文章编号:1001-2060(2006)06-0623-05

对用烃类和氨为还原剂的脱硝技术的计算分析

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 100084)

摘 要:采用 Chemkin 4.0 软件包中塞状流反应器和 Miller 等 人的化学动力学模型,对再燃、先进再燃、选择性非催化还原 (SNCR)以及加入烃类的 SNCR 反应的原理进行了模拟计算 和比较分析,研究了不同反应温度、再燃燃料比和停留时间 对脱硝效率的影响。计算结果表明,先进再燃引入氨基还原 剂,可以拓宽脱硝的有效温度区间,加快反应速率,提高脱硝 效率约 20%,优于常规再燃技术; SNCR 反应中加入很少量 烃类(烃/NO<1)可以增加其有效的脱硝温度范围,加快脱硝 反应速率,使完成脱硝反应所需时间缩短一半,在较低的反 应温度下达到较高的脱硝效率;而先进再燃达到相当的脱硝 率则需要消耗超过 15%的再燃燃料。

关 键 词: 氮氧化物; 还原; 脱硝; 再燃; 先进再燃; SNCR

中图分类号: TK16 文献标识码: A

1 引 言

随着我国经济的发展, 能源消耗加剧, 氮氧化物 (NO_x)排放量持续增加, 至 2000 年我国氮氧化物排 放总量已超过 1110×10⁴ t, 在各种氮氧化物排放源 中, 燃煤排放约占燃料型 NO_x 排放量的 72.3%, 是 我国氮氧化物治理的首要目标^[1]。为减少氮氧化物 污染, 我国于 2003 年修定了《火电厂大气污染物排 放标准》(GB13223 — 2003), 规定在第三时段燃煤锅 炉氮氧化物的最低排放标准为 450 mg/m³ (燃煤挥发 份> 20%)。

在各种氮氧化物控制技术中,低 NO_x 燃烧器脱 硝率一般不超过 50%,不能满足严格的排放标准。 选择性催化还原(SCR)技术脱硝率超过 90%,然而 成本昂贵。再燃和先进再燃技术,成本较为低廉,可 有效地降低 NO_x 排放,很多研究者对再燃、先进再 燃技术开展了广泛的研究^[2~4]。 2003 年 Mitsui — Babcock 公司在选择性非催化还原(SNCR)技术基础 上,利用烃类促进氨选择性的还原 NO_x,取得了良 好的效果,并提出了选择性自催化还原(SACR)的概念^[5]。

再燃、先进再燃、SNCR 和 SACR 技术均使用烃 类或氨做为还原剂将烟气中的 NO_x 还原,但是各工 艺所使用还原剂量不同,而且在各自适宜的反应条 件下具有不同的反应特性和脱硝效果。针对这一 点,本文对以上 4 种技术的反应原理及效果进行了 理论计算和比较分析。

2 化学动力学模型介绍及验证

利用 Chemkin 4.0 软件, 采用 Miller 等人提出的 化学动力学模型及相关参数对各技术的反应原理进 行计算和分析¹⁶。采用的化学动力学模型包含了 53 种活性基元的 251 个基元反应, 涵盖了大部分 $C_1 、 C_2$ 烃类的氧化反应、氮氧化物的各种生成和分 解反应以及 HCN、NH₃ 选择还原 NO_X 的基元反应。 基于实际实验条件, 假设各反应气进入反应器后瞬 间达到设定温度, 并均匀混合, 采用 Chemkin 软件包 中的塞状流反应 (Plug Flow Reactor)模型进行计算, 研究恒定温度下均相反应的化学反应历程。

为验证所采用化学动力学模型的适用性,分别 用 Glarborg 等人的再燃实验结果、Lyon 等人进行的 SNCR 实验结果以及 Hemberger 等人进行的在 SNCR 反应中加入 CH₄ 的实验结果进行了验证^[7~9],计算 过程中设定反应条件为各文献的实际实验条件,验 证结果见图 1。

由图 1 的比较结果可见,利用 Miller 化学动力 学模型可以对烃类还原 NO 的再燃脱硝反应、NH₃ 与 NO 的 SNCR 反应以及烃类与氨共同存在时的脱 硝反应进行合理的模拟。由前人研究结果及初步的 计算可知,在最佳反应温度下,再燃和 SNCR 反应在 最初的 0.2 s 内大部分已完成^[3],因此本文的模拟

收稿日期: 2006-04-25; 修订日期: 2006-07-27

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)基金资助项目(2006CB200305)

作者简介: 就會好 [mina, 勇:河北陳定人)清华大学等王研究里Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

中,设定反应停留时间为 0.2 s,对各脱硝反应在 0.2 s时间内的反应特征进行了比较分析,研究了一定 停留时间和 NH3 /NO=1的条件下反应温度、再燃燃 料量和停留时间对脱硝效率的影响,从而对进一步 的实验及工业应用提供理论依据。



图1 计算值与实验结果比较

3 对再燃、先进再燃、SNCR 和 SACR 原理的

比较分析

3.1 对再燃、先进再燃技术的比较分析

再燃技术采用 3 段燃烧的方式,将燃料分级送 入炉膛,一般将 80%~85%的主燃料和空气通过燃 烧器送入主燃区,在富氧条件下(过量空气系数 α > 1)充分燃烧,燃烧中形成 NO_x ;在主燃区上部的再 燃区喷入 15%~20%的再燃燃料,形成富燃料的还 原性燃烧区域(α <1),利用不完全燃烧生成的碳氢 化合物 CH*i* 将 NO_x 还原为 N_2 :

 $2C_mH_n + 2NO + (2n + m/2 - 1)O_2 \rightarrow N_2 + 2nCO_2 + mH_2O$

再燃区未完全燃烧的燃料通过布置火上风燃 尽。

再燃脱硝反应中会产生大量的 0、OH 等基元,氧 化 CH *i*,与 NO 形成竞争。要使 CH *i* 能与 NO 反应,需 要保证反应在一定温度下处于富燃料的条件。很多 研究表明再燃区过量空气系数 ∝ 0.95(再燃燃料比 约≥ 10%)时再燃脱硝才会起到较好的效果^[10~1],而 最佳的反应温度在 1 350~1 450 K 之间³。

再燃区喷入的再燃燃料同时被烟气中的氧氧 化,到再燃区后部已经不能保证足够的还原性气氛, 难以继续有效地还原 NO_x,限制了脱硝效率。先进 再燃在再燃区或燃尽区引入氨基还原剂,利用氨进 一步还原 NO_x,脱硝效率可达到 85%以上。

在先进再燃中,氨基还原剂的喷入位置对脱硝 效果影响很大,而脱硝效果对喷入位置的灵敏性主 要体现在脱硝反应对温度区间和反应条件的选择 上^[4]。模拟结果如图 2 所示,从富燃料区到贫燃区, 由于先进再燃中加入氨基还原剂,脱硝效率均有所 提高。然而在再燃区后部的贫燃区和燃尽区温度稍 低时,氨在微贫燃料的条件下喷入,对脱硝反应最为 有利,达到 80%的脱硝率,先进再燃在1 373 K 温度 下,需要不到 15%的再燃燃料,而常规再燃在1 473 K 时则需要超过 20%的再燃燃料,而实际应用中再 燃燃料比一般不会超过 20%,因此先进再燃比常规 再燃效率高。在富燃料条件下,随着再燃燃料量增 加,氨的喷入对脱硝反应的促进作用渐弱,当反应温 度低于先进再燃最佳反应温度时,甚至会抑制脱硝 反应,使脱硝效率降低(如 1 273 K 曲线)。



图 2 不同再燃燃料比的脱硝效果比较 (NH3 NO=1)





约 1994-2016 China Academic Journal Directronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在模拟中还发现,先进再燃加入氨基还原剂,不 仅可以提高脱硝效率,而日可以使脱硝的有效反应 温度区间向低温方向拓宽,如图3所示。先进再燃 中最高脱硝率提高 20%左右,且达到 30%脱硝率的 温度范围拓宽约2倍。

先进再燃加入氨基还原剂还会加快脱硝反应的 速率,在较短的时间内达到更高的脱硝效率。如图 4 所示,反应开始后,在相同的时间内先进再燃的脱 硝率始终高于常规再燃,而要达到相同的脱硝率,先 进再燃所用时间只为常规再燃的一半左右,最终脱 硝率也高出约20%。



图4 两种技术脱硝速率比较(反应温度 1 423 K, 先进再燃中 NH₃ NO=1)

再燃脱硝中,再燃燃料和烟气在再燃区的停留时 间以及再燃区的温度分布是影响脱硝效率的两个重 要因素。先进再燃中加入氨基还原剂,不仅提高了脱 硝效率,而且拓宽了脱硝反应的有效温度区间,并缩 短了完成脱硝反应所需的时间,这可以缓解停留时间 和温度区间对脱硝反应的限制。促进脱硝过程。

3.2 对 SNCR、SACR 技术的比较分析

选择性非催化还原(SNCR)以锅炉炉膛和烟道 为反应器,在合适的温度(1150~1300K之间)位 置,喷入氨基还原剂(氨、尿素等),利用 NH3 将烟气 中的 NO 选择性的还原为 N_2 和水:

 $4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$

在SNCR 工艺中,还原剂喷入点的选择至关重 要,因为适宜SNCR反应发生的温度区间(温度窗 □)狭窄,只有在1150~1300 K之间才具有较高的 脱硝效率。温度低于其反应温度窗口时、氨基还原 剂不能完全反应,形成氨泄漏,温度高于其温度窗口 时,则会使 NH3 氧化为 NO,导致脱硝率下降。为保 证还原剂在锅炉不同运行负荷下喷入温度适宜的区 域。SNCR 工艺一般在炉膛内不同高度位置上布置几 **层还原剂喷射口**thina Academic Journal Electronic Publish

SNCR 反应温度窗口狭窄,在炉膛和烟道内流动 的烟气中喷入还原剂,很难保证在合适的温度区间 保持足够的停留时间完成脱硝反应。由于SNCR反 应温度窗口和停留时间的限制,以及喷入的还原剂 与烟气难以充分混合, SNCR 脱硝效率较低, 一般不 会超过50%,喷入的氨基还原剂不能完全反应,容 易造成较高的氨泄漏 $(5 \sim 20 \text{ mL/m}^3)$ 。



图 5 加入烃类的 SNCR 反应效率 曲线 (实验数据取自 文献[9])

为提高 SNCR 反应的效率,很多研究者对在 SNCR 反应中加入各种添加剂进行了研究^[5, 8, 12~14]。 Hemberger 等人在 SNCR 反应过程中加入甲烷和乙 低至1150K和1100K(见图5),而日发现随加入甲 烷和乙烷添加剂量的增加, SNCR 反应温度窗口持续 降低。如图 6 所示,加入 1 000 mLm³ 乙烷可使 SNCR 反应温度窗口降低至 950 K 左右^[9]。这在 Leckner 和 Lindstedt 等人的研究中也发现了类似的 **规律**^[13~14]



图 6 加入 CH₄ 和 C₂H₆ 降低 SNCR 反应 温度窗口(实验数据取自文献[9])

利用加入烃类降低 SNCR 反应温度窗口这一特 点,通过 SNCR 工艺在炉膛内不同高度布置的还原 剂喷射口,控制加入烃类物质的量,就可使脱硝反应

rights reserved

在不同的温度位置达到最优的脱硝效率,增加还原 剂喷射位置的灵活性,拓宽 SNCR 脱硝反应的有效 温度范围,对 SNCR 脱硝过程起到促进作用。

研究中还发现,在 SNCR 反应过程中加入 CH4 可以加快脱硝反应速率,如图 7 所示,在1 150 K时, 加入 CH4 的脱硝反应速率始终高于常规 SNCR 反应 速率,约为常规 SNCR 反应速率的 1.5 倍左右。这 主要是因为加入的 CH4 在反应中使 H、OH 基元量增 加,促进 NH3 形成 NH2,而 NH2 是还原 NO 的最有效 物质,从而使得脱硝反应速率加快¹¹⁵。



图 7 两种脱硝反应速率比较(反应 温度 1 150 K, NH₃/NO=1)



图 8 加入甲烷和无甲烷的 SNCR 反应特性曲线

加入 CH4 加快反应速率,因此可以使脱硝反应 在更短的时间内完成,如图 8 所示,在1 150 K 温度 下,加入 CH4 使 SNCR 反应的速率和效率均超过常 规的 SNCR,而在 SNCR 反应温度窗口范围内(1 200 K),CH4 的加入使脱硝反应在不到0.07 s 已完成,缩 短完成脱硝反应所需的时间。这样有助于氨基还原 剂在狭窄的温度窗口和有限的停留时间限制下达到 更高的脱硝效率。 促进 NH₃ 形成 NH₂,可以促进脱硝反应^[15]。然而随 反应温度升高或加入 CH₄量的增加,反应过程中 OH 基元逐渐积累,过量的 OH 基元使 NH₂ 进一步被 氧化为 NH,继而被氧化为 NO,导致脱硝效率下降。 如图 9 所示,在高于 SNCR 最佳反应温度时加入 CH₄ 会使脱硝效率持续下降,如 1 300 K 时加入 1 000 mL m^{3} CH₄ 使脱硝率由 80%最低降至约 40%。只有 在低于其最佳反应温度时加入 CH₄ 才会促进脱硝 反应,如 1 150 K 反应曲线,加入 500 mL m^{3} 使脱硝 率由 54%提高至约 94%,而加入 CH₄ 过量 (< 500 mL m^{3})时,则会抑制脱硝反应,降低脱硝效率。



图9 加入甲烷量对不同温度下 SNCR 反应的影响

3.3 对几种脱硝技术的比较分析

以上几种脱硝技术,所用还原剂均为烃类和氨基还原剂。再燃消耗大量再燃燃料进行再燃,形成还原性气氛,在富燃料条件下利用 CHi 将烟气中的 NOx 还原为 N₂;先进再燃在再燃基础上加入氨基还 原剂,利用两种还原剂共同作用,提高了脱硝效率,拓宽了脱硝反应的温度区间。SNCR 主要利用氨基 还原剂在较低温度下将 NO_x选择性的还原;在 SNCR 反应中加入烃类添加剂形成 SACR 技术,会对 脱硝反应起到促进作用,降低反应温度窗口,拓宽 SNCR 脱硝有效的温度范围。而先进再燃与 SNCR 或 SACR 技术中氨基还原剂的消耗量相当。

比较再燃、先进再燃和 SACR 技术, 在相同的脱 硝效率要求下, 再燃技术所用再燃燃料最多, 先进再 燃次之, 而 SACR 技术利用很少量的烃类燃料做为 助催化剂, 即可使脱硝反应在较低温度下达到很高 的效率。如图 10 所示, 达到 80%的脱硝率, 再燃需 要消耗超过 20%的燃料进行再燃, 先进再燃需要约 16%的再燃燃料(同时消耗氨基还原剂, NH₃ MO= 1), 而 SACR 只需要不到 300 mL m³ (合再燃燃料比

在SNCR反应中加入 CH4, 使 OH 基元量增加, 约 0.3%)的烃类(同时消耗氨基还原剂, NH3, №)=

1)。



图 10 3 种技术所消耗燃料量和脱硝效率比较(反应 温度,再燃:1 423 K,先进再燃:1 373 K,SACR:1 150 K)

而在实际应用中,随着再燃燃料量的增加,再燃 区过量空气系数减小,未燃尽热损失会呈线性增加, 导致能量损失^[10]。由以上分析可见,同时考虑脱硝 效率和所消耗还原剂(再燃燃料)量,改变燃烧方式 对锅炉运行条件的影响以及未燃尽热损失,先进再 燃相对于再燃是一种更有效的脱硝工艺,而 SACR 消耗更少的再燃燃料量,在较低温度条件下达到很 高的脱硝效率,有望成为一种廉价高效的脱硝技术。

4 结 论

(1) 在本文模拟条件下,先进再燃比常规再燃 提高脱硝效率 20%以上,使脱硝温度范围拓宽,且 使脱硝反应速率加快约1倍。

(2) 先进再燃中氨基还原剂在再燃区后部或燃 尽区微贫燃料条件(再燃燃料比约15%,合过量空 气系数约1.05)下喷入最为有利;而在富燃料条件 下(再燃燃料比>13%)喷入效果较弱,温度低于 1300K时甚至会抑制脱硝反应,降低脱硝率。

(3) SNCR 反应中加入烃类可使脱硝反应的温 度窗口向低温方向偏移,拓宽脱硝的有效温度范围。 加入 500 mL/m³CH4 使脱硝反应速率加快 0.5 倍,缩 短停留时间,对脱硝反应具有促进作用。

(4) 在低于 SNCR 最佳反应温度(1 250 K)时加 入烃类对脱硝反应具有促进作用,高于 1 250 K 时, 加入烃类会抑制脱硝反应,使脱硝率下降。

(5)考虑脱硝效率、消耗的还原剂量(再燃燃料量)和未燃尽热损失,先进再燃优于再燃,而 SACR

工艺在较低的反应温度下更具优势。

参考文献:

- [] 孙庆贺, 陆永琪, 傅立新, 等. 我国氮氧化物排放因子的修正和 排放量计算: 2000 年[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5 (2): 90-94.
- [2] 沈伯雄, 孙幸福. 天然气先进再燃区脱硝效率影响因素的的实验与模拟研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 25(5):146-149.
- [3] 钟北京,傅维标. 气体燃料再燃对 NO x 还原的 影响[J]. 热能动 力工程, 1999, **14**(6): 419-423.
- [4] TREE D, CLARK A. Advanced reburning measurements of temperature and species in a pulverized coal flame [J]. Fuel 2000, 79: 1687-1695.
- [5] HEISSMANN G, HOUGH D. Selective auto-catalytic NO_X reduction (SACR)[EB/DL]. http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/02/scr—sncr/hesselmannsummary.
- [6] MILLER J A, BOWMAN C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion[J]. Progress in Energy Combustion Science 1989, 15, 287–338.
- [7] GLARBORG P, ALZUETA M U. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor [J]. Combustion and Flame 1998, 115: 1-27.
- [8] LYON RK, HARDY J E. Discovery and development of the thermal De NO_X process[J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1986, 25, 19–24.
- [9] HEM BERGER R, MURIS S. 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: 660-668.
- [10] KICHERER A, SPLIETHOFF H, MAIER H, et al. The effect of different reburning fuels on NO_X reduction[J]. Fuel. 1994, 73(9): 1443 – 1446.
- [11] SMART J P. MORGAN D J. The effectiveness of multi-fuel reburning in an internally fuel-staged burner for NO_X reduction[J]. Fuel, 1994, 73(9); 1437–1442.
- [12] ZAMANSKYVM, LISSIANSKIVV. Reactions of sodium species in the promoted SNCR process[J]. Combustion and Flame, 1999 117: 821-831.
- [13] LECKNER B. KARLSSON M. Influence of additives on selective noncatalytic reduction of NO with NH₃ in circulating fluidized bed boilers
 [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research 1991, 30: 2396.
- [14] LINDESTEDE R P, LOCHWOOD F C, SELIM M A. A detailed kinetic study of ammonia oxidation[J]. Combustion Science and Technology, 1995, 108: 231-254.
- [15] 张彦文,蔡宁生,李振山.加入 CH4 促进 SNCR 过程的计算 与 机理分析[J]. 热力发电, 2005, 228(12): 9-12.
- [16] HESSEIMANN G J. Optimization of combustion by fuel testing in a NO_X reduction test facility[J]. Fuel 1997, 76(13): 1269-1275

(渠源 编辑)

mentioned combustion can be accompanied by a dispersion combustion reaction in the furnace as a whole. As the combustion gases can be blended in the furnace uniformly and the combustion reaction is stable, a low quantity of CO is produced. An experimental study as well as calculations and analyses indicate that CO is mainly generated in a cylindrical space of \$400 mm\$ about 600 mm $$\sim3000 \text{ mm}$$ away from the burner spray nozzle. In other areas outside the cylindrical space, the combustion proceeds fully and almost no CO is produced. Excess air factor and volumetric heat release rate have little effect on the generation quantity of CO in flue gases. Compared with traditional flame combustion and presentday high-temperature air flameless combustion, the flameless combustion of normal-temperature air features a low CO generation quantity and stable emissions. **Key words:** flameless combustion of normal-temperature air, CO generation, experimental study

TGA 基点漂移量的测试与分析=Measuring-testing and Analysis of TGA Base-point Drift Magnitude[刊,汉] / YU Na, FU Pei-fang, ZHOU Huai-chun (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Central China University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2006, 21 (6). - 618 ~ 622

The base-point drift magnitude pertains to the same order of magnitude as the low-temperature oxygen absorption quantity of coal and can seriously affect the accuracy of experimental results. It has been found during experiments that the base-point drift magnitude of a high-precision STA 409C thermogravimetric analyzer could reach 3% to 7% with its absolute value being 0.2 to 0.5 mg. Through a theoretical calculation and the use of TGA blank experiment method, the main factors affecting STA 409C base-point drift magnitude are identified as the temperature-rise caused buoyancy increment assuming the same direction as gravity, the lifting forces of streaming and a viscid tractive force sparked by an upward gas flow. To choose an appropriate gas flow rate, slow down the speed of temperature rise, change the constituent of gases inside the furnace to decrease density and enhance the emission and absorption capacity of gases can all contribute to decreasing the base-point drift magnitude. When the base-point drift magnitude reaches 7%, the deviation of activation energy will be 0.28%. Key words: TGA (thermogravimetric analyzer), base-point drift, variation in buoyancy, variation in lifting forces

对用烃类和氨为还原剂的脱硝技术的计算分析 = Calculation and Analysis of Denitration Technology with Hydrocarbons and Ammonia Serving as a Reducing Agent[刊,汉] /ZHANG Yan-wen, CAI Ning-sheng (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Sciences and Power Engineering under the Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2006, 21(6). - 623 ~ 627

Through the adoption of a plug flow reactor in Chemkin 4.0 software package and chemical dynamic models established by Miller (1989) and others, a simulation calculation and contrast analysis have been conducted of the principle of reburning, advanced reburning, SNCR (selective non-catalytic reduction) and hydrocarbon-added SNCR reactions. In this connection, the effect of different reaction temperatures, reburning fuel ratios and residence time on denitration efficiency has also been studied. The calculation results show that the advanced reburning with the introduction of an amido reducing agent is better than conventional reburning technology, because it can broaden the effective temperature range for the denitration process, accelerate the reaction speed and enhance denitration efficiency by about 20 %. The addition of a very small quantity of hydrocarbon (hydrocarbon/NO<1) in the SNCR reaction can widen the effective denitration temperature range, speed up the denitration reaction rate, shorten the time required for completing the denitration reaction by one half and attain a comparatively high denitration efficiency at a relatively low reaction temperature. However, the advanced reburning will need over and above more than 15% of reburning fuel to reach a corresponding denitration efficiency. **Key words:** nitrogen oxide, reduction, denitration, reburning, advanced reburning, selective non-catalytic reduction

管式 SOFC 热电特性的三维数值研究=A Three-dimensional Numerical Study of Thermoelectric Characteristics of Tubular Solid oxide Fuel Cells 刊, 汉日 ZHANG Xiong-wen, 日 Jun, LI Guo jun, et al. (College of Energy Source