



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202210058 中图分类号 X51 文献标识码 A

冯鑫, 游永华, 易正明. 组合涂覆 SCR 催化剂的扩缩通道蓄热体传热脱硝性能的数值模拟[J]. 环境工程学报, 2023, 17(2): 556-566.
[FENG Xin, YOU Yonghua, YI Zhengming. A numerical simulation of on heat transfer and denitrification performances for regenerators with expansion and contraction channels coated by SCR catalysts[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(2): 556-566.]

组合涂覆 SCR 催化剂的扩缩通道蓄热体传热脱硝性能的数值模拟

冯鑫¹, 游永华^{1,2,✉}, 易正明¹

1. 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081; 2. 武汉科技大学高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心, 武汉 430081

摘要 蜂窝蓄热体表面涂覆中温钒基 SCR 催化剂 ($V_2O_5-WO_3/TiO_2$), 可实现余热回收和烟气脱硝双重功效, 但钒基催化剂在烟气出口侧的低温区脱硝效果不理想。新型纳米多孔结构的铜基 SCR 催化剂 (5%CuO-40%HPW/Popcarbon) 能在低温条件下高效工作。通过在现有钒基 SCR 蜂窝蓄热体低温侧表面涂覆这种铜基催化剂, 并借助扩缩通道强化传热传质进一步提高复合蓄热体传热和脱硝性能。在对 Fluent 软件二次开发基础上, 采用多孔介质方法描述催化层烟气 SCR 脱硝, 建立烟气-空气切换条件下复合 SCR 蜂窝蓄热体内非稳态传热脱硝的数值模型。借助该模型, 探究催化剂涂覆方案和结构参数对复合蓄热体传热和脱硝性能的影响。结果表明: 扩缩角为 15° 的组合涂覆型 SCR 蓄热体具有良好整体性能, 其能量回收率 (ERR) 和脱硝效率 (η) 分别比涂覆单一钒基催化剂的直通道蜂窝蓄热体提升 10.1% (58.2% vs 48.1%) 和 26.7% (92.4% vs 65.7%)。本研究结果可为工业锅炉的节能和氮氧化物 (NO_x) 减排提供参考。

关键词 CFD 模拟; 蜂窝蓄热体; 扩缩通道; 组合涂覆; SCR 脱硝

工业锅炉烟气排入大气后, 其中的 NO_x 会造成酸雨、光化学烟雾和臭氧层空洞等环境问题, 还会引起呼吸系统疾病^[1-2]。 NH_3 的选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 工艺具有脱硝效率高、无二次污染和 SO_2 中毒敏感性低等优点, 广泛用于削减工业锅炉 NO_x 排放^[3-4]。 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 是常用中温 SCR 催化剂。已有学者实验测量了钒基催化剂脱硝反应的活化能和指前因子等参数^[5-6], 并在此基础上进行大量数值模拟。TRONCONI 等^[7] 通过瞬态响应技术研究了钒基催化剂吸附和解析 NH_3 的动力学, 并根据实验参数建立 SCR 蜂窝脱硝数学模型来模拟工业 SCR 反应器的瞬态行为。该模型考虑了蜂窝催化剂内反应物横向扩散和通道轴向浓度不均匀等因素的影响, 预测结果与实验值拟合良好。DHANUSHKODI 等^[8] 将催化剂层视为多孔介质, 建立了圆孔蜂窝催化剂 SCR 脱硝的二维模型, 并用它预测了不同温度和氨浓度下的脱硝性能。RODUIT 等^[9] 建立了稳态 SCR 蜂窝脱硝过程的三维数学模型, 研究了蜂窝通道形状、氨氮比和反应物浓度等对脱硝效率的影响。

上述模型没有求解蜂窝通道内烟气流场, 催化剂表面对流传质速率依赖于经验关联式。将计

收稿日期: 2022-10-12; 录用日期: 2022-12-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (12072245)

第一作者: 冯鑫 (1998—), 男, 硕士研究生, E-mail: fengxin_98@163.com; ✉通信作者: 游永华 (1974—), 男, 博士, 副教授, E-mail: hust_yyh@163.com

算流体动力学 (computational fluid dynamics, CFD) 方法与催化脱硝数学模型相结合, 可提高脱硝过程模拟精度。LEI 等^[10] 假设脱硝反应发生在催化剂层表面, 利用商业 CFD 软件 ANSYS Fluent 的表面反应模型模拟 SCR 蜂窝脱硝过程。YAO 等^[11] 将催化剂层视为多孔介质, 建立了基于容积反应的 SCR 蜂窝脱硝 CFD 模型。为充分考虑多孔催化剂内部组分扩散, 可根据实验修正脱硝反应速率。赵大周等^[12] 考虑内、外扩散以及副反应等因素, 建立了 SCR 催化脱硝的三维模型, 研究了工作参数和催化剂层厚度对脱硝效率和 SO_2 转化率的影响。王盛等^[13] 提出采用扩缩通道来提高 SCR 蜂窝脱硝性能, 并建立了扩缩通道蜂窝 SCR 反应器的 Fluent 模型。为减少 CFD 计算工作量, 学者通常提取蜂窝反应器单元结构, 建立单元模型。

蓄热式高温空气燃烧技术能通过烟气余热回收有效提高炉窑能源效率, 同时促进低热值燃料燃烧利用^[14]。这种技术常采用比表面积大、流动阻力小的蜂窝蓄热体来进行烟气-空气换热, 学者对其进行了大量的实验和数值模拟研究, 以期优化蜂窝蓄热体结构和工艺参数^[15-17]。本课题组对蜂窝蓄热体进行了较系统的研究, 包括建立了蓄热体复杂非稳态传热 CFD 模型, 提出了新型扩缩通道蜂窝蓄热体, 研究了蓄热体结构和工艺参数的影响等^[18-20]。鉴于蜂窝蓄热体与 SCR 反应器结构相容, 课题组提出蜂窝蓄热体表面涂覆钒基催化剂的传热-脱硝一体化技术, 数值模拟表明该复合蓄热体能够实现余热回收和烟气脱硝双重功效。不过, 钒基催化剂在烟气出口侧的低温区脱硝效果不太理想^[21]。近期, 任兆勇等^[22] 采用廉价原料制备了以新型 Popcarbon 纳米多孔结构为载体的 SCR 催化剂 5%CuO-40%HPW/Popcarbon, 该催化剂在 250 °C 以下的低温区有较理想的脱硝性能。

本研究拟通过在现有涂覆单一中温催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 的复合蜂窝蓄热体低温侧表面涂覆 5%CuO-40%HPW/Popcarbon 低温催化剂, 同时借助扩缩通道强化传热传质来提高 SCR 蜂窝蓄热体传热和脱硝性能, 在对 Fluent 软件二次开发的基础上, 建立基于多孔介质的 SCR 蜂窝脱硝与烟气-空气切换的蓄热体非稳态传热相耦合的复合蜂窝蓄热体数值模型, 并开展数值模拟, 以期探明催化剂涂覆方案和结构参数对复合蓄热体传热和脱硝性能的影响规律, 并为蜂窝蓄热与 SCR 脱硝一体化提供参考。

1 物理模型

新型复合蓄热体由扩缩通道蓄热体骨架和 SCR 催化剂组成。工作时, 与 NH_3 按照 1:1 预混均匀的高温烟气和常温空气交替从两侧流过复合蓄热体, 实现烟气向空气传热。同时, NH_3 在蓄热体表面 SCR 催化剂作用下, 将烟气中 NO_x 还原成 N_2 。由于蜂窝结构具有对称性, 将复合蓄热体相邻两个流道和骨架的四分之一作为单元结构, 如图 1(a) 所示。

复合蓄热体通道扩张段和收缩段的节距均为 6 mm, 中间截面特征尺寸为 6 mm, 扩缩角 α 取 0、5、10、15 和 20°; 烟气进口侧的较高温区骨架表面涂覆 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 中温催化剂, 空气进口

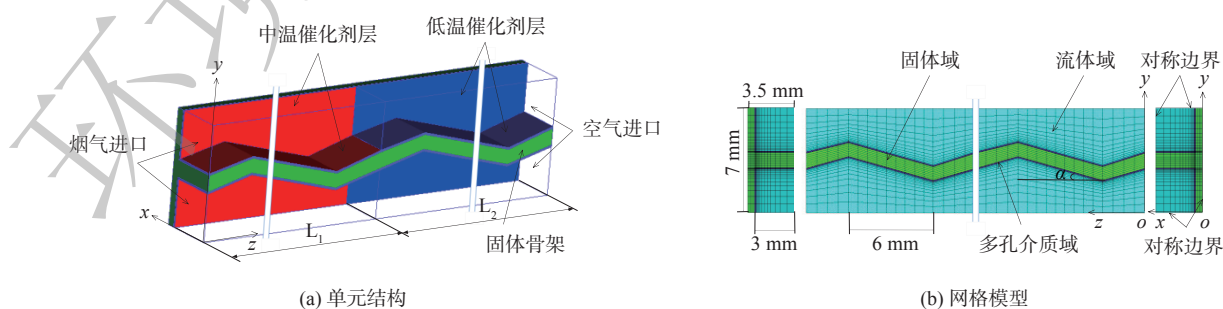


图 1 复合蓄热体的单元结构 (a) 与网格模型 (b)

Fig. 1 Unit structure (a) and meshes generation (b) of composite regenerators

侧的较低温区涂覆 5%CuO-40%HPW/Popcarbon 低温催化剂。2 种催化剂层厚度均为 110 μm 。蓄热体烟气-空气周期切换时间为 30 s。表 1 为复合蓄热体主要结构和工艺参数。

表 1 复合蓄热体的结构和工艺参数
Table 1 Structural and technology parameters of composite regenerators

参数	数值/内容	参数	数值
蓄热体长度	600 mm	切换时间	30 s
通道特征尺寸	6 mm	空气进口流速	2.20 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
骨架壁厚	1 mm	空气进口温度	293 K
扩缩角	0°、5°、10°、15°和20°	烟气进口流速	5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
扩缩节距	6 mm	烟气进口温度	673 K
催化层厚度	110 μm	烟气进口O ₂ 体积分数	5%
催化剂种类	V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂	烟气进口NO体积分数	0.05%
	5%CuO-40%HPW/Popcarbon	烟气进口NH ₃ 体积分数	0.05%

2 数值模型

2.1 控制方程

鉴于烟气和空气周期的流体雷诺数都小于 2 000，蓄热体通道为层流流动^[23]；另外，假设催化反应在整个催化剂层内发生，飞灰、辐射换热等影响忽略不计^[6]。为此，复合蓄热体内烟气-空气通过蓄热骨架的非稳态传热和催化层 SCR 脱硝过程可用下面的流体质量守恒、动量守恒、能量守恒和组分输运方程及固体能量守恒方程计算。

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f u) = 0 \quad (1)$$

$$\rho_f \frac{\partial u}{\partial t} + \rho_f (u \cdot \nabla) u = \rho_f f + \nabla \cdot \left[\mu_f \left(\nabla u + \nabla u^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot u \mathbf{I} \right) \right] - \nabla p + S_u \quad (2)$$

$$\rho_f \frac{\partial h_f}{\partial t} + \rho_f (u \cdot \nabla) h_f = \nabla \cdot \left(\lambda_f \nabla T_f - \sum_j h_j J_j \right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \nabla \cdot u C_j = \nabla \cdot (D_j \nabla C_j) + S_j \quad (4)$$

$$\rho_s c_{p_s} \frac{\partial (T_s)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T_s) \quad (5)$$

式中：下标 f, s 和 j 分别表示流体、固体和组分索引； u 为流体速度， ρ 为密度， t 为时间； f , p 分别为体积力和压强， \mathbf{I} 为单位矩阵； μ , c_p 和 λ 分别为动力粘度，定压比热和热导率； T 和 h 分别为温度和比焓； C , D 分别为组分浓度和扩散系数， J 为组分扩散通量，由菲克定律计算。为描述催化剂层多孔结构对流动和组分输运的影响，在方程 (2) 和 (4) 中分别加入阻力源项 S_u 和组分源项 S_j ^[11,24]，得到式 (6) 和 (7)。

$$S_u = K u \mu + C_2 / 2 \rho u^2 \quad (6)$$

$$S_j = \omega M_j \quad (7)$$

式中： K 、 C_2 分别为粘滞阻力系数和惯性阻力系数， ω 为组分的生成速率， M 为摩尔质量。

烟气中 NO_x 的主要成分为 NO ，其它的 NO_x 含量很少，忽略不计；另外， SO_x 等其他副反应忽

略考虑^[21]。基于上述考虑, NH₃-SCR 脱硝反应如式 (8) 所示。



NH₃-SCR 脱硝反应速率可用幂函数反应动力学模型描述, 即通过各组分反应级数大小描述^[25]。经验表明, O₂ 和 NH₃ 浓度对 SCR 脱硝反应的影响很小, 其反应级数为 0。因此, NO 反应速率^[22] 计算式为式 (9)。

$$R_{\text{NO}} = -\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = kC_{\text{NO}}^a \quad (9)$$

式中: a 表示 NO 组分的反应级数, 对于中温钒基催化剂 (V₂O₅-WO₃/TiO₂) 和低温铜基催化剂 (5%CuO-40%HPW/Popcarbon), 它分别取 1 和 0.7^[22,26]; k 为反应速率常数 (s⁻¹), 由阿伦尼乌斯方程计算, $k=Ae^{-E/RT}$ 。其中, A 、 E 、 R 分别为指前因子 (s⁻¹)、活化能 (kJ·mol⁻¹) 和通用气体常数。中温钒基催化剂^[5]的 $A_1=1.28 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $E_1=83.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而低温铜基催化剂^[22]的 $A_2=3.09 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $E_2=24.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2 计算区域、网格和边界条件

模拟整个复合蜂窝蓄热体的计算网格数量相当大, 故提取单元结构作为研究对象。使用 ICEM 软件建立单元结构几何模型和划分网格, 分别见图 1(a) 和 (b)。整个计算域由蓄热体通道 (流体域)、骨架 (固体域) 和催化剂层 (多孔介质域) 组成。为提高计算速度和精度, 采用六面体结构化网格, 最小正交质量大于 0.9。沿流动方向的温度和浓度梯度较小, 采用均匀粗网格, 但在垂直于流动方向, 多孔介质域和固体域采用均匀的密网格, 而流体域则采用向催化剂层逐渐加密的非均匀网格。单元结构侧面为对称边界, 流体与固体接触面为耦合传热壁面, 烟气进出口边界条件分别设置为质量流量进口和压力出口。

2.3 数值方案和网格无关性

在对 ANSYS Fluent 软件二次开发基础上, 模拟新型复合蓄热体非稳态传热和 NH₃-SCR 脱硝过程。计算时, 将烟气和空气设为不可压缩理想气体, 通过用户自定义函数 (user-defined function, UDF) 气和空气周期的周期性切换; 开启组分输运模型, 将催化剂层设置为多孔介质域并激活容积反应^[21], 其反应速率由 UDF 计算; 蓄热体骨架设为固体, 与流体耦合传热。数值方法采用基于压力的分离式求解器, 压力速度耦合采用 SIMPLE 算法。微分方程离散采用二阶迎风格式, 迭代计算收敛门槛值为: 能量方程 10⁻⁸, 其他方程 10⁻⁵。

为验证网格无关性, 分别使用 30、60、90 和 120 万网格对同一复合蓄热体模型进行数值模拟, 结果表明相邻网格的能量回收率相差小于 2%; 网格数量对脱硝效率影响比较大, 当网格从 30 万增加到 60 万时, 脱硝效率提高了 5%, 继续提高网格数量到 90 和 120 万网格, 脱硝效率相差不到 2%。另外, 采用 0.25, 0.5 和 1 s 三种时间步长进行对比, 结果表明 0.25 s 时计算量太大, 1 s 的时间步长在模拟切换时比较难收敛, 0.5 s 能较好地平衡计算量和数值稳定性矛盾。综合前面分析, 后续计算使用 60 万网格和 0.5 s 时间步长。

2.4 模型验证

本研究的复合蓄热体数值模型涉及对 ANSYS Fluent 软件的二次开发, 主要包括基于烟气-空气切换的非稳态蓄热式传热和基于多孔介质容积反应的 SCR 脱硝等两部分。前者经 RAFIDI 等^[16]的蜂窝蓄热体传热实验验证, 并已经用于课题组蜂窝蓄热体传热研究^[18,20]; 后者通过 SCR 蜂窝脱硝实验的检验, 并用于课题组研究扩缩通道强化 SCR 脱硝。对相关代码进行了改进和优化, 以准确再现表面涂覆 SCR 催化剂时烟气-空气非稳态蓄热式传热与烟气 SCR 脱硝的耦合行为。

3 数值结果与分析

3.1 传热和脱硝性能的计算

经过烟气周期和空气周期若干次切换后,复合蓄热体非稳态传热和脱硝过程达到周期性稳定。周期性稳态传热性能用能量回收率(ERR)表示,数值等于空气实际回收能量与从烟气中最多可能回收能量的比值,计算式见式(10)。

$$ERR = \frac{q_{m,a}(\bar{h}_{a,o} - \bar{h}_{a,i})}{q_{m,g}[\bar{h}_{g,i} - h_g(T = T_{ai})]} \times 100\% \quad (10)$$

式中:下标a、g和i、o分别代表空气、烟气和进、出口, q_m 和 \bar{h} 分别表示气体的质量流量和平均比焓。

由于空气出口温度随时间变化,取空气周期平均温度作为空气预热温度^[16]。计算式见式(11)。

$$\bar{T}_{ao} = \frac{1}{\tau} \int_{\tau}^{2\tau} T_b(Z=0) dt \quad (11)$$

复合蓄热体流阻性能用周期性稳态下烟气和空气周期平均压力损失和表示,SCR脱硝性能用脱硝效率(η)表示,等于周期性稳态下烟气周期出口与进口NO平均质量浓度的相对变化,计算式见式(12)。

$$\eta = \left(1 - \frac{\bar{C}_{NO,o}}{\bar{C}_{NO,i}}\right) \times 100\% \quad (12)$$

式中:表示标准状况下NO平均质量浓度。

3.2 组合涂覆中低温催化剂对复合蓄热体性能的影响

3.2.1 中低温催化剂涂覆界面的确定

钒基SCR催化剂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 在中温区(300~400 °C)有较好的活性,但其在低于250

°C时的催化脱硝效果随温度降低并快速衰减。铜基催化剂5%CuO-40%HPW/Popcarbon活性温度较低,在中温区脱硝性能不如钒基催化剂,但在低温区脱硝效果好。因此,组合涂覆钒基和铜基催化剂前,需要合理选择2种催化剂涂覆长度。根据图2中催化剂反应速率常数 k 曲线,钒基和铜基催化剂 k 均随温度升高而增大,且在507 K时相等;另外,当温度高于507 K时,钒基催化剂 k 随温度增加速率远大于铜基催化剂,当温度小于507 K时,其 k 值随温度降低速度也比铜基催化剂快。这意味着在蓄热体低温侧涂覆钒基催化剂时,局部脱硝反应速率很低,要使蓄热体获得较高的催化反应速率,应在温度大于507 K区域涂覆钒基催化剂,温度低于507 K区域涂覆铜基催化剂。鉴于蓄热体内骨架温度沿轴向单调变化,故以温度等于507 K的骨架位置作为临界点,组合涂覆中、低温催化剂。

鉴于蓄热体骨架温度随时间显著变化,为保证整个烟气周期均有较好脱硝性能,根据中间时刻骨架温度确定中温和低温催化剂涂层界面。图3为某蓄热体烟气周期不同时

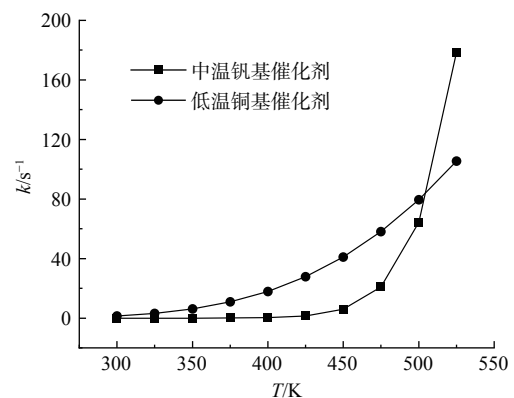


图2 中温钒基催化剂($V_2O_5-WO_3/TiO_2$)和低温铜基催化剂(5%CuO-40%HPW/Popcarbon)反应速率常数(k)随温度(T)的变化

Fig. 2 Variations of reaction rate constant (k) with temperature (T) for Vanadium-based catalyst ($V_2O_5-WO_3/TiO_2$) of medium temperature and Copper-based catalyst (5%CuO-40%HPW/Popcarbon) of low temperature

刻的骨架温度分布曲线, 其中中间时刻 ($t=15$ s) 温度为 507 K 的轴向坐标 $Z=266$ mm。因此, 该蓄热体中温催化剂和低温催化剂涂覆长度分别为 266 mm 和 334 mm。

3.2.2 复合型涂覆与单一催化剂方案对比

复合蓄热体内部流体和固体温度场随时间和空间不断变化, 将显著影响烟气周期 NO 的转化速率。为深入研究复合蓄热体内部动态脱硝情况, 在烟气进口速度 $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和烟气-空气切换时间 30 s 条件下对组合涂覆型和单一催化剂型 SCR 蜂窝蓄热体进行数值模拟, 计算的进口和出口流体温度及冷端 NO 质量浓度随时间的动态变化 (图 4)。2 种复合蓄热体的进口和出口温度曲线差异很小, 故图 4 仅有一组温度曲线。烟气周期和空气周期的流体进口温度保持不变, 且前者烟气出口温度随时间逐渐升高, 后者空气出口温度则随时间不断降低。

上述温度变化曲线与蓄热体非稳态传热密切相关。在烟气周期, 由于流体不断向温度较低的蓄热体传热, 蓄热体温度随时间不断升高, 这导致烟气由于放热量逐渐减少而出口温度不断升高; 进入空气周期后, 常温空气流过高热的蓄热体, 蓄热体由于被空气不断带走热量, 温度不断降低, 空气则由于吸热量逐渐减少而出口流体温度随时间不断降低。众所周知, SCR 脱硝仅发生在烟气周期, 根据图 4 中的五角星曲线, 组合涂覆型和单一催化剂型 SCR 蓄热体的烟气出口 NO 质量浓度均随时间不断降低。显然, 这是由于在烟气周期, 蓄热体和流体温度均随时间不断上升, 提高了催化剂活性。此外, 组合涂覆型 SCR 蓄热体的烟气出口 NO 质量浓度显著低于单一催化剂型 SCR 蓄热体。在整个烟气周期, 前者烟气出口 NO 质量浓度为 $58.7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 比后者低 71.6%。这证实组合型涂覆有效提升了复合 SCR 蓄热体脱硝性能。定量分析图 4 动态温度和浓度曲线发现, 在典型工况下, 组合涂覆型 SCR 蓄热体空气周期出口流体温度随时间从 586.3 K 降至 531.0 K, 对应的蓄热体能量回收率从 61.1% 降至 52.2%; 而烟气周期出口烟气 NO 质量浓度从 $92.0 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至 $42.8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 对应的脱硝效率从 86.7% 升至 93.8%。

为探究组合涂覆中低温催化剂强化复合蓄热体脱硝性能的物理机理, 实验得到组合涂覆型和单一催化剂型 SCR 蓄热体在烟气周期中间时刻的纵剖面 NO 质量浓度云图 (图 5(a) 和 (b))。根据图 5(b), 烟气从左端流入单一催化剂型复合蓄热体时, 烟气中 NO 质量浓度不断减小, 且浓度等值线云图越来越稀疏。这意味着脱硝速率沿轴向逐渐减慢。组合涂覆型蓄热体纵剖面 NO 质量浓度

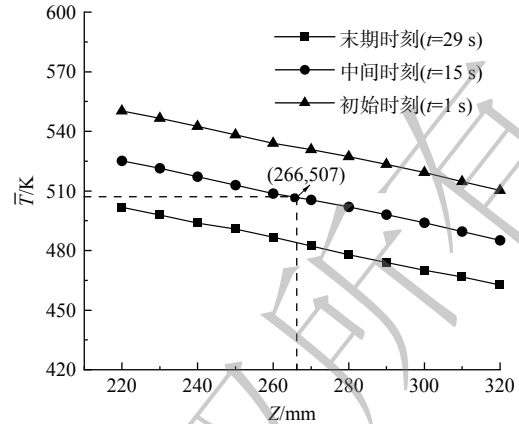


图 3 蓄热体烟气周期不同时刻骨架温度 (\bar{T}) 轴向 (Z 向) 变化曲线

Fig. 3 Axial (Z) variations of skeleton temperature (\bar{T}) of regenerators running at different moments of flue gas cycle

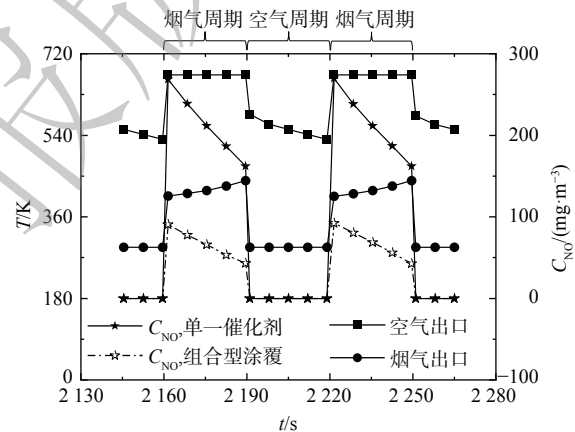


图 4 复合蓄热体在周期性稳态工况下流体温度 (T) 和 NO 质量浓度 (C_{NO}) 随时间 (t) 的变化

Fig. 4 Temporal (t) variations of fluid temperature (T) and NO mass concentration (C_{NO}) for composite regenerators running at periodically steady conditions

(见图5(a))也是沿烟气流动方向(向右)逐渐降低,且其左侧高温区NO质量浓度等值线云图与单一催化剂型蓄热体相同。另外,在蓄热体中间某个位置,组合涂覆型蓄热体NO质量浓度等值线突然加密,且该位置下游的NO质量浓度较单一催化剂蓄热体有显著降低。这表明组合涂覆可有效提高复合蓄热体脱硝性能。

为进一步验证组合涂覆和单一催化剂型复合蓄热体脱硝性能的差异,实验得到在烟气周期中间时刻脱硝反应速率(R_{NO})和温度沿流动方向(Z 向)的变化曲线(图6)。在烟气进口侧的较高温区域($Z \leq 266$ mm),组合涂覆型与单一催化剂型蓄热体都涂覆中温钒基催化剂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$,故两者 R_{NO} 曲线基本完全相同;然而,由于组合涂覆型蓄热体在 $Z > 266$ mm区域涂覆低温铜基催化剂5%CuO-40%HPW/Popcarbon,在 $Z=266$ mm, R_{NO} 突然跃升,且其 R_{NO} 在整个低温催化剂涂覆区段均显著高于对应位置的单一催化剂型蓄热体。进一步分析图6中催化剂温度曲线发现, $Z > 266$ mm区段对应 $T < 507$ K的低温区。根据图2,该低温区铜基催化剂反应速率常数 k 高于钒基催化剂,这也进一步解释了组合涂覆提高脱硝性能的机理。

图5表明,复合蓄热体横向NO质量浓度等值线呈现典型的“M”形(由于对称,只显示了一半)。这表明通道中央位置虽然离催化层最远,但其有较快的NO质量浓度削减速度。为理解这一现象,分析得到复合蓄热体烟气周期中间时刻纵剖面流体速度云图(图7)。烟气在通道喉部受强烈扰动,在壁面附近形成射流,流体速度横向分布不再是典型的抛物线,通道中央流体速度小于距壁面某个距离处的流体速度。这说明削减后者NO质量浓度比削减通道中央流体更困难,另外,扩缩结构会诱导旋涡,加速横向流体的掺混,这有助于降低中央流体NO质量浓度。显然,在这两方面因素可解释图5中“M”形的NO等值线。上述扩缩通道速度场也将影响通道内部烟气温度的分布。图8为复合蓄热体烟气周期纵向剖面的温度云图,通道内温度等值线与浓度等值线类似,也呈现“M”形,亦进一步验证了前面的假设。

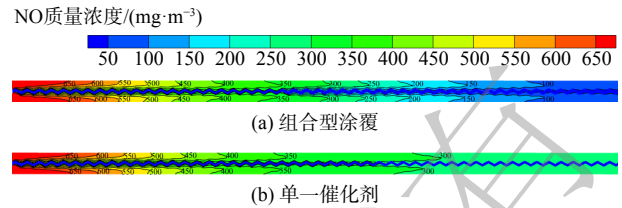


图5 复合蓄热体烟气周期中间时刻的纵剖面NO质量浓度云图

Fig. 5 NO mass concentration contours at longitudinal plane for composite regenerators at intermediate moment of flue gas cycle

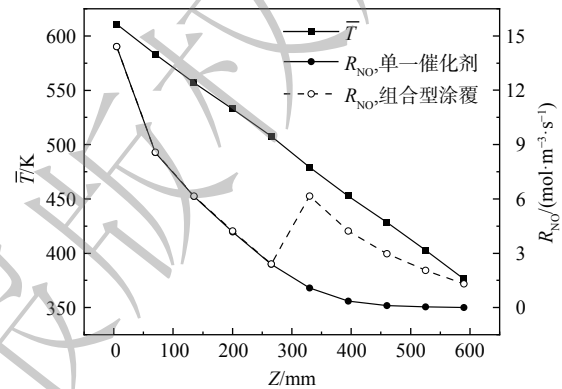


图6 复合蓄热体烟气周期中间时刻催化剂平均温度(\bar{T})和NO反应速率(R_{NO})随轴向位置(Z)的变化

Fig. 6 Variations of averaged catalyst temperature (\bar{T}) and NO reaction rate (R_{NO}) with axial position (Z) for composite regenerators running at intermediate moment of flue gas cycle

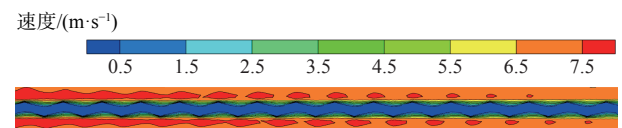


图7 复合蓄热体烟气周期中间时刻($Z=180\sim 360$ mm)的纵剖面速度云图

Fig. 7 Velocity magnitude contours at longitudinal plane for composite regenerators running at intermediate moment of flue gas cycle (Only the segment from $Z=180$ to 360 mm is shown for distinction)

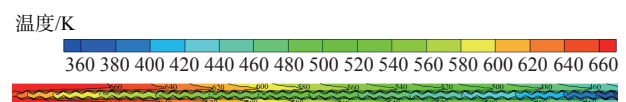


图8 复合蓄热体烟气周期中间时刻的纵剖面温度云图

Fig. 8 Temperature contours at longitudinal plane for composite regenerators running at intermediate moment of flue gas cycle

3.3 扩缩角对复合蓄热体脱硝和传热性能的影响

3.3.1 不同扩缩角的脱硝性能

按照 3.1 节的方法，计算了不同扩缩角 ($\alpha=0、5、10、15$ 和 20°) 条件下复合蓄热体组合涂覆时的中温和低温催化剂长度，结果如表 2 所示。在相同烟气进口速度条件下，随着 α 从 0° 增至 20° ，中温催化剂涂覆长度从 258 mm 增至 274 mm，低温催化剂的涂覆长度则相应减小。中温催化剂涂覆长度随 α 单调增大的原因与扩缩通道强化传热有关，在本研究设定温度范围内， α 越大，扩缩通道对流传热越强，因此， α 较大时复合蓄热体下游烟气温度较低，对应的骨架和催化剂等温线 (包括临界温度 $T=507\text{ K}$) 相应朝低温侧出口移动。

图 9 为组合涂覆和单一催化剂等两种复合蓄热体脱硝效率 (η) 和出口 NO 浓度 ($\bar{C}_{\text{NO},o}$) 随通道扩缩角 (α) 的变化情况。2 种蓄热体的 $\bar{C}_{\text{NO},o}$ 均随 α 的增加而减小，对应的 η 则随 α 的增加而增加。此外，与单一催化剂蓄热体相比，组合涂覆蓄热体脱硝性能更为优越。当从 α 从 0° 增加到 20° ，单一催化剂型复合蓄热体 $\bar{C}_{\text{NO},o}$ 从 $237.0\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至 $195.5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ， η 则从 65.7% 增至 71.6%；在相同条件下，组合涂覆型 SCR 蓄热体的 $\bar{C}_{\text{NO},o}$ 从 $86.5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至 $45.5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ， η 则从 87.5% 升至 93.4%。分析图 9 发现，当 $\alpha=5^\circ$ 时，增加 α 可显著提高 (或降低) 复合蓄热体的 η (或 $\bar{C}_{\text{NO},o}$)。当 $\alpha=15^\circ$ 时，继续提高 α ，单一催化剂型蓄热体 η 的增加速度显著减慢，与单一催化剂蓄热体相比，组合涂覆型蓄热体在 $\alpha=10^\circ$ 时就随 α 增加缓慢增加。当 α 等于 15° 时，组合涂覆型的 η 和 $\bar{C}_{\text{NO},o}$ 分别为 92.4% 和 $50.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，分别比单一催化剂型增加 21.2% 和降低 $148.3\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。由于复合蓄热体脱硝效率主要取决于来流烟气 NO 浓度、催化层脱硝反应速率和催化层表面 NO 的对流输运等因素，前面也已讨论了组合涂覆型复合蓄热体通过增大低温区催化层脱硝反应速率提高脱硝性能的物理机理，故结合扩缩通道强化传质来进一步探讨复合蓄热体脱硝效率随扩缩角增大机理。

王盛等^[13]研究表明，扩缩通道蜂窝对流传质速率随扩缩角 α 增加而增加。 α 较小时，扩缩通道强化传质效果较弱，因此，较小 α 的复合蓄热体的脱硝性能与 α 的关系较弱；当 α 较大时，扩缩通道对流传质比较强，在来流烟气 NO 数量有限的条件下，较大 α 的复合蓄热体脱硝效率随 α 增加的速率也比较慢；中等 α 有中等的对流传热速率，进一步提高其数值，一方面能更有效输运主流烟气 NO 到催化层进行脱硝反应，另一方面，来流烟气能提供足够 NO，故中等 α 的复合蓄热体脱硝效率随 α 显著提高。对于组合涂覆型蓄热体，由于其脱硝性能比较好，在来流烟气 NO 数量一定时，中等 α 即可能产生相当大的 NO 反应速率，出现来流烟气 NO 浓度瓶颈，因此，组合涂覆型蓄

表 2 不同扩缩角条件下组合涂覆型复合蓄热体中温和低温催化剂的涂覆长度

Table 2 Lengths of medium- and low-temperature catalyst layers for composite regenerators with different expansion and contraction angles

扩缩角 $\alpha/^\circ$	中温催化剂层长度 L_1/mm	低温催化剂层长度 L_2/mm
0(直通)	258	342
5	262	338
10	266	334
15	270	330
20	274	326

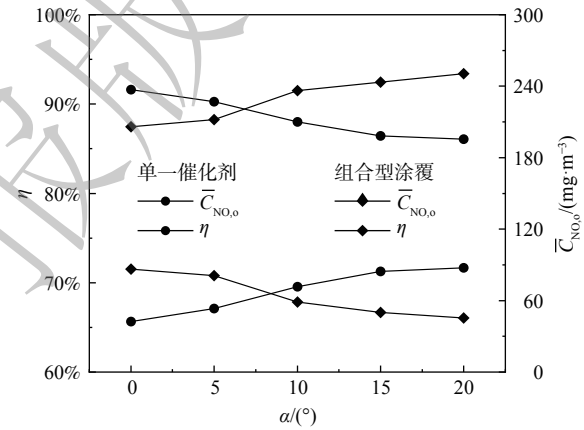


图 9 复合 SCR 蓄热体的脱硝效率 (η) 和出口 NO 浓度 ($\bar{C}_{\text{NO},o}$) 随扩缩角 (α) 的变化

Fig. 9 Variations of denitrification efficiency (η) and outlet NO concentration ($\bar{C}_{\text{NO},o}$) with expansion and contraction angles (α) for composite regenerators coated by SCR catalysts

热体脱硝效率随 α 增加速率变慢的临界 α 比单一催化剂蓄热体小。

3.3.2 不同扩缩角的传热和流阻性能

如前所述, 催化剂涂覆方案对复合蓄热体传热流动性能影响很小。图10为复合蓄热体在不同扩缩角(α)条件下的能量回收率(ERR)和流体出口平均温度。空气出口温度即空气预热温度(\bar{T}_{a0})和 ERR 随 α 增大而提高, 而烟气出口温度(\bar{T}_{g0})则随着 α 增大而减小。在本文扩缩角范围, 即 α 从 0° 增大到 20° , \bar{T}_{a0} 和 ERR 分别从 513.7°C , 48.1% 增大到 578.1°C 和 65.6% , 而 \bar{T}_{g0} 从 446.3°C 下降到 394.3°C 。 \bar{T}_{a0} 和 ERR 随 α 单调增加的原因可能是 α 较大的蓄热体骨架有较大的表面积和对流换热系数; 此外, α 越大, 蓄热体骨架质量越多, 在烟气和空气周期能够吸收和释放更多热量, 这也有助于提高蓄热体传热性能。

图11为复合蓄热体在不同扩缩角 α 下烟气和空气的压力损失。因为空气周期流体流量大致为烟气周期的80%, 烟气周期压力损失 Δp_g 大于空气压力损失 Δp_a , 约为后者的123.9%。与 \bar{T}_{a0} 和 ERR 类似, 复合蓄热体的 Δp_g 和 Δp_a 也随 α 增加而增大, 这表明扩缩通道强化传热性能时, 需考虑压力损失因素的影响。根据图11, Δp 随 α 增加的速度与 α 数值密切相关: 当 α 小于 15° 时, Δp_g 和增加较为缓慢, 数值均小于 100 Pa , 但当 α 大于 15° 时, 其变化明显加剧, 数值也成倍增加(20° 时 Δp_g 增加至 197.9 Pa)。这可能是由于 α 大于 15° 后, 扩缩通道内产生了显著旋涡, 这些旋涡迅速耗散流体机械能, 导致烟气和空气周期的压力损失急剧增加。

4 结论

1) 在对 Fluent 软件二次开发的基础上, 建立了多孔介质容积反应的 SCR 蜂窝脱硝与烟气-空气切换的蓄热体非稳态传热相耦合的复合 SCR 蓄热体数值模型。该模型可用于研究表面涂覆 SCR 催化剂的新型扩缩通道蓄热体非稳态传热和脱硝性能。

2) 复合蓄热体工作稳定后, 其温度场和浓度场周期性变化, 空气周期出口温度和烟气周期出口 NO 质量浓度均随时间降低, 烟气周期出口温度则随时间不断升高。组合涂覆型 SCR 蓄热体典型工况条件下, 烟气周期流体进口温度和 NO 质量浓度分别为 673 K 和 $690.2\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 出口温度随时间从 405.9 K 升高至 440.1 K , 出口 NO 质量浓度则从 $92.0\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降低到 $42.8\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 对应瞬态脱硝效率随时间从 86.7% 升高到 93.8% 。

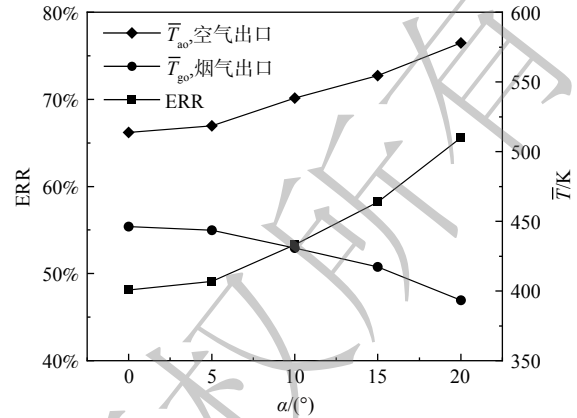


图10 复合蓄热体的能量回收率(ERR)和流体出口平均温度(\bar{T})随扩缩角(α)的变化

Fig. 10 Variations of energy recovery ratio (ERR) and averaged fluid outlet temperature (\bar{T}) with expansion and contraction angles (α) for composite regenerators

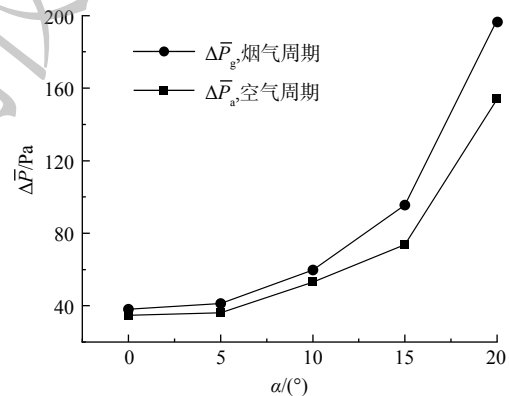


图11 复合蓄热体空气和烟气周期压力损失(Δp)随扩缩角(α)的变化

Fig. 11 Variations of pressure losses (Δp) of air and flue gas cycles with expansion and contraction angles (α) for composite regenerators

3) 增加扩缩角可提高复合蓄热体传热和脱硝性能, 亦可增大流动阻力。扩缩角为 15° 的组合涂覆型 SCR 蓄热体具有良好的整体性能, 其时均能量回收率和脱硝效率分别比涂覆单一钒基催化剂的直通道蜂窝蓄热体提升 10.1% (58.2% vs 48.1%) 和 26.7% (92.4% vs 65.7%), 而流动阻力则仅比后者增加了 57.1 Pa。

参 考 文 献

- [1] PALASH S M, KALAM M A, MASJUKI H H, et al. Impacts of biodiesel combustion on NO_x emissions and their reduction approaches[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 23: 473-490.
- [2] BONINGARI T, SMIRNIOTIS P G. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2016, 13: 133-141.
- [3] OGIDIAMA O V, SHAMIM T. Performance analysis of industrial selective catalytic reduction (SCR) systems[J]. *Energy Procedia*, 2014, 61: 2154-2157.
- [4] ZHANG W B, CHEN J L. Research progress on NH_3 -SCR mechanism of metal-supported zeolite catalysts[J]. *Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(9): 1294-1315.
- [5] SVACHULA J, FERLAZZO N, FORZATTI P, et al. Selective reduction of nitrogen oxides (NO_x) by ammonia over honeycomb selective catalytic reduction catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(6): 1053-1060.
- [6] YANG J, MA H T, YAMAMOTO Y, et al. SCR catalyst coated on low-cost monolith support for flue gas denitrification of industrial furnaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230: 513-521.
- [7] TRONCONI E, LIETTI L, FORZATTI P, et al. Experimental and theoretical investigation of the dynamics of the SCR-De NO_x reaction[J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 21(11): 2965-2970.
- [8] DHANUSHKODI S R, MAHINPEYN, WILSON M, et al. Kinetic and 2D reactor modeling for simulation of the catalytic reduction of NO_x in the monolith honeycomb reactor[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2008, 86(4): 303-309.
- [9] 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 J*, 1998, 44(12): 2371.
- [10] LEI Z, LIU X, JIA M. Modeling of selective catalytic reduction (SCR) for NO removal using monolithic honeycomb catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(6): 6146-6151.
- [11] YAO J, ZHONG Z, ZHU L. Porous medium model in computational fluid dynamics simulation of a honeycombed SCR De NO_x Catalyst[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2015, 38(2): 283-290.
- [12] 赵大周, 何胜, 司凤琪, 等. 选择性催化还原单孔催化剂数值模拟[J]. *热力发电*, 2016, 45(4): 100-105.
- [13] 王盛, 游永华, 邵坤, 等. 扩缩通道强化蜂窝型SCR反应器脱硝性能的数值研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(3): 393-399.
- [14] GUO K H, SHI W H, WU D H, et al. Experiment research and simulation analysis of regenerative oxygen-enriched combustion technology[J]. *Industrial Heating*, 2015, 66: 221-224.
- [15] 王维刚. 蓄热式换热器的优化设计[J]. *化工机械*, 2010, 37(4): 412-414.
- [16] RAFIDI N, BLASIAK W. Thermal performance analysis on a two composite material honeycomb heat regenerators used for HiTAC burners[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2005, 25(17/18): 2966-2982.
- [17] 封红燕, 冯毅. 新型蜂窝蓄热体热工特性的数值模拟[J]. *机械设计与制造*, 2012, 6: 108-110.
- [18] YOU Y H, HUANG H, SHAO G W, et al. A three-dimensional numerical model of unsteady flow and heat transfer in ceramic honeycomb regenerators[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 108: 1243-1250.
- [19] YOU Y H, Wu Z D, LI B, et al. 3D numerical simulation and optimization of honeycomb regenerators with parallel or crosswise arrangement of circular holes[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2019, 137: 22-32.
- [20] 吴仲达, 游永华, 王盛, 等. 扩缩方孔蜂窝蓄热体强化传热的数值模拟[J]. *过程工程学报*, 2020, 20(12): 1416-1423.
- [21] YOU Y H, WU Z D, ZENG W D, et al. CFD modeling of unsteady SCR de NO_x coupled with regenerative heat transfer in honeycomb regenerators partly coated by Vanadium catalysts[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 150: 234-245.
- [22] 任兆勇. 基于新型纳米多孔载体的多金属硝酸盐主客体复合体系的构建及 NH_3 -SCR中低温脱硝性能研究[D]青岛: 山东大学, 2019.
- [23] 祁海鹰, 李伟, 李宇红, 等. 蜂巢蓄热体的稳态传热特性和最佳换向时间[C]. 全国工业炉暨电热学术会议. 2000, 大连: 366-372.
- [24] STEPHEN R T. *An Introduction to Combustion Concepts and Applications*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2018.
- [25] VANNICE M A. *Kinetics of Catalytic Reactions*[M]. 2005, New York: Springer Science & Business Media.
- [26] 王志鹏, 李鹏飞, 陈媛, 等. SCR脱硝反应活化能和指前因子分析[J]. *环境工程*, 2018, 36(10): 86-91.

(责任编辑: 靳炜)

A numerical simulation of on heat transfer and denitrification performances for regenerators with expansion and contraction channels coated by SCR catalysts

FENG Xin¹, YOU Yonghua^{1,2,*}, YI Zhengming¹

1. Key Laboratory of Iron and Steel Metallurgy and Resource Utilization Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. National-provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

*Corresponding author, E-mail: hust_yyh@163.com;

Abstract The dual effects of waste heat recovery and flue gas denitrification was obtained by coating Vanadium SCR catalysts of medium temperature ($V_2O_5-WO_3/TiO_2$) on honeycomb regenerators, however, the denitrification performance of Vanadium catalysts is unsatisfactory in the low temperature zone approaching flue gas outlet. Novel Copper-based SCR catalysts of nano porous structure (5%CuO-40% HPW/Popcarbon) were reported to work efficiently under the condition of low temperature. In the current work, to obtain better heat transfer and denitrification performances, the novel Copper-based SCR catalysts are applied to the low-temperature surface of honeycomb regenerators coated with Vanadium catalysts, and expansion and contraction channels are employed to strengthen the heat and mass transfer rates in composite regenerators. With the secondary development of Fluent software, the numerical model of novel composite SCR honeycomb regenerators is established, where the SCR denitrification of flue gas in porous catalyst layers is coupled with the unsteady conjugate heat transfer with air and flue gas flowing through regenerators alternately. With the current model, the effects of catalyst coating scheme and structural parameters on the thermal and denitrification performances are explored for the novel composite regenerators. Numerical results show that the composite SCR honeycomb regenerators with an expansion and contraction angle of 15° can generate a good overall performance, whose energy recovery ratio (ERR) and denitrification efficiency (η) are 10.1% (58.2% vs 48.1%) and 26.7% (92.4% vs 65.7%) higher than those of straight-channel regenerators coated with a single Vanadium-based catalyst, respectively. The results of this study can provide a reference for energy saving and reducing nitrogen oxide (NO_x) emissions in industrial boilers.

Keywords CFD simulation; honeycomb regenerators; expansion and contraction channels; coating of multiple catalysts; SCR denitrification