

监测与评价

# 某 600MW 燃煤电厂 SCR 蜂窝式脱硝 催化剂性能检测与分析

袁宏观<sup>1</sup>, 李小海<sup>1</sup>, 卢立新<sup>2</sup>, 王 铮<sup>1</sup>, 马罗宁<sup>1</sup>

(1.大唐南京环保科技有限公司 江苏 南京 211111;

2.华润电力(菏泽)有限公司 山东 菏泽 274000)

**摘要:**脱硝催化剂性能检测与评估是 SCR 脱硝系统运行管理的一项重要工作,本研究对某 600MW 燃煤电厂在役蜂窝式脱硝催化剂性能进行了检测、分析,掌握了催化剂样品整体性能现状。检查了催化剂外观情况,对催化剂理化特性(微观比表面积、化学成分、机械性能(磨损率、抗压强度)、工艺特性(脱硝效率、活性、氨逃逸、SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>转化率)进行了检测。结果表明催化剂存在孔道及微孔堵塞、活性下降现象,活性下降约 19%,超过设计值。通过对催化剂性能的检测分析,提出了 SCR 脱硝系统后续优化运行建议。

**关键词:**SCR;脱硝催化剂;性能检测;活性

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)02-0058-05

## PROPERTIES TESTING AND ANALYSIS OF HONEYCOMB SCR De-NO<sub>x</sub> CATALYST FROM A 600 MW COAL FIRED POWER PLANT

YUAN Hong-guan<sup>1</sup>, LI Xiao-hai<sup>1</sup>, LU Li-xin<sup>2</sup>, WANG Zheng<sup>1</sup>, MA Luo-ning<sup>1</sup>

(1. *Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd, Nanjing 211111, China;*

*2. China Resources Power (Heze) Co., Ltd, Heze 274000, China.*)

**Abstract:** Properties testing and evaluation is one of most important work in SCR De-NO<sub>x</sub> system operation and management. In this study, major properties of De-NO<sub>x</sub> catalyst samples from a 600MW coal fired power plant were tested and analyzed, the research made a comprehensive evaluation of the catalyst samples. Properties including special surface area, chemical composition, abrasion ratio, compressive strength, denitrification efficiency, activity, ammonia slip and SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> conversion rate were tested, samples were also visually checked. Results indicated that some catalyst channels and micro-pores were blocked, activity declined by more than 19 % compared with designed value of fresh catalyst. The optimized operation has been mentioned after testing and analysis of catalyst samples.

**Key words:** SCR, De-NO<sub>x</sub> catalyst, Property testing, Activity.

氮氧化物(NO<sub>x</sub>,以 N<sub>2</sub>O、NO 和 NO<sub>2</sub> 为主)是主要的大气污染物之一,而燃煤电厂是氮氧化物的主要排放源之一<sup>[1]</sup>。若不加以严格控制,今后我

国部分地区的光化学烟雾、酸雨污染、雾霾天气等将呈持续恶化之势。近年来,随着中国对大气污染治理的重视,火电厂大气污染物排放标准明显收紧。自《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011)实施以来,燃煤火电厂大规模实施脱硝改造,以满足氮氧化物排放限值要求。2015

收稿日期:2016-11-04

第一作者简介:袁宏观,1987年生,湖北红安县人,毕业于东南大学,硕士,工程师,主要从事新型碳材料及燃煤电厂SCR脱硝催化剂技术研究。

年 12 月环保部、发改委、能源局再次发布《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》，明确要求全国所有具备改造条件的燃煤电厂力争在 2020 年实现超低排放(6 %基准氧条件下,氮氧化物 50 mg/Nm<sup>3</sup>)，东部地区在 2017 年实现超低排放。根据中电联统计,截至 2015 年底,已投运火电厂烟气脱硝机组容量约 8.5 亿 kW,占全国火电机组容量的 84.53 %<sup>[2]</sup>。作为一种高效的烟气脱硝技术,选择性催化还原(SCR)工艺成为目前燃煤电厂主要的脱硝工艺<sup>[3]</sup>。其原理是利用还原剂 NH<sub>3</sub> 在催化剂的作用下有选择性地与烟气中的 NO<sub>x</sub> 反应,生成对环境无害的 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,以达到去除 NO<sub>x</sub> 的目的。

催化剂是 SCR 烟气脱硝技术的核心,其性能直接影响 SCR 系统的脱硝效果。由于受烟气(含粉尘)冲刷、烟气中有毒物质影响,随着运行时间的推移,催化剂会不可避免的发生失活。造成催化剂失活的主要原因包括机械磨损、孔道堵塞、微孔堵塞、表面覆盖、化学中毒、烧结等。掌握催化剂的性能现状对了解催化剂活性、分析失活原因、预测剩余寿命等具有重要意义。本研究以某燃煤电厂蜂窝式脱硝催化剂为研究对象,对催化剂综合性进行了测试,初步分析了失活原因,同时提出了 SCR 脱硝系统后续优化运行的建议。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂样品

实验用的 SCR 脱硝催化剂取自山东省某燃煤电厂 600 MW 机组,类型为蜂窝式,主要成分为 TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>, 已运行约 6 500 h。根据 VGB《Guideline for the Testing of DeNO<sub>x</sub> Catalyst》<sup>[4]</sup>、EPRI《Protocol for Laboratory Testing SCR Catalyst Samples》<sup>[5]</sup>、GB/T31578-2015《蜂窝式烟气脱硝催化剂》<sup>[6]</sup>、DL/T1286-2013《火电厂烟气脱硝催化剂检测技术规范》<sup>[7]</sup>要求对催化剂样品进行测试。测试用催化剂样品从催化剂单元截面的中间部分截取,长度为 680 mm,截取于催化剂单元距前端 10~30 cm 处,主要是为避免截取催化剂前段经过特殊处理的耐磨端,更能真实反应催化剂的实际性能。

### 1.2 催化剂外观检查

对催化剂样品进行外观检查,统计磨损程度、

孔道堵塞率等情况。

### 1.3 理化特性检测

#### 1.3.1 微观比表面积及孔容孔径

微观比表面积采用氮气吸附 BET 法检测,检测方法参照 GB/T19587-20048《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》,检测仪器为美国麦克仪器有限公司 Tristar II 3020 比表面积分析仪。

使用压汞仪对毛细孔体积进行测试,检测方法参照 GB/T21650.1-2008《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度第 2 部分:气体吸附法分析介孔和大孔第 1 部分:压汞法》,检测仪器为美国 PASCAL 140/240 Series 压汞分析仪。

#### 1.3.2 化学成分

采用 X 射线荧光光谱仪对样品化学成分进行分析,检测仪器为美国 Thermo ARL Perform X X 射线荧光光谱仪。此外,采用 PE OPTIMA 8 000 电感耦合等离子体发射光谱仪对样品进行微量元素测试。

### 1.4 机械性能检测

#### 1.4.1 磨损率

蜂窝式催化剂的磨损率采用加速试验方法测试,依据 GB/T31587-2015 进行。采用样品仓串联布置的测试装置,该装置由风机、风量调节机构、自动给料机、样品仓和磨损剂收集装置、除尘装置等主要部分组成,测试样品和对比样品采用串联方式,如图 1 所示<sup>[7]</sup>。试验风速为(14.5±0.5)m/s,磨料质量浓度为(50±5)g/m<sup>3</sup>,连续运行 2 h,根据公式(1)计算样品磨损率。

$$\xi_h = \frac{(1 - \frac{W_2}{W_1} \frac{W_3}{W_4}) \times 100}{W} \quad (1)$$

式中:

$\xi_h$ —蜂窝式催化剂的磨损率,%/kg;

$W_1$ —测试样品测试前质量,g;

$W_2$ —测试样品测试后质量,g;

$W_3$ —对比样品测试前质量,g;

$W_4$ —对比样品测试后质量,g;

$W$ —磨损剂质量,kg。

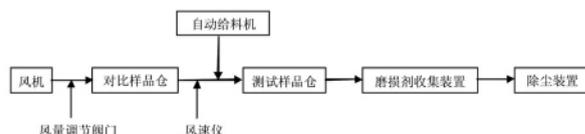


图 1 磨损率测试装置流程

### 1.4.2 抗压强度

采用压力试验机对样品的抗压强度进行分析,检测仪器为美国 MTS 公司 CDT1205 微机控制电子压力试验机。

## 1.5 工艺特性检测

### 1.5.1 检测装置

工艺特性(脱硝效率、活性、氨逃逸、 $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  转化率)检测是在半台架活性评价装置中进行的,该装置通过燃烧天然气并依据催化剂设计烟气条件进行配气,模拟电厂烟气条件对催化剂的脱硝效率、活性、氨逃逸、 $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  氧化率进行测试。测试装置流程图见图 2,装置主要由烟气发生系统、混合预热系统、反应系统、控制系统及气体检测系统组成<sup>[7]</sup>。

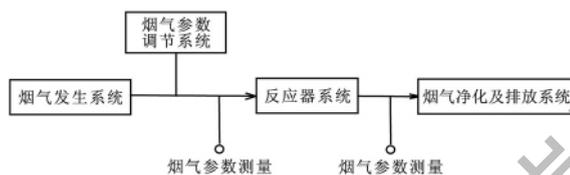


图 2 脱硝催化剂反应性能试验装置流程

### 1.5.2 检测条件

根据该电厂催化剂设计工况设置的特定检测条件如表 1 所示。

表 1 检测条件

序号	项目	单位	测试参数	备注
1	温度	°C	382	
2	$\text{O}_2$	%	6.0	湿基
3	$\text{H}_2\text{O}$	%	6.84	
4	入口 $\text{NO}_x$ 浓度	$\text{mg}/\text{Nm}^3$	400	干基, 6% $\text{O}_2$
5	入口 $\text{SO}_2$ 浓度	$\text{mg}/\text{Nm}^3$	3189	干基, 6% $\text{O}_2$
6	孔内流速 LV	m/s	6.57	
7	层数	-	2	

备注:活性在氨氮摩尔比为 1 的条件下进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂外观

催化剂样品外观情况如图 3 所示。样品端面出现轻微磨损及破损,催化剂孔道内有堵塞现象,平均堵孔率约 8%。孔道堵塞一方面会导致催化剂有效反应面积减少,降低脱硝效率。另一方面,在烟气量固定的情况下,烟气会绕过堵塞孔道,导致未堵塞孔道烟气流量增加,流速加快,从而导致磨损加剧。飞灰颗粒对催化剂的撞击可分为垂直(法线方向)分力和(切线方向)分力。飞灰颗粒垂

直撞击可使催化剂表面产生微小的塑形变形或显微裂纹,称为撞击磨损。飞灰颗粒切向撞击则对催化剂表面产生微小的切削作用,造成磨损损失,经过大量颗粒长期反复撞击,催化剂同时受到上述两类磨损,其中冲击角度在  $30^\circ\sim 50^\circ$  范围内的催化剂壁面磨损最为严重<sup>[8]</sup>。研究表明催化剂磨损程度与烟气流速 3.3 次方成正比比例关系<sup>[9]</sup>,样品孔道堵塞导致流速增加 8%,相同条件下,磨损量相应增加约 26%。孔道堵塞会导致催化剂层压力损失增加,在运行过程中可以通过关注催化剂层压降变化来分析堵塞情况。为降低孔道堵塞程度,可以在机组停机时采用机械射枪或吸尘设备进行孔道清灰<sup>[10]</sup>。



图 3 催化剂取样单元

### 2.2 微观比表面积及孔容分析

催化剂微孔表面为催化还原反应提供场所,催化剂在运行过程中,飞灰中的细微颗粒会缓慢通过催化剂表面渗入微孔中造成催化剂孔道的堵塞,微观比表面积下降,反应物质无法进入催化剂孔道内表面,造成活性下降。因此,保持足够的微观比表面积对催化剂活性至关重要。用  $\text{N}_2$  吸附法对催化剂微观比表面积进行分析,结果如表 2 所示。样品微观比表面积为  $56.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ,该批次新催化剂样品微观比表面积测量值为  $53.3\sim 57.7 \text{ m}^2/\text{g}$ , (设计值为  $55\pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ),表明经过一年的运行后催化剂微观比表面积保持良好,没有明显降低,仍满足新催化剂的出厂控制范围。但与设计值相比,样品催化剂孔径偏小,可能是烟气中的细微颗粒堵塞部分微孔所致。

表 2 微观比表面积测试结果

微观比表面积	单位	在役催化剂	新催化剂	设计值 (新催化剂)
比表面积	$\text{m}^2/\text{g}$	56.8	53.3~57.7	55±5
孔容	$\text{ml}/\text{g}$	0.301	—	0.29
孔径	nm	26.8	—	30

### 2.3 化学成分分析

新、旧催化剂 XRF 定量分析结果见表 3。由表 3 可见:催化剂活性组分  $V_2O_5$  出现一定程度的下降,同类型新催化剂  $V_2O_5$  一般为 1%左右,而本项目样品  $V_2O_5$  组分含量仅为 0.51%,活性组分浓度的降低会导致催化剂活性的下降。此外,CaO 含量明显高于同类型新催化剂。飞灰中的游离 CaO 会与烟气中的  $SO_3$  发生反应,在催化剂表面形成低孔隙度的  $CaSO_4$  层,覆盖在催化剂表面,导致催化剂微孔的堵塞,阻止反应物向催化剂内部扩散,从而引起催化剂的失活<sup>[11]</sup>。

对样品中微量元素采用电感耦合等离子体发射光谱仪进行分析,结果如表 4 所示。易造成催化剂化学中毒的碱金属<sup>[12-14]</sup>元素 K、Na 含量与同类型新催化剂相比未出现明显上升,未检测到易导致催化剂中毒的 AS<sup>[15]</sup>。但样品中 Fe 含量较同类型新催化剂明显升高,铁氧化物会促进烟气中  $SO_2$  向  $SO_3$  的氧化反应,而  $SO_3$  会与脱硝反应逃逸的  $NH_3$  反应生成硫酸氢铵,会导致催化剂的失活及下游空预器等设备的堵塞、腐蚀。运行后样品中磷元素(P)含量较同类型新催化剂明显增高,是同类型新催化剂含量的 90 余倍。磷元素的一些化合物对脱硝催化剂活性有一定程度的钝化作用<sup>[16]</sup>,这些化合物主要包括  $H_3PO_4$ 、 $P_2O_5$  和磷酸盐。它使催化剂中毒作用主要表现在 P 取代了 V-OH 和 W-OH 中的 V 和 W,生成了 P-OH,但是 P-OH 的酸性不如 V-OH 和 W-OH,只能提供较弱的酸性位,所以当 P 大量的负载在催化剂表明并取代 V 和 W 后催化剂,催化剂对  $NH_3$  的吸附会减弱。另外,P 也可以和催化剂表面的 V=O 活性位发生反应,生成  $VOPO_4$  等物质,从而减少了活性位的数量。

表 3 主要化学成分测试结果

名称	单位	在役催化剂	同类型新催化剂
TiO <sub>2</sub>	%	84.0	~85
WO <sub>3</sub>	%	4.77	~4.5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0.51	~1
SiO <sub>2</sub>	%	2.64	~2
CaO	%	1.3	~1
SO <sub>3</sub>	%	1.6	~0.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.38	—

表 4 微量元素测试结果

名称	单位	在役催化剂	同类型新催化剂
K	10 <sup>-6</sup>	90	~100
Na	10 <sup>-6</sup>	70	~200
Mg	10 <sup>-6</sup>	500	~400
Fe	10 <sup>-6</sup>	510	~400
P	10 <sup>-6</sup>	290	~3

### 2.4 机械性能分析

#### 2.4.1 磨损率

催化剂在烟气中面临含灰烟气的高速冲刷,当实际烟气流速超过设计值、流场不均匀导致局部烟气流速过快或催化剂抗磨损能力不足时易发生磨损,导致催化剂脱硝能力的下降。严重的会发生垮塌,导致机组非停。本研究中蜂窝式催化剂样品的磨损率采用加速试验方法测试,样品磨损率测试结果如表 5 所示。从表 5 看出,检测结果均符合催化剂硬化端磨损率  $\leq 0.15$  %/kg 和非硬化端磨损率  $\leq 0.10$  %/kg 的控制标准要求。

表 5 磨损率检测结果

磨损率	单位	检测结果
硬化端	%/kg	0.01
非硬化端	%/kg	0.09

#### 2.4.2 抗压强度

样品径向抗压强度和轴向抗压强度测试结果如表 6 所示。抗压强度控制指标为轴向抗压强度  $\geq 2.0$  MPa 和径向抗压强度  $\geq 0.4$  MPa。根据检测结果,轴向抗压强度和径向抗压强度均符合蜂窝催化剂抗压强度控制指标。

表 6 抗压强度检测结果

磨损率	单位	检测结果
轴向抗压强度	MPa	3.28
径向抗压强度	MPa	0.94

### 2.5 工艺特性分析

#### 2.5.1 $SO_2/SO_3$ 转化率

在设计烟气条件下, $SO_2/SO_3$  转化率为 0.83% 满足设计值小于 1% 的要求。烟气条件一定时, $SO_2/SO_3$  转化率与催化剂中  $V_2O_5$  含量相关。只要电厂不使用含钒量较高的燃料,运行后催化剂中钒含量一般会下降, $SO_2/SO_3$  转化率较出厂时新催化剂会降低,满足设计要求(表 7)。

表 7  $SO_2/SO_3$  转化率测试结果

项目	单位	在役催化剂	设计值
入口 $SO_2$ 浓度	mg/Nm <sup>3</sup>	3189	3189
入口 $SO_3$ 浓度	mg/Nm <sup>3</sup>	0	—
出口 $SO_3$ 浓度	mg/Nm <sup>3</sup>	26.45	31.9
$SO_2/SO_3$ 转化率	%	0.83	$\leq 1$

#### 2.5.2 脱硝效率

在检测条件下,两层催化剂的脱硝效率和氨

逃逸检测结果如表8所示。脱硝效率满足设计值80%要求,氨逃逸满足设计值2.28 mg/Nm<sup>3</sup>要求。但与出厂时新催化剂相比,脱硝效率出现明显下降。

表8 脱硝效率和氨逃逸测试结果

项目	单位	在役催化剂	新催化剂
入口 NO <sub>x</sub> 浓度	mg/Nm <sup>3</sup>	400	400
出口 NO <sub>x</sub> 浓度	mg/Nm <sup>3</sup>	78.0	66.8
脱硝效率	%	80.5	83.3
氨逃逸(6% O <sub>2</sub> )	mg/Nm <sup>3</sup>	1.27	—
SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> 转化率	%	0.83	1

### 2.5.3 催化剂活性分析

催化剂活性为计算值,按公式(2)计算<sup>[4]</sup>。

$$K = -AV \times \ln(1 - \eta) \quad (2)$$

在检测条件下,活性检测结果如表9所示。在役催化剂活性 K<sub>t</sub> 与初始活性 K<sub>0</sub> 之比 K<sub>t</sub>/K<sub>0</sub>=0.81。而根据催化剂设计及实际工程经验,一般运行6500 h后 K<sub>t</sub>/K<sub>0</sub> 应在0.9左右,表明催化剂失活速度快于设计值。此外,活性测试在实验室理想测试条件下进行,而实际运行中烟气工况更加恶劣,可能存在的烟气流场分布不均匀、烟尘超过设计值等问题,实际脱硝能力将会比实验室测量值更低。

表9 活性检测结果

项目	单位	在役催化剂	设计值
入口 NO <sub>x</sub> 浓度	mg/Nm <sup>3</sup>	400	—
出口 NO <sub>x</sub> 浓度	mg/Nm <sup>3</sup>	57.4	—
活性	m/h	32.3	40

## 3 结论

本研究得出以下结论:

蜂窝式催化剂运行6500 h后活性值为32.3 Nm/h,氨逃逸1.27 mg/Nm<sup>3</sup>,满足设计值2.28 mg/Nm<sup>3</sup>。SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>转化率0.83%,满足设计值1%要求。

当前活性与初始活性比值 K<sub>t</sub>/K<sub>0</sub> 为0.81,低于设计及工程经验值0.9,表明催化剂失活速度偏快,应在运行过程中密切关注脱硝效率、氨逃逸等变化。并结合下次停机时间,对催化剂活性情况继续跟踪测试。

样品催化剂存在轻微磨损,孔道堵塞率约8%。为避免催化剂的进一步磨损、保证脱硝效率,应采取措施及时对催化剂进行清灰。

应加强对入炉煤的分析与监控。煤中Na、K、Ca、AS、P等元素会导致催化剂的化学中毒而失活,该电厂应特别注意燃煤中P元素含量。

## 参考文献

- [1] TIAN H Z, LIU K Y, HAO J M, et al. Nitrogen oxides emissions from thermal power plants in China: current status and future predictions[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(17): 11350-11357.
- [2] 中国电力企业联合会. 中国电力行业年度发展报告(2016年)[R]. 北京: 中国电力企业联合会, 2016.
- [3] 夏怀祥等. 燃煤电厂SCR烟气脱硝工程技术[M]. 北京, 中国电力出版社.
- [4] VGB Technical Association of Large Power Plant Operators. Guideline for the Testing of DENOX Catalysts. [R]. Essen: Technical Association of Large Power Plant Operators, 2010, 10-20.
- [5] Electric Power Research Institute. Protocol for Laboratory Testing SCR Catalyst Samples [R]. Palo Alto, CA: 2006. 1012666.
- [6] GB/T 31578-2015, 蜂窝式烟气烟气脱硝催化剂[J].
- [7] DL/T 1286-2013, 火电厂烟气脱硝催化剂检测技术规范[J].
- [8] 安敬学, 王磊, 秦淇, 程金武, 李有信. SCR脱硝系统催化剂磨损机理分析与治理[J]. 热力发电, 2015, 44(12): 119-120.
- [9] Pio Forzatti, Daniele Ballardini, Lorenzo Sghicelli. Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalyst [J]. Catalyst Today, 1998, 41: 87-94.
- [10] 黄洁慧, 吴俊锋, 任晓鸣, 凌红. 废SCR脱硝催化剂的再生回收及环境管理[J]. 环境科技, 2015, 28(6): 74-76.
- [11] 王义兵, 郑建农. 高钙粘性飞灰对SCR催化剂的影响分析[J]. 热力发电, 2011, 40(11): 17-21.
- [12] Chen J P, Yang R T. Mechanism of poisoning if the V2O5/TiO2 catalyst for the reduction of NO by NH3 [J]. Journal of Catalysis, 1990, 125(2): 411-420.
- [13] Guo X. Poisoning and sulfation on vanadia SCR catalyst [D]. USA: Briham Young University. 2006: 21-30.
- [14] Kamata H, Takahashi K, Odenbrand C U I. The role of K2O in the selective reduction of NO with NH3 over a V2O5 (WO3)/TiO3 commercial selective catalyst reduction catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis, Series A: Chemical. 1999, 139(2/3): 189-198.
- [15] 黄力, 陈志平, 王虎等. 钒钛系SCR脱硝催化剂中毒研究进展[J]. 能源环境保护, 2016, 30(4): 6-8.
- [16] 强华松, 刘清华. 燃煤电厂SCR脱硝催化剂的失活与再生[J]. 材料导报, 2008, 22(7): 285-287.