

试验研究

失活 SCR 脱硝催化剂的再生处理工艺研究

贾会珍, 墨文涛, 崔利锋, 莫士净, 余丹阳, 平冬

(天河<保定>环境工程有限公司, 河北 保定 071000)

摘要:针对某厂使用 2~3 年失活的 SCR 催化剂进行再生处理,通过除尘、水洗、酸洗、超声清洗、浸渍、干燥煅烧等再生手段,使失活 SCR 脱硝催化剂恢复化学活性,并保持机械强度和物理磨损率不变,仍能继续用于火电厂脱硝。详细研究了催化剂再生前后的物理化学性能:对催化剂的比表面积和成分用比表测试仪和 XRF 进行测定和表征,分析再生清洗效果;对清洗液中的金属离子浓度进行测定并分析杂质元素存在的主要形式。测定了再生前后催化剂的脱硝效率,并与新鲜催化剂形成对比分析,再生后催化剂比表面积增加至 $56.41 \text{ m}^2/\text{g}$,与新鲜催化剂比表面积接近。而再生后催化剂脱硝效率达到 95.78%,超过了新鲜催化剂水平。

关键词:脱硝;SCR;再生;清洗

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2018)05-0029-05

STUDY ON THE REGENERATION OF DEACTIVATED SCR DENITRIFICATION CATALYST

JIA Hui-zhen¹, MO Wen-tao, CUI Li-feng, MO Shi-jing, YU Dan-yang, PING Dong
(Tianhe (Baoding) Environmental Engineering Co., Ltd., Baoding 071000, China)

Abstract:In this paper, the regeneration of deactivated SCR catalyst after 2 years usage was studied. Treated by several regeneration steps including dust removal, washing, pickling, ultrasonic cleaning, active dipping, drying and calcining, deactivated SCR catalyst restored its chemical activity without changing mechanical strength and physical wear rate, and could be used for denitrification in thermal power plants. The physicochemical properties were studied in detail. The specific surface area and composition of SCR catalyst were determined and characterized by the specific surface meter and XRF, and the effect of regenerative cleaning was analyzed. The concentrations of metal ions in the cleaning solution were determined. The main forms of impurity elements were analyzed. The denitrification efficiency of the catalyst before and after regeneration was determined and compared with that of fresh catalyst. The results showed that the specific surface area of the regenerated catalyst increased to $56.41 \text{ m}^2/\text{g}$, which was similar with that of fresh catalyst. The denitrification efficiency of the regenerated catalyst reached 95.78%, exceeding the fresh catalyst level.

Key words: Denitrification; SCR; Regeneration; Cleaning.

燃煤烟气中存在大量氮氧化物,包括 N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 等,这些氮氧化物进入大气中,不仅

会引起酸雨,光化学烟雾,温室效应,臭氧层破坏等一系列环境问题^[1,2],而且还会危害人类健康,引发呼吸道疾病^[3]。近年来由于氮氧化物排放引起的环境和社会问题日益显著,国家环保局对于氮氧

收稿日期:2018-05-24

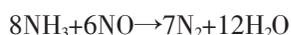
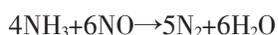
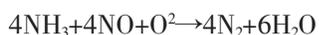
第一作者简介:贾会珍(1989.1~),硕士,天河(保定)环境工程有限公司研发员。

化物减排日益重视。2014 年颁布的《锅炉大气污染物排放标准(GB13271-2014)》规定了 65 t/h 及以下蒸汽锅炉、各种容量的热水锅炉及有机热载体锅炉的烟气排放要求,某些地区要求燃煤烟气中最终排放的氮氧化物浓度在 200 mg/m³ 以下。2011 年发布的《火电厂大气污染物排放标准(GB13223-2011)》规定了 65 t/h 及以上燃煤燃气燃油锅炉或轮机组的氮氧化物排放要求,最终排放的氮氧化物浓度控制在 100 mg/m³ 以下。

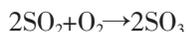
SCR(selective catalytic reduction)^[4]脱硝催化剂最初是从国外引进的,用于治理工业氮氧化物污染的一种催化剂,世界首台 SCR 系统的示范工程 20 世纪 70 年代在日本建立^[5]。其作用是将燃煤烟气中的氮氧化物还原为无毒无害的氮气和水,从根源上防止氮氧化物污染环境。目前,SCR 脱硝技术已经成为国内外应用比较成熟的主流技术^[6]。国内 SCR 脱硝催化剂主要是钒钛系催化剂,其以 V₂O₅ 为主要活性成分(主要为锐钛型钛白粉,占催化剂的 80~90 %)^[7],TiO₂ 为载体。钒钛系脱硝催化剂的工作温度一般在 300~420 ℃之间,脱硝效率一般在 85 %以上,工作寿命一般为 3 年。

当氨气作为还原剂时,脱硝催化剂工作原理如下:

主反应方程式为:



副反应方程式:



但燃煤烟气中成分复杂,除了 NO_x,还有灰分,SO₂,碱金属,As 等物质,会造成催化剂微孔堵塞,碱/碱土金属(K,Na,Ca)中毒^[8,9],砷中毒^[10,11],高温环境也会使催化剂载体烧结团聚^[12],导致催化剂活性降低,甚至永久失活。

一般电厂 SCR 脱硝反应器催化剂采用三层安装方式,开始时,先装第一层和第二层催化剂,最下层预留。当不能满足要求时,在预留层装上催化剂。当脱硝效率再不能满足要求是,更换第一层催化剂,之后更换第二、三层催化剂,以此类推。李

德波等^[13]对 SCR 脱硝催化剂再生方案,催化剂传统替换方案和催化剂优化替换方案进行了成本分析,最终结论是再生方案最能节省电厂成本。

为了延长 SCR 脱硝催化剂的使用寿命并降低电厂的脱硝成本,可对使用 2~3 年的催化剂进行再生^[14]。随着脱硝催化剂市场的逐步饱和,近几年来国内外对催化剂再生的研究也越来越多^[15-17]。R. Khodayari^[18]采用水洗和酸洗对失活 SCR 脱硝催化剂进行清洗操作,使其活性恢复到新鲜催化剂的 90 % 以上;周俊强等^[19]采用水洗-浸渍-水洗-干燥的流程处理运行 24 000 h 后的 SCR 催化剂,使失活催化剂的脱硝效率达到新鲜催化剂的水平;Hartenstein 等^[20]采用碱液超声法清洗磷酸盐致失活的 SCR 催化剂,使催化剂的活性恢复到新鲜催化剂的 85~90 %。

根据载体的不同,SCR 脱硝催化剂可分为三种形式:蜂窝式、平板式和波纹板式催化剂。其中蜂窝式 SCR 脱硝催化剂在三者中占比最大。本文采取不同的再生处理方式对电厂失活蜂窝催化剂进行再生,使其比表面积和催化活性恢复到新鲜催化剂水平。并在实验室研究的基础上对若干电厂的 SCR 脱硝催化剂进行了再生处理,效果良好。

1 实验部分

1.1 实验仪器及原料

实验原料为某电厂运行 24 000 h 后失活的催化剂(表面覆盖一层黑色粉末状物,初始堵孔率为 15 %),并配以同一生产厂家的新鲜催化剂。将失活催化剂截成 30 cm×30 cm×3 cm 大小的长方体,用于再生实验。

再生实验装置为从北京天实中美有限公司定制的 SCR 催化剂再生小试装置,共 4 个槽位,每个槽的尺寸为 30 cm×30 cm×60 cm。

催化剂评价装置(SR-H10051)为从天津奥展科技有限公司定制的 SCR 脱硝催化剂评价装置。适用于模拟燃煤烟气进行选择催化还原(SCR)脱硝活性的实验和催化剂的筛选、评定工作。

催化剂成分及微量元素分析用 X 射线荧光光谱仪(XRF)进行检测,所用仪器为荷兰帕纳特(PANalytical)公司 Axios max 型 X 射线荧光光谱仪。

催化剂比表面积用贝士德仪器科技有限公司

比表面及孔径分析仪(型号 3H-2 000 PS2)进行测定。

1.2 再生试验过程

1.2.1 再生工艺流程简述

工艺流程为图 1 所示。

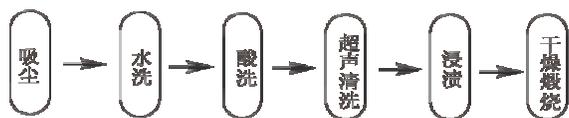


图 1 SCR 失活催化剂再生工艺流程

首先,使用压缩空气和吸尘器清除失活催化剂表面的灰尘,从堵孔数除尘效果。然后,在去离子水中用压缩空气鼓泡清洗,除去催化剂表面及孔道里的灰尘及杂质离子。测试催化剂比表面积,查看堵孔数,并分析水洗液中的离子浓度,分析水洗处理效果。将水洗后的催化剂在一定浓度的稀硫酸中鼓泡清洗,继续清除催化剂表面及孔道里的灰尘及难溶于水的杂质。然后将酸洗后的催化剂放入超声清洗池中进行超声波清洗,除去催化剂孔道里难以清除的灰尘及杂质离子。在水洗、酸洗、超声清洗后测试催化剂比表面积,查看堵孔数,并分析超声清洗液中的离子浓度,分析超声清洗效果。将超声后的催化剂没入含有偏钒酸铵、偏钨酸铵等活性组分的浸渍液中,浸渍 20 min,补充活性组分。最后将浸渍后的催化剂在 450 °C 煅烧 5 h,使负载的活性物质前体转化为具有催化活性的成分。

再生前中后催化剂形貌如图 2 所示。



图 2 SCR 失活脱硝催化剂再生前中后外观

1.2.2 催化剂表征及活性评价

SCR 失活催化剂处理前和每步处理后均进行比表面积测试,将被测催化剂掰成小块状,每次催化剂用量为 3~5 mg,每个样重复测试 3 次,取平均值。处理前和每步处理后的催化剂用 X 射线荧光光谱仪进行成分和微量元素分析。对处理前和处理后的催化剂用催化剂评价装置(SR-H10051)测

定其脱硝效率,经过对比分析,明确本次再生方案的处理效果。催化剂评价装置包括气瓶组、气体混合加热器、模拟反应器和烟气分析仪(350 型、德国 Testo 公司)等部件。试样尺寸:断面为 3 孔×3 孔,长度 15 cm 两块串联。实验条件的模拟气体:烟气中 H₂O 为 10 vol %;O₂ 为 6 vol %(干基);SO₂ 为 1 800 mg/Nm³;NO 为 320 mg/Nm³;其余为氮气。氨氮摩尔比 1.0;温度为 350 °C;空速:4 500 h⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 再生清洗工艺对催化剂堵孔率的影响

脱未处理催化剂的堵孔率大约为 15 % 左右。再生清洗工艺对催化剂堵孔率的影响如图 3 所示。

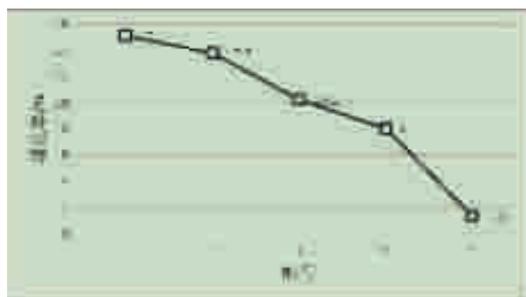


图 3 未处理催化剂和各工段处理后催化剂的堵孔率
(编号代表的含义:1-未处理催化剂,2-吸尘 30 min 后,3-水洗 30 min 后,4-酸洗 30 min 后,5-超声清洗 20 min 后)

从图 3 中可以看出:吸尘 30 min 使堵孔率下降 1 % 左右,水洗 30 min 使堵孔率下降 4 % 左右,酸洗 30 min 使堵孔率下降 2 % 左右,超声清洗 20 min 使堵孔率下降 7 % 左右。说明吸尘能除去表面的灰尘和少量堵塞孔道的灰尘,超声清洗对降低堵塞率的效果最为明显,水洗次之,酸洗第三。未处理催化剂平均堵孔率在 15 % 左右,超声后的堵孔率在 1 % 左右。说明本再生处理工艺能较好的清洗 SCR 失活催化剂,使其堵孔率在未处理催化剂堵孔率的基础上降低 93 % 左右。

2.2 从离子浓度分析 SCR 脱硝催化剂的部分杂质含量

表 1 水洗池、酸洗池和超声清洗池中的离子浓度比较

处理阶段	离子浓 C(K ⁺)±5.0 (mg/L)	C(Al ³⁺)±0.1 (mg/L)	C(Fe ³⁺)±0.1 (mg/L)	C(Cu ²⁺)±5.0 (μg/L)
水洗 30 min 后	160	215	6.5	600
酸洗 30 min 后	13 500	2	5.8	410
超声清洗 30 min 后	670		3.0	270

表 1 中列出了洗涤一块失活 SCR 催化剂 (15cm×15cm×30cm) 后水洗池(A)、酸洗池(B)和超声清洗池(C)中的 K^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 的浓度。其中 K^+ 浓度在三个池中的浓度大小为 $B>C>A$, 说明催化剂杂质中 K 主要以氧化物形式(K_2O)存在, 可溶性钾盐较少。 Al^{3+} 浓度在水洗池中最大, 是酸洗池浓度的 4.5 倍, 说明催化剂杂质 Al 元素主要以水溶性盐的形式存在。 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 在三个清洗池中的离子浓度差别不大且浓度较低, 说明催化剂杂质中 Fe、Cu 元素含量较 K 元素少得多, 且 Fe 元素可溶性盐($FeSO_4$ 或 $Fe_2(SO_4)_3$)与氧化物(Fe_2O_3)含量差不多, Cu 元素可溶性盐 ($CuSO_4$ 或 $CuCl_2$)与氧化物(CuO)含量也相差不多。

2.3 失活催化剂再生处理前后及新催化剂比表面积分析



图 4 失活催化剂再生处理前后及新催化剂比表面积 (编号代表的含义: 1-未处理失活催化剂; 2-水洗干燥后; 3-酸洗干燥后; 4-超声处理干燥后; 5-浸渍煅烧后; 6-新鲜催化剂)

新鲜催化剂及失活催化剂再生处理前后比表面积变化趋势见图 4。从图中可以看到, 未处理的失活催化剂比表面积较新鲜催化剂下降 31.1%。水洗使得催化剂比表面积较未处理失活催化剂增加 26.9%。酸洗后比表略有下降, 原因可能是硫酸进入催化剂孔道且不易挥发, 导致比表测定值偏小。超声清洗后催化剂比表较酸洗后增加很多, 原因是超声清除了催化剂孔道中多余的酸和多余的杂质, 使得催化剂比表面积增加。浸渍后煅烧的催化剂比表比未处理催化剂增加 46.4%, 与新鲜催化剂比表面积相差很小, 为 $55.98 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面积越大, 反应物与催化剂活性位接触的几率越大, 脱硝效率越高。再生处理后比表面积达到新鲜催化剂水平, 说明再生处理效果良好。

2.4 再生处理前后催化剂及新催化剂成分及微量元素含量分析

表 2 再生处理前后催化剂及新催化剂成分及微量元素含量

处理条件	TiO ₂ /	V ₂ O ₅ /	Al ₂ O ₃ /	SiO ₂ /	SO ₃ /	WO ₃ /	Fe	P	K	Na
	%	%	%	%	%	%	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
新催化剂	86.78	1.13	1.36	4.67	0.98	3.83	421	112	136	1287
未处理	84.32	0.93	1.53	4.73	2.87	3.66	476	176	622	3429
超声后	86.39	0.71	1.59	4.65	1.24	3.57	329	136	306	1493
浸渍煅烧	86.79	1.08	1.43	4.58	1.06	3.62	283	139	298	1368

注: 新催化剂表示未经使用的新鲜催化剂, 未处理表示未处理的 SCR 失活催化剂, 超声后指经除尘-水洗-酸洗-超声-干燥手段处理过的催化剂, 煅烧指再生浸渍煅烧后的催化剂

再生处理前后催化剂及新催化剂成分及微量元素含量列于表 2。未处理催化剂的 V_2O_5 含量相对于新鲜催化剂降低 17.7%, 超声后 V_2O_5 含量进一步降低。再生处理后催化剂 V_2O_5 含量恢复至新鲜催化剂水平。 V_2O_5 作为脱硝催化剂的活性成分, 其含量的降低直接影响脱硝效率。失活未处理催化剂中 SO_3 含量为新鲜催化剂的 2.9 倍, 原因可能是在烟气中的 SO_2 被氧化, 以硫酸盐的形式附着在催化剂表面和孔道中。它的存在会降低催化剂的比表面积, 导致脱硝效率的下降。微量元素 K 的含量增加 4.6 倍, Na 的含量增加 2.66 倍。K, Na 含量增加可能导致催化剂中毒^[21,22], 影响催化剂脱硝效率, 严重的可能导致催化剂永久失活。再生后催化剂中的 SO_3 、K、Na 含量降为接近新鲜催化剂水平, 再生效果良好。

2.5 再生处理前后催化剂及新催化剂脱硝效率对比分析

表 3 再生处理前后催化剂及新催化剂脱硝效率、 SO_2 转化率、氨逃逸率

名称	氨氮比	进口 NO	出口 NO	脱硝效率 (%)	SO_2 转化率 (%)	氨逃逸率 (ppm)
		浓度 (ppm)	浓度 (ppm)			
新鲜催化剂	1	320	15.3	95.22	0.62	2
未处理	1	320	79.8	75.06	0.67	>3
再生后	1	320	13.5	95.78	0.64	2

再生处理前后催化剂及新催化剂脱硝效率、 SO_2 转化率、氨逃逸率列于表 3 中。未处理的 SCR 失活催化剂的脱硝效率为 75.06%, 相对于新鲜催化剂降低 21.2%, 不能满足火电厂对烟气排放的要求。再生后催化剂的脱硝效率为 95.78%, 超过新鲜催化剂水平。再生后的催化剂 SO_2 转化率和氨逃逸率在 1% 和 3 ppm 以下, 满足脱硝催化剂的工作指标。

3 结论

失活 SCR 脱硝催化剂经过再生, 物理和化学性能得到很大提升。堵孔率由 15 % 降为 1 %, 比表面积从 38.5 m²/g 升至 56.4 m²/g, 导致催化剂化学中毒的 S, K, Na 等化学成分大幅度降低。此外, 通过对再生清洗液中的离子浓度进行分析, 失活催化剂中 Al 元素主要以水溶性盐的形式存在; K 主要以氧化物形式 (K₂O) 存在, 可溶性钾盐较少; Fe、Cu 含量较 K 含量少得多, Fe、Cu 的可溶性盐含量和它们的氧化物含量相当。失活 SCR 催化剂经过再生后, 脱硝效率在 320 °C 达到 95 % 以上, 超过新鲜催化剂。SO₂ 转化率和氨逃逸率分别在 1 % 和 3 ppm 以下, 满足国标 GBT 31587-2015 要求。

参考文献

- [1] Johnson T V. Review of diesel emissions and control [J]. International Journal of Engine Research, 2009, 10(5): 275-285.
- [2] Hsu L Y, Teng H. Influence of thermal treatment on the catalytic activity of Cu-loaded carbons in NO reduction with NH₃ and regeneration of the thermally deactivated catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 42: 69-76.
- [3] 戚飞鸿. 氮氧化物的污染和治理[J]. 江苏建材, 2016, 2: 7-10.
- [4] 苏亚欣, 毛玉如, 徐璋. 燃煤氮氧化物排放控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-237.
- [5] 潘光. 烟气脱硝技术及在我国的应用[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2008, 18(1): 90-931.
- [6] 许慎启, 周志杰, 代正华, 等. 碱金属及灰分对煤焦碳微晶结构及气化反应特征的影响[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(1): 64-70.
- [7] Ha H P, Maddigapu P R, Pullur A K, et al. SO₂ resistant antimony promoted V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO_x at low temperatures. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78 (3-4): 301-308.
- [8] 郭伯雄, 熊丽仙, 刘亭, 等. 纳米负载型 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂碱中毒及再生研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(1): 85-90.
- [9] Tang F S, Xu B L. The poisoning effect of Na⁺ and Ca²⁺ ions doped on the V₂O₅/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 94(1): 71-76.
- [10] 车磊, 陶莉, 周艳明. 典型 SCR 脱硝催化剂钾中毒特征研究[J]. 工业催化, 2014, 22(10): 766-770.
- [11] 张焯, 徐晓亮, 缪明烽. SCR 脱硝催化剂失活机理研究进展[J]. 能源环境保护, 2011, 25(4): 14-18
- [12] Denbrand C U I. Thermal stability of vanadia SCR catalysts for the use in diesel applications[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2008, 6(7): 663-672.
- [13] 李德波, 廖永进, 徐齐胜, 等. 燃煤电站 SCR 脱硝催化剂更换策略研究[J]. 中国电力, 2014, 3(47): 155-159.
- [14] 徐晓亮, 黄丽娜, 缪明烽. SCR 脱硝催化剂循环再利用的研究进展[J]. 绿色科技, 2011, 6(6): 6-9.
- [15] 吴凡, 段竞芳, 夏启斌, 等. SCR 脱硝失活催化剂的清洗再生技术[J]. 热力发电, 2012, 41(5): 95-98.
- [16] 商雪松, 陈进升, 胡恭任, 等. 商用 SCR 脱硝催化剂 K₂O 中毒后再生 (NH₄)₂SO₄ 溶液[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(6): 750-756.
- [17] 段竞芳, 史伟伟, 夏启斌, 等. 失活钒钛基 SCR 催化剂性能表征及其再生[J]. 功能材料, 2012, 16(43): 2191-2195.
- [18] Khodayari R. Regeneration of commercial SCR catalysts by washing and sulphation: effect of sulphate groups on the activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 33(1): 277-291.
- [19] 周俊强, 杨晓伟, 陶鞅, 等. SCR 脱硝催化剂再生实验研究及评价分析[J]. 华北电力技术, 2013, 8: 6-11.
- [20] Hartenstein, Hans-Ulrich, Hoffmann Thies. Methods of regeneration of SCR catalyst poisoned by phosphorous components in flue gas [P]. USP: 7741239. 2010.
- [21] Amata H, Takahashi K, Denbrand C U I. The role of K₂O in the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅ (WO₃)/TiO₂ commercial selective catalytic reduction catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 139(2-3): 189-198.
- [22] Chen J P, Buzanowski M A, Yang R T, et al. Deactivation of the vanadia catalyst in the selective catalytic reduction process [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1990, 40 (10): 1403-1409.