

试验研究

燃煤电厂 SCR 脱硝催化剂失活分析及再生应用

熊丽仙¹, 栗莉²

(1.成都东方凯特瑞环保催化剂有限责任公司,四川,成都 610045

2.煤科集团杭州环保研究院,浙江,杭州 311201)

摘要:以某火电厂实际运行脱硝催化剂为研究对象,通过活性测试、XRF、XRD、SEM-EDX、BET 等表征方法,分析了该电厂运行脱硝催化剂失活原因,并制定再生工艺。失活催化剂经过再生处理,活性得到大幅恢复,基本达到新催化剂水平。燃煤机组重新采用再生后脱硝催化剂,运行效果良好,满足达标排放。

关键词:燃煤电厂脱硝;SCR 催化剂;失活;再生

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)06-0023-04

ANALYSE ON DEACTIVATED CATALYST AND APPLICATION OF REGENERATED CATALYST FOR COAL-FIRED POWER PLANT SCR DENITRATION

XIONG Li-xian, Li li

(1.Chengdu dongfang KWH Environmental Protection Catalysts Co.Ltd., Chenddu 610045, China; 2.Hangzhou Environmental Proection Research Institute CO.,Ltd. Hangzhou,311201,China)

Abstract:The used catalysts of a coal fired power plant were characterized by by means of activity testing、XRF、XRD、SEM -EDX、BET. The influencing facators causing catalyst deactivation were analyzed and the regeneration process was established. The activity of the deactivated catalyst was recovered sharply, basically reached a new level of catalyst. The regeneration catalysts were running well in the plant, meeting the national standards.

Key words: coal fired power DeNO_x; SCR catalysts; deactivation; regeneration.

选择性催化还原(SCR)烟气脱硝是世界各国普遍采用的技术,以V₂O₅-WO₃/TiO₂为催化剂的SCR技术的脱硝效率能达到90%以上。催化剂是SCR脱硝系统的核心,其成本约占系统的40%~50%。SCR催化床一般布置在300℃~400℃的省煤器和空气预热器之间,催化剂处于高尘烟气中,飞灰及其中的碱金属、重金属等会使催化剂中毒^[1-3]。催化剂的设计化学寿命为24000h,由于各种物理化学等因素导致催化剂活性降低在其化学寿命结束后催化剂将不能满足脱硝要求^[4,5]。

国家环保部于2014年8月正式发布了《关于

加强废烟气脱硝催化剂监管工作的通知》,将废烟气脱硝催化剂(钒钛系)纳入危险废物进行管理。因此,无论从降低电厂运行成本,还是减少危险废弃物,减少环境污染,研究催化剂失活机理,开发再生技术都具有重大现实意义。

本研究通过分析某300MW燃煤电厂实际运行30000h脱硝催化剂失活原因,制定了该机组催化剂再生工艺方案,催化剂经过再生后,运行效果良好。

1 脱硝催化剂失活分析

1.1 项目概况

某 300MW 燃煤机组采蜂窝式 SCR 脱硝催化剂,其主要成分为 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, 催化剂从 2008 年 5 月正式投运,至 2014 年实施再生前,实际运行约 30 000 h。催化剂具体规格参数如表 1。

表 1 某电厂脱硝催化剂规格参数

序号	名称	参数
1	每台炉反应器数量	2 个
2	每个反应器催化剂布置层数	2+1
3	催化剂模块布置方式	6×7
4	每台炉催化剂模块数量	168 个
5	每台炉催化剂总体积	244.94 m ³
6	催化剂模块尺寸	1910 mm×950 mm×1130 mm
7	催化剂单体长度	900 mm
8	催化剂节距	7.6 mm(20×20)

1.2 催化剂活性评价方法

催化剂活性及 SO_2/SO_3 转化率采用中试测试装置对整个单体进行测试。测试装置流程如图 1 所示。主要包括烟气发生系统、烟气参数调节系统和反应器以及烟气净化排放系统。

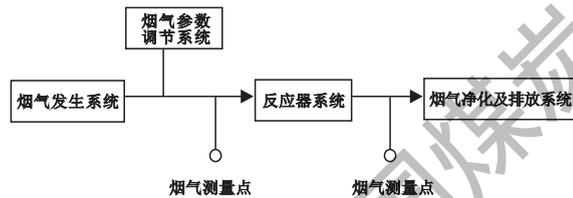


图 1 脱硝催化剂活性及 SO_2/SO_3 转化率中试测试装置流程

测试的催化剂单元尺寸为 150 mm×150 mm×901 mm。脱硝催化剂活性及 SO_2/SO_3 转化率测试参数依据该机组设计条件,详见表 2。

表 2 脱硝催化剂活性及转化率测试烟气条件

项目	参数	单位
流量(湿基)	171.18	m ³ /h S.T.P. wet
温度	383	℃
SO ₂	2438	mg/m ³ (S.T.P. dry)
NO	480	mg/m ³ (S.T.P. dry)
O ₂	4	% vol (S.T.P. dry)
H ₂ O	9	% vol (S.T.P. dry)
NH ₃	272	mg/m ³ (S.T.P. dry)
氨氮摩尔比(MR)	1.0 或 0	/

进行活性测试时,面速度(AV)为 18.42 m/h,氨氮摩尔比(MR)为 1.0; SO_2/SO_3 转化率测试时,氨氮摩尔比(MR)为 0。脱硝催化剂活性 κ 计算公式见式(1), SO_2/SO_3 转化率 k_{23} 计算公式见(2)。

$$k=0.5 \times AV \times \ln \frac{MR}{(MR-\eta_0) \times (1-\eta_0)} \quad (1)$$

式中: η_0 为 NO 脱除率。

$$k_{23} = \frac{\varphi_0(SO_3) - \varphi_i(SO_3)}{\varphi_i(SO_2)} \quad (2)$$

式中: $\varphi_0(SO_3)$ 为反应器出口 SO_3 浓度,mg/m³; $\varphi_0(SO_3)$ 为反应器入口 SO_3 浓度,mg/m³; $\varphi_i(SO_2)$ 为反应器入口 SO_2 浓度,mg/m³。

1.3 催化剂表征分析仪器

采用 S4 型 X 射线荧光光谱(XRF)仪(德国布鲁克 AXS 公司)检测元素含量;采用 D8 型 X 射线衍射(XRD)仪(德国布鲁克 AXS 公司)对催化剂进行物相和结构分析;采用 Tristar3020 型比表面积(BET)分析仪(美国 Micromeritics 公司)分析样品比表面积;采用 RGM-4200 电子式万能试验机(深圳瑞格尔仪器有限公司)测试催化剂的抗压强度;采用 S-3400 N 型扫描电子显微镜(SEM)(日本 Hitachi 公司)对催化剂的表观形貌进行分析。

1.4 催化剂失活原因分析

利用活性中试测试装置,对新鲜、失活催化剂的活性及 SO_2/SO_3 转化率进行了测试。结果如表 3 所示。从表 3 可以看出运行后 SCR 脱硝催化剂活性明显下降,从新鲜时活性 35.8 m/h 下降 29.22 m/h,活性下降了约 25%,同时 SO_2/SO_3 转化率从新鲜时的 0.49% 下降至 0.35%。

表 3 失活脱硝催化剂活性测试结果

项目	新鲜催化剂	失活催化剂
活性/(moh-1)	35.8	29.22
相对活性	1	0.8
SO ₂ /SO ₃ 转化率	0.49	0.35

取项目中测试单体进行几何尺寸和强度的检测,结果见表 4。从表 4 测试的数据可以看出,失活催化剂的边长、外壁尺寸基本没有变化,内壁有所磨损,约磨损了 7.6%,在正常磨损范围,并且其横向强度和纵向强度高于新催化剂设计要求,满足催化剂继续运行要求。

表 4 脱硝催化剂物理参数测试结果

样品名称	边长 mm	内壁 mm	外壁 mm	横向强度 Kpa	纵向强度 Kpa
新鲜催化剂	152.63	0.92	1.61	>400	>2 000
失活催化剂	152.78	0.85	1.60	565.4	2731.2

$V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 体系脱硝催化剂采用锐钛型纳米二氧化钛为载体。锐钛型二氧化钛在高温作用下会向金红石型转变。运行过程中 SCR 脱硝催化剂会长时间暴露在高温环境中, 可能导致 TiO_2 的晶型由锐钛矿向金红石转化^[6], 从而引起催化剂的失活。根据 XRD 仪器分析结果, 失活脱硝催化剂金红石含量 0.10%, 因此本项目脱硝催化剂晶型未发生转变, 仍为锐钛型。根据 Scherrer 公式计算, TiO_2 晶粒尺寸 21.47 nm, 相比新催化剂晶粒尺寸 19 nm, 催化剂在长期高温运行中晶粒有一定程度的增长, 但未发生严重烧结, 在正常增长范围内。

催化剂运行前后 SEM 照片见图 2。对比催化剂表面可以看到, 催化剂运行后表面覆盖了大量颗粒物, 采用电镜配备的 EDS 能谱对表面颗粒物进行元素分析, 见图 3。由图 3 可以看到颗粒物主要成分为 Si、Al、Na、K、Fe 等元素, 这些元素属于典型的电厂飞灰成分。

催化剂在电厂运行过程中, 烟气中的飞灰会逐渐沉积在催化剂表面, 这些飞灰颗粒会形成覆层覆盖催化剂表面, 或沉积在催化剂孔道上, 堵塞催化剂孔道, 阻碍烟气进入催化剂孔道, 造成催化剂活性的降低^[7]。

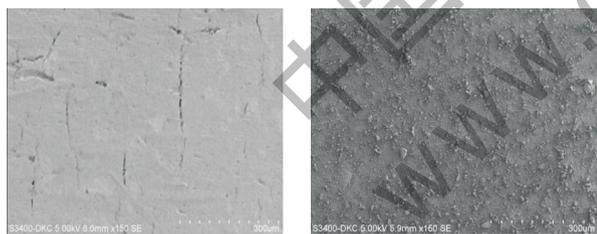


图 2 新鲜和失活催化剂 SEM 照片

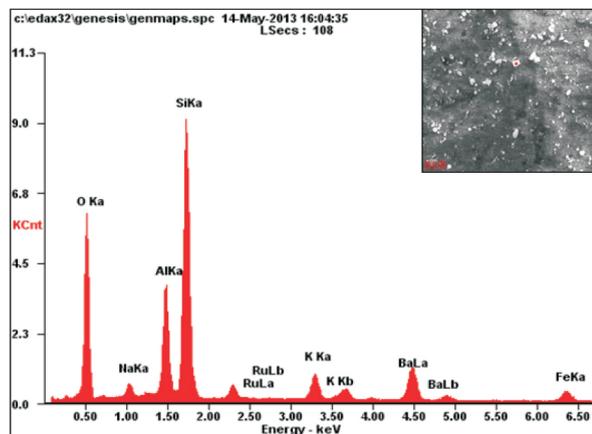


图 3 失活催化剂表面颗粒物 EDS 能谱分析

通过 XRF 进一步对失活催化剂成分进行分析。测试结果见表 5。

表 5 脱硝催化剂成分分析

项目	新鲜催化剂	失活催化剂	%
TiO_2	79.62	76.79	
WO_3	4.92	4.91	
V_2O_5	0.38	0.38	
SiO_2	3.10	5.06	
Al_2O_3	0.820	1.3	
CaO	2.299	2.771	
SO_3	3.310	3.642	
Na_2O	0.042	0.074	
K_2O	0.0337	0.109	
As	/	/	

催化剂经过运行, 主要活性成分 TiO_2 、 WO_3 、 V_2O_5 含量未发生明显变化, 不存在由于烟气冲刷丧失活性组分情况。失活催化剂中的 Si、Al、Ca 的含量都有所增加, 尤其 Si、Al 含量约是新催化剂的 1.6 倍, 主要是烟气中的飞灰沉积在催化剂孔道内造成。可以看到本项目中失活催化剂 SO_3 含量增加不明显, 催化剂上未形成明显的硫酸盐沉积。同时, 可以看到烟气中微量元素 K、Na 在长期运行中富集在催化剂中, 失活催化剂中 K 含量增加了约 3 倍多, Na 增加了约 1.8 倍。K、Na 等碱金属会造成催化剂中酸性位数量降低^[7-9], 造成催化剂中毒, 造成催化剂失活。

根据比表面积分析仪测试结果, 失活催化剂比表面积 $45.58 \text{ m}^2/\text{g}$, 比新鲜催化剂略有下降, 结合催化剂电镜及成分分析, 应为烟气中飞灰在催化剂孔道内沉积, 堵塞催化剂微孔, 造成的比表面积减少。

综合以上对催化剂的表征分析, 本项目催化剂失活主要是由于飞灰在催化剂孔道内堵塞以及碱金属元素造成催化剂中毒造成的。再生工艺主要针对催化剂微孔堵塞以及中毒进行设计。

2 脱硝催化剂再生工艺

根据项目情况及对催化剂失活原因分析, 制定了本项目的再生工艺方案, 具体流程如图 4 所示。



图 4 失活脱硝催化剂再生工艺流程

失活脱硝催化剂再生采取模块再生方式。催化剂模块从机组拆卸下来后,按照再生工艺流程实施再生。工艺说明如下:除灰工序用于去除堆积在脱硝催化剂模块上的大量浮灰;采用化学清洗剂和超声波联合方法,去除堵塞在失活脱硝催化剂孔道内飞灰。通过酸洗去除失活脱硝催化剂中毒物质;通过活性恢复补充催化剂中活性成分,最后经过干燥,完成失活催化剂的再生。再生后催化剂模块重新安装进机组。

3 失活脱硝催化剂再生效果评估

3.1 再生脱硝催化剂成分检测及活性评估

针对前述对失活脱硝催化剂失活原因分析,在再生过程中,重点检测了脱硝催化剂 Si、Al、Ca、Na、K 元素含量。催化剂再生过程中成分见表6。

表6 失活脱硝催化剂再生过程中成分

项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
新鲜催化剂	3.10	0.82	0.042	0.0337
失活催化剂	5.06	1.3	0.074	0.109
清洗催化剂	3.42	0.92	0.052	0.073
酸洗催化剂	3.44	0.92	/	0.029

从表6可以看出,催化剂中 Si、Al 含量在清洗过程中大幅下降,表明催化剂中的积灰在该过程中得到有效去除,再生工艺中联合水洗达到预期效果;同时可以去除掉约 30%的碱金属元素 K、Na,随后采取酸洗,可以使催化剂中 K、Na 元素降至新鲜水平甚至低于新催化剂中含量。初步判定再生工艺达到了预期效果。

再生完成后,利用活性中试测试装置,对失活催化剂再生后活性及 SO₂/SO₃ 转化率恢复情况进行检测结果如表7所示。

表7 再生催化剂活性测试结果

项目	新鲜催化剂	失活催化剂	再生催化剂
活性/(m/h)	35.8	29.22	35.45
相对活性	1	0.8	0.99
SO ₂ /SO ₃ 转化率	0.49	0.35	0.48

由表7可以看出失活催化剂经过再生处理后,脱硝活性大幅提高,从失活时 29.22 m/h 提高到 35.45 m/h,已恢复至新催化剂活性的 99%,同时 SO₂/SO₃ 转化率仅为 0.48%,满足脱硝机组运行要求。

3.2 再生脱硝催化剂运行效果评估

再生后催化剂模块重新安装进机组,通烟 168 h 后请第三方检测公司进行机组脱硝性能考

核。考核结果见表8。

表8 脱硝催化剂机组性能考核结果

项目	设计值	检测值一	检测值二
NO _x 排放浓度 mg/m ³	≤50	30.5	34
NO _x 脱除率 %	≤85	89.3	86.7
氨逃逸率 ppm	≤3	1.70	1.21
SO ₂ /SO ₃ 转化率 %	≤1	0.17	0.16
压力损失 Pa	≤1 000	541	502

由表8可以看到,机组脱硝性能考核完全满足设计值要求。脱硝催化剂因运行烟气中飞灰、碱金属元素长期累积导致活性下降,机组无法达到排放要求,经过有针对的再生工艺可以恢复失活催化剂的活性,从而使机组满足达标排放。

4 结论

本文研究表明本项目催化剂运行过程中,烟气中飞灰沉积堵塞催化剂微孔,并且存在碱金属中毒情况,这些因素导致催化剂活性衰减。经过再生处理,特别是联合水洗及酸洗工艺可以有效的去除失活脱硝催化剂中的灰分及碱金属,失活脱硝催化剂活性得到大幅恢复,基本接近新催化剂水平。再生后催化剂重新在机组中运行,经脱硝性能考核,各项指标均满足脱硝工程要求。

参考文献

- [1] 云端,邓斯理,宋蕾,姚强. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 系 SCR 催化剂的钾中毒及再生方法[J].环境科学研究,2009,22(6):730-735.
- [2] 朱崇兵,金保升,仲兆平,李锋,翟俊霞. WO₃ 对于 V₂O₅/TiO₂ 脱硝催化剂的抗中毒作用[J]. 锅炉技术,2009,40(1):63-72.
- [3] 沈伯雄,熊丽仙,刘亭.负载型 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的钾中毒研究[J].燃料化学学报,2011,39(11):856-859.
- [4] Khodayari R, Odenbrand C U. Regeneration of commercial TiO₂-V₂O₅-WO₃ SCR catalysts used in bio fuel plants [J]. Applied Catalysis B-Environmental. 2001, 30(1-2): 87-99.
- [5] 孙克勤,钟秦,李明波. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 脱硝催化剂的制备及其性能研究[J]. 环境科学研究,2007:124-127.
- [6] 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]. Appl. Catal B: Environmental, 1998, 18(1-2): 1-36.
- [7] 商雪松,陈进生,姚源. 商业 SCR 烟气脱硝催化剂钙中毒研究[J].环境工程学报,2013,7(2):624-630.
- [8] 朱崇兵,金保升,仲兆平等. K₂O 对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂的中毒作用.东南大学学报(自然科学版),2008, 38(1): 101-105.
- [9] Zheng Yuanjing, Jensen A D. Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at biomass fired power plants: Elucidation of mechanisms by lab-andpilot-scale experiments. Appl Catal B, 2008,83(3-4): 186-194.