

综述与专论

钒钛系 SCR 脱硝催化剂砷中毒研究进展

黄力, 陈志平, 王虎, 李倩, 王晓伟

(大唐南京环保科技有限公司, 江苏 南京 211111)

摘要:砷中毒是 SCR 脱硝催化剂失活的重要原因之一。本文阐述了 SCR 脱硝催化剂的砷中毒机理, 介绍了最近 SCR 脱硝催化剂砷中毒理论及再生方法的研究进展。并且, 列举了砷中毒脱硝催化剂的主要再生技术, 对比了不同再生方法的原理和优缺点。并对脱硝催化剂的再生研究前景进行了展望。

关键词:SCR; 催化剂; 砷; 再生

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2016)04-0005-04

RESEARCH PROCESS IN RECOVERY OF ARSENIC POISONED V-TI SCR CATALYST

HUANG Li, CHEN Zhi-ping, WANG Hu, LI Qian, WANG Xiao-wei

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

Abstract: One of the most important reason for the deactivation of SCR catalyst for denitration is arsenic poisoning. This article gave an overview of the arsenic poisoning mechanism of the SCR denitration catalyst, and briefly introduced the recent development in the poisoning theory and the regeneration methods. What is more, the main regeneration methods were listed, and their principles and advantages and disadvantages were compared. Finally, the prospect for the development of regenerated catalyst was analyzed.

Key words: SCR; Catalyst; Arsenic; Regeneration

选择性催化还原(SCR)是一种经济、高效的控制烟气中 NO_x 浓度的技术, 其主要原理是通过催化反应, 将 NO_x 转化成无害的 N₂^[1]。在我国, 燃煤电厂排放的烟气一直是 NO_x 的重要来源^[2, 3]。随着《火电厂大气污染物排放标准》的发布和实施, 相关规定对烟气中 NO_x 浓度的要求更为严格, SCR 脱硝技术也成为各大电厂和科研院所的研究热点。

钒钛系脱硝催化剂是 SCR 脱硝工艺中应用最为成熟、广泛的催化剂, 其主要分为 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 和 V₂O₅-MoO₃/TiO₂ 两种类型。一般来说, 工业上对脱硝催化剂运行寿命的要求为大于 24 000 h

^[4], 而在燃煤电厂的实际工况中, 脱硝催化剂的脱硝效率会随着运行时间的增长而不断降低, 并不能完全满足这个设计指标。导致催化剂失活的原因众多: 烟气中飞灰的撞击、冲刷会磨损催化剂; 爆米花状的飞灰(粒径 0.1~2.5 μm)在催化剂表面的沉积会严重堵塞催化剂孔道; 飞灰中的碱性金属 Na、K、Ca 等会明显削弱催化剂的酸性功能; 烟气中的酸性气体 SO₂ 和 HCl 与 NH₃ 反应, 生成的 NH₄HSO₄ 和 NH₄Cl 也会堵塞催化剂孔道、覆盖催化剂活性中心^[5, 6]。

近年来, 我国 SCR 脱硝工程发展迅速, 在燃煤电厂的应用也更为普及, 脱硝催化剂的装量也逐年增长, 随之带来了较大的失活催化剂的处置压力。文献^[7]指出, 2014~2019 年, 我国的 SCR 废催化剂将累计达到 19 万吨, 至 2025 年, SCR 废催化剂总量将累计达到 80 万吨以上。而通过有效手段

收稿日期: 2015-09-22

第一作者简介: 黄力, 1986 年生, 江苏南京人, 毕业于东南大学, 硕士学历, 工程师, 现从事 SCR 脱硝催化剂的制备和再生研究工作。

进行再生,恢复失活脱硝催化剂的活性是最佳的失活催化剂处置方式。一方面,再生催化剂的造价是新鲜催化剂的60%左右;另一方面,失活脱硝催化剂作为危险废物,其填埋和堆放均会造成较大的环境问题;第三,《火电厂氮氧化物防止技术政策》已明文规定,“失效催化剂应优先进行再生处理”。可以说,从经济、环保和政策角度出发,脱硝催化剂的再生都显得尤为必要。

工业脱硝催化剂的再生工艺一般为:分析失活原因-制定具体方案-除灰-脱除毒性物质-质量控制。常用的脱除毒性物质手段包括湿法清洗、热再生、热还原法再生等^[8-10]。针对脱硝催化剂不同的失活原因,可选择不同的再生方案。现今主流的再生方法以湿法清洗为主,即使用酸性溶液(HCl、HNO₃等)或碱性溶液(NaOH、Na₂CO₃等)清洗催化剂,同时可以加入表面活性剂如烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚等来提升清洗效果。

1 砷中毒机理

重金属砷是造成脱硝催化剂失活的重要原因之一。一般而言,砷在燃煤中以有机形式、砷硫铁矿(FeS₂As)或硫化砷(As₂S₃)形式存在^[11]。我国燃煤中砷含量变化幅度较大,含量在1.5~8 mg/Kg区间的情况相对较多。某些地区如云南、贵州等地的燃煤中的砷含量甚至可以达到2 000 mg/Kg以上^[12]。根据所用的燃煤性质和炉型,烟气中会含有一定浓度的气相As₂O₃,当其沉积在脱硝催化剂表面后,将会对催化剂的脱硝性能产生不利的影响^[13]。已有的研究表明,通过在锅炉中引入CaO、活性炭等吸附剂,或提高燃煤品质等手段可以有效降低烟气中的As₂O₃含量^[14,15]。然而,至今还没有完全脱除烟气中砷的方法,脱硝催化剂的砷中毒难以从源头避免。

目前,对于钒钛系脱硝催化剂的砷中毒,已有了较为广泛的研究。普遍的观点是Mo比W具有更好的抗砷中毒性能^[16],高砷含量烟气工况下可以使用V₂O₅-MoO₃/TiO₂催化剂来提高催化剂的寿命。当As₂O₃沉积在催化剂表面后,容易被氧化成为固相的As₃O₅。Kong^[17]等认为As₃O₅会在催化剂表面形成覆盖层,导致NH₃不能吸附在催化剂的活性中心上。孙克勤^[18]等也提出了类似的观点,他们认为砷首先在脱硝催化剂表面发生反应,然后渗入催化剂内部,形成一个砷饱和层。该饱和层没

有活性,也会阻碍反应物扩散进入催化剂内部。

除了上述的物理作用之外,砷对脱硝催化剂的影响也体现在对脱硝催化剂活性组分、酸性的影响等方面。从90年代起就有相关的研究报道,前期的研究对象主要为单组份脱硝催化剂WO₃/TiO₂或MoO₃/TiO₂。Hilbrig^[19]等认为五价砷会与W生成As-O-W键,是WO₃/TiO₂催化剂活性下降的主因之一。Hums^[20]指出As₂O₃沉积在催化剂表面,形成新的B酸位As-OH,但报道中没有明确此B酸位与催化剂失活之间的关系。Lange^[21]等的研究表明砷会减少WO₃/TiO₂和MoO₃/TiO₂催化剂的表面L酸位,造成脱硝活性降低。而当催化剂中引入V后,双组份脱硝催化剂的砷中毒的机理变得更为复杂。沈伯雄^[22]等发现砷中毒后V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂的酸性下降,且砷会与V相互作用,使之转变为VO_x物种。随着研究的深入,钒钛系脱硝催化剂的砷中毒机理也开始逐渐明朗。

Peng^[23]等通过实验和密度泛函理论(DFT)计算,研究了商用V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂的砷中毒机理。发现中毒催化剂所含有的1.4 wt%的砷,并没有造成TiO₂和WO₃晶型的转变,对于催化剂的比表面积的影响也很小。催化剂失活的原因在于催化剂的酸性性能和还原性能的改变。砷的存在使得催化剂的L酸位(V=O)数量减少,强度降低;新形成的B酸位(As-OH)在300℃以上的高温下不稳定。同时,As₂O₅增强了催化剂的还原性能,增加了催化剂的表面吸附氧,从而促进了N₂O的生成。

Li^[24]等研究了三种不同砷含量(0.47 wt%、0.94 wt%和2.9 wt%)的V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂,发现砷氧化物的存在增强了催化剂的还原性能,也会减少催化剂表面的B酸位和L酸位。不同砷含量对催化剂的性能影响也有差异,当砷含量较低(0.47 wt%)时,其主要以As₂O₃形式存在,继续增加砷含量,As₂O₅随之增加。As₂O₃容易扩散进入催化剂的孔道,造成堵塞,但可以在一定程度上抑制N₂O的生成;As₂O₅会覆盖催化剂表面的活性位,同时,As₂O₅所含的As-OH基团,会促进N₂O的生成。

2 砷中毒催化剂再生技术

对于砷中毒脱硝催化剂的再生研究,文献中常采用加热蒸发As₂O₃,使之随氧气气流一起通过催化剂来模拟工业脱硝催化剂的砷中毒,再通过

实验考察除砷方法,因此针对性较强。Peng^[26]等使用 4 M 的 H₂O₂ 溶液对砷中毒脱硝催化剂进行清洗,除去了催化剂上 50 % 以上的砷,但同时造成了 V₂O₅ 的流失。Li^[24]等对比了 H₂O、乙酸、柠檬酸、Na₂CO₃、H₂SO₄、NH₃·H₂O、NaOH、H₂O₂ 和 Ca(NO₃)₂ 对砷中毒脱硝催化剂的清洗效果,发现碱洗效果优于酸洗效果,且 Ca(NO₃)₂ 溶液清洗可以在有效去除砷(约 70 %)的同时,减少 V 和 W 的流失(<8 %)。

区别于实验研究,实际工况中的砷中毒脱硝催化剂表面成分往往较为复杂,而且催化剂的物理性能一般都会有所下降,因而实际的砷中毒脱硝催化剂的再生还需要考虑再生方法对于催化剂物理结构和活性组分的影响,以及对催化剂表面

其他毒物的脱除效果。表 1 列举了截至目前一部分代表性的砷中毒脱硝催化剂的再生专利技术。从再生方法来看,主要可以分成酸洗^[26, 27]、碱洗^[28, 29]和热还原法^[30, 31]三类。湿法清洗技术尽管步骤较多,涉及的化学用品和设备也相对较为复杂,然而其成本较低,可控性也较强,可以根据砷含量的高低以及失活催化剂上所含有的其他的毒性成分,选择性地调整清洗液的配方,达到合适的效果。相比之下,热还原法的经济性、安全性和对多种毒性成分的适用性均不高,因此在国内还没有工业示范的报道。可以说,湿法清洗技术目前仍是最为适用的砷中毒工业脱硝催化剂再生方法,但再生过程中的废水处理,以及对脱硝催化剂物理结构的破坏是不容忽视的问题。

表 1 As 中毒脱硝催化剂的再生技术

技术来源	除砷技术方案	主要原理
李灏呈 ^[26]	使用含稀硫酸、强氧化剂(如高锰酸、次氯酸)、表面活性剂(JFC 或 SXD032)、偏钒酸铵、钼酸铵的混合再生液清洗	将砷氧化成为水溶性砷酸或砷酸盐
洛阳昊海工贸有限公司 ^[27]	用含选择性重金属捕捉剂 HMCA-1、表面活性剂和缓冲溶液的混合溶液清洗	HMCA-1 不会捕捉 V、W 和 Ti,缓冲溶液可以提供 B 酸中心
清华大学 ^[28]	1. 硝酸钙或饱和石灰石溶液超声清洗 2. 用稀硫酸溶液清洗	反应生成砷酸钙,易溶于稀酸
Mitsubishi Heavy Industries, Ltd ^[29]	1. 用碱液(如 NaOH、KOH 等)清洗 2. 再用酸液(如 HCl、H ₂ SO ₄ 等)清洗	生成易溶于水的砷酸钠或砷酸钾
Siemens Aktiengesellschaft ^[30]	1. 在 SO ₂ 、CO、H ₂ 等还原性气体的气氛下,于 100~500℃ 下还原失活催化剂 2. 再使用有机胺溶液等清洗液来清洗	将固相的 As ₂ O ₅ 还原为气相的 As ₂ O ₃
Mitsubishi Hitachi Power Systems, LTD ^[31]	在 300~600℃ 下,使用乙烯、丙烷、丙烯、异丁烷、甲醇、乙醇等有机物对催化剂进行热还原再生	将固相的 As ₂ O ₅ 还原为气相的 As ₂ O ₃

据不完全统计,进入 2016 年后,我国的脱硝催化剂将进入集中更换期。2016 年国内的再生催化剂的需求量预计将达到 1.5 万 m³ 以上。可以说,未来这些大量砷中毒或其他原因导致失活的脱硝催化剂,再生市场前景将十分乐观,同时也会给我国的脱硝行业带来巨大的挑战。为合理消化、有效利用这些失活催化剂,未来五年,国内脱硝催化剂的再生产能预计将达到 7 万 m³/年。其中,大唐南京环保科技有限责任公司将于 2016 年建成脱硝催化剂再生产线,将贡献 1 万 m³/年的再生脱硝催化剂产能。目前国内已有了不少脱硝催化剂的成功工业再生的案例。以重庆远达催化剂制造有限公司为例,在 2014 年,重庆远达就顺利完成了江西新昌电厂 2 # (1*660 MW)、江西景德镇电

厂 2 # (1*660 MW) 的工厂再生。但现阶段还需要研究人员的不断努力,进一步打造高效、节能、环保的国产再生工艺。

3 结语

自 2012 年起,我国的脱硝市场呈急速发展状态,对于 SCR 脱硝工艺、脱硝催化剂的制备及再生技术的研究报道也逐年增长。砷中毒作为 SCR 脱硝催化剂常见的失活原因之一,近年对其失活机理和再生方法的研究不断深入。若进一步完善湿法清洗再生技术,使之可以在除砷的同时,脱除其他毒性物质,并且不影响催化剂的物理结构和性能,对于降低 SCR 脱硝系统运行成本,是十分必要的。而且,对增强我国 SCR 脱硝技术的国产

化,打破国外技术垄断,也具有的重要意义。

参考文献

- [1] Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 18: 1–36.
- [2] 李春雨. SCR 脱硝催化剂研究及产业现状分析 [J]. *能源工程*, 2014, 1: 60–64.
- [3] 赵永椿, 马斯鸣, 杨建平, 等. 燃煤电厂污染物超净排放的发展及现状[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(11): 2629–2640.
- [4] 中国大唐集团科技工程有限公司. 燃煤电站 SCR 烟气脱硝工程技术[M]. 中国电力出版社, 2009.
- [5] 李想, 李俊华, 何煦, 等. 烟气脱硝催化剂中毒机制与再生技术 [J]. *化工进展*, 2015, 34(12): 4129–4138.
- [6] 王静, 沈伯雄, 刘亨, 等. 钒钛基 SCR 催化剂中毒及再生研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(9): 97–101.
- [7] 曾瑞, 郝永利. 废弃 SCR 催化剂回收利用项目建设格局的分析 [J]. *中国环保产业*, 2014, 9: 41–45.
- [8] 崔力文, 宋浩, 吴卫红, 等. 电站失活 SCR 催化剂再生试验研究[J]. *能源工程*, 2012, 3: 43–46.
- [9] 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.
- [10] 王春兰, 宋浩, 韩东琴, 等. SCR 脱硝催化剂再生技术的发展及应用[J]. *中国环保产业*, 2014, 4: 22–25.
- [11] 王德永. 煤中砷含量分布特征与分级研究[J]. *煤质技术*, 2000, 6: 27–30.
- [12] 吕帅, 马施民, 孔祥如, 等. 中国煤种砷的含量分布及分级研究[J]. *中国矿业*, 2014, 23(3): 125–129.
- [13] Hums E. A catalytically highly active, arsenic oxide resistant V–Mo–O phase—results of studying intermediates of the deactivation process of V₂O₅–MoO₃–TiO₂ (anatase) DeNO_x catalysts [J]. *Res. Chem. Intermed.*, 1993, 19(5): 419–441.
- [14] Senior C L, Lignell D O, Sarofim A F, et al. Modeling arsenic partitioning in coal-fired power plants [J]. *Combustion and Flame*, 2006, 147: 209–221.
- [15] 张淑会, 吕庆, 胡晓. 吸附剂烟气脱砷的研究现状 [J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(3): 197–204.
- [16] Peng Yue, Si Wenzhe, Li Xiang, et al. Comparison of MoO₃ and WO₃ on arsenic poisoning V₂O₅/TiO₂ catalyst: DRIFTS and DFT study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, 181: 692–698.
- [17] Kong M, Liu Q C, Wang X Q, et al. Performance impact and poisoning mechanism of arsenic over commercial V₂O₅–WO₃/TiO₂ SCR catalyst[J]. *Catalysis Communication*, 2015, 72: 121–126.
- [18] 孙克勤, 钟秦, 于爱华. SCR 催化剂的砷中毒研究 [J]. *中国环保产业*, 2008, 1: 40–42.
- [19] Hilbrig F, Gobel H E, Knozinger H, et al. Interaction of arsenious oxide with DeNO_x–catalysts: An X–Ray absorption and diffuse reflectance infrared spectroscopy study[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 129: 168–176.
- [20] Hums E. Is advanced SCR technology at a standstill? A provocation for the academic community and catalyst manufacturers [J]. *Catalysis Today*, 1998, 42: 25–35.
- [21] Lange F C, Schmelz H, Knozinger H. Infrared–spectroscopic investigations of selective catalytic reduction catalysts poisoned with arsenic oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1996, 8: 245–265.
- [22] 沈伯雄, 熊丽仙, 刘亨. 负载型 V₂O₅–WO₃/TiO₂ 催化剂的砷中毒研究[J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(11): 856–859.
- [23] Peng Yue, Li Junhua, Si Wenzhe, et al. Insight into deactivation of commercial SCR catalyst by arsenic: An experiment and DFT study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 13895–13900.
- [24] Li Xiang, Li Junhua, Peng Yue, et al. Regeneration of commercial SCR catalysts: Probing the existing forms of arsenic oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 9971–9978.
- [25] Peng Y, Li J H, Si W Z, et al. Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 168–169: 195–202.
- [26] 王朋, 洪挺, 代永强, 等. 一种砷中毒选择性催化还原脱硝催化剂的再生方法[P]. CN103894240A, 2014.
- [27] 尉长生, 王银和, 王占修, 等. 一种用于脱硝催化剂再生用的清洗液及清洗方法[P]. CN104162456A, 2014.
- [28] 李俊华, 李想, 何煦, 等. 一种用于 As 中毒脱硝催化剂的高效再生方法[P]. CN104857998A, 2015.
- [29] Shigeru Nojima, Kozo Iida, Yoshiaki Oyayashi. Method for the regeneration of a denitration catalyst[P]. USP6395665, 2002.
- [30] Neufert, Ronald. Process for regenerating a deactivated catalyst [P]. USP6596661, 2001.
- [31] Kiyosawa Masashi, Kobayashi Norihisa. Method for removing arsenic compound, method for regenerating NO_x removal catalyst, and NO_x removal catalyst[P]. USP 9114391, 2012.
- [32] Reuse[M]. McGraw–Hill Book Company, 2002: 1152–1156.
- [33] Tomaszewska M, Mozia S. Removal of organic matter from water by PAC/UF system[J]. *Water Research*, 2002, 36: 4137–4143.
- [4] 刘芳, 胡绍伟, 陈鹏等. 活性炭吸附法处理含微油循环水的实验研究[A]. 全国冶金节水与废水利用技术研讨会[C], 2013
- [5] 陈晓玲. 活性炭处理含油废水技术试验 [J]. *实验科学与技术*, 2006(05): 27–28
- [6] Vinod K Gupta, Tawfik A Saleh. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene—An overview [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20(5): 2828–2843.
- [7] 高良敏, 黄周满. 矿井水中微量油的处理研究[J]. *煤炭科学技术*, 2007, 35(11): 77–80

(上接第 40 页)