

SCR脱硝催化剂反应活性探讨

王 研

酒钢集团宏兴股份有限公司焦化厂 甘肃嘉峪关 735100

摘要: 作为国民经济的支柱型产业, 工业的发展决定着国家经济的发展, 然而在大力推进工业生产过程中, 氮化物的废气排放也持续增加, 污染了人们赖以生存的环境。脱硝技术的有效应用, 极大地改善了氮化物的排放情况, 对我国工业生产的可持续发展奠定良好基础。SCR脱硝技术是当前工业生产中常用的一种脱硝工艺, 在应用过程中, 需要催化剂的参与, 才能够更好地实现脱硝效果。然而催化剂在长时间的运行中, 会慢慢出现失活现象, 不仅影响到脱硝效果, 更会加大化工生产成本, 对环境造成污染。基于此, 本文将对SCR脱硝催化剂的反应活性进行探讨, 分析失活机理和催化剂再生技术。

关键词: SCR脱硝催化剂; 反应活性; 失活再生

为推进工业生产, 我国有较长一段时间采用了粗放式管理模式, 这导致许多的氮氧化物(NO_x)排放到自然环境中, 严重污染了环境。随着酸雨等大气污染问题的出现, 给人们生存环境造成破坏, 生活质量也随之下降。如何推进人与自然和谐发展, 是当前全球都关注的重点课题。在此, 我国提出绿色发展理念, 对火电厂等氮氧化物排放量多的行业进行了优化管理。当前, 选择性催化还原法(SCR)是应用最为广泛且公认的最有效的脱硝工艺, 将其应用到工业生产中, 可以更好地实现脱硝效果, 降低对环境的污染。在SCR脱硝系统中, 催化剂是必不可少的, 其性能的好坏, 直接影响到脱硝质量。

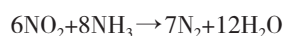
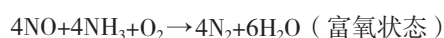
在SCR脱硝系统运行过程中, 催化剂的活性会慢慢降低, 长时间的使用会造成催化剂性能难以满足高效率的脱硝质量。因此很多企业都选择更换催化剂的形式来保证SCR脱硝系统的正常运行。这样一来, 便会给工业生产造成一定压力, 加上催化剂中有一些重金属元素, 如果不能对废气的催化剂进行有效处理, 便会造成环境污染问题。因此, 必须要对SCR脱硝系统中, 催化剂的失活机理进行分析, 采取行之有效再生技术来降低催化剂的更换频率, 提高系统运行的经济性, 降低工业生产成本。

1 SCR脱硝技术概况

早在20世纪90年代, 我国便对SCR脱硝技术进行了研究。作为当前工业生产中, 应用范围最广的脱硝技术之一, SCR已经成为了我国工业生产中必不可少的脱硝系统。与此同时, 随着对脱硝技术的深入研究, 我国的SCR脱硝工艺已经逐步完善和成熟, 并且能够独立生产配套设施和相应的催化剂。

SCR脱硝工艺在应用过程中, 主要是将 NH_3 与空气

混合, 喷进烟道, 待锅炉烟气充分混合后, 在催化剂的反映下, 将混合物中的氮氧化物, 转换为氮气和水的后, 再进行排放。整个SCR脱硝系统的反应过程如下:



通常情况下, SCR脱硝系统都是在富氧状态下完成脱硝工作的。相关资料表明, 工业生产中排放出的烟气, 90%是NO, 如果没有催化剂, 若想将NO转换为无害的 N_2 和 H_2O , 需要的温度高达 980°C 。而在整个系统中加入催化剂, 便可以将温度条件降低到 $290^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$ 。这表明催化剂在整个SCR脱硝系统中, 是非常重要的。如图1所示, 便是催化剂的参与下, SCR脱硝系统的反应原理图。

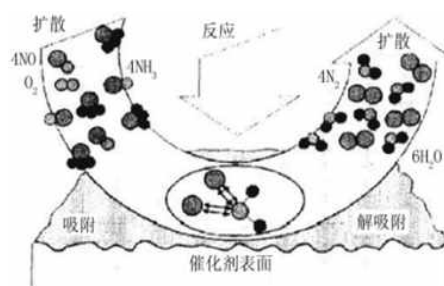


图1 SCR脱硝还原反应原理

在整个脱硝反应中, 会出现两个副反应, 其一是 SO_2 被氧化成 SO_3 , 燃煤锅炉的烟气在通过SCR脱硝系统后, SO_3 的浓度, 会比先前多一倍; 其二是逃逸氨和 SO_3 的反应, 通常情况下, 在 320°C 环境下, 会生成 NH_4HSO_4 , 这种液态的 NH_4HSO_4 非常容易吸附在催化剂上, 造成催化剂活性下降, 同时也会导致下游的空预器设备出现腐蚀的情况^[1]。所以, 一般情况下, 都会将反

应温度控制在330℃以上。

目前许多企业都将SCR脱硝系统布设在省煤器出口和空预器入口的烟道上, 每台锅炉, 都配有2套SCR反应器, 整个的工艺流程如图2所示。

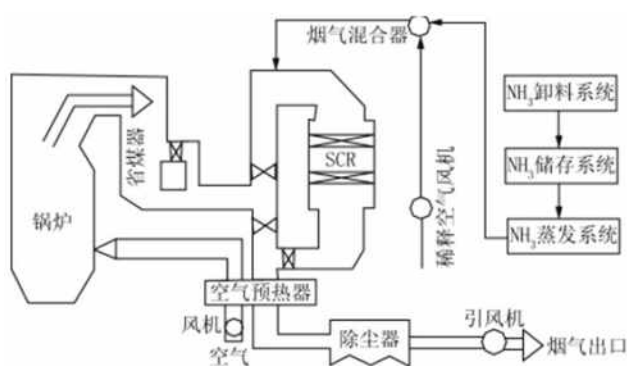


图2 SCR工艺流程

2 SCR催化剂的失活机理

在SCR脱硝系统长时间运行下, 催化剂会出现失活的现象。通过对催化剂失活进行分析, 发现其失活的机理比较复杂, 并且受环境影响较为严重。笔者通过查阅相关文献, 将SCR催化剂的失活主要分为以下两种:

2.1 表面覆盖与孔道堵塞

在燃煤锅炉生成的烟气中, 存在的飞灰粒径大小不一, 有一部分会随着烟气的流动, 积聚在催化剂的表面, 造成催化剂活性下降。还有一部分细小粒径的飞灰会直接钻进催化剂孔道, 引发孔道堵塞问题, 造成烟气中的NO_x和NH₃不能与催化剂进行充分反应。

另外, 在SCR反应器中, 会有部分的SO₂转化为SO₃, 而生成的SO₃又会与NH₃和烟气中的水进行反应, 生成NH₄HSO₄或者(NH₄)₂HSO₄, 届时生成的物质将以液态形式黏着在催化剂的表层, 影响催化剂的活性。不仅如此, 烟气中的CaO还会和SO₃发生反应, 生成CaSO₄颗粒, 这些颗粒会直接堵在催化剂的孔道中, 导致催化剂失活^[2]。

2.2 催化剂中毒

在工业生产中, 排放出的烟气含Pt、Pb等重金属以及可溶水的Ca、K等碱金属, 在反应过程中, 这些金属会堆积在催化剂的表面, 然后发生化学反应, 进一步阻碍催化剂的正常使用。整个反应中, 气态砷化物会与O₂和V₂O₅发生反应, 最终形成As₂O₃, 限制了NH₃等气体在催化剂中进一步反应, 继而影响催化剂活性^[3]。如图3所示, 为催化剂砷中毒过程。在此之后, 碱金属的浓度也会逐步增加, 对催化剂造成进一步的影响, 尤其是在水的参与下, 碱金属溶于水中进行流动, 会直接渗进催化剂的内部, 持续威胁着催化剂的活性。图4所示, 为催

化剂碱金属的中毒过程。

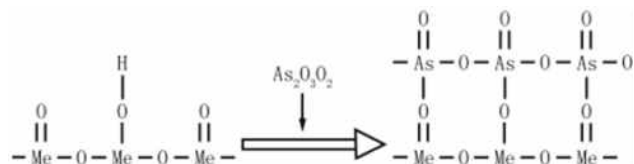


图3 催化剂砷中毒过程

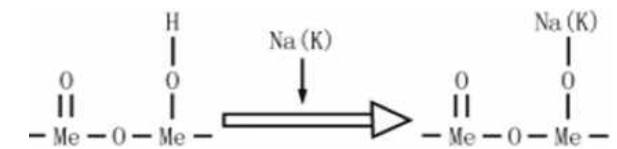


图4 催化剂碱金属中毒过程

除此之外, 水也会给催化剂活性造成影响。从图5中不难看出, 烟气含水率与催化剂活性是呈现反比状态的。这是因为在水的参与下, 碱金属活性更强, 更会渗进催化剂结构中, 结构中的水也会因为反应器温度的不断升高出现膨胀汽化的现象, 导致催化剂活性受损。

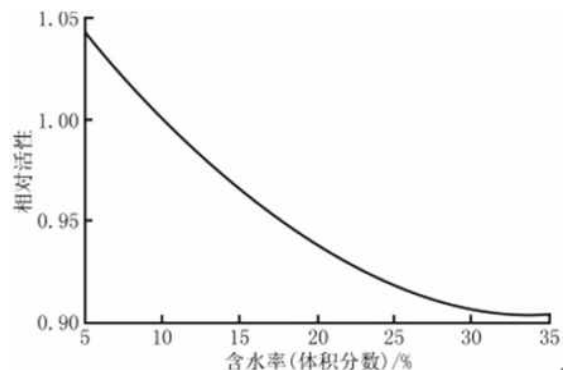


图5 烟气含水率对催化剂活性的影响

3 SCR催化剂的再生技术

通常情况下, 催化剂在使用三年以后, 便要进行更换。随着工业生产的高速发展, 对催化剂的需求量也在增加, 尽管市场上催化剂的价格已经比之前低了许多, 但总体来讲, 还是昂贵的。加上催化剂中含有钒钨等重金属元素, 一旦催化剂失去活性, 便要对其进行专门处理, 才能够保证废弃的催化物不会给环境造成污染, 然而在处理过程中, 需要较高的技术水准, 并会造成生产成本增加。因此, 研究SCR催化剂再生技术, 是有效处理催化剂的途径之一。

所谓的再生技术, 主要是对已经失活的催化剂进行一系列的处理手段, 让催化剂重新恢复活性, 继续投入使用。研究表明, 对失活的催化剂进行再生处理, 所投入的费用, 比购买新的催化剂所需费用, 要便宜2/3, 同时还能够节约对废弃催化剂处理的成本。简言之, 再生技术能够有效节约化工生产成本。常见的再生技术主要有以下几种:

3.1 水洗再生

水洗再生是通过洗涤的方式,有效清理积存在催化剂表面的杂质,这种处理技术主要针对催化剂表面堆积的金属盐类和杂质等。具体的步骤为:首先,对催化剂表面进行吹扫,随后再用去离子水开始清洗,去除表面的杂质颗粒以及盐类物质,最后再进行干燥处理。实践表明,水洗后的催化剂,能够大幅提升催化剂的活性。吴凡等^[4]对由CaSO₄和SiO₂等杂质堵塞导致的催化剂失活问题,进行水洗再生,对处理后的催化剂进行脱销模拟试验,发现NO_x的转化率从先前的40.7%提高到94.1%。

3.2 热再生

热再生技术是将催化剂在惰性气体的保护下加热,保持一定的温度,再经过一段时间的冷却,将其表面的有害物质汽化分解,同时,二氧化硫也会随着惰性气体的释放而离开,从而恢复催化活性。另外,常规的热还原法是将吸附在催化剂表面的某些氧化毒性物质除去,而SO₂酸化处理则是通过化学酸化来提高其表面的酸性活性。

3.3 补充活性成分

催化剂在长时间投入使用后,也会因为活性组分的流逝而造成催化剂失活,所以,可以通过补充活性成分的方式,来提高催化剂的活性。在高温状态下,催化剂中的V₂O₅成分会出现挥发的情况,这也是需要补充的活性成分之一,除此之外,在飞灰颗粒的磨损下,WO₃和MoO₃成分也需要进行补充。刘红辉等^[5]将失活催化剂浸

泡在含有VOSO₄及偏钨酸铵的活性补充液中,结果发现钒钨成分补充后催化剂的活性大幅提高。

4 结语

催化剂是SCR脱销系统中最重要的一环,而随着燃煤机组的超低排放,脱销装置的备用安装也增加了催化剂的使用量和投入成本。采用SCR催化剂再生技术,不仅能够节省催化剂的采购成本,还能够减轻处理失活催化剂的成本,又可节省催化剂的资源,可谓一箭三雕。因此,SCR催化剂的再生技术在今后几年中得到了广泛的重视。在实际生产中,由于各种因素造成了催化剂失活,研究了失活机理,提出了相应的防治对策,提高了催化剂的使用寿命,并制订了相应的回收方案。

参考文献:

- [1]曹林岩,吴碧君.SCR烟气脱硝催化剂失活原因分析及再生方法探讨[J].电力科技与环保,2012,28(6):7-9.
- [2]春国成.SCR脱硝催化剂反应活性探讨[J].东北电力技术,2016.
- [3]张玲.关于SCR脱硝催化剂失活及其原因分析[J].化工设计通讯,2017.
- [4]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.
- [5]刘红辉,刘伟,黄锐,等.燃煤电厂SCR脱硝催化剂失活及其再生性能研究[J].中国电力,2014,47(4):139-143.