

碱金属盐对 NH_3 选择性非催化还原 NO 的影响

郭啸峰 魏小林 李 森

(中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要 本文研究碱金属元素 Na 和 K 对 NH_3 选择性非催化还原 NO 的影响, 并组建 Na-K-H-O-N 详细化学反应机理解释其影响机制。实验表明, 碱金属盐将“温度窗口”向低温方向扩展, 并在较大温度范围内增加脱氮效率, 效果与碱金属盐的种类和碱金属原子浓度几乎无关, 但钠盐的作用强于钾盐; 高温下碱金属对脱氮的促进作用较小, 高浓度碱金属的脱氮效率比低浓度时略高。路径分析显示, NH_2 对还原 NO 起重要作用, OH 是促使 NH_2 生成的关键, Na 的加入有利于在低温下促进 OH 自由基的生成, 其主要反应为 $\text{NaOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NaO}_2 + \text{OH}$ 、 $\text{NaOH} + \text{M} \rightarrow \text{Na} + \text{OH} + \text{M}$ 和 $\text{NaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{OH}$ 。相同形式的含 K 反应由于较高的活化能和较低的温度指数, 反应速率较低, 对 OH 生成的促进作用有限。

关键词 碱金属; NH_3 ; 选择性非催化还原; 详细化学反应机理

中图分类号: TK16 文献标识码: A 文章编号: 0253-231X(2013)08-1591-04

Effect of Alkali Metal Salts on Selective Non-Catalytic Reduction of NO by NH_3

GUO Xiao-Feng WEI Xiao-Lin LI Sen

(State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract The effect of alkali metal elements Na and K on the selective non-catalytic reduction of NO by NH_3 was studied, and a detailed mechanism containing Na-K-H-O-N elements was established to explain the effect. The experimental results show that alkali metal salts can extend the “temperature window” toward a lower temperature, enhance the efficiency of NO_x removal within a large range of temperatures, and the promoting effect is not sensitive to the salt type and atom concentration of alkali metal; however, the effect of sodium is more obvious than that of potassium. Under high temperatures, the promoting effect is not obvious, and higher concentration of alkali metal can enhance it slightly. The reaction path analysis shows that NH_2 is important for NO reduction, and OH is crucial for producing NH_2 . The Na additives are beneficial for OH production under low temperatures, and the main reactions are $\text{NaOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NaO}_2 + \text{OH}$, $\text{NaOH} + \text{M} \rightarrow \text{Na} + \text{OH} + \text{M}$, and $\text{NaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{OH}$. The K reactions of the same form with higher activation energy and lower temperature exponent have lower reaction rates; therefore, the promoting effect of potassium on OH production is limited.

Key words alkali metal; NH_3 ; selective non-catalytic reduction; detailed mechanism

0 引 言

燃烧过程产生的氮氧化物会对环境产生众多负面影响。选择性非催化还原 (Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR) 技术是一种经济有效的燃烧后处理脱氮技术^[1,2], 通过将氮还原剂喷入适当温度 (1250 K 左右) 的含氮烟气中, 在没有催化剂的情况下将 NO_x 还原, 其根据不同的氮还原剂可以分为三类: 以氨气 (NH_3) 为还原剂的 Thermal De NO_x 过程, 以

尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) 为还原剂的 NO_x OUT 过程, 和以三聚氰酸 ($(\text{HOCN})_3$) 为还原剂的 RAPRENO $_x$ 过程^[3]。单纯的 SNCR 技术因为狭窄的“温度窗口 (temperature window)”很难达到最佳脱氮效果^[4], 很多学者研究如何获得更宽的最佳脱氮温度范围以及更高的脱氮效率。研究表明, 在 SNCR 过程中加入 CO 、 H_2 、 CH_4 等可燃气体能够使最佳温度范围向低

收稿日期: 2012-12-19; 修订日期: 2013-07-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.91130028; No.50776099)

作者简介: 郭啸峰 (1986-), 男, 博士研究生, 主要从事基于详细化学反应机理的燃烧数值模拟研究与实验验证。通信作者: 魏小林, 研究员, 博士生导师, 主要从事热能工程领域中燃烧与节能等方面的研究, E-mail: xlwei@imech.ac.cn

温方向移动或者扩展,但是会造成较高的 CO 、 N_2O 等有害气体排放^[5]。微量的钠盐同样会使温度窗口向低温方向移动或者扩展,并且不会增加其它有害物质的排放,受到了一些学者的关注和研究^[3,6,7]。

随着生物质作为主燃料或再燃燃料被越来越广泛使用,其中同样富含的碱金属元素钾对 SNCR 的作用并未得到重视和研究。因此本文通过实验在较大温度范围内探索并对比碱金属元素 Na 和 K 在不同温度、碱金属盐的浓度和种类条件下对选择性非催化还原过程的影响规律,并组建 Na-K-H-O-N 详细化学反应机理预测和解释其影响机制。由于 Thermal DeNO_x 和 NO_xOUT 两种常用 SNCR 过程均通过直接加入或者间接分解得到的 NH_3 对 NO 进行还原,因此本文重点研究 NH_3 为还原剂的过程。

1 实验设备及方法

实验在高温携带流反应器中进行,其系统简图如图 1 所示。该反应器为电加热炉,高 1.93 m,内径 70 mm,最大加热温度 1600°C。实验所需的氧气由压缩空气提供,氮气由空气和氮气瓶共同提供,NO 和 NH_3 为 5%(体积分数,余同)的标准气体,各路气流均由质量流量计精确控制。氧气、氮气和 NO 组成的气流经过混气罐均匀混合后,携带经超声波雾化器产生的碱金属雾化溶液进入反应器内。氮气和 NH_3 气体均匀混合成的气流通过深入炉膛约 0.4 m、内径 4 mm 的刚玉管喷入,与经过预热的高温主气流混合并发生化学反应,反应段长度约 1.2 m。实验使用 ECOM-J2KN 型烟气分析仪,对 NO 的量程为 2000×10^{-6} ,精度 $\pm 5 \times 10^{-6}$ 。

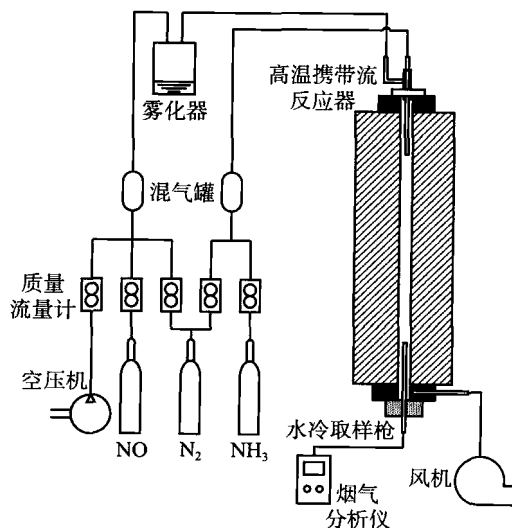


图 1 实验系统简图

Fig. 1 Schematic of the experimental system

携带 NO 和碱金属雾化溶液的气流保持总量为 13 L/min(标准工况,余同),NO 浓度约 400×10^{-6} 。实验前经过多次试验和标定,该气流量平均携带的雾化溶液量为 0.6 g/min,经过炉内 0.4 m 的高温加热,假设水和碱金属全部气化, H_2O 浓度约为 6%,碱金属浓度的控制则可以据此通过配置溶液浓度来实现。携带 NH_3 的气流保持 2 L/min,通过改变配比调整氨氮比 NSR。本实验对不同温度 (750~1250°C)、碱金属原子浓度 (0 、 25×10^{-6} 、 50×10^{-6}) 以及碱金属盐种类 (碳酸盐和醋酸盐) 的 Na 和 K 盐对 SNCR 的影响进行研究。

2 反应机理及分析方法

详细化学反应机理为分析化学反应现象提供了精细的描述过程,能够更深入理解化学反应的本质和关键因素。因此,本文在实验研究的同时,结合详细化学反应机理,对反应进行计算和分析。根据实验的特点,组建的详细化学反应机理包括 Na-K-H-O-N 元素,其中 H-O-N 化学反应体系选取自 Zabetta 等提出的、目前公认能够准确描述 SNCR 过程的 AA 机理^[8],Na 和 K 化学分别选取自 Zamansky^[3] 和 Hindiyarti^[9] 提出的碱金属反应机理。保留 Na-K-H-O-N 元素,将原始机理中其他元素的组分删除,最终得到的详细化学反应机理包含 35 种组分、186 个可逆基元反应。本文采用 Chemkin 和 Cantera^[10] 进行计算、敏感性和反应路径的分析。

3 结果与分析

3.1 实验结果

实验结果表明,碱金属元素的加入明显扩展了温度窗口的范围,并且在较大范围内增加了脱氮效率。如图 2 所示为氧气浓度为 2.8%,NSR=1.5 时不同浓度碱金属对 SNCR 的影响。可以看出,碱金属对 NH_3 还原 NO 有明显的促进作用,特别在低温区域,脱氮效率大大提高。在实验研究的温度变化范围内,碱金属元素对 SNCR 过程都表现出了明显的促进作用,只是在温度更高的区域 (1200°C 以上),脱氮的促进作用不再明显,甚至出现了脱氮效率略有降低的情况。此外,碱金属盐的促进作用对其浓度并不敏感, 12.5×10^{-6} 和 25×10^{-6} 的碱金属碳酸盐脱氮效果几乎相同,但在高温区域高浓度碱金属的脱氮效率略高。

图 3 所示为氧气浓度为 2.8%,NSR=1.5 时不同碱金属盐种类对 SNCR 的影响。选取碳酸盐和醋酸盐分别进行研究,因为二者在高温下迅速分解

成氢氧化物^[3], 因此需保证添加的碱金属原子的数量相同, 即选取 12.5×10^{-6} 碳酸盐和 25×10^{-6} 醋酸盐进行实验研究。结果显示, 碱金属盐的种类对 NH_3 还原 NO 的影响几乎相同, 这与 Zamansky 等^[3] 和 Niu 等^[2] 的实验结果相同。

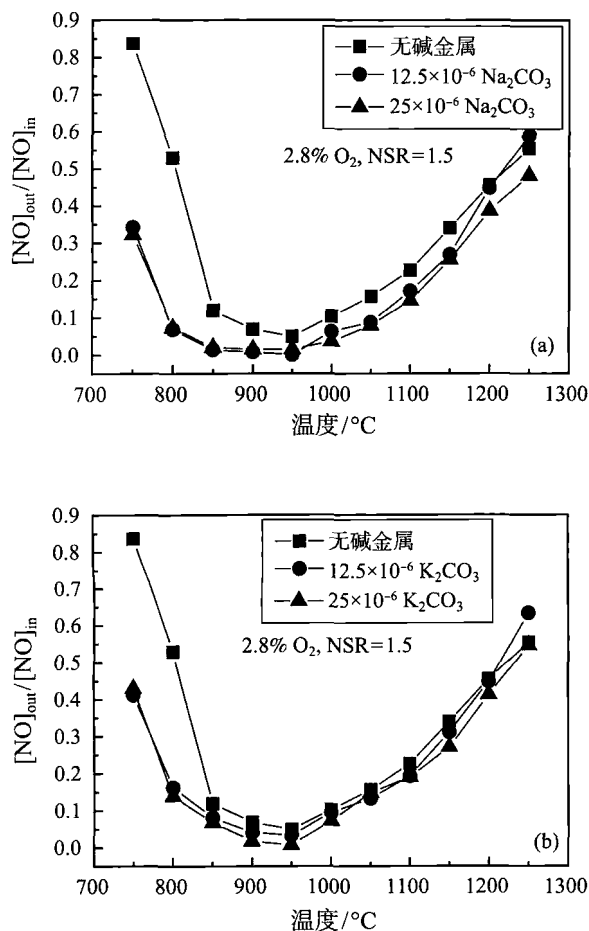


图 2 碱金属浓度对 SNCR 影响的实验结果

Fig. 2 Experimental results of the effect of concentration of alkali metal on SNCR

图 4 所示为氧气浓度为 2.8%, NSR=1.5 时不同碱金属种类对 SNCR 影响的对比。虽然 Na 和 K 作为同族元素具有相似的性质, 但是实验发现钠盐对脱氮的促进作用在实验温度范围内高于钾盐, 特别是在促进作用较为明显的最佳脱氮温度及更低的温度区域, 钠盐与钾盐相比, 其对“温度窗口”的扩展和对脱氮效率的增强都更加显著。从已有的研究成果看, 碱金属对 SNCR 影响的研究几乎都集中在钠, 对钾的研究几乎还没有开展。可能原因一方面是因为钠在日常生活和生产中更为常用, 另一方面因为二者属于同族元素, 化学性质相似, 容易使人将钠的作用和效果推广到钾。从本实验的结果可以看出二者确实具有相似的效果, 但也存在一定的差别。对于这种现象, 从自由

基的相互作用关系和动力学过程, 即详细化学反应机理的角度, 有利于得到更加深入的认识。

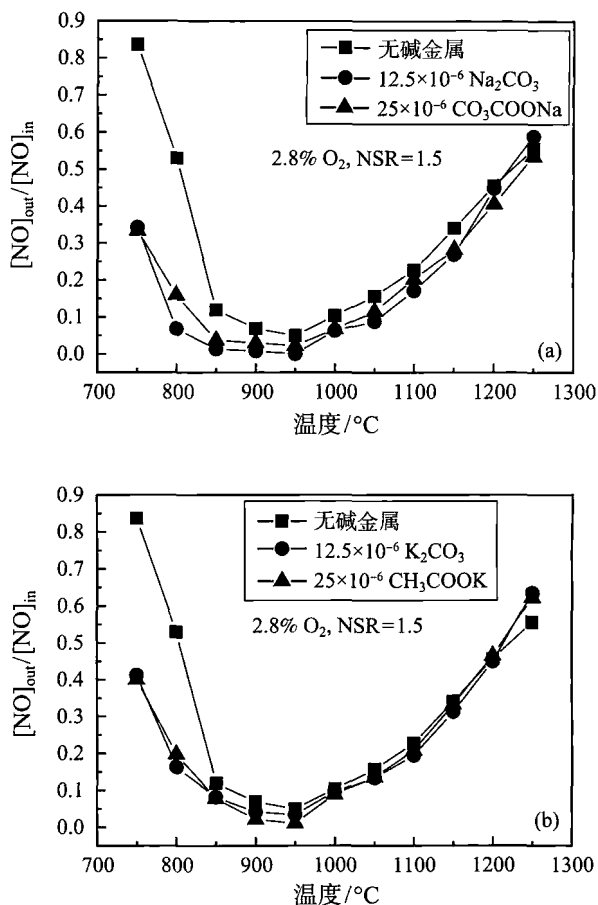


图 3 碱金属盐种类对 SNCR 影响的实验结果

Fig. 3 Experimental results of the effect of salt type of alkali metal on SNCR

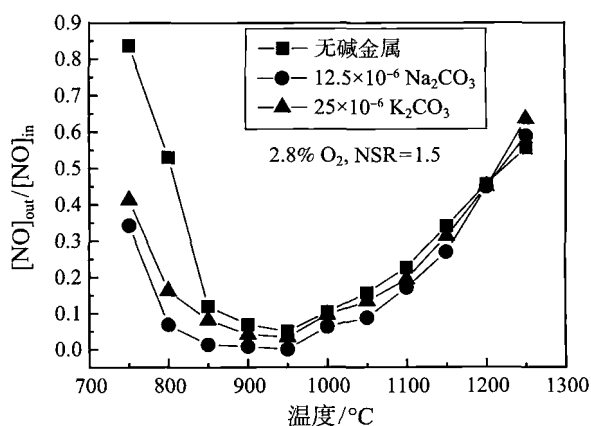


图 4 碱金属种类对 SNCR 影响的实验结果

Fig. 4 Experimental results of the effect of element type of alkali metal on SNCR

3.2 机理分析

采用本文组建的详细化学反应机理, 应用 Che-

mkim 柱塞流模型对本实验进行模拟, 计算区域从 NH₃ 喷入位置至取样枪入口, 长 1.2 m。因为碱金属盐在高温下迅速分解气化为碱金属氢氧化物^[3], 因此模拟中的碱金属物质均为 NaOH 和 KOH。图 5 为不同浓度 Na 和 K 对 SNCR 影响的模拟结果, 可以看出, K 对 SNCR 的促进作用在低温范围内远小于 Na; Na 的加入使温度窗口向低温方向扩展近 50°C; 碱金属浓度在低温区域对 SNCR 没有明显的影响, 但高温区域高浓度碱金属所对应的脱氮效率略高, 这些模拟结果均与实验结果相符, 因此应用此模型的模拟结果进行定性分析是可靠的。

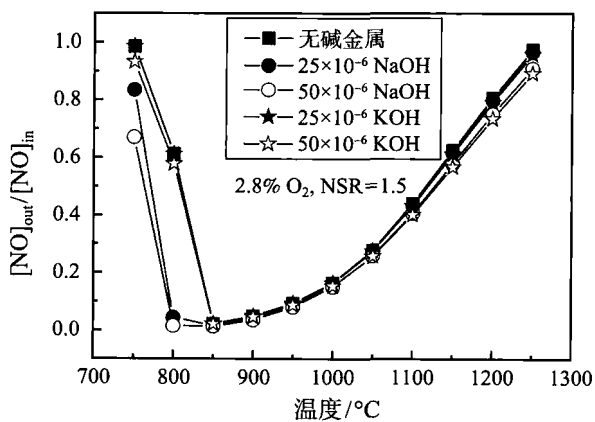


图 5 碱金属种类和浓度对 SNCR 影响的柱塞流模拟结果
Fig. 5 Simulation results of the effect of element type and concentration of alkali metal on SNCR

为了研究低温下 Na 和 K 作用效果不同的原因, 选取其差异最大的 800°C 时的计算结果进行分析。图 6 所示为温度 800°C, 氧气浓度 2.8%, 初始 NO 为 400×10⁻⁶, NSR=1.5, NaOH 和 KOH 分别为 25×10⁻⁶ 时, 距入口 0.7 m 位置处含氮组分和 OH 自由基的反应路径图, 此位置处于 NO 浓度变化率较大的区域, 即低温下主要反应区域。由含氮组分的反应路径图可以看出, NO 的还原主要通过两条途径:

- 1) NH₂ 直接还原 NO, 主要反应为 NH₂+NO→N₂+H₂O;
- 2) NH₂ 先与 NO 反应生成 NNH, NNH 再被氧化为 N₂, 主要反应为 NH₂+NO→NNH+OH, NNH+O₂→N₂+HO₂。

这两条途径中, 自由基 NH₂ 都起到了决定性作用, 因此, 还原性自由基 NH₂ 的生成是制约 NO 还原的因素。由路径图可以看出, NH₂ 的主要来源是通过反应 NH₃+OH→NH₂+H₂O 完成, 此反应的贡献率为 98%。这样, 在 NH₃ 为还原剂的 SNCR 过程中, 活性自由基 OH 是促进 NO 发生还原反应的

关键。由同一时刻的 OH 自由基反应路径图可以看出, OH 的生成有多条路径, 碱金属组分的加入, 通过两条路径促进 OH 的生成, 从而间接提高 SNCR 的效率:

- 1) NaOH 直接产生 OH 自由基, 通过对 OH 的敏感性分析得到其主要反应为 NaOH+O₂→NaO₂+OH 和 NaOH+M→Na+OH+M;
- 2) NaOH 加入后生成的其它含碱金属组分与 H₂O、HO₂ 和 H 等自由基作用生成 OH, 主要反应为 NaO+H₂O→NaOH+OH。

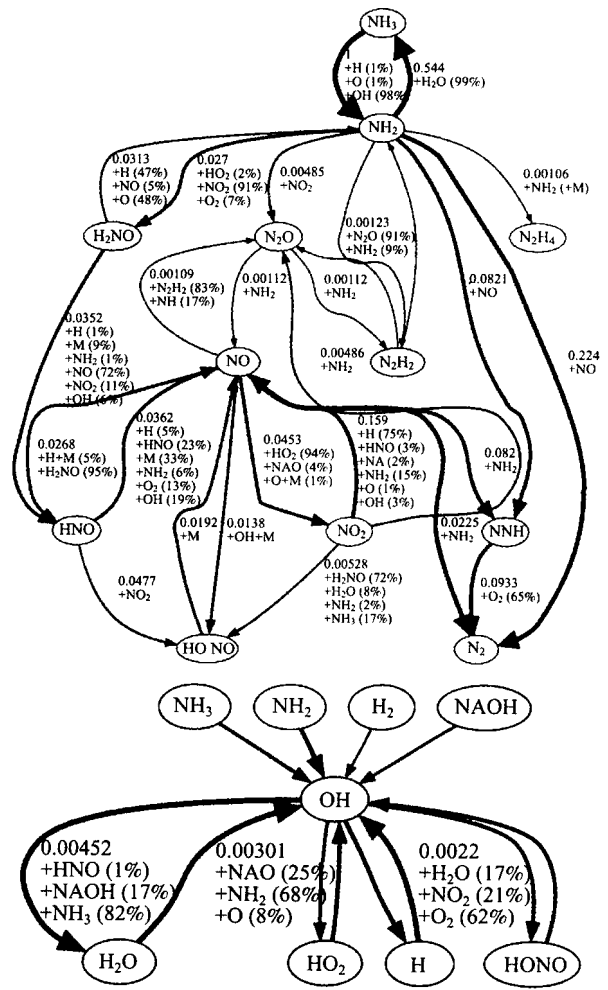


图 6 含氮组分和 OH 自由基反应路径图
Fig. 6 Reaction path analysis of N-species and OH free radical

在 K-O-H 机理中, 以上两条路径的主要反应形式均存在对应的含 K 的反应, 但是其敏感性和贡献率均很有限。因为同族元素具有相似的化学性质, 假设含 K 组分对 OH 生成的贡献同样通过和 Na 相同形式的三个反应形式起作用, 表 1 为以上形式的碱金属主要基元反应的动力学参数, 对于路径 1 的

表 1 低温下促进 OH 生成的主要碱金属反应

Table 1 Main promoting reactions for OH production under low temperatures

序号	反应表达式	A/moles	b	E/(J/mol)
R1 _{Na}	NaOH+O ₂ ⇒ NaO ₂ +OH	1.369E+16	-0.4411	193689.9
R1 _K	KOH+O ₂ ⇒ KO ₂ +OH	1.357E+31	-3.5019	525326.3
R2 _{Na}	NaOH+M ⇒ Na+OH+M	2.041E+26	-2.3976	346674.5
R2 _K	KOH+M ⇒ K+OH+M	2.132E+40	-5.0965	546440.6
R3 _{Na}	NaO+H ₂ O ⇒ NaOH+OH	1.320E+13	0.0000	0
R3 _K	KO+H ₂ O ⇒ KOH+OH	1.300E+14	0.0000	0

反应形式, 含 K 的反应由于较大的活化能和较小的温度指数, 反应速率大大降低; 而路径 2 的形式, 含 K 的反应速率只比 Na 高约一个数量级, 但 NaO 和 KO 浓度非常低, 限制了此步反应的速率, 因此总体效果使得 Na 对 OH 生成的促进作用远大于 K, 这是其在低温下促进作用高于 K 的可能原因。

4 结 论

本文对碱金属元素 Na 和 K 对 NH₃ 选择性非催化还原 NO 过程的影响进行了实验研究和详细化学反应动力学机理分析, 得到如下结论:

1) 碱金属盐使“温度窗口”向低温方向扩展, 并在较大温度范围内增加脱氮效率, 其效果与碱金属盐的种类和碱金属原子的浓度几乎无关, 但是钠盐的效果高于钾盐。高温下碱金属对脱氮的促进作用较小, 高浓度碱金属时的脱氮效率比低浓度时略高。

2) Na 在低温区域促进脱氮的原因是促进 OH 自由基的生成, 其主要反应为 NaOH+O₂ → NaO₂+OH、NaOH+M → Na+OH+M 和 NaO+H₂O → NaOH+OH。

3) 相同形式的含 K 的反应由于较高的活化能和较低的温度指数, 导致其反应速率降低, 对 OH 生成的促进作用有限, 这是其在低温下促进作用低于钠盐的可能原因。

参 考 文 献

- [1] Javed M T, Irfana N, Gibbs B M. Control of Combustion Generated Nitrogen Oxides by Selective Non-Catalytic Reduction [J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 83(3): 251-289
- [2] Niu S L, Han K H, Lu C M. An Experimental Study on the Effect of Operating Parameters and Sodium Additive on the NO_xOUT Process [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2011, 89: 121-126
- [3] 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: 821-831
- [4] 李维成, 李振山, 蔡宁生. 选择性非催化还原化学机制简化与沉降炉内反应流动的数值模拟 [J]. *中国电机工程学报*, 2010, 30(14): 68-76
LI Weicheng, LI Zhenshan, CAI Ningsheng. Mechanism Reduction and Computational Fluid Dynamic Simulation of Selective Non-Catalytic Reduction Reacting Flow in Drop Tube Furnace [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2010, 30(14): 68-76
- [5] Wu S H, Cao Q X, Liu H, et al. Experimental and Modeling Study of the Effects of Gas Additives on the Thermal DeNO_x Process [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, 18(1): 143-148
- [6] Lee S, Park K, Park J W, et al. Characteristics of Reducing NO Using Urea and Alkaline Additives [J]. *Combustion and Flame*, 2005, 141: 200-203
- [7] Yang W J, Zhou J H, Zhou Z J, et al. Action of Oxygen and Sodium Carbonate in the Urea-SNCR Process [J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156: 1785-1790
- [8] Zabetta E C, Hupa M. A Detailed Kinetic Mechanism Including Methanol and Nitrogen Pollutants Relevant to the Gas-Phase Combustion and Pyrolysis of Biomass-Derived Fuels [J]. *Combustion and Flame*, 2008, 152(1/2): 14-27
- [9] Hindiyarti L, Frandsen F, Livbjerg H, et al. An Exploratory Study of Alkali Sulfate Aerosol Formation During Biomass Combustion [J]. *Fuel*, 2008, 87: 1591-1600
- [10] Goodwin D G. Object-Oriented Software for Reacting Flows [EB/OL]. [2012-04-23]. <http://www.cantera.org>