

商业 SCR 催化剂在蓄热式换热条件下 脱硝性能的数值模拟

田中君, 靳世平, 刘政杰, 黄素逸
(华中科技大学 能源与动力工程学院 湖北 武汉 430074)

摘 要: 为了进一步减少 HiTAC(高温空气燃烧)过程中产生的氮氧化物 NO_x , 将蜂窝状 SCR(选择性催化还原)催化剂植入 HiTAC 系统的蓄热室中, 建立了关于蓄热式换热及 NO 催化还原的一维数学模型, 其中反应物吸附及反应过程依从 Eley-Rideal 机理, 对催化剂在非稳态下脱硝性能进行了数值模拟研究。结果表明: 反应速率常数与停留时间对应值——速度的倒数的变化幅度均随换向时间延长而增大; 气体速度随空速呈完全线性变化; 出口 NO 浓度呈周期性变化; NO 转化率随换向时间的延长而增大, 随空速的增大而减小。

关 键 词: HiTAC; SCR; 蓄热式换热; 数值模拟; 脱硝性能

中图分类号: X511 文献标识码: A

引 言

氮氧化物是大气主要污染源之一, 为了提高余热回收效率, 日本学者开发了高温空气燃烧技术(HiTAC), 使节能率提高到 60%^[1-2], 然而尽管采用了烟气回流形成不利于 NO_x 产生的低氧浓度环境^[3], 仍然不能彻底脱除 NO_x , 尤其是燃烧温度很高^[4]、采用油类燃料以及炉内环境比较复杂时^[5] 控制不当将产生相当数量的 NO_x 。另外, 为了形成低氧浓度的环境, 炉窑的前期设计也会耗费大量人力和财力。随着炉窑数量增加以及功率增大, NO_x 排放标准将不断提高, 采用 HiTAC 系统的工业炉, 仍有必要采取额外措施, 使 NO_x 排放量更低。

目前, 脱硝技术中发展最成熟的是选择性催化还原(SCR), 该技术采用成熟的固体商业催化剂, 以氨气作为还原剂, 在氧气参与下, 脱除烟气的 NO_x , 其效率可达 90% 以上, 而且对燃料种类以及燃烧工

况具有很大适应性^[6-7]。

HiTAC 由蓄热式换热技术发展而来^[8-9], 蜂窝陶瓷蓄热体的外形与蜂窝状催化剂几乎没有差别。采用 HiTAC 的炉窑, 烟气经过蓄热室时温度变化范围(1 000 - 200 °C^[10]) 包含催化剂的温度窗口(多数催化剂温度窗口为 200 - 500 °C^[11])。若将该温度段的蓄热体用催化剂替代, 在适当位置喷入氨气(NH_3) 并与烟气充分混合, 有可能进一步提高脱硝效率。图 1 为联合应用技术原理图。

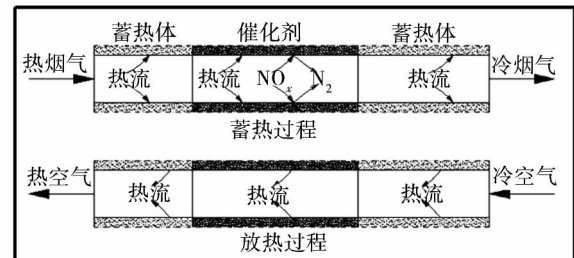


图 1 联合应用技术原理图

Fig. 1 Schematic diagram of a combined applied technology

催化剂植入蓄热式换热系统中, 催化反应将在非稳态条件下进行, 对此进行了数值模拟研究, 以探究其应用的可能性。

1 模型的建立

1.1 模型假设

蓄热体和催化剂均采用方形孔道, 模拟将空气孔道以及与之相接触固体的 1/2 所组成的方腔作为

收稿日期: 2013-11-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51076057)

作者简介: 田中君(1983-) 男, 山东德州人, 华中科技大学博士生。

计算域如图 2 (a) 所示 并且采用当量圆柱筒替代该方腔如图 2 (b) 所示。以下给出进一步的假设: (1) 所有孔道经历相同过程; (2) 气体密度变化由温度变化引起; (3) 冷热气体切换耗时为零; (4) 忽略催化反应对换热的影响; (6) 催化反应温度为该处固体控制体温度; (7) 忽略气体组分扩散; (8) 氨气在催化剂表面处于吸附平衡。

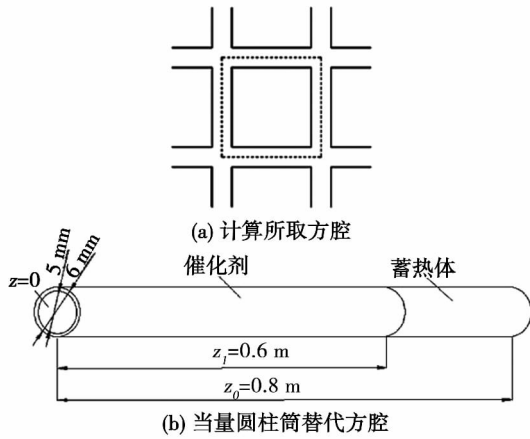


图 2 简化后的物理模型
Fig. 2 Simplified physical model

1.2 数学模型的建立

结合以上假设 得到一维蓄热式换热数学模型。

(1) 连续性方程:

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial \tau} + \frac{\partial (\rho_g u_g)}{\partial z} = 0 \tag{1}$$

(2) 气体能量方程:

$$\frac{\partial (\rho_g c_{p,g} T_g)}{\partial \tau} = \pm \frac{\partial (\rho_g u_g c_{p,g} T_g)}{\partial z} + \frac{h a_v (T_s - T_g)}{\epsilon_g} \tag{2}$$

(3) 固体能量方程:

$$\frac{\partial (\rho_s c_{p,s} T_s)}{\partial \tau} = \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \frac{h a_v (T_g - T_s)}{1 - \epsilon_g} \tag{3}$$

(4) 温度与密度关系

$$\rho_g = \frac{p_0}{R_g T_g} \tag{4}$$

换热系数 h 由恒热流,热边界层和动量边界层同时发展,在普朗特数 $Pr \approx 0.7$ 条件下得到的公式如下^[12]:

$$Nu = 4.364 + 13.18 \left(\frac{1000}{Gr} \right)^{-0.524} \exp \left(- \frac{60.2}{Gr} \right)$$

其中, $Nu = \frac{h d_{ei}}{\lambda_g}$, $Gr = \frac{d_{ei} Re Pr}{z}$, $Re = \frac{\rho_g u_g d_{ei}}{\mu_g}$, $Pr = \frac{c_{p,g} \mu_g}{\lambda_g}$

$$= \frac{\mu_g c_{p,g}}{\lambda_g}$$

式中: 下标: g —气体; s —固体; ρ —密度, kg/m^3 ; c_p —定压比热容, $J/(kg \cdot K)$; T —温度, K ; τ —时间, s ; u —速度, m/s ; η_g —孔道占横截面积比率, l ; a_v —固体比表面积, m^2/m^3 ; z —轴向坐标, m ; u_0 —标准状态下速度, m/s ; d_{ei} —当量内径, m ; p_0 —标准状态压力, Pa ; R_g —气体常数, $J/(kg \cdot K)$; μ —运动粘度, m^2/s ; λ —导热系数, $W/(m \cdot K)$; Nu —努赛尔数; Gr —格雷茨数; Re —雷诺数; Pr —普朗特数。

选择性催化还原模型:

组分输运及反应方程:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{\partial (u_g C_i)}{\partial z} + R_i = 0 \tag{5}$$

其中: $C_i = \frac{T_0 y_i}{T_g V_m}$

烟气的 NO_x 中绝大部分是 NO , 且当 O_2 含量超过 1% 时, 主反应式为: $4NH_3 + 4NO + O_2 = 6H_2O + 4N_2$

反应物吸附及反应过程遵从 Eley - Rideal 机理, NO 的反应速率:

$$R_{NO} = k C_{NO} \frac{K_{NH_3} C_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} C_{NH_3}} \tag{6}$$

α 对模型影响较大, 当 $\alpha \geq 1$ 有 $K_{NH_3} C_{NH_3} \gg 1$:

$$R_{NO} = k C_{NO} \tag{7}$$

通过对颗粒状催化剂测试实验获得 NO 反应速率系数, 该参量反映了催化剂的催化活性:

$$k = A \exp \left(- \frac{E}{RT_s} \right) = 2.18 \times 10^6 \exp \left(- \frac{54740}{RT_s} \right) \quad (s^{-1}) \tag{8}$$

式中: 下标 i —组分; C_i —浓度, mol/m^3 ; T_0 —标准状态温度, K ; R_i —反应速率, $mol/(m^3 \cdot s)$; K —吸附平衡常数, m^3/mol ; y_i —体积分数, 10^{-6} ; V_m —气体摩尔体积, m^3/mol ; A —指前因子, s^{-1} ; E —反应活化能, J/mol ; R —摩尔气体常数, $J/(mol \cdot K)$ 。

主要边界条件:

蓄热过程 ($n\tau_{sw} < \tau < (n+1)\tau_{sw}$):

$$t(0, \tau) = t_{m, in}, C_i(0, \tau) = C_{i, in};$$

放热过程 ($(n+1)\tau_{sw} < \tau < (n+2)\tau_{sw}$):

$$t(z_0, \tau) = t_{a, in}, C_i(z_0, \tau) = 0$$

其中: $t_{m, in}$ —进口烟气温度, °C; z_0 —孔道总长, m; $t_{a, in}$ —进口空气温度, °C; τ_{sw} —换向时间, s; $n = 0, 1, 2, \dots$

参量说明:

采用 NO 转化率(脱硝效率)评价脱硝性能, 由于处于非稳态, 采用体积分数来计算:

$$x_{NO} = \frac{y_{NO, in} - \bar{y}_{NO, out}}{\bar{y}_{NO, in}} \quad (9)$$

$$\bar{y}_{NO, out} = \frac{1}{\tau_{sw}} \int_0^{\tau_{sw}} y_{NO, out}(\tau) d\tau$$

催化剂空速:

$$SV = \frac{F_V}{V_{ca}} \quad (10)$$

式中 “ $\bar{}$ ” 表示平均值, $y_{NO, out}$ —出口 NO 体积分数, 10^{-6} ; F_V —混合气标准状态流量, m^3/h ; V_{ca} —催化剂体积, m^3 ; z_1 —催化剂孔道长度, m。

模拟条件:

蓄热体材料为 Al_2O_3 , 催化剂为商业 $V_2O_5 - WO_3(MoO_3)/TiO_2$ 蜂窝型。高温空气燃烧中烟气标准状态流量与空气基本相等, 用混合气替代烟气, 组成为 5% O_2 , 5% H_2O , 平衡气 N_2 , 如无说明: $y_{NO, in} = 400 \times 10^{-6}$, $\alpha = 1$, $t_{m, in} = 350$ °C, $SV = 3.555 h^{-1}$, $\tau_{sw} = 45$ s, 箱室内放置 6 块催化剂。表 1 为材料的相关参数:

表 1 催化剂与蓄热体的成分及尺寸

Tab. 1 Composition and sizes of catalysts and heat accumulation body

项目	催化剂	蓄热体
成分及尺寸/%	V_2O_5 —1.8% WO_3 —≈5% TiO_2 —≈80%	Al_2O_3 —80% CaO—5%
成型密度/ $kg \cdot m^{-3}$	1 844	1 820
单体尺寸/(mm) ³	75 × 75 × 100	75 × 75 × 100
孔道形状	square	hexagon
孔道当量直径/mm	5	5.3
壁厚/mm	1	1

2 结果及分析

采用有限体积法先对蓄热式换热过程求解, 再将相关计算结果带入催化反应模型中求解催化过

程, 并进行网格无关性验证。

2.1 相关参量的变化

通过分析了一个周期内参量变化规律给出下述观点: 由图 3(a), 催化剂在换热中表现出蓄热式换热的性质: τ_{sw} 越长, t_g 波动越大。在复杂的非稳态脱硝过程中, NO 反应速率常数 k 和停留时间是促进 NO_x 脱除的重要因素, 后者由气体速度的倒数 $1/u_g$ 表达, 该参量反映了停留时间的大小, 即速度越大, 停留时间越短, 速度越小, 停留时间将越长。取 $z = 0.6$ m 处参量为研究对象, 由图 3(b) 可知, 随着 τ_{sw} 延长, 催化剂温度波动增大, 导致 k 值变化幅度逐渐增大; 另外, 尽管 $\tau_{sw} = 90$ s 时 k 的初值比 45 s 时小, 但是最大值却高出 45 s 时 2 倍, 这是由于 $\tau_{sw} = 90$ s 时, 随着时间的推移, 催化剂温度达到了更高值, 活性也达到更高值; 另外, 在绝大部分时间内, $\tau_{sw} = 90$ s 时 $1/u_g$ 值大于 45 s 的值, 这意味着, 停留时间随 τ_{sw} 的延长而增长; 还可以得出 k 随时间几乎呈线性增大, 而 $1/u_g$ 与换向时间呈反比例关系。以上现象都表明了温度波动对催化剂活性和反应物停留时间影响很大。在图 3(c) 中: 在一个换向时间(烟气流过时)内, 催化剂活性沿轴向迅速减小, 到 0.5 m 以后几乎降到零, $1/u_g$ 则增大了 1/2 倍, 小于 k 值的变化程度。这两者的变化均是由温度在轴向上逐渐减小的分布造成的, 只是催化剂的活性对温度更敏感, 其对脱硝结果的影响将在图 4 中看到。由图 3(d) 可知 $y_{NO, out}$ 呈周期性变化, 且包含线性下降段, 因为此阶段催化剂温度逐渐上升(参看图 3b, 虽然停留时间减小, 但是催化剂活性提高对脱硝结果影响更大), 促进了脱硝反应的进行, 这说明蓄热式换热固有的温度波动对于 SCR 催化反应过程产生了周期性影响。从图 3(e) 可以看出, 箱室中 $z = 0, 0.3$ m 与 0.6 m 处 u_g 均随 SV 线性增大, 只是斜率依次减小, 这是因为, 从空速定义式(10)可以看出, 在催化剂体积不变的情况下, 空速增大意味着气体流量增大, 而气体流量与速度呈正比例关系, 从而使气体速度随 SV 呈线性增大。 u_g 随 SV 线性增大则导致了停留时间对应值 $1/u_g$ 与 SV 呈反比例关系, 即随 SV 先显著下降后基本保持不变。

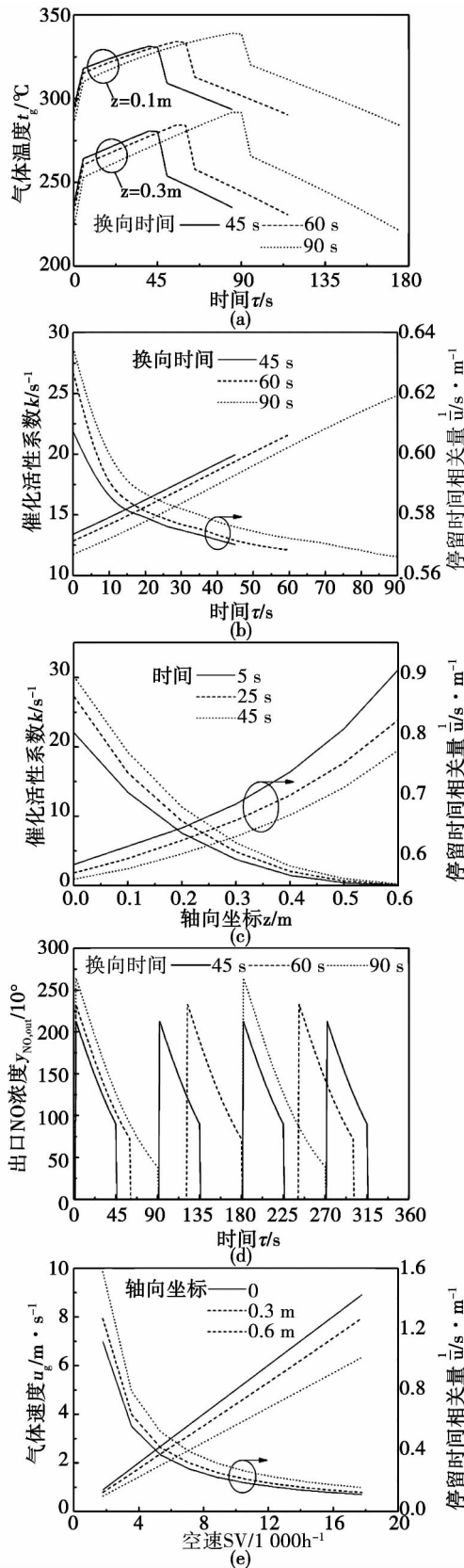


图3 相关参数的变化

Fig. 3 Changes of relevant parameters

2.2 NO转化率的变化

图4(a)表明 τ_{sw} 延长 x_{NO} 迅速上升,这一点可以从图3(b)中 k 在加热末期的大小随着 τ_{sw} 的增大而显著增大得到解释,即换向时间延长使催化反应能力得到进一步增强,进而使NO转化率增大,而且较大的换向时间对应的停留时间对应值 $1/u_g$ 处于更高值也是一个原因,因为停留时间越长,反应物催化反应时间也就越长。但是 x_{NO} 在 $\tau_{sw} = 300$ s 后增大程度减缓,到 $\tau_{sw} = 500$ s 以后几乎保持不变,可见通过增大换向时间来提高脱硝率是有限的。图4(b)表明,SV增大 x_{NO} 迅速减小,在 15000 h^{-1} 时已经降低到0.17,但是随后基本保持不变,这可以从图3e得到解释,即空速增大引起了气体速度线性增大,使反应物停留时间——催化反应时间先减小后基本保持不变,最终使空速的增加引起脱硝率先快速下降后缓慢下降。最后,从图4中亦可得到,在任意换向时间条件下,空速小于 5000 h^{-1} 时NO转化率可以达到60%以上。

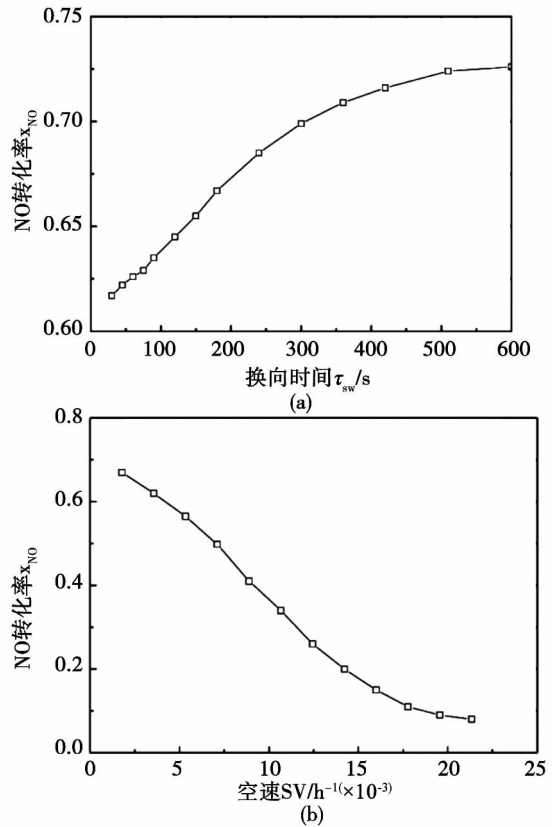


图4 τ_{sw} 与 SV 对 NO 转化率的影响

Fig. 4 Influence of τ_{sw} and SV on the NO conversion rate

3 结 论

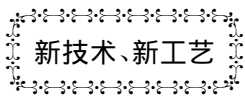
反应速率系数 k 沿轴向显著减小, 停留时间对应值 $1/u_g$ 则逐渐增大, k 随换向时间延长的增大程度大于 $1/u_g$, μ_g 随空速呈线性增大; 出口 NO 浓度呈周期性变化, 且存在线性下降段。

NO 转化率随着换向时间的延长而先迅速增大, 后基本保持不变, 随着空速的增大而先显著减小, 后基本保持不变。在合适的换向时间和空速条件下, 脱硝效率最高可在 60% 以上。

参考文献:

- [1] Rafidi N, Blasiak W. Heat transfer characteristics of HiTAC heating furnace using regenerative burners [J]. Applied Thermal Engineering 2006 26: 2027 - 2034.
- [2] Ashwani K, Gupta. Flame characteristics with high temperature air combustion [C]. 38th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2000: 10 - 13.
- [3] Choi G M, Katsuki M. Advanced low NO_x combustion using highly preheated air [J]. Energy Conversion and Management 2001 42: 639 - 652.
- [4] Khoshhal A, Rahimi M, Alsairafi A A. CFD study on influence of fuel temperature on NO_x emission in a HiTAC furnace [C]// International Communications in Heat and Mass Transfer. 2011 38: 1421 - 1427.
- [5] Wu S R, Chang W C, Chiao J. Low NO_x heavy fuel oil combustion with high temperature air [J]. Fuel 2007 86: 820 - 828.
- [6] Skalska K, Jacek S M, Ledakowicz S. Trends in NO_x abatement: a review [J]. Science of the Total Environment 2010 408: 3976 - 3989.
- [7] Forzatti P. Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis [J]. Applied Catalysis A: General 2001 222: 221 - 236.
- [8] Nellis G F, Sanford A. Klein. Regenerative heat exchangers with significant entrained fluid heat capacity [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer 2006 49: 329 - 340.
- [9] Klein H, Eigenberger G. Approximate solutions for metallic regenerative heat exchangers [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer 2001 44: 3553 - 3563.
- [10] Kobayashi H, Ito Y, Tsuruta N, Yoshikawa K. Performance of High Temperature Air Combustion Boiler With Low NO_x Emission [J]. JSME International Journal. 2002 45(3): 481 - 486.
- [11] Radojevic M. Reduction of nitrogen oxides in flue gases [J]. Environmental Pollution 1998(102): 685 - 689.
- [12] Hayes R E, Kolaczowski S T. Introduction to catalytic combustion [M]. Gordon and Breach Science Publishers, Reading, U K, 1997.

(陈 滨 编辑)



新技术、新工艺

动力工程未来燃气轮机装置和燃蒸联合装置

据《Теплоэнергетика》2012 年 2 月刊报道,“全俄热工研究所”的专家分析了现今世界燃气轮机制造和余热利用燃蒸联合装置。分析了“Siemens”、“Mitsubishi”、“GE”和“Alstom”公司的成就、在最近和遥远的未来摆在自己面前的任务。

详细分析了额定功率为 375 MW、效率为 40% 的 Siemens 公司的当前功率最大的 SGT5 - 8000H 燃气轮机装置,该装置的主要特点是燃气轮机装置的高温通路部件纯粹地采用空气冷却和与此相关的高机动性。基于 SGT5 - 8000 型建造的单轴燃蒸联合循环装置的额定输出功率为 570 MW,效率超过 60%。

列出了各大公司制造新一代燃气轮机装置方面的规划配备低排放燃烧室和新冷却系统燃烧合成煤气。探讨了未来燃气轮机装置改进热障涂层的叶片设计理念和材料。

(吉桂明 摘译)

the load of 300 MW 240 MW and 180 MW respectively were obtained and a detailed analysis was performed. The calculation results show that with an increase of the SOFA air ratio ,both the temperature and average oxygen concentration in the main combustion zone will somewhat decrease ,the average CO concentration will increase and the NO_x concentration will also decrease and at the same time ,the burn-out rate of the pulverized coal particles will somehow decrease. The analytic results can offer certain theoretical reference for boiler units to use rational SOFA air ratios operating at different loads to realize an environmental protection and economic operation. **Key Words:** SOFA air ratio ,tangential ,stereo-staged combustion , NO_x ,numerical simulation

商业 SCR 催化剂在蓄热式换热条件下脱硝性能的数值模拟 = **Numerical Simulation of the Denitrification Performance of the Commercial SCR (Selective Catalytic Reduction) Catalyst Under the Condition of Heat Accumulation Type Heat Exchange** [刊 ,汉] TIAN Zhong-jun ,JIN Shi-ping ,LIU Zheng-jie ,HUANG Su-yi (College of Energy Source and Power Engineering ,Central China University of Science and Technology ,Wuhan ,China , Post Code: 430074) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2014 29(4) . -415 -419

To further reduce the NO_x produced in the process of high temperature air combustion ,the honeycomb selective catalytic reduction catalyst was put into the heat accumulation chamber of a HiTAC system and a one-dimensional mathematical model for heat accumulation type heat exchange and NO_x catalytic reduction was established ,of which the reactant adsorption and reaction process complied with the Eley-Rideal mechanism and a numerical simulation study of the denitrification performance of the catalyst in the unsteady state was conducted. It has been found that the corresponding values to the reaction speed constant and the residence time—the variation range of the reciprocal of the speed will increase with an elapse of the direction changing time ,the gas speed will assume an entirely linear change with the air speed ,the NO concentration at the outlet will exhibit a periodical change ,the NO conversion rate will increase with an elapse of the direction changing time and decrease with an increase of the air speed. **Key Words:** high temperature air combustion (HiTAC) ,selective catalytic reduction (SCR) ,heat accumulation type heat exchange ,numerical simulation ,denitrification performance

纳米流体毛细弯液蒸发界面热质迁移特性分析 = **Analysis of the Migration Characteristics of the Heat and Mass on the Capillary Curved Evaporation Liquid Surface in the Process of Evaporation of a Nano-fluid** [刊 ,汉] LIN Jun ,CHEN Wei (College of Merchant Marine ,Shanghai Maritime University ,Shanghai ,China ,Post Code: 201306) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2014 29(4) . -420 -426

By using a model for heat and mass transfer in the film evaporation zone on the capillary curved liquid surface based on the augmented Yang Laplace equation ,numerically analyzed was the influence of the superheating degree and