

携带流反应器上混合过程对 添加 H₂ 的选择性非催化还原影响研究

刘辉, 苏俊伟, 石岩, 杨运超, 朱舒扬, 吴少华

(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江省 哈尔滨市 150001)

Influence of Mixing on the Selective Non-catalytic Reduction Process With H₂ Addition in Entrained Flow Reactor

LIU Hui, SU Junwei, SHI Yan, YANG Yunchao, ZHU Shuyang, WU Shaohua

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang Province, China)

ABSTRACT: The impact of H₂ on the selective non-catalytic reduction (SNCR) reactions in an entrained flow reactor (EFR) was modeled with the plug flow reactor (PFR) and Zwietering models. A detailed kinetic reaction mechanism was used in this work. The simulation results and experimental results show that: the effect of mixing process on SNCR process with H₂ addition can be depicted well by the Zwietering model integrated with the Miller98 kinetic mechanism. Below 725 °C, the reaction rate is lower and the SNCR process is mainly controlled by chemistry, and the mixing process hardly has any effects on the SNCR process. Above 725 °C, the reaction rate increase, and the SNCR process is limited by the mixing process. After a mechanical analysis of the H₂ additive, it is concluded that the mixing process strengthens the NH₃+H=NH₂+H₂ reaction; while reducing the important middle radicals (NH₂), which reduces the efficiency of SNCR.

KEY WORDS: mixing; selective non-catalytic reduction (SNCR); H₂; DeNO_x; reaction kinetic

摘要: 采用柱塞流反应器(plug flow reactor, PFR)模型和Zwietering 反应器模型对携带流反应器(entrained flow reactor, EFR)上添加 H₂ 的选择性非催化还原(selective non-catalytic reduction, SNCR)反应进行反应动力学计算分析。实验和计算结果表明: 采用 Miller98 机制和 Zwietering 反应器模型可以较好地描述混合过程对添加 H₂ 的 SNCR 脱硝过程的影响。反应温度低于 725 °C 时, 化学反应速率低, 反应主要受化学反应速率的控制, 混合过程对 NO 还原反应影响很小。而温度高于 725 °C 时, 混合过程对 NO 还原的影响明显。反应产率分析表明, 混合过程对添加 H₂ 的 SNCR 过程影响, 主要以反应 NH₃+H=NH₂+H₂ 的途径使 NH₂ 活性基团减少, 降低了脱硝效率。

关键词: 混合; 选择性非催化还原; H₂; 脱硝; 反应动力学

0 引言

燃煤锅炉排放的氮氧化物(NO_x)是主要的大气污染物之一, 严重威胁着环境和人类的健康。选择性非催化还原技术(selective non-catalytic reduction, SNCR)是一种投资较低、脱硝效率中等的脱硝技术^[1-2], 可在多种燃烧设备上应用, 并易于和其他低 NO_x 技术联合使用。

SNCR 的脱硝过程已有大量的实验研究和模拟计算^[3-5]。实验室条件下, SNCR 的 NO_x 脱除率可达到 80%以上^[5], 但在工程应用中只有 30%~50%, 这主要是由于实际炉膛的大空间还原剂和烟气很难均匀混合^[6-7], 同时炉内温度梯度大, 适合 SNCR 反应温度窗口的反应空间有限。

Lodder 等研究了 CH₄、H₂、CO 等添加剂在相对较低温度下对 SNCR 脱硝的促进作用^[8-13]。相关实验结果和化学反应动力学计算结果存在一定偏差^[10-13], 其中添加 H₂ 的 SNCR 脱硝实验结果与反应动力学计算结果的偏差尤为显著^[13]。分析反应动力学计算和实验结果偏差的原因, 确定现有的 SNCR 反应机制是否适用于添加 H₂ 的 SNCR 脱硝过程, 对进一步研究具有重要意义。本文将通过实验和反应动力学计算的方法分析混合过程对添加 H₂ 的 SNCR 脱硝过程的影响规律和影响机制。

1 实验装置和实验条件

实验在携带流反应器上进行, 实验系统见图 1, 实验系统包括模拟烟气的配气系统、电加热反应炉和气体成分分析系统等部分。电加热反应炉内径为

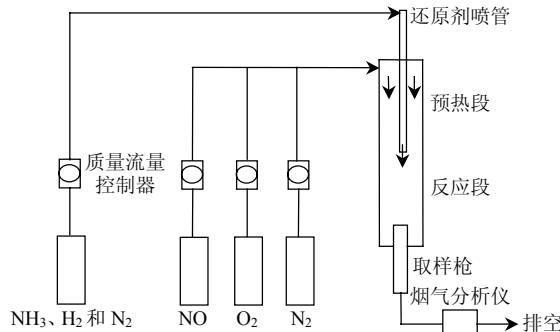


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Scheme of experimental system

5 cm, 炉内反应段长为 30 cm。实验以 N₂、O₂ 和 NO 的混合气体模拟实际烟气。模拟烟气由反应炉内壁和还原剂喷管之间的环隙给入。NH₃、H₂ 和 N₂ 的混合气体经还原剂喷管由反应炉中心喷入。进入反应炉的各路反应气体均通过质量流量计控制, 以保证反应气体流量控制的精度。反应氨氮摩尔比 $n(\text{NH}_3)/n(\text{NO})$ 为 1.5, 加入还原剂后的炉内气体成分见表 1, 反应温度为 1 000 ℃时反应段的停留时间为 1.0 s。反应后的气体通过油冷取样枪骤冷后, 由烟气分析仪(Testo 350)进行气体成分分析, NO 浓度的测量精度为 $\pm 5\%$ 。反应段内温度均匀性较高, 图 2 给出了反应温度分别为 700, 900 和 1 100 ℃时反应段的温度分布曲线。反应炉温度由数字式 PID 控制仪表控制, 实验反应温度在 775~1 100 ℃。反应压力为常压。

表 1 反应气体成分

Tab. 1 Composition of reactive gas

成分	O ₂	NO	NH ₃	N ₂	H ₂
体积分数/%	4.00	0.03	0.045	95.895	0.03

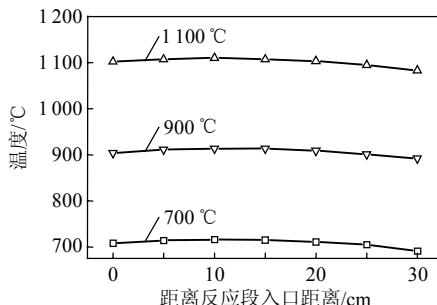


图 2 反应段温度分布

Fig. 2 Temperature distribution in reaction section

2 反应动力学计算方法

采用化学动力学软件 Chemkin4.1 对 SNCR 反应过程和添加 H₂ 的 SNCR 反应过程进行计算。Chemkin4.1 是美国 Sandia 国家实验室开发的化学反应动力学软件包, 用于模拟气相化学反应和表面

化学反应动力学。

模拟计算选用 Miller 与 Glarborg 等人 1998 年提出的机制, 该机制共涉及 67 种组分、438 个基元反应, 包含碳氢化合物和氮氧化物反应的详细机制, 其中包括 NH₃ 还原 NO 的系列反应, 可以较好地描述 SNCR 反应过程^[14]。

3 实验结果与 PFR 模拟结果对比

分别对无 H₂ 的 SNCR 反应过程和添加 H₂ 的 SNCR 反应过程进行实验研究, 反应器出口 NO 摩尔分数随反应温度的变化见图 3。添加 H₂ 以后 SNCR 反应的温度窗口向低温移动, 并且最大脱硝效率明显降低, 这和文献[12-13]的结果是一致的。

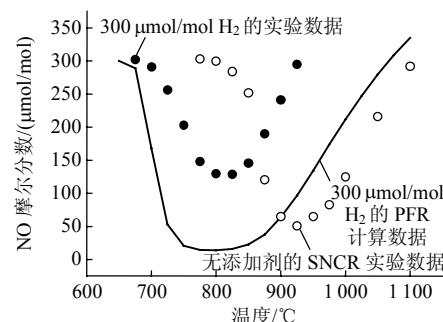


图 3 反应器出口 NO 摩尔分数

Fig. 3 NO mole fraction of reactor outlet

选用柱塞流反应器(plug flow reactor, PFR)模型对添加 H₂ 的 SNCR 反应过程进行反应动力学计算。PFR 模型假设模拟烟气与还原剂反应前充分混合, 沿着气体流动方向, 温度、浓度不断变化, 而垂直于流动方向的径向平面所有参数相同。反应动力学计算条件与实验参数相同。计算的反应器出口 NO 摩尔分数随反应温度的变化见图 3。

反应动力学计算的最佳脱硝温度和实验得到的最佳脱硝温度符合较好, 但计算得到的反应器出口 NO 摩尔分数大大低于实验结果。

4 考虑混合的反应动力学模拟方法

选用柱塞流反应器模型对添加 H₂ 的 SNCR 反应过程计算值和实验值存在较大偏差。实验是在携带流反应器上完成的, 还原剂和模拟烟气在反应器内进行混合, 混合同时发生化学反应。而 SNCR 的化学反应动力学计算选用的 PFR 模型假设还原剂与烟气预先完全混合, 忽略混合过程的影响。

Zwietering 提出的“最大混合模型”可以描述携带流反应器上宏观尺度的混合过程^[15-16]。混合模型见图 4。

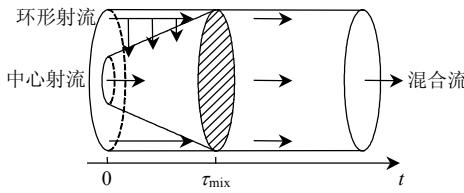


图 4 Zwietering 反应器模型
Fig. 4 Zwietering reactor model

在混合特征时间 τ_{mix} 之内, 环形射流逐渐混入中心射流, 并与之发生化学反应。 τ_{mix} 可以表征混合过程的快慢, τ_{mix} 越大, 混合过程进行得越慢。对于环形射流有:

$$-\frac{dm_{\text{bulk}}}{dt} = km_{\text{bulk}} \quad (1)$$

式中: m_{bulk} 为环形射流的质量流量; k 为系数。

将式(1)从 $t=0$ 到 $t=t$ 积分得:

$$m_{\text{bulk}} = m_{\text{bulk},0} e^{-kt} \quad (2)$$

$t=\tau_{\text{mix}}$ 时, 环形射流全部混入中心射流, 混合过程完成。

给定时间, 混入中心射流的环形射流质量流量由下式表示:

$$m_{\text{in}} = m_{\text{bulk},0} (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

$$k = (\ln \frac{m_{\text{bulk},0}}{m_{\text{bulk},t_0}}) / t_0 \quad (4)$$

式中 t_0 为 90% 的环形射流混入中心射流所用的时间, 近似认为是混合特征时间, k 为

$$k = \frac{\ln 10}{t_0} \quad (5)$$

t_0 可由计算流体动力学(computational fluid dynamics, CFD)软件对携带流反应器上的流动混合过程进行模拟得到近似值。参考文献[17]的方法, 以氩气作为中心射流的示踪气体, 计算得到本实验条件下混合特征时间 $t_0 = 0.187 \text{ s}$ ^[18]。

5 混合过程对添加 H₂ 的 SNCR 影响

5.1 反应空间对 NO 还原的影响

混合反应器的反应空间设置直接影响 SNCR 脱硝过程的模拟结果, 本文用 2 种混合分界面对不同的反应空间进行模拟。

第一种, 仅将中心射流空间作为反应空间, 认为中心射流截面直径随气体流动方向线性增加, 直到混合过程完成。环形射流的 NO 不断扩散到中心射流, SNCR 反应只在中心射流空间完成, 如图 4 所示。第二种, 将反应空间设为整个流动空间(中心射流空间+环形射流空间), NO 和 NH₃ 按相同的速

率扩散, 反应在整个流动空间内均可发生。

图 5 为反应空间设置对 H₂ 作为添加剂的 SNCR 脱硝效率的影响, 当反应温度低于 850 ℃时, 整个流动空间(中心射流空间+环形射流空间)计算结果和实验符合较好; 当反应温度高于 850 ℃时, 以中心射流空间为反应空间的计算结果和实验符合较好。这是由于中心射流的动量变化引起的气体稀释效应造成的^[19]。为避免稀释效应引入的计算误差, 在进行反应动力学计算时, 反应温度低于 850 ℃时以整个流动空间为反应空间, 高于 850 ℃时以中心射流空间为反应空间。

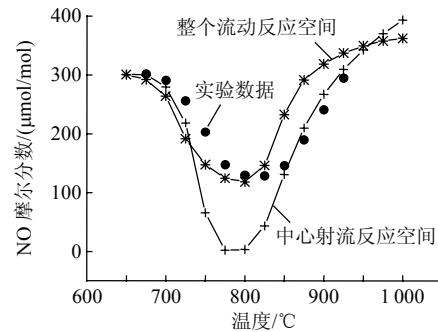


图 5 不同反应空间对出口 NO 摩尔分数的影响
Fig. 5 NO mole fraction of the different reacting zone.

5.2 混合特征时间的影响

混合特征时间是 Zwietering 反应器模型描述混合过程的重要参数, 混合特征时间越大, 表明达到均匀混合需要的时间越长。分别计算了不同温度下混合特征时间为 0.110, 0.187 和 0.375 s 时的反应器出口 NO 摩尔分数, 计算结果见图 6。

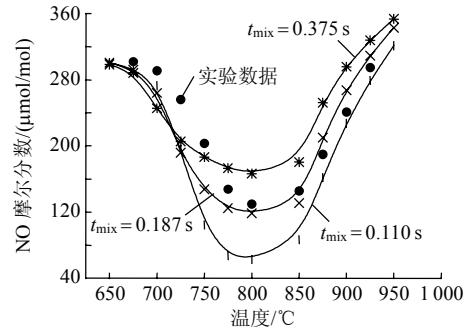


图 6 混合特征时间对反应器出口 NO 摆尔分数的影响
Fig. 6 NO mole fraction of reactor outlet at different mixing characteristic time.

反应温度低于 725 ℃时, 混合特征时间对 NO 还原影响较小, 而温度高于 725 ℃时, 混合特征时间对 NO 还原影响明显。反应温度低于 725 ℃时, 化学反应速率低, 化学反应需要的时间大于混合时间, SNCR 反应主要受化学反应速率的控制, 混合过程对 NO 还原反应影响很小。随着反应温度的提

高, 化学反应速率增加, 混合过程会限制 NO 的还原反应^[18]。反应温度高于 725 ℃时, 混合特征时间增加, SNCR 反应脱硝效率降低, 这与常规 SNCR 的结论一致。在 SNCR 工程应用中应尽量保证还原剂、添加剂与烟气的快速混合。

5.3 两种反应器模型的计算结果与实验比较

通过以上讨论得出 Zwietering 模型的最佳反应器空间和混合特征时间的设置参数。反应器模型分别采用 PFR 模型和 Zwietering 模型对以 H₂ 作为添加剂的 SNCR 反应过程进行计算。反应动力学计算条件与实验参数相同。反应器出口 NO 摩尔分数随反应温度的变化见图 7。

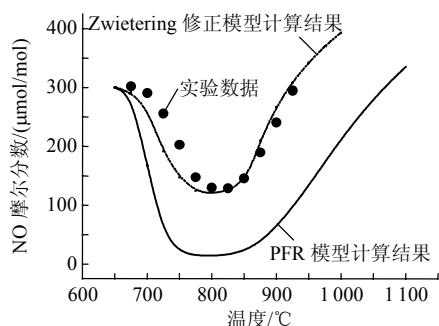


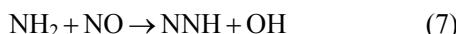
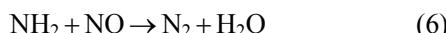
图 7 柱塞流(PFR)模型和 Zwietering 修正模型计算结果与实验结果

Fig. 7 Experimental data, the PFR model and the Amending Zwietering model

PFR 反应器模型的计算值与实验结果偏差较大, 反应器出口 NO 摩尔分数计算值大大低于实验值。而考虑混合过程的 Zwietering 反应器模型的计算结果与实验数据符合较好。这表明 Miller 与 Glarborg 等人 1998 年提出的机制适用于添加 H₂ 的 SNCR 反应过程计算, 而文献[12-13]中添加 H₂ 的 SNCR 脱硝实验结果与反应动力学计算结果偏差显著的原因是反应动力学计算中没有考虑混合的影响, 混合过程对添加 H₂ 的 SNCR 反应影响较大, 会大大降低 SNCR 反应的脱硝效率。

5.4 影响机制分析

SNCR 反应过程中 NH₃ 还原 NO 的主要反应是下面 2 个基元反应^[20]:



NH₂ 是还原 NO 的重要中间产物。

产率分析可以表明某基元反应对所考察物质生成或消耗的贡献速率。使用 Chemkin4.1 软件对反应温度为 800 ℃时的 NO、H₂ 进行产率分析, 得出的 11 个影响最大反应的详细情况, 见表 2^[14]。

表 2 主要基元反应
Tab. 2 Basic reactions

反应	具体基元反应	$A/(\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}\cdot\text{K}))$	α	$E/(\text{J/mol})$
R1	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	2.14×10^8	1.5	14 423.7
R3	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	5.06×10^4	2.7	26 304.8
R275	$\text{NH}_2 + \text{H} = \text{NH} + \text{H}_2$	4.00×10^{13}	0.0	15 264.3
R277	$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{OH}$	5.00×10^{13}	0.0	0.0
R278	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	8.50×10^{11}	0.0	0.0
R279	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.77×10^{20}	-2.7	5 262.2
R280	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$	2.29×10^{10}	0.4	-3 402.5
R282	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.04×10^6	2.0	2 367.0
R283	$\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	6.36×10^5	2.4	42 535.1
R284	$\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	9.40×10^6	1.9	27 015.7
R312	$\text{H}_2\text{NO} + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{O}_2$	2.50×10^{14}	0.0	0.0

对消耗 H₂ 的重要反应 R1 和 R283 采用 PFR 模型和 Zwietering 模型分析 H₂ 产率, 见图 8、9。计算表明反应 R1 是消耗 H₂ 的主要反应, 但在 2 种模型中差别不大。而作为消耗 H₂ 的另一个重要反应 R283 在 PFR 模型中的反应强度要远远小于 Zwietering 模型。混合过程使 R283 反应明显加快(接近 3 倍), 如果添加的 H₂ 不能尽快混入烟气中, NH₂ 将以 R283 的途径被消耗而不是以脱硝反应路径 R279 和 R280 进行, 从而降低 SNCR 的脱硝效率。

对 NO 还原的重要反应 R279 与 R280 进行 NO 的产率分析。图 10、11 分别为 R279 反应和 R280 反应采用柱塞流(PFR)和 Zwietering 模型的 NO 产率

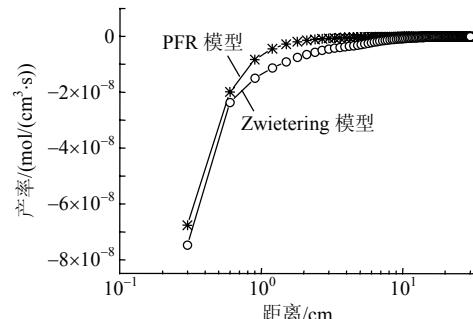


图 8 不同反应器模型对反应 R1 的 H₂ 产率影响

Fig. 8 Productivity of H₂ analysis of R1 in different reactor model

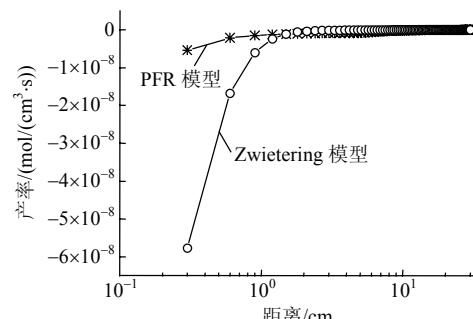


图 9 不同反应器模型对反应 R283 的 H₂ 产率影响

Fig. 9 Productivity of H₂ analysis of R283 in different reactor model

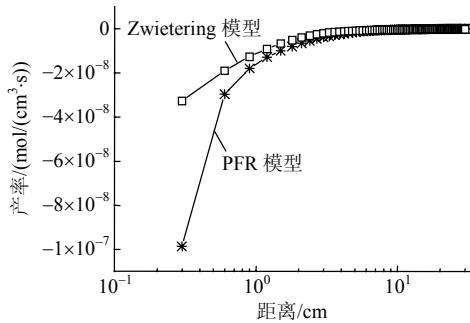


图 10 不同反应模型对反应 R279 的 NO 产率影响
Fig. 10 Productivity of NO analysis of R279 in different reactor model

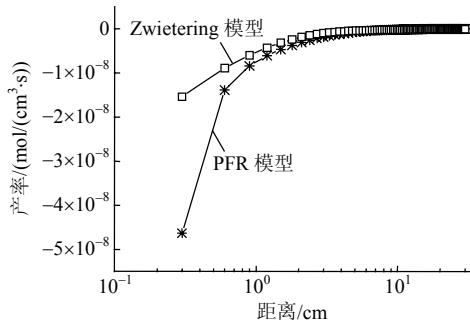


图 11 不同反应器模型对反应 R280 的 NO 产率影响
Fig. 11 Productivity of NO analysis of R280 in different reactor model

分析结果。

对于添加 H₂ 的 SNCR 反应过程，PFR 模型的 R279、R280 的反应速度要明显高于 Zwietering 模型，说明混合过程使添加 H₂ 的 SNCR 脱硝效率明显降低。

6 结论

1) Miller 与 Glarborg 等人 1998 年提出的机制适用于添加 H₂ 的 SNCR 反应过程计算；选择合适的反应空间和混合特征时间，Zwietering 反应器模型可以很好地描述携带流反应器上的混合过程。

2) 反应温度低于 725 °C 时，SNCR 反应主要受化学反应速率的控制，混合过程对 SNCR 反应影响较小；反应温度高于 725 °C 时，化学反应速率增加，混合过程将制约 NO 的还原反应，降低 SNCR 反应的脱硝效率。

3) 产率分析表明，混合过程对添加 H₂ 的 SNCR 过程影响，主要以 NH₃+H=NH₂+H₂ 的途径使 NH₂ 活性基团减少，大大降低了脱硝效率。

参考文献

[1] 吕洪坤，杨卫娟，周志军，等. 选择性非催化还原法在电站锅炉

上的应用[J]. 中国电机工程学报，2008, 28(23): 14-19.

Lü Hongkun, Yang Weijuan, Zhou Zhijun, et al. Application of selective non-catalytic reduction on a power plant boiler[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 14-19(in Chinese).

- [2] 朱江涛，王晓晖，田正斌，等. SNCR 脱硝技术在大型煤粉炉中应用的探讨[J]. 能源研究与信息，2006, 22(1): 18-21.
Zhu Jiangtao, Wang Xiaohui, Tian Zhengbin, et al. Discussion of SNCR technology in the furnace of large-capacity pulverized boilers[J]. Energy Research and Information, 2006, 22(1): 18-21(in Chinese).
- [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] Wenli D, Dam-Johansen K, Østergaard K. Widening the temperature range of the thermal DeNO_x process: an experimental investigation [C]//23th Symposium(International)on Combustion, Pittsburgh, 1990: 297-303.
- [5] 沈伯雄，刘亭，韩永富. 选择性非催化还原脱除氮氧化物的影响因素分析[J]. 中国电机工程学报，2008, 28(23): 53-59.
Shen Boxiong, Liu Ting, Han Yongfu. Analysis on impact factors for removal of NO_x with selective non-catalytic reduction[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 53-59(in Chinese).
- [6] JØdal M, Nielsen C, Hulgård T, et al. Pilot-scale experiments with ammonia and urea as reductants in selective non-catalytic reduction of nitric oxide[C]//Proceedings of the 23rd International Symposium on Combustion, Pittsburgh, 1990: 237-243.
- [7] Winter F, Magor W, Hofbauer H, et al. NO and N₂O formation and destruction in biomass grate combustors : a comprehensive study-practical implications[C]//Proceedings of the Fifth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Lisbon, 1990, 2: 983-989.
- [8] Lodder P, Lefers J B. Effect of natural gas, C₂H₆ and CO on the homogeneous gas phase reduction of NO_x by NH₃[J]. The Chemical Engineering Journal, 1985, 30(2): 161-167.
- [9] Suhlmann J, Rotzoll G. Experimental characterization of the influence of CO on the high-temperature reduction of NO by NH₃[J]. Fuel, 1993, 72(2): 175-179.
- [10] Hemberger R, Muris S, Pleban K-U, et al. An experimental and modeling study of the selective non-catalytic reduction of NO by ammonia in the presence of hydrocarbons[J]. Combustion and Flame 1994, 99(3-4): 660-668.
- [11] Alzueta M U, Rojel H, Kristensen P G, et al. Laboratory study of the CO/NH₃/NO/O₂ system : implications for hybrid reburn/SNCR strategies[J]. Energy & Fuels, 1997, 11(3): 716-723.
- [12] Javed M T, Nimmo W, Gibbs B M. Experimental and modeling study of the effect of CO and H₂ on the urea DeNO_x process in a 150 kW laboratory reactor[J]. Chemosphere, 2008, 70(6): 1059-1067.
- [13] 吕洪坤，杨卫娟，周俊虎，等. 添加 H₂ 对 SNCR 影响的实验与模拟研究[J]. 中国电机工程学报，2009, 29(26): 36-43.
Lü Hongkun, Yang Weijuan, Zhou Junhu, et al. Experimental and modeling study on the impact of H₂ on SNCR process[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(26): 36-43(in Chinese).

- [14] 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.
- [15] Zwietering T N. The degree of mixing in continuous flow systems[J]. Chemical Engineering Science, 1959, 11(1): 1-15.
- [16] Oliva M, Alzueta M U, Millera A, et al. Theoretical study of the influence of mixing in the SNCR process comparison with pilot scale data[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(6): 5321-5332.
- [17] Grcara J F, Glarborg P, Bell J B, et al. Effects of mixing on ammonia oxidation in combustion environments at intermediate temperatures [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 1193-1200.
- [18] 刘辉, 朱舒扬, 曹庆喜, 等. 混合过程对选择性非催化还原反应影响的研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(26): 43-47.
Liu Hui, Zhu Shuyang, Cao Qingxi, et al. Study of the influence of mixing in the SNCR process[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(26): 43-47(in Chinese).
- [19] Rejel H, Jensen A, Glarborg P, et al. Mixing effects in the selective non-catalytic reduction of NO[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(9): 3221-3232.
- [20] Miller J A, Glarborg A. Modeling the thermal DeNO_x process: closing in on a final solution[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1999, 31(11): 757-765.



刘辉

收稿日期: 2010-10-10。

作者简介:

刘辉(1972), 男, 博士后, 副教授, 研究方向为煤粉低氮燃烧和烟气脱氮技术研究, liuhui@hit.edu.cn;

苏俊伟(1988), 男, 研究方向为 SNCR 反应机理研究, su_jun_wei@126.com。

(责任编辑 张媛媛)