

SCR脱硝催化剂失活机理及再生技术研究

戴子剑

江苏沐唯特环保科技有限公司 江苏常州 213000

摘要: 研究围绕SCR脱硝催化剂, 贵金属催化剂特性及应用, 分子筛催化剂特性及应用, 金属氧化物催化剂特性及应用, 均有介绍, 催化剂发生堵塞失活、中毒失活、热烧结与水热失活。各类失活的原因已做分析, 物理清洗操作方式, 水洗操作方式, 碱洗操作方式, 酸洗操作方式, 双氧水氧化等再生技术的操作方式, 得到说明, 内容可为SCR脱硝催化剂的应用与维护提供参考。

关键词: SCR脱硝催化剂; 失活机理; 再生技术; 脱硝效率

引言

火电行业燃煤发电占比97.5%, 排放的NO_x超全国总量40%, 推进绿色环保事业, 针对火电厂大气污染, 技术研发和资金投入持续加大, 选择性催化还原(SCR)烟气脱硝技术研究渐趋成熟, 催化剂费用在SCR系统总费用中占比大, 是SCR技术关键所在。催化剂运行过程中失活, 脱硝效率随之下降, 必须补充新鲜催化剂, 由此增加生产成本, 企业经济效益降低, 研究催化剂失活机理及再生技术, 能够提升SCR系统运行效率、降低成本, 对火电行业减排具备实际价值。

一、SCR脱硝催化剂

(一) 贵金属催化剂

贵金属催化剂用于脱硝研究起步早, 活性高, 反应温度低, 曾有段时间应用广泛, 常用的有Pt、Ag、Pd, 铂系列是研究和应用重点, 相关研究经过多次涂层-浸渍法制备蜂窝状Pt/Al₂O₃催化剂, 并对焙烧温度、焙烧时间等不同制备条件, 以及反应温度、O₂浓度、空速等不同反应条件下NO_x的选择性催化还原性能进行了系统探究。贵金属催化剂氧化性强, 反应中氧化还原生成有害副产物, 脱硝温度窗口窄, 材料成本高, 这些限制其在发电厂等大型工业场景大规模应用, 早期在催化活性和低温反应性能上有优势, 上述缺陷却让其逐渐被其他类型催化剂替代。

(二) 分子筛催化剂

近年来, 国内外研究多集中于分子筛催化剂, Fe-ZSM-5、Cu-ZSM-5为主的ZSM系列和Cu-SAPO为主的SAPO系列脱硝催化剂是研究热点, 研究人员用水溶液离子交换法制备不同活性组分(Fe、Cu)的ZSM-5和β型分子筛催化剂, 考察不同交换时间的Fe基ZSM-5型分子筛及不同类型(ZSM-5和β)的催化剂活性。经过水热法制备Cu/SAPO-34催化剂, 研究了NO₂对其在100~500℃温度范围内NH₃选择性催化还原NO性能的影响, 还有研究采用湿离子交换法制备Cu-SSZ-13系列脱硝催化剂^[1]。

(三) 金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂常用活性组分为V、Fe、Mn、Cu等氧化物的一种或几种, 复合型金属氧化物催化剂脱硝效率高于单一金属氧化物催化剂, 研究者对其研究广泛, 相关研究经过新的共沉淀法制备用于NH₃-SCR的Mn-Ce/TiO₂催化剂, 并运用IC、XPS、XRD等手段对催化剂进行表征; 采用浸渍法制备V₂O₅/Fe₂O₃催化剂, 考察不同钒负载量、反应温度等因素对催化性能的影响; 经过溶胶-凝胶法及浸渍法制备V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂, 研究V、W和Ti之间相互作用对低温NH₃-SCR反应催化活性的影响。在燃煤火电厂中广泛应用于NO_x处理的是V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂催化剂, 其脱硝效果显著, 在工业生产中的投入正日益增加, 成为火电厂烟气脱硝系统中的主流催化剂类型。

二、SCR脱硝催化剂失活现象

(一) 堵塞失活现象

堵塞失活是催化剂表面及内部孔隙被外来物质填充

作者简介: 戴子剑(1986—), 男, 汉族, 江苏淮安人, 硕士研究生, 研究方向为环境工程。

或覆盖,反应物难达活性位点,催化反应速率降低,催化剂表面能看到明显附着物,包含飞灰颗粒与硫酸盐类沉积物,这些物质慢慢覆盖活性表面,让催化剂外观颜色变深,表面粗糙度变大,堵塞程度不断发展,孔隙结构就会遭到破坏,原本贯通的孔隙被阻断,孔隙率跟着下降,比表面积大幅减小,反应进行时,烟气在催化剂内部的流通阻力变大,NO_x与还原剂的传质效率变低,脱硝效率随运行时间呈现持续下降趋势。

(二) 中毒失活现象

中毒失活是催化剂活性位点被破坏或占据,对NO_x的催化转化能力显著下降,选择性受影响,分子筛催化剂中毒,骨架结构可能破损,活性组分分布状态改变,孤立活性离子数量减少,部分转化为无催化活性的聚集态物质,对NO_x的吸附与活化能力减弱^[2]。金属氧化物催化剂中毒,活性相化学状态改变,酸位数量减少且稳定性降低,对还原剂的吸附能力下降,催化反应关键步骤无法正常进行,中毒失活让催化剂在各温度区间脱硝效率均有不同程度下滑,部分中毒类型使副产物生成量增加,催化过程降低,SCR系统整体处理效果受影响,活性位点被覆盖或破坏后,即便反应条件适宜,催化剂也难以发挥原有作用,这种失活往往随有毒物质积累逐渐加剧,初期表现为脱硝效率缓慢下降,后期可能出现性能骤降。

(三) 热烧结与水热失活现象

热烧结失活是催化剂颗粒团聚,活性组分分散度降低,细小颗粒聚集形成较大颗粒,比表面积与孔体积显著减少,催化剂表面从粗糙多孔变为光滑致密,活性位点数量减少,催化反应有效接触面积降低,贵金属催化剂和金属氧化物催化剂,热烧结导致活性组分晶体结构变化,部分活性相转为无催化活性形态,全温度窗口内脱硝效率均衰退,水热失活多在分子筛催化剂中出现,分子筛骨架脱铝,晶体结构完整性破坏,活性组分锚定位点减少,部分活性组分迁移形成无活性簇状物^[3]。

三、SCR脱硝催化剂失活原因分析

(一) 堵塞失活原因

堵塞失活来自两类物质沉积,煤燃烧生成的飞灰颗粒,随烟气流过催化剂时,因重力沉降、惯性碰撞附着在表面,细小颗粒还会渗进孔隙里,慢慢填满空间,催化剂孔隙率随之下降,二是烟气中的SO₂与未完全反应的NH₃在特定温度条件下发生化学反应,生成NH₄HSO₄和(NH₄)₂SO₄,这些硫酸盐是亚微米级微粒,吸附性强,

易在催化剂表面及孔道内沉积,形成致密覆盖层。飞灰沉积物理性阻塞孔隙通道,硫酸盐沉积既占孔隙空间,又覆盖活性位点,两种物质共同作用让催化剂比表面积大幅缩减,反应物难扩散至活性中心,最终催化活性下降,贵金属催化剂、分子筛催化剂和金属氧化物催化剂都可能出现这类堵塞,沉积量随运行时间累积,和烟气流速、粉尘浓度及反应温度关系密切。

(二) 中毒失活原因

中毒失活由烟气中的微量杂质与催化剂发生化学作用所致,分子筛催化剂的中毒与P、Zn、Ca、Pt等物质相关,P会与分子筛骨架发生反应,破坏骨架结构的完整性,与活性组分Cu²⁺结合,减少孤立Cu²⁺的数量,形成无催化活性的CuO;Zn会与活性位点竞争结合,降低Cu²⁺的形成量;Ca主要经过物理填充堵塞孔隙;Pt则因强氧化性促使副反应发生,生成N₂O和NO₂,降低脱硝选择性^[4]。金属氧化物催化剂的中毒与碱金属(K、Na、Ca、Mg等)及As相关,碱金属会与V₂O₅活性相中的V-OHBronsted酸位点和V⁵⁺=O位点结合,中和酸性位点,降低活性V⁵⁺的还原性,覆盖催化剂表面,减少表面积与孔体积;As以气态As₂O₃形式进入系统后,会吸附在催化剂表面并与活性组分作用,降低Lewis酸位数量和Bronsted酸位稳定性,促使N₂O生成,抑制催化反应。

四、SCR脱硝催化剂再生技术

(一) 物理清洗再生技术

物理清洗再生技术用机械手段去除催化剂表面及孔隙内的颗粒物杂质,操作时负压吸尘设备对催化剂表面做初步处理,吸除那些疏松附着的飞灰颗粒,声波吹灰装置随后启用,高频声波导入催化剂模块内部,声波振动让孔隙里的顽固飞灰脱离载体,黏附较紧的颗粒物,用高压蒸汽喷射处理,蒸汽压力保持在0.5~0.8MPa,喷射角度与催化剂表面形成30~45°夹角,顺着孔隙通道方向缓慢移动喷头^[5]。

(二) 碱洗再生技术

碱洗再生技术用碱性溶液处理硫酸盐沉积的催化剂,配置浓度0.1~0.3mol/L的NaOH溶液,加热使溶液温度升至30~40℃范围,将催化剂放进碱液,保证完全浸泡其中,借助泵循环让碱液在催化剂孔隙内部流动,循环速率设定为1~2L/(min·kg催化剂),整个处理过程持续30~60分钟,处理进行中,每间隔20分钟检测一次碱液pH值,一旦pH值降到9以下就补充新鲜NaOH溶液。碱洗完成后,取去离子水冲洗催化剂,直到冲洗液pH值达

到7-8,之后先在60℃环境下干燥2小时,对于含 WO_3 的催化剂,碱液浓度需控制在0.2mol/L以下,避免活性组分溶出。

(三) 酸洗再生技术

酸洗再生技术经过酸性溶液去除碱金属和部分金属氧化物杂质,先将催化剂用去离子水冲洗一次,去除表面浮尘;配置pH值为1-2的 H_2SO_4 溶液,将催化剂浸入溶液中,溶液温度控制在40-50℃;采用静态浸泡与动态循环结合的方式,先浸泡30分钟,再以1L/(min·kg催化剂)的速率循环30分钟。酸洗过程中,每隔20分钟测定溶液中碱金属离子浓度,当浓度不再升高时停止酸洗,取出催化剂,用去离子水冲洗至冲洗液pH值为6-7,随后在60℃干燥10小时,对于 V_2O_5 基催化剂,酸洗后可采用浸渍法补充活性组分,将催化剂浸入含钒化合物溶液中,浸渍时间为1-2小时,再经120℃干燥和400-500℃煅烧2小时。

(四) 双氧水氧化再生技术

双氧水氧化再生技术用于处理砷中毒的催化剂,配置质量分数为3%-5%的 H_2O_2 溶液,将溶液温度调节至50-60℃;将砷中毒催化剂放入溶液中,搅拌速率为50r/min,处理时间为60-90分钟,期间持续通入空气,通气量为0.5-1L/(min·L溶液)。处理结束后,将催化剂取出,用去离子水冲洗至中性,在60℃下干燥2小时,120℃下干燥2小时,对于高砷含量的催化剂,可采用分步处理,第一次处理后静置12小时,再进行第二次处

理,两次处理的 H_2O_2 浓度分别为5%和3%。处理过程中需避免阳光直射,防止 H_2O_2 分解失效。

结语

SCR脱硝催化剂里,贵金属、分子筛和金属氧化物催化剂各有自身特性,其中金属氧化物催化剂在火电行业应用十分广泛,催化剂运行过程中会出现堵塞、中毒、热烧结与水热失活等现象,这些现象的产生原因与物质沉积、化学作用、高温及水热环境存在关联。物理清洗、水碱酸洗、双氧水氧化等再生技术,能够针对不同失活情况进行处理,以此恢复催化剂性能,保障SCR系统稳定运行。

参考文献

- [1]黄俊,周勇,马剑宇,等.SCR脱硝催化剂的失活、再生及资源化利用研究[J].船电技术,2024,44(07):17-21.
- [2]王乐,刘淑鹤,王宽岭,等.脱硝催化剂的失活机理及其再生技术[J].化工环保,2020,40(01):79-84.
- [3]郑长乐.脱硝催化剂再生技术研究进展[J].电力科技与环保,2019,35(01):10-12.
- [4]温继伟.SCR脱硝催化剂再生技术研究[D].北京:华北电力大学,2018.
- [5]周惠,黄华存,董文华.SCR脱硝催化剂失活及再生技术的研究进展[J].无机盐工业,2017,49(05):9-13.