

综述与专论

我国火电厂 SCR 烟气脱硝技术研究 及应用综述

李春雨

(中国大唐集团环境技术有限公司,北京海淀,100097)

摘要:在众多烟气脱硝技术中,选择性催化还原法(Selective Catalytic Reduction,SCR)是脱硝效率最高,最为成熟的脱硝技术,其 NO_x 的脱除率可达到 80%~90%。本文分析了目前 SCR 烟气脱硝技术研究及应用现状,为火电机组烟气脱硝提供参考。

关键词:烟气脱硝技术;选择性催化还原法;催化剂

中图分类号:TU834.6+34 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2015)04-0008-05

INVESTIGATION AND ENGINEERING APPLICATION ABOUT DENITRIFICATION TECHNOLOGY WITH SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION

LI Chun-yu

Datang Technologies Industry Group Co., Ltd., Beijing, P.R. China

Abstract:The denitrification technology with selective catalytic reduction (SCR) is the main flue gas denitrification technology in thermal power plants at present. The efficiency of SCR denitrification technology is up to 80%~90%. This paper focus on the present situation of the investigation and industry development of denitrification technology with selective catalytic reduction, and the study of this paper would provide some useful reference for denitrification technology.

Key words:Flue Gas Denitration Technology;Selective Catalytic Reduction;Catalyst

氮氧化物减排是我国“十二五”新增的减排任务,根据《“十二五”节能减排综合性工作方案》规定,到 2015 年,全国氮氧化物排放总量要比 2010 年下降 10%。但 2011 年上半年,全国氮氧化物排放指标不降反升,实际排放量增长了 6.17%,虽然下半年增速有所放缓,但 2011 年全国氮氧化物排放总量仍达到 2 404 万 t,与 2010 年相比上升了 5.73%。根据环境保护部最新发布的《火电厂大气污染物排放标准(GB13223-2011)》,除部分燃

煤火电发电锅炉外,新建燃煤发电锅炉的 NO_x 的排放水平须控制在 100 mg/m³ 以下,到 2015 年,需要进行脱硝技术改造的现役机组和新增机组容量约为 8.17 亿 kw。

在众多烟气脱硝技术中,选择性催化还原法(Selective Catalytic Reduction,SCR)是脱硝效率最高,最为成熟的脱硝技术,其 NO_x 的脱除率可达到 80%~90%。从世界首台 SCR 系统的示范工程在日本建成至今,已经得到了广泛应用,目前在欧洲和日本已有 300 多台大型装置的成功应用经验。美国政府也将 SCR 脱硝技术作为电厂控制 NO_x 排放的主要技术。为促进我国自主知识产权

收稿日期:2014-12-24

作者简介:李春雨(1980-),男,河南南阳人,博士,主要从事燃烧污染物排放控制的研究。

的脱硝技术成熟和产业化发展,国内众多科研院所针对 SCR 烟气脱硝技术开展了相关研究。

层厚度 200 μm 的区域而竞争者聚糖菌位于颗粒核心^[10];刘小英、于莉芳等(2007)研究了接种污泥对 SBR 生物除磷系统污泥颗粒化的影响,采用不同结构的絮体(有丝状菌、无丝状菌)作为接种污泥,结果表明具有丝状菌的絮体能更快的颗粒化并具有更高的除磷能力^[11];唐艳葵等借助 SBR,采用厌氧/好氧/缺氧的运行方式,对富集的以反硝化。

2 模拟研究

2.1 流场模拟

SCR 脱硝反应器中烟气流动和氨的浓度分布情况对导流装置的结构布置的影响很大,通过选择合适的反应器均流结构,能有效提高气体在 SCR 脱硝反应器内的速度分布和氨浓度分布均匀性^[1]。随着研究手段的进一步提高,三维流动和详细反应的耦合将成为 SCR 烟气脱硝系统数值模拟的发展重要^[2]。

通过数值模拟对 SCR 烟气脱硝系统的优化设计,可以有效降低反应器内催化剂入口断面烟气速度的不均匀性,并对脱硝系统结构尺寸的确定,进行有效的指导^[3]。SCR 烟气脱硝系统入口烟道和反应器内流场分布是影响其脱硝反应器性能的关键因素。通过数值模拟研究,可以实现大型燃煤发电机组脱硝系统设计方案的优化,通过对 SCR 烟气脱硝系统反应器入口烟道和反应器导流部件的模拟研究,可以达到流场设计布置优化的目的,从而提高喷氨格栅(AIG)截面和催化剂入口截面速度分布的均匀性,改善 SCR 反应器的运行性能。数值模拟研究发现,导流板对流道方向改变所引起的流场分离现象有明显的抑制作用,直角弯道转化为 1/4 圆弧型弯道有利于消除低速区,导流板和整流板的协调布置能显著改善速度场分布的均匀性。通过数值模拟,还可以计算出添加导流、整流部件所增加的系统压力损失,为引风机出力校核或设备选型提供依据^[4]。

2.2 反应模拟

杜云贵^[5]根据 SCR 脱硝机理,通过建立催化剂的化学反应速率方程,可以模拟研究脱硝效率与氨氮摩尔比及停留时间的关系、氨逃逸率与氨氮摩尔比之间的关系。并在流场模型的基础上通

过耦合氮氧化物在脱硝催化剂内的化学反应,可以得到不同停留时间和氨氮摩尔比条件下 NO 在催化剂孔道内的分布情况。研究表明,随着氨氮摩尔比的增加,催化剂出口处的 NO 含量明显减少,且在靠近催化剂壁面处 NO 浓度较低;在氨氮摩尔比相同的情况下,随着停留时间的增加,NO 在催化剂中的浓度降低,停留时间的增加会提高脱硝效率。通过对烟气在催化剂孔道内流动时不同氨氮摩尔比下的脱硝效率和氨逃逸率以及不同停留时间下的脱硝效率进行数值模拟,可以分析催化剂孔道内的化学反应情况,为研究火电厂脱硝催化剂的性能提供了一种更加方便的方法。沈伯雄^[6]以 E-R 机制为动力学基础,建立了 SCR 脱硝催化剂单孔道一维数学模型,并考虑了氨氧化的副反应以及孔道内反应的热效应,以模拟 SCR 催化剂孔道内的反应进程。利用模拟研究可以研究孔道内的浓度和温度分布、不同运行参数对 NO 转化率的影响,及催化剂孔大小与孔形状对脱硝效率的影响。

3 催化剂研究

3.1 催化剂活性

目前的烟气脱硝催化剂主要是 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$,将 V_2O_5 活性组分分散负载于催化剂载体上,可提高 V_2O_5 的分散度,增大 SCR 反应的接触面积,提高 V_2O_5 催化剂的脱硝活性。由于钒钛系催化剂在含硫和水的气氛下脱硝活性和稳定性较差,难以维持长时间的高效运行,通过优化制备工艺,添加催化剂助剂等手段,有助于开发低温下有较高活性的钒钛催化剂。研究发现, CeO_2 由于其具有良好的储氧能力、较多的氧空位和氧离子迁移特性,所以在催化方面受到广泛的关注。而 Pt 常被用来提高催化剂活性,催化剂表面经 Pt 改性后可用来光解水和降解有害物质^[7]。

担载体的化学性质会直接影响活性位的结构,催化剂的失活程度依赖于表面上碱金属的浓度,碱金属能够直接和活性位发生作用而使催化剂钝化。在水溶性状态下,碱金属有很高的流动性,能够进入催化剂材料的内部。烟气中的气态 As_2O_3 会引起砷中毒,气态 As_2O_3 扩散进入催化剂,并同时吸附在催化剂的活性位及非活性位上,均质催化剂可以很好的抑制砷中毒和碱金属中

毒。研究发现,通过催化剂的孔结构优化,使体积较大的 As_2O_3 则不能进入,可以抑制砷中毒。为避免产生高浓度的气态 As,在循环床锅炉中,可以在燃料中加入一些石灰石,自由的 CaO 分子能够与 As_2O_3 发生反应,生成对催化剂无害的 $Ca(AsO_4)$ 固体,有效降低反应器入口气相中砷的浓度。烟气中的水分会通过在 SCR 脱硝催化剂的表面和 NH_3 争夺活性位,进而抑制 SCR 脱硝活性^[8]。

王晓波^[9]以 Al_2O_3 作为载体制备低温催化剂研究发现,Mn 在脱硝催化剂中可以作为主要的活性组分,而 Fe、Zr 则可以成为助催化组分,共浸渍制备的催化剂脱硝性能优于分步浸渍制备的催化剂。沈伯雄^[10]采用钛酸丁酯溶胶法制备钛基柱撑黏土(Ti-PILC),通过浸渍法制备的 Mn-CeO_x/Ti-PILC 在低温下具有较好的选择性能催化剂还原(SCR)脱硝活性,180 °C 下脱硝活性可达 83.1%。与商业催化剂相比,添加 Cu、Mn、Ce 后,催化剂脱硝活性显著提高,活性温度窗口明显拓宽,可以达到 120~550 °C^[11]。

商雪松^[12]对蜂窝型 SCR 催化剂的研究发现,运行后催化剂表面官能团发生了变化,比表面积严重降低,载体(TiO_2)产生了型变,并且催化剂表面微粒出现了团聚现象。运行后的催化剂不存在 6 nm 和 12 nm 这两种大孔结构,比表面积严重变小,并且作为运行后催化剂载体的 TiO_2 晶体结构在运行后也发生了变化。运行后催化剂磷(P)含量是新鲜催化剂的 855 倍,同时也存在砷(As)的积累。研究发现,运行了 25 144 h 后的催化剂孔径小于 3.5 nm 孔道基本消失^[13]。

3.2 催化剂寿命影响因素

3.2.1 中毒

碱金属元素被认为是对 SCR 催化剂毒性最大的一类元素,对 SCR 催化剂的影响主要表现在其氧化物在催化剂表面的沉积并进一步发生反应而造成孔结构堵塞,碱金属的硫酸盐和氯化物也会导致催化剂的失活。烟气中的 SO_2 通过氧化后生成的硫酸铵盐使催化剂中毒。 H_3PO_4 、 P_2O_5 和磷酸盐也对 SCR 催化剂有钝化作用,但相比碱金属的影响则要小很多,研究表明随着 P_2O_5 负载量的增加催化剂的活性下降。水蒸汽在催化剂表面的凝结,会加剧 K、Na 等碱金属可溶性盐对催化剂的毒化,并损害催化剂细微结构,导致催化剂的破裂。催化剂表面的积灰会加剧催化剂表面活性位

逐渐丧失,引起孔结构堵塞和催化剂中毒^[14]。

催化剂的失活程度依赖于表面上碱金属的浓度, Na^+ 比 Ca^{2+} 具有较强的毒害作用, Na^+ 会强烈地与分散的钒结合并抵消酸性位,减弱钒的还原性能,显著降低催化剂的 SCR 活性。 SO_2 会与金属氧化物反应导致催化剂中毒,且中毒后很难再生^[7]。对 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 催化剂的研究发现, SiO_2 改性可以提高催化剂抗碱中毒的性能^[15]。

3.2.2 磨损

脱硝催化剂的磨损主要发生在催化剂顶部,但在高尘烟气条件下,催化剂内部通道的磨损也不可忽视。顶部加固可以解决催化剂的顶部磨损问题,但在高尘烟气条件下仍需要使用厚壁催化剂。解决催化剂磨损的关键是提高催化剂的抗屈服强度,平板式和蜂窝式催化剂通过增加玻璃纤维和酸性白土可以有效提高催化剂的机械强度和抗磨损能力。平板式催化剂由于内部采用不锈钢金属筛网作为担体,是高尘烟气条件下安全可靠的催化剂类型^[16]。对 SCR 蜂窝式催化剂的抗磨损研究表明,催化剂的磨损强度主要受空速和磨损剂浓度的影响,尤其以空速影响较大^[17]。随着催化剂孔数的增加,催化剂磨损强度和抗磨损性能提高。烟气分布不均匀将导致局部催化剂冲刷严重,致使其活性降低^[18]。

3.2.3 堵塞

积灰堵塞是造成催化剂失活的重要原因,催化剂运行过程中,应该在停炉检修时检查催化剂外观及密封装置的损坏情况,并对粉煤灰及杂物堆积情况进行清除。张强^[18]对某电厂 SCR 系统脱硝催化剂的研究发现,催化剂部分孔道发生堵塞以后,催化剂比表面积和活性成分有所减少,最终导致催化剂活性降低^[18]。

3.2.4 烧结

烧结是催化剂失活的重要原因之一,而且催化剂的烧结过程是不可逆的。一般在烟气温度高于 400 °C 时,烧结就开始发生。当反应器入口烟气温度高于 450 °C 并持续一定时间时,催化剂的寿命将会在短时间内大幅降低。在 SCR 烟气脱硝中, TiO_2 晶型为锐钛型,烧结后会转变成金红石型,从而导致晶体粒径成倍增大,以及催化剂的微孔数量锐减,催化剂活性位数量锐减。适当提高催化剂中 WO_3 的含量,可以提高催化剂的热稳定性,从而提高其抗烧结能力^[14]。

4 SCR 工程应用

选择性催化还原(SCR)烟气脱硝技术已经在国内燃煤机组上得到应用,并取得了良好的脱硝效果^[19]。燃煤火电机组脱硝系统可以通过采用大孔径、强度高、易清理的催化剂,以避免催化剂堵灰^[20],并通过强化吹灰防止颗粒的堆积。烟气温度低于 70 °C h,严格控制烟气温度上升速度不超过 5 °C/min,以减少机械应力对催化剂模块的伤害。大颗粒灰的堵塞是导致高尘布置的 SCR 脱硝系统失去脱硝作用的主要原因之一,通过优化灰斗外形,可以组织流场依靠惯性将大颗粒灰引至灰斗,将大部分大颗粒灰分离。对不具备对省煤器出口及灰斗外形优化条件的系统,在省煤器出口灰斗之上加装导流挡板、大灰滤网等也可以实现对大颗粒灰的收集,加装适宜的大灰滤网拦截捕集大颗粒灰近些年已经成为十分有效的手段^[21]。在烟气流场、流速及催化剂设计、选型等条件一定的情况下,通过合理设置足够省煤器出口灰斗、SCR 脱硝反应器入口灰斗,能够有效去除烟气中大颗粒的飞灰,从而显著减少催化剂磨损、堵塞^[21]。

5 催化剂生产及再生

在我国,到2015年需要新增脱硝容量 8.17 亿 kW,“十二五”期间火电厂的 SCR 催化剂市场需求将逐年递增,2015年将达到 20.5 万 m³。“十二五”期间火电厂的总 SCR 催化剂市场需求量为 80 万 m³,平均每年 16 万 m³。2016~2020年间,火电厂装机量还会增加,新装机所需的 SCR 催化剂加上更换的 SCR 脱硝催化剂,总量会超过 100 万 m³,平均每年 16 万 m³^[23],未来还将形成巨大的催化剂再生及无害化处理需求。

CaSO₄ 及 SiO₂ 等杂质的堵塞是导致 SCR 催化剂失活的主要原因^[24]。采用超声波化学清洗、活性负载、干燥煅烧等工艺对失活催化剂进行再生后,催化剂活性大幅提高,再生后的催化剂对 NO 的转化率可由 40.7% 提高至 94.1%。科学地再生工艺不会导致催化剂表面物质的流失及机械强度的降低^[25]。对不能通过再生手段实现循环利用的废催化剂,由于含有大量的 Mo、Ni、Co、W、V 等重金属,且随着金属价格的上升和环保法规要求的严格,曾经广泛使用的填埋处理方法已经不再适应。可以参考废加氢处理催化剂金属组分回收的

方法,通过高温或者溶解的方式,实现对废催化剂中的重金属进行回收,并对惰性废渣进行分离^[26]。

7 小结

火电厂氮氧化物排放控制是我国“十二五”的重点工作之一。2015 年年底,现役燃煤火电机组要全部完成脱硝改造。SCR 脱硝技术已经成为目前国内外电厂脱硝比较成熟的主流技术。“十二五”期间火电厂的总 SCR 催化剂市场需求量为 80 万 m³,平均每年 16 万 m³。由于脱硝催化剂的使用寿命一般在 15 000~25 000 h,届时,我国将形成稳定的、巨大的脱硝催化剂更换市场。持续开展 SCR 烟气脱硝技术及应用研究,对于提升我国火电机组环保水平具有重要意义。

参考文献

- [1] 刘创;陈冬林;罗睿;姜昌伟;衣晓青;冯延林;曾昭良;李海辉;蓉,李., SCR 脱硝反应器内流动的物理模拟实验研究. 电站系统工程 2010, 26, (2), 9-11.
- [2] 赵宁;沈伯雄;杨晓燕;刘亭, 烟气选择性催化还原脱硝的数值模拟研究进展. 化工进展 2010, 29, (11), 2165-2170.
- [3] 郭婷婷;刘汉强;杨勇平;路光杰, 基于数值模拟的 1000 MW 燃煤机组 SCR 脱硝系统设计. 电站系统工程 2010, 26, (5), 61-64.
- [4] 陈莲芳;周慎杰;王伟, 选择性催化还原烟气脱硝反应器流场的模拟优化. 动力工程学报 2010, 30, (3), 224-229.
- [5] 杜云贵;吴其荣;邓佳佳;李芳, SCR 烟气脱硝催化剂的化学动力学模拟研究. 热力发电 2010, 39, (2), 52-55.
- [6] 沈伯雄;赵宁;刘亭, 烟气脱硝选择性催化还原催化剂反应模拟研究. 中国电机工程学报 2011, 31, (8), 31-37.
- [7] 邹鹏;熊志波;韩奎华;路春美, 钒钛 SCR 脱硝催化剂低温研究进展. 电力科技与环保 2011, 27, (5), 5-9.
- [8] 张鹏;姚强, 用于选择性催化还原法烟气脱硝的催化剂. 煤炭转化 2005, 28, (2), 18-24.
- [9] 王晓波;王芳;姚桂焕;归柯庭, 不同金属在催化脱硝过程中的作用研究. 工程热物理学报 2011, 32, (8), 1331-1333.
- [10] 沈伯雄;马宏卿;杨晓燕;姚燕, Mn-CeOx/Ti-PILC 的制备、表征及脱硝性能研究. 燃料化学学报 2012, 40, (5), 615-620.
- [11] 董国君;罗璇;杨治;梁涛;张文平, Cu、Mn、Ce 改性 V2 O5-WO3/TiO2/堇青石催化剂 Urea-SCR 脱除 NO. 燃料化学学报 2012, 40, (5), 608-614.
- [12] 商雪松;陈进生;赵金平;张福旺;徐亚;徐琪, SCR 脱硝催化剂失活及其原因研究. 燃料化学学报 2011, 39, (6), 465-470.
- [13] 陈进生;商雪松;赵金平;张福旺;徐亚;李建荣, 烟气脱硝催化剂的性能检测与评价. 中国电力 2010, 43, (11), 64-69.
- [14] 张焯;缪明烽, SCR 脱硝催化剂失活机理研究综述. 电力科技与环保 2011, 27, (6), 6-9.
- [15] 沈伯雄;马娟, SiO2 改性的 V2 O5-MoO3/TiO2 催化剂抗碱

中毒性能研究. 燃料化学学报 2012, 40, (2), 247-251.

[16]. 李锋; 於承志; 张朋; Michaelis, H., 高尘烟气脱硝催化剂耐磨性能研究. 热力发电 2010, 39, (12), 73-75.

[17]. 何文深; 陈建军; 郑佐东, SCR 蜂窝式脱硝催化剂抗磨损性能研究. 电力科技与环保 2011, 27, (5), 10-12.

[18]. 张强; 杨世极, 某火电厂 SCR 脱硝催化剂运行状况与活性测试. 热力发电 2010, 39, (4), 62-66.

[19]. 徐灏, SCR 脱硝技术在 600MW 燃煤机组中的应用. 能源与环境 2011, (1), 78-80.

[20]. 孙海峰; 杨广春; 高景玉, 延长 SCR 脱硝催化剂使用寿命的措施探讨. 华电技术 2009, 31, (12), 19-25.

[21]. 汪洋; 胡永锋, 燃煤电站 SCR 脱硝系统预防大颗粒灰堵塞方法. 电力科技与环保 2012, 28, (2), 17-19.

[22]. 孙叶柱; 王义兵; 梁学东; 陈丰; 郑建农, 火电厂 SCR 烟气脱硝反应器前设置灰斗及增加烟道截面的探讨. 电力建设 2011, 32, (12), 64-68.

[23]. 冯自平, 脱硝催化剂用纳米钛白粉. 企业技术开发 2012, (3), 15-18.

[24]. 吴凡; 段竞芳; 夏启斌; 李树田; 顾庆华; 方忠华, SCR 脱硝失活催化剂的清洗再生技术. 热力发电 2012, 41, (5), 96-98.

[25]. 商雪松; 陈进生; 胡恭任; 何焜; 李建荣; 喻小伟, 商用 SCR 脱硝催化剂 K₂O 中毒后再生: (NH₄)₂SO₄ 溶液. 燃料化学学报 2012, 40, (6), 750-756.

[26]. 王丽娟, 失活加氢处理催化剂的再生与金属回收综合利用发展趋势. 当代化工 2012, 41, (4), 387-390.



(上接第 51 页)

测定的 S 值也非常小, 打钻时钻孔排出的钻粉较少, 而且由于工作面风量较大, 有很大一部分钻粉被强大的风流吹到了空气中, 使得测定误差极大, 测定的钻屑量主要集中在 6.0~14.0 Kg/m, 且变化不大, 无论在突出危险还是不危险时其值没有明显的变化, 在采取防突措施前后, 钻屑量也无明显变化。这些充分说明该指标用于平庆煤矿突出预测不敏感。因此将钻屑量 S 值作为预测参考指标, 临界值暂时定为 14.0Kg/m。

4 钻屑瓦斯解吸指标 K₁ 和钻屑量 S 临界值的确定

通过第一阶段的试验研究和第二阶段的扩大应用试验, 共在突出煤层巷道考察了 400 m, 进行了 29 个预测循环、测定 179 次。特别是经过第二阶段的应用验证, 表明确定的突出危险预测指标及其临界值是安全、经济的, 符合平庆煤矿 C₇₊₈ 煤层回采和掘进巷道实际情况。最终确定钻屑瓦斯解吸指标 K₁ 和钻屑量 S 指标及其临界值如下:

主要预测指标: K₁ 指标, 临界值为 0.6 ml/g·min^{1/2};

预测参考指标: S 指标, 临界值为 14 Kg/m。

在两种指标的使用中, 钻屑瓦斯解吸指标 K₁ 值为主要判断指标, 钻屑量 S 值为参考指标。当

K₁ 值预测或检验不超标时, 可直接前进, 在掘进过程中, 统计 S 指标, 当 S 值大于其临界值时, 应停止前进, 再次利用预测指标 K₁ 值进行预测, 突出危险性根据预测结果确定。

参考文献

[1] 康建宁, 赵旭生. 煤与瓦斯突出预测新指标及其装备研究[J]. 煤炭科学技术, 2006(10):15-20.

[2] 华福明, 胡千庭. 用钻屑量和钻屑瓦斯解吸特征预测煤与瓦斯突出时的临界值确定方法的探讨[J]. 煤矿安全, 2002(7):21-23.

[3] 国家安全生产监督管理总局. 防治煤与瓦斯突出规定[S]. 2009(9):25-30.

[4] 李焕志. 抚顺煤矿煤与瓦斯突出预测敏感指标及临界值的探讨[J]. 煤矿安全, 1998(8):25-27.

[5] 周松元. 煤与瓦斯突出预测敏感指标及临界值的确定[J]. 湖南煤炭科技, 1995(9):26-29.

[6] 孙东玲. 突出敏感指标及临界值确定方法的探讨与尝试[J]. 煤炭工程师, 1996(4):3-7.

[7] 熊亚选. 工作面煤与瓦斯突出预测敏感指标确定方法研究[D]. 河南: 河南理工大学安全科学与工程学院, 2005.

[8] 李成武, 付京斌. 煤与瓦斯突出敏感指标的确定方法[J]. 煤矿安全, 2003(5):34.

[9] 田坤云. 大宁煤矿突出预测敏感指标及临界值的探索[D]. 河南: 河南理工大学安全科学与工程学院, 2007.

[10] 李青松. 淮南潘集矿区煤与瓦斯突出预测规律与敏感指标研究[D]. 河南: 河南理工大学安全科学与工程学院, 2007.

[11] 马国龙. 潘三矿 B11-2 煤掘进面瓦斯突出预测指标研究[D]. 河南: 河南理工大学安全科学与工程学院, 2008 年.