

# 基于碳酸氢铵的 SNCR 低温脱硝实验研究

罗 晨, 马素霞, 崔志刚, 王 芳

(太原理工大学 电气与动力工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:**为考察反应温度、氨氮摩尔比(NSR)、氧气体积分数及停留时间对选择性非催化还原(SNCR)脱硝效率的影响规律,并探究乙醇、碳酸钠和氯化铁添加剂的低温SNCR脱硝增效特性,深入分析其脱硝反应机理,在管式反应炉上进行了以碳酸氢铵为还原剂的SNCR脱硝实验及各添加剂的低温脱硝增效实验。实验结果表明:当氨氮摩尔比为1.7,氧气体积分数为4%时,以碳酸氢铵为还原剂的SNCR法在830~1 000 ℃下的脱硝效率高于60%;氧气体积分数为零时,不同温度下脱硝效率始终低于15%,氧气体积分数为2%~6%时,650~1 000 ℃下的脱硝效率随氧气体积分数增加而提高;SNCR反应速率随温度的升高而加快,反应达到平衡所需的停留时间变短;在模拟烟气中添加200 μL/L的乙醇可使650~800 ℃的低温范围内脱硝效率平均提升近30%,650 ℃的脱硝效率达到33.4%;添加少量碳酸钠(25 μL/L)或100 μL/L的氯化铁可使700~800 ℃下的脱硝效率平均提升超过25%;3种添加剂都能通过提高NH<sub>2</sub>自由基的生成量提高低温下SNCR法的脱硝效率。

**关键词:**选择性非催化还原SNCR;碳酸氢铵;影响因素;添加剂;低温脱硝

中图分类号:X511 文献标识码:A DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2022.08.016

[引用本文格式]罗 晨, 马素霞, 崔志刚, 等. 基于碳酸氢铵的 SNCR 低温脱硝实验研究[J]. 热能动力工程, 2022, 37(8):128-134. LUO Chen, MA Su-xia, CUI Zhi-gang, et al. Experimental study on SNCR denitration at low temperature based on ammonium bicarbonate[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2022, 37(8):128-134.

## Experimental Study on SNCR Denitration at Low Temperature based on Ammonium Bicarbonate

LUO Chen, MA Su-xia, CUI Zhi-gang, WANG Fang

(College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, China, Post Code:030024)

**Abstract:** In order to investigate the effects of reaction temperature, ammonia-nitrogen molar ratio (NSR), volume fraction of oxygen and residence time on the denitration efficiency of selective non-catalytic reduction (SNCR) and the SNCR denitration synergistic characteristics with ethanol, sodium carbonate and ferric chloride as additives at low temperature, the denitration reaction mechanism was deeply analyzed, and the SNCR denitration experiment with ammonium bicarbonate as the reducing agent and the denitration synergistic test of each additive at low temperature in atubular reaction furnace were carried out. The experimental results show that when the molar ratio of ammonia nitrogen is 1.7 and the volume fraction of oxygen is 4%, the denitration efficiency of SNCR method with ammonium bicarbonate as reductant will be higher than 60% at 830 ℃ to 1 000 ℃. When the volume fraction of oxygen is 0, the denitration efficiency will be always lower than 15% at different temperatures. When the volume fraction of oxygen is 2% to 6%, the denitration efficiency will increase with the increase of volume fraction of oxy-

收稿日期:2021-08-23; 修订日期:2021-11-01

基金项目:国家重点研发计划(2020YFB0606300);山西省科技计划揭榜招标项目(20201101013)

Fund-supported Project:National Key Research and Development Program of China(2020YFB0606300);Supported by Major Science and Technology Projects of Shanxi Province(20201101013)

作者简介:罗 晨(1996-),男,山西介休人,太原理工大学硕士研究生.

通讯作者:马素霞(1966-),女,山西大同人,太原理工大学教授.

gen at 650 °C to 1 000 °C. The reaction rate of SNCR will increase with the increase of temperature, and the residence time required for the reaction to reach equilibrium will be shorter. The addition of 200 μL/L ethanol in simulated flue gas can enhance the denitration efficiency by nearly 30% on average at 650 °C to 800 °C, and the denitration efficiency reaches 33.4% at 650 °C. The addition of a small amount of sodium carbonate, such as 25 μL/L, or 100 μL/L ferric chloride can increase the denitration efficiency by more than 25% on average at 700 °C to 800 °C. All three additives can improve the denitration efficiency of SNCR method at low temperature by increasing the generation of NH<sub>2</sub> radicals.

**Key words:** selective non-catalytic reduction(SNCR), ammonium bicarbonate, impact factors, additives, low-temperature denitration

## 引言

目前,工业应用较多的选择性非催化还原(selective non-catalytic reduction, SNCR)技术主要有以氨为还原剂的 Thermal De NO<sub>x</sub>技术、以尿素为还原剂的 NO<sub>x</sub> OUT 技术及以氰尿酸为还原剂的 RAPRE NO<sub>x</sub>技术<sup>[1]</sup>。除此之外,也有采用活性更高的还原剂,如肼类<sup>[2]</sup>、铵盐<sup>[3]</sup>和活化氨基<sup>[4]</sup>等。碳酸氢铵在我国多用作氮肥,产量大且价格低廉,相较于氨水刺激性小,运输与储存成本低<sup>[5]</sup>。周俊虎等人<sup>[6]</sup>在一台小型沉降炉上对比了氨水、尿素和碳酸氢铵 3 种还原剂的 NO<sub>x</sub> 脱除效果,结果表明,碳酸氢铵较尿素可获得更宽的脱硝温度范围,且相比氨水在高氨氮比下可取得更好的脱硝效果;卢志民等人<sup>[7]</sup>的研究表明氨氮比为 2 时,碳酸氢铵在 750 ~ 950 °C 的温度范围内可获得 65% 以上的 NO<sub>x</sub> 还原率,且脱硝产生的二次污染物 N<sub>2</sub>O 少。

SNCR 技术对反应温度有严格的要求,有效的脱硝“温度窗口”一般为 900 ~ 1 100 °C<sup>[8]</sup>,在锅炉低负荷下,采用 SNCR 法的脱硝效率将严重下降。已有研究表明,在还原剂中加入添加剂可提升低温下的 SNCR 脱硝效果<sup>[9~13]</sup>。以 NH<sub>3</sub> 为还原剂,加入可燃气体如 H<sub>2</sub><sup>[9]</sup>, CO<sup>[10]</sup>, CH<sub>4</sub><sup>[11]</sup>, 都能使脱硝“温度窗口”向低温方向移动; Javed 等人<sup>[12]</sup>的实验结果表明,醇类添加剂可提高尿素 SNCR 法在低温下的脱硝效率;高攀等人<sup>[13]</sup>的研究结果表明,钠盐可提高低温下以氨水或尿素为还原剂的 SNCR 脱硝效率。周俊虎和卢志民等人<sup>[6~7]</sup>以碳酸氢铵为还原剂,在低温下获得了较高的脱硝效率,其模拟烟气中固有的 CO 可促进低温下的 NO<sub>x</sub>还原脱除。针对碳

酸氢铵 SNCR 脱硝效率的影响因素及促进其低温脱硝效果的研究还需进一步深入。

本文在管式电加热反应炉上进行了以碳酸氢铵为还原剂的 SNCR 脱硝实验研究,分析了反应温度、氨氮摩尔比、氧气体积分数及停留时间与 NO<sub>x</sub> 脱除效率的关系,考察了乙醇、碳酸钠及氯化铁添加剂对低温 SNCR 脱硝的促进效果,为获得低温 SNCR 脱硝技术提供参考。

## 1 实验系统与方法

### 1.1 实验系统简介

实验系统装置如图 1 所示。实验装置由模拟烟气发生系统、石英管反应器、管式电加热炉、还原剂喷射系统和烟气成分分析系统组成。模拟烟气由 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 和 NO 配置,不同气体经质量流量计控制流量后进入混气罐中均匀混合。管式电加热炉以硅碳棒为加热元件,最高温度可达 1 300 °C,石英管反应器(长 60 cm, 内径 3 cm)水平放置于管式炉中间。在通入 600 mL/min 的模拟烟气条件下采用 K 型热电偶对石英管内不同位置进行温度标定,测得其恒温段长度约为 6 cm。

实验中反应器入口模拟烟气总气量控制在 600 mL/min 左右,其中 NO 体积分数控制在 400 μL/L,通入反应器的烟气途经预加热后进入反应区,配置质量分数为 2.5% 的 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 溶液作为还原剂。首先在无还原剂的条件下测得初始烟气中 NO<sub>x</sub> 的体积分数,待其稳定后,将配置好的 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 溶液经蠕动泵控制流量后通过一根内径 4 mm 的毛细石英管进入石英管恒温段,沿途被加热气化并在末端经医用不锈钢针喷射后与烟气混合反应,反应完成后的烟气由一根内径 4 mm 的取样枪

抽取, 经过冷却、过滤和无水氯化钙干燥后进入烟气分析仪进行烟气组分分析, 在取样枪外侧包裹耐高温隔热塞, 以保证烟气被抽出后快速冷却并进入到低温区不再继续反应, 通过控制取样枪抽气量使反应器内保持微正压状态, 防止空气漏入影响实验结果。

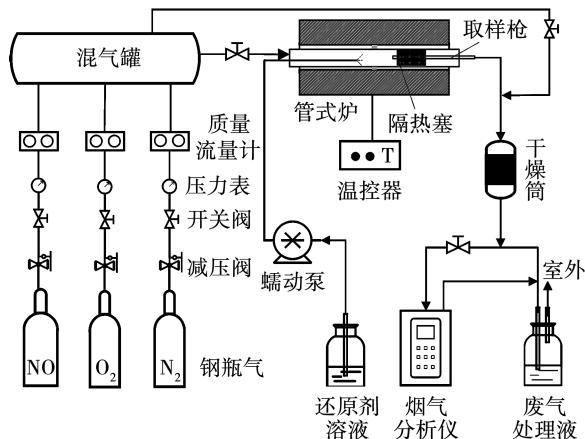


图 1 实验系统装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

## 1.2 NO<sub>x</sub> 脱除效率计算

采用烟气分析仪测定脱硝反应前后的 NO<sub>x</sub> 体积分数(以 10<sup>-6</sup> 显示), 每个工况下进行 3 次实验并计算均值和误差, NO<sub>x</sub> 体积分数需在 6% 氧气体积分数下进行折算<sup>[14]</sup>。

NO<sub>x</sub> 脱除效率计算公式如下:

$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{\varphi_i - \varphi_o}{\varphi_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\eta_{\text{NO}_x}$ —NO<sub>x</sub> 脱除效率;  $\varphi_i$  和  $\varphi_o$ —反应前后的 NO<sub>x</sub> 体积分数, μL/L。

## 2 SNCR 脱硝效率的主要影响因素

### 2.1 反应温度

在初始 NO 体积分数为 400 μL/L, O<sub>2</sub> 体积分数为 4% 的条件下考察不同反应温度、不同 NSR(喷入烟气中的 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 与初始 NO<sub>x</sub> 体积分数的摩尔比)对 NO<sub>x</sub> 脱除效率的影响。如图 2 所示, 在 4 种 NSR 条件下, 脱硝效率均随反应温度整体呈先上升后下降的趋势: 在 NSR 为 1.7 时, 800 °C 以下的脱硝效率低于 35%, 脱硝效率大于 60% 的反应“温度窗口”为 830 ~ 1 000 °C, 窗口宽度为 170 °C, 最佳脱硝

温度为 950 °C, 对应得到的最佳脱硝效率为 81.5%; 随着 NSR 增至 2.3 和 2.8, 脱硝温度窗口拓宽至 197 和 215 °C, 最佳脱硝温度均降至 900 °C。

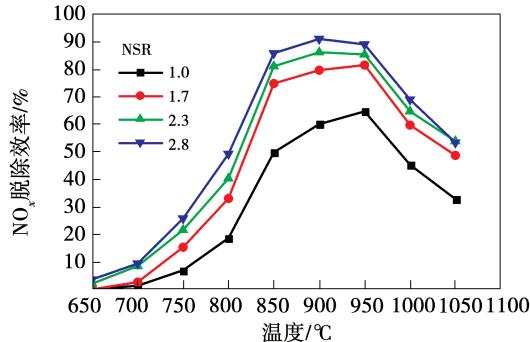
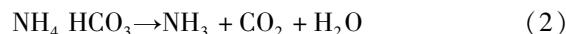


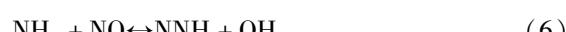
图 2 温度对 NO<sub>x</sub> 脱除效率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on NO<sub>x</sub> removal efficiency

NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 在 250 °C 的温度下会完全分解为 NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[6-7]</sup>(反应式 2), NH<sub>3</sub>作为还原剂在合适的温度范围内将烟气中的 NO<sub>x</sub> 还原脱除。



在 SNCR 反应体系内, NH<sub>3</sub> 通过反应式(3)、式(4)在 OH 或 O 自由基的作用下生成 NH<sub>2</sub> 自由基, NH<sub>2</sub> 自由基在合适的温度下对 NO 的还原有高度的选择性<sup>[15]</sup>, 将通过反应式(5)~式(7)将 NO 还原为 N<sub>2</sub>。



当反应温度过低时, 反应(8)的正反应速率变慢, 因此 OH 和 O 自由基的生成受到限制, 导致反应 NH<sub>2</sub> 自由基生成量过低, 这使得 SNCR 反应无法快速进行, 脱硝效率严重下降。当温度过高时, OH 和 O 自由基的生成速率加快, 过多的 OH 自由基参与到 NH<sub>2</sub> 的氧化反应中(反应 9), 生成的 NH 通过反应(10)及反应(11)~(13)被氧化为 NO, 导致脱硝效率下降。





## 2.2 氨氮摩尔比 NSR

氨氮摩尔比(NSR)也是影响脱硝效率的重要因素之一。如图3所示,在3个反应温度条件下,当NSR从1升至1.7时 $\text{NO}_x$ 脱除效率有了较大提升,在850 °C时增幅高于20%,继续提升NSR至2.3与2.8, $\text{NO}_x$ 脱除率上升幅度变小。

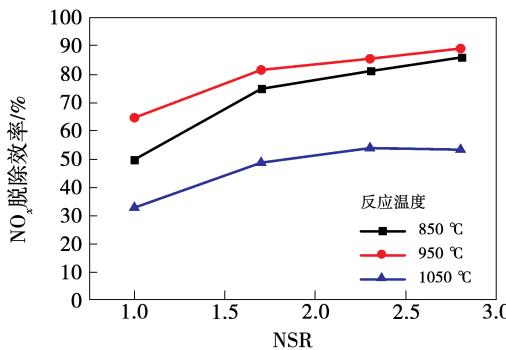
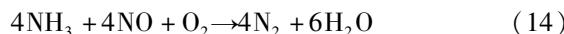


图3 氨氮摩尔比(NSR)对 $\text{NO}_x$ 脱除效率的影响

Fig. 3 Effect of ammonia-nitrogen molar ratio (NSR) on  $\text{NO}_x$  removal efficiency

由总包反应式(14)可知, $\text{NH}_3$ 与NO的反应回论摩尔比为1:1,但在实际反应过程中,在有限的反应时间内,喷射出的还原剂并不能与烟气完全混合均匀,因此在理论摩尔比的条件下脱硝效率较低,而当NSR过高时,脱硝效率随NSR的提高增幅放缓,运行经济性下降且会导致氨逃逸量上升,过量的 $\text{NH}_3$ 与烟气中的 $\text{SO}_3$ 反应生成具有腐蚀性和粘性的 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ (反应15),对空气预热器等设备造成严重危害。综合考虑 $\text{NO}_x$ 脱除效率与氨逃逸等因素,以 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 为还原剂的SNCR法脱硝,NSR设置为1.7时较为适宜。



## 2.3 $\text{O}_2$ 体积分数

燃煤烟气中 $\text{O}_2$ 体积分数一般为2%~6%<sup>[16]</sup>。如图4所示,在NSR为1.7的实验条件下分别考察0,2%,4%及6%的 $\text{O}_2$ 体积分数对 $\text{NO}_x$ 脱除效率的影响。当模拟烟气中的 $\text{O}_2$ 体积分数为零时,在650

~1 050 °C的温度区内脱硝效率始终低于15%;当 $\text{O}_2$ 体积分数升至2%~6%,脱硝效率较无氧条件时有了很大提升,在650~1 000 °C的温度范围内,同一温度下 $\text{NO}_x$ 脱除效率随 $\text{O}_2$ 体积分数的提高逐渐上升, $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 的SNCR脱硝温度窗口宽度由160 °C增至187 °C,最佳脱硝温度仍为950 °C,对应的最佳脱硝效率由78.0%增至84.1%;当反应温度升至1 050 °C时,随着 $\text{O}_2$ 体积分数的提高, $\text{NO}_x$ 脱除效率逐渐下降。

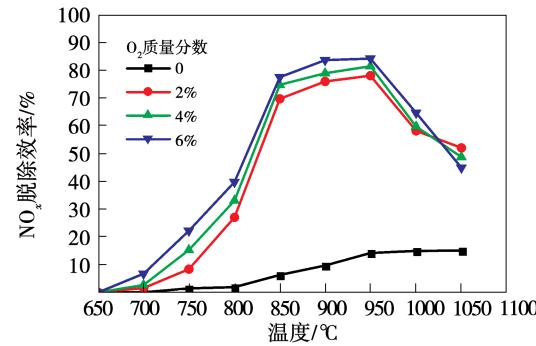


图4  $\text{O}_2$ 体积分数对 $\text{NO}_x$ 脱除效率的影响

Fig. 4 Effect of volume fraction of  $\text{O}_2$  on  $\text{NO}_x$  removal efficiency

Lyon等人<sup>[17]</sup>认为, $\text{O}_2$ 可在高温下经反应(8)生成 $\text{OH}$ 与 $\text{O}$ 自由基,或由反应(16)分解出 $\text{O}$ 自由基,当 $\text{O}_2$ 体积分数为零时,这两种自由基生成量过低导致反应(3),(4)速率过慢,脱硝反应几乎不能进行,考虑到实验采用的是还原剂的水溶液,反应区部分水蒸气可通过反应(17)生成 $\text{OH}$ 自由基(式中M为第三体效应),但此反应速率较慢,因此对 $\text{NO}_x$ 的脱除效果只有微小的提升。



当反应温度低于1 000 °C时,随 $\text{O}_2$ 体积分数上升而增加的 $\text{O}$ 和 $\text{OH}$ 自由基对NO的还原(反应3~7)起促进作用,而当温度过高时,随着 $\text{O}_2$ 体积分数增加,过多的 $\text{O}_2$ 和 $\text{OH}$ 自由基参与氧化反应(反应9~13)而生成NO,导致脱硝效率下降。

## 2.4 停留时间

烟气与还原剂的混合及反应时间也是影响脱硝效率的重要因素,一般认为停留时间不低于0.5 s时SNCR反应可以充分进行<sup>[18]</sup>。在实验中通过调

整取样枪伸入长度来控制还原剂与烟气在反应区的停留时间,在 NSR 为 1.7 的条件下,考察 3 个温度下不同停留时间的脱硝效率。由图 5 可知,在 850 °C 的温度条件下,脱硝效率随停留时间的增加而不断提高,但在 1 s 后只有微小提升。而当温度提高至 950 °C 时,SNCR 反应速率加快,在 0.7 s 时已接近最大脱硝效率,在 1 050 °C 的高温下,反应速率继续提升,在 0.5 s 左右反应已接近平衡。因此,确保还原剂与烟气的充分混合,保证一定的停留时间可显著改善脱硝效果。

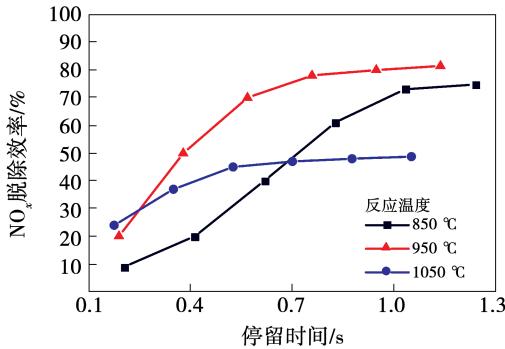


图 5 停留时间对  $\text{NO}_x$  脱除效率的影响

Fig. 5 Effect of residence time on  $\text{NO}_x$  removal efficiency

### 3 添加剂对 SNCR 脱硝性能的影响

为改善 SNCR 法在低温下的脱硝效果,在  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  为还原剂的基础上添加乙醇、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{FeCl}_3$  溶液,分别考察它们对 SNCR 脱硝性能的影响。实验均在 NSR 为 1.7, 初始  $\text{NO}$  体积分数为 400  $\mu\text{L/L}$ ,  $\text{O}_2$  体积分数为 4% 的条件下进行,通过配置不同质量分数的添加剂溶液及调节蠕动泵转速控制添加剂在烟气中的添加量。

#### 3.1 添加乙醇

图 6 反映了 3 种乙醇添加量条件下脱硝效率与反应温度之间的关系。由图可知,添加乙醇可明显改善低温区(650 ~ 800 °C)的  $\text{NO}_x$  脱除效果。当乙醇在模拟烟气中的体积分数为 100  $\mu\text{L/L}$  时,相较于无添加剂,脱硝效率平均提升约 13.3%。在 200  $\mu\text{L/L}$  的添加量下,650 °C 的脱硝效率提升到 33.4%, 低温区的脱硝效率提升幅度达到 30% 以上,脱硝温度窗口低温侧由无添加时的 830 °C 降至 798 °C, 最佳脱硝温度降至 900 °C。当乙醇体积分数为 300  $\mu\text{L/L}$

时,650 °C 的脱硝效率提升至约 40%, 但低温范围内的脱硝效率较添加量为 200  $\mu\text{L/L}$  时只有微小提升,且温度高于 850 °C 时脱硝效率反而下降,SNCR 工艺的最佳脱硝效率降幅约 7.6%。

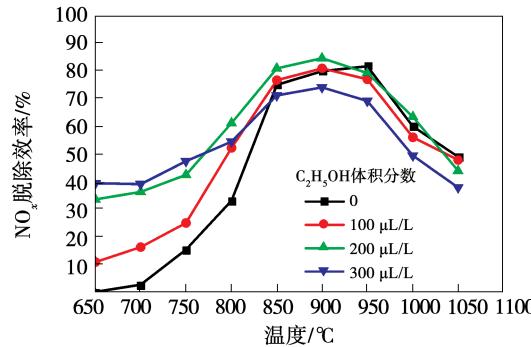


图 6 添加乙醇对  $\text{NO}_x$  脱除效率的影响

Fig. 6 Effect of adding ethanol on  $\text{NO}_x$  removal efficiency

韩奎华等人<sup>[19]</sup>认为,乙醇可在较低温度下经过自身热解和氧化反应生成大量自由基(图 7),  $\text{OH}$  和  $\text{O}$  自由基生成量的提高可以加快反应(3),(4)的进行,提高  $\text{NH}_2$  自由基的生成量进而促进其对  $\text{NO}$  的还原。

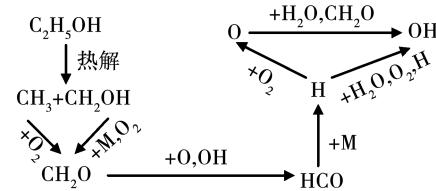


图 7 乙醇热解氧化的主要反应途径

Fig. 7 Main reaction pathways of ethanol pyrolysis and oxidation

#### 3.2 添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$

图 8 反映了还原剂中添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后各温度下的脱硝效率,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量为 25 ~ 75  $\mu\text{L/L}$  ( $\text{Na}$  原子在烟气中的体积分数为 50 ~ 150  $\mu\text{L/L}$ )。由图可知,相较于无添加剂的条件,少量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (25  $\mu\text{L/L}$ ) 可使低温区(700 ~ 800 °C) 内的脱硝效率平均提升约 25%, 但在 650 °C 时的效率小于 5%, 脱硝温度窗口宽度由 170 °C 增至 215 °C, 最佳脱硝温度仍为 950 °C。在模拟烟气中添加 50  $\mu\text{L/L}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 在低温区相较于 25  $\mu\text{L/L}$  的添加量, 脱硝效率约有 10% 的提升幅度, 脱硝温度窗口低温侧降低约 31 °C, 最佳脱硝温度降至 900 °C。而继续提高

添加量至 75  $\mu\text{L/L}$ , 脱硝效率只有微小提高。在 850~950  $^{\circ}\text{C}$  的条件下, 相较无添加剂, 添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后脱硝效率无明显变化, 而当温度高于 950  $^{\circ}\text{C}$  时, 脱硝效率随  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量的提高又有了小幅提升。

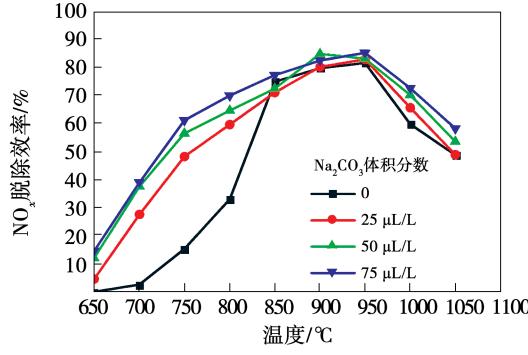


图 8 添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对  $\text{NO}_x$  脱除效率的影响

Fig. 8 Effect of adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on  $\text{NO}_x$  removal efficiency

Zamansky 等人<sup>[20]</sup>认为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在高温条件下可经反应(18)转化生成  $\text{NaOH}$ , 后经过  $\text{NaOH} \rightarrow \text{NaO}_2 \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{NaO} \rightarrow \text{NaOH}$  的链式循环反应路径, 其总体效应为反应(19), 与反应(20)的整体作用促进净反应(21)的进行, 最终提高低温下  $\text{OH}$  自由基的生成量, 进而促进  $\text{NO}$  的还原。考虑到碱金属盐添加量过多会导致灰焦团聚、受热面结渣及水冷壁腐蚀等问题, 在实际应用中需平衡考虑  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的添加量。



### 3.3 添加 $\text{FeCl}_3$

图 9 反映了添加  $\text{FeCl}_3$  后  $\text{NO}_x$  脱除效率随温度的变化关系。

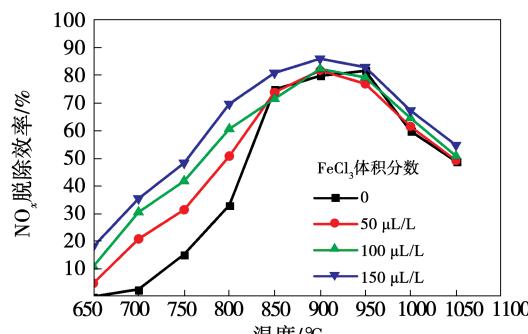
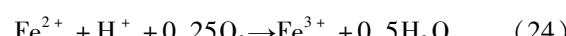
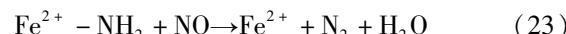


图 9 添加  $\text{FeCl}_3$  对  $\text{NO}_x$  脱除效率的影响

Fig. 9 Effect of adding  $\text{FeCl}_3$  on  $\text{NO}_x$  removal efficiency

在  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  还原剂中添加  $\text{FeCl}_3$  使低温下的 SNCR 脱硝效率有了显著提升。 $\text{FeCl}_3$  添加量从 0 增至 50  $\mu\text{L/L}$  可使低温范围内(700~800  $^{\circ}\text{C}$ )的脱硝效率平均提升约 17.3%。当  $\text{FeCl}_3$  添加量为 100  $\mu\text{L/L}$  时, 脱硝温度窗口宽度由无添加剂时的 170 增至 217  $^{\circ}\text{C}$ , 低温区的脱硝效率平均提升约 27.3%。继续提高添加量至 150  $\mu\text{L/L}$ , 低温区的 NO 脱除率平均提升幅度增至 34.1%, 650  $^{\circ}\text{C}$  时的脱除效率达到 18.1%; 添加  $\text{FeCl}_3$  使 SNCR 最佳脱硝温度由 950 降至 900  $^{\circ}\text{C}$ 。

Daood 等人<sup>[21]</sup>认为铁系添加剂对 SNCR 反应过程有一定的催化作用,  $\text{Fe}^{3+}$  可通过 Eley-Rideal 机制与  $\text{NH}_3$  反应生成  $\text{Fe}^{2+} - \text{NH}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  作为结合位点与  $\text{NH}_2$  自由基的结合产物可与 NO 反应将其还原为  $\text{N}_2$  (反应 22~23), 反应完成后的  $\text{Fe}^{2+}$  可与  $\text{O}_2$  进一步反应被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  (反应 24), 构成循环反应链,  $\text{Fe}^{3+}$  的存在使得  $\text{NH}_2$  自由基的生成并不完全依赖反应(3)与反应(4), 减轻了 SNCR 反应对 O 与 OH 的依赖, 因此在低温下提高了 NO 的脱除效率。



## 4 结论

(1) 在 NSR 为 1.7,  $\text{O}_2$  体积分数为 4% 的条件下, 以碳酸氢铵为还原剂的 SNCR 法在 830~1 000  $^{\circ}\text{C}$  的“温度窗口”内脱硝效率高于 60%, 继续提高 NSR, 脱硝效率增幅较小。

(2) 模拟烟气中  $\text{O}_2$  体积分数为 0 时, 各反应温度下的脱硝效率始终低于 15%,  $\text{O}_2$  体积分数为 2%~6% 时, 650~1 000  $^{\circ}\text{C}$  下的脱硝效率随  $\text{O}_2$  体积分数升高而上升, 而 1 050  $^{\circ}\text{C}$  时脱硝效率随氧气体积分数升高而下降; SNCR 反应达到平衡所需的停留时间随反应温度的升高而变短。

(3) 添加剂乙醇、碳酸钠及氯化铁均可有效提高低温下 SNCR 法的脱硝效率; 模拟烟气中添加 200  $\mu\text{L/L}$  的乙醇可使 650~800  $^{\circ}\text{C}$  的低温范围内脱硝效率平均提升接近 30%, 650  $^{\circ}\text{C}$  的脱硝效率达到

33.4%;添加碳酸钠(25 μL/L)与氯化铁(100 μL/L)可使700~800 °C下的脱硝效率平均提升超过25%。

(4) 在低温下,乙醇与碳酸钠可通过提高OH自由基的生成量而促进NH<sub>2</sub>自由基的生成,氯化铁可通过与NH<sub>3</sub>反应生成Fe<sup>2+</sup>-NH<sub>2</sub>,3种添加剂都可通过提高NH<sub>2</sub>自由基的生成量提高低温下的NO<sub>x</sub>脱除效率。

## 参考文献:

- [1] 李辉,韩奎华,王茜,等.三聚氰酸选择性非催化还原脱硝特性的实验研究[J].中国电机工程学报,2014,34(23):3892~3898.  
LI Hui,HAN Kui-hua,WANG Qian,et al. Experimental study of the performance of cyanuric acid based selective non-catalytic reduction [J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34 ( 23 ) : 3892 ~ 3898.
- [2] CHEN H,CHEN D Z,FAN S,et al. SNCR De-NO<sub>x</sub> within a moderate temperature range using urea-spiked hydrazine hydrate as reductant[J]. Chemosphere,2016,161:208~218.
- [3] 李可夫,吴少华,高冠帅,等.选择性非催化脱硝不同还原剂的比较试验研究[J].热能动力工程,2008,23(4):417~420.  
LI Ke-fu,WU Shao-hua,GAO Guan-shuai,et al. A contrast and experimental study of various reduction agents for selective non catalytic denitrification process [ J ]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power,2008,23(4):417~420.
- [4] SHINJI K,YUKIO H,et al. Removal of nitric oxide by activated ammonia generated by vacuum ultraviolet radiation [ J ]. Fuel, 2012,94(1):274~279.
- [5] 朱复东,仲兆平,梁秀进.碳酸氢铵作还原剂的选择性非催化还原脱硝工艺的试验研究[J].南京大学学报(自然科学),2010,46(5):588~595.  
ZHU Fu-dong,ZHONG Zhao-ping,LIANG Xiu-jin. Experimental study of selective non-catalytic reduction process with ammonium bicarbonate as reducing agent [ J ]. Journal of Nanjing University ( Natural Sciences ),2010,46(5):588~595.
- [6] 周俊虎,卢志民,王智化,等.氮还原剂NO<sub>x</sub>还原反应及热分解的实验研究[J].电站系统工程,2006,22(1):4~7.  
ZHOU Jun-hu,LU Zhi-min,WANG Zhi-hua,et al. Experimental study on NO<sub>x</sub> reduction by nitrogen agents and pyrolysis characteristic of nitrogen agents [ J ]. Power System Engineering, 2006 , 22 ( 1 ): 4 ~ 7.
- [7] 卢志民,周俊虎,王智化,等.碳酸氢铵选择性非催化还原烟气中的氮氧化物[J].燃烧科学与技术,2005,11(6):511~514.  
LU Zhi-min,ZHOU Jun-hu,WANG Zhi-hua,et al. Selective non-catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in the flue gas by ammonium bicarbonate solution [ J ]. Journal of Combustion Science and Technology, 2005 , 11 ( 6 ): 511 ~ 514.
- [8] 曹庆喜.气体添加剂对选择性非催化还原脱硝反应过程影响的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.  
CAO Qing-xi. Effects of gaseous additives for selective non-catalytic reduction of NO<sub>x</sub> [ D ]. Harbin: Harbin Institute of Technology,2009.
- [9] 吕宏坤,杨卫娟,周俊虎,等.添加H<sub>2</sub>对选择性非催化还原影响的实验与模拟研究[J].中国电机工程学报,2009,29(26):36~42.  
LYU Hong-kun,YANG Wei-juan,ZHOU Jun-hu,et al. Experimental and modeling study on the impact of H<sub>2</sub> on SNCR process [ J ]. Proceedings of the CSEE,2009,29(26):36~42.
- [10] WANG Z H,ZHOU J H,ZHANG Y W,et al. Experiment and mechanism investigation on advanced reburning for NO<sub>x</sub> reduction:influence of CO and temperature[J]. Journal of Zhejiang University SCIENCE,2005,6B(3):187~194.
- [11] GASNOT L,DAO D Q,PAUWELS J F. Experimental and kinetic study of the effect of additives on the ammonia based SNCR process in low temperature conditions [ J ]. Energy Fuels, 2012 , 26:2837~2849.
- [12] JAVED M T,NIMMO W,MAHMOOD A,et al. Effect of oxygenated liquid additives on the urea based SNCR process [ J ]. Journal of Environmental Management,2009,90(11):3429~3435.
- [13] 高攀,路春美,韩奎华,等.添加剂协同选择性非催化还原NO的过程研究[J].燃烧科学与技术,2008,14(4):333~337.  
GAO Pan,LU Chun-mei,HAN Kui-hua,et al. NO removal by adding additives in the selective non-catalytic reduction process [ J ]. Journal of Combustion Science and Technology, 2008 , 14 ( 4 ): 333 ~ 337.
- [14] GB13223-2011.火电厂大气污染物排放标准[S].  
GB13223-2011. Emission standard of air pollutants for thermal power plants [ S ].
- [15] 张薇,杨卫娟,周俊虎,等.钠盐对选择性非催化还原反应促进作用的实验研究[J].中国电机工程学报,2008,28(35):33~38.  
ZHANG Wei,YANG Wei-juan,ZHOU Jun-hu,et al. Experimental study of the effect of sodium salts on selective non-catalytic reduction of urea [ J ]. Proceedings of the CSEE, 2008 , 28 ( 35 ): 33 ~ 38.