<sub>2</sub> 的生成,此时 NH<sub>2</sub> 基团用于还原 NO。而当高于 900 °C 时,OH 生成反应的速率迅速增大,生成的 OH 也持续增多,此时 OH 基团不仅能够产生 NH<sub>2</sub>,多余的 OH 基进一步通过反应(17)将 NH<sub>2</sub> 反应氧化成 NH,最终转化成 NO 降低脱硝效率。

## 3 水蒸气对再燃脱硝效果影响及机理研究

### 3.1 再燃技术

该技术根据燃料在炉内的燃烧过程,将炉膛分成主燃区、再燃区和燃尽区,如图6所示,图6中  $\alpha$  为过量空气系数。利用再燃区的强还原性气氛和再燃燃料产生的还原性组分,将主燃区内形成的 NO<sub>x</sub> 在再燃区内还原成 N<sub>2</sub>,最后在燃尽区补入部分空气,使未完全燃烧的产物燃尽<sup>[18]</sup>。再燃技术可使 NO<sub>x</sub> 排放降低 50% 以上<sup>[21]</sup>。

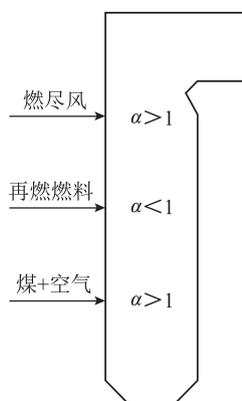
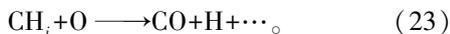
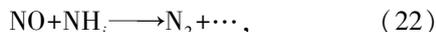


图6 一般再燃脱硝

Fig.6 Re-burning de-nitration

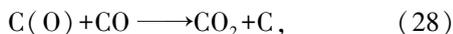
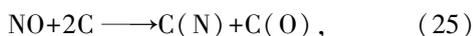
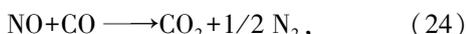
燃料再燃过程包括 NO 的同相还原反应和异相还原反应两部分:

1) NO 同相还原反应主要为再燃燃料热解的挥发分与氮氧化物之间的反应。再燃燃料受热分解生成  $\text{CH}_i$ 、CO 和  $\text{NH}_i$  等还原性组分,与 NO 反应生成  $\text{N}_2$ 。主要反应如下:



2) NO 异相还原反应主要为焦炭与氮氧化物之间的反应,其反应机理较复杂。一般认为,NO 异相还原反应涉及以下过程:烟气中  $\text{NO}_x$  向焦炭表面扩散; $\text{NO}_x$  被焦炭吸附;焦炭与  $\text{NO}_x$  发生还原反应,生成  $\text{N}_2$  及其他产物;生成的  $\text{N}_2$  分子离开焦炭表面等。

焦炭主要通过以下异相反应还原 NO:

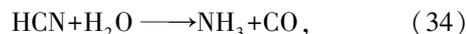
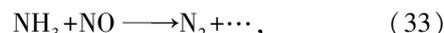
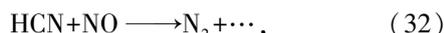
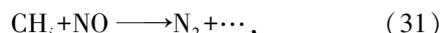
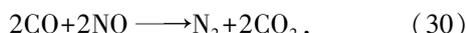
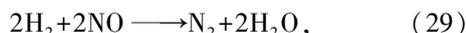


式中,  $\text{C}(\text{N})$ 、 $\text{C}(\text{O})$  中的 (N)、(O) 分别为碳吸附的 N 原子和 O 原子。

### 3.2 水蒸气对煤粉再燃还原 NO 的影响

苟湘等<sup>[22]</sup>利用固定床反应器,烟煤煤粉作为再燃燃料,采用模拟烟气研究水蒸气对再燃区煤粉还原 NO 的影响,研究发现:如在再燃区加入一定量水蒸气,既能降低 NO 释放,又能提高煤粉的燃尽率,加快煤粉的燃尽速度。但加入过量的水蒸气反而会促进 NO 的生成<sup>[23]</sup>。未加入水蒸气时最大还原率为 50.2%,加入 4% 的水蒸气最大还原率提高到 89.1%。

分析水蒸气对煤粉再燃的作用机理:在挥发分为主的阶段,高温下煤粉中微量的碱金属可以催化水蒸气发生离解反应  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H} + \text{OH}$ , H 和 OH 自由基可以促进煤分子键的断裂,加快  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_i$  等挥发分的析出,从而形成较强的还原性气氛,使得 NO 的还原反应(29)~(33)加快进行,降低了 NO 的释放。但当水蒸气浓度超过 6%,一方面 CO 会与水蒸气反应生成  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  分子量小扩散速度快,遇到  $\text{O}_2$  容易被氧化,使得还原性气氛减弱,不利于 NO 的还原;另一方面,水蒸气会与 HCN 反应生成  $\text{NH}_3$ ,而  $\text{NH}_3$  又会与  $\text{O}_2$  发生反应,促进了 NO 的生成。



在焦炭为主的阶段,反应(36)生成大量的  $\text{H}_2$  和 CO,又可以反过来促进反应(29)和(30)的进行。同时  $\text{H}_2$  产生活化核心,推动一系列连锁反应的发生,产生 H、O 和 OH 等活性物质也会活化整个反应过程,使得煤粉燃尽速度大大增加。



### 3.3 水蒸气对生物质再燃脱硝效果的影响

SHU 等<sup>[24]</sup>进行了水蒸气对木质生物质原样及其生物质焦炭再燃脱硝反应的研究,发现在 1 200 °C 条件下,随着水蒸气量的增加,NO 还原效率略微降低,即水蒸气的存在不利于 NO 的同相和异相还原反应,原因一方面是水蒸气的存在会产生 OH 和 H 自由基,这些基团可以与 HCN、NCO、 $\text{CH}_3$ 、HCCO 和  $\text{NH}_2$  发生反应,从而影响了 NO 还原效率;另一方面是由于水蒸气的存在,生物质焦炭表面的活性位点被化学吸附氧所覆盖,不利于焦炭与 NO 进行反应。

郝江涛等<sup>[25-26]</sup>进行了水蒸气对生物质再燃影响研究,得出了与水蒸气对煤粉再燃大致相同的结论:在相同温度条件下,生物质再燃脱硝效率随着水蒸气含量的增加呈先上升后下降,最后趋于平稳,水蒸气含量约 4% 时脱硝效率最大。温度为 900、1 000 和 1 100 °C 下,如图 7 所示,含 4% 水蒸气的再燃脱硝效率比不含水蒸气的再燃脱硝效率分别增加 8.9%、10.2% 和 12.5%;水蒸气含量相同时,生物质再燃脱硝效率随着温度的升高而升高。

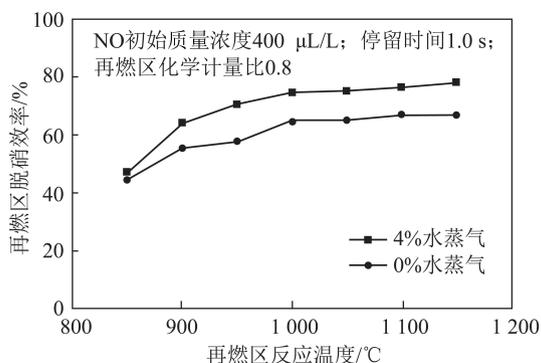
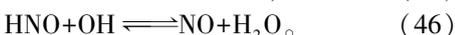
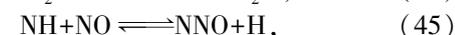
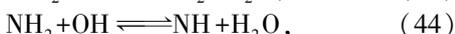
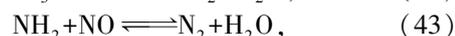
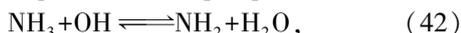
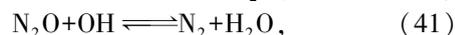
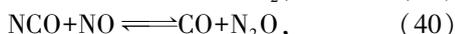
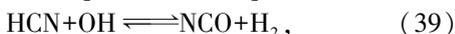
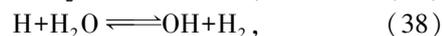


图7 先进再燃脱硝

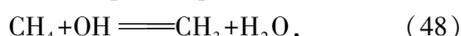
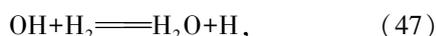
Fig.7 Advanced re-burning de-nitration

反应机理的研究表明,生物质再燃可以产生的大量中间产物 HCN、NH<sub>3</sub>,同时水蒸气能够通过促进反应(37)和(38),从而产生大量 OH 基团,OH 基团与 HCN 经过反应(39)~(41),或与 NH<sub>3</sub> 经过反应(42)和(43)还原 NO。当水蒸气含量大于 4% 时,过多的水蒸气使 OH 基团过量,促使反应(44)~(46)的发生,导致脱硝效率逐渐降低。



### 3.4 水蒸气对沼气再燃过程中重要中间组分的影响

WANG 和 ZHANG<sup>[27]</sup>采用配有多点采样系统的电加热炉,研究在 1 100 °C、水蒸气添加量分别为 0%、3.9%、7.8% 对沼气再燃过程中一些重要中间组分的影响。研究发现水蒸气对再燃过程中 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 含量变化影响不大;随着水蒸气添加量的增加,会进一步降低 CH<sub>4</sub> 和 NO 的消耗以及减少 CO、CO<sub>2</sub>、HCN 的生成,但 H<sub>2</sub> 生成量增大。从化学反应角度分析,水蒸气的加入通过反应(47)使得正向反应不易进行从而 H<sub>2</sub> 增多,同理通过反应(48)和(49)使得 CH<sub>4</sub> 和 NO 消耗量减少。

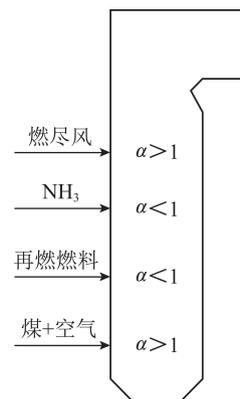


## 4 水蒸气对先进再燃脱硝效果的影响

### 4.1 先进再燃技术

先进再燃(Advanced Re-burning)技术,是将燃

料再燃技术与 SNCR 技术相结合的一种更有效的脱硝技术,如图 8 所示。这种技术是在再燃区的富燃料条件下,再燃燃料的挥发分及焦炭等还原性物质与 NO<sub>x</sub> 反应主要生成 HCN 和 N<sub>2</sub>,同时在再燃区或燃尽区及其下游喷入氨剂,进一步将未反应的 NO<sub>x</sub> 还原为 N<sub>2</sub>;同时 CH<sub>4</sub> 等烃类物质可以促进在较低温度下 OH 自由基的产生,保证 SNCR 反应中 NO/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 之间自加速反应的进行。因此,先进再燃技术通过 3 方面的作用共同提高脱硝效率<sup>[28]</sup>。一般先进再燃的脱硝效率可达到 85% 以上。

图8 水蒸气对脱硝效率的影响<sup>[26]</sup>Fig.8 Effect of water vapor on de-nitration efficiency<sup>[26]</sup>

### 4.2 水蒸气对天然气先进再燃脱硝效果的影响

沈伯雄和孙幸福<sup>[29]</sup>以天然气和氨为还原剂,研究了在高温条件下水蒸气对烟气中 NO<sub>x</sub> 脱除的影响。研究发现随着水蒸气浓度的增加,脱硝效率先增大后减小,在水蒸气含量为 5% 时达到最大;且水蒸气在较低温度情况下提高再燃脱硝效率更明显。加入 5% 的水蒸气,在 1 000 °C 下,脱硝效率由未添加水蒸气时的 41% 增大到 74%;1 075 °C 下,脱硝效率由未添加水蒸气时的 62% 增大到 80%;1 150 °C 下,脱硝效率由未添加水蒸气时的 65% 增大到 80%。同时在加入 5% 的水蒸气时,CO 浓度也会达到最低,继续加入反而不利于再燃区 CO 浓度的降低。

因此加入适量的水蒸气不仅能够提高脱硝效率,还能降低再燃区 CO 的排放,从而达到减少燃尽区不完全燃烧物质的负荷,这对研究实际锅炉运行过程中加入水蒸气具有重要意义<sup>[29]</sup>。

### 4.3 水蒸气对生物质高级再燃脱硝效果的影响

LU 等<sup>[30]</sup>也对水蒸气对高级再燃脱硝效果进行了分析,得到的结论与沈伯雄大致一致:随水蒸气的增加,生物质高级再燃脱硝效率先上升后下降,最后趋于平稳,且在水蒸气浓度 2%~6% 时的脱硝效率最大。在温度为 900、1 000 和 1 100 °C 下,最大脱硝

效率由未加入水蒸气的 62.7%、73.0%、70.3% 分别增加到 70.9%、78.1%、74.3%。原因与水蒸气对生物质再燃促进作用的机理相类似,水蒸气通过反应(37)和(38)促进了 OH 基团的生成,而 OH 基团可以与  $\text{NH}_3$  反应生成  $\text{NH}_2$ , 达到脱除 NO 目的。生物质先进再燃过程中,生物质既起到 SNCR 添加剂的作用,又作为再燃燃料直接还原 NO,而文中未提及  $\text{H}_2\text{O}$  对生物质再燃反应的促进作用机理。

## 5 结语与展望

企业  $\text{NO}_x$  控制提标改造实际运行结果表明,适量水蒸气可以降低循环流化床锅炉运行过程中  $\text{NO}_x$  的排放,并促进后续燃料燃烧。分析相关文献认为,水蒸气的加入使原来焦炭与氧气的气-固异相化学反应部分转化为 CO 与氧气间气-气同相化学反应,分解产生的 OH、H 基团有利于 CO 向  $\text{CO}_2$  的转化,实现燃尽率的提高;水蒸气通过产生 H、OH 自由基,加大 CO 等挥发分的析出,改善煤焦的孔隙结构促进煤焦对  $\text{NO}_x$  的还原作用,降低  $\text{NO}_x$  排放。可见水蒸气具有一定  $\text{NO}_x$  控制潜力,明晰其对各种脱硝技术的作用机理,对于推进水蒸气在  $\text{NO}_x$  控制领域中的应用至关重要。

通过分析总结水蒸气对  $\text{NO}_x$  控制技术的影响及机理的相关文献发现,大部分学者认为水蒸气的加入可以使 SNCR、再燃、先进再燃脱硝效率提高,虽然水蒸气的最佳添加量不尽相同,但大都认为低浓度的水蒸气对脱硝产生促进作用。已有文献表明,在 SNCR 脱硝过程中添加 4% 的水蒸气,最大脱硝效率可以由未添加水蒸气时的 69.6% 增大到 73.5%;在煤粉再燃过程中添加 4% 的水蒸气,最大脱硝效率可以由未添加水蒸气时的 50.2% 提高到 89.1%;在天然气先进再燃过程中添加 5% 水蒸气使得脱硝效率由 41% 提高到 74%;加入 4% 水蒸气可以使生物质再燃最大脱硝效率最高提高 12.5%,使生物质再燃最大脱硝效率最高提高 13.1%。生物质提高脱硝效率较低的原因可能是生物质本身对 NO 还原效率就比较高,且不同设备得到的数据不同,但水蒸气的加入总体上提高了脱硝效率。

水蒸气对 SNCR 产生促进作用的原因主要是水蒸气的加入能够有效促进 OH 基团的产生,OH 基团可以与  $\text{NH}_3$  发生反应生成  $\text{NH}_2$  基团,  $\text{NH}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , 从而提高脱硝效率。水蒸气对再燃产生促进作用的原因主要是 OH 基团能够加大挥发分、HCN、 $\text{NH}_3$  等的析出,这些物质均可以与 NO 发生反应,对脱硝产生促进作用。水蒸气对生物质先进再

燃的脱硝机理与对再燃的脱硝机理相类似,都是通过增加 OH 来促进  $\text{NH}_2$  的生成,从而达到脱除 NO 的目的。水蒸气对煤粉先进再燃的机理尚不明晰,鲜见研究报道。分析认为,在先进再燃中,再燃反应与 SNCR 反应同时发生,且 2 者之间存在相互作用,因此水蒸气在反应中的促进作用,应该包含对 SNCR 的促进机理和对再燃的促进机理,其中各反应还原率占总还原率的比例,及其中的关键反应步骤还不明晰。尤其是其中固体焦炭在还原 NO 中的作用,及其受水蒸气的影响,并未得到关注。生物质先进再燃中,水蒸气对挥发分释放的促进作用是主要原因,应该是由于生物质挥发分很大,在反应中起主导作用。

综上所述,水蒸气作为燃煤锅炉的主产品,对锅炉中燃烧和脱硝反应有促进作用,添加水蒸气可使先进再燃技术的脱硝效率提高到 80% 以上。但水蒸气添加量及添加温度等条件对其作用效果影响很大,如果添加条件不当,反而起抑制作用,因此目前水蒸气促脱硝的技术并未广泛应用。有必要进一步研究天然气(合成气)、煤粉、煤焦、生物质不同再燃燃料作添加剂时,水蒸气对先进再燃的作用机理,确定优化操作条件,为水蒸气在锅炉助燃、脱硝的实际应用提供理论基础及数据支撑。

## 参考文献(References):

- [1] 张健强. 煤粉先进再燃脱硝的试验研究与化学动力学模拟 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [2] 祝百东. SNCR 烟气脱硝技术的实验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [3] 邹红果. SNCR/SCR 混合法脱硝工艺系统设计 [J]. 资源节约与环保, 2017(4): 63.  
ZOU Hongguo. Design of SNCR/SCR Mixed de-nitration method process system [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2017(4): 63.
- [4] 王文奎, 孙峰. 燃煤锅炉水蒸气促燃的理论研究与实践 [J]. 机床与液压, 2001, 21(6): 41-43.  
WANG Wenkui, SUN Feng. The theoretical research on steam promoting burning in coal-fired boiler [J]. Machine Tool & Hydraulics, 2001, 21(6): 41-43.
- [5] 王春波, 李超, 雷鸣. 水蒸气对煤焦恒温下燃烧特性的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(32): 8-14.  
WANG Chunbo, LI Chao, LEI Ming. Effects of water vapor on the isothermal combustion characteristics of coal char [J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(32): 8-14.
- [6] 刘天新, 沈青. 水蒸气助燃机理的研究与应用 [J]. 中国能源, 1995(10): 20-23.  
LIU Tianxin, SHEN Qing. Research and application of steam combustion - supporting mechanism [J]. China energy, 1995(10): 20-23.

- [7] 乔木森. 高温固定床煤粉燃烧特性及污染物排放实验研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2015.
- [8] ZABETTA E C, HUPA M, SAVIHARJU K. Reducing NO<sub>x</sub> emissions using fuel staging, air staging, and selective noncatalytic reduction in synergy [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(13): 4552-4561.
- [9] 董陈, 赵树春, 徐宏杰, 等. 燃煤锅炉 SNCR 脱硝工艺关键技术 [J]. *热力发电*, 2016, 45(12): 73-77, 88.  
DONG Chen, ZHAO Shuchun, XU Hongjie, et al. Key points of SNCR denitrification technology for coal fired boilers [J]. *Thermal Power Generation*, 2016, 45(12): 73-77, 88.
- [10] JAVED M T, IRFAN N, GIBBS B M. Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction [J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 83(3): 251-289.
- [11] TAKAHASHI S, YAMASHITA I, KOREMATSU K. Influence of initial concentration on deNO<sub>x</sub> process by ammonia addition [J]. *JSME International Journal*, 1990, 33(2): 377-383.
- [12] 吕洪坤. 选择性非催化还原与先进再燃技术的实验机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [13] MILLER J A, BOWMAN C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion [J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 1989, 15(4): 287-338.
- [14] DUO Wenli, KIM Dam-johansen, KNUD Østergaard, et al. Widening the temperature range of the thermal DeNO<sub>x</sub> process: An experimental investigation [J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1991, 23(1): 297-303.
- [15] 郝江涛, 于伟, 卢平, 等. 烟气组分和添加剂对选择性非催化还原脱硝特性的影响 [J]. *中国电机工程学报*, 2015, 35(12): 3054-3060.  
HAO Jiangtao, YU Wei, LU Ping, et al. Influences of flue gas components and additives on NO Reduction in the selective non-catalytic reduction process [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2015, 35(12): 3054-3060.
- [16] HAO J, YU W, LU P, et al. The effects of Na/K additives and fly-ash on NO reduction in a SNCR process [J]. *Chemosphere*, 2015, 122(3): 213-218.
- [17] 吕洪坤, 杨卫娟, 周俊虎, 等. 水蒸气对选择性非催化还原反应影响的实验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2010, 39(14): 52-57.  
LYU Hongkun, YANG Weijuan, ZHOU Junhu, et al. Investigation on effects of water vapor on selective non-catalytic reduction of NO<sub>x</sub> [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2010, 39(14): 52-57.
- [18] 郝江涛. 生物质高级再燃脱硝试验及 NO 还原化学动力学模拟 [D]. 南京: 南京师范大学, 2014.
- [19] 姜金东, 林晨, 张曜, 等. 工艺操作参数对烟气 SNCR 脱硝性能影响的数值模拟 [J]. *中国电机工程学报*, 2018, 38(2): 383-389.  
JIANG Jindong, LIN Chen, ZHANG Yao, et al. Numerical simulation of effect of process operation parameters on flue gas denitrification performance of SNCR [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2018, 38(2): 383-389.
- [20] 孙桐. 循环流化床锅炉 SNCR 脱硝及 NO 还原动力学的数值模拟研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2016.
- [21] 钟北京, 施卫伟, 傅维标. 煤再燃过程中燃料特性对 NO 还原的影响 [J]. *燃烧科学与技术*, 2001, 7(2): 115-119.  
ZHONG Beijing, SHI Weiwei, FU Weibiao. Influence of fuel characters on NO reduction in the process of coal reburning [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2001, 7(2): 115-119.
- [22] 荀湘, 周俊虎, 周志军, 等. 水蒸气对煤粉再燃还原 NO 的影响 [J]. *化工学报*, 2007, 58(10): 2629-2635.  
GOU Xiang, ZHOU Junhu, ZHOU Zhijun, et al. Effect of water vapor on NO reduction by pulverized coal reburning [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2007, 58(10): 2629-2635.
- [23] 荀湘, 周俊虎, 周志军, 等. 水蒸气对煤粉燃烧生成 NO 的影响 [J]. *热力发电*, 2007, 36(10): 9-13, 27.  
GOU Xiang, ZHOU Junhu, ZHOU Zhijun, et al. The influence of water vapor upon formation of NO in combustion of pulverized coal [J]. *Thermal Power Generation*, 2007, 36(10): 9-13, 27.
- [24] SHU Y, WANG H, ZHU J, et al. An experimental study of heterogeneous NO reduction by biomass reburning [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 132: 111-117.
- [25] 郝江涛, 于伟, 卢平, 等. 水蒸气与添加剂对生物质再燃/高级再燃脱硝特性的影响 [J]. *中国电机工程学报*, 2014, 34(11): 1755-1766.  
HAO Jiangtao, YU Wei, LU Ping, et al. Influences of water vapor and additives on NO reduction through biomass reburning/advanced reburning [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2014, 34(11): 1755-1766.
- [26] 郝江涛, 于伟, 卢平, 等. 操作参数对生物质再燃脱硝特性的影响 [J]. *南京师范大学学报(工程技术版)*, 2013, 3(4): 29-34.  
HAO Jiangtao, YU Wei, LU Ping, et al. Influence of operation parameters on NO reduction through biomass reburning [J]. *Journal of Nanjing Normal University (Engineering and Technology Edition)*, 2013, 3(4): 29-34.
- [27] WANG E, ZHANG M. Experimental study on the influences of the water vapor for the methane reburning process [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(6): 3212-3217.
- [28] TREE D R, CLARK A W. Advanced reburning measurements of temperature and species in a pulverized coal flame [J]. *Fuel*, 2000, 79(13): 1687-1695.
- [29] 沈伯雄, 孙幸福. 水蒸汽对先进再燃区脱硝效率的影响研究 [J]. *电站系统工程*, 2006, 22(1): 41-43.  
SHEN Boxiong, SUN Xingfu. Experimental study on advanced reburning to De-NO under high temperature [J]. *Power System Engineering*, 2006, 22(1): 41-43.
- [30] LU P, HAO J, WEI Y, et al. Effects of water vapor and Na/K additives on NO reduction through advanced biomass reburning [J]. *Fuel*, 2015, 170: 60-66.