

选择性催化还原烟气脱硝过程数学模拟研究

董建勋¹, 王松岭¹, 李永华¹, 李辰飞²

(1. 华北电力大学 能源与动力工程学院, 河北 保定 071003; 2. 国家电站燃烧工程技术研究中心, 辽宁 沈阳 110034)

摘 要: SCR 烟气脱硝反应过程数学模型是催化反应器设计、运行控制的基础。进行了 SCR 烟气脱硝反应的实验研究, 考察了有关参数对脱硝性能的影响, 获得了脱硝性能与这些参数之间关系的定量数据; 根据 SCR 烟气脱硝反应过程的有关机理, 建立了 SCR 烟气脱硝反应过程的数学模型, 该模型采用 Eley-Rideal 机理模型作为催化剂表面反应动力学模型, 并考虑了催化剂壁内的传质。对利用 SCR 烟气脱硝宏观反应数据推算模型中的化学反应动力学参数的方法进行了研究, 用小型实验数据推算了模型中的化学反应动力学参数。数学模型采用有限差分法求取数值解, 数值模拟结果与实验结果符合良好, 说明模型是合理的。

关 键 词: 火电厂; 氮氧化物; 脱硝; 选择性催化还原 (SCR); 数学模型

中图分类号: X701 文献标识码: A

引 言

氮氧化物选择性催化还原 (SCR) 技术 (称为 SCR 烟气脱硝技术), 是目前发达国家广泛采用的用于从火电厂烟气中脱除氮氧化物 (NO 、 NO_2 等, 一并表示为 NO_x) 的烟气净化技术。该技术的原理是, 将氨 (NH_3) 或其衍生物 (尿素等) 作为还原剂喷入烟气中, 混有还原剂的烟气流经一个催化反应器 (SCR 反应器), 在催化剂的作用下, 还原剂与烟气中的 NO_x 发生还原反应, 生成氮气 (N_2) 和水 (H_2O)。 NH_3 是应用最多的 SCR 还原剂。 $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 催化剂是目前普遍采用的 SCR 催化剂, 其工作温度范围一般为 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, 相当于燃煤电厂锅炉省煤器与空气预热器之间的烟气温度, 因此, SCR 反应器通常安装在省煤器与空气预热器之间^[1]。

SCR 烟气脱硝反应是一种气固非均相催化反应, 其数学模型是催化反应器设计、运行控制的基础。国外这方面研究开始较早, 至今还在不断地进行研究^[2~7]。本文的研究是在实验装置上进行 SCR

烟气脱硝反应的实验, 考察有关参数对脱硝性能的影响, 获得脱硝性能与这些参数之间关系的定量数据; 根据 SCR 烟气脱硝反应过程的有关机理, 建立 SCR 烟气脱硝反应过程的数学模型, 用实验数据求取数学模型的关键参数; 将数学模拟结果与实验数据进行对比, 验证数学模型的合理性。

1 实验研究

图 1 为 SCR 烟气脱硝实验装置的示意图。

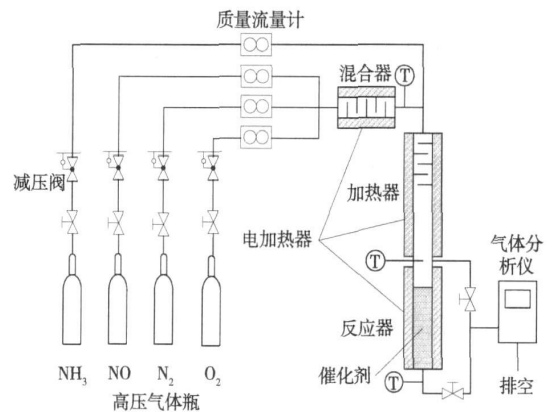


图 1 SCR 烟气脱硝小型实验装置

为了保证实验精度, 实验气体由标准气混合而成, 气体组分由高压气体瓶供给。实验所用的标准气有 NO 、 N_2 、 O_2 和 NH_3 , 其中 N_2 为载体气, 不参与反应。

实验装置主要由质量流量计、混合器、加热器、反应器和气体分析仪组成。各种标准气的流量及各组分浓度由质量流量计测量。混合器的作用是使除 NH_3 外的其它气体达到充分混合, 并将气体混合物预热到 $150\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 。加热器的作用是将气体混合物加热到要求的反应温度 (温度范围为 $250\sim 400$

收稿日期: 2006-08-14; 修订日期: 2006-12-04

基金项目: 国家“863 计划”子课题基金资助项目 (2002AA526014)

作者简介: 董建勋 (1963-) 男, 内蒙古赤峰人, 华北电力大学博士研究生

℃)并保持恒定,由于NH₃在加热器前加入,加热器内前部装有混合装置,保证NH₃与气体充分混合。反应器内装有蜂窝状TiO₂-V₂O₅-WO₃催化剂,如图2所示,催化剂外形尺寸为φ30×300,反应器有加热

保温装置,保持整个反应器内气体温度均匀并与加热器出口的气体温度相同。采用SHIMADZU NOA-7000型气体分析仪测量反应器前、后气体的NO、NO_x和O₂等成分。

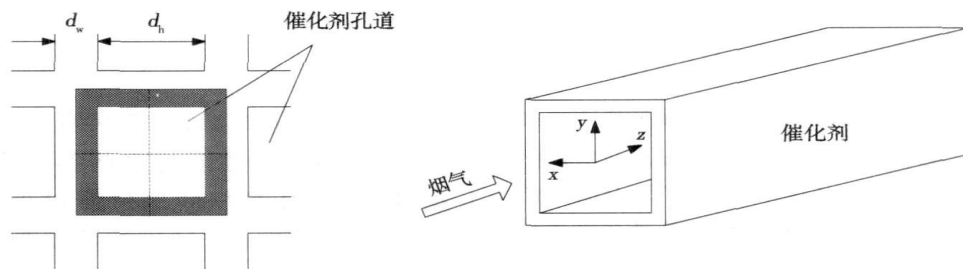


图2 催化剂孔道及坐标系示意图

SCR脱硝反应过程涉及到气体内传质、催化剂微孔内传质、气体在催化剂上的吸附和解吸附、气体在催化剂表面反应等微观过程,SCR脱硝宏观反应则为这些微观过程的综合作用。

影响SCR脱硝宏观反应性能的主要参数有氨氮摩尔比率(称氨氮比,α)、反应温度(T)、反应时间(t),SCR脱硝宏观反应性能用氮氧化物转化率(称NO_x转化率,x)衡量。

氨氮摩尔比率的定义式为:

$$\alpha = \frac{\text{SCR前烟气中NH}_3\text{的平均摩尔浓度}}{\text{SCR前烟气中的NO}_x\text{平均摩尔浓度}} \quad (1)$$

氮氧化物转化率的定义式为:

$$x = 1 - \frac{\text{SCR后烟气中NO}_x\text{的平均摩尔浓度}}{\text{SCR前烟气中的NO}_x\text{平均摩尔浓度}} \quad (2)$$

上述参数之间的关系可表示为:

$$x = f(\alpha, t, T) \quad (3)$$

本文的研究工作仅对SCR脱硝宏观反应进行实验研究,考察氨氮比α、反应温度T和反应时间t对NO_x转化率x的影响,获得了上述函数关系的实验数据。实验采用的参数范围为:氨氮比α=0.6~1.2,反应温度T=250~400℃,反应时间t=0.15~0.8s。

2 数学模型建立

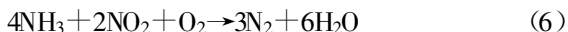
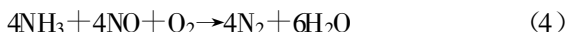
2.1 反应过程

SCR烟气脱硝反应是一种气固非均相催化反应,以蜂窝状催化剂为例,当混有NH₃的气体从催化剂孔道通过时,其反应步骤是^[8]:(1)反应组分(NO、NH₃)从孔道内气体主流向孔道壁面扩散;(2)

反应组分在催化剂壁的微孔内扩散;(3)反应组分在催化剂固体上吸附;(4)反应组分在催化剂固体上发生化学反应;(5)反应生成物(N₂和H₂O)从催化剂固体上解吸附;(6)反应生成物在催化剂壁的微孔内扩散;(7)反应生成物从催化剂壁面向孔道内气体主流扩散。步骤(1)和步骤(7)称为外传质过程,步骤(2)和步骤(6)称为内传质过程,步骤(3)~步骤(5)统称为表面化学反应过程。

2.2 化学反应

当以NH₃作为还原剂时,SCR过程涉及到的化学反应主要有:



由于在实际燃煤电厂烟气中NO约占NO_x总量的95%以上,在研究和设计方面一般只考虑反应式(4)和反应式(5)^[3~6]。文献[3~6]研究认为,氧气的存在对于SCR脱硝反应至关重要,当烟气中O₂的浓度大于1.0%时,反应式(4)为主导反应,在SCR反应器设计中可不考虑反应式(5),由此造成的误差在工程上是可以接受的。由于实际燃煤电厂烟气中O₂的浓度大于1.0%,因此,本文只考虑反应式(4)。可以看出,还原1mol的NO需要1mol的NH₃。

2.3 外部传质

气体组分在催化剂孔道内主流中的扩散符合Fick第一传质定律^[9]:

$$J_{Di} = -D_i \cdot \text{grad}(C_i) \quad (8)$$

其中: J_{Di} —气体组分 i 的质流密度; D_i —气体组分 i 的质量扩散系数; C_i 为气体组分 i 的浓度。

质量扩散系数采用 Fuller-Schettler-Giddings 方程和 Blanc 定律计算^[10]。

2.4 内部传质

气体组分在催化剂微孔内的扩散与微孔孔径、长度、形状有关, 催化剂微孔的存在为化学反应提供了大量的内表面积, 有利于催化反应的进行。催化剂微孔的结构和分布十分复杂, 为了便于催化剂内部传质的量化处理, 仿照 Fick 传质定律, 引进有效扩散系数的概念, 其定义式是^[11]:

$$J_{ei} = -D_{ei} \cdot \text{grad}(C_i) \quad (9)$$

其中: J_{ei} —气体组分 i 在催化剂内部的质流密度; D_{ei} —气体组分 i 的有效扩散系数; C_i —气体组分 i 的浓度。

有效扩散系数可以通过实验测定, 也可采用平行孔模型、串联孔模型或随机孔模型求取, 但不同模型得到的数值相差较大, 难以精确计算^[12]。对于常用的脱硝催化剂, 当气体温度为 200~400 °C 时, 采用各种模型得到的计算结果及实验测定结果均表明有效扩散系数处于 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 的范围内, 并随着温度的升高而增加^[12~13]。

2.5 表面反应动力学

对于催化剂表面反应过程, 有两种机理模型, 即 Eley-Rideal 模型和 Langmuir-Hinshelwood 模型。Eley-Rideal 模型假设 NH_3 吸附在催化剂上, 吸附的 NH_3 与气体中的 NO_x 反应; Langmuir-Hinshelwood 模型假设 NH_3 和 NO_x 均吸附在催化剂上, 吸附的 NH_3 与吸附的 NO_x 进行反应。文献[1-6] 研究认为, NH_3 在催化剂上吸附, NO_x 不在催化剂上吸附, 本文采用 Eley-Rideal 机理模型, 其表面化学反应动力学方程为^[4]:

$$-R_{\text{NO}} = K_c C_{\text{NO}} \frac{K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}}{1 + K_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3}} \quad (10)$$

式中: R_{NO} — NO 的反应速率; K_c —化学反应速率系数; K_{NH_3} — NH_3 吸附系数; C_{NO} 、 C_{NH_3} — NO 和 NH_3 的组分浓度。

2.6 数学模型

以蜂窝状催化剂为对象建立数学模型。假设催化剂入口气体速度、温度、组分浓度等均匀分布, 并考虑到催化剂孔道结构的对称性, 数学模型针对一个孔道建立。图 2 为催化剂孔道及其坐标的示意图, 坐标原点位于孔道入口截面的中心。

所建立的数学模型是以下述条件和假设为基础

的有关气体组分质量平衡的偏微分方程组:

(1) 仅考虑 NO 和 NH_3 的质量平衡; (2) 以 Fick 传质定律考虑气体传质; (3) 忽略气体的横向流动和组分的纵向传质; (4) 由于孔道为正方形, 假设孔道横截面气体流速和成分对称分布。

偏微分方程组为:

在催化剂孔道内:

$$u \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right] \quad (11)$$

在催化剂壁内:

$$D_{ei} \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right] = -R_i \quad (12)$$

初始条件为:

$$z=0 \text{ 时, } C_i = C_i^0, u = u^0 \quad (13)$$

边界条件为:

$$x = -\frac{d_h}{2} \text{ 或 } \frac{d_h}{2} \text{ 时, } D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_{ei} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (14)$$

$$y = -\frac{d_h}{2} \text{ 或 } \frac{d_h}{2} \text{ 时, } D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} = D_{ei} \frac{\partial C_i}{\partial y} \quad (15)$$

$$x = -\frac{d_h + d_w}{2} \text{ 或 } \frac{d_h + d_w}{2} \text{ 时, } D_{ei} \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (16)$$

$$y = -\frac{d_h + d_w}{2} \text{ 或 } \frac{d_h + d_w}{2} \text{ 时, } D_{ei} \frac{\partial C_i}{\partial y} = 0 \quad (17)$$

式中: 下标 i — NO 或 NH_3 ; 上标 0—初始值; u —气体在孔道内纵向速度; d_h —孔道宽度; d_w —催化剂壁厚。

3 模型求解及结果

3.1 求解方法

上述数学模型中仅有化学反应速率系数 K_c 和 NH_3 吸附系数 K_{NH_3} 为未知的量。理论上说, 当数学模型的定解条件(催化剂尺寸、物理特性、反应物初始浓度、气体温度、气体速度等)给定时, 该数学模型的解可以表示为:

$$x = x(K_c, K_{\text{NH}_3}) \quad (18)$$

由于无法得到解析解, 数学模型采用有限差分法求取数值解^[14]。化学反应速率系数 K_c 和 NH_3 吸附系数 K_{NH_3} 只与温度有关^[10], 本文的研究工作是利用实验数据对其进行间接的推算。在实验装置上, 保持反应温度 T 于某一值不变, 系统地改变氨氮比 α 和反应时间 t (气体速度), 测定相应工况下的催化剂出口的 NO_x 转化率 \bar{x} , 设共获得 n 组数据, 通过求解下面的无约束非线性规划问题, 得到该反应温度下的化学反应速率系数和 NH_3 吸附系数:

$$\min_{K_c, K_{NH_3}} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2 \quad (19)$$

利用其它反应温度下的实验数据,重复上述方法,可得到其它温度下的化学反应速率系数 K_c 和 NH_3 吸附系数 K_{NH_3} , 利用这些数据,可得到化学反应速率系数 K_c 和 NH_3 吸附系数 K_{NH_3} 与反应温度的拟合关系:

$$K_c = K_c(T), K_{NH_3} = K_{NH_3}(T) \quad (20)$$

3.2 结果与分析

图3是在初始 NO_x 浓度为 670 mg/m^3 , 反应温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间分别为 0.19 s 和 0.46 s 条件下, NO_x 转化率与氨氮摩尔比的关系的实验数据和数值模拟结果。图中实验数据和模拟结果之间的最大相对误差不超过 5.0% , 因此,模拟结果与实验数据符合良好。

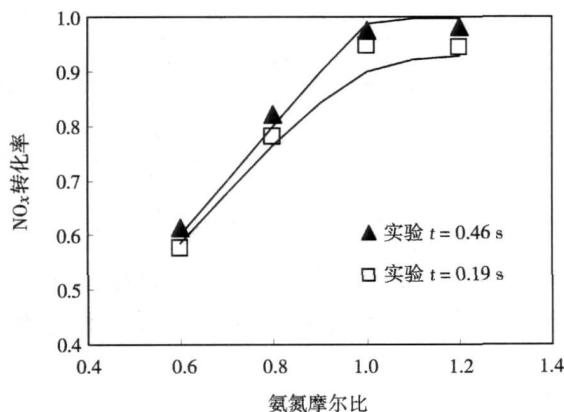


图3 NO_x 转化率与氨氮摩尔比的关系

从图3中的实验数据和模拟计算结果可以看出,当氨氮摩尔比小于 1.0 时, NO_x 转化率随氨氮摩尔比的增加而明显升高,当氨氮摩尔比接近 1.0 时, NO_x 转化率增加缓慢,当氨氮摩尔比大于 1.0 时, NO_x 转化率基本保持不变。

图4是在初始 NO_x 浓度为 670 mg/m^3 , 氨氮摩尔比为 1.0 , 反应温度为分别 350 和 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, NO_x 转化率与反应时间的关系的实验数据和数值模拟结果。图中实验数据和数值模拟结果的最大相对误差不超过 5.0% 。从图中可以看出,在反应的初始阶段, NO_x 转化率增加很快,当反应时间足够长时, NO_x 转化率增加趋于平缓,并接近 1.0 ; 两种情况下,当反应时间达到 0.8 s 时,反应基本完成。从图中还可以看出,反应温度越高, NO_x 转化率增加越快,这是因为反应温度越高时反应速率则越大。

的设计指标。所谓氨逃逸是指 SCR 催化反应器出口烟气中未反应的氨的浓度,氨逃逸过高,不但造成二次污染和氨的浪费,而且还会影响电站锅炉尾部受热面的运行。本文的研究采用中国国家标准《空气质量—氨的测定—离子选择电极法》(GB/T14669—93)对氨逃逸进行了测定。

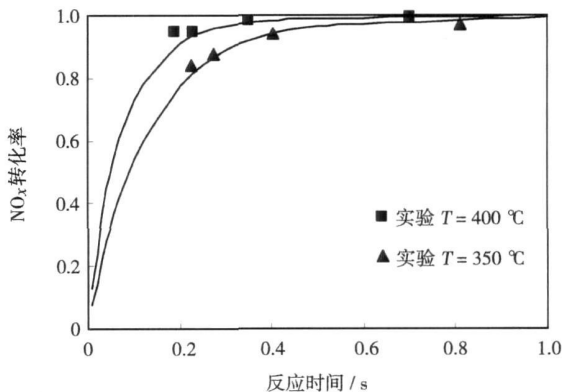


图4 NO_x 转化率与反应时间的关系

图5是在初始 NO_x 浓度为 670 mg/m^3 , 反应温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间分别为 0.23 s 和 0.35 s 条件下,氨逃逸与氨氮摩尔比的关系的实验数据和数值模拟结果。图中实验数据和数值模拟结果的最大相对误差为 20.0% , 且氨逃逸越低,误差则越大,原因可能是,氨浓度越低(尤其是低于 $10 \text{ } \mu\text{L/L}$ 时),氨逃逸越不易准确测定。由于在数值模拟中没有考虑 NH_3 参与的其它反应(如与 O_2 的反应),这也会造成实验数据和数值模拟结果的误差。

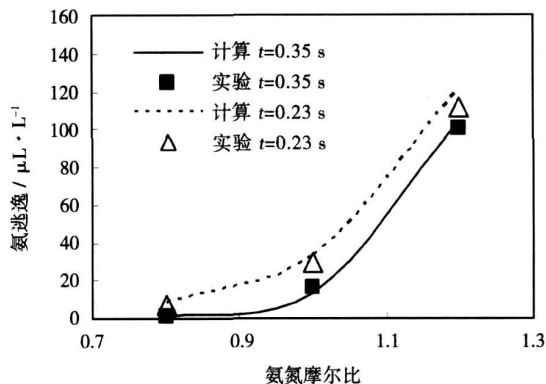


图5 氨逃逸与氨氮摩尔比的关系

4 结 论

进行了SCR烟气脱硝反应的实验研究,考察了

有关参数对脱硝性能的影响, 获得了脱硝性能与这些参数之间关系的定量数据; 根据对前期实验数据和 SCR 烟气脱硝反应过程的机理模型的分析, 在简化假设的基础上, 建立了 SCR 烟气脱硝反应过程数学模型; 该模型采用 Eley-Rideal 机理模型作为催化剂表面反应动力学模型, 模型考虑了催化剂壁内的传质。对利用 SCR 烟气脱硝宏观反应数据推算模型中的化学反应动力学参数的方法进行了研究, 并用小型实验数据推算了模型中的化学反应动力学参数。数学模型采用有限差分法求取数值解, 数值模拟结果与实验结果符合良好, 说明模型是合理的。氨逃逸的数值模拟结果与实验结果误差较大, 原因可能是氨逃逸测定精度较低, 也可能是由于在数值模拟中没有考虑 NH_3 参与的其它反应。该数学模型可用于实际 SCR 烟气脱硝装置的设计^[13]。

参考文献:

- [1] 钟 秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] BAI HSUNLING, CHWU JONG WEN. Theoretical analysis of selective catalytic reduction catalysts[J]. Journal of Environmental Engineering, 1997(5): 431-436.
- [3] ENRICO TRONCONI, ALESSANDRA BERETTA, AHMED ELMIS, et al. A complete model of SCR monolith reactors for the analysis of interaction NO_x reduction and SO_2 oxidation reactions[J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(24A): 4277-4287.
- [4] BAI HSUNLING, LEE SHANG HSIU, LIN CHIA HSIN, et al. Field

study design and catalyst cost of selective catalytic reduction process [J]. Journal of Environmental Engineering, 2001(8): 735-740.

- [5] ALESSANDRA BERETTA, CARLO ORSENIGO, NATALE FERLAZZO, et al. Analysis of the performance of plate type monolithic catalysts for selective catalytic reduction de NO_x applications[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(7): 2623-2633.
- [6] SCHAR C M, ONDER C H, GEERING H B, et al. Control-oriented model of an SCR catalytic converter system // 2004 SAE World Congress[C]. Detroit Michigan, USA, 2004. 1083-4958
- [7] SCHAUB G, UNRUH D, WANG J, et al. Kinetic analysis of selective catalytic NO_x reduction (SCR) in a catalytic filter[J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, 42(5): 365-371.
- [8] 朱开宏, 袁渭康. 化学反应工程分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [9] 王补宣. 工程传热传质学(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [10] 董景山. 流体的热物理性质[M]. 北京: 中国石化出版社, 1996.
- [11] 郭汉贤. 应用化工动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [12] SANTOS A, BAHAMONDE A, AVILA P, et al. Measurement of the effective diffusivity for vanadia-tungsta-titania/sepiolite catalyst for SCR of NO_x [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 8(3): 299-314.
- [13] RODUIT B, BAIKER A, BETTONI F, et al. 3-D modeling of SCR of NO_x by NH_3 on Vanadia honeycomb catalysts[J]. AIChE Journal, 1998, 44(12): 2731-2744.
- [14] 黄华江. 实用化工计算机模拟[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [15] 王松岭, 董建勋. 火电厂 SCR 烟气脱硝反应器设计方法研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(25): 289-293.

(编辑 柴舒)

新技术

LM2500+G4 将装用欧洲护卫舰

据《Gas Turbine World》2006 年 5—6 月号报道, GE Marine 新研制的高效大功率燃气轮机 LM2500+G4 即将装用最新一代的欧洲护卫舰。

法国和意大利海军联合制定的 FREMM(欧洲多任务护卫舰)计划正在执行中。公司将供应 8 台 LM2500+G4 用于正在建造中的首批两艘护卫舰, 计划 2008 年开始交付直到 2010 年结束。

Avio 公司将把裸露的发动机组装进成套的船舶推进箱装体, 向船厂交货。

首批两艘护卫舰正由法国的 DCN 和意大利的 Fincantieri 造船厂建造。第一艘护卫舰大约在 2011 年服役。

该 FREMM 计划要求在 2022 年前总共有 27 艘该型护卫舰服役。

LM2500+G4 是 GE 公司从 LM2500 升级改进的第 4 代燃气轮机。以馏出油作为燃料, 在 ISO 条件下 LM2500+G4 的额定连续功率为 32.2 MW(最大为 34.8 MW), 效率为 39.1%(额定最大功率时为 39.9%)

(吉桂明 供稿)

基于逆向 Monte Carlo 法的腔内小接受体红外辐射传递研究 = **A Study of the Infrared Radiative Transfer of an In-chamber Small-sized Detector Based on a Backward Monte Carlo Method**[刊, 汉] / HUANG Qun-xing, WANG Fei, LIU Dong, et al (National Key Laboratory on Clean Utilization of Energy Source, Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(4). — 564 ~ 568

There exist a variety of problems, such as a long duration needed and the difficulty in effecting a convergence etc. when Monte Carlo method is used to calculate the radiation being subjected by a small detector in a three-dimensional radiation chamber. A backward Monte Carlo (BMC) method featuring three-dimensional inverse energy beam tracking has been employed. Meanwhile, in combination with the CFD (computational fluid dynamics) numerical simulation technology, analyzed were the characteristics of radiative energy received by the infrared radiative-energy sensors at different heights in the chamber and under different working media parameters and combustion conditions. A comparison with the results of direct Monte Carlo method has been made. The results of simulation calculation show that the BMC method has an obvious time advantage in dealing with the radiative transfer problems of a large emission source for small-sized detectors. In the meantime, the method can also be used for analyzing the in-chamber combustion process based on the radiative energy. **Key words:** backward Monte Carlo method, three-dimensional radiative chamber, CFD (computational fluid dynamics) simulation

选择性催化还原烟气脱硝过程数学模拟研究 = **Mathematical Simulation Study of a Selective Catalytic-reduction-based Flue-gas Denitration Process**[刊, 汉] / DONG Jian-xun, WANG Song-ling, LI Yong-hua (College of Energy Source and Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding, China, 071003), LI Chen-fei (National Research Center of Power Plant Combustion Engineering Technology, Shenyang, China, Post Code: 110034) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(4). — 569 ~ 573

The mathematical models for SCR (selective catalytic reduction) flue-gas denitration reaction process can provide a basis for the design, operation and control of catalytic reactors. An experimental study was performed of the SCR flue-gas denitration reaction process along with an investigation of the influence of relevant parameters on the denitration performance. The data showing the relationship between the denitration performance and these parameters have been obtained. On the basis of the relevant mechanism of SCR flue-gas denitration reaction process, a mathematical model for such a reaction process was set up and the Eley-Rideal mechanism model quantitatively used as the surface reaction dynamic model of a catalyst with due consideration of the in-wall mass transfer of the catalyst. The method for the calculation of chemical-reaction dynamic parameters in the model by use of SCR flue-gas denitration macro reaction data was studied and the above-mentioned parameters were computed by utilizing the data from small-scale tests. The numerical solutions to the mathematical model were sought by employing the finite difference method. The numerical simulation results are in good agreement with the test ones, thus indicating that the model is rational. **Key words:** thermal power plant, nitrogen oxide, denitration, selective catalytic reduction (SCR), mathematical model