

# 蜂窝状催化剂脱硝过程数值计算

范红梅, 仲兆平, 金保升, 李 锋

(东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

**摘 要:**对蜂窝状催化剂内部的对流、传质、化学反应过程进行分析研究。建立壁面区域的控制方程,由几何对称性及扩散平衡写出边界条件,生成自适应网格,利用有限差分法对控制方程进行离散,求壁面 NO 浓度分布;建立蜂窝状催化剂通道内部区域的控制方程,由几何对称性及扩散平衡写出边界条件,采用交替方向隐式(ADI)算法对控制方程进行离散;最后通过方程式联立并求解,得到对于给定温度、气流速率、一定的脱硝效率和可接受氨泄漏量的条件下最佳 NH<sub>3</sub>/NO 比的计算式。实例计算得出:SCR 反应仅发生在靠近催化剂壁面的一薄层内,其余部分均为死区;由催化剂单个孔内 NH<sub>3</sub> 和 NO 沿轴向的浓度分布情况,得到各断面上 NH<sub>3</sub> 的浓度下降比 NO 来得快,主要由于 NH<sub>3</sub> 在高温下被氧化而导致的结果;由一定 NO 进气浓度、温度和气流速率下的最佳 NH<sub>3</sub>/NO 比,得出最合适的 NH<sub>3</sub> 给气流量与 NO 不是等摩尔。

**关 键 词:**蜂窝状催化剂;脱硝;数值计算

中图分类号:TK16;TQ039 文献标识码:A

## 符号说明

- $D_c$ —组分有效扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- $D_g$ —组分分子扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- $\mu$ —气体动力粘度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;
- $r$ —反应速率表达式;
- $L$ —催化剂通道长度/ $\text{m}$ ;
- $L_c$ —催化剂通道断面湿周,等于 4 倍的催化剂通道边长/ $\text{m}$ ;
- $s$ —催化剂通道断面面积/ $\text{m}^2$ ;
- $P_{\text{NH}_3}$ —NH<sub>3</sub> 的反应浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- $P_{\text{NO}}$ —NO 的反应浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- $P_{i,j}$ — $i, j$  节点的反应物浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- $V_{sp}$ —空间速度/ $\text{h}^{-1}$ ;
- $k_1$ —SCR 主反应(NO 被 NH<sub>3</sub> 还原)的反应速率常数;
- $k_2$ —SCR 副反应(NH<sub>3</sub> 氧化成 N<sub>2</sub>)的反应速率常数;
- $\bar{P}_{\text{NH}_3 \text{out}}$ —计算氨泄漏量;
- $\bar{P}_{\text{NH}_3 \text{out, standard}}$ —可接受标准氨泄漏量,为一定值;
- $x_{\text{NO standard}}$ —给定 NO<sub>x</sub> 的标准转化率;

## 引 言

NH<sub>3</sub> 作还原剂选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 的方法(SCR-DeNO<sub>x</sub>),因其成熟可靠、脱氮效率高、选择性好、性价比高,已被应用在固定源排气净化过程中,并实现了工业化运行。SCR 商业催化剂多采用整体式蜂窝状和板式两种形态。由于蜂窝状催化剂具有许多通道,降低了压降,同时具有高的比表面积,高反复利用率,耐磨损和耐灰尘沉积等特性,在燃煤烟气脱硝装置中广泛应用<sup>[1~2]</sup>。尾气中 NH<sub>3</sub> 残留是 SCR 系统的关键操作问题之一。过量 NH<sub>3</sub> 的给入不仅造成原料浪费,同时也会造成对周围大气的污染,因此在实际 SCR 运行过程中应控制 NH<sub>3</sub> 的给入量,使得剩余在烟气中的 NH<sub>3</sub> 浓度不应超过  $3.795 \text{ mg/m}^3$ <sup>[3]</sup>。

文中详细地考虑了蜂窝状催化剂内部发生对流、传质和化学反应过程,根据假设建立了三维数学模型,通过计算得到:SCR 系统脱硝过程中,蜂窝状催化剂壁面区域内 NO 浓度分布以及蜂窝状催化剂通道内部区域 NH<sub>3</sub> 和 NO 沿轴向的浓度分布情况,及在一定的 NO 进气浓度、温度和气流速率下,最佳的 NH<sub>3</sub>/NO 比值。

## 1 蜂窝状催化剂脱硝过程 3-D 数学模型的建立

### 1.1 假设

蜂窝状催化剂单孔通道如图 1 所示,为了使问题简化,做如下假设:

(1) 由于反应物浓度较低,反应过程中产生的热量很少,认为整个过程是等温的。

(2) 认为尾气和反应气体是预混合的,在整个催化剂断面上气流是均匀分布的,催化剂断面上各

通道是均匀一致的, 这样整个催化剂断面上的物理化学过程就简化为分析其中一个通道。

(3) 假设扩散过程符合 FICK 定律, 和对流作用相比, 气相中反应物的轴向扩散可以忽略。

(4) SCR 反应符合 E-R 机理模型<sup>[4]</sup>, 在 NO 被 NH<sub>3</sub> 还原的同时, 考虑 NH<sub>3</sub> 氧化的副反应<sup>[5]</sup>。

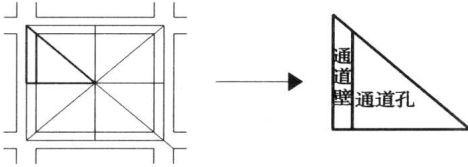


图 1 蜂窝状催化剂单孔通道示意图

### 1.2 建立蜂窝状催化剂壁面区域的控制方程及边界条件

蜂窝状催化剂壁面区域如图 2 所示(其中  $\xi$  为  $xy$  平面上与  $x$  轴成  $45^\circ$  角的方向)。由反应物扩散速率与催化剂壁面内的反应速率相等, 建立反应物  $S$  (NO, NH<sub>3</sub>) 的物料恒算式得:

$$D_e \left( \frac{\partial^2 p_s}{\alpha^2} + \frac{\partial^2 p_s}{\beta^2} + \frac{\partial^2 p_s}{\xi^2} \right) = r \quad (1)$$

其中:  $\frac{\partial p_s}{\alpha} \gg \frac{\partial p_s}{\beta}, \frac{\partial p_s}{\beta} \gg \frac{\partial p_s}{\xi}$

则:  $\frac{\partial^2 p_s}{\alpha^2} \gg \frac{\partial^2 p_s}{\beta^2}, \frac{\partial^2 p_s}{\beta^2} \gg \frac{\partial^2 p_s}{\xi^2}$

式(1)可以简化为:

$$D_e \left( \frac{\partial^2 p_s}{\alpha^2} + \frac{\partial^2 p_s}{\beta^2} \right) = r \quad (2)$$

式中:  $r$ —Eley-Rideal (ER) 反应机理的速率反应方程表达式。

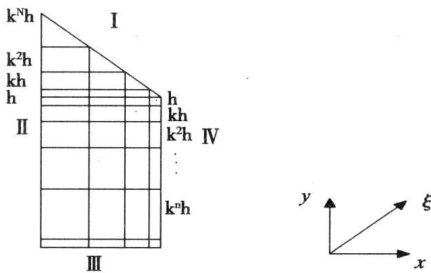


图 2 蜂窝状催化剂壁面区域 A 示意图

对于复合反应, 如果各个反应的反应速率已知, 则按组分  $A_i$  计算的复合反应的反应速率, 应等于各个反应所消耗或生成组分  $A_i$  的速率之代数和<sup>[5~9]</sup>。如果考虑在 NO 被 NH<sub>3</sub> 还原的同时, 进行 NH<sub>3</sub> 氧化的复杂反应, 则由式(2)得到:

$$D_e \left( \frac{\partial^2 p_{NO}}{\alpha^2} + \frac{\partial^2 p_{NO}}{\beta^2} \right) = k_1 p_{NO} \frac{K_{NH_3} p_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} p_{NH_3}}$$

$$D_e \left( \frac{\partial^2 p_{NH_3}}{\alpha^2} + \frac{\partial^2 p_{NH_3}}{\beta^2} \right) = k_1 p_{NO} \frac{K_{NH_3} p_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} p_{NH_3}} + k_2 p_{NH_3}$$

边界条件(边界 I、II、III 由于几何对称性, 得:

$$\frac{\partial \varphi_s}{\alpha} = \frac{\partial \varphi_s}{\beta} = \frac{\partial \varphi_s}{\xi} = 0 \quad (3, 4, 5)$$

边界 IV, 边界左侧和右侧扩散平衡:

$$D_e \left. \frac{\partial \varphi_s}{\alpha} \right|_{\text{壁面}} = D_g \left. \frac{\partial \varphi_s}{\alpha} \right|_{\text{气相}} \quad (6)$$

### 1.3 建立蜂窝状催化剂通道内部区域的控制方程及边界条件

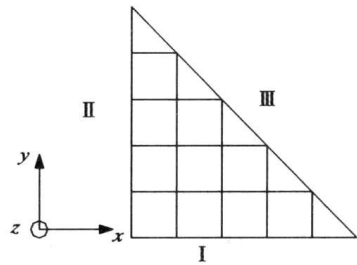


图 3 蜂窝状催化剂通道区域 B 示意图

蜂窝状催化剂通道区域如图 3 所示。考虑入口边界层长度, 在上述假设条件下, 对反应物  $S$  (NH<sub>3</sub>, NO) 建立 3-D 稳定传质模型:

$$u_x(x, y, z) \frac{\partial \varphi_s}{\alpha} + u_y(x, y, z) \frac{\partial \varphi_s}{\beta} + u_z(x, y, z) \frac{\partial \varphi_s}{\xi} = D_g \left( \frac{\partial^2 p_s}{\alpha^2} + \frac{\partial^2 p_s}{\beta^2} + \frac{\partial^2 p_s}{\xi^2} \right) \quad (7)$$

其中:  $\frac{\partial \varphi_s}{\alpha} \gg \frac{\partial \varphi_s}{\beta}, \frac{\partial \varphi_s}{\beta} \gg \frac{\partial \varphi_s}{\xi}$

则:  $\frac{\partial^2 p_s}{\alpha^2} \gg \frac{\partial^2 p_s}{\beta^2}, \frac{\partial^2 p_s}{\beta^2} \gg \frac{\partial^2 p_s}{\xi^2}$

由于入口段长度和整个通道长度相比短得多, 同时  $u_z \gg u_x (u_z \gg u_y)$ , 通过验证, 在  $x-y$  方向上对流项可以忽略, 则式(7)简化成如下形式:

$$\frac{\partial \varphi_{NO}}{\xi} = \frac{D_g}{u_z(x, y)} \left( \frac{\partial^2 p_{NO}}{\alpha^2} + \frac{\partial^2 p_{NO}}{\beta^2} \right) \quad (8a)$$

$$\frac{\partial \varphi_{NH_3}}{\xi} = \frac{D_g}{u_z(x, y)} \left( \frac{\partial^2 p_{NH_3}}{\alpha^2} + \frac{\partial^2 p_{NH_3}}{\beta^2} \right) \quad (8b)$$

由于对称性, 边界条件可以写成如下形式:

边界 I、III

$$\frac{\partial \varphi_s}{\alpha} = \frac{\partial \varphi_s}{\xi} = 0 \quad (9)$$

其中:  $\xi-x, y$  平面上与  $x$  轴成  $45^\circ$  角的方向。

边界 II, 边界左侧和右侧扩散平衡:

$$D_e \frac{\partial P_s}{\partial x} \Big|_{\text{壁面}} = D_g \frac{\partial P_s}{\partial x} \Big|_{\text{气相}} \quad (10)$$

## 2 数值计算方法

### 2.1 壁面区域的控制方程及边界条件的离散

网格划分: 在区域 A 的右上角浓度梯度变化较大, 因此网格点分布必须选择变步长的, 为了在区域 A 获得一个合理的数值解, 采用自适应网格, 即在浓度梯度大的区域增加网格节点生成密网格, 相反, 在浓度梯度小(或浓度梯度几乎不发生变化)的区域减少网格的生成, 如图 2 所示。对于区域 A 中不规则部分(边界 I)采用梯形边界逼近真实边界的方法<sup>[7]</sup>。

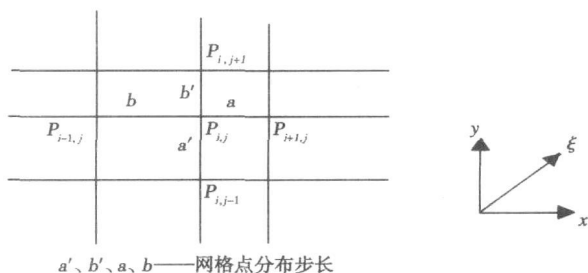


图 4 蜂窝状催化剂壁面区域 A 节点划分示意图

图 4 为蜂窝状催化剂壁面区域 A 节点划分示意图。用有限差分近似表达式对式(2)进行离散, 这里以求壁面 NO 浓度分布为例。取任意一个节点  $(i, j)$  对  $x, y$  变量进行二级泰勒展开得到对壁面区域的控制方程的离散形式:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{a(a+b)} P_{NO, i+1, j} + \frac{1}{b(a+b)} P_{NO, i-1, j} + \\ & \frac{1}{a'(a'+b')} P_{NO, i, j-1} + \frac{1}{b'(a'+b')} P_{NO, i, j+1} - \\ & \left( \frac{1}{ab} + \frac{1}{a'b'} \right) P_{NO, i, j} - \frac{rh^2}{2D_e} = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

对壁面区域控制方程的边界条件进行离散:

由式(3)~式(6)得:

$$P_{NO, kj+1} = P_{NO, i, j+1} \quad (12)$$

$$P_{NO, i+1, j} = P_{NO, i-1, j} \quad (13)$$

$$P_{NO, ij} = P_{NO, i+1, j+1} \quad (14)$$

$$D_e \frac{P_{NO, kj} - P_{NO, i-1, j}}{ah} = D_g \frac{P_{NO, i+1, j} - P_{NO, ij}}{ah} \quad (15)$$

### 2.2 蜂窝状催化剂通道内部区域的控制方程及边界条件的离散

式(8)为 3-D 空间抛物线型偏微分方程, 采用交替方向隐式(ADI)算法进行求解<sup>[8]</sup>。对于区域 B 中不规则部分(边界 III)采用梯形边界逼近真实边界的方法<sup>[7]</sup>, 如图 3 所示。控制式(8a)可以离散成如下形式:

$$\begin{aligned} \frac{P_{NO, i, j}^{n+1/2} - P_{NO, i, j}^n}{\Delta t/2} &= \frac{D_g}{u_z(x, y, z)} \left( \frac{P_{NO, i-1, j}^n - 2P_{NO, ij}^n + P_{NO, i+1, j}^n}{(\Delta x)^2} \right. \\ & \left. + \frac{P_{NO, i, j-1}^{n+1/2} - 2P_{NO, ij}^{n+1/2} + P_{NO, i, j+1}^{n+1/2}}{(\Delta y)^2} \right) \end{aligned} \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} \frac{P_{NO, i, j}^{n+1} - P_{NO, ij}^{n+1/2}}{\Delta t/2} &= \frac{D_g}{u_z(x, y, z)} \left( \frac{P_{NO, i-1, j}^{n+1} - 2P_{NO, ij}^{n+1} + P_{NO, i+1, j}^{n+1}}{(\Delta x)^2} \right. \\ & \left. + \frac{P_{NO, i, j-1}^{n+1/2} - 2P_{NO, ij}^{n+1/2} + P_{NO, i, j+1}^{n+1/2}}{(\Delta y)^2} \right) \end{aligned} \quad (16b)$$

参照文献[9]的数值计算公式  $u_z(x, y)$ , 确定通道内任意点  $(x, y, z)$  的流速。显式的稳定性条件受到步长  $\Delta z$  的约束。为了保证数值计算的稳定性, 在  $z$  轴方向选择一个合适的步长。对于控制式(8)其稳定条件为<sup>[7~8]</sup>:  $\frac{k\Delta z}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{4}$ , 其中  $k = \frac{D_g}{u_z(x, y, z)}$ 。蜂窝状催化剂内孔区域的控制方程的边界条件离散, 可由式(9)和式(10)得:

$$P_{NO, ij} = P_{NO, i+1, j+1} \quad (17a)$$

$$P_{NO, i, j+1} = P_{NO, k, j-1} \quad (17b)$$

$$\frac{P_{NO, i+1, j} - P_{NO, ij}}{dx} \Big|_{\text{气相}} = \frac{D_e}{D_g} \frac{\partial P_{NO}}{\partial x} \Big|_{\text{壁面}} \quad (18)$$

### 2.3 蜂窝状催化剂通道内部区域平均浓度及壁面浓度的计算

$$\bar{p}_z = \int_s u_z p_z ds / \int_s u_z ds \quad (0 < z < L) \quad (19)$$

$$\bar{p}_{z, \text{wall}} = \frac{1}{L_c} \int_0^{L_c} p_z dl \quad (20)$$

## 3 最佳 NH<sub>3</sub>/NO 比的确定

最佳的 NH<sub>3</sub>/NO 比即为 NH<sub>3</sub> 的给入量能够使 NH<sub>3</sub> 和 NO 的反应进行到催化剂通道的末端, 而催化剂出口处的浓度又要求不超过可接受的氨泄漏量(3.795 mg/m<sup>3</sup>)。通过以下式子联立, 得到对于给定温度、气流速率、一定的脱硝效率和可接受氨泄漏量的条件下的最佳 NH<sub>3</sub>/NO 比:

$$(\bar{p}_{\text{NH}_3, \text{out}} - \bar{p}_{\text{NH}_3, \text{out, standard}})^2 \rightarrow 0 \quad (21)$$

$$[\bar{p}_{\text{NO, out}} - \bar{p}_{\text{NO, in}} (1 - x_{\text{NO, standard}})]^2 \rightarrow 0 \quad (22)$$

## 4 计算实例以确定最佳 $\text{NH}_3/\text{NO}$ 比

### 4.1 实例条件

国内某电厂 300 MW 机组, 烟气流量 1 010 466  $\text{m}^3/\text{h}$ , SCR 反应器设计条件: 反应器中空速  $V_{\text{SP}} = 6\ 890\ \text{h}^{-1}$ , 烟气温度  $380\ ^\circ\text{C}$ , 烟气流速  $5.55\ \text{m/s}$ , 反应器入口  $\text{NO}_x$  浓度(以  $\text{NO}_2$  计):  $\leq 450\ \text{mg}/\text{m}^3$ , 反应器出口  $\text{NO}_x$  浓度:  $\leq 45\ \text{mg}/\text{m}^3$ ,  $\text{NH}_3$  的消耗量:  $175\ \text{kg}/\text{h}$ , 要求  $\text{NH}_3$  的泄漏量  $\leq 3.795\ \text{mg}/\text{m}^3$ . SCR 反应器中蜂窝状催化剂布置情况如下: SCR 反应器总共布置三层催化剂, 其中一层为预备层. 每层的催化剂布置 6 套  $\times$  7 套, 每套框架的催化剂单元数为 8 个  $\times$  8 个, 每个蜂窝状催化剂单元断面尺寸为:  $150\ \text{mm} \times 150\ \text{mm}$ , 长度为  $606\ \text{mm}$ , 催化剂单元断面正方形通道数目为  $21 \times 21$ , 通道尺寸为  $6\ \text{mm} \times 6\ \text{mm}$ , 催化剂通道壁厚为  $1.1\ \text{mm}$ .

### 4.2 计算结果与讨论

#### 4.2.1 蜂窝状催化剂壁面区域 NO 的浓度分布

由图 5 所示催化剂壁面的浓度梯度, 表明反应只发生在靠近催化剂壁面的一个薄层中, 而且经过

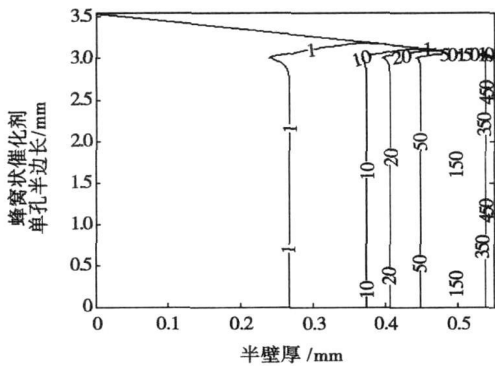
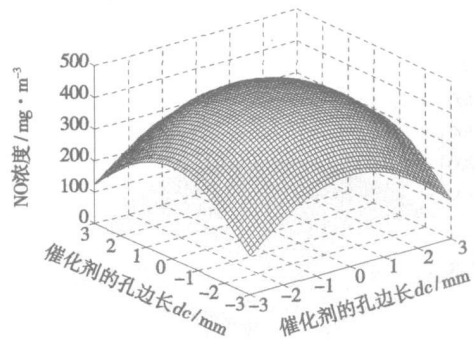


图 5  $380\ ^\circ\text{C}$  时催化剂壁面 NO 浓度分布曲线图  
(图中等值线标注的浓度值单位为  $\text{mg}/\text{m}^3$ )

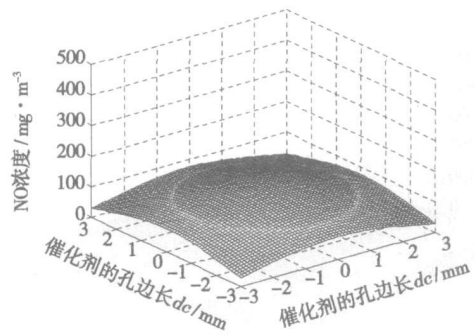
计算得出反应速率常数越大, 则发生反应的催化剂壁面的薄层厚度越小, 即在整体式蜂窝状催化剂孔内传质的情况下, 由于在催化剂壁面的孔内  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}$  的反应速率远远大于其相应的扩散速率, 这意味着反应物尚未扩散到催化剂颗粒中心, 便提早全部反应掉. 这样在内扩散控制时出现死区, 即有一部分催化剂完全没有被利用. 从图中可以看出  $380\ ^\circ\text{C}$  时催化剂被利用的薄层的厚度仅为  $0.29\ \text{mm}$ , 约占催化剂半壁厚的  $52\%$ , 其余部分均为死区. 通过计算得到: 随着催化剂壁面反应物浓度的减小以及反应温度的升高(反应速率常数增大), 发生反应的催

化剂壁面区域的薄层厚度将越小. 同时图中还可以看出, 除了在催化剂通道的拐角处,  $\text{NO}$  在  $y$  轴方向的浓度梯度几乎为零, 即  $\partial p_{\text{NO}}/\partial y \approx 0$ .

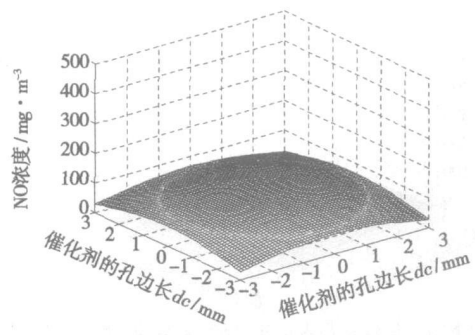
#### 4.2.2 蜂窝状催化剂通道内气体浓度分布



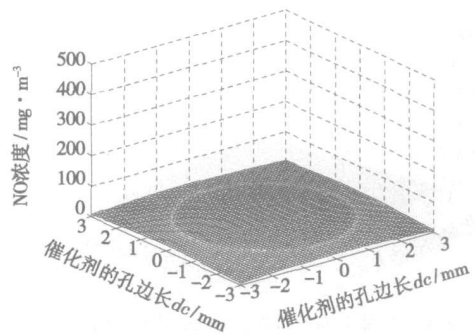
(a) 距离第一层催化剂入口断面 60 mm 处 NO 浓度分布



(b) 第一层催化剂出口断面处 NO 浓度分布



(c) 距离第二层催化剂入口断面 60 mm 处 NO 浓度分布



(d) 距离第二层催化剂出口断面 40 mm 处 NO 浓度分布

图 6 蜂窝状催化剂通道内 NO 气体浓度分布

当计算条件的出口烟气温度的为 380 °C; NO 入口的起始浓度为 450 mg/m<sup>3</sup>; NH<sub>3</sub>/NO 比为 1.0; 空速为 6 890 h<sup>-1</sup>时, SCR 反应器中蜂窝状催化剂单通道内气体浓度分布如图 6 和图 7 所示。

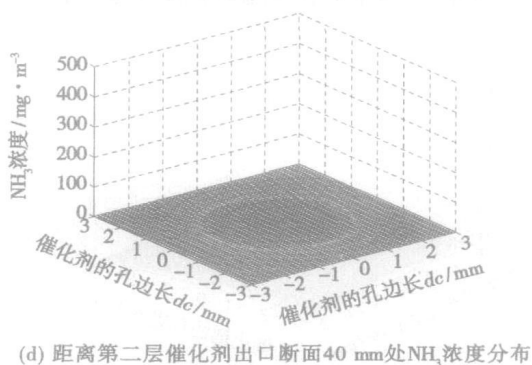
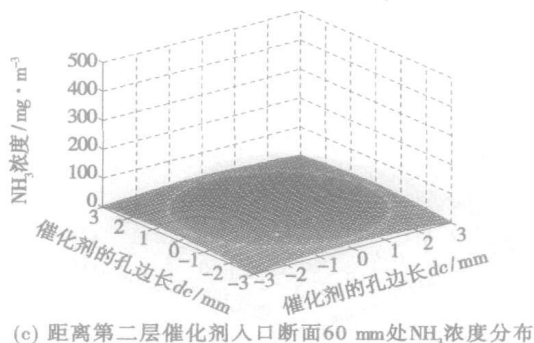
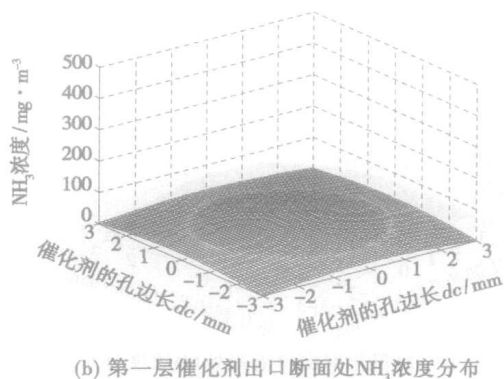
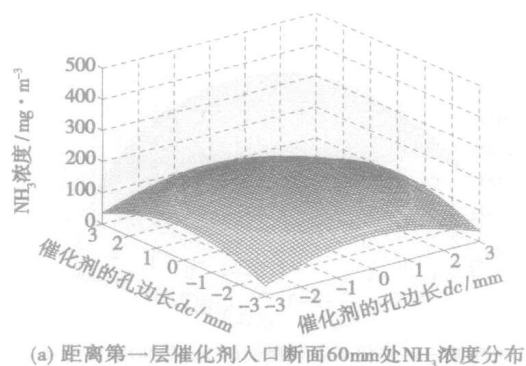


图 7 蜂窝状催化剂通道内 NH<sub>3</sub> 气体浓度分布

比较图 6 和图 7 可以看出各断面上 NH<sub>3</sub> 浓度的下降比 NO 来得快, 主要是由于 NH<sub>3</sub> 在高温下被氧

化而导致的结果。图 7(d)在距离第二层催化剂断面出口 40 mm 处 NH<sub>3</sub> 的壁面浓度接近于零, 催化剂通道内只剩下 NO, 即 NH<sub>3</sub> 和 NO 停止反应, 因此从该断面处一直到催化剂通道的出口断面, NO 的浓度分布几乎不发生变化。此时 NO 的转化率约为 87%。如果有足够的 NH<sub>3</sub> 能保证 NH<sub>3</sub> 和 NO 的反应进行到催化剂通道的末端, NO 的转化率还可以进一步提高。下面把 NH<sub>3</sub>/NO 比提高到 1.1:1, 其它条件不变再进行计算。

#### 4.2.3 沿着催化剂长度方向各断面 NH<sub>3</sub> 和 NO 的浓度

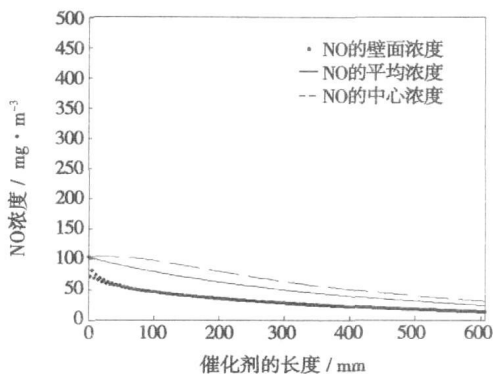
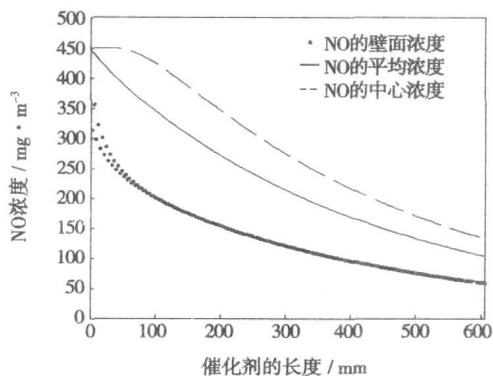
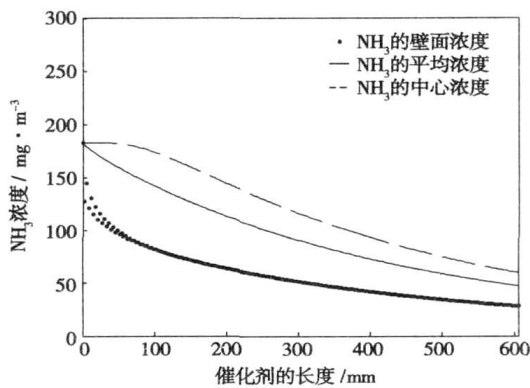


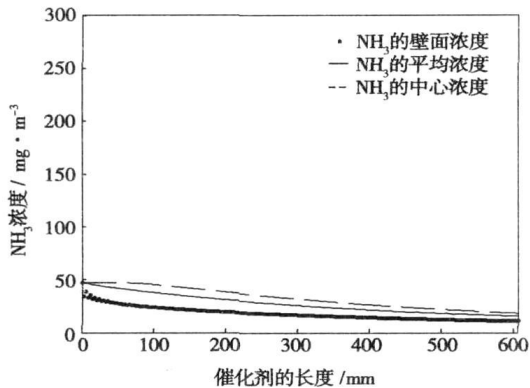
图 8 沿催化剂长度方向 NH<sub>3</sub> 和 NO 的浓度分布

为了更好地反映各断面上 NH<sub>3</sub> 和 NO 的浓度分布与发展情况, 进一步计算得到该电厂 300 MW 机组, 出口烟气温度的为 380 °C时, NO 入口的起始浓度为 450 mg/m<sup>3</sup>; H<sub>3</sub>/NO 比为 1.1, 空速为 6 890 h<sup>-1</sup>时, SCR 反应器中沿着催化剂长度方向各断面 NH<sub>3</sub> 和 NO 的中心浓度、壁面浓度及平均浓度的分布及发展曲线, 如图 8 和图 9 所示。图 8 可以看出 NH<sub>3</sub> 和 NO 的壁面浓度比同断面上的中心浓度、平均浓度来得低。从催化剂通道的入口断面至入口断面 10 mm 处中心浓度基本保持定值 450 mg/m<sup>3</sup>, 而在催

化剂通道壁面的反应气体浓度发生了骤降(从  $450 \text{ mg/m}^3$  下降  $359 \text{ mg/m}^3$ ),这是由于蜂窝状催化剂通道入口处外扩散阻力很大而造成的。在该断面以后的断面外扩散的影响趋于平稳。此时,反应速率和传质速率相比增加很快,催化剂壁面反应物的浓度持续下降,直到传质过程成为速率控制步骤,此后脱硝速率降低。从图8中可以看出在催化剂通道长度的50%处(第一层催化剂出口断面处),NO的转化率达77%,在后面50%的催化剂通道长度上,脱硝速率则大大降低。计算得到:从催化剂入口断面到传质过程成为速率控制步骤的断面之间的距离随SCR反应速率的升高,反应器内气流速度的减小而减小。如图9所示,为了追求高的NO转化率,把



(a) 第一层催化剂沿长度方向各断面 $\text{NH}_3$ 的浓度分布



(b) 第二层催化剂沿长度方向各断面 $\text{NH}_3$ 的浓度分布

图9 第一、二层催化剂沿气体长度方向 $\text{NH}_3$ 的浓度分布曲线

$\text{NH}_3/\text{NO}$  比提高到 1.1:1, 此时NO的转化率达95%, 氨泄漏量则达到  $15.18 \text{ mg/m}^3$ , 这表明多余的一部分 $\text{NH}_3$ 没有参加反应而逸出, 从而对周围环境造成二次污染。因此, 所谓的最佳 $\text{NH}_3/\text{NO}$ 比即为 $\text{NH}_3$ 的给入量能够使 $\text{NH}_3$ 和NO的反应进行到催化剂通道的末端, 而催化剂出口处的浓度又要求不超过可接受的氨泄漏量 ( $3.795 \text{ mg/m}^3$ )。

#### 4.2.4 最佳 $\text{NH}_3/\text{NO}$ 比的确定

在出口烟气温度为  $380^\circ\text{C}$ 、NO入口的起始浓度为  $450 \text{ mg/m}^3$ 、空速为  $6890 \text{ h}^{-1}$ 时, 计算出不同 $\text{NH}_3/\text{NO}$ 比条件下 $\text{NH}_3$ 的泄漏量与NO的转化率, 绘制成图10。从图10可以看出当 $\text{NH}_3/\text{NO}$ 比为1.02时, 氨气的泄漏量达到可接受的值 ( $3.795 \text{ mg/m}^3$ ), 通过作图可以得到此时NO的最大转化率为90%, 即1.02是计算条件下的最佳 $\text{NH}_3/\text{NO}$ 比, 这与该电厂300MW机组的SCR反应器的设计要求( $\text{NH}_3/\text{NO}$ 比为1.04,  $\text{NH}_3$ 的泄漏量 $\leq 3.795 \text{ mg/m}^3$ , NO的转化率达90%以上)基本一致。通过计算得到的最佳 $\text{NH}_3/\text{NO}$ 比与设计值相比略小一些, 可能有以下原因造成: (1) 由于目前国内使用的脱硝催化剂均为进口产品, 国外厂商不对外公布具体催化剂的反应速率常数, 在这里根据估算<sup>[10]</sup>, 可能与实际催化剂的速率常数有些差异; (2) 数值模拟过程中使用的 $\text{NH}_3$ 氧化反应速率值参照国外数据, 可能与实际值存在一定误差。

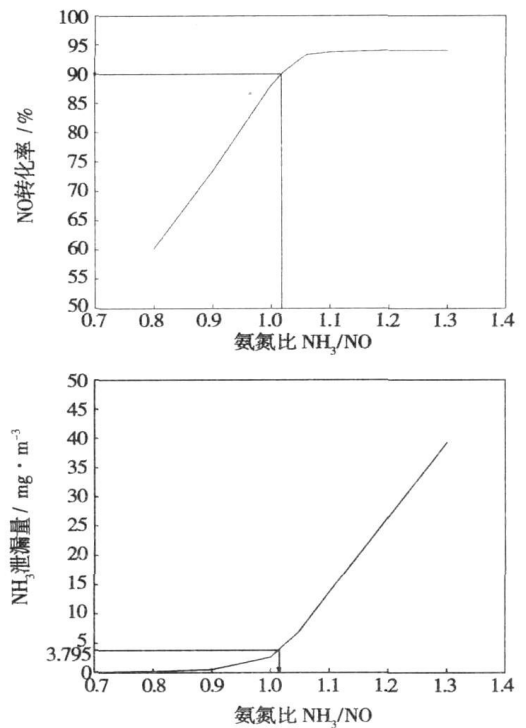


图10  $380^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{NO},0}=450 \text{ mg/m}^3$ 、空速  $V_{\text{sp}}=6890 \text{ h}^{-1}$ 时, NO转化率和 $\text{NH}_3$ 泄漏量

## 5 结论

(1) 考虑了蜂窝状催化剂内部发生对流、传质和化学反应过程, 根据假设建立了3-D数学模型, 通过实际例子的计算得出:  $380^\circ\text{C}$ 时催化剂被利用的薄层

的厚度约占催化剂半壁厚的 52%，其余部分均为死区。随着反应温度的升高、催化剂壁面反应物浓度的减少，发生反应的催化剂壁面区域的薄层厚度就越小。因此，在满足机械强度条件下可以适当减少催化剂壁面的厚度，以节省催化剂原料的使用。

(2) 通过计算蜂窝状催化剂通道内气体浓度分布，得到各断面上 NH<sub>3</sub> 的浓度的下降比 NO 来得快，主要是由于 NH<sub>3</sub> 在高温下被氧化而导致的结果。最佳的 NH<sub>3</sub>/NO 比即为 NH<sub>3</sub> 的给入量能够使 NH<sub>3</sub> 和 NO 的反应进行到催化剂通道的末端，而催化剂出口处的浓度又要求不超过可接受的氨泄漏量 (3.795 mg/m<sup>3</sup>)。

(3) 通过对国内某电厂 SCR 反应器的数值计算，得到在一定的 NO 进气浓度、温度和气流速率下最佳的 NH<sub>3</sub>/NO 比值。从计算结果可以看出最合适的 NH<sub>3</sub> 流量与 NO 不是等摩尔，其最主要的原因是存在 NH<sub>3</sub> 氧化的副反应。另外，通过分析得到影响最佳 NH<sub>3</sub>/NO 比主要因素有以下几个：催化剂的形状(最主要的是催化剂的长度)；温度；气流速率；实际应用中还与 NH<sub>3</sub> 和 NO 的混合是否均匀有关(即与喷氨系统有关)。

参考文献:

[ 1 ] ENRICO TRONCONI, ALESSANDRA BERETTA. The role of inter-and intra-phase mass transfer in the SCR-DeNO<sub>x</sub> reaction over catalysts of different shapes[ J ] .Catalysis Today, 1999, 52: 249- 258.

[ 2 ] ANA BAHAMONDE, ALESSANDRA BERETTA, PEDRO AVILA et al. An experimental and theoretical investigation of the behavior of a monolithic Ti-V-W-sepiolite catalyst in the reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> [ J ] .Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 2516- 2521.

[ 3 ] 吴忠标. 大气污染控制工程[ M ] .北京: 科学出版社, 2002.

[ 4 ] 范红梅, 仲兆平, 金保升, 等. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂氨法 SCR 脱硝反应动力学研究[ J ] .燃料化学学报, 2006, 34(3): 377- 380.

[ 5 ] SCHAUB G, UNRUH D, WANG J, et al. Kinetic analysis of selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction(SCR) in a catalytic filter[ J ] . Chemical Engineering and Processing, 2003, 42: 365- 371.

[ 6 ] 李绍芬. 化学与催化反应工程[ M ] .北京: 化学工业出版社, 1986.

[ 7 ] 陶文铨. 数值计算传热学[ M ] .西安: 西安交通大学出版社, 1988.

[ 8 ] 帕坦卡. 传热与流体流动的数值计算[ M ] .张政, 译.北京: 科技出版社, 1984.

[ 9 ] HAN L S. Hydrodynamic entrance Length for incompressible laminar flow in rectangular ducts[ J ] . J Apple Mech, 1960, 27: 403.

[ 10 ] KOEBEL M, ELSENER M. Selective catalytic reduction of NO over commercial de NO<sub>x</sub>-catalysts; experimental determination of kinetic and thermodynamic parameters[ J ] . Chemical Engineering Science, 1998, 53(4): 657- 669.

(编辑 渠 源)

(上接第 442 页)

表 1 不同燃烧状态关联维的均值和方差

	均值	方差
稳定燃烧	6.731 0	0.003 9
不稳定燃烧	5.969 7	0.002 9

样本信号的采样频率仅为 1 kHz，对应的采样周期为 1 ms；采样数据点的个数为 1 024，采样时间窗口的总长度为 1.024 s。因此，响应时间稍稍大于 1 s，算法有较高的实时性。

5 结 论

采用相空间重构理论对实测火焰时间序列信号进行了定性分析和定量计算，结果表明：在稳定燃烧状态下，火焰信号的二维相平面图比较宽，关联维在 6.585 5 ~ 6.841 5 之间；在非稳定燃烧状态下，火焰信号的二维相平面图比较窄，关联维在 5.884 3 ~ 6.090 7 之间。两种工况下，火焰时间序列信号的相空间图和关联维明显不同，稳定燃烧时的关联维总

比不稳定燃烧时的关联维大得多，因此，提出采用关联维作为锅炉炉膛火焰燃烧状态识别的特征参数。

采用关联维判别火焰的燃烧状态，采样频率仅需 1 kHz，数据存储容量为 1024×10 bit，A/D 转换器的有效位数为 10，对嵌入式微处理器的硬件配置要求不高，便于实施。文中所提出的燃烧诊断方法为发展新型光学式火焰检测器提供了参考依据。

参考文献:

[ 1 ] 华彦平, 邹 煜, 吕震中. 现代燃煤电站锅炉火焰检测综述[ J ] .热能动力工程, 2004, 16(1): 1- 4.

[ 2 ] 陈 颢. 分形与混沌在地球科学中的应用[ M ] .北京: 学术期刊出版社, 1989.

[ 3 ] 王东生. 混沌分形及其应用[ M ] .北京: 中国科学技术出版社, 1995.

[ 4 ] RAND D, YOUNG L S. Dynamical system and turbulence lecture notes in mathematics[ M ] . Berlin: Springer-verlag Inc, 1982.

[ 5 ] 吴振升, 王 玮, 黄 梅, 等. 基于相空间重构的高压断路器振动信号特征分析[ J ] .现代电力, 2006, 23(1): 10- 14.

(编辑 渠 源)

can reach 0.74 V. When the current density is 45 mA/cm<sup>2</sup>, the output voltage can reach 0.65 V and the cell can maintain a continuous and stable operation for 20 hours. A pyrolysis and direct carbon fuel-cell combined system is proposed and with C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> serving as an example, an analysis was performed of the combined system having a maximal power generation efficiency of 76.5%. This indicates that the system in question will have a brilliant application prospect in future centralized power plants. **Key words:** direct carbon fuel cell, graphite, fusible hydroxide, open-circuit voltage

**蜂窝状催化剂脱硝过程数值计算 = Numerical Calculation of a Honeycomb-shaped Catalyst Denitration Process** [刊, 汉] / FAN Hong-mei, ZHONG Zhao-ping, JIN Bao-sheng, et al (College of Energy Source and Environment under the Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(4). — 450 ~ 456

An analytic study was conducted of the convection, mass transfer and chemical reaction process occurring inside a honeycomb-shaped catalyst and a control equation established for the wall surface areas. Boundary conditions were written out on the basis of the geometrical symmetry and diffusion balance with self-adaptive meshes being generated. A discretization of the control equation was performed by using a finite difference method to seek a solution of NO concentration distribution on wall surfaces. Established was a control equation for the inner areas in the honeycomb-shaped catalyst passage and written out were the boundary conditions on the basis of the geometrical symmetry and diffusion balance. A discretization of the control equation was conducted by using an alternating-direction implicit (ADI) algorithm. Finally, simultaneous equations were set up and a solution was sought. Obtained was an optimum NH<sub>3</sub>/NO-ratio-based formula for a given temperature, air-flow velocity and certain denitration efficiency as well as under the condition of an acceptable ammonia leakage rate. A specific-case calculation shows that SCR (selective catalytic reduction) reaction only occurs in a thin layer close to the catalyst wall surface and the others are all dead zones. From the concentration distribution of the NH<sub>3</sub> and NO in a catalyst single hole along the axial direction, it can be shown that the concentration of NH<sub>3</sub> in various sections drops quicker than the concentration of NO, a result mainly caused by NH<sub>3</sub> being oxidized at a high temperature. From the optimum NH<sub>3</sub>/NO ratio at a certain NO admission concentration, temperature and air-flow velocity, one can conclude that the most suitable NH<sub>3</sub> gas-feeding flow rate is not equimolar with the amount of NO. **Key words:** honeycomb-shaped catalyst, denitration, numerical calculation

**湿法烟气脱硫喷淋塔的实验与反应模型研究 = A Study of Experimental and Reaction Models for the Spray Towers of Wet-method Flue-gas Desulfuration** [刊, 汉] / ZHAO Jian-zhi, JING Bao-sheng, ZHONG Zhao-ping (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096), SUN Ke-qin (Suyuan Environment Protection Engineering Stock Co. Ltd., Nanjing, China, Post Code: 210024) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(4). — 457 ~ 462

Established was a spray-tower test stand for limestone/gypsum wet-method flue-gas desulfuration. An experimental study was performed of the mechanism governing the impact of important operating parameters on the desulfuration efficiency of a spray tower. The test results show that it is possible to raise the desulfuration efficiency by employing the following measures: raising liquid-gas ratio and slurry pH value, lowering the flue gas temperature and its flow speed, reducing SO<sub>2</sub> concentration of the inlet flue gas and performing a forced oxidation. The spray slurry was divided into two existing forms: namely, spray liquid droplets and tower-wall liquid film. Models for them were respectively set up. The desulfuration process of the spray liquid droplets was calculated by using a Gerbec liquid-droplet desulfuration model. The flow of tower-wall liquid film was divided into two states, namely, laminar flow and undulatory laminar flow. A new reaction model for calculating desulfuration in the spray tower has been developed. The calculation results obtained by using the model show that relative to the Gerbec liquid-droplet model, the calculation results of the reaction model under discussion are in better agreement with the experimental data. **Key words:** flue gas desulfuration, spray tower, desulfuration efficiency, tower-wall liquid film, reaction model