

# 高温脱硝催化剂在含氯废弃物焚烧系统的工业应用

张雪辉 汤效飞 李永胜 葛宁  
北京森麟技术有限公司 北京 100072

**摘要:** 含氯废气焚烧烟气在治理过程中为避免二噁英的生成, 完全避开了常规SCR脱硝的温度区间, 高温SCR脱硝是含氯废弃物焚烧烟气脱硝技术发展的必然趋势, 催化剂是其中的关键因素。为了明确高温板式脱硝催化剂的高温条件下脱硝活性、运行稳定性及积灰特性能力等, 在潍坊绿霸吡啶废气/废液焚烧炉系统烟气净化升级改造项目首次进行工业化应用。在500~600℃的烟气温度下, 系统已经连续稳定运行六个月, 催化剂表现出良好的稳定性及催化活性, 氮氧化物排放浓度控制在50mg/Nm<sup>3</sup>以下。

**关键词:** 脱硝; 高温催化剂; 二噁英; 烟气净化

## Industrial application of high-temperature denitration catalyst in chlorine-containing waste incineration system

Xuehui Zhang, Xiaofei Tang, Yongsheng Li, Ning Ge  
Beijing Senlin Technology Co., Ltd., Beijing 100072

**Abstract:** Chlorinated waste gas incineration flue gas in the process of treatment in order to avoid the generation of dioxin, completely avoid the conventional SCR denitration temperature range, high-temperature SCR denitration is the inevitable trend of chlorine-containing waste incineration flue gas denitration technology development, the catalyst is the key factor. In order to clarify the denitrification activity, operation stability, and ash accumulation characteristics under the high-temperature conditions of high-temperature plate denitrification catalyst, it was applied in the flue gas purification and upgrading project of waste gas/waste liquid incinerator system for the first time. At the flue gas temperature of 500~600℃, the system has been running stably continuously for six months. The catalyst shows good stability and catalytic activity, and the nitrogen oxide emission concentration is controlled below 50mg / Nm<sup>3</sup>.

**Keywords:** denitration; high temperature catalyst; dioxin; flue gas purification

含氯废弃物焚烧炉的烟气中含有HCL气体, 在250~500℃的温度区间内, 极易生成二噁英PCDD/Fs。为防止二噁英的生成, 工业上通常对烟气进行急冷, 在极短的时间内将烟气温度从500℃降至200℃以下, 再进行其他的烟气净化处理, 大大增加了脱硝的难度。

选择性催化还原SCR是目前在工业锅炉及电站锅炉应用最广泛、效率最高的脱硝方法。常用的SCR脱硝催化剂主要有三种温度反应窗口: 300~420℃, 250~420℃, 150~420℃; 这三种温度区间的催化剂均不能满足含氯废弃物焚烧炉的脱硝要求。

高温SCR板式脱硝催化剂的开发, 可以在高于500℃的烟气中进行脱硝, 避开了烟气急冷的温度区间。首次在绿霸吡啶废气/废液焚烧炉烟气净化系统改造项目

中得到成功应用, 有效解决了脱硝的难题, 为以后含氯废弃物的焚烧烟气脱硝技术提供了实战经验。

### 1 二噁英的防治

含氯废弃物中的含氯有机物组分在焚烧炉内高温氧化分解; 温度高于1000℃, 二噁英类污染物及二噁英前驱物会由于高温而分解<sup>[1]</sup>。

二噁英的从头合成最佳生成温度区间为280~450℃。高温烟气在降温过程中, 经过二噁英的从头合成温度区间, C、H、O和Cl等元素通过基元反应从头合成二噁英; 或者是由化学结构不相近的化合物或不含氯的有机物与氯源接触发生反应生成二噁英<sup>[2]</sup>。含氯废弃物焚烧烟气治理工艺, 避开二噁英的从头合成温度区间, 将500℃高温烟气直接急冷至200℃以下, 从而达到抑制二噁英再合

成的目的。《危险废物集中焚烧处置工程建设技术规范》(HJ/T176-2005)中相应规定:危险废物焚烧的热能利用应避免200~500℃温度区间;焚烧废物产生的高温烟气应采取急冷处理,使烟气温度在1.0秒钟内降到200℃以下,减少烟气在200~500℃温区的滞留时间<sup>[3]</sup>。

## 2 急冷后脱硝

含氯焚烧烟气脱硝需在满足不生成二噁英的条件下进行。为避免二噁英的生成,通常直接将烟气急冷后,再进行脱硝。烟气急冷工艺分为半干法急冷和湿法急冷,这两种工艺路线均可回收500℃以上高温烟气中的热量,再进行烟气净化。

### 2.1 半干法急冷后脱硝

半干法急冷机理:烟气与高速水雾直接接触,水分蒸发的潜热使得烟气温度迅速降低,烟气由500℃迅速降低至200℃以下。急冷后烟气进入SCR反应器,在200℃进行低温脱硝。

优点:整个烟气净化过程中,没有废水的产生。缺点:①半干法急冷时间相对较长,适用于烟气中氯含量相对较低的工况。②不适合SO<sub>2</sub>浓度含量较高的烟气,半干法很难将烟气中的SO<sub>2</sub>控制在极低的水平。烟气中的SO<sub>2</sub>在催化剂的作用下,转化为SO<sub>3</sub>,与还原剂氨反应生成硫酸铵,其中硫酸铵的熔点为147℃,熔化后具有极强的黏性<sup>[4]</sup>,会黏附飞灰沉积在催化剂表面,导致催化剂活性降低、堵塞。

### 2.2 湿法急冷后脱硝

湿法急冷机理:高温烟气与循环液接触,循环液蒸发的潜热迅速将烟气降温至露点以下,同时利用低温循环液的显热对烟气进行进一步降温,烟气在0.1s内迅速降低至100℃以下。

优点:①冷却时间远低于国家标准规范,最大限度减少系统内二噁英类物质的再合成。②适用与烟气中HCL浓度较高的工况,经急冷后可回收盐酸溶液作为产品。缺点:急冷后烟气为100℃以下饱和湿烟气,需要采用外部热源将烟气升温至脱硝反应器区间温度才能进行脱硝,不可避免造成能源浪费。

## 3 高温催化剂的应用

以上两种急冷后脱硝的工艺,均存在一定的劣势,半干法急冷无法彻底解决硫酸铵堵塞催化剂的问题,湿法急冷需要采用外部热源加热烟气。为解决这两种工艺带来的脱硝问题,迫切需要在高于500℃的高温段进行脱硝,将氮氧化物降至环境允许的排放浓度。为测试高温板式脱硝催化剂的各项性能,在潍坊绿霸吡啶废气/废液焚烧炉系统烟气净化升级改造项目中进行工业化应用。

## 3.1 烟气条件

原工艺流程为“余热锅炉+湿法急冷”,改造前没有SCR脱硝系统,烟气中的NO<sub>x</sub>超标严重。脱硝烟气量14000Nm<sup>3</sup>/h,氧浓度11% O<sub>2</sub>,长期运行温度控制在500~600℃;试运行阶段,温度控制在500~800℃。

## 3.2 高温SCR催化剂

本项目采用国内外先进的新型高温板式SCR脱硝催化剂,与传统的SCR催化剂相比,以复合氧化物TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>为载体、WO<sub>3</sub>为活性组分,脱硝性能略低,但耐高温性能更为优越,能够在高于500℃的高温烟气中进行脱硝。传统的SCR催化剂为钒钛体系催化剂,高温下容易发生烧结、TiO<sub>2</sub>晶型转变等变化而导致脱硝活性下降。

催化剂以不锈钢网板为基材,原料均匀地碾压附着在不锈钢板上;数片单板装入小箱体构成催化剂单元;单元煅烧后组装成模块。

本改造项目使用的高温催化剂比表面积280m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,空隙率89.9%,催化剂体积22m<sup>3</sup>。

## 3.3 装置组成

焚烧烟气经余热锅炉和板式烟气换热器对烟气的余热进行回收,装置可通过调节板式烟气换热器的换热量,除了满足工艺运行的温度外,还可以使烟气温度满足较宽的范围,达到测试的目的。

反应器入口设置导流板,整流格栅,保证进入反应器的烟气流场均匀。



图1 高温反应器

## 3.4 运行情况

### 3.4.1 装置运行稳定性

装置于2021年11月21日开始试运行,到目前为止,装置在500~600℃温度下,连续稳定运行时间,已经长达六个月,高温催化剂的脱硝效率没有明显的下降,出口氮氧化物浓度基本维持在50mg/m<sup>3</sup>以下,完全满足脱硝要求。

### 3.4.2 氨氮比对脱硝效率的影响

在550℃、入口NO<sub>x</sub>浓度900mg/m<sup>3</sup>条件下,测试不同氨氮比(体积比)对催化剂脱硝效率的影响,如图2

所示。当氨氮比小于1时，脱硝效率随着氨氮比的增加快速增加，到氨氮比等于1时脱硝效率达到97%，继续增加氨氮比时，脱硝效率缓慢增加，到氨氮比为1.1时，脱硝效率达到99%。

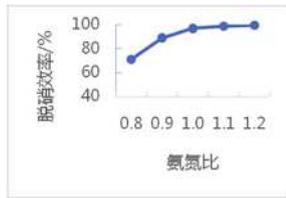
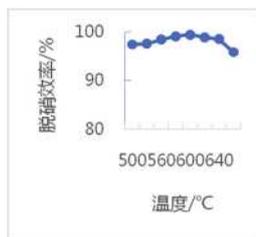


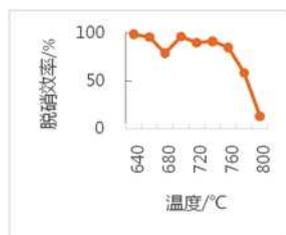
图2 氨氮比对脱硝效率的影响

### 3.4.3 温度对脱硝效率的影响

入口烟气中的NO<sub>x</sub>浓度不超过900mg/m<sup>3</sup>，烟气温度在500℃~800℃之间，测试高温板式SCR催化剂的脱硝性能。如图3所示，烟气温度在500~600℃之间变化，脱硝效率从97.4缓慢上升到99.4%，出口NO<sub>x</sub>浓度控制在50mg/m<sup>3</sup>以下，完全满足设计要求。当温度达到600℃，脱硝效率达到最高，之后出现缓慢下降趋势，在660℃时，脱硝效率降至96%。依然可以保持良好的脱硝特性。但当温度超过660℃，脱硝效率出现不稳定性，随着温度的继续升高，脱硝效率明显严重下降。当温度到达800℃，脱硝效率仅剩12%。



(a) 反应温度区间500~660℃



(b) 反应温度区间640~800℃

图3 温度对脱硝效率的影响(氨氮比1.0)

### 3.4.4 耐高温特性

当高温脱硝催化剂在经受680~800℃连续60h的高温考验，烟气温度重新回归500~600℃后，依然可以将氮氧化物浓度降至目标浓度以下，没有对催化剂造成不可逆的损坏，表现出良好的耐高温特性。

### 3.4.5 抗积灰能力

设备运行一个月，系统阻力明显升高，停机检修后发现高温SCR脱硝催化剂表面并没有积灰；然而，在上游的板式烟气换热器的烟气通道发生飞灰板结，烟气通道变窄，引起阻力增加。催化剂在抗积灰方面表现出了明显的优势，由于板式脱硝催化剂以不锈钢网为基材，具有柔性结构，烟气流过板式催化剂时，催化剂单板在烟气中不停振动，使飞灰难以附着于催化剂表面。

## 4 结论

高温板式SCR脱硝催化剂在首次进行工业化应用中，经受住了高温的考验，500~600℃的烟温条件下，系统连续稳定运行六个月，脱硝效率平均可达98%，抗积灰能力强，达到了预期效果；脱硝温度区间可拓宽至500~660℃之间，至为含氯废弃物焚烧烟气氮氧化物治理开辟了一条新的道路。

### 参考文献:

- [1]施勇.二噁英控制及飞灰处理技术的探讨[G].第八届中国水泥环资论坛暨大气污染物超低排放治理技术研讨会文集, P189-194
- [2]马洪亭, 张于峰.PCDD/F从头合成的影响因素和抑制方法[J].化工进展, 2006(05): 557-562
- [3]HJ/T176-2005, 危险废物集中焚烧处置工程建设技术规范[S]
- [4]杨建国, 杨炜樱, 郑方栋, 赵虹.NH<sub>3</sub>和SO<sub>3</sub>对硫酸氢铵和硫酸铵生成的影响.燃料化学学报[J], 2018(1): 92-98