文章编号: 1001－2060(2008)04－0417－04

选择性非催化脱硝不同还原剂的比较试验研究

李可夫[1], 吴少华[1], 高冠帅[2], 李振中[2]
(1. 哈尔滨工业大学 燃烧工程研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 国家电站燃烧工程技术研究中心, 辽宁 沈阳 110034)

摘 要: SNCR(选择性非催化还原)过程试验是在 CRF(Combustion Research Facility)试验装置上进行的。使用尿素、氨水、$(NH_4)_2CO_3$、NH_4HCO_3 还原烟气中的 NO_x, 通过雾化喷嘴在 CRF 炉膛内喷入还原剂。试验结果表明, 对于所使用的还原剂随着 NH_3/NO 摩尔比的增加, NO 还原效率逐渐提高; 对于尿素、氨水、$(NH_4)_2CO_3$ 等还原剂, 氨氮比为 1～2.5, 脱硝效率分别为 65%～89%、62%～86%、45%～84%; 对于 NH_4HCO_3, 氨氮摩尔比 0.8～1.5, 脱硝效率为 46%～73%。不同还原剂的温度窗口不同, 适宜尿素进行 SNCR 过程的反应温度最高, 氨水最低。

关 键 词: 选择性非催化还原(SNCR); NO_x; 还原剂; 氨基
中图分类号: X511 文献标识码: A

引 言

所谓选择性非催化还原过程, 就是将含有氨基的还原剂喷入到燃烧后的烟气中, 还原剂有选择性地还原烟气中的 NO_x。对于 SNCR 过程而言, 适宜还原剂还原 NO_x 的温度范围称为"温度窗口"。低于温度窗口会造成反应不完全, 高于温度窗口会造成部分还原剂氧化成 NO_x[1]。

自从提出选择性非催化过程脱硝的概念以后, 使用不同还原剂的 SNCR 过程先后被应用。其中包括以氨为还原剂的 Thermal $DeNO_x$ 过程、以尿素为还原剂的 NO_xOUT 过程和以氰尿酸为还原剂的 RAPRE NO_x 过程[2～5]。

目前对 SNCR 脱硝过程的机理性研究已经比较深入, 得出了很多重要的结论[6～10]。不考虑混合的机理性试验与实际电站锅炉在烟气成份、流动状态以及混合方式上完全不同。不同还原剂的价格、贮存方式和危险性又有很大不同。因而在较大规模的试验台上使用雾化喷嘴进行 SNCR 过程脱硝试验, 研究在接近实际工况下的各种不同还原剂的脱硝效果及影响脱硝效率的因素对 SNCR 工程的设计、运行都有重要的指导意义。

1 试验装置与试验方法

SNCR 过程试验系统由热态燃烧装置和还原剂喷射系统构成。燃烧试验装置是从加拿大安大略电力技术研究院 OHT (Ontario Hydro Technologies institute)引进的, 简称 CRF(Combustion Research Facility)。该试验装置是模拟大型工业锅炉和电站锅炉的试验设备。

CRF 炉膛高 4.2 m, 直径 0.4 m, 整个炉体共分 5 层, 从上至下依次为 M1、M2、M3、M4 和 M5。炉膛为圆筒形, 内衬耐火材料, 煤粉燃烧产生的热量可维持稳定的燃烧。烟气分析仪为西门子 ULTRAMAT－23。

喷射系统由计量泵、喷枪和贮液罐组成。抽气热电偶测量炉膛内烟气温度的分布, 确定喷入点的位置, 使用隔膜式计量泵输送还原剂经喷枪喷入到高温炉膛中。

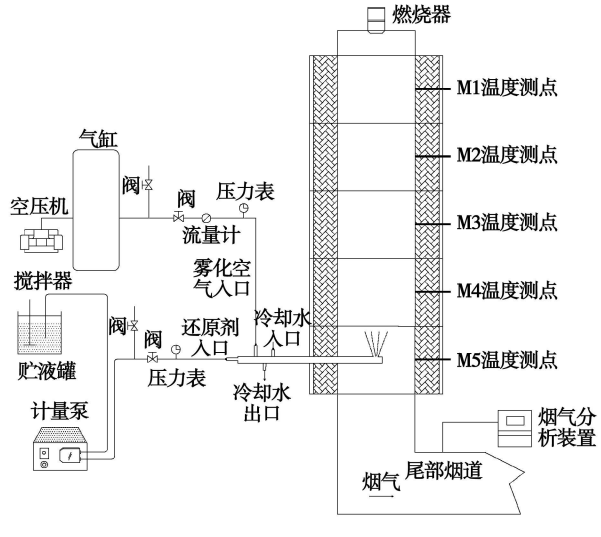

图 1 试验系统示意图

收稿日期: 2007－07－10; 修订日期: 2008－03－07
基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)基金资助项目(2006CB200303)
作者简介: 李可夫(1978－), 男, 河北献县人, 哈尔滨工业大学博士研究生.

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 试验结果及分析

2.1 以尿素为还原剂的 SNCR 过程试验

2.1.1 氨氮摩尔比及溶液浓度对脱硝效率的影响

试验的喷入点温度为 900 ℃, 喷入点位置为 M5 中间截面。从图 2 可以看出随着 NH_3/NO 摩尔比的增加, 脱硝效率逐渐提高。以 15%尿素溶液为例, NH_3/NO 摩尔比在 1 ~ 2.0 之间变化时, 脱硝率由 65%增加到 84%, 脱硝效率增加明显, 因为还原剂浓度增加, 会使反应进行的更加充分, 而且较多还原剂的喷入会改善混合效果, 使还原剂还原 NO 的几率增大, 提高脱硝效率。当 NH_3/NO 摩尔比在 2.0 ~ 2.5 之间变化时, 脱硝效率由 84%增加到 89%, NH_3/NO 摩尔比对脱硝效率的影响变小。随着 NH_3/NO 摩尔比的增加, 反应逐渐趋于饱和。而且 SNCR 过程本身也有还原剂被氧化成 NO 的可能, 未与氮氧化物反应的还原剂很可能在比较高的温度下氧化成 NO, 所以化学当量比增加到一定程度后脱硝效果的增加就不明显。

从图 2 还可以看出, 还原剂溶液浓度越低, 脱硝效率越高。因为在相同 NH_3/NO 摩尔比的情况下, 较低的还原剂浓度, 会有较大的还原剂喷入量, 从而使还原剂与 NO 接触发生还原反应的机率增大, 脱硝效率提高。

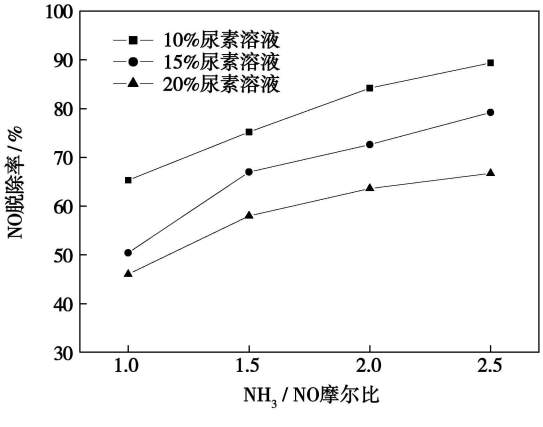

图 2 NH_3/NO 摩尔比和溶液浓度对以尿素为还原剂的 SNCR 过程脱硝效率的影响

2.1.2 温度对脱硝效率的影响

试验使用的是 10%的尿素, 850 ℃温度喷入时, 喷入位置为 M5 中间截面; 900 ℃温度喷入时, 喷入位置为 M5 中间截面; 1 000 ℃温度喷入时, 喷入位置为 M3 中间截面。

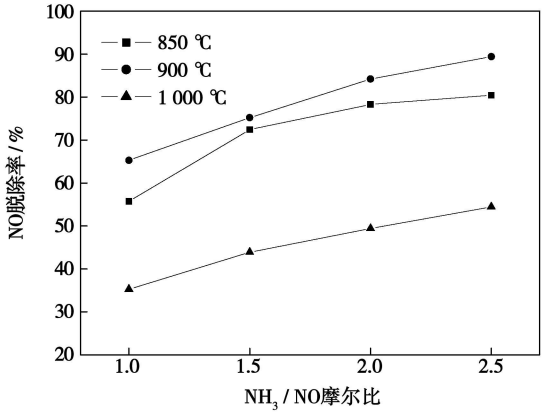

图 3 温度对以尿素为还原剂的 SNCR 过程脱硝效率的影响

从图 3 可以看出, 喷入点温度为 1 000 ℃时脱硝效率最低, 850 ℃时其次, 在 900 ℃时喷入获得了最好的脱硝效果。SNCR 的温度窗口比较狭窄, 高于和低于这个温度窗口, 脱硝效果都会变差。雾化后的尿素溶液液滴在高温时会发生分解反应, NH_3 在存在氧和水的情况下反应生成 NH_2、NNH、HNCO 等中间产物, 这些中间产物与 NO 反应生成 N_2 和 H_2O。在喷入点温度 850 ℃时, 大部分还原剂在适宜的温度窗内, 但还有一部分还原剂未达到合适的温度窗口, 所以效率不高。而温度过高, 温度窗口之外的还原剂液滴容易被分解氧化。

2.2 以氨水为还原剂的 SNCR 过程试验

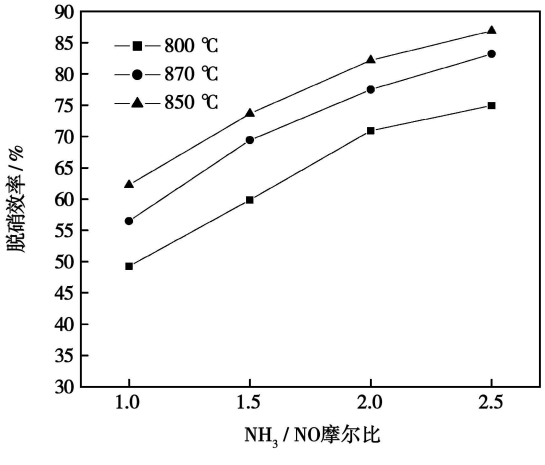

图 4 NH_3/NO 摩尔比和温度对以氨水为还原剂的 SNCR 过程脱硝效率的影响

试验所使用氨水的浓度为 10%, 喷入点位置为 M5 中间截面。以氨水为还原剂的 SNCR 过程也有一个最佳的喷入点温度。从图 4 可以看出, 喷入点温度为 800 ℃时脱硝效率最低, 870 ℃时其次, 在

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

850 ℃时最高。在喷入点温度较低的情况下, 还原剂与 NO 的反应速度很慢, 而且在 CRF 炉膛中停留时间有限, 所以脱硝效率不高。在温度较高点喷入, 氨的分解、氧化过程加剧, 能参与到 NO 还原反应的还原剂的量变少, 脱硝效果变差。氨水的最佳喷入点温度低于尿素溶液, 因为相比于尿素溶液, 氨水不需要经历尿的分解过程, 而是氨直接分解出 NH, NH_2 中间成份与 NO 反应[3, 11], 氨水在烟气中的扩散性不如尿素, 所以最佳温度较尿素低。

2.3　以 $(NH_4)_2CO_3$ 为还原剂的 SNCR 过程试验

试验所使用 $(NH_4)_2CO_3$ 的浓度为 10%, 喷入点位置为 M5。因为 $(NH_4)_2CO_3$ 还原剂先分解出 NH_3、CO_2 和 H_2O, 然后分解出来的 NH_3 与 NO 发生还原反应, 所以 $(NH_4)_2CO_3$ 的最佳喷入点温度可能在尿素和氨水之间。从图 5 可以看出, 在喷入点温度 900 ℃时的脱硝效果略好于喷入点温度 850 ℃的脱硝效果。可以推断 $(NH_4)_2CO_3$ 的最佳喷入点温度应在 850 ~ 900 ℃之间。

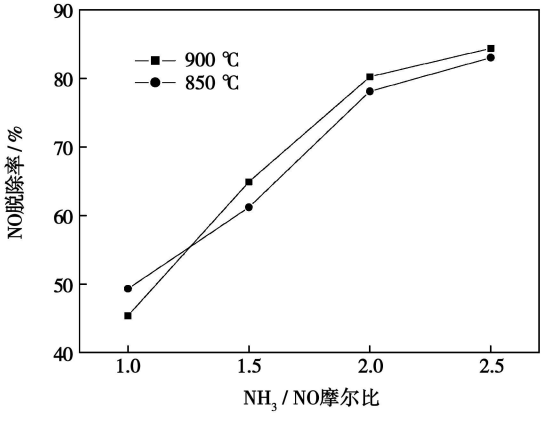

图 5　NH_3/NO 摩尔比和温度对以 $(NH_4)_2CO_3$ 为还原剂的 SNCR 过程脱硝效率的影响

$(NH_4)_2CO_3$ 的溶解度较低, 在环境温度不高的情况下易析出晶体, 造成雾化后的还原剂与氮氧化物发生反应的几率降低, 所以在氨氮摩尔比低于 2.0 的时候, 脱硝效率较低。

从图 3、图 4 和图 5 的对比可以看出, 以 $(NH_4)_2CO_3$ 为还原剂的脱硝效率要略低于尿素和氨水为还原剂的脱硝效率。$(NH_4)_2CO_3$ 的扩散性不如尿素, 但强于氨水。但是 $(NH_4)_2CO_3$ 溶解度低, 易析出晶体, 造成脱硝效率下降。

2.4　以 NH_4HCO_3 为还原剂的 SNCR 过程试验

试验所使用碳酸氢氨的浓度为 10%, 喷入点位置为 M5。从图 6 可以看出, 在喷入点温度 870 ℃时的脱硝效率明显高于喷入 820 ℃时的脱硝效率, 且十分接近尿素和氨水的脱硝率, 说明对于还原剂 NH_4HCO_3, 最佳喷入点温度应该在 870 ℃左右。NH_4HCO_3 的分解温度与 $(NH_4)_2CO_3$ 相近, 较尿素低, NH_4HCO_3 的分解方程式为:

$$NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 + H_2O + CO_2$$

由上式可见 NH_4HCO_3 与 $(NH_4)_2CO_3$ 的分解过程相似, 所以 NH_4HCO_3 也应该与 $(NH_4)_2CO_3$ 相似是先分解出 NH_3 然后与 NO 发生还原反应。因此, NH_4HCO_3 的最佳喷入点温度也应该和 $(NH_4)_2CO_3$ 相似, 在氨水和尿素的最佳喷入点温度之间。相同质量下 NH_4HCO_3 的有效成份低于 $(NH_4)_2CO_3$, 相同氨氮摩尔比下 NH_4HCO_3 喷入量较大, 所以混合较好, 脱硝效果较 $(NH_4)_2CO_3$ 好。由于 NH_4HCO_3 在温度较低的时候溶解度较低易析出晶体, 所以也存在 $(NH_4)_2CO_3$ 一样的问题, 在氨氮摩尔比较低的时候脱硝率较低。

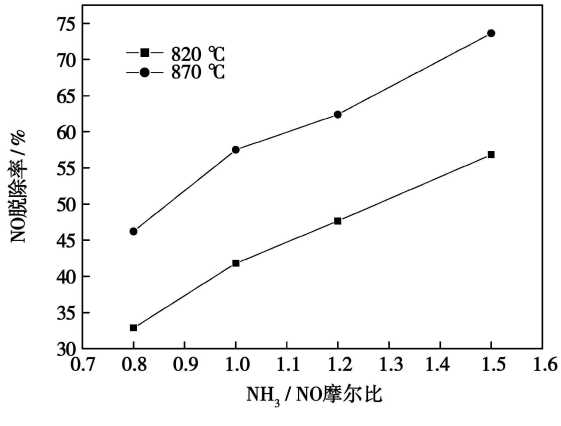

图 6　NH_3/NO 摩尔比和温度对以 NH_4HCO_3 为还原剂的 SNCR 过程脱硝效率的影响

3　不同还原剂性能对比

根据试验得出的不同还原剂的脱硝效率以及某电厂 3 号机 60 万千瓦锅炉的运行数据, 计算使用不同还原剂运行 SNCR 脱硝技术所需的还原剂原料成本, 如表 1 所示。

表 1　使用不同还原剂的经济性分析

所使用还原剂	脱硝效率 / %	还原剂价格 / 元·t^{-1}	还原剂费用 / 万元·a^{-1}
尿素	50	1 720	905
NH_4HCO_3	50	480	660
$(NH_4)_2CO_3$	50	700	590
氨水	50	440	660

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从表 1 可以看出，使用$(NH_4)_2CO_3$的成本最低，使用氨水和NH_4HCO_3的成本略高于$(NH_4)_2CO_3$，尿素的使用成本最高。但是尿素具有使用安全、储运方便等优点，在发达国家有非常广泛的应用。

我国的NH_4HCO_3产量较高，价格便宜，刺激性气味较氨水小，没有氨水储运危险性较大的问题。使用NH_4HCO_3作还原剂脱硝效率与尿素和氨水相差不大，所以NH_4HCO_3是一种非常符合我国国情的适用于SNCR 过程的还原剂。$(NH_4)_2CO_3$化学性质不稳定，放置在空气中易变质。

4 结 论

(1) 对于所有还原剂，随着氨氮摩尔比的增加，脱硝效率逐渐增加。在氨氮摩尔比小于 2.0 时，随氨氮摩尔比的增加，脱硝率增加较快；氨氮摩尔比超过 2.0 以后，脱硝率随氨氮摩尔比的增长就比较缓慢。

(2) 温度对于 SNCR 过程也有较大影响，对于不同的还原剂都有最佳喷入温度。对于以尿素溶液和氨水为还原剂的SNCR 过程，分别在 900 ℃和 850 ℃取得了最佳的脱硝效果。$(NH_4)_2CO_3$和NH_4HCO_3的温度窗口应在氨水之上，尿素溶液之下。

(3) 对于 SNCR 过程而言，尿素是一种非常优质的还原剂，但价格较高；氨水在使用过程中存在较多问题；$(NH_4)_2CO_3$化学性质不稳定；NH_4HCO_3作为一种价廉、高效的还原剂在我国具有较好的应用前景。

参考文献：

[1] ZANDARYAA SARANTUYAA, GAVASCI RENATO, LOMBARDI FRANCESCO, et al. Nitrogen oxides from waste incineration: control by selective non-catalytic reduction[J]. Chemosphere, 2001, 42(5/7): 491—497.

[2] ZAMANSKY VLADIMRI M, LISSIANSKI VITALI V, MALY PETER M, et al. Reaction of sodium species in the promoted SNCR process [J]. Combustion and Flame, 1999, 117(4): 821—831.

[3] MOO BEENCHANG, CHIN FONGCHENG. Low temperature SNCR process for control[J]. The Science of the Total Environment, 1997, 198(1): 73—78.

[4] ROTA RENATO, ZANOELO EVERTON F, ANTOS DOROTA, et al. Analysis of the thermal DeNO$_x$ process at high partial pressure of reactants[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(6): 1041—1051.

[5] FURRER J, DEUBER H, HUNSINGER H, et al. Balance of NH_3 and behavior of polychlorinated dioxins and furans in the course of the selective non-catalytic reduction of nitric oxide at TAMARA waste incineration plant[J]. Waste Management, 1998, 18(6~8): 417—422.

[6] WÓJTOWICZ MAREK A, MIKNIS FRANCIS P, GRIMES R W, et al. Control of nitric oxide, nitrous oxide, and ammonia emissions using microwave plasmas[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 74(1/2): 81—89.

[7] KIM HEY SUK, SHIM MI SOO, JANG DONG SOON, et al. Numercial study of SNCR application to a full-scale stoker incinerator at Daejon 4th industrial complex[J]. Applied Thermal Engineering, 2004, 24(14/15): 2117—2129.

[8] 王智化，周俊虎，周 昊，等. 炉内高温喷射氨水脱除 NO$_x$ 机理及其影响因素研究[J]. 浙江大学学报，2004, 38(4): 495—500.

[9] 卢志民，周俊虎，王智化，等. NH_4HCO_3选择性非催化还原烟气中的氮氧化物[J]. 燃烧科学与技术，2005, 11(6): 511—514.

[10] 王智化，周 昊，周俊虎，等. 不同温度下炉内喷射氨水脱除 NO$_x$ 的模拟与试验研究[J]. 燃料化学学报，2004, 32(1): 49—53.

[11] ALZUETA MARIA U, RØJEL HANNE, KRIISTENSEN PER 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.

(编辑 韩 锋)

新 机 组

中等功率的高效燃气轮机

据《Электрические станции》2007 年 1 月号报道，俄罗斯《ЛМЗ(列宁格勒金属工厂)》研制并制造了中等功率的ГТЭ—65 型发电用燃气轮机装置的试制样机。

折算到按照 ГОСТ 20440 标准条件的基本工况下ГТЭ—65 主要的指标如下：

压比：15.61；燃气涡轮入口温度：1 190 ℃；燃气涡轮出口温度：555 ℃；涡轮出口燃气流量：184.4 kg/s；发电机端子上的功率(最大功率)61.5(65.1)MW；电效率 35.2%。

ГТЭ—65 型燃气轮机装置可用于各种类型的燃蒸联合装置，即可用于老电站的现代化改造，也可用来建造新的电站。

(吉桂明 供稿)

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

distribution model. If the integration format is properly chosen, the wide-band k distribution model can attain a calculation accuracy higher than that of the statistical narrow-band model, but comparable to that of the narrow-band k distribution model. For non-isothermal gases between ash wall plates, the calculation error of the wide-band k distribution model is about 10% when its calculation results are compared with those of the line-by-line calculation method, thus greatly enhancing the calculation accuracy and speed of gas radiative characteristics. **Key words**: carbon dioxide, wide-band k distribution model, radiative heat flux

选择性非催化脱硝不同还原剂的比较试验研究＝**A Contrast and Experimental Study of Various Reduction Agents for Selective Non-catalytic Denitration Process**[刊, 汉] / LI Ke-fu, WU Shao-hua, QIN Yu-kun (Combustion Engineering Research Institute, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001), GAO Guan-shuai, LI Zhen-zhong (Technology Research Center of National Power Plant Combustion Engineering, Shenyang, China, Post Code: 110034) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(4). —417~420

An experiment of selective non-catalytic reduction (SNCR) process was performed on a CRF (Combustion Research Facility) test rig. Carbamide, ammonia water, $(NH_4)_2CO_3$ and NH_4HCO_3 were used to reduce NO_x in flue gas and a reduction agent was sprayed into the CRF furnace through an atomization nozzle. The test results show that for the reduction agents used, with an increase of NH_3/NO molar ratio, the NO reduction efficiency will gradually increase. As for the reduction agents, such as carbamide, ammonia water and $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 etc., which have an ammonia/nitrogen molar ratio of 1 to 2.5, the denitration efficiencies will be 65%—89%, 62%—86% and 45%—84% respectively. As regards NH_4HCO_3 which has an ammonia/nitrogen molar ratio of 0.8 to 1.5, the denitration efficiency will be 46%—73%. The temperature windows of various reduction agents are different. The reaction temperature suitable for conducting the SNCR process is the highest for carbamide and the lowest for ammonia water. **Key words**: selective non-catalytic reduction (SNCR), NO_x, reduction agent, amido

安装倾角对热声发动机性能影响的试验研究＝**An Experimental Study of the Influence of Installation Inclination Angles on Thermoacoustic Engine Performance**[刊, 汉] / SHEN Chao, HE Ya-ling, LU Jie, et al (National Key Laboratory on Multiple-phase Flow in Power Engineering, College of Energy Source and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(4). —421~424

To fully utilize solar energy as a driving heat source, an experimental study was carried out of the thermodynamic performance of a standing-wave type thermoacoustic engine installed at various inclination angles. The test results show that the installation inclination angle of the thermoacoustic engine can exercise a remarkable influence on such parameters as the vibration-initiation temperature, vibration-fading temperature of the thermoacoustic system and temperature gradient in a plate stack during the initiation of vibration etc. When the nitrogen pressure in the system has reached 1.3 MPa, at the seven angles used during the experiment, the highest vibration initiation temperature is 484 ℃ and the lowest, 428 ℃. These characteristics can provide an experimental basis for choosing an appropriate angle to lower the vibration-initiation temperature of the system. When the system is in a stable oscillation state, any change of the installation inclination angle has a relatively small influence on such thermodynamic characteristics of the system as pressure ratio and pressure vibration amplitude. These characteristics create favorable conditions for driving at different angles thermoacoustic engines operating in a stable oscillation state by utilizing an auto-tracking solar energy collector. The test results can well provide an experimental basis for the design of solar-energy-driven thermoacoustic engines. **Key words**: thermoacoustic engine, natural convection, thermodynamic characteristics, solar energy

水煤浆流经小曲率半径弯管的阻力特性研究＝**A Study of Resistance Characteristics of Coal-water Slurry Passing Through a Tube Bend with a Small Curvature Radius**[刊, 汉] / LIU Meng, CHEN Liang-yong, DUAN Yu-feng (College of Energy Source and Environment, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(4). —425~428

On a self-made test stand, studied were the local resistance characteristics of water-coal slurry passing through a 90° horizontal tube bend with a small curvature radius along with an analysis of the influence of various curvature radii R_c on the

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net