

问题探讨

硫酸铵盐对 SCR 脱硝系统的影响分析

李红波,王 虎,江晓明

(大唐南京环保科技有限公司,江苏 南京 211111)

摘要:燃煤电厂 SCR 脱硝催化剂在运行过程中会伴随有副反应的发生,硫酸铵盐是其中的产物之一。生成的硫酸铵盐的粘性较大,会引起催化剂失活;易造成飞灰在空预器中低温段空预器受热面沉积,引起下游的设备和管道的堵塞和腐蚀。本文分析了 SCR 系统中硫酸铵盐产生的主要原因、危害,以及问题的解决方法。

关键词:SCR;硫酸铵盐;产生原因;危害;解决方法

中图分类号:TU834.6+34 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8759(2015)02-0054-03

THE INFLUENCE OF AMMONIUM SULFATE SALT FOR SCR SYSTEM

LI Hong-bo, WANG Hu, JIANG Xiao-ming

(Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co.,Ltd, Nanjing 211111, China)

Abstract:Coal-fired power plant SCR catalyst in the process of operation will be accompanied by the occurrence of adverse events. Ammonium sulfate salt is one of the products. The vicinity of the ammonium sulfate salt causes catalyst deactivation of the catalyst. The fly ash in the air will be deposited on the catalyst surface, and down-stream of the equipment and pipeline blocking and corrosion. This paper analyzes the main reason for the produced ammonium sulfate salt of the SCR system, as well as how to solution the problems.

Key words:SCR system;Ammonium sulfate salt;Problems;Hazard;Solution the problems

引言

选择性催化还原 (SCR, Selective Catalytic Reduction)法目前是最主流的 NO_x 脱除方法。选择性催化还原是指在含有氧气的条件下,还原剂优先与烟气中的 NO 反应的催化过程。作为还原剂的气体主要有 NH₃、CO 以及碳氢化合物。以 NH₃ 作为还原剂, V₂O₅/TiO₂ 作为催化剂主要组分来脱除燃煤电厂产生的 NO 的工艺比较成熟,也是目前唯一能在氧化气氛下脱除 NO 的实用方法^[1]。

SCR 系统的技术核心就是催化剂,而催化剂性质的核心是催化剂的活性。但有很多因素会影

响本征活性,譬如扩散条件(包括内外扩散)、反应温度、空速、NH₃/NO、O₂ 浓度、NO 初始浓度等。而当催化剂工作在恶劣条件下时,会有很多物质降低其活性,这一过程就是催化剂中毒过程。Zhanggen Huang 等人对催化剂活性变化作了一些研究,活性炭承载的 V₂O₅ 催化剂在 SO₂ 和 H₂O 存在情况下失活主要是由于硫酸铵沉淀在催化剂表面,高水分导致较高的失活速度^[2]。催化剂失活的速度取决于(NH₄)₂SO₄ 的生成和消耗速度。高 V₂O₅ 负载量将导致催化剂的高度氧化和大量的硫酸铵生成。但温度较低时(250 °C 以下),SCR 反应中生成的主要是 NH₄HSO₄^[3]。

硫酸铵盐的产生,会对脱硝催化剂的脱硝性能造成很大的影响,会严重腐蚀下游的脱硝设备。

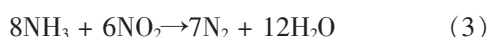
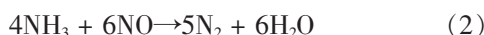
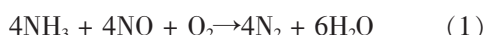
收稿日期:2014-10-12

作者简介:李红波(1983-),男,满族,博士,研发工程师,从事脱硝催化剂的研究。

由于在电厂实际运行的过程中,硫酸铵盐现象是比较突出的问题。因此,本文阐释了硫酸铵盐问题产生的原因,以及问题的解决办法。

1 脱硝催化剂的催化原理

催化剂的研究虽然取得了丰硕的成果,但也存在着许多不足。目前对催化剂的作用机理仍然没有系统和完整的理论。 NH_3 选择性催化还原烟气中 NO_x 的反应如下:



在典型的 SCR 反应过程中,反应 1 和 3 被认为在 NO 和 NO_2 转化过程中最具有代表性,其中反应 1 是最主要的,因为烟气中 90~95% 的 NO_x 是以 NO 的形式存在。

在 NH_3 的吸附性能方面,Topsøe 等^[4]认为, NH_3 在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂表面的吸附是与催化剂表面的 $\text{V}=\text{O}$ 键息息相关的,但也有其他学者持不同的观点,认为 NH_3 的吸附量受催化剂表面酸性位的影响^[5]。催化剂表面的酸性位可分为 Lewis 酸性位和 Brønsted 酸性位两种:在 Lewis 酸性位上, NH_3 以及 H_2O 的吸附性能较强,而在 Brønsted 酸性位上, NH_3 会在 400K 时发生解吸现象^[6]。如图 1 所示。

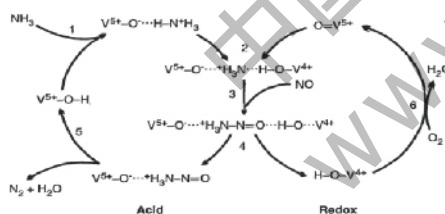
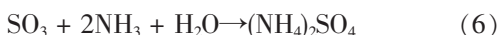


图 1 Topsøe 提出的基于 V_2O_5 的 NH_3 -SCR 表面反应机理

2 硫酸铵盐产生的原因

在 SCR 脱硝系统中,虽然 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 这种催化剂能够较为有效地脱除 NO ,但 V_2O_5 在还原 NO_x 的同时,也会将烟气中含有的 SO_2 氧化为 SO_3 ,与还原剂 NH_3 反应生成硫酸铵盐沉积在催化剂的表面。具体的反应方程式如下:



目前,燃煤电厂脱硝催化剂的结构为 2+1 结构。初装 2 层,预留一层。烟气在脱硝催化剂内停留的时间越长,脱硝效率越高。然而,随着烟气在

脱硝催化剂内的停留时间的增加,硫酸铵盐的生成也增加。如图 2 所示。

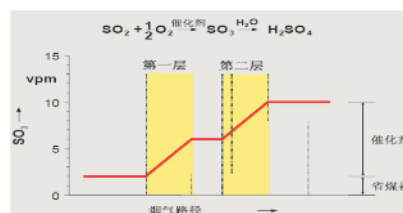


图 2 脱硝系统中产生硫酸铵盐的示意图

3 硫酸铵盐的危害

3.1 影响空气预热器传热

硫酸铵和硫酸氢氨的形成互相起一定的作用,其中硫酸铵为固体粉末,对空气预热器影响很小。硫酸氢氨是一种粘性很强的物质,熔点 147°C ,沸点 350°C 。它很容易在空气预热器冷端沉积,并促使大量飞灰附着于空气预热器,引起下游设备和管道的堵塞和腐蚀。从而影响其传热性能,增大其阻力。当烟气温度升高后,达到硫酸氢氨的熔点和沸点,硫酸氢氨便熔化蒸发,催化剂活性提高^[7],但对脱硝系统下游设备的腐蚀是不可恢复的。

3.2 催化剂失活

在 400°C ~ 600°C 时, SO_3 与氨会生成硫酸盐溶于载体的孔内,覆盖在催化剂上原有的活性位,造成孔道堵塞,同时还可能与 V 生成硫酸钒盐等物种(比如 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $2\text{VO}_2\text{SO}_4^-$),降低催化剂活性^[8,9]。同时,高粘性的硫酸氢氨会吸附烟气中的飞灰,造成催化剂的堵塞。烟气温度升高,硫酸氢氨蒸发,但附着在催化剂上的飞灰对催化剂造成的堵塞,不会随着烟气温度的升高而恢复,只能通过吹灰设备,或者催化剂清洗设备来消除飞灰对催化剂的影响。

3.3 低温脱硝催化剂的使用瓶颈

目前, NH_3 -SCR 技术所采用的钒基催化剂要求温度在 300°C ~ 400°C 的范围内催化剂有较高的 NO_x 催化转化活性,但在低温工况下($<250^\circ\text{C}$)活性较低,SCR 系统不能正常工作。由于硫酸铵盐现象的存在,电厂在运行过程中必须到达一定的运行温度,使得低温脱硝催化剂的运行受到限制。

4 解决办法

为防止或减缓 SO_2 和粉尘对 SCR 催化剂的影响,将 SCR 床置于空气预热器(即省煤器)、除尘器和脱硫装置之后应当较为合理。虽然这对处理含有

高浓度 SO_2 和粉尘的烟气较为合适,但在这一配置中,由于脱硫除尘后烟气的温度一般都低于 $160\text{ }^\circ\text{C}$,无可避免的,必须对烟气进行重复加热,这将大大增加脱硝成本,增加系统能耗和操作费用,因而目前工业上基本不采用这种方法。目前,主要的解决办法是:

4.1 控制 SO_2/SO_3 转化率

在燃煤电厂中 SO_3 的来源主要有两个方面:一是在煤燃烧过程中煤中含有的可燃性硫元素燃烧生成 SO_2 后部分 SO_2 被进一步氧化生成 SO_3 ;二是在选择性催化还原脱硝 SCR 过程中部分 SO_2 在反应器中的催化剂作用下被催化形成 SO_3 。

对于控制 SO_2/SO_3 转化率,一般的解决办法是在设计脱硝催化剂的过程中,依据电厂现场的实际条件,控制催化剂中活性组分的配比。另外,在国外往燃料中加入添加剂用来脱除 SO_3 已有较长的历史,比较典型的添加剂有 MgO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

4.2 控制氨逃逸

在脱硝过程中,氨的喷入是自动调节的。氨气的喷入量(设定的 NH_3/NO_x 摩尔比)按照满足当前运行负荷条件下脱除 NO_x 的需要量而设定。注入的氨质量流量根据需要脱除的 NO_x 物质的量确定,脱除多少物质的量的 NO_x 就需要消耗多少物质的量的氨。

SCR 脱硝装置最低运行温度必须高于催化剂的最低温度限值,当运行温度低于该值时,催化剂活性下降,喷入的氨无法被脱硝过程所利用,形成氨逃逸;催化剂活性下降也会导致氨逃逸的增加;同时,喷嘴堵塞将加剧氨逃逸的产生。

电厂应根据实际运行情况来控制喷氨量,不要因为追求较高的脱硝效率而加大氨的用量。加大喷氨量,的确会增加脱硝催化剂的脱硝效率,但同时也会增加氨逃逸。定期对脱硝催化剂的活性进行检测,并加强对脱硝系统的保养工作。总之,控制氨逃逸,能够有效的减少硫酸铵盐的产生。

4.3 控制 SCR 设备的运行温度

喷入的氨和烟气中的氮氧化物在催化剂区域内发生反应生成氮气和水蒸气。一般来讲,电厂在运行的过程中,会有一个最低喷氨温度。催化剂运行在低于最低连续喷氨运行烟温时,不得进行喷氨,以避免硫酸铵盐的形成。

所以,在实际的电厂运行过程中,一般要求脱硝过程 SO_2 氧化率低于 1% ,氨逃逸小于 3 ppm 。此外喷氨温度需保持在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,以避免硫酸铵盐在催化剂上沉积,造成催化剂微孔堵塞,活性下降。

5 结语

硫酸铵盐问题的产生,是电厂运行过程中不可避免的问题,但也是必须要解决的问题。不仅要求催化剂生产厂家在设计催化剂的过程中要控制活性组分的含量,而且要求电厂在催化剂运行的过程中要严格按照脱硝系统的要求来运行,这样才能从根本上减少硫酸铵盐的产生,从而延长催化剂和脱硝设备的使用寿命,节省运行成本。

参考文献

- [1]Ho Jeong Chae I-S N, Sung-Won Ham, Suk Bong Hong. Characteristics of vanadia on the surface of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ -PILC catalyst for the reduction of NO_x by NH_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004,53:117-126.
- [2]Zhanggen Huang, Zhenyu Liu. Combined effect of H_2O and SO_2 on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures[J].Applied Catalysis B:Environmental,2002,39:361-368.
- [3]Zhanggen Huang,Zhenyu Liu,Qingya Liu.Formation and reaction of ammonium sulfate salts on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures [J]. Journal of Catalysis, 2003, 214:213-219.
- [4]N.-Y.Topsoe J A D, H.Topsoe. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia [J]. Journal of Catalysis, 1995, 151:241-252.
- [5]Nurbosyn U. Zhanpeisov S H, Masazaku Anpo. Oxide with Ammonia: A Theoretical Ab Initio Study [J].International Journal of Quantum Chemistry, 2001, 84:677-685.
- [6]Gregory T. Went L-J L, Stephen J. Lombardo, Alexis T. Bell. Raman spectroscopy and thermal desorption of NH_3 adsorbed on TiO_2 (anatase)-supported V_2O_5 [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96:2235-2241.
- [7]Zhanggen Huang, Zhenyu Liu. Combined effect of H_2O and SO_2 on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39:131-168.
- [8]O.B. Lapina V M M, A.A. Shubin, K.M. Eriksen B, R. Fehrmann. Multinuclear NMR studies of V_2O_5 - $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ melts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1995, 99:123-130.
- [9]K.M. Eriksena, C K J, S.B. Rasmussen, et.al. EPR spectroscopic characterization of DeNO_x and SO_2 oxidation catalysts and model systems [J]. Catalysis Today, 1999, 54:456-572.