

火电厂烟气脱硝催化剂设计及运行管理分析

於承志 王丽娜

(天河(保定)环境工程有限公司 河北 保定 071000)

【摘要】电厂脱硝催化剂长期运行面临越来越多问题,本文从催化剂制造商角度,分析了火电厂脱硝催化剂的设计,运行及管理的考虑,并提供了一些建议。

【关键词】SCR 脱硝催化剂 设计选型 活性

1 前言

SCR 脱硝技术是中国燃煤电厂用于氮氧化物排放控制的主要技术。SCR 反应器一般加装在锅炉省煤器和空气预热器之间,意味着其位于除尘及脱硫之前。作为 SCR 技术的核心,脱硝催化剂在长期运行过程中,出现了越来越多的问题。

主要体现在严重的物理磨损,异常的热烧结及快速的化学中毒,以上均会导致催化剂无法达到化学寿命,增加了电厂检修频率,也增加了脱硝成本。

问题的来源,主要为:1 最初催化剂的设计选型不当;2. 反应器的流场分布不合格;3. 长期运行及管理不当。

2 催化剂选型

催化剂的选型由电厂数据来决定,影响的众多参数中最大的影响是烟气及粉尘。烟气中的 NO_x 是催化剂需要脱除的对象,而 SO_2 是引起副反应的反应物。烟温与含氧量影响着反应的速度,灰分里的几乎所有成分都会导致催化剂或快或慢的中毒。再加上烟气低流速导致的堵塞和高流速导致的磨损,这些共同构成了催化剂设计要考虑的基本因素。此外海拔,含水量,锅炉类型甚至 SCR 的下游设备,都会对催化剂的设计在一定程度上产生影响。基于大量长时间而且是各种类型的应用经验,天河催化剂的设计选型将尽可能在已有经验的基础上,按照每一个项目独有参数进行设计,以期所提供产品能适应电厂的特殊条件,满足系统及脱硝要求,并尽可能降低 SCR 对电厂运行的影响。

一个合理成功的催化剂设计,应该顾及到三个最基本的方面:1. 催化剂及 SCR 对机组的影响尽可能小;2. 催化剂的活性,尤其是化学寿命期内的活性,能达到用户的需求。3. 长期运行成本最低。

2.1 催化剂类型及节距选择

SCR 的添加,必然会对机组有所影响,其中最严重的莫过于因催化剂堵塞或大量破损导致机组停机。造成这种情况的最主要的原因是催化剂设计选型不合理所导致的。在这点上,催化剂设计选

择主要考虑的是催化剂类型和节距。

类型

SCR 脱硝催化剂主要分为平板式和蜂窝式两种类型，两者都有 20 多年的使用历史，都已经在数百个项目上得到充分的应用。两者各有优劣，需要按实际机组条件进行选择。两者最大的区别在于结构及配方。

由挤压成型的蜂窝式催化剂，能自我支撑，由载体和活性物质混合而成。比表面积较大而流通面积较小，蜂窝式催化剂很适合用于灰分较低的情况。蜂窝式催化剂配方是钒-钛-钨。

平板式催化剂是以平展的金属网格作为活性物质的载体。数块褶皱的平板排列在一起形成催化剂单体。平板式催化剂对积灰和堵塞具有超强的抵抗力，更适合在灰分较高的情况使用。平板式催化剂配方是钒-钛-钼。

催化剂类型的选择，没有一个绝对的灰分含量的分界线，但在低灰条件下选择蜂窝式，高灰条件下选择平板式，是最普遍的认识。通常，30g/Nm³ 以下选择蜂窝式及 40g/Nm³ 以上选择平板式，是天河公司给客户的推荐。

节距

节距的定义是从一块板的中心到另一块板的中心距离。对于平板式，是相邻的两块平行板的间距，对于蜂窝式，则是相邻孔壁的距离。烟气中的灰分是决定节距的最主要参数。

节距直接决定了空隙率，也即流通面积占催化剂横截面积的比率。空隙率越高意味着烟气越容易通过，阻力越低。对于平板式催化剂，空隙率在 85%~90%，蜂窝式为 70%左右。

天河平板式催化剂控制节距的模具能进行 0.1 毫米级别的调整，从 5.4mm 到 7.3mm，大唐催化剂可以按照每 0.1mm 一个规格进行调整，20 种节距规格，能与灰分的对应更加精确。

通过多年运行累计的数据库信息，包含了各种灰含量范围和灰特征，从中得到的反馈信息确保了天河催化剂的设计能够有的放矢，适应每个单独的电厂环境，在尽量提高活性的同时，降低发生堵塞的风险。

蜂窝式催化剂的挤压模具受到特定的开孔空间标准限制，节距通常只有 7.0mm 和 8.2mm 两个尺寸。近些年在中国电厂应用时由于灰分越来越高，部分厂家开发了中国场所独有的 10mm 节距的催化剂。以牺牲比表面积的方式换取更大的流通面积，以降低在高灰分条件下运行的风险。

同时由于平板式催化剂的平行板结构，使得它在烟气通过时产生单板的轻微振动，不断地将附着在表面的浮灰震落，比蜂窝式更不容易堵塞。

2.2 磨损-破损

磨损主要是由灰冲击所引起的。严重的磨损主要出现在处于高灰的烟气条件下的蜂窝式催化剂中。另外，灰分中硅与铝会增加灰的硬度，从而增加催化剂磨损的速度。天河统计表明，在两者之和高于 85%时，磨损速度会加剧严重。而磨损量公式 $Erosion \propto v^3 \times t \times L$ 表明，磨损与速度的三次方成正比，在高灰分情况下，需要严格控制烟气流速防止发生严重的磨损。

平板式催化剂比蜂窝式催化剂具有更高的抗磨损性。其原因是金属网格能经受住高浓度的烟尘长期高速的冲击。高空隙率降低了通道内流速，内部的不锈钢筛网板则可以保证即使活性成分不会有较多的流失，同时金属的韧性保证了平板式催化剂不容易断裂，不会坍塌。

相比于平板式催化剂能够因为金属网的保护而阻止飞灰磨损的不断扩展，全陶瓷的蜂窝式催化剂则会出现持续不断的磨损，直至出现严重的破损甚至断裂。为了抵抗顶端的磨损，部分蜂窝式采取了端部硬化，牺牲端部催化剂的活性，换取更高的端部抗磨损能力。但端部硬化无法解决蜂窝式催化剂破损的风险。顶端硬化部位以下的催化剂容易受冲刷影响而变薄直至断裂^[1]。



图 1 某蜂窝式催化剂磨损后坍塌

在高灰分情况下，磨损会导致快速失活，从而缩短催化剂的寿命。为了达到同样的化学寿命，蜂窝式不得不使用更高的磨损余量以达到与平板式相同的化学寿命，在湖南金竹山项目中，含灰量高达 53.6g/Nm³，蜂窝式设计体积比平板式要高出 10%以上。

3 活性影响因素

催化剂的活性主要由活性成分 V₂O₅ 的含量决定，此含量会影响活性系数，同时受失活的影响，活性系数在化学寿命期内会逐渐降低，最终反映在脱硝效率和氨逃逸率上。

3.1 活性成分

五氧化二钒是最重要的活性成分。通常情况下，五氧化二钒的含量直接决定催化剂的活性系数 (k)，而温度又是影响五氧化二钒含量的主要因素。另一个影响五氧化二钒含量的主要因素是烟气中的 SO₂ 含量。增加催化剂活性时，不仅会提高 NO_x 的催化率，同时也会增加 SO₂ 的氧化率。1%的 SO₂ 氧化率意味着 70%~100%的 SO₃ 增加。所以为了不使此反应产生的 SO₃ 对 SCR 系统下游设备造成损坏，必须严格控制 SO₂ 氧化率。为此需要在考虑脱硝效率与 SO₂ 转化率的同时，寻找一个五氧化二钒含量的平衡点，以同时满足客户的要求。

3.2 活性系数 (k)

计算催化剂体积需要考虑：

- a. 烟气流量
- b. 脱硝效率
- c. 催化剂比表面积
- d. 催化剂活性系数 (k)
- e. 氨气逃逸率

k 值会直接影响单位体积下催化剂脱硝的能力。基本活性值是关于五氧化二钒含量的函数。上段提到, 增加五氧化二钒含量能增加活性值, 但不能无限制增加, 因为会导致 SO₂ 转化率更快的增加, 尤其在钒含量较高时, SO₂ 转化率增加速度远高于活性增加速度。

天河关于 k 值的计算都是与德国 VGB 标准一致的。

3.3 催化剂失活

催化剂的活性会随着时间而下降, 催化剂失活率在设计催化剂体积时是非常重要的参数。通常以失活系数 λ 和运行小时数来确定失活率。

催化剂失活主要因磨损, 中毒和烧结影响。煤中包含很多有害元素。在燃烧过程中, 烟气中包含的这些成分和飞灰会被催化剂的活化部位吸收, 结果导致“催化剂中毒”。这些有害的混合物可以分为两组: 碱金属氧化物和重金属, 尤其是砷。

碱金属氧化物: 以 V₂O₅/TiO₂ 为基材的催化剂被碱金属钝化在 1983~1984 年, Shikada, Fujimoto, Yoshida 及 Kasaoka 等人已经进行了详细的研究。钒作为催化剂中的活性物质, 会因为产生了碱金属钒化物而使催化剂中毒。随后的研究观察到, 比起 CaO, 碱金属更容易使催化剂中毒。

砷中毒是在德国 Necker 电厂的湿底排渣而且带有飞灰再循环系统的锅炉中首次发现的(1989)。随后也在西门子的 Balling and Hein 试验工地上发现(1989)。煤中带着的砷, 在锅炉温度超过 1300° C 时, 会转化为气态的砷氧化物(As₂O₃) (Schönbucher, 1987)^[2]。

在 80 年代中期, 将日本电厂的经验应用到德国时, 砷中毒并没有被考虑。因为在日本的电厂几乎都是干底排渣炉, 而在德国则有许多湿底排渣炉。当日本的催化剂用在德国的电厂进行测试时, 在运行数百小时后就明显发现催化剂的活性损失很严重。西门子于 1989 年, 在 Balling and Hein 电厂深入研究过砷中毒对催化剂活性的影响。在干底排渣炉中, 燃料是砷的唯一来源, 而在湿底排渣炉中, 燃料, 循环飞灰和燃烧室中的熔化的灰都是砷的来源, 这导致飞灰中的砷含量成倍增加。

在 SCR 运行温度条件下, 砷会直接与钒结合成稳定的化合物, 新的化合物并不具有任何活性, 而由于催化剂中的钒含量极低(通常在 1%以下), 所以砷与钒的结合对催化剂活性影响很大。氧化钼与砷反应的速度比钒与砷反应的速度更快, 从而有效的保护了催化剂的钒不被反应, 有效缓解了催化剂的砷中毒。

根据西门子的研究, 在高砷(如 1%)的情况下, 失活系数 λ 在无钼的情况下大约为 5×10^{-5} , 每小时失活约 0.005%, 而在有钼的情况下, λ 会降低到 2×10^{-5} , 每小时失活约 0.002%^[4]。

蜂窝式催化剂中所包含的 WO₃ 则不具有此抗砷中毒能力。

热烧结

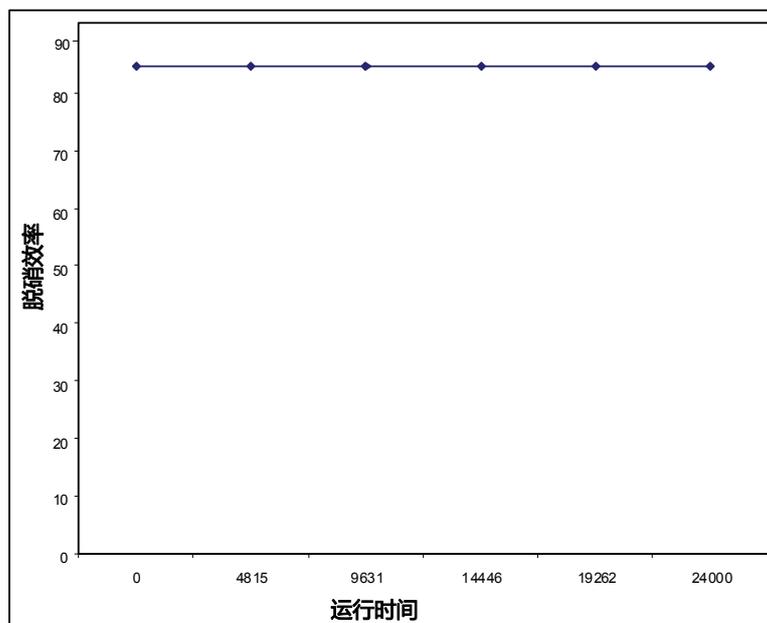
热烧结主要由如下特点：

- (1) 烟气温度高于 450℃
- (2) 催化剂的烧结和金红石化
- (3) 不可逆

脱硝催化剂中的二氧化钛 99%以上为锐钛型，而在 450℃以上加热一段时间以后，锐钛型二氧化钛将转化为金红石型二氧化钛，同时微观比表面积迅速，而使得催化剂失去活性。启动阶段比较容易发生催化剂的烧结。不管是对于蜂窝式催化剂还是平板式催化剂，启动阶段如果有较多残碳或者残油在催化剂表面上累积，在适当的氧浓度和温度条件下就会引起催化剂的着火，由于短时间内释放大量的热量，会造成催化剂的烧结，导致催化剂完全失活，如果发生催化剂的着火，不得已只有更换催化剂。所以在系统启动时需要对燃烧情况进行监测，减少不完全燃烧，控制残油和残碳的产生量，此外加强吹扫也可以减少残碳在催化剂表面的粘接，防止催化剂的着火烧结。

3.4 氨逃逸和脱硝效率

对于新催化剂的脱硝效率，通常业主会要求比设计值高 5~10%，考虑到 3 年过程中会失活 30% 甚至更高，初始应该起码高 10%。但事实上，这是不可能的事情，不是因为催化剂活性不够，而是因为物料守恒。考虑到氨逃逸的原因，会设置固定的氨氮摩尔比，通常此值为脱硝效率与按逃逸率之和。意味着即使喷入的氨全部与氮氧化物反应，也最多只能达到氨氮摩尔比所对应的脱硝效率，而这也只比设计值高 1%左右。如果需要考核新催化剂的活性，应当对氨逃逸率进行考核。对于新催化剂，氨逃逸率应该远低于 3 年后的保证值。



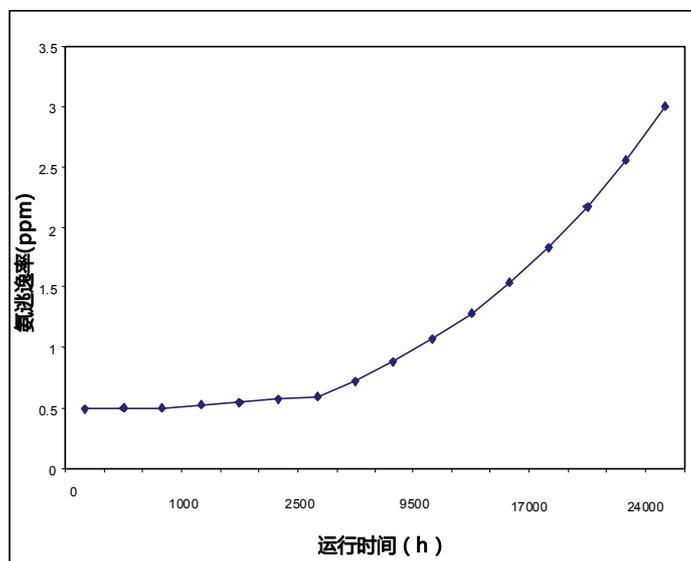


图 2 固定氨氮摩尔比情况下脱硝效率与氨逃逸率随时间变化

4 催化剂管理计划

催化剂管理直接影响长期催化剂采购成本。合理的催化剂管理计划能够在不改变催化剂本身的情况下，提高催化剂的使用效率，进而降低催化剂长期使用成本。

4.1 SCR 总层数选择

催化剂到达化学寿命期时，虽然整体活性已下降到接近性能保证要求的临界点，但剩余的催化剂还有新催化剂的约 70% 的活性，此时应当保留这些旧催化剂，添加新催化剂，使新旧催化剂共同反应，能更有效地利用催化剂的活性，降低催化剂的采购成本。

通常催化剂层数=初装层+1，而初装层应当按照最大的性能保证需要层数进行设置。

不设置将来层将导致催化剂未尽其用，催化剂采购成本增加；将来层设置过多，反应器过高，增加反应器制造成本，同时总阻力增大。

举例

情况 A：脱硝率要求 40%，1 层达到。则初装层为 1，总层数应设置为 2。

情况 B：脱硝率 80%，2 层达到。初装层为 2，总层数应设置为 3。

情况 C：脱硝率 40%，1 层达到，长期目标为 80%，2 层达到。初装层为 1，但总层数应设置为 3。

催化剂管理曲线示例

参数：脱硝率 80%，层数 2，每层 300m^3 ，共 600m^3 。下表为设置将来层和不设置将来层两种情况下，催化剂添加和更换的量。

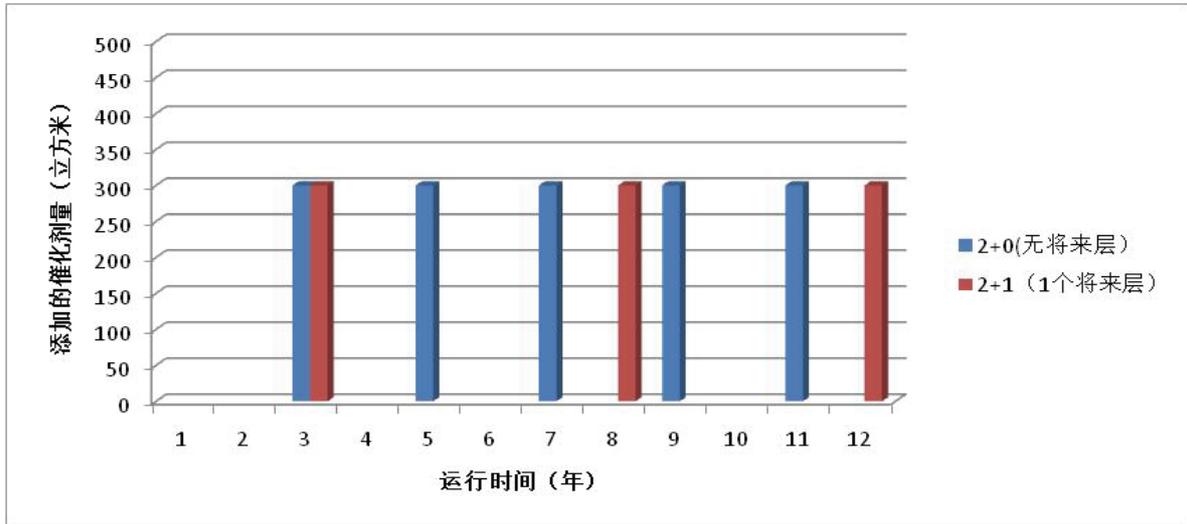


图 3 无将来层与一个将来层管理方案对比

从上表可看出，设置将来层每年平均添加量是不设置将来层的一半左右。

4.2 50%和 80%脱硝效率设置问题

国内常有脱硝率一层达到 50%，两层达到 80%的需求。但从催化剂性能上来看，50%和 80%脱硝率对应的催化剂体积数并非 1: 2 的关系，事实上此比例约为 3: 4。

后两页展示了两种催化剂布置关系，第一种为 1.5+1.5 (初装层+将来层) 的布置，第二种为 1+2 (初装层+将来层) 的布置。具体效果对比见后。

1.5+1.5 布置

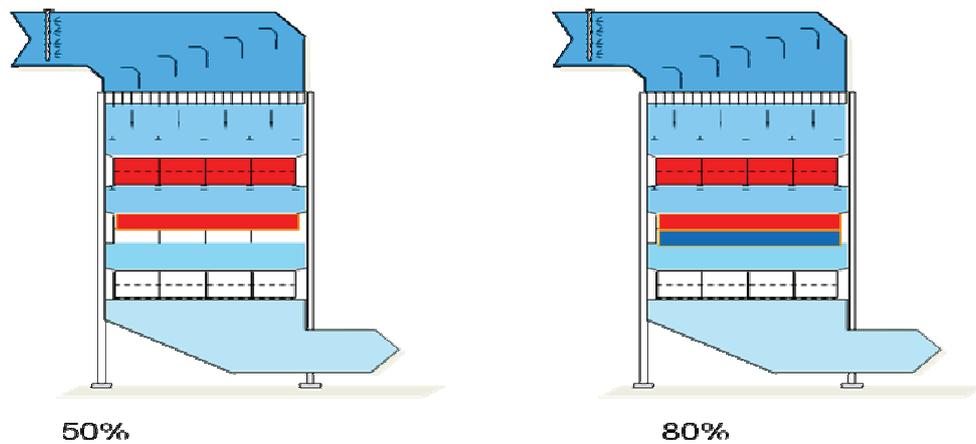


图 4 50% 脱硝效率 1.5+1.5 层布置方案

初装 1.5 层，第一层布置 2 个子层，第二层装半层，每层均按 2 个子层设计，预留。添加时只需增加一个子层即可达到 80% 脱硝效率（即 2+1 时满足 80% 脱硝效率）。有利于吹灰，同时催化剂更换时新催化剂和常规计划相同。推荐此设计。

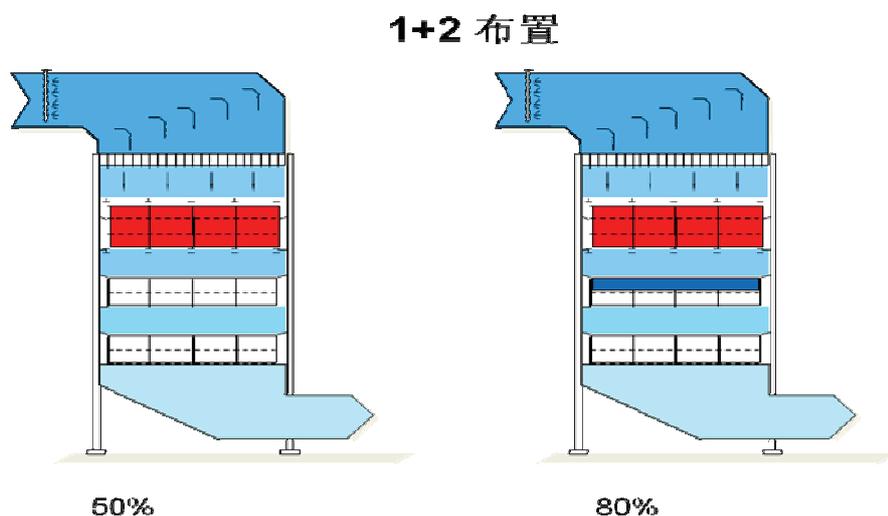


图 5 50% 脱硝效率 1+2 层布置方案

第一层布置 3 个子层，高度约为 2.1m, 两个备用层按 2 个子层设计，预留。添加时只需增加一个子层即可达到 80% 脱硝效率，此时预留层还有 1.5 层，预留过多，增加反应器制造成本。此设计增加了层高，增大吹灰要求。

4.3 运行建议总结

为了延长催化剂的使用寿命，在运行中以下方面需要特别注意：

- a. 保证脱硝催化剂在规定的温度运行，不要超温，防止催化剂烧结；
- b. 在启动时，需要对燃烧条件进行监测，防止不完全燃烧时残碳或残油在催化剂上累积引起催化剂着火烧结；
- c. 在运行中，当温度低于最低喷氨温度时必须停止喷氨；如果硫酸氢铵的沉积，需要及时将烟温升至活性温度，以保证硫酸氢铵能够分解，催化剂活性重新恢复；
- d. 在运行中，定期频繁的进行飞灰的吹扫，防止催化剂的堵塞，并可以避免飞灰在催化剂表面的停留时间，造成催化剂的活性下降；
- e. 对脱硝催化剂进行定期吹扫还可以防止飞灰或 CaO 等在催化剂表面发生水泥硬化造催化剂有效表面的下降；
- f. 定期测试试验，检查流速分布，氨氮摩尔比分布；调整喷氨阀门，维修及加强导流板。
- g. 在启停时，特别需要防止液体水在催化剂表面的生成，否则会造成催化剂表面飞灰中的 K_2O 和 Na_2O 等中毒物质快速渗透催化剂内部引起催化剂活性的快速失活；可通过增加除湿机，通入热空气等。

h. 选用合适的催化剂类型对于延长催化剂使用寿命非常重要。平板式催化剂由于具有不锈钢筛网板作为支撑结构, 在防止催化剂堵塞、耐磨损、防止 CaO 在催化剂表面的沉积覆盖、防止催化剂的碱金属中毒等方面有很大的优势。

5 结论

催化剂设计直接决定了 SCR 运行的效果, 本文通过案例及对比分析有如下结论:

- (1) 催化剂设计最重要的是降低对机组的影响及满足用户对活性的长期要求。
- (2) 天河平板式催化剂达到更精确的节距与灰分之间的一一对应, 优化了抗堵灰性与比表面积之间的平衡。
- (3) 含钼配方能大大降低砷对催化剂的中毒影响, 降低催化剂失活。
- (4) 催化剂运行初期的高活性表现为低氨逃逸率, 而非高脱硝效率。
- (5) 合理的初装层及预留层设计能有效降低催化剂年运行成本, 应按照“初装层+1”来确定总层数, 而初装层应当按照最大的性能保证需要层数进行设置。
- (6) 严格按照催化剂厂家的运行指导方法, 可延长催化剂使用寿命。

参考文献:

- [1] 康君波, 王国龙, John R. Cochran, 催化剂管理中壁厚的影响, 2007。
- [2] Ralf. S, Catalyst selection and SCR configuration for an existing plant retrofit application. 2007,
- [3] Dr. Karina Rigby, SCR catalyst design issues and operation experience.
- [4] James E. Staudt, The impact of arsenic on coal fired power plant equipped with SCR. Present at ICAC Forum 2002, Houston February 12-13, 2002。

作者简介:

於承志, 1982.4 出生, 男, 汉族, 湖北, 2006 年开始在德国雅信隆公司从事脱硝催化剂设计研发及应用工作, 目前在天河(保定)环境工程有限公司担任技术总监, 负责设计、研发及质量管理工作。