

文章编号:1000-582X(2007)06-0039-05

选择性催化还原脱硝反应器数学模型及仿真

周响球,杨晨

(重庆大学动力工程学院,重庆400030)

摘要:针对国内选择性催化还原(SCR)脱硝技术尚未成熟,对SCR反应器中主要的化学反应建立了集总参数动态数学模型,其中分别建立了催化剂表面 NH_3 的吸附-解吸附质量平衡模型、反应器中各气体成分的质量平衡模型以及总体能量平衡模型。利用MATLAB仿真语言工具开发了SCR反应器的动态仿真模型,进行了模型的稳态计算。并在仿真模型的基础上进行了 NO_x 浓度、温度扰动下的仿真试验,试验结果趋势正确,分析结果表明建立的数学模型具有较强的实用性。

关键词:选择性催化还原;氮氧化物;MATLAB;动态数学模型

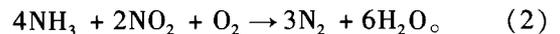
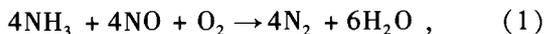
中图分类号:X773

文献标志码:A

随着电力工业的发展,特别是燃煤电厂的发展,烟气中 NO_x 的排放量相应增加,由此造成的大气污染问题将日益严重,对燃煤电厂的排烟要求更高。面对日益严峻的环境压力,必须找出有效的脱氮途径。SCR选择性催化还原脱硝技术是目前国际上应用最为广泛的烟气脱硝技术。国内对SCR反应器的开发和应用起步较晚,对SCR反应的内部机理缺乏了解。引进国外脱氮设备的投资及运行费用很大,且通常工艺复杂,操作与维护困难,难于大范围推广应用。在开发SCR技术的过程中,应用计算机仿真技术进行优化设计和性能仿真分析,将会大大减少花费,节约人力。为引进国外SCR脱硝技术的消化吸收进行了初步的基础研究,为进一步认识其内部机理,为国内自主开发烟气脱硝系统提供依据与指导。

1 SCR反应脱除 NO_x 的化学原理

SCR的化学反应机理比较复杂,主要是 NH_3 在一定的温度和催化剂的作用下,有选择地把烟气中的 NO_x 还原为 N_2 和 H_2O 。催化剂的作用是降低 NO_x 分解反应的活化能,使其反应温度降低至250-450℃之间。其主要发生的反应可表示如下^[1,2]:



其中第一个反应是最主要的,因为烟气中几乎95%的 NO_x 是以 NO 的形式存在。在没有催化剂的情况下,这些反应只能在很窄的温度范围内(980℃左右)进行。通过选择合适的催化剂,本文采用的催化剂是 $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$,反应温度可以降低,并且可以扩展到适合电厂实际使用的290~430℃范围。

2 SCR反应器的数学模型

SCR反应器中存在有催化剂参入的复杂化学反应,按照反应器仿真与性能分析的要求,为了建立符合工程应用要求的SCR反应器动态数学模型,进行了一些简化和基本假设。

- ①不考虑反应器结构和尺寸对化学反应的影响;
- ②假设催化剂均匀分布于反应器中,反应器中各处的化学反应速率分布均匀;
- ③由于反应器壁面上加装了保温层,忽略反应器与外界环境的传热,假定反应器与外界绝热;
- ④流入和流出反应器的烟气流速、温度、速度分布均匀;
- ⑤反应器内流动为均匀流,不考虑温度、浓度等参数差异和物质交换;
- ⑥忽略反应器前后的压力损失,认为反应器前后压力不变,不考虑压力对反应

收稿日期:2007-01-09。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50576106)。

作者简介:周响球(1981-),男,重庆大学硕士研究生,主要从事热力系统及设备的计算机仿真与控制研究。杨晨(联系人),男,教授,博士生导师(Tel)023-65103512;(E-mail)yxtyc@cqu.edu.cn。

速率的影响;⑦认为烟气是理想气体,主要成分是: NO_x (NO 、 NO_2)、 SO_2 、 H_2O 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 。

2.1 动力学数学模型方程

2.1.1 NH_3 在催化剂表面的吸附与解吸附过程

反应过程中,催化剂对 NH_3 的吸附过程和解吸附过程动力学研究已经被认为是符合以前的动力学实验,可以用 Langmuir 的等温吸附方程^[3]来表示吸附和解吸附速率,经验吸附和解吸附率表达式^[4-6]可以表示为:

$$r_a = k_a^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_{\text{NH}_3} \cdot (1 - \theta_{\text{NH}_3}), \quad (3)$$

$$r_d = k_d^0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \cdot \theta_{\text{NH}_3}, \quad (4)$$

式中 r_a 和 r_d 分别表示催化剂对 NH_3 的吸附和解吸附率, s^{-1} ; θ_{NH_3} 为催化剂表面 NH_3 的覆盖率; k_a^0 和 k_d^0 分别为 NH_3 吸附与解吸附率常数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; C_{NH_3} 为反应器中 NH_3 的摩尔浓度, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数, $\text{mol} \cdot \text{kJ}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为反应器内的温度, K ; E_a 和 E_d 分别为 NH_3 吸附与解吸附活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。式中 E_d 可以用 Temkin - type^[7]表示为: $E_d = E_d^0(1 - \alpha\theta_{\text{NH}_3})$, 其中 E_d^0 为零覆盖时 NH_3 解吸附活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; α 为催化剂表面覆盖率系数。

2.1.2 NO 与 NH_3 之间的化学反应

大多数研究表明,以 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 为催化剂进行选择性催化还原 NO 是按 Eley - Ridea 机理进行的,吸附于催化剂表面的 NH_3 与气相中的 NO 相互作用,导致反应的进行,因而该反应为一级反应。根据文献^[4,7], NO 与 NH_3 反应速率方程可以表示为:

$$r_{\text{NO}} = k_{\text{NO}} C_{\text{NO}} \cdot \theta_{\text{NH}_3}, \quad (5)$$

$$k_{\text{NO}} = k_{\text{NO}}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{NO}}}{RT}\right), \quad (6)$$

式中 C_{NO} 为反应器中 NO 的摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; k_{NO} 为 NO 的反应率常数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; r_{NO} 为 NO 的消耗率, s^{-1} ; k_{NO}^0 为 NO 的反应率常数的指前因子, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; E_{NO} 为 NO 反应的活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.1.3 NO_2 与 NH_3 之间的化学反应

该反应的机理与 NO 和 NH_3 反应一样,也是一级反应。 NO_2 与 NH_3 反应动力学方程可以表示为:

$$r_{\text{NO}_2} = k_{\text{NO}_2} C_{\text{NO}_2} \cdot \theta_{\text{NH}_3}, \quad (7)$$

$$k_{\text{NO}_2} = k_{\text{NO}_2}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{NO}_2}}{RT}\right), \quad (8)$$

式中 C_{NO_2} 为反应器中 NO_2 的摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; k_{NO_2} 为 NO_2 的反应率常数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; r_{NO_2} 为 NO_2 的消耗率, s^{-1} ; $k_{\text{NO}_2}^0$ 为 NO_2 的反应率常数的指前因子, m^3

$\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; E_{NO_2} 为 NO_2 反应的活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.1.4 NH_3 的氧化反应

根据文献[6], NH_3 的氧化反应率可以表示为:

$$r_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \cdot \theta_{\text{NH}_3}, \quad (9)$$

$$k_{\text{ox}} = k_{\text{ox}}^0 \exp\left(-\frac{K_{\text{ox}}}{RT}\right), \quad (10)$$

式中 k_{ox} 为 NH_3 氧化反应率常数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; k_{ox}^0 为 NH_3 氧化反应率常数的指前因子, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; E_{ox} 为 NH_3 氧化反应的活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; r_{ox} 为 NH_3 被氧化的消耗率, s^{-1} 。

2.2 物质和能量平衡模型

2.2.1 NH_3 在催化剂表面的质量平衡

模型考虑了催化剂对 NH_3 的吸附与解吸附过程,同时催化剂表面上的氨也因为参与化学反应而被消耗掉一部分。催化剂表面上 NH_3 的质量平衡^[3,4,8]可以写为

$$\frac{d\theta_{\text{NH}_3}}{dt} = r_a - r_d - r_{\text{NO}} - 2r_{\text{NO}_2} - r_{\text{ox}} \quad (11)$$

2.2.2 反应器中各种气体组分的质量平衡

模型考虑参与化学反应的6种气体组分包括: NO 、 NO_2 、 H_2O 、 N_2 、 O_2 、 NH_3 组成。以图1所示反应器中气体 i 质量平衡为例,气体组分的质量平衡^[9]可以写为

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{V} (q_e \cdot C_{e-i} - q_l \cdot C_{l-i}) - r_i \cdot \Omega_{\text{NH}_3}, \quad (12)$$

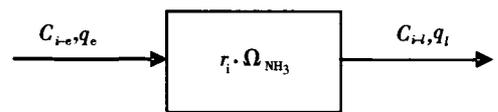


图1 反应器中气体成分 i 质量平衡示意图

式中 i 表示第 i 种气体成分, C_{i-e} 为气体成分 i 进入反应器的摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; C_{i-l} 为气体成分 i 流出反应器的摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $r_i \cdot \Omega_{\text{NH}_3}$ 表示反应器的气体成分 i 通过各种化学反应生成或消耗的净流率, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; q_e 表示反应器进口的体积流量, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; q_l 表示反应器出口的体积流量, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; V 为反应器的体积, m^3 。

其物理意义:单位时间内气体成分 i 在反应器中的变化率等于进出反应器及反应器中生成和消耗的净流量。

2.2.3 反应器的能量平衡模型

根据参考文献[10],能量平衡模型可以描述为

$$N_v \cdot \overline{C}_{pl} \cdot \frac{dT}{dt} = F_e \cdot \overline{C}_{pe} \cdot T_e - F_l \cdot \overline{C}_{pl} \cdot T + \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j) \cdot R_j \cdot V. \quad (13)$$

其中: C_p 为定压热容, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; F_e 、 F_l 分别为进、出口的物质流量, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$; R_j 为各反应速率, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; N_v 为反应器内储存的烟气量, mol ; ΔH_r 为反应热, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2.4 NO_x 脱除率(脱硝率)

$$\text{脱硝效率 } P = (\text{NO}_{xe} - \text{NO}_{xl}) / \text{NO}_{xe} \times 100\% \quad (14)$$

式中 NO_{xe} 为脱硝系统运行时反应器入口处烟气中 NO_x 含量, $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$; NO_{xl} 为脱硝系统运行时反应器出口处烟气中 NO_x 含量, $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ 。

3 仿真试验及结果分析

仿真模型采用 MATLAB 仿真语言编写。因为模型是通过一阶常微分方程组的形式描述出来的,所以在编写计算机程序的过程中,采用了 MATLAB 算法库中提供的功能函数 ode15s 进行计算。

3.1 静态特性分析

为了验证模型的正确性和合理性,首先利用仿真模型进行了一些 SCR 反应器的静态仿真试验。在反应器不同的稳态工况下,当反应器出口净烟气组分的浓度及温度等参数达到了稳态值后,考察氨氮摩尔比 (n)、反应温度 (T)、反应器进口 NO_x 浓度 (c)、反应器进口烟气流量 (q) 对脱硝效率 (P) 的影响。

图2为机组工作在4种不同负荷下, NH_3/NO_x 摩尔比对脱硝效率影响的模拟曲线。从图中可以看出, NH_3/NO_x 摩尔比在1.0以下,脱硝效率随氨氮摩尔比的增加而迅速增加;当 NH_3/NO_x 摩尔比达到1.0后,脱硝效率达到90%左右,此后 NH_3/NO_x 摩尔比再增加,脱硝效率的增加趋缓。该结果说明,若 NH_3 投入量偏低, NO_x 脱除受到限制;若 NH_3 投入量超过需要量, NH_3 氧化等副反应的速率将增大,从而降低 NO_x 脱除效率,同时也增加净烟气中未转化 NH_3 的排放浓度,造成二次污染。因此,在 SCR 工艺中,一般应控制 NH_3/NO_x 的摩尔比在1.1以下。

图3为 NH_3/NO_x 摩尔比为1.0,负荷分别为100%THA、75%THA时,温度对脱硝效率影响的试验曲线。可以看出反应温度对 NO_x 脱除率有较大影响。在250~360℃范围内,随着反应温度的升高, NO_x 脱除率急剧增加,升至360℃时达到最大值(89.8%),随后 NO_x 脱除率随温度的升高而下降。

图4为机组工作在MCRT负荷、 NH_3/NO_x 摩尔比等于0.5时,入口 NO_x 的浓度对脱硝率的影响的模拟曲线。从图中可以看出:随着 NO_x 的浓度增加, NO_x 转化率逐渐减小。但是由于 NH_3 的浓度随着 NO_x 的

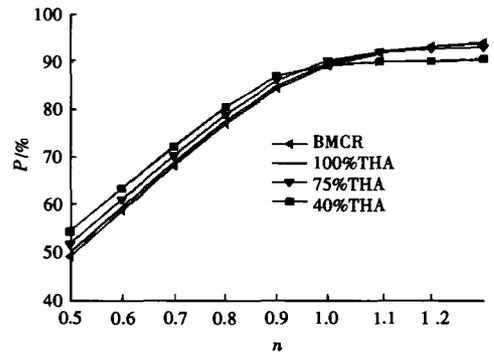


图2 NH_3/NO_x 摩尔比对脱硝效率的影响

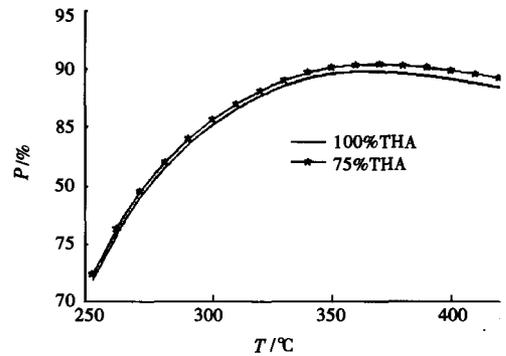


图3 温度对脱硝效率的影响

浓度同幅增加, NO_x 转化率的变化很小。通过比较实验曲线和修正曲线,可以发现试验结果与参考数据基本符合。

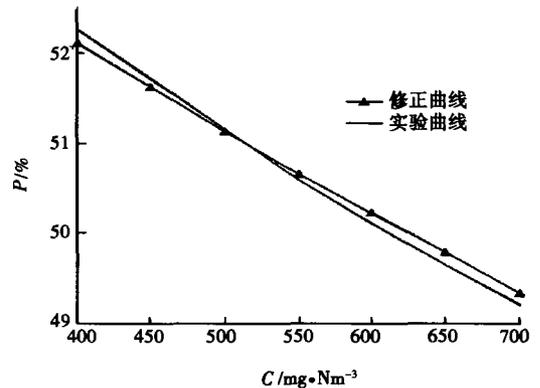


图4 SCR 入口 NO_x 浓度对脱硝效率的影响

当 NH_3/NO_x 摩尔比为1.0时,温度分别为360℃、320℃时,烟气体积流量对 NO_x 转化率的影响如图5所示。由图可见,随着烟气流量的增加, NO_x 转化率逐渐减小。这主要是由于烟气流量越大,反应气体与催化剂的接触时间减小,不利于反应气在催化剂微孔内的扩散、吸附、反应和产物气的解吸、扩散,从而使 NO_x 脱除率降低。

3.2 动态特性分析

3.2.1 反应器入口烟气温度扰动试验

试验结果见图6:当反应器进口烟气温度减小

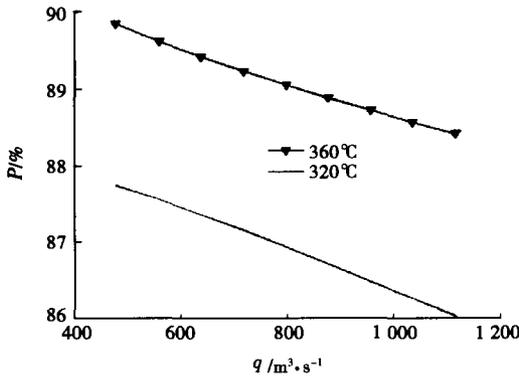


图5 烟气体积流量对 NO_x 转化率的影响

10% 阶跃扰动发生时,由于反应器中催化剂上反应温度降低,使反应速率减慢。从而,反应器出口温度和脱硝效率迅速减小,出口 NO_x 的浓度随之增加。由图可知,脱硝效率曲线降到最低点后,又逐渐回升。

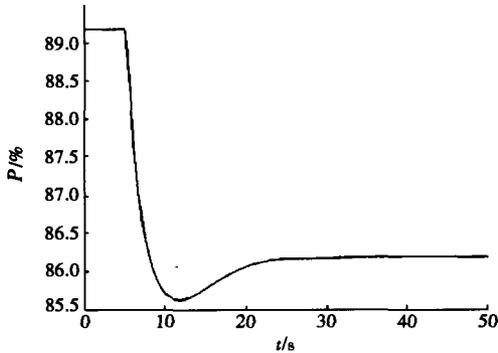


图6 温度扰动对脱硝效率的影响

3.2.2 反应器入口 NO_x 的浓度扰动试验

试验结果分别见图7所示:当反应器进口 NO_x 浓度减小 10% 阶跃扰动发生时,由于反应器中的反应物 NO_x 浓度减小,使反应减慢;但由于本身 NO_x 浓度的降低,反而使脱硝效率提高,出口 NO_x 的浓度随之减小,但变化幅度很小。

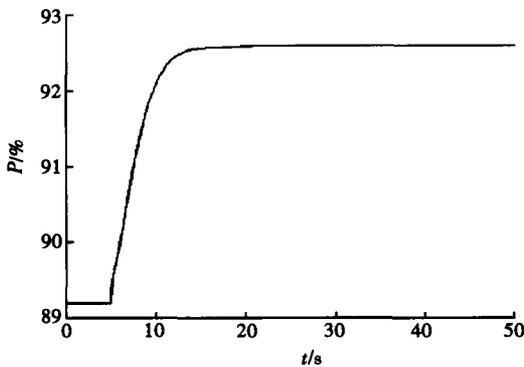


图7 浓度扰动对脱硝效率的影响

4 结论

1) 笔者建立的反应器数学模型能够反映反应器内动力学反应过程,从而更加接近实际过程。

2) 仿真试验结果表明,所建立的数学模型可以反映反应器主要运行参数的影响,趋势正确。本模型对反应器在设计和运行过程中,操作条件的优化具有参考意义。

3) 在设计和运行中,可人为地控制或改变某些因素,能够更经济、更有效进行脱硝反应,提高反应器脱硝效率。

参考文献:

- [1] 李敏, 仲兆平. 氨选择性催化还原(SCR)脱除氮氧化物的研究[J]. 能源研究与利用, 2004, (2): 24-25.
- [2] 陈代宾. 燃煤电厂选择性催化脱硝工艺的探索与实践[J]. 电力环境保护[J]. 2003, 19(3): 21-23.
- [3] 毛在砂, 陈家镛. 化学反应工程学基础[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [4] NOVA I, LIETTI L, TRONCONI E, et al. Transient response method applied to the kinetic analysis of the DeNO_x-SCR reaction [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 1229-1237.
- [5] LIETTI L, NOVA I, TRONCONI E, et al. Transient kinetic study of the SCR-DeNO_x reaction [J]. Catalysis Today, 1998, 45: 85-92.
- [6] NOVA I, LIETTI L, TRONCONI E, et al. Dynamics of SCR reaction over a TiO₂-Supported vanadia-Tungsta commercial catalyst [J]. Catalysis Today, 2000, 60: 73-82.
- [7] TRONCONI E, LIETTI L, FORZATTI P, et al. Experimental and theoretical investigation of the dynamics of the SCR-DeNO_x reaction [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(11): 2965-2970.
- [8] 廖传华, 顾国亮, 袁连山. 工业化学过程与计算[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] 桑德勒. 化学与工程热力学[M]. 吴志高译. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [10] 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: 365-371.

Mathematical Model of Selective Catalytic Reaction of NO_x in Reactor and Its Simulation

ZHOU Xiang-qiu, YANG Chen

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: As the domestic technology of selective catalytic reduction (SCR) has not been mature. A assembled-parameter dynamic mathematical model is established for the primary chemistry reaction process in SCR reactor. The mass balance equation of the NH_3 adsorption-desorption on the catalyzer surface and six gas components, and total energy balance equation in SCR reactor are set up respectively. A dynamic simulation model has developed by using MATLAB simulation tool. The steady calculation for model is carried on. Based on the established dynamic simulation model, two dynamic simulation experiments have been done, which include the simulation experiment of step disturbance about NO_x concentration and temperature. The simulation results current is correctl. The analyzed results indicate that the established dynamic mathematical model for SCR reactor is credible, and prove that the simulation model is practical.

Key words: selective catalytic reduction reaction; NO_x ; MATLAB; dynamic mathematical model

(编辑 吕建斌)

~~~~~  
(上接第20页)

## Research on the Contamination Level of the Lubrication and Hydraulic System

YOU Si-hai<sup>1</sup>, YU Ning<sup>1</sup>, ZHENG Chang-song<sup>2</sup>

(1. Chongqing Automobile College, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China;

2. National Key Lab of Vehicular Transmission, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** To control the oil contamination, the mathematical model is set up on the lubrication and hydraulic system and simulated the dynamic proceed in the real circumstance. The contamination degree is contamination level to be controlled and change the oil when system is dynamic balance. It is validated by the test and this result is useful to the act.

**Key words:** contamination level; contamination control; lubrication oil; lubrication and hydraulic system

(编辑 李胜春)