

加入甲烷促进选择性非催化还原反应的实验研究

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)

Experimental Investigations of Enhanced Selective Non-catalytic Reduction Reaction With Methane

ZHANG Yan-wen, CAI Ning-sheng

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

ABSTRACT: To study the influences of methane on selective non-catalytic reduction (SNCR), the condition of flue gas composition was simulated on a drop tube furnace test rig, and the influences of a few of methane on SNCR temperature window, NO_x reduction efficiency and ammonia slip from 650°C to 1150 °C were investigated, as well as reactivity of methane. Experimental results indicate that a few of methane additive to SNCR reaction could depress and widen the reaction temperature window, and increase DeNO_x efficiency at lower temperature. At the same time, ammonia reactivity is promoted and ammonia utility is improved which causes reduction of ammonia slip. Further more, the reaction speed would be fastened, and the residence time to complete reaction is shortened. However the maximal NO_x reduction efficiency decreases a little. Increase of ammonia could widen the temperature window and enhance NO_x reduction efficiency. Methane injected into SNCR reaction would be depleted at 950°C bringing no second pollution.

KEY WORDS: selective non-catalytic reduction; methane additive; NO_x reduction; temperature window; ammonia slip

摘要: 为研究甲烷对选择性非催化还原(SNCR)脱硝反应的影响作用,在沉降炉实验台上模拟锅炉烟道内的反应环境和烟气成分,在650~1150 °C范围内,研究了微量甲烷对SNCR反应温度窗口、脱硝效率和氨泄漏的影响,以及甲烷在脱硝过程中的反应特性。实验结果表明,在SNCR反应过程中加入少量的甲烷,可以降低并拓宽其反应温度窗口,提高较低温度下的脱硝率。同时促进氨的反应活性,降低氨泄漏,提高氨利用效率。而且加入甲烷后脱硝反应速率加快,使反应所需时间缩短,但使最大脱硝效率稍有降低。增加脱硝反应中的喷氨量,可拓宽脱硝反应温度窗口并提高脱硝效率。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金项目(2006CB200305)。

Project Subsidized by the Special Funds for Major State Basic Research Projects of China (2006CB200305).

脱硝反应中加入的甲烷在950°C左右基本消耗完,不产生二次污染。

关键词: 选择性非催化还原; 甲烷添加剂; 脱硝; 温度窗口; 氨泄漏

0 引言

燃煤产生的氮氧化物(NO_x)污染是我国氮氧化物治理的首要目标。只通过燃烧优化的方式控制 NO_x 已不能满足日趋严格的排放限值,利用再燃、选择性催化还原(SCR)和选择性非催化还原(SNCR)技术进行深入脱除是必然的选择。相对于显著改变燃烧条件的再燃技术和昂贵的SCR技术,SNCR技术以炉膛和烟道为反应器,改造简单,无需催化剂,成本低廉,脱硝效率中等,具有一定优势。然而SNCR反应温度窗口狭窄(900~1100 °C左右),在有限的停留时间内,喷入的含氮还原剂(氨,尿素和氰尿酸等)难以与烟气均匀混合并与 NO_x 充分反应,致使其脱硝效率较低(30%~50%),未反应的氨随烟气进入尾部烟道形成较高的氨泄漏(10~20 $\mu\text{L/L}$)^[1-2]。

为改善SNCR反应的温度窗口并提高脱硝效率,很多研究者对在SNCR反应过程中加入各种添加剂进行了研究^[3-10],研究表明在SNCR反应中加入碱金属盐类或可燃性添加剂,会提高反应过程中OH基元含量,使SNCR反应温度窗口向低温偏移。笔者在前期研究中,对加入甲烷的SNCR反应进行了理论研究和分析,认为加入甲烷对SNCR反应具有促进作用^[11-12]。为验证前期理论研究结果,深入研究微量甲烷对SNCR反应温度窗口、脱硝效率和氨泄漏等的影响,本文对加入不同量甲烷的SNCR反应进行了实验研究,并对其机理进行了分析。

1 实验研究方法

实验在一维沉降炉上进行, 实验系统见图 1, 包括模拟烟气配气系统、沉降炉反应系统和烟气成分分析 3 部分。沉降炉炉体高 1.2m, 中心反应管长 60cm, 内径 5cm, 实验中控制进气管和取样管的位置, 取反应管中间 20~50cm 位置的恒温段作为反应段, 反应管内温度分布见图 2。进气管和取样管内部水冷, 保证反应气体在进入和取样过程中不发生反应。

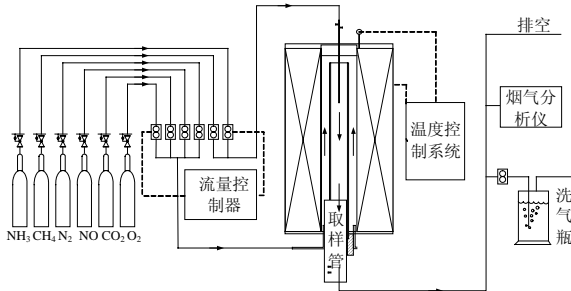


图 1 实验系统示意图

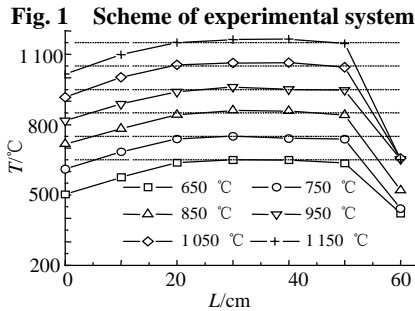


图 2 沉降炉温度分布

Fig. 2 Temperature distribution in furnace

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 1 mL/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, 氨氮当量比(N_{NSR})分别取 1、1.2 和 1.5, 反应时间约 1s。随氨气一同喷入不同量(100, 500, 1000 $\mu\text{L/L}$)的甲烷, 在 650~1150 $^{\circ}\text{C}$ 范围内研究甲烷对氨选择还原 NO 反应特性的影响。

表 1 模拟成分烟气

Tab. 1 Composition of simulant flue gas

N_2	NO	O_2	CO_2	%
81.5	0.1	3.4	15	

反应产物中的 NO 利用 Rosemount 烟气分析仪(型号 PCA012)测量, 测量范围 0~4 mL/L, 测量精度 $\pm 2\%$ 。氨则以 0.05 mol/L 的稀硫酸溶液吸收后, 利用 DIONEX 离子色谱仪(型号 DX120)测量, 测量精度 10^{-3} mg/L。反应产物中的甲烷利用 Perkin-Elmer 气相色谱仪采用氢焰离子化(FID)方法检测。

2 实验结果及讨论

2.1 加入甲烷对 SNCR 反应温度窗口的影响

在 SNCR 反应中, 喷入甲烷使脱硝反应温度窗口向低温移动, $N_{NSR}=1$ 时实验结果见图 3, 常规 SNCR 最佳反应温度约为 1000 $^{\circ}\text{C}$, 加入 100 $\mu\text{L/L}$ 甲烷($\varphi(\text{CH}_4)/\varphi(\text{NO})=1/10$), 使最佳反应温度降至 950 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 随甲烷量的增加, 最佳反应温度持续向低温偏移, 加入 1000 $\mu\text{L/L}$ 甲烷($\varphi(\text{CH}_4)/\varphi(\text{NO})=1$) 使得最佳反应温度降至 850 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

脱硝反应温度窗口降低的同时, 其宽度增加。如图 3 所示, 脱硝效率达到 70% 时, 常规 SNCR 反应温度窗口约从 930 $^{\circ}\text{C}$ 到 1100 $^{\circ}\text{C}$, 加入 100 $\mu\text{L/L}$ 甲烷后其温度窗口向低温拓宽约 50 $^{\circ}\text{C}$, 加入 1000 $\mu\text{L/L}$ 甲烷时, 有效的温度窗口变为 800~1050 $^{\circ}\text{C}$, 宽度增加约 50%。

加入甲烷使最高脱硝效率稍有下降, 常规 SNCR 反应的最高脱硝效率约为 80%, 加入 100 $\mu\text{L/L}$ 甲烷对最高脱硝效率影响很小, 加入 1000 $\mu\text{L/L}$ 甲烷后最高脱硝效率降至不到 75%。

由图 4 还可以看到, 加入不超过 250 $\mu\text{L/L}$ 甲烷, 在较高温度下对脱硝效率影响较小, 而在较低反应温度下则会显著提高脱硝效率, 因此根据实际条件, 在脱硝反应中加入少量的甲烷($<250 \mu\text{L/L}$)对脱硝反应过程具有促进作用。

在工业应用中, 由于适宜 SNCR 反应的温度窗口狭窄, 沿烟气流动方向温度降低, 喷入的氨不能

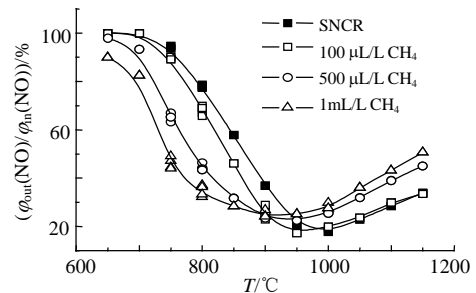


图 3 加入甲烷对脱硝反应的影响

Fig. 3 Effect of methane on NO_x reduction

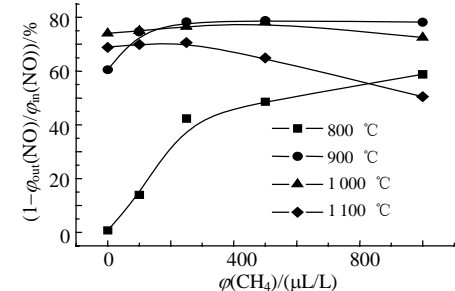


图 4 脱硝率随加入甲烷量的变化

Fig. 4 Variety of DeNO_x efficiency vs. methane

与 NO 完全反应, 导致脱硝效率较低和氨泄漏较高。随氨一起喷入甲烷使脱硝反应温度窗口向低温偏移, 并使温度窗口加宽, 有利于氨在较低的温度下继续还原 NO, 对 SNCR 起到促进作用。如图 4 所示, 在低于 SNCR 最佳反应温度(约 1000 °C)时, 加入甲烷可明显提高脱硝效率, 温度越低, 效果越明显。800°C 时常规 SNCR 反应基本不发生, 随甲烷的加入, 脱硝效率迅速增加, 加入 250 μL/L 甲烷可使脱硝效率超过 40%, 之后脱硝效率增加趋势减缓, 加入 1 mL/L 甲烷使脱硝效率提高到约 60%。在 900 °C 和 1000 °C 时, 加入不超过 250 μL/L 甲烷时, 脱硝效率稍有增加, 但在加入超过 250 μL/L 甲烷时, 脱硝效率则不再增加或稍有降低。超过 SNCR 最佳反应温度, 1100 °C 时加入不超过 250 μL/L 的甲烷对脱硝效率影响很小, 甲烷量超过 250 μL/L 时, 脱硝效率会逐渐降低, 加入 1 mL/L 甲烷使脱硝效率由 70% 左右降低到约 50%。

2.2 加入甲烷对氨利用率的影响

SNCR 反应中, 氨须先通过反应 $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 转化为 NH_2 基元, 才能与 NO 反应, 还原 $\text{NO}^{[13-15]}$, 充足的 OH 基元是保证上述反应发生的必要条件。

由于 SNCR 反应温度窗口的限制, 喷入的还原剂氨随烟气流动, 温度降低, OH 基元含量下降, 氨不能转化为 NH_2 还原 NO。未完全反应的氨在尾部烟道形成较高的氨泄漏, 造成二次污染, 而且氨会与烟气中的 SO_2 反应形成粘性的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 与飞灰黏结, 导致烟道堵塞和腐蚀。

相对于氨, 甲烷的还原性更强, 易与烟气中的氧反应, 甲烷的氧化过程会产生较多的 OH, 使氨在较低的温度下仍可转化为 NH_2 , 进而还原 $\text{NO}^{[6]}$ 。如图 5 所示, 喷入甲烷使氨在较低的温度下就开始反应, 且随着喷入甲烷量的增加, 氨与 NO 开始反应的温度降低, 加入 1 mL/L 甲烷时, 在不到 650 °C 氨已开始反应, 到 750°C 时反应量已超过 50%, 而常规的 SNCR 反应此时尚未发生。

加入甲烷提高氨在较低反应温度下的反应活性, 促进还原 NO 的反应, 可提高还原剂的利用效率, 降低氨泄漏。如图 6 所示, 从 750~1000 °C, 甲烷的加入使氨泄漏不同程度的减少, 在较低的反应温度下, 减少量更显著。在 SNCR 最佳反应温度(1000 °C)下, 常规 SNCR 反应氨泄漏量低于 10 μL/L, 而加入甲烷的反应氨泄漏则低于 5 μL/L。900 °C 时

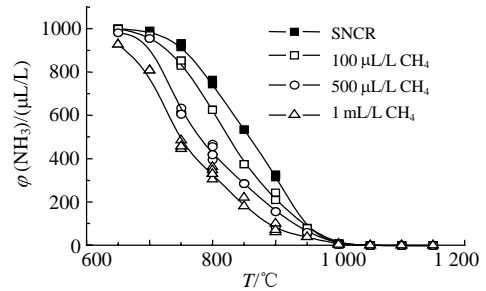
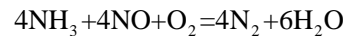


图 5 氨反应特性曲线

Fig. 5 Variety of ammonia slip vs. reaction temperature
加入 100 μL/L 甲烷可使氨泄漏由 330 μL/L 左右降低至 210 μL/L 左右, 加入 1 mL/L 甲烷时降低至 60 μL/L。

由 SNCR 总包反应:



可知, 氨按化学当量比 1:1 还原 NO, 其余的氨则被 O_2 氧化(较高温度)或不完全反应形成氨泄漏(较低温度), 只有与 NO 反应的氨才对脱硝反应产生作用, 定义氨利用效率 η :

$$\eta = \frac{\varphi_{\text{eff}}(\text{NH}_3)}{\varphi_{\text{tot}}(\text{NH}_3)} = \frac{\varphi_{\text{red}}(\text{NO})}{\varphi_{\text{tot}}(\text{NH}_3)}$$

氨利用效率 η 随甲烷量的变化见图 6, 在低于 SNCR 最佳反应温度(约 1000 °C)时, 加入少量甲烷使氨利用效率不同程度的提高。750 °C 时加入不超过 250 μL/L 甲烷产生的作用很小, 超过 250 μL/L 后, η 逐渐增加, 加入 1 mL/L 甲烷时 η 增至约 35%; 800 °C 时加入 250 μL/L 甲烷使 η 由原来不到 1% 提高到超过 40%, 之后 η 随甲烷的增加缓慢提高, 加入 1 mL/L 甲烷时 η 增至约 60%。在较高的反应温度(900 °C 和 1000 °C)下, 加入不超过 250 μL/L 甲烷同样可提高氨利用效率, 而加入超过 250 μL/L 甲烷时 η 则不再提

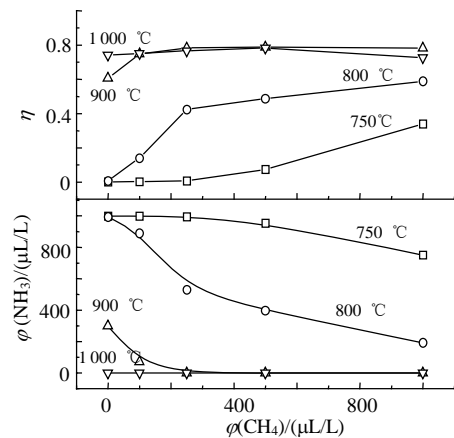


图 6 氨泄漏和利用率随甲烷量的变化
Fig. 6 Variety of ammonia slip and utility vs. methane quantity

高。温度超过 1 000 °C 时, 氨被 O₂ 氧化, η 的定义式不再适用, 加入过量的甲烷反而使 η 降低。

2.3 加入甲烷对反应速率和反应时间的影响

加入甲烷使脱硝反应速率大大加快, 完成脱硝反应所需时间缩短。如图 7 所示, 脱硝反应完成所需时间随甲烷量的增加而减少, 1 000 °C 下, 常规 SNCR 反应在约 0.3 s 达到 80% 脱硝率, 达到相当的脱硝率, 加入 100 μ L/L 甲烷的反应需要约 0.2 s, 加入 500 μ L/L 和 1 mL/L 甲烷的反应只需约 0.07 s 和 0.05 s 即可达到平衡。900 °C 下加入甲烷效果更为显著, 加入甲烷使脱硝反应在较短的时间内即可完成, 而常规 SNCR 反应 1 s 时尚未完成。

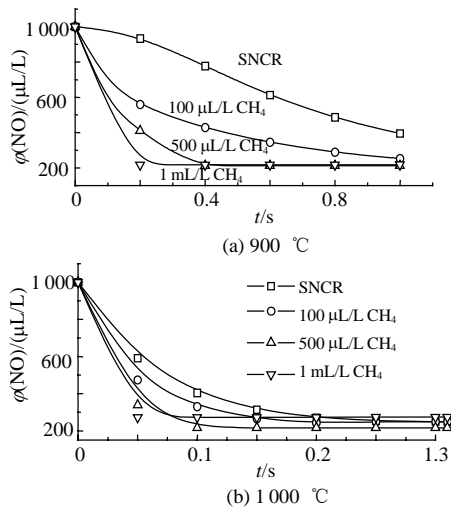


图 7 不同甲烷量下 NO 反应曲线

Fig. 7 Curves of NO with different methane

2.4 氨氮当量比对脱硝反应的影响

氨氮当量比 N_{NSR} 是影响 SNCR 脱硝效率的一个重要因素, 常规 SNCR 研究结果表明, 提高 N_{NSR} 值使脱硝效率提高^[16-17]。由图 8 可见, 与 $N_{NSR}=1$

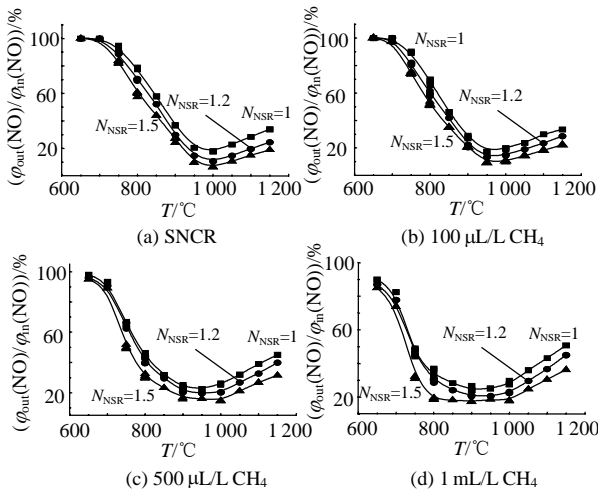


图 8 N_{NSR} 对脱硝反应的影响

Fig. 8 Influence of N_{NSR} to DeNO_x reaction

时相同, N_{NSR} 为 1.2 和 1.5 时加入甲烷同样降低并拓宽 SNCR 反应温度窗口, 使最高脱硝效率稍有降低。此外, 由实验结果还可发现, 提高 N_{NSR} 值也使 SNCR 反应温度窗口拓宽(见图 8(a)), 温度窗口会同时向高温和低温拓宽, 同时脱硝率增加。喷入甲烷后的结果显示脱硝反应效率随 N_{NSR} 提高, 且温度窗口拓宽(见图 8(b)、(c)、(d))。比较图 8 中 4 个图, 可以发现在不同 N_{NSR} 值条件下, 加入甲烷均使脱硝反应温度窗口变宽, 且随加入甲烷量增加拓宽程度增加。

2.5 甲烷的反应特性

随氨喷入的甲烷, 在 950 °C 左右可基本消耗完(见图 9), 不会产生二次污染。在较低的反应温度下 (<800 °C), 氨的氧化与甲烷的氧化形成竞争, 加入少量的甲烷 (<100 μ L/L) 基本不发生氧化反应, 对 SNCR 反应影响很小, 只有加入较多甲烷 (500 μ L/L 和 1 mL/L) 时, 才会发生明显的氧化, 对 SNCR 反应起到促进作用(见图 3 和图 5)。

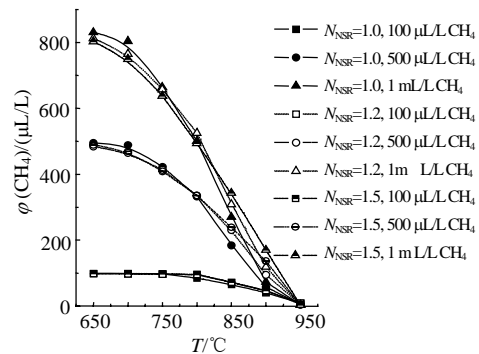


图 9 甲烷反应特性曲线

Fig. 9 Reactivity of methane

3 结论

(1) 随氨喷入少量的甲烷, 可以降低并拓宽 SNCR 反应温度窗口, 使脱硝反应最佳反应温度低于常规 SNCR 反应(约 1 000 °C)。加入 1 mL/L 的甲烷可使其最佳反应温度降低至 850 °C 左右, 温度窗口拓宽约 50%, 同时使最高脱硝效率有所下降。

(2) 在较低反应温度下加入甲烷促进氨与 NO 的反应, 提高氨的利用率, 降低 SNCR 反应氨泄漏, 在 1 000 °C 时使氨泄漏低于 5 μ L/L, 900 °C 时降低 250 μ L/L。

(3) 脱硝反应速率随加入甲烷量的增加而加快, 同时反应时间缩短。1 000 °C 下, 常规 SNCR 反应和加入 100、500 μ L/L 和 1 mL/L 甲烷的反应完成各需约 0.3、0.2、0.07 和 0.05 s 达到平衡。

(4) N_{NSR} 值增加, 脱硝效率提高, 同时反应温度窗口随 N_{NSR} 增加会向高温和低温方向拓宽。在不同 N_{NSR} 值条件下, 加入甲烷均可降低并拓宽 SNCR 反应温度窗口。

(5) SNCR 反应中加入的甲烷在 950 °C 左右可基本消耗完, 不产生二次污染。由于氨和甲烷与 OH 的反应形成竞争, 在较低温度下 (<800 °C), 加入少量的甲烷 (<100 $\mu\text{L/L}$) 对 SNCR 反应影响很小, 较多的甲烷 (>500 $\mu\text{L/L}$) 才对 SNCR 反应产生明显影响。

参考文献

- [1] 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).
- [2] 周俊虎, 杨卫娟, 周志军, 等. 选择非催化还原过程中的 N_2O 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).
- [3] Wenli D, Dam-Johansen K, Østergaard K. Widening the temperature range of the thermal DeNO_x process. An experimental investigation[C]. The 23th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, 1990: 297-303.
- [4] Leckner B, Karlsson M, Dam-Johansen K, et al. Influence of additives on selective noncatalytic reduction of NO with NH_3 in circulating fluidized bed boilers[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1991, 30(11): 2396-2404.
- [5] Lindstedt R P, Lochwood F C, Selim M A. A detailed kinetic study of ammonia oxidation[J]. Combustion Science and Technology, 1995, 108(44): 231-254.
- [6] Zamansky V M, Lissianski V V, Maly P M, et al. Reactions of sodium species in the promoted SNCR process[J]. Combustion and Flame, 1999, 117(4): 821-831.
- [7] Seungmoon L, Kwinam P, Jin-won P, et al. Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives[J]. Combustion and Flame, 2005, 141(3): 200-203.
- [8] Hemberger R, Muris S, Pleban K U, et al. An experimental and modeling study of the selective noncatalytic reduction of NO by ammonia in the presence of hydrocarbons[J]. Combustion and Flame, 1994, 99(3-4): 660-668.
- [9] Skreiberg Ø, Kilpinen P, Glarborg P. Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor[J]. Combustion and Flame, 2004, 136(4): 501-518.
- [10] 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.
- [11] 张彦文, 蔡宁生, 李振山. 加入 CH_4 促进 SNCR 过程的计算与机理分析[J]. 热力发电, 2005, 228(12): 9-12.
Zhang Yanwen, Cai Ningsheng, Li Zhenshan. The calculation and mechanism analysis of promoting SNCR process with additive of methane[J]. Thermal Power Generation, 2005, 228(12): 9-12(in Chinese).
- [12] 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.
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] Miller J A, Bowman C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion[J]. Progress in Energy Combustion Science, 1989, 15(4): 287-338.
- [14] Glarborg P, Dam-Johansen K, Miller J A. The reaction of ammonia with nitrogen dioxide in a flow reactor: implication for the NH_2+NO_2 reaction[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1995, 27(12): 1207-1220.
- [15] 沈伯雄, 孙幸福. 天然气先进再燃区脱硝效率影响因素的实验与模拟研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(5): 146-149.
Shen Boxiong, Sun Xingfu. Study on the parameters that influence the efficiency of De-NO in advanced natural gas reburning area by experimental and kinetic model[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(5): 146-149(in Chinese).
- [16] 王智化, 周俊虎, 周昊, 等. 炉内高温喷射氨水脱除 NO_x 机理及其影响因素的研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2004, 38(4): 495-500.
Wang Zhihua, Zhou Junhu, Zhou Hao, et al. Experimental and modeling study on the mechanism and sensitive parameters of the thermal DeNO_x process[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2004, 38(4): 495-500(in Chinese).
- [17] 周俊虎, 卢志民, 王智化, 等. 2.11 兆瓦燃煤四角炉喷氨水脱硝试验[J]. 浙江大学学报(工学版), 2006, 40(6): 961-965.
Zhou Junhu, Lu Zhimin, Wang Zhihua, et al. NO_x reduction by aqua ammonia injection at 2.11MW tangential pulverized fired boiler [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2006, 40(6): 961-965(in Chinese).

收稿日期: 2007-05-20.

作者简介:

张彦文(1979—), 男, 博士研究生, 从事燃煤锅炉氮氧化物脱除研究, zyw99@mails.thu.edu.cn;

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

(编辑 王庆霞)