

# 石灰石脱硫反应对喷氨脱硝反应影响的实验研究

侯祥松, 王进伟, 张 海, 岳光溪

(清华大学 热能工程系 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 在循环流化床锅炉炉膛尾部或旋风分离器入口喷入氨气可以降低烟气中的  $\text{NO}_x$  含量。在循环流化床锅炉中, 为脱硫而加入的石灰石会影响喷氨脱硝反应。通过实验研究了石灰石热解产物和脱硫产物对喷氨脱硝反应的影响, 发现石灰石的热解产物在脱硫前, 比表面积较大,  $\text{CaO}$  对喷氨脱硝反应显示出一定的催化活性, 能够促进喷氨脱硝反应; 石灰石的脱硫产物, 对喷氨脱硝反应影响较小, 但在  $T > 1\ 200\ \text{K}$  以上时, 能够促进  $\text{NH}_3$  的氧化, 降低  $\text{NH}_3$  的逸出, 对喷氨脱硝反应有利。

**关 键 词:** 循环流化床; 喷氨脱硝; 石灰石; 催化

中图分类号: TM623.94; X701.3 文献标识码: A

## 引 言

为了降低循环流化床锅炉的  $\text{NO}_x$  排放浓度, 在炉膛出口或旋风分离器入口加入氨气, 可以与  $\text{NO}_x$  发生氧化还原反应, 生成  $\text{N}_2$ 。由于循环流化床锅炉的炉温正好在喷氨脱硝反应的温度范围内, 且高浓度的循环物料对喷氨脱硝反应有促进作用, 在循环流化床锅炉中采用喷氨脱硝技术在经济和技术上都是可行的<sup>[1~3]</sup>。循环流化床锅炉通常采用往炉内添加石灰石脱硫的技术, 循环物料中钙的含量很高, 循环流化床的飞灰是典型的高钙灰。研究表明, 钙的成分对喷氨脱硝反应有较强的催化作用<sup>[4]</sup>, 脱硫反应使石灰石热分解以后的  $\text{CaO}$  变成  $\text{CaSO}_4$ , 颗粒表面的物理结构也发生变化, 本文利用实验研究了石灰石的热解产物和脱硫产物对喷氨脱硝反应的影响。

## 1 钙在循环物料中的分布

循环物料中,  $\text{Ca}$  主要以石灰石、氧化钙和脱硫反应以后的硫酸钙等形式存在, 还可能有少量脱硫反应的中间产物  $\text{CaS}$ 、 $\text{CaSO}_3$  等。石灰石的表面有时

还会富集一些别的成分, 比如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等<sup>[5]</sup>。此外, 一些无机矿物组分内也含有钙, 这些矿物组成中的  $\text{Ca}$  有的加热后会分解, 形成  $\text{CaO}$ , 存在于循环物料中。在循环流化床的床温下,  $\text{CaO}$  与烟气中的  $\text{SO}_2$  发生反应而脱硫:



由于扩散的限制, 生成  $\text{CaSO}_4$  的反应首先在  $\text{CaO}$  颗粒的外表面和孔隙内表面发生, 生成  $\text{CaSO}_4$  的过程是一个体积膨胀的过程,  $\text{CaSO}_4$  通常覆盖在  $\text{CaO}$  的表面, 并造成孔隙的堵塞。脱硫反应以后的石灰石, 表面主要是  $\text{CaSO}_4$  层, 而  $\text{CaO}$  所占的比例降低。

石灰石脱硫前后化学成分和物理性质均会发生变化, 影响石灰石热解产物和脱硫产物对喷氨脱硝反应的催化能力。

## 2 实验内容

在实验中, 利用一个固定床反应器, 研究不同床料对喷氨脱硝反应的影响。该实验台主要由气体混合装置、加热装置、温度控制装置和反应器组成。反应器为石英管, 管内有一个陶瓷布风板, 实验时将床料放置在布风板上。石英管采用硅碳管加热, 利用一根  $\text{K}$  型热电偶测量石英管内温度, 利用反馈系统控制反应器中心区温度, 温度最高稳定在  $1\ 300\ \text{K}$ 。气体在进入反应器前充分混和, 从上到下通过床料层, 反应气体在床料层中的时间:

$$\tau = \pi D^2 \epsilon H / 4\ 000 Q \quad (2)$$

式中:  $\tau$ —停留时间,  $\text{s}$ ;  $D$ —反应管内径,  $\text{mm}$ ;  $\epsilon$ —床料的孔隙率;  $H$ —床层高度,  $\text{mm}$ ;  $Q$ —气体总流量,  $\text{ml}/\text{min}$ 。本实验中, 标志下反应管  $D = 45\ \text{mm}$ ,  $H = 6.29\ \text{mm}$ , 标态下反应气体总流量  $Q = 2\ 500\ \text{ml}/\text{min}$ , 孔隙率  $\epsilon = 0.47$ 。

收稿日期: 2006-11-28; 修订日期: 2007-05-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(2006CB200301)

作者简介: 侯祥松(1981-)男, 重庆人, 清华大学博士研究生。

反应以后的气体经冷却、除尘、干燥后,送入 FTIR 检测气体成分,在线分析 NO、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O 等气体的浓度。实验台结构如图 1 所示。

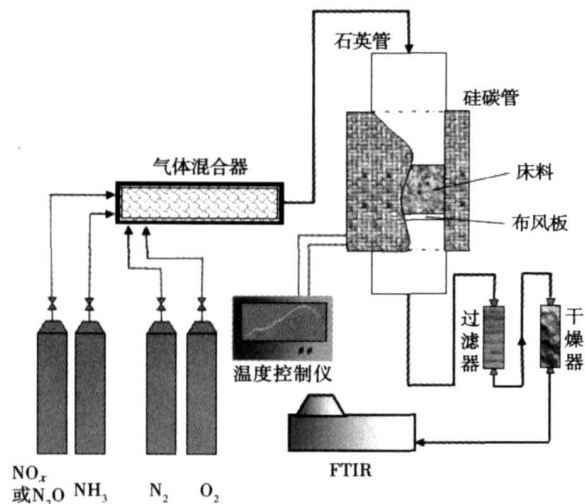


图 1 脱硝反应实验台

实验中的石灰石热解产物和脱硫产物是利用一个小型流化床实验台制备的。该小型实验台由硅碳管加热,采用从下向上的送风方式,以石灰石与石英砂的混合物为床料。加热时,混合物处于流化状态。在实验中,采用的石灰石的成分分析结果如表 1 所示。

表 1 石灰石成分分析 (%)

CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	其它	烧失量
92.95	0.77	6.28	40.00

实验中,向小型流化床炉膛中加入 100 ml 石英砂,在小型流化床实验台中加热到 1 123 K,倒入 20 g 石灰石,并检测反应器出口中的 CO<sub>2</sub>,加热 30 min,反应器出口中不再含有 CO<sub>2</sub>,说明石灰石完全热解,得到石灰石热解产物。

如果在制得石灰石热解产物后,通入 SO<sub>2</sub> 浓度为 2 800 mL/m<sup>3</sup> 的气体,气体流量为 1 200 ml/min,并检测反应器出口的 SO<sub>2</sub> 浓度,反应时间 60 min,反应器出口气体的浓度等于反应器入口的 SO<sub>2</sub> 浓度,说明反应器中的石灰石不能够继续脱硫,表面全部被 CaSO<sub>4</sub> 覆盖,得到实验所需的石灰石脱硫产物。

由于脱硫反应,对这两种样品的物理、化学性质都产生了影响。利用压汞仪 Aotupore II 9220 分析空隙率和比表面积分布结果,如图 2 所示。

由图 2 可见,脱硫的过程对石灰的结构是有影

响的<sup>[6]</sup>。图中左侧孔径  $d$  较大时,比表面积主要是颗粒外表面积。在循环流化床的脱硫过程,也伴随着 CaO 颗粒的磨耗,图 2 左侧曲线 CaSO<sub>4</sub> 的比表面积较大。在  $1\ 000\ \text{\AA} < d < 5\ 000\ \text{\AA}$  的孔径范围内,比表面积主要是颗粒表面的微孔引起的,脱硫以前的石灰石样品的比表面积比脱硫以后样品的比表面积大,这是因为脱硫反应生成的 CaSO<sub>4</sub> 主要分布在 CaO 的表面,而且 CaO 生成 CaSO<sub>4</sub> 时体积膨胀, CaSO<sub>4</sub> 通常会堵塞孔隙,使比表面积减小<sup>[5,7]</sup>。

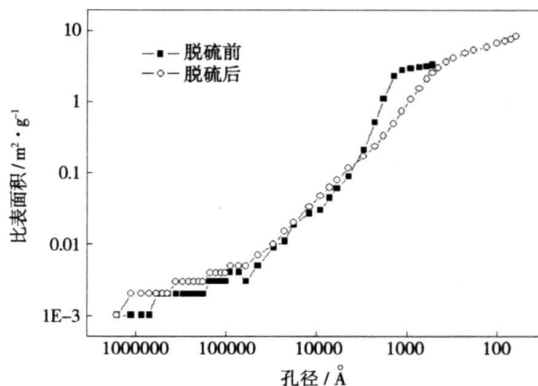
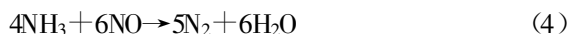
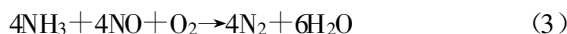


图 2 CaO—CaSO<sub>4</sub> 混合物比表面积分布比较

### 3 实验结果

在喷氨脱硝反应中, NH<sub>3</sub> 将氮氧化物还原,生成 N<sub>2</sub>, 该反应式为:



研究表明,石英砂对喷氨脱硝反应的催化作用较弱,所以实验中用以石英砂为床料时的结果作为比较标准<sup>[8]</sup>。以石灰石的热解产物和脱硫产物为床料,在脱硝实验台上进行实验,比较它们对喷氨脱硝反应的影响。实验中采用的气体流量为 2 500 ml/min, NO 和 NH<sub>3</sub> 的浓度均为 300 mL/m<sup>3</sup>, 床料层厚度 6.29 mm。

#### 3.1 对 NO 转化率的影响

实验中,NO 的转化率随着温度的变化如图 3 所示。

图 3 的结果显示,在 950 K 以前,利用石灰石热解产物为床料,反应气体通过床层时,NO 的浓度降低了约 20%,除了 NH<sub>3</sub> 还原 NO 的作用外,可能还因为石灰石热解产物的比较面积大,能吸附 NO。

温度升高,利用石灰石热解产物为床料时,得到的 NO 转化率最高,证明了 CaO 对 NH<sub>3</sub> 与 NO 的反应具有较强的催化作用。以石灰石脱硫产物为床料

时,当温度较低时,对喷氨脱硝反应的影响与石英砂相似,该结果说明  $\text{CaSO}_4$  本身对  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}$  的反应没有催化作用,是一种相对惰性的物质。

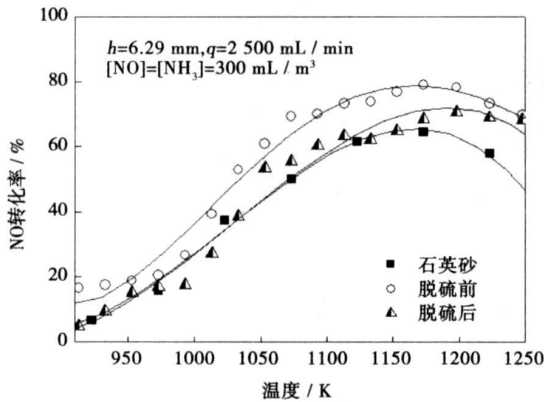
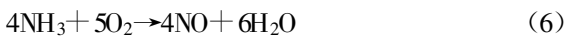
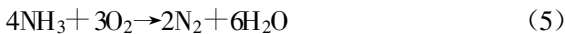


图3 不同床料NO的转化率

继续升高温度,当反应温度超过 1 200 K 时,石灰石脱硫产物也对  $\text{NO}$  的反应表现出了较强的催化作用,可能是因为在该温度下,  $\text{CaSO}_4$  的热分解开始发生,或者物理结构等因素发生了变化引起的。

### 3.2 对 $\text{NH}_3$ 转化率的影响

在喷氨脱硝反应中,  $\text{NH}_3$  除了通过式(3)和式(4)与  $\text{NO}$  反应而消耗,也可能与氧气发生氧化反应:



式(5)和式(6)能够降低喷氨脱硝反应中未反应的  $\text{NH}_3$  浓度,在实验中,  $\text{NH}_3$  的转化率随着温度的变化情况如图4所示。

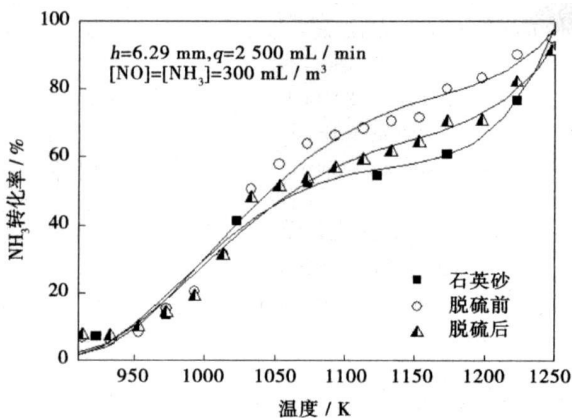


图4 不同床料  $\text{NH}_3$  的转化率

图4结果表明,1 050 K 以下,利用石英砂、石灰石热解产物和脱硫产物为床料时,  $\text{NH}_3$  的转化率相

差较小。1 050 K 以上,脱硫反应前后的石灰石都能促进  $\text{NH}_3$  反应,其中,石灰石的热解产物对  $\text{NH}_3$  的反应催化作用最强,石灰石的脱硫产物次之。

在反应温度超过 1 200 K 时,石灰石的热解产物和脱硫产物都能促进  $\text{NH}_3$  的反应,在反应以后的气体中,残存的  $\text{NH}_3$  浓度很低,其转化率高达 90% 以上。

### 3.3 对 $\text{N}_2\text{O}$ 生成率的影响

在喷氨脱硝反应中,  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}$  反应的副反应通常会导致一定量的  $\text{N}_2\text{O}$  生成,但  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度较低,实验中生成的  $\text{N}_2\text{O}$  浓度如图5所示。

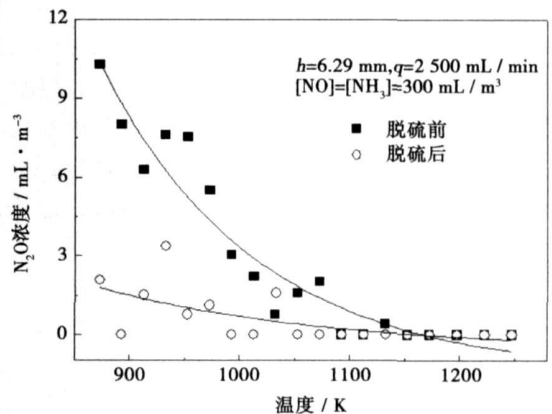


图5 脱硝反应产生的  $\text{N}_2\text{O}$  浓度

在喷氨脱硝过程中生成的  $\text{N}_2\text{O}$  热稳定性差,随着温度升高,  $\text{N}_2\text{O}$  因热分解而降低,在  $T > 1 100 \text{ K}$  后,生成的  $\text{N}_2\text{O}$  几乎完全消失,不再能检测到。

用石灰石热解产物进行实验时,生成的  $\text{N}_2\text{O}$  浓度较大,而石灰石脱硫产物为床料时,生成的  $\text{N}_2\text{O}$  浓度低得多,实验中检测到的  $\text{N}_2\text{O}$  浓度低于  $4 \text{ mL/m}^3$ ,或者不能被检测到。

## 4 分析与讨论

喷氨脱硝反应中,式(3)和式(4)能够降低  $\text{NO}$  的排放浓度。  $\text{NH}_3$  的氧化反应中,式(5)能够消除残余的  $\text{NH}_3$ ,且不会生成新的污染物,对喷氨脱硝反应的运行是有利的,而式(6)会生成  $\text{NO}$ ,影响脱硝效率,对喷氨脱硝反应不利。

在氧浓度 0% ~ 5% 范围内,氧气浓度对  $\text{NO}$  的转化率影响较小<sup>[2]</sup>,  $\text{NO}$  的转化速率表示为:

$$-\frac{\partial C_{\text{NO}}}{\partial t} = k_c C_{\text{NO}}^\alpha C_{\text{NH}_3}^\beta \quad (7)$$

其中:  $-\frac{\partial C_{\text{NO}}}{\partial t}$ — $\text{NO}$  的转化速率;  $k_c$ —反应速率常数;  $C_{\text{NO}}$ —反应物  $\text{NO}$  的浓度;  $C_{\text{NH}_3}$ —反应物  $\text{NH}_3$  的浓度。

对于大多数的固体表面作用时, NO 的反应级数是常数, 近似为 1, 而不同的固体表面特性和化学组成对 NH<sub>3</sub> 的反应级数 β 有影响<sup>9~10</sup>。

化学反应速率常数可以用 Arrhenius 公式表示:  

$$k_c = A \exp(-E/R_c T) \quad (8)$$

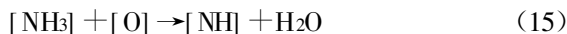
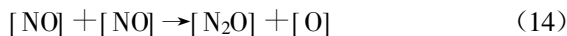
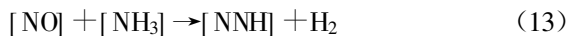
固体颗粒对化学反应速率的影响方式有两种: 一种是通过提供化学反应的表面积吸附反应物, 表面积越大, 被吸附的反应物分子越多, 指前因子 A 也就越大; 另一种是化学活性组分参与反应, 改变了化学反应途径, 造成反应活化能 E 降低, 增大化学反应速率。

以石灰石热解产物为床料时, 煅烧以后产生的 CaO 比表面积较大, 且分布着较多的微孔, 反应中, NH<sub>3</sub> 被吸附在微孔内表面上。CaO 经过脱硫反应以后, 因为在孔径 d > 1 000 Å 的很多微孔被 CaSO<sub>4</sub> 堵塞, NH<sub>3</sub> 不能有效地扩散到各个化学活性位, 故指前因子 A 减小。

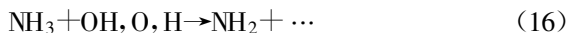
NH<sub>3</sub> 在 CaO 的表面被吸附后, 生成了活性较强的中间产物, 如:



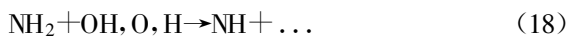
如果 NO 被吸附, 则可能发生反应:



除了固体表面的反应, 1 050 ~ 1 250 K 时, 喷氨脱硝反应也能够在气相中发生, 气相反应中通过反应生成的 NH<sub>2</sub> 原子团是脱硝反应重要的中间产物:



NH<sub>2</sub> 也能继续反应生成 NH, NH 与 NO 反应则生成 N<sub>2</sub>O:



其中: 副反应式(14)和式(19)是生成少量的 N<sub>2</sub>O 的反应, 反应中所生成的 N<sub>2</sub>O 可能通过热分解, 或者与 NH<sub>3</sub> 反应而消耗掉<sup>13</sup>。图 5 的实验结果说明, 在石灰石热解产物的作用下, 由于 CaO 对喷氨脱硝反应的催化作用, 促进了 [NO] 和 NH 的生成, 反应后气体中 N<sub>2</sub>O 的浓度升高。

实验结果说明, 在喷氨脱硝反应中, CaO 是循环物料中的活性成分。石灰石热解产物在进行脱硫反应以前, 分布着较多的微孔, 比表面积较大, 通过增大反应面积和改变反应途径, 对喷氨脱硝反应有一定的催化作用, 促进 NO 的脱除和 NH<sub>3</sub> 的转化。经过脱硫反应以后, 其化学组成和物理结构发生变化, 比表面积减小, 且 CaSO<sub>4</sub> 的化学活性较差, 对喷氨脱硝反应的催化作用减弱。在温度超过 1 200 K 时, 石灰石热解产物和脱硫产物都能促进 NH<sub>3</sub> 的热分解, 减少了 NH<sub>3</sub> 逃逸的量。所以在循环流化床锅炉脱硫时加入的石灰石, 对流化床锅炉中的喷氨脱硝反应是有利的。

参考文献:

[ 1 ] ZHANG H, LV J F, CHEN K Y, et al. An experimental study on N<sub>2</sub>O reduction over circulating ashes of CFB boilers // Proceedings of the 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion [ C ]. Toronto: ASME, 2005. 250—255.

[ 2 ] HOU X S, YUE G X, ZHANG H, et al. Reduction of N<sub>2</sub>O and NO by NH<sub>3</sub> on circulating ashes: The effect of oxygen concentration // Proceedings of the 19th International Conference on Fluidized Bed Combustion [ C ]. Vienna: ASME, 2006. 184—189.

[ 3 ] 董若凌, 周俊虎, 岑可法. 基于锅炉低 NO<sub>x</sub> 再燃技术中再燃燃料选择的讨论 [ J ]. 热能动力工程, 2005, 20(3): 226—229.

[ 4 ] 周浩生, 陆继东, 周 琥. 燃煤流化床加入氧化钙的氮转化机理 [ J ]. 工程热物理论, 2000(9): 647—651

[ 5 ] 冯俊凯, 岳光溪, 吕俊复. 循环流化床燃烧锅炉 [ M ]. 北京: 中国电力出版社, 2003

[ 6 ] 王春波, 李永华, 危日光, 等. 石灰石煅烧过程中产物 CaO 孔隙分布变化研究 [ J ]. 热能动力工程, 2006, 21(4): 370—372

[ 7 ] 仲兆平, 兰计香, 韩永生. 飞灰循环流化床还原态脱硫和喷氨脱氮试验研究 [ J ]. 燃烧科学与技术, 1997, 3(1): 47—53

[ 8 ] ZANDARYAA S, GAVASCI R, LOMBARD F, et al. Nitrogen oxides from waste incineration by selective non-catalytic reduction [ J ]. Chemosphere, 2001(42): 491—497.

[ 9 ] BUSCA G, LIETTI L, RAMIS G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review [ J ]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998(18): 1—36.

[ 10 ] 宣小平, 姚 强, 岳长涛, 等. 选择性催化还原法脱硝研究进展 [ J ]. 煤炭转化, 2002(7): 26—31.

[ 11 ] ROTA R, ANTOS D, ZANOELO F Z, et al. Experimental and modeling analysis of the NO<sub>x</sub> Out process [ J ]. Chemical Engineering Science, 2002(27): 27—38.

[ 12 ] HAMPARISOU MIAN E, FOLAYAN O O, NIMMO W, et al. Optimisation of NO<sub>x</sub> reduction in advanced coal reburning systems and the effect of coal type [ J ]. Fuel, 2003, 82(4): 373—384.

[ 13 ] 冯 波, 袁建伟, 林志杰, 等. 流化床燃烧工况下 N<sub>2</sub>O 多相分解的机理研究 [ J ]. 工程热物理论, 1995, 16: 111—114

5 结 论

(编辑 柴 舒)

certainty range of the output of an on-line performance calculation model for plants under different outside boundary conditions, different operating parameters as well as identical operating conditions, thus providing useful reference data for optimization decision-making adjustment and diagnosis both based on the model in question. The coal consumption characteristic curves of the plant obtained through statistical calculations reflect the actual characteristics of the plant under real operating conditions. With the in-plant load distribution version serving as an example, the effectiveness of the measures taken for economic operation has been verified. **Key words:** thermal power plant, on-line performance calculation, statistical characteristics, uncertainty, load distribution

电站锅炉温室气体排放量的计算 = **Calculation of Greenhouse Gas Emissions from Utility Boilers** [刊, 汉] / LIU Huan-zhang, CHANG Tai-hua, LIU Ji-zhen, et al (Automation Department, North China Electric Power University, Beijing, China, Post Code: 102206) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 665 ~ 668

As an important secondary energy source, electric power is indispensable. However, a large quantity of waste emissions is produced during power generation, especially by coal-fired power plants. On the basis of flue gas analysis, a study of fuel characteristic coefficients and by analyzing combustion mechanism as well as through a modeling based on statistical laws, a forecast was given of the greenhouse gas carbon-dioxide emissions from coal-fired utility boilers. Finally, a simulation study was conducted of the forecasting method by making use of the real-time historic data from Panshan Power Plant. The simulation indicates the feasibility of the method under discussion. **Key words:** flue gas analysis, fuel characteristic coefficient, utility boiler, greenhouse gas

石灰石脱硫反应对喷氨脱硝反应影响的实验研究 = **An Experimental Study of the Effect of Limestone Desulfurization Reaction on Ammonia-injected Denitrification Reaction** [刊, 汉] / HOU Xiang-song, WANG Jin-wei, ZHANG Hai, et al (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Science and Power Engineering, Thermal Energy Engineering Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 669 ~ 672

To inject ammonia into a CFB (circulating fluidized bed) boiler at its furnace tail portion or at the inlet of a cyclone separator can reduce the  $\text{NO}_x$  content in flue gases. In a CFB boiler, the injection of limestone for the purpose of desulfuration may influence the ammonia-injected denitrification reaction. An experimental study was conducted of the impact of pyrolytic and desulfuration products of the limestone on ammonia-injected denitrification reaction. It has been found that the pyrolytic reaction products of limestone prior to desulfuration have a relatively big specific surface area and CaO exhibits a definite catalytic activity, which can promote the ammonia-injected denitrification reaction. The desulfuration products of the limestone exercise a relatively small influence on the ammonia-injected denitrification reaction. When the temperature is above 1 200 K, however, the products in question can promote the oxidation of  $\text{NH}_3$  and reduce the escape of  $\text{NH}_3$ , both aspects being considered as favorable to the ammonia-injected denitrification reaction. **Key words:** circulating fluidized bed, ammonia-sprayed denitrification, limestone, catalysis

喷淋脱硫塔喷嘴外流动数值模拟与实验研究 = **Numerical Simulation and Experimental Study of Flows Outside the Nozzles of a Spray-type Desulfuration Tower** [刊, 汉] / ZHOU Shan-ming, JIN Bao-sheng, SUN Zhi-ao (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 673 ~ 676

Established was a numerical simulation model for nozzles of a spray-type desulfuration tower and studied was the relationship among the following items, which can influence the gas-liquid mass transfer inside a spray type desulfuration tower: spray liquid flow rate, average rupture length of the liquid film, initial jet flow angle of the nozzle and average liquid drop diameter. A special test platform and single-turn spiral nozzle were designed and the liquid film and liquid-drop movement were tested and analyzed by using a quick-speed CCD (Charge Coupled Device) with a digital camera being used to take pictures. Both the model calculations and experimental results show that the average liquid film rupture-length and the average liquid drop diameter will decrease with an increase of spray liquid flow rate. When the clearance height at the nozzle