

加入CH₄促进选择性非催化还原的 CFD 模拟研究

胥波, 张彦文, 蔡宁生

(清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京市 海淀区 100084)

Numerical Investigation on Promoting Selective Non-catalytic Reduction With Methane Additive by Computational Fluid Dynamics

XU Bo, ZHANG Yan-wen, CAI Ning-sheng

(Key Laboratory of Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Haidian District, Beijing 100084, China)

ABSTRACT: Based on experimental and mechanism research the process of promoting selective non-catalytic reduction (SNCR) with methane additive in a drop tube furnace was investigated by computational fluid dynamics (CFD) software Fluent integrated with simplified reaction dynamics model. The results indicate that the reducing agent ammonia hardly reacts with NO_x at low temperature (1 073 K) resulting high ammonia slip. However some ammonia is oxidized into NO_x at high temperature (1 373 K) leading to low NO_x removal efficiency. Trace CH₄ can promote SNCR reaction and reduce ammonia slip at lower temperature. Reduction rate of NO_x is accelerated with CH₄ additive. Part of ammonia is still oxidized into NO_x, but the overall NO_x removal efficiency is enhanced at higher temperature. Comparison between simulation results and experimental data shows that combination of simplified reaction dynamics and CFD can give an accurate simulation of traditional SNCR and SNCR process with methane additive.

KEY WORDS: selective non-catalytic reduction; methane; simplified reduction mechanism; computational fluid dynamics

摘要: 在实验研究和机理分析基础上利用计算流体力学 (computational fluid dynamics, CFD) 软件Fluent, 结合简化的反应机理模型, 对沉降炉脱除NO_x实验过程进行了模拟研究。模拟结果表明, 在较低反应温度(1 073 K)下, 喷入的氨基还原剂基本不与烟气中的NO_x反应, 形成较高的氨泄漏; 而在较高的反应温度(1 373 K)下, 喷入的氨基还原剂部分被烟气中的氧气氧化为NO_x, 导致NO_x脱除效率较低。

加入微量CH₄能够促进较低温度下的选择性非催化还原 (selective non-catalytic reduction, SNCR) 反应, 并减少氨泄露。在较高温度下SNCR反应速率加快, 仍有部分NH₃被氧化为NO_x, 但总体NO_x脱除效率有所提高。模拟结果与实验结果的对比分析表明, 采用简化的反应模型和CFD结合可以对常规SNCR反应和加入CH₄的脱除NO_x反应过程进行较为准确的模拟。

关键词: 选择性非催化还原; 甲烷; 简化的反应机理; 计算流体力学

0 引言

为揭示选择性非催化还原(SNCR)的化学反应机理, 很多研究者对其开展了大量的研究, 并发展了详细的反应机理模型^[1-6]。详细化学反应机理模型虽然可以对SNCR反应机理进行深入分析和较准确的模拟, 然而在实际应用中, SNCR工艺的设计和优化需要综合考虑炉内的流动、温度分布等影响因素, 采用数值模拟成为分析SNCR脱除NO_x性能的重要手段。

SNCR反应温度窗口狭窄(1 173~1 373 K左右), 在有限的停留时间内, 喷入的含氮还原剂难以与烟气均匀混合并与NO_x充分反应, 致使NO_x脱除效率较低(30%~50%), 氨泄漏较高(10~20 μL/L)^[7-8]。已有实验研究和机理分析表明在反应过程中加入烃类可以有效促进较低温度下脱除NO_x的反应过程^[9-11]。甲烷作为天然气的主要成分和代表性的碳氢化合物, 在成本和实际应用的可行性上有较明显的优势。本文作者曾对加入CH₄的SNCR反应在沉降炉上

基金项目: 国家 863 高技术基金项目(2006AA06A304)。

The National High Technology Research and Development of China(863 Programme)(2006AA06A304).

开展了实验研究,并进行了深入的机理分析,发现加入 CH_4 可降低并拓宽SNCR反应温度窗口,随着烟气流动温度降低,加入甲烷的SNCR仍可保持一定的 NO_x 脱除效率,降低氨泄漏^[12-14]。

在SNCR脱除 NO_x 的模拟研究中,由于炉内燃烧、流动混合以及SNCR化学反应的耦合过程计算复杂度很大,一般采用2种方法对SNCR过程进行分析:简单的CFD模拟结合详细化学反应机理模型或复杂的CFD模拟结合简化的化学反应机理模型,Cremer^[15]、Javed^[16]等采用后一种方法对SNCR脱除 NO_x 过程进行了研究和分析。Bhattacharjee^[17]、Peters^[18]、Han^[19]等通过敏感性分析手段对详细化学反应机理模型进行简化,与总包反应模型比较,简化后的反应模型对反应过程的模拟具有更高的准确度和更广的适用性。在SNCR机理研究基础上,一些研究者对加入烃类的SNCR反应机理进行了研究和分析^[20-22],已有的几个典型反应机理模型由于其反应条件不同,所包含的基元反应和动力学参数各异,对SNCR反应模拟偏差较大,而对于加入甲烷促进SNCR反应的过程CFD模拟目前开展的研究较少。

为全面分析加入添加剂促进选择性非催化还原反应过程的作用,研究加入添加剂对实际SNCR脱除 NO_x 过程的促进效果,验证简化的反应模型是否适用于SNCR脱除 NO_x 反应和加入 CH_4 的脱除 NO_x 反应的CFD模拟,以期为炉膛空间的SNCR数值模拟提供参考,本文利用商业软件Fluent结合简化的反应机理模型对沉降炉上脱除 NO_x 实验过程进行了模拟。

1 计算对象、边界条件以及模拟方法

实验中采用的沉降炉结构如图1^[13]所示,炉体高1.2 m,中心反应管长60 cm,内径5 cm。中心反应管内温度分布如图2^[13]所示,恒温段大约处于20~50 cm位置,反应段处于炉内30 cm长的恒温段。计算对象为进气管喷嘴入口段5和30 cm长的脱除 NO_x 反应段。

实验中利用气瓶气通过质量流量计控制模拟实际烟气成分,反应气体组成见表1,过量空气系数约1.2,NO含量为 $1000 \mu\text{L/L}$ 。反应气体总流量 8.43 L/min ,进入沉降炉预热至反应温度后,喷入氨气还原剂进行反应,氨氮摩尔比 $[\text{NH}_3]/[\text{NO}_x]$ 分别取1、1.2和1.5,反应时间约1 s。随氨气一同喷

入不同量(100, 500, $1000 \mu\text{L/L}$)的甲烷,在温区923~1423 K范围内研究甲烷对氨选择还原NO反应特性的影响。

Han等人提出包含10个化学反应和14个反应物种的简化反应机理模型(见表2^[17]),并已得到了

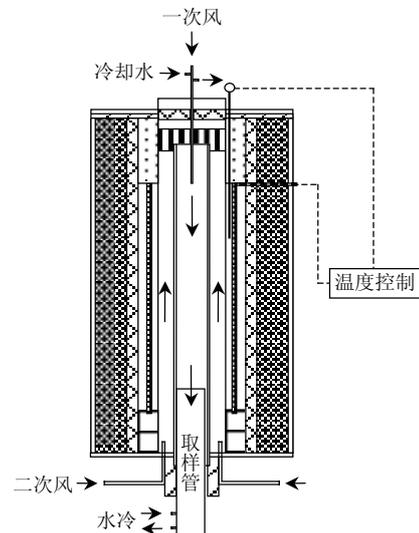


图1 反应器结构示意图

Fig. 1 Scheme of the reactor

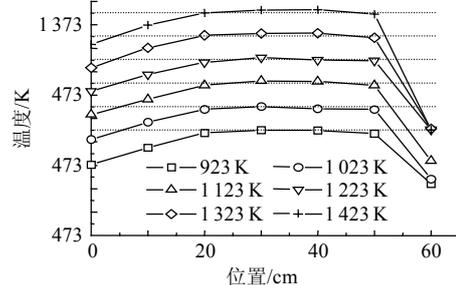


图2 沉降炉温度分布

Fig. 2 Temperature distribution in the furnace

表1 模拟烟气组分

Tab. 1 Composition of the stimulated flue gas %

$\varphi(\text{N}_2)$	$\varphi(\text{NO})$	$\varphi(\text{O}_2)$	$\varphi(\text{CO}_2)$
81.5	0.1	3.4	15

表2 简化的反应动力学模型

Tab. 2 Simplified reaction dynamics model

序号	化学反应
R1	$2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
R2	$\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{HCN}$
R3	$\text{OH} + \text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$
R4	$3\text{H}_2 + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{NH}_3$
R5	$\text{O}_2 + \text{NO} + \text{HCN} \rightarrow \text{OH} + \text{CO} + \text{N}_2\text{O}$
R6	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{HCN} \rightarrow \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{NO}$
R7	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{HCN}$
R8	$\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
R9	$\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{OH} + \text{N}_2$
R10	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

验证^[16]。因此本文采用Han等人的简化反应模型，与CFD模拟结合对沉降炉内的脱NO_x过程进行模拟，计算过程中采用涡耗散概念模型(eddy dissipation concept model, EDC)来处理湍流与化学反应的相互作用。

2 模拟结果与分析

2.1 实验工况模拟结果

分别对典型工况 1073、1273 和 1373 K 下的温度分布和流场进行模拟，模拟结果如图 3 所示。在不同温度下，由进气管喷嘴喷入反应管内的还原剂会迅速与模拟烟气(二次风)混合，温度和速度在反应段内基本保持恒定。

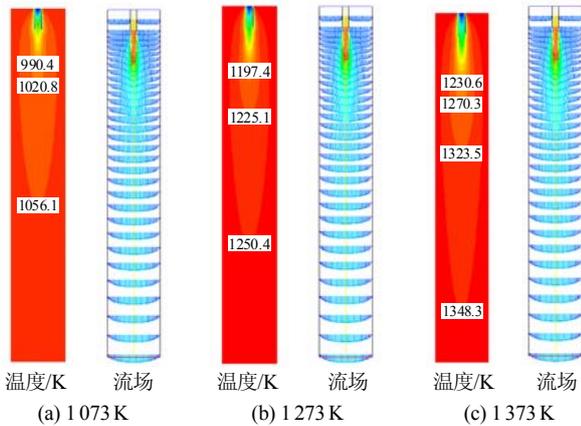


图 3 温度场及流场模拟结果

Fig. 3 Distribution of temperature and flow

为防止还原剂NH₃在进入恒温反应段之前分解，实验中进气管内部水冷，由进气管喷入的一次风温度较低，在模拟过程中设定为 500 K。如图 3 所示，还原剂进入反应段后温度迅速升高，在 1073 K 工况下经过约 5 cm 后温度升高至 1000 K，在 1273 和 1373 K 工况下经过 5 cm 后温度分别升高至 1200 和 1300 K 左右。3 种温度工况下的流场模拟结果显示，由进气管喷入的还原剂在反应段的前 1/3 长度即可与二次风达到相同速度，横截面上的速度分布基本达到均匀，因此在模拟中采用塞状流反应器模型是合理的^[11]。

1273 K 工况下的 O₂、CO₂ 和 NO 浓度分布模拟结果如图 4 所示，3 种成分的浓度分别约为 3.43%、15.2% 和 988 μL/L，模拟结果与实验设计值基本吻合，由 3 种成分的浓度场和流场模拟结果可以看到，经过反应管前 1/3 段的混合过程后，其浓度基本达到均匀分布，可见采用上述方法对实验过程可以进行合理的模拟。

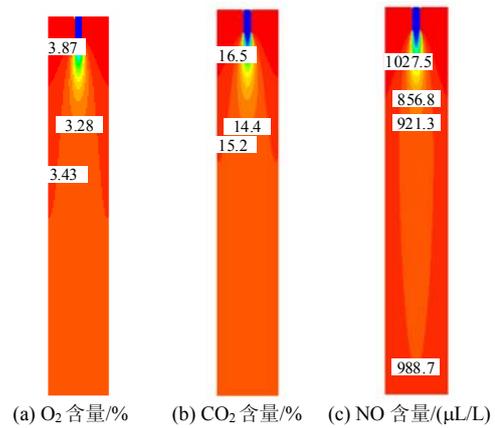


图 4 1273 K 下 O₂、CO₂ 和 NO 含量分布

Fig. 4 Distribution of O₂, CO₂ and NO at 1273 K

2.2 常规 SNCR 反应过程模拟

利用上述方法对不同温度下常规 SNCR 反应实验过程进行模拟和分析，反应中摩尔比 [NH₃]/[NO]=1。1073、1273 和 1373 K 下常规 SNCR 反应过程模拟结果如图 5 所示。

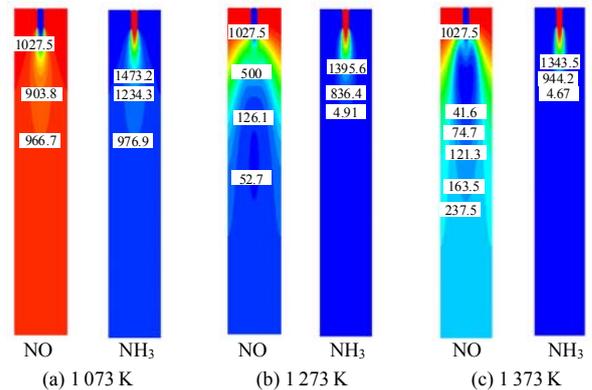


图 5 常规 SNCR 反应模拟结果(μL/L)

Fig. 5 Simulated results of normal SNCR (μL/L)

在 1073 K 下，喷入的还原剂在反应段的前 1/3 段与模拟烟气混合均匀，但基本不发生反应，出口 NO 和 NH₃ 的浓度分别为 966.7 和 976.9 μL/L。而在 1273 K 时，喷入的还原剂则与模拟烟气(二次风)迅速混合并发生反应，在反应管内前 1/3 段基本完全反应，反应出口剩余的 NO 和 NH₃ 分别为 52.7 和 4.91 μL/L。在 1373 K 下喷入的还原剂与二次风在前 1/3 段迅速混合，此过程中还原剂 NH₃ 使 NO 还原，但由于温度较高，部分 NH₃ 被氧化为 NO，反应出口的 NO 浓度由反应段 1/3 处的最低值 74.7 μL/L 逐渐增加为 237.5 μL/L，由 NH₃ 的模拟结果也可以看到，喷入的 NH₃ 随着反应过程迅速被消耗，在前 1/3 段即降至 4.67 μL/L。

2.3 加入甲烷的反应过程模拟

保持反应中 [NH₃]/[NO]=1，对加入 500 μL/L

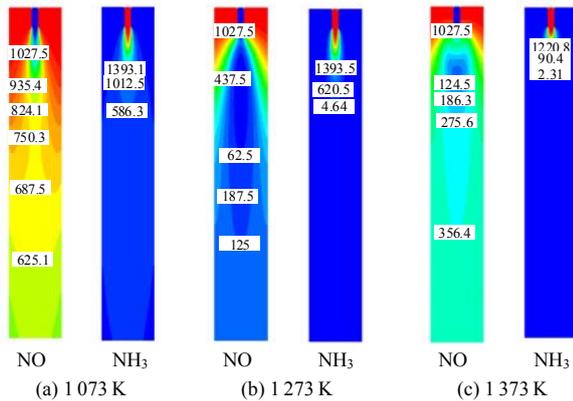


图6 加入CH₄的脱NO_x反应过程模拟结果(μL/L)

Fig. 6 Results of DeNO_x with methane additive (μL/L)

CH₄([CH₄]/[NO]=0.5)促进脱除NO_x过程进行模拟结果如图6所示。

加入 500 μL/L CH₄ 使脱除NO_x反应在 1073 K 就可发生, 随着反应过程的进行, 反应管内NO和NH₃的浓度逐渐降低, 反应出口NO浓度降至 625.1 μL/L, 而NH₃降至 586.3 μL/L。在 1273 K 时喷入的NH₃在反应段的前 1/3 段迅速与NO反应, 由于加入CH₄提高其反应活性, 使部分NH₃被氧化为NO, 使NO浓度从反应段中部的最低值 62.5 μL/L 又逐渐增加到 125 μL/L。1373 K 已达到其反应温度窗口的高温段, 因此在 1373 K 下, 喷入的还原剂NH₃除部分与NO反应外, 其余部分迅速被氧化生成NO, 在进气管入口处NO最低值为 124.5 μL/L, 然后又逐渐升高到 356.4 μL/L, 而NH₃在入口处就迅速被完全消耗。

2.4 模拟结果与实验结果比较

取不同温度下常规SNCR反应和加入CH₄的脱NO_x反应的脱NO_x效率模拟结果与实验结果比较(见图7), 图中数据点为实验结果。

由图7可见, 加入 500 μL/L CH₄([CH₄]/[NO]=0.5)使脱NO_x反应温度窗口明显向低温偏移, 温度窗口偏移量的模拟结果与实验结果基本吻合, 因此

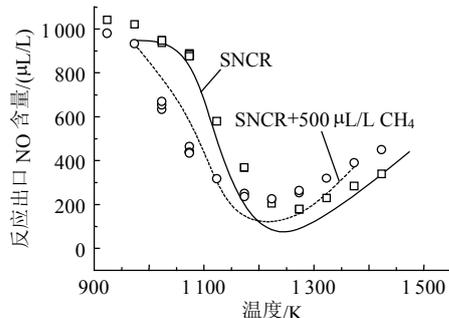


图7 脱NO_x反应模拟结果与实验结果比较

Fig. 7 Comparison between simulated results and experimental data

利用上述模拟方法对常规SNCR脱除NO_x反应和加入CH₄的脱除NO_x反应过程可以进行合理的模拟和分析。

3 结论

1) 简化的SNCR反应模型可以用于SNCR脱除NO_x反应和加入CH₄的脱除NO_x反应的CFD模拟。

2) 常规SNCR模拟结果显示, 在SNCR反应温度窗口内反应效果较好, 而温度窗口之外NO脱除效率较低且氨泄漏较高。在 1273 K 下反应出口剩余的NO和NH₃分别为 52.7 和 4.91 μL/L, 在 1073 K 下出口NO和NH₃分别为 966.7 和 976.9 μL/L, 在 1373 K 下因NH₃部分被氧化使出口的NO浓度由反应段 1/3 处的最低值 74.7 μL/L 逐渐增加为 237.5 μL/L。

3) 加入CH₄促进的SNCR模拟结果显示, 加入少量的CH₄能够促进NH₃与NO在较低温度下反应。在 1073 K 下反应出口NO浓度降至 625.1 μL/L, 而NH₃降至 586.3 μL/L。

参考文献

- [1] Lyon R K. The NH₃-NO-O₂ reaction[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1976(8): 315-318.
- [2] Schemidt C C. Flow reactor study of the effect of pressure on the thermal DeNO_x reaction[D]. US: Stanford University, 2001.
- [3] Glarborg P, Dam-Johansen K, Miller J A, et al. Modeling the thermal DeNO_x process in flow reactors. Surface effects and nitrous oxide formation[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1994, 26(4): 421-436.
- [4] Glarborg P, Dam-Johansen K, Miller J A. The reaction of ammonia with nitrogen dioxide in a flow reactor: Implication for the NH₂+NO₂ reaction[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1995, 27(12): 1207-1220.
- [5] Zabetta C, Kilpinen P, Hupa M, et al. Kinetic modeling study on the potential of staged combustion in gas turbines for the reduction of nitrogen oxide emissions from biomass IGCC plants[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(4): 751-761.
- [6] Zabetta E G, Kilpinen P. Gas-phase conversion of NH₃ to N₂ in gasification. Part II: testing the kinetic model[J/OL]. <http://www.journal.ifrf.net/200104kilpinen.html>, 2001.
- [7] 叶代启. 烟气中氮氧化物污染的治理[J]. 环境保护科学, 1999, 26(4): 1-4.
Ye Daiqi. Pollution control of NO_x in smoke[J]. Environmental Protection Science, 1999, 26(4): 1-4(in Chinese).
- [8] 周俊虎, 杨卫娟, 周志军, 等. 选择性非催化还原过程中的N₂O生成与排放[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(13): 91-95.
Zhou Junhu, Yang Weijuan, Zhou Zhijun, et al. Nitrous oxide formation and emission in selective non-catalytic reduction process [J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(13): 91-95(in Chinese).

- [9] Lyon R K. Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using ammonia: US 3900554[P]. 1975-8-19.
- [10] Lodder P, Lefers J B. Effect of natural gas, C₂H₆ and CO on the homogenous gas phase reduction of NO_x by NH₃[J]. The Chemical Engineering Journal, 1985, 30(33): 161-167.
- [11] Duo W, Dam-Johansen K, Ostergaard K. The influence of additives on selective non-catalytic reduction of nitric oxide with NH₃[C]. Achemasia, Beijing, 1989.
- [12] 张彦文, 蔡宁生. 对利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.
Zhang Yanwen, Cai Ningsheng. Calculation and analysis of denitration technology with hydrocarbon and ammonia serving as a reducing agent[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2006, 21(6): 623-627(in Chinese).
- [13] 张彦文, 蔡宁生. 加入甲烷促进选择性非催化还原反应的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 7-11.
Zhang Yanwen, Cai Ningsheng. Experimental investigations of enhanced selective non-catalytic reduction with methane[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(35): 7-11(in Chinese).
- [14] 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与分析[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(2): 49-54.
Zhang Yanwen, Cai Ningsheng. Mechanism validation and analysis of the selective non-catalytic reduction reaction with methane additive [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(2): 49-54(in Chinese).
- [15] Cremer M A, Montgomery C J, Wang D H, et al. Development and implementation of reduced chemistry for computational fluid dynamics modeling of selective non-catalytic reduction[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28(2): 2427-2434.
- [16] 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.
- [17] Bhattacharjee B, Schwera D A, Barton P I, et al. Optimally-reduced kinetic models: reaction elimination in large-scale kinetic mechanisms [J]. Combustion and Flame, 2003, 135(3): 191-208.
- [18] Peters N, Rogg B. Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems[M]. New York: Springer-Verlag, 1993.
- [19] Han X H, Wei X, Schnella U, et al. Detailed modeling of hybrid reburn/SNCR processes for NO_x reduction in coal-fired furnaces[J]. Combustion and Flame, 2003, 132(3): 374-386.
- [20] Duo W, Dam-Johansen K, Østergaard K. Widening the temperature range of the thermal DeNO_x process, an experimental investigation [C]. 23rd Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, 1990: 297-303.
- [21] Hemberger R, Muris S, Wolfrum P J, et al. An experimental and modeling study on the selective noncatalytic reduction of NO by ammonia in the presence of hydrocarbons[J]. Combustion and Flame, 1994, 99(3-4): 660-668.
- [22] 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.



胥波

收稿日期: 2008-05-20。

作者简介:

胥波(1982—), 男, 硕士研究生, 从事选择性非催化还原脱除氮氧化物研究, xubo02@mails.tsinghua.edu.cn;

张彦文(1979—), 男, 博士研究生, 从事燃煤锅炉氮氧化物脱除研究;

蔡宁生(1956—), 男, 教授, 博士生导师, 从事洁净煤发电技术、CO₂捕集、氢能与燃料电池技术研究。

(责任编辑 车德竞)