

文章编号: 0253-2409(2013)05-0636-05

粉体对分解炉内 SNCR 反应影响的研究

付世龙, 宋 菁, 仲 蕾, 姚 强

(清华大学 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 采用滴管炉反应器, 针对钙基粉体对分解炉环境下 SNCR 反应的影响进行了研究。考察了 NH_3 和尿素两种还原剂对不同温度 (600 ~ 1 100 $^\circ\text{C}$)、氨氮比 (0.5 ~ 2.0) 和氧浓度 (0.5% ~ 5.0%) 下 SNCR 反应的影响。实验结果表明, 生料、CaO 和 CaCO_3 三种粉体都对分解炉条件下两种还原剂的 SNCR 反应均有抑制作用, 低温下粉体的抑制作用较为明显, 高温下粉体的抑制逐渐减弱。低温下生料的抑制作用强于 CaCO_3 和 CaO, 主要是生料中活性杂质的催化作用; 高温下 CaO 的抑制作用最强, 之后是 CaCO_3 和生料。随着氨氮比的增加, SNCR 脱硝效率增强, 粉体对脱硝效率的抑制程度基本不变。生料的最佳脱硝浓度为 1%, 而 CaCO_3 和 CaO 的最佳脱硝浓度为 2%。有粉体存在下的 SNCR 反应特性是气相脱硝反应与还原剂气固催化氧化反应竞争的结果。

关键词: SNCR; 脱硝; NO; 分解炉

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A

Influence of calcium-based particles on the selective non-catalytic reduction process in a pre-calciner

FU Shi-long, SONG Qiang, ZHONG Lei, YAO Qiang

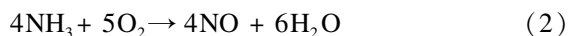
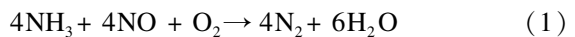
(Key Laboratory of Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The influence of calcium-based particles on the selective non-catalytic reduction (SNCR) process was investigated in a drop tube furnace reactor; the tests under different temperatures (600 ~ 1 100 $^\circ\text{C}$), normalized stoichiometric ratio (NSR) of NH_3/NO (0.5 ~ 2.0) and O_2 concentrations (0.5% ~ 5.0%), with ammonia and urea as reducing agents, were considered. The results showed that the raw material, CaCO_3 and CaO have inhibitive effect on the SNCR performance; the extent of this effect is significant at low temperature but attenuates with the increase of temperature. Raw material exhibits the strongest inhibitive effect on the SNCR at low temperature because of the catalytic activity of impurity in the raw materials, while CaO has the strongest effect at high temperature. The efficiency of SNCR is increased by increasing NSR, while the effect of calcium-based particles on SNCR remains unchanged. The optimal O_2 concentrations for NO_x removal is 1% with raw material and 2% with CaCO_3 and CaO. The SNCR performance in the presence of calcium-based particles is characterized by the competition of denitration reactions between gaseous de- NO_x and the particle-catalyzed oxidation of reductant.

Key words: SNCR; De- NO_x ; NO; pre-calciner

中国水泥产量占全球约 50%, 每年新增的水泥产量占全球新增产量的 80% 以上, 水泥行业已经成为中国继电力、机动车和工业锅炉之后的第四大氮氧化物 (NO_x) 排放源^[1], 其单个点源烟气排放量大, 有利于降低 NO_x 的控制成本。综合水泥窑内 NO_x 的形成机理、位置和烟气组成等因素考虑, 选择性非催化还原 (SNCR) 技术是目前控制水泥窑 NO_x 最为经济有效的手段。目前, 世界各国已经有上百个水泥窑 SNCR 工程投运, 但是其脱硝效率差别很大^[2], 说明 SNCR 技术在水泥窑中的应用还有很多问题尚待解决。

SNCR 反应体系中主要发生以下反应:



其中, 反应 (1) 是气相 SNCR 脱硝反应; 反应 (2) 是气相 NH_3 氧化反应。两个竞争反应随温度升高反应速率的升高程度有异, 造成 SNCR 脱硝反应存在一个温度区间, 在此温度区间内有明显的 SNCR 脱硝效果。

在目前主流的新型干法水泥生产系统内, 适合 SNCR 技术的主要温度区间位于分解炉内^[3~5]。但是分解炉内存在高浓度的以 CaCO_3 、CaO 为主要成

收稿日期: 2012-10-13; 修回日期: 2012-12-29。

基金项目: 国家科技支撑计划 (2011BAE29B03)。

联系作者: 宋菁, 副研究员, E-mail: qsong@mail.tsinghua.edu.cn。

分的粉体,这些粉体对还原剂有催化氧化作用,因而会对SNCR反应产生抑制作用。李天津等^[6]发现,CaO的存在使得SNCR反应体系的NO出口浓度增加,脱硝效率降低。唐君实等^[7,8]研究了不同温度下CaO对 $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$ 反应体系的影响,也发现了CaO对 NH_3 还原NO有抑制作用,同时随温度的升高CaO的影响减弱。Zijlma等^[9~11]利用石灰石煅烧后得到的生石灰研究了 NH_3 初始浓度、NO初始浓度和 O_2 初始浓度对生石灰表面 NH_3 氧化反应的影响。结果表明,生石灰可以催化 NH_3 氧化为NO,但对 NH_3 还原NO几乎没有催化作用。李天津^[12]、唐君实等^[13,14]和 Shimizu等^[15]研究了 CaCO_3 对 $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$ 反应体系的影响,结果表明, CaCO_3 的作用是使得 $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$ 反应体系的NO出口浓度增大,但其影响小于CaO。

现有的关于 CaCO_3 和CaO对SNCR反应影响的研究结果比较一致,即钙基颗粒的加入对 NH_3 的氧化有催化作用,对 NH_3 还原NO的反应没有催化作用,综合效果是使得 $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$ 反应体系的NO出口浓度增大,抑制了SNCR反应的脱硝效果。但是现有的研究也存在以下局限:研究手段主要采用固定床反应器,研究结果无法与分解炉内实际粉体浓度下其对SNCR反应的影响相对应;粉体主要使用分析纯CaO或经过煅烧获得的生石灰,但是实际生料对SNCR反应的影响研究较少,由于生料成分的复杂性,其对SNCR反应的作用不同于分析纯CaO;还原剂主要采用 NH_3 ,对粉体作用下以尿素为还原剂的SNCR反应的研究较少,尿素液滴喷射进入高温烟气后经历了复杂的转化过程,粉体在其中的作用尚不清楚。

本实验针对SNCR脱硝技术在水泥窑上的应用开展研究,采用滴管炉反应器模拟分解炉,对比研究了不同粉体和不同还原剂下SNCR反应的脱硝规律,为水泥窑实施SNCR技术的设计提供指导。

1 实验部分

实验采用的滴管炉实验系统示意图见图1。反应所需的模拟烟气由质量流量计配制成指定的浓度,通过炉管上法兰处的入口进入滴管炉。滴管炉炉管长2500 mm,内径50 mm,采用电加热形式,可控硅控温。采用尿素为还原剂时,尿素溶液的流量由注射泵控制,经空气雾化喷嘴于炉管上部的恒温区喷入。实验中所使用的粉体由刮板式给粉器在炉管的上部加入,给粉器预先经过标定,可以保证在实

验所需给粉量下长时间精确给料。反应后的烟气由炉管下部的水冷采样枪进行采集,水冷采样枪的位置固定,与还原剂喷嘴距离为1 m。通过调节气体流量和给粉速率,保证各工况下反应气体在恒温区的停留时间均为2.5 s,且粉体浓度均为 1 kg/m^3 。烟气成分由Horiba MEXA-584L烟气分析仪进行测量,反应后的粉体被收集罐收集。

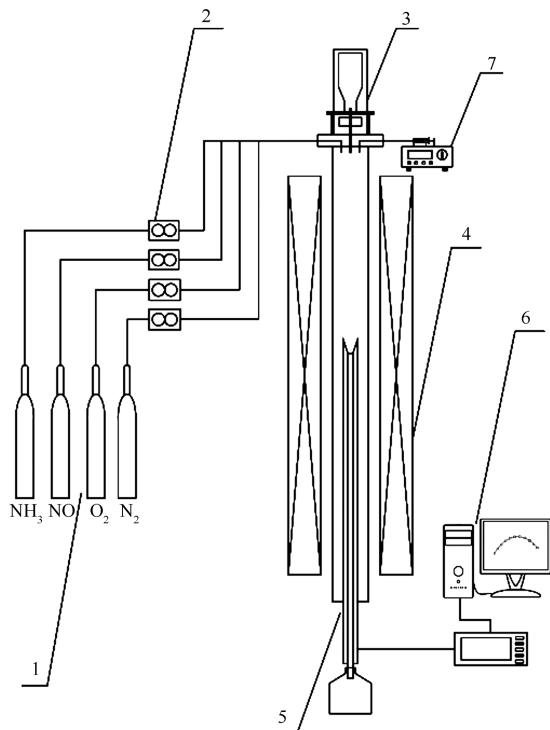


图1 滴管炉实验系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of drop tube furnace experimental system

- 1: gas cylinder; 2: mass flow controller; 3: scraper feeder; 4: drop tube furnace; 5: water-cooling sampling tube; 6: flue gas analyzer; 7: injection pump

实验过程中所使用的三种粉体分别是水泥生料、CaO和 CaCO_3 ,其中, CaCO_3 和CaO是北京东方精细化学品有限公司生产的分析纯样品,纯度可达99%;生料样品来自某水泥厂,生料的成分采用Thermo Fisher公司生产的iCAP6300型电感耦合等离子光谱仪进行分析,分析结果见表1。

表1 生料的组成成分

Table 1 Component of raw material

Component	CaCO_3	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	Total
Content w / %	82.02	12.90	2.06	2.36	0.53	99.87

样品粒径采用Malvern Instruments生产的Mastersizer 2000激光粒径分析仪进行分析,三种颗

粒的平均粒径分别是 48.9、171.3、21.1 μm 。

2 结果与讨论

实验采用了两种还原剂、三种粉体模拟研究了分解炉气氛下 SNCR 的反应特性。

2.1 温度的影响

图 2 和图 3 分别为以 NH_3 和尿素为还原剂时,空管及粉体作用下 NO 的出口浓度随温度的变化。以 NH_3 为还原剂时,空管气相 SNCR 反应在 900 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大的脱硝效率,最高脱硝效率可以达到 65%,SNCR 反应的脱硝温度为 800~1000 $^{\circ}\text{C}$ 。以尿素为还原剂时,由于尿素液滴的蒸发和分解,SNCR 反应的温度窗口向高温方向移动,为 850~1050 $^{\circ}\text{C}$,并在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时达到 75% 的最高脱硝效率。实验中采用的尿素为溶液,因而其喷入位置比 NH_3 高,停留时间延长,故脱硝效率比 NH_3 高。

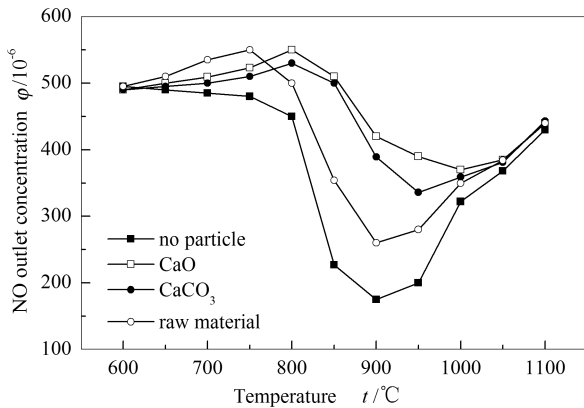


图 2 以 NH_3 为还原剂时 NO 出口浓度随温度的变化
Figure 2 NO outlet concentration as a function of temperature using NH_3 as reducing agent
 $500 \times 10^{-6} \text{ NH}_3$, $500 \times 10^{-6} \text{ NO}$, 3% O_2

加入生料、CaO 和 CaCO_3 对 SNCR 反应的脱硝效果都有明显的抑制作用。以 NH_3 为还原剂时,加入生料后,SNCR 反应在 850 $^{\circ}\text{C}$ 才体现出明显的脱硝效果,SNCR 反应的脱硝温度变为 850~1000 $^{\circ}\text{C}$,最高脱硝效率降为 50%。加入 CaCO_3 和 CaO 两种粉体后,SNCR 反应的温度变为 900~1000 $^{\circ}\text{C}$,最高脱硝效率分别降为 32.8% 和 26%。以尿素为还原剂时,加入生料后 SNCR 反应的温度变为 900~1050 $^{\circ}\text{C}$,最高脱硝效率变为 59%。加入 CaCO_3 和 CaO 后 SNCR 反应的温度变为 950~1050 $^{\circ}\text{C}$,最高脱硝效率分别降为 52% 和 42%。

以 NH_3 和尿素为还原剂都观察到在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下时粉体对 SNCR 反应的影响比较明显,NO 的出口浓度比纯气相反应高很多;当温度达到 1000 $^{\circ}\text{C}$

以上时,由于气相反应加快使得粉体的作用减弱,导致 NO 的出口浓度与空管实验时接近。

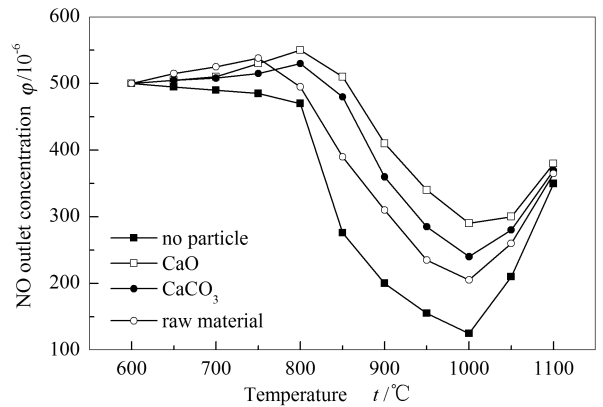


图 3 以尿素为还原剂时 NO 出口浓度随温度的变化
Figure 3 NO outlet concentration as a function of temperature using urea as reducing agent
 $250 \times 10^{-6} \text{ urea}$, $500 \times 10^{-6} \text{ NO}$, 3% O_2

三种粉体对 SNCR 反应的作用强弱以 750 $^{\circ}\text{C}$ 为分界分为两个部分:在低于 750 $^{\circ}\text{C}$ 时,生料对 SNCR 反应脱硝效果的抑制作用比 CaCO_3 和 CaO 两种粉体明显,反应器出口 NO 浓度比 CaCO_3 和 CaO 存在时高,并在 750 $^{\circ}\text{C}$ 时达到 550×10^{-6} NO 的最高浓度;当温度升高到 750 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, CaCO_3 和 CaO 对 SNCR 反应脱硝效果的抑制作用强于生料。其原因可能是生料中含有 Fe_2O_3 等催化作用较强的物质,因此,生料在低温下对还原剂的催化氧化作用比 CaCO_3 和 CaO 明显。在高温下由于 CaCO_3 和 CaO 中含有的钙基物质比生料中多,对还原剂催化氧化作用较强,因此,其对 SNCR 反应的抑制作用比生料强。

2.2 氨氮比的影响

图 4 和图 5 分别为 900 $^{\circ}\text{C}$ 以 NH_3 和尿素为还原剂,NO 出口浓度随氨氮比(NSR)的变化。以 NH_3 为还原剂,空管反应时随着氨氮比的增加,出口 NO 浓度持续降低,在氨氮比为 1.5 时 NO 的出口浓度为 50×10^{-6} 左右。以尿素为还原剂氨氮比为 1.5 时 NO 出口浓度达到 100×10^{-6} ,当氨氮比达到 2.0 时两者的 NO 出口浓度都接近 0。

生料、CaO 和 CaCO_3 都对两种还原剂在各个氨氮比下的脱硝效果有明显的抑制作用。生料对于 SNCR 反应脱硝效果的抑制作用明显弱于 CaCO_3 和 CaO,而 CaO 的抑制作用强于 CaCO_3 。随着氨氮比的增加,SNCR 反应的脱硝效果都逐渐增强,而三种粉体的抑制作用程度基本不变。

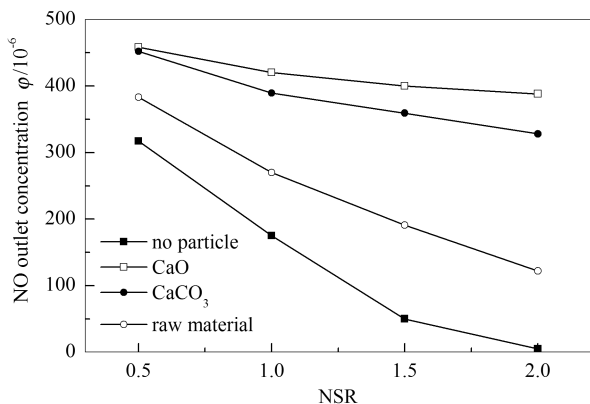


图 4 以 NH_3 为还原剂时 NO 出口浓度随氨氮比的变化

Figure 4 NO outlet concentration as a function of NSR using NH_3 as reducing agent

$250 \times 10^{-6} \sim 1\,000 \times 10^{-6} \text{ NH}_3$,
 $500 \times 10^{-6} \text{ NO}$, 3% O_2 , 900 °C

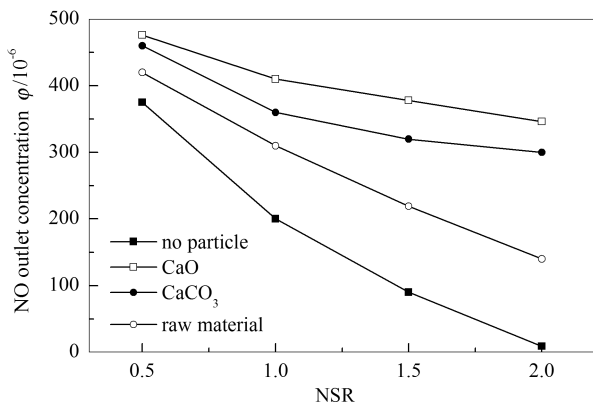


图 5 以尿素为还原剂时 NO 出口浓度随氨氮比的变化

Figure 5 NO outlet concentration as a function of NSR using urea as reducing agent

2.3 氧浓度的影响

图 6 和图 7 分别为 900 °C 以 NH_3 和尿素为还原剂, NO 出口浓度随氧浓度的变化规律。空管实验时, 在没有氧气参与反应下, SNCR 反应慢, 两种还原剂的脱硝效率都很低。随着氧浓度的升高, 两种还原剂都在 0.5% 时取得最佳的脱硝效率, 随着氧浓度的继续升高, 还原剂气相氧化增强, NO 的出口浓度呈升高的趋势, 脱硝效率开始缓慢下降。加入生料后, 两种还原剂都在 1% 的氧浓度取得最佳的脱硝效率, 之后 NO 的出口浓度随着氧浓度的升高而升高。加入 CaCO_3 和 CaO 之后, NO 的出口浓度随着氧浓度先上升, 在 0.5% 达到最高; 之后随着氧浓度下降, 在 2% 时取得最高的脱硝效率, 随着氧浓度的继续增加, NO 的出口浓度又呈现上升趋势。

空管实验时 SNCR 的脱硝性能是气相脱硝反应和气相还原剂氧化反应竞争的结果, 少量氧气存

在可以显著促进 SNCR 脱硝反应, 而对气相还原剂氧化反应促进较小, 因而空管实验时最佳氧浓度为 0.5%。加入粉体后有效促进了还原剂的气固催化氧化, 因而在氧气浓度较低时也有显著的还原剂氧化反应, 使得加入粉体后 NO 的出口浓度增加, 甚至出现负的脱硝效率。随着氧浓度的继续增加, 气相反应速率加快, 粉体的气固催化作用被削弱, 气相脱硝反应、还原剂的气相氧化反应和气固催化氧化反应的竞争结果促使有粉体存在时脱硝的最佳氧浓度增加, 生料是 1%, CaCO_3 和 CaO 是 2%。

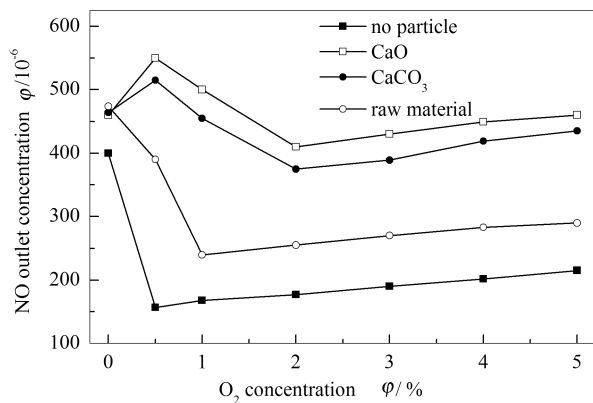


图 6 以 NH_3 为还原剂时 NO 出口浓度随氧浓度的变化

Figure 6 NO outlet concentration as a function of O_2 concentration using NH_3 as reducing agent

$500 \times 10^{-6} \text{ NH}_3$, $500 \times 10^{-6} \text{ NO}$, 0 ~ 5% O_2 , 900 °C

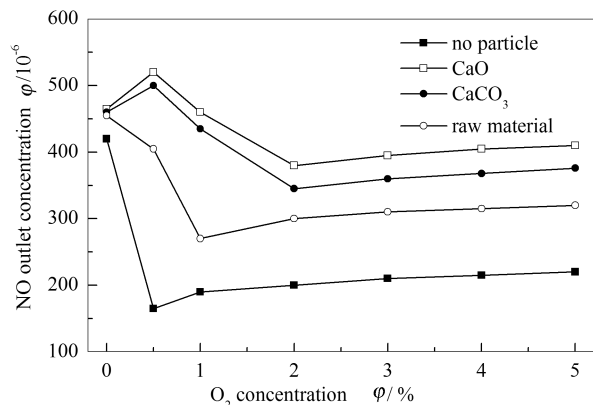


图 7 以尿素为还原剂时 NO 出口浓度随氧浓度的变化

Figure 7 NO outlet concentration as a function of O_2 concentration using urea as reducing agent

$250 \times 10^{-6} \text{ urea}$, $500 \times 10^{-6} \text{ NO}$, 0 ~ 5% O_2 , 900 °C

3 结论

生料、 CaO 和 CaCO_3 三种粉体对 SNCR 反应的脱硝效果都有明显的抑制作用, SNCR 反应的脱硝温度变窄, 最高脱硝效率降低。低温下粉体对反应体系的影响较强, 随着反应温度的升高, 粉体对反应体系的影响逐渐减小。在分解炉内选择合适的温度

区间有利于抑制粉体作用、增强脱硝效果。

三种粉体对脱硝效果的抑制程度随温度发生变化。750℃以下时,生料中因含有 Fe_2O_3 等杂质使得其对脱硝效果的抑制作用大于 CaCO_3 和 CaO ,750℃以上时 CaCO_3 和 CaO 对SNCR反应的抑制作用强于生料。

随着氨氮比的增加,SNCR反应的脱硝效果逐

渐增强,而三种粉体的抑制作用程度基本不变。

由于氧既参与了气相SNCR脱硝反应,也参与了还原剂的气相氧化和气固催化氧化反应,三种反应竞争的结果使得对于每一种粉体下的脱硝效率都存在一个最佳的氧浓度。粉体活性越高,对应最佳氧浓度也越高。生料最佳氧浓度为1%,而 CaCO_3 和 CaO 最优氧浓度为2%。

参考文献

- [1] 胡芝娟. 分解炉氮氧化物转化机理及控制技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2004.
(HU Zhi-juan. The study on mechanism of nitrogen oxides transformation and control technology for pre-calciner[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2004.)
- [2] Alternative control techniques document update- NO_x emissions from new cement kilns[R]. USA: North Carolina: Environmental Protection Agency, 2007.
- [3] MCQUEEN A, BORTZ S, HATCH M, LEONARD R. Cement kiln NO_x control[J]. IEEE Trans Ind Appl, 1995, **31**(1): 36-44.
- [4] STEUCH H, HILLE J, SUN W, BISNETT M. Reduction of NO_x emissions from a dry process preheater kiln with calciner through the use of the urea-based SNCR process[J]. IEEE Trans Ind Appl, 1996, **32**(4): 753-759.
- [5] BAUER C. Pyro-jet burners to reduce NO_x emissions-current developments and practical experience[J]. World Cement, 1990, **21**(4): 118-124.
- [6] 李天津, 嵇玉群, 陈昌和, 徐旭常. 700~850℃内 H_2O 对 CaO 上 NH_3 氧化的影响[J]. 工程热物理学报, 2009, **30**(7): 1233-1236.
(LI Tian-jin, ZHUO Yu-qun, CHEN Chang-he, XU Xu-chang. Effect of water vapor on NH_3 oxidation over CaO at 700~850℃[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, **30**(7): 1233-1236.)
- [7] 唐君实. 预分解窑内钙基颗粒对SNCR脱硝过程影响的研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
(TANG Jun-shi. Study on the influence of Ca-based particles on SNCR in pre-calciner[D]. Beijing: Tsinghua University, 2011.)
- [8] 唐君实, 宋蕾, 高攀, 姚强. SNCR应用于水泥窑氮氧化物控制的氨氧化[J]. 清华大学学报, 2011, **51**(6): 831-835.
(TANG Jun-shi, SONG Qiang, GAO Pan, YAO Qiang. NH_3 oxidation using SNCR to control cement kiln NO_x [J]. Journal of Tsinghua University Science and Technology, 2011, **51**(6): 831-835.)
- [9] ZIJLMA G, JENSEN A, JOHNSSON J, van den BLEEK C. NH_3 oxidation catalyzed by calcined limestone—a kinetic study[J]. Fuel, 2002, **81**(14): 1871-1881.
- [10] ZIJLMA G, JENSEN A, JOHNSSON J, van den BLEEK C. NH_3 oxidation catalyzed by partially sulfated limestone—modeling and experimental work[J]. Fuel, 2004, **83**(2): 237-251.
- [11] ZIJLMA G, JENSEN A, JOHNSSON J, van den BLEEK C. Influence of H_2O and CO_2 on the reactivity of limestone for the oxidation of NH_3 [J]. Fuel, 2000, **79**(12): 1449-1454.
- [12] 李天津. 中温钙基脱硫条件下喷 NH_3 脱除NO的实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2004.
(LI Tian-jin. Experimental study on NO reduction by NH_3 in desulfurization with Ca-based sorbent at moderate temperatures[D]. Beijing: Tsinghua University, 2004.)
- [13] 唐君实, 宋蕾, 吴兴远, 付世龙, 姚强. CaCO_3 对 NH_3 氧化的影响[J]. 中国电机工程学报, 2011, **31**(35): 35-40.
(TANG Jun-shi, SONG Qiang, WU Xing-yuan, FU Shi-long, YAN Qiang. Influence of CaCO_3 on NH_3 oxidation[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, **31**(35): 35-40.)
- [14] 唐君实, 宋蕾, 吴兴远, 付世龙, 高攀. CaCO_3 对 $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$ 反应体系的影响[J]. 东北师大学报, 2011, **43**(3): 101-105.
(TANG Jun-shi, SONG Qiang, WU Xing-yuan, FU Shi-long, GAO Pan. Experimental study of the influence of CaCO_3 on $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$ reaction system[J]. Journal of Northeast Normal University, 2011, **43**(3): 101-105.)
- [15] SHMIZU T, KARAHASHI E, YAMAGUCHI T, INAGAKI M. Decomposition of NH_3 over calcined and uncalciner limestone under fluidized-bed combustion conditions[J]. Energy Fuels, 1995, **9**(6): 962-965.