

NH₃ 选择性非催化还原 NO 的实验研究

曹庆喜, 吴少华, 刘 辉, 安 强

(哈尔滨工业大学 能源科学与动力工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

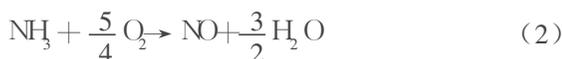
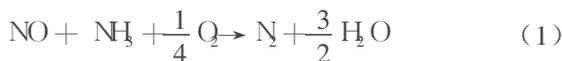
摘要: 在电加热的管式反应炉上进行了 NH₃ 选择性非催化还原 (SNCR) NO 气相均相反应的实验研究, 结果表明: 最佳脱硝温度约为 925 ℃, 最大脱硝效率约为 83%。综合考虑脱硝效率、NH₃ 漏失和运行成本, 最佳氨氮摩尔比为 1.5。NO 初始浓度从 300 μL/L 降到 100 μL/L, 脱硝效率由 83% 降到 57%, 但是脱硝后 NO 的排放浓度几乎不变, 约为 50 μL/L。当 O₂ 浓度从 1% 增加到 10%, 脱硝效率由 91% 降到 75%, 反应后剩余的 NH₃ 由 43 μL/L 减少到 10 μL/L。925 ℃ 时 SNCR 反应完全进行需要 1 s 以上的停留时间, 而 1 000 ℃ 时只需 0.4 s。

关键词: 选择性非催化还原; 脱硝效率; 氨氮比; 氨漏失
中图分类号: X511 **文献标识码:** A

引 言

NO_x 是大气中的主要污染物之一, 能引发酸雨和光化学烟雾, 对人体健康和生态环境构成巨大威胁。降低燃煤锅炉的 NO_x 排放的是控制大气污染的重要途径之一^[1-3]。随着环保标准的不断提高, 只通过燃烧优化的方式控制锅炉 NO_x 排放已很难满足要求, 采用烟气脱硝技术是进一步降低 NO_x 排放的有效方法。相对于脱硝效率较高但价格昂贵的选择性催化还原 (SCR) 烟气脱硝技术, 选择性非催化还原 (SNCR) 技术无需催化剂, 成本低廉, 脱硝效率中等, 具有一定优势。

SNCR 脱硝技术是把 NH₃ 等还原剂喷入炉膛内具有特定温度的空间, 在有氧存在的条件下还原剂与燃烧产物中的 NO_x 进行选择反应, 把 NO_x 还原为 N₂。一般可用下面两个总包反应来描述该工艺:



可见 SNCR 工艺中不仅有 NH₃ 还原 NO 的反应, 还存在还原剂 NH₃ 被氧化为 NO 的反应。这两个反应的反应速率都随着温度的升高而升高, 但是当温度较低时, 反应式 (1) 起主导作用, 其反应速率大于反应式 (2); 当温度较高时, 反应式 (2) 的反应速率会超过反应式 (1) 成为起主导作用的反应。

一般来讲影响 SNCR 反应的关键因素有: 反应温度、氨氮 (NH₃/NO) 摩尔比、NO 初始浓度、烟气中 O₂ 浓度、停留时间等因素^[4]。

对 SNCR 反应的已有研究大多采用氨水、尿素溶液等作为还原剂^[5-8], 并且着重于研究各因素对 NO 脱除的影响, 对还原剂 NH₃ 的转化及其漏失的关注则很少, 本研究在管式流动反应器上对采用氨气作为还原剂的 SNCR 脱硝气相均相反应进行研究, 揭示各主要影响因素对 SNCR 脱硝反应中 NO 和 NH₃ 的转化的影响。

1 实验研究方法

实验在一维反应炉上进行, 实验系统如图 1 所示, 包括模拟烟气配气系统、反应系统和烟气成分分析系统 3 部分。利用气瓶气通过质量流量计控制反应气体的组成, 配气系统送出两股气流, 一股主气流包含 N₂、O₂ 和 NO, 另一股气流为 NH₃。这两股气流在反应系统的预热段被加热至反应温度, 然后在反应段的入口开始混合反应。反应段长 30 m, 内径 5 m。在反应段的出口, 通过油冷的取样枪将反应后的气体引出, 保证反应气体在取样过程中不发生反应。NO 和 NH₃ 的浓度通过傅立叶变换红外 (FTIR) 气体分析仪在线连续测量, O₂ 的浓度通过电化学的方法测量。

对各影响因素的研究, 除另有说明的情况以外, 实验条件为: 压力为常压, 反应物的质量流量保持恒

收稿日期: 2009-01-13 修订日期: 2009-04-03

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目 (2006CB200303); 国家“863”高科技基金资助项目 (2007AA05Z337)

作者简介: 曹庆喜 (1979 -), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 哈尔滨工业大学博士研究生。

定,约为 7.5 L/m³(标况下),初始 NO浓度为 300 μL/L,氨氮 (NH₃/NO)摩尔比为 1.5, O₂ 浓度为 4%, N₂ 做为平衡气体。

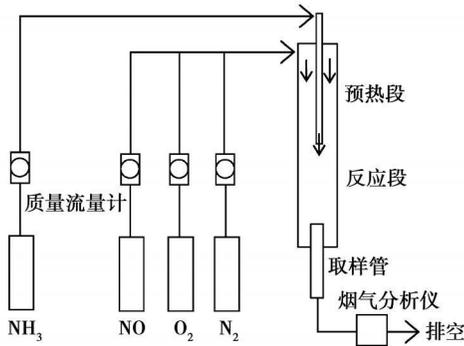


图 1 实验系统示意图

2 试验结果与讨论

2.1 温度的影响

反应温度对 NO的脱除效果有很大的影响,如图 2所示。NO的脱除只能在一个较窄的温度范围内进行,并且存在一个最佳温度,使 NO的脱除效果最好,在本研究条件下,NO的最佳脱除温度约为 925 °C,此时脱硝效率最大,约为 83%。当温度低于最佳反应温度时,因为反应速率较慢,反应不完全不仅使脱硝效率下降,而且会使部分 NH₃ 剩余,容易引起 NH₃ 的泄漏,对锅炉的下游设备造成腐蚀。当温度高于最佳反应温度时,反应速率已经足够快,使反应进行完全, NH₃ 被全部消耗,但是因为 NH₃ 氧化生成 NO的份额随着温度的升高而增加,所以脱硝效率随温度升高而下降。因此 SNCR法脱硝受反应温度的影响十分显著^[9-10]。

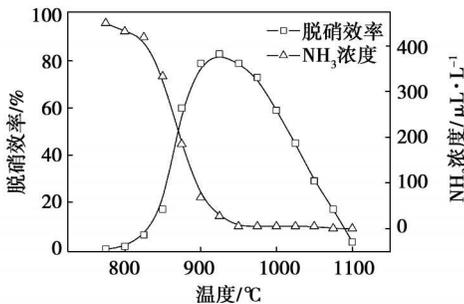


图 2 反应温度的影响

2.2 氨氮摩尔比的影响

由图 2可见,温度为 925 °C时脱硝效率最大,并对该最佳温度下氨氮摩尔比、NO初始浓度、O₂ 浓度等因素进行了研究。

图 3给出了氨氮摩尔比对 SNCR反应的影响,氨氮比为 0.5时,脱硝效率为 29%,氨氮比为 1.5 时,脱硝效率为 83%,氨氮比为 2.5时,脱硝效率为 88%。可见,当氨氮比小于 1.5时,脱硝效率随氨氮比的增加而迅速上升。当氨氮比大于 1.5后,脱硝效率的增长变得比较缓慢,这是因为随着氨氮比的增加,脱硝效率不断提高,反应物 NO的浓度不断降低使反应速率逐渐减慢;氨氮摩尔比对反应后 NH₃ 的剩余量也有很大的影响,当氨氮比小于 1.5时,反应后剩余的 NH₃ 较少,当氨氮比大于 1.5 剩余的 NH₃ 随着氨氮比的增加而迅速增加,这可能会引起较高的 NH₃ 泄漏。在实际应用中增加氨氮比,还会增加 NH₃ 的消耗,进而增加运行成本,因此氨氮摩尔比不宜过高。综合考虑脱硝效率、NH₃ 漏失和运行成本,可推荐最佳氨氮摩尔比在 1.5左右。

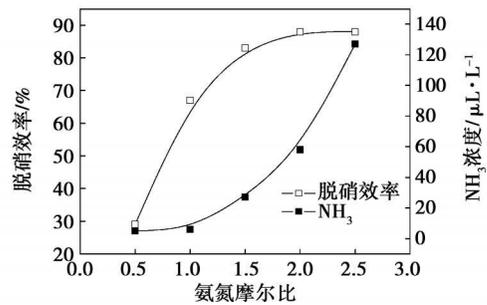


图 3 氨氮摩尔比的影响

2.3 初始 NO浓度的影响

在实际工程应用中, SNCR法脱硝的 NO初始浓度受到很多因素的影响,如燃用的燃料、锅炉负荷、配风方式等,因此研究 NO初始浓度对 SNCR反应的影响有重要的工程应用背景。近年来,各种低 NO_x燃烧技术的发展与应用,使得燃烧后烟气脱硝技术的 NO初始浓度不断降低,另一方面一些前人的研究得出 SNCR法脱硝的效率会随着 NO初始浓度的降低而降低^[8-11],为了确定 NO初始浓度很低的条件下 SNCR脱硝技术是否仍然有效,需做进一步的研究。试验中保持氨氮摩尔比等其它参数不变,只改变初始 NO浓度。从图 4可以看出: NO初始浓度从 300 μL/L降到 100 μL/L,使脱硝效率由 83%降到 57%,反应后 NO的排放浓度从 51 μL/L降到 46 μL/L,可见,随着 NO初始浓度的降低,脱硝效率有较大幅度的下降,而 SNCR反应后 NO的排放浓度降低的幅度则很小。这是因为 NH₃ 对 NO的还原与 NH₃ 氧化生成 NO这两种相反的作用同时存在,它们达到化学平衡时 NO的浓度即是最低的

NO 排放浓度, 在氨氮比恒定的条件下, NO 初始浓度的变化不会改变这种平衡状态, 所以反应后 NO 的排放浓度几乎不随氨氮比的变化而变化。由以上研究结果可以推断: 虽然 SNCR 工艺的脱硝效率会随着 NO 初始浓度的降低而降低, 但是只要保证合适的温度、氨氮比等反应条件, SNCR 工艺能够保证的最低 NO 排放几乎不随 NO 初始浓度的变化而改变。

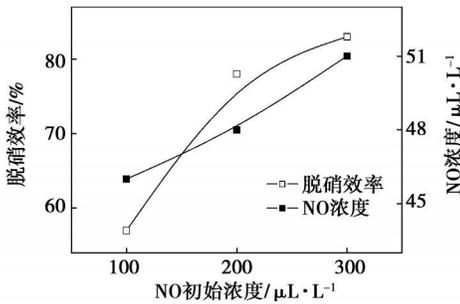


图 4 NO 初始浓度的影响

2.4 O_2 浓度的影响

图 5 是 O_2 浓度对 SNCR 反应的影响, 随着 O_2 浓度的升高, NO 脱除效率下降, NH_3 的泄漏也下降。当 O_2 浓度为 1% 时, 脱硝效率为 91%, 反应后剩余的 NH_3 为 43 $\mu\text{L}/\text{L}$, 而当 O_2 浓度增加到 10% 时, 脱硝效率降低到 75%, 反应后剩余的 NH_3 减少到 10 $\mu\text{L}/\text{L}$ 。如上所述, SNCR 反应中 NH_3 对 NO 的还原与 NH_3 氧化生成 NO 这两种效应同时存在, 而 O_2 浓度的增加, 更有利于 NH_3 氧化生成 NO 使该反应体系的化学平衡发生移动, 导致该体系中 NO 增多, 脱硝效率下降。在电站锅炉的实际应用中, 烟气中典型的 O_2 浓度约为 2% ~ 4%, 由图 5 可见在此范围内脱硝效率的变化小于 5%, 反应后剩余的 NH_3 的变化也较小。

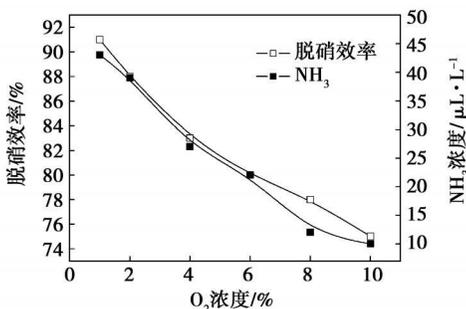


图 5 O_2 浓度的影响

2.5 停留时间的影响

通过改变取样枪的取样位置来改变反应段的长度, 进而改变 SNCR 反应的停留时间。图 6 给出了停留时间对 SNCR 反应的影响, 其中纵坐标转化率的定义为取样点测量到的 NO 或 NH_3 的浓度与各自的反应器入口浓度之比, 对 NO 即为脱硝效率。由该图可见, 停留时间对 SNCR 反应有很大的影响, 较长的停留时间有利于保证化学反应充分进行, 进而提高 NO 的脱除效率, 并降低 NH_3 的泄漏。从图 6 还可以看到, 随着温度的升高, 反应速率迅速提高, 使 SNCR 反应达到平衡所需的停留时间大大缩短。当温度为 925 $^{\circ}\text{C}$ 时, 即使停留时间长达 1 s, SNCR 反应仍然未进行完全, 仍有部分 NH_3 剩余, 而当温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 只需要大约 0.4 s 的停留时间就可以使 SNCR 反应进行完全, NH_3 被全部消耗。当停留时间小于 0.4 s 时, 在相同的停留时间下, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时的脱硝效率比为 925 $^{\circ}\text{C}$ 时的高, 因为 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时反应速率较快; 当停留时间超过 0.4 s 后, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时的脱硝效率几乎不再随停留时间的变化而变化, 而 925 $^{\circ}\text{C}$ 时的脱硝效率随停留时间的增加而升高, 并超过 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时的脱硝效率。

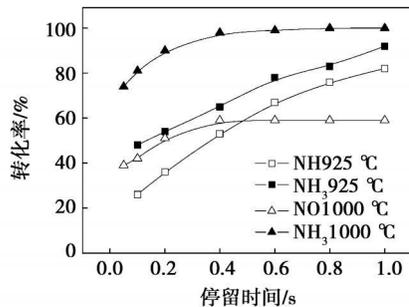


图 6 停留时间的影响

3 结 论

(1) 反应温度对 NO 的脱除效果有很大的影响。脱除 NO 的最佳温度约为 925 $^{\circ}\text{C}$, 最大脱硝效率约为 83%。

(2) 当氨氮比小于 1.5 时, 脱硝效率随氨氮比的增加而迅速上升。当氨氮比大于 1.5 后, 脱硝效率的增长变得比较缓慢。综合考虑脱硝效率、 NH_3 漏失和运行成本, 最佳氨氮摩尔比为 1.5。

(3) 脱硝效率随着 NO 初始浓度的降低, 有大幅度的下降, 而 SNCR 工艺能够保证的 NO 的排放浓度受 NO 初始浓度的影响则很小。

(4) 烟气中 O_2 浓度的升高使 NO 脱除效率下降, 也使 NH_3 的泄漏也下降。

(5) 较长的停留时间有利于保证化学反应充分进行, 进而提高 NO_x 的脱除效率, 并降低 NH₃ 的泄漏。925 °C 时 SNCR 反应完全进行需要的停留时间大于 1 s, 1 000 °C 时只需要大约 0.4 s 的停留时间就可以使 SNCR 反应进行完全。

参考文献:

- [1] 胡国新, 骆仲决, 李绚天, 等. “洁净煤技术”的烟气净化系统最新概况及其工艺选择 [J]. 热能动力工程, 1997, 12(4): 245—249
- [2] 张晓辉, 孙 锐, 孙绍增, 等. 200 MW 锅炉空气分级低 NO_x 燃烧改造实验研究 [J]. 热能动力工程, 2008, 23(6): 676—681
- [3] 张彦文, 蔡宁生. 对用烃类和氨为还原剂的脱硝技术的计算分析 [J]. 热能动力工程, 2006, 21(6): 623—627
- [4] LYON R K, FANWOOD N J. Method for the reduction of the concentration of NO_x in combustion effluents using ammonia [P]. US Patent 3900554, 1975
- [5] 钟 秦. 选择性非催化还原法脱除 NO_x 的实验研究 [J]. 南京理工大学学报, 2000, 24(1): 68—71
- [6] 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]. 燃料化学报, 2004, 32(1): 48—53
- [7] 李可夫, 吴少华, 高冠帅, 等. 选择性非催化脱硝不同还原剂的比较试验研究 [J]. 热能动力工程, 2008, 23(4): 417—420
- [8] 韩奎华, 路春美, 王永征, 等. 选择性非催化还原脱硝特性试验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(14): 80—85
- [9] JAMES A MILLER, CRAIG T BOWMAN. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1989, 15(4): 287—338
- [10] MARIA U ALZUETA, HANNE RD JEI, PER G KRISTENSEN. Laboratory study of the CO/NH₃/NO_x/O₂ system: implications for hybrid reburn/SNCR strategies [J]. Energy & Fuels, 1997, 11(3): 716—723
- [11] JAVED M T, RFAN 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

(本文责任编辑 单丽华)

新技术、新方案

核电站备用机组的燃气轮机装置和 燃气活塞式装置使用效果的比较

《Теплоэнергетика》2009 年 4 月号提供了用于装有 ВВЭР—1000 (1000 MW 电功率水水动力反应堆) 的核电站自身需要总站备用的燃气轮机装置和燃气活塞式装置 (柴油机) 使用效果比较的结果。

作为核电站自身需要备用电源, 与 12 MW 和更大单机功率的现代燃气轮机装置比较, 柴油机电站的经济效果较差。与装有进口柴油机组方案比较, 具有国产 (俄罗斯的) 燃气轮机装置方案的单位贴现费用低 616~750 美元/kW, 具有进口燃气轮机装置的方案低 370~440 美元/kW。

在电力负荷波动时, 柴油机组的稳定性和可靠性明显低于燃气轮机装置。在柴油机组与电网并联工作时, 电网任何的偏差或电压的突变都会通过发动机关于《速度—频率变化》参数的保护引起柴油机发电机组跳闸, 并且柴油机组工作的稳定性只是在从 100% 到 50% 额定负荷范围内才得到满足。

燃气轮机装置更能耐负荷急剧的变化。电压下降以及它在 25% 增加负荷后恢复的时间, 对于燃气轮机不超过 15 s。

借助于在电站常设地配置生产电力的发电源给具有第二和第三代 ВВЭР—1000 反应堆的核电站提供自身需要的补充备用是合理的并且在经济上是有效的。核电站自身需要补充备用最有效的方案是在电站常设地配置通用的燃气轮机装置, 并利用它们来补充电力系统的峰值负荷。

(吉桂明 摘译)

the optimized design of a phase change heat accumulator Key words: Paraffin Phase change intensified heat transfer numerical simulation waste heat utilization

石灰立窑代焦型煤燃烧特性的实验研究 = Experimental Study of the Combustion Characteristics of Briquette as a Substitute for Coke in a Vertical Line Kiln [刊, 汉] / PENG Hao-yi, LU Yan-jun, ZHOU Jie-min (College of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha, China, Post Code: 410083) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010, 25(1), 82 ~ 86

On a SDTQ600 type temperature-difference thermogravimetric combined analyzer, a thermogravimetric analysis was performed of the briquette sample which substituted the coke in a vertical line kiln, and the influence of the different temperature rising speeds on its combustion characteristics was studied. In the meantime, the briquette, coke and an anthracite block coal sample were compared with each other at a temperature rising speed of 5 °C/min. The combustion rate of a single particle of the briquette was investigated by employing a muffle furnace. It has been found that the briquette coal combustion process experiences four stages, i.e. drying and preheating, volatile element precipitation, carbon particle combustion and carbon residue burnout. With an increase of the temperature rising speed, the reaction time required by various combustion stages of the briquette was shortened and the reaction rate was speeded up. When the temperature rising speed increases from 5 °C/min to 10 °C/min and 15 °C/min, the briquette ignition time will be shortened from 28.12 min to 14.01 min and 10.13 min while the burnout time will also be reduced from 36.82 min to 27.59 min and 22.47 min. Through a contrast, the briquette is the best in terms of the ignition, stable combustion performance and comprehensive combustion characteristics while the burnout performance ranks at the middle place. The comprehensive combustion indexes of briquette, coke and anthracite block coal representing three kinds of sample are 53.25×10^{-9} , 30.14×10^{-9} and 11.53×10^{-9} respectively. The combustion temperature exercises a relatively small influence on the combustion speed of the briquette while the briquette size has a relatively conspicuous impact on the combustion speed at the later stage. To reduce the size of the briquette can increase its combustion speed. Under the same conditions, the combustion speed of the briquette is lower than that of coke but higher than that of anthracite block coal. The test results can offer guidance for the briquette as a substitute for coke in vertical line kilns. Key words: briquette as a substitute for coke, combustion characteristics, thermogravimetric analysis, combustion rate, vertical line kiln

NH₃ 选择性非催化还原 NO 的实验研究 = Experimental Study of Selective Non-catalytic Reduction of NO by NH₃ [刊, 汉] / CAO Qing-xi, WU Shao-hua, LIU Hui, et al (College of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010, 25(1), 87 ~ 90

On an electrically heated tubular reaction stove, an experimental study was performed of a gas phase homogeneous reaction of NH₃ to selectively and non-catalytically reduce NO. The test results show that the optimum denitration temperature is around 925 °C with the maximum denitration efficiency being 83%. With the denitration efficiency, NH₃ leakage loss and operation cost being taken into account as a whole, the optimum ammonia mol ratio is 1.5. When the initial concentration of NO decreases from 300 μL/L to 100 μL/L, the denitration efficiency will go down from 83% to 57%. The NO_x emissions concentration after the denitration, however, is about 50 μL/L almost without any changes. When the oxygen concentration increases from 1% to 10%, the denitration efficiency will decline from 91% to 75% and the remaining NH₃ after the reaction will diminish from 43 μL/L to 10 μL/L. At 925 °C, to complete a SNCR (selective non-catalytic reduction) reaction process will require more than 1 second of residence time while at 1000 °C, the process will need only 0.4 seconds. Key words: selective non-catalytic reduction, denitration efficiency, ammonia and nitrogen ratio, ammonia leakage loss