

燃煤电厂 SCR 脱硝催化剂 评价与再生

李丽 盘思伟 赵宁 唐念 等 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

燃煤电厂 SCR 脱硝催化剂 评价与再生

李丽 盘思伟 赵宁 唐念 樊小鹏 陈敏 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

选择性催化还原(SCR)工艺是目前国际上火电厂烟气脱硝的主要技术手段,催化剂是其技术的核心所在。本书从理论和应用的角度,全面系统地介绍了SCR脱硝催化剂的性能评价方法、失活机理、再生技术和管理方法,具有很强的理论性、实用性和可操作性。以期帮助广大读者更快更好地掌握该领域的技术。

本书既可为从事SCR脱硝技术的设计、运行和管理人员提供催化剂全生命周期的技术指导,也可作为大专院校相关专业师生的参考书籍。

图书在版编目(CIP)数据

燃煤电厂SCR脱硝催化剂评价与再生/李丽等编著. —北京:中国电力出版社, 2015.7

ISBN 978-7-5123-6968-9

I. ①燃..

II. ①李..

①燃煤发电厂-烟气-脱硝-催

化剂-研究

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第305762号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街19号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

汇鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2015年7月第一版 2015年7月北京第一次印刷

710毫米×980毫米 16开本 11印张 141千字

印数0001—3000册 定价36.00元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

前言

氮氧化物的排放控制已成为目前我国环保工作的重点，2010 年国家环保部颁发了《火电厂氮氧化物防治技术政策》(环发〔2010〕10 号)，控制重点是全国范围内 200MW 及以上燃煤发电机组和热电联产机组以及大气污染重点控制区域内的所有燃煤发电机组和热电联产机组。2011 年 7 月 29 日，国家环保部发布了最新的国家标准《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011)，要求自 2014 年 7 月 1 日起，现有火力发电锅炉及燃气轮机组将执行 100mg/m³标煤的排放限值。新国标的出台对燃煤电厂的氮氧化物排放提出了前所未有的严格要求。

根据中国电力企业联合会的统计数据，2012 年新投运火电厂烟气脱硝机组容量约 9000 万 kW，其中采用选择性催化还原(SCR)工艺的脱硝机组容量占投运脱硝机组总容量的 98%。截至 2014 年底，已投运火电厂烟气脱硝机组总容量超过 4.3 亿 kW。随着 SCR 脱硝工程的大规模建设，SCR 催化剂的使用量随之大幅度增加，目前已超过 34 万 m³。

在 SCR 烟气脱硝系统中，SCR 催化剂是其技术的核心所在。在 SCR 系统的运行过程中，随着运行时间的增长，催化剂的活性会逐步减弱。当催化剂的活性明显下降时，将直接导致 SCR 脱硝系统脱硝效率的降低。为了确切地掌握催化剂的失活程度和剩余使用寿命，必须定期对催化剂样品进行抽取测试，通过对其活性的测试，可以对其活性进行全面评价，以便电厂及时了解催化剂的状态，制定优化运行措施，或催化剂置换计划等，提高系统的经济性和稳定性。

在 SCR 脱硝系统的初期投资中，催化剂费用约占总投资的 20%~40%。随着使用时间的增加，SCR 催化剂的活性会逐渐下降，当活性

低于设计失活阈值时，则必须进行更换处理。据推算从 2018 年起，每年我国将稳定产生 3.8 万 t 的废弃 SCR 催化剂，如何对这部分废弃催化剂进行处理或回收利用，将是未来几年国内脱硝领域面临的主要问题之一。目前最佳处理方式是将催化剂进行再生处理，使催化剂活性得到恢复，节约成本的同时也减少了催化剂对环境的二次污染。

由于目前 SCR 脱硝技术在国内尚处于起步阶段，大规模的脱硝装置将在近几年内投入运行，但是对催化剂活性评价和再生的研究工作没有得到足够的重视。目前国内催化剂的活性检测标准与方法仍未出台，对催化剂的管理研究更是一片空白，对失效催化剂的再生工艺的研究也是鲜有报道。至今为止仍然没有出版与上述领域相关的专著，已经无法满足 SCR 脱硝技术日益迅速增长的需要。

为此，广东电网公司电力科学研究院(以下简称广东电科院)编写一部有关 SCR 脱硝催化剂评价、管理和再生技术的专著。广东电科院近 3 年来一直积极开展 SCR 脱硝催化剂的性能评价、管理和再生工艺的科研工作，已经取得了一定的研究成果。正是在上述丰富研究成果的基础上，广东电科院用时近一年编写出本书。本书既可为从事 SCR 脱硝技术的设计、运行和管理人员提供催化剂全生命周期的技术指导，也可作为大专院校相关专业学生的参考书籍，具有很强的理论性、实用性和可操作性。

本书共分七章，其中第一、二章由唐念编写，第三章由樊小鹏编写，第四章由盘思伟编写，第五章由陈敏编写，第六章由赵宁编写，第七章由李丽编写。全书由盘思伟统稿，李丽定稿。

燃煤电厂 SCR 脱硝催化剂的评价与再生是涉及多种影响因素的复杂问题，由于作者水平有限，若有疏漏及不当之处，恳请各位同行及专家批评指正。

广东电网公司电力科学研究院

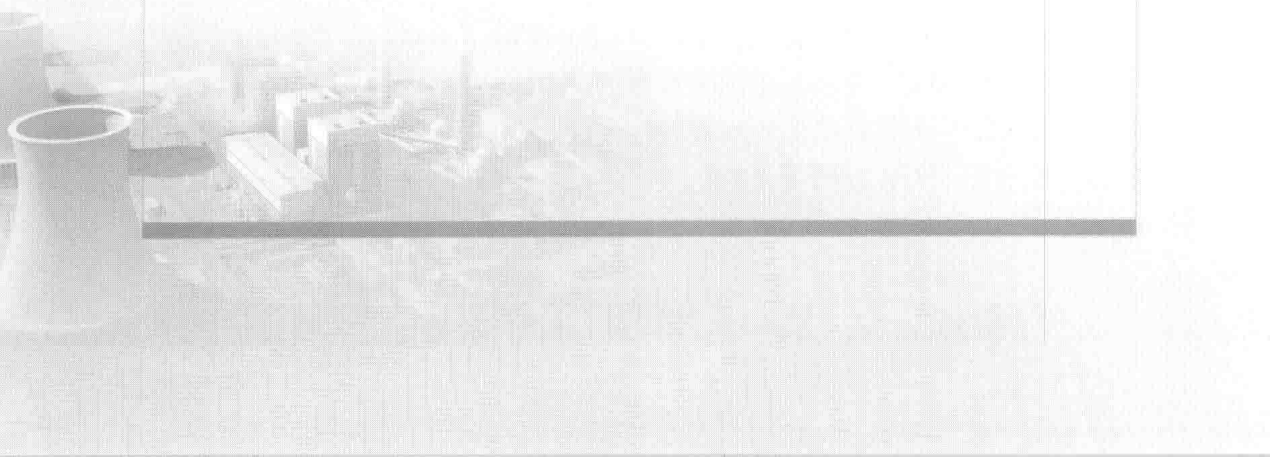
2015.4

目 录

前言

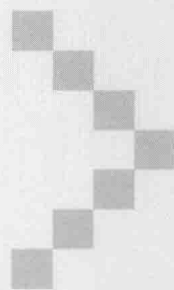
第一章 概论	1
第一节 氮氧化物污染与排放现状	3
第二节 氮氧化物控制技术	6
第二章 SCR 烟气脱硝工艺简介	17
第一节 SCR 工艺设备	19
第二节 影响 SCR 脱硝率的因素	32
第三章 SCR 脱硝催化剂催化机理及其性能	35
第一节 SCR 脱硝催化剂催化机理	37
第二节 SCR 脱硝催化剂催化性能	51
第四章 脱硝催化剂的检测与评价	63
第一节 SCR 脱硝催化剂的活性检测原理与工艺	66
第二节 SCR 脱硝催化剂活性检测方法	71
第三节 SCR 脱硝催化剂物理特性表征方法	73
第四节 SCR 脱硝催化剂化学特性表征方法	76
第五节 SCR 脱硝催化剂性能的评价体系	81
第六节 SCR 脱硝催化剂检测实例分析	84
第五章 SCR 脱硝催化剂失活	99
第一节 SCR 脱硝催化剂失活概述	101
第二节 SCR 脱硝催化剂物理性失活	104
第三节 SCR 脱硝催化剂化学性失活	108

第四节	SCR 催化剂失活的控制策略	116
第六章	SCR 催化剂的再生与回收	119
第一节	催化剂再生概述	121
第二节	催化剂的再生方法	122
第三节	催化剂的吹扫	127
第四节	水洗再生	128
第五节	酸洗再生	130
第六节	热处理再生	133
第七节	活性组分的补充	134
第八节	催化剂的再生工艺流程	136
第九节	催化剂再生的工程应用	139
第十节	废弃催化剂的回收处理	144
第七章	催化剂的管理	155
第一节	催化剂活性评价体系的建立	157
第二节	催化剂的管理工作方法	159
第三节	催化剂工艺设计管理	163
第四节	延长催化剂使用寿命的措施	165



第一章

概 论





第一节 氮氧化物污染与排放现状

由于近三十年经济的高速增长,我国已出现资源过度消耗和空气质量严重衰退的现象,因此改善空气质量、保护人群健康已成为我国的重要议题。为了改善大气环境质量、惠及民生与降低环境风险,我国加大了对主要大气污染物的治理力度,对 SO_2 等污染气体的治理初见成效。然而,作为我国重要大气污染物之一的氮氧化物 (NO_x),其排放量却尚未得到有效控制。环保部的监测数据表明,我国目前的酸雨类型已由原来的硫酸型向硫酸与硝酸复合型转变,硝酸根离子在酸雨中所占的比例从 20 世纪 80 年代的 1/10 逐步上升到近年来的 1/3。美国国家航空航天局卫星上的臭氧监测系统分析数据则显示(如图 1-1 所示),我国大气环境中的 NO_x 浓度远远高于其他国家和地区。

氮氧化物 (NO_x) 是主要的大气污染物种类之一,是 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 和 N_2O_5 等多种氮的氧化物的总称,其中绝大部分为 NO 和 NO_2 。一方面, NO_x 是大气环境中的一次污染物,会对人和动植物造成多种直接的危害;另一方面, NO_x 还是引起酸雨和光化学烟雾等二次污染的重要原因。大气中的 NO_x 污染大部分是由人为原因引起的。人为排放的 NO_x 主要来源包括燃煤电厂烟气、工业锅炉、炉窑和汽车尾气,其中燃煤产生的 NO_x 约占我国固定源排放总量的 70%。

近年来,我国经济快速发展,电力需求和供应持续增长。1987 年,我国电力装机容量仅为 1 亿 kW,1995 年增至 2 亿 kW,2000 年超过 3 亿 kW,2005 年已突破 5 亿 kW,2006 年突破 6 亿 kW,2007 年超过 7 亿 kW。截至 2008 年底,全国发电装机容量达到 7.93 亿 kW,其中火电约占总容量 76.05%,水电约占总容量 21.77%,核电约占总容量 1.12%,风电约占总容量 1.06%。由此可见,我国发电总装机容量及火电装机容量

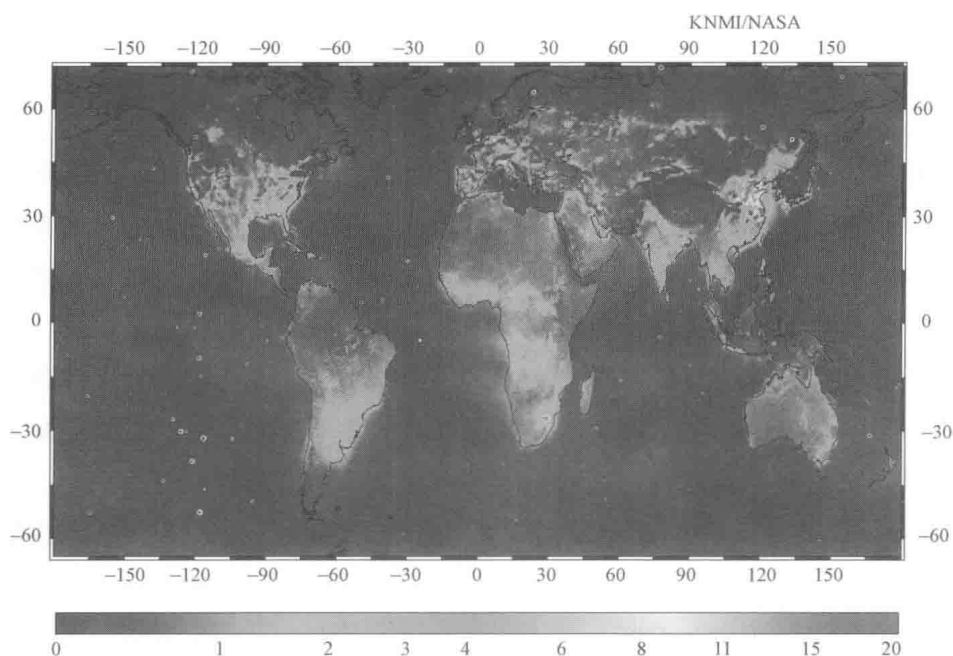


图 1-1 全球 NO_x 分布情况

一直呈快速上升趋势, 2008 年比 2005 年增长近 60%。2008 年全国电力装机结构构成情况见图 1-2。

我国正处在全面建设小康社会的关键发展阶段, 预计到 2020 年经济总量将在 2000 年的基础上翻两番。要达到中等发达国家的经济水平, 全

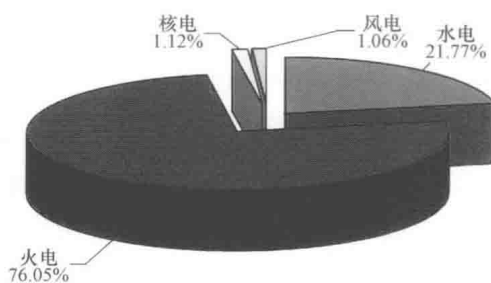


图 1-2 2008 年全国电力装机结构图

国平均每人最低需要 1 个 kW 的装机容量。在未来相当长的时期内, 我国以煤炭为主要能源的格局不会改变, 煤炭消耗量将持续增长, NO_x 排放量也将随之进一步增多。根据预计, 煤炭消耗量到 2010 年将达到 31 亿 t 以上,



到 2015 年将达到 33 亿 t 以上, 到 2020 年将超过 35 亿 t。如果以 2010 年、2015 年和 2020 年火电装机容量分别为 7.18、10.17 亿 kW 和 12.19 亿 kW 计, 如表 1-1 所示, 届时火电 NO_x 排放量将分别达到 865 万 t、1116 万 t 和 1234 万 t。

表 1-1 全国火电机组装机容量及预测 (万 kW)

年 份	2005	2006	2007	2008
火电装机容量	39 137	48 405	55 442	60 332
年 份	2010	2015	2020	
火电装机容量	71 780	101 700	121 900	

我国是一个发展中的人口大国, 目前火电厂 NO_x 等大气污染物的排放尚未得到有效控制。 NO_x 的跨国界“长距离输送”, 还使我国在 NO_x 排放问题上引起了国际上的关注, 增大了我国控制 NO_x 排放的国际压力。我们绝不能再走早期工业化国家的先发展经济后治理环境的弯路, 必须以科学发展观为指导, 以污染减排为中心, 加大污染治理力度, 着力解决危害群众健康的突出大气环境问题, 努力改善环境空气质量, 推动经济社会又好又快发展, 走生产发展、生活富裕、生态良好的文明发展道路。

为了控制大气 NO_x 污染, 2008 年, 国家环保部和发改委联合发布了《国家酸雨和二氧化硫污染防治“十一五”规划》, 明确提出了到 2010 年将全国 NO_x 排放总量控制在 2005 年的水平的目标, 同时对“十二五”期间的 NO_x 总量控制提出了要求。2009 年, 环境保护部发布了《关于印发〈2009—2010 年全国污染防治工作要点〉的通知》(环办函〔2009〕247 号), 该通知要求全面开展 NO_x 污染防治, 以火电行业为重点, 开展工业 NO_x 污染防治。为进一步加大大气污染防治工作力度, 解决我国一些地区酸雨、灰霾和光化学烟雾等区域性大气污染问题。2010 年, 国务院发布了《国务院办公厅转发环境保护部等部门关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》(国办发〔2010〕33 号), 该通知要



求制定并实施重点区域内重点行业的大气污染物特别排放限值，严格控制重点区域新建、扩建除“上大压小”和热电联产以外的火电厂，在地级城市市区禁止建设除热电联产以外的火电厂。

2011 年，我国发布了《火电厂大气污染物排放标准》（GB 13223—2011），其中氮氧化物的排放标准直接从“宽松”跨越至“史上最严厉”的程度。规定新建、已建脱硝装置和预留脱硝场地的燃煤电厂氮氧化物的排放限值调整为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ ；2003 年 12 月 31 日前的现有燃煤电厂，因其未预留脱硝场地及机组运行年限已较长，定为 $200\text{mg}/\text{m}^3$ ；采用 W 形火焰炉膛的火力发电锅炉和现有循环流化床火力发电锅炉也定为 $200\text{mg}/\text{m}^3$ ；重点地区的燃煤电厂执行 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 。

根据发达国家氮氧化物治理的经验表明，氮氧化物减排目标的实现依赖于脱硝技术的完善和推广。因此，积极推广适合我国自身特点的有效的氮氧化物控制技术，满足环境保护的要求，并建立完善有关清洁生产机制，将具有重要的政治、经济和社会意义。

第二节 氮氧化物控制技术

对燃烧过程中生成的氮氧化物进行控制是一项较为复杂的技术。在燃煤锅炉中煤粉燃烧时， NO_x 的形成途径具有多种方式，按照生成 NO_x 的机理不同，一般划分为热力型 NO_x 、快速型 NO_x 和燃料型 NO_x 。热力型 NO_x 是煤粉燃烧时空气中的 N_2 在高温下氧化生成的氮氧化物。快速型 NO_x 是燃料挥发分中的碳氢化合物高温下分解形成的 CH 自由基撞击 N_2 分子，生成 CN 类化合物，再进一步以极快的速度与氧气反应而生成氮氧化物。而燃料型 NO_x 是燃料中的有机氮化合物在燃烧过程中被氧化生成的氮氧化物。一般来说，燃料型 NO_x 是煤燃烧时产生 NO_x 的主要来源，占煤燃烧产生 NO_x 总量的 75%~90%。



由于氮氧化物的生成机理不同,影响其生成量的因素也各不相同,同一控制因素对它们的影响程度也各有差异,甚至一项控制因素对一类氮氧化物可以实施有效控制,而对另一类氮氧化物的控制则完全无效。例如,降低燃烧温度对控制热力型氮氧化物的效果非常显著,而对控制燃料型氮氧化物则没有什么效果。此外,在采用氮氧化物控制措施时,还要考虑该项措施不影响燃烧设备的能力和效率,不增加能耗,不产生新污染物及经济因素等条件。下面就几类主要的氮氧化物控制技术进行简单介绍。

(一) 低氮燃烧技术

低氮燃烧技术有多种,概括起来可分为两类,即改善运行条件和改进燃烧方法。

1. 改善运行条件

改善运行条件的主要方法有三种,分别是:①低过量空气系数运行;②降低助燃空气预热温度;③部分燃烧器退出运行。

低过量空气系数运行是一种优化装置燃烧、降低氮氧化物生成量的简单方法。它不需要对燃烧装置进行结构改造,并有可能在降低氮氧化物排放的同时,提高装置运行的经济性。但是,电站锅炉实际过量空气系数不能作大幅度的调整。对于燃煤锅炉而言,限制主要来自于过量空气系数低时会造成受热面的黏污结渣和腐蚀、汽温特性的变化以及因飞灰可燃物增加而造成发电机组经济性下降。

降低助燃空气预热温度可降低火焰区的温度峰值,从而减少热力型 NO_x 的生成量。这一措施为消极措施,一般不宜用于燃煤锅炉,这样会给锅炉的燃烧稳定带来负面影响。部分燃烧器退出运行的方法适用于燃烧器多层布置的电站锅炉,其具体做法是停止最上层或几层燃烧器的燃料供应,只送空气。这样,所有的燃料从下面的燃烧器送入炉内,下面的燃烧器区实现富燃料燃烧,但这样会出现锅炉效率不高的问题。



2. 改进燃烧方法

所谓改进燃烧方法，就是通过采用一系列特殊燃烧方法，以达到抑制氮氧化物生成的目的。目前已采用的此类方法很多，如烟气再循环法、分级燃烧法、浓淡燃烧法、燃料分级等，通过一项或几项技术的并用，可使氮氧化物的控制效果达到 50% 左右。下面对这几种方法进行简要介绍。

(1) 炉膛内烟气再循环。把烟气掺入助燃空气，降低助燃空气的氧浓度，是一种降低燃煤液态排渣炉，尤其是燃气、燃油锅炉 NO_x 排放的方法。通常的做法是从省煤器出口抽出烟气，加入二次风或一次风中。加入二次风时，火焰中心不受影响，其唯一的作用是降低火焰温度，有利于减少热力型 NO_x 的生成。对固态排渣锅炉而言，大约 80% 的 NO_x 是由燃料氮生成的，这种方法的作用就非常有限。

(2) 分级燃烧法。分级燃烧法是用氮氧化物控制的最老式的改进技术之一，也是被公认为降低 NO_x 排放量的最有效的燃烧方法之一。20 世纪 50 年代以来，分级燃烧技术不断得到发展。分级燃烧法的原理是把供给燃烧器的空气量减少到理论空气量以下，使燃烧在燃料过浓的条件下进行，不仅使燃烧在还原性气氛中进行以抑制 NO_x 的产生，同时由于燃料无法完全燃烧，使得火焰温度较低，同样起到抑制 NO_x 产生的效果。燃料完全燃烧需要的空气通过专门的喷口送入炉内，与燃料过浓燃烧生成的烟气混合，完成整个燃烧过程。由于空气分两次供给燃烧，因此称为分级燃烧。从炉内主燃烧区上方加入的空气常被称为“燃尽风”，因此有的资料又将这种方法称为“燃尽风”。

(3) 浓淡燃烧法。这种方法是让一部分燃料在空气不足的条件下燃烧，即燃料过浓燃烧；另一部分燃料在空气过量的条件下燃烧，即燃料过淡燃烧。无论是过浓燃烧还是过淡燃烧，其过量空气系数 α 都不等于 1。前者 α 小于 1，后者 α 大于 1，故又称为非化学当量燃烧或



偏差燃烧。浓淡燃烧时，燃料过浓部分因氧气不足、燃烧温度不高，所以，燃料型 NO_x 和热力型 NO_x 都会减少；燃料过淡部分因空气量过大、燃烧温度降低，热力型 NO_x 生成量也减少。总的结果是 NO_x 生成量低于常规燃烧。

(4) 燃料分级。燃料分级是一种燃烧改进技术。它用燃料作为还原剂来还原燃烧产物中的 NO_x ，燃料分级也称为再燃烧。再燃烧技术是目前新兴的技术，其因降低 NO 排放的效果显著，并有利于工业推广而成为非常具有发展前景的技术。

(二) 催化还原技术

催化还原技术主要指选择性催化还原技术和选择性非催化还原技术。

1. 选择性催化还原技术

选择性催化还原技术 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 是指烟气中的 NO_x 在催化剂的作用下，与还原剂 (如 NH_3 或尿素) 发生反应并生成无毒无污染的 N_2 和 H_2O 。日本率先于 20 世纪 70 年代对其实现商业化，是当前在发达国家得到广泛采用的烟气脱硝技术。由于选择性催化还原技术能够达到 80%~90% 的 NO_x 降低率，因此，对 NO_x 排放标准日益严格的地区和国家，该技术越来越得到重视。

我国火电厂 NO_x 排放控制尚处于初始阶段，在依靠低氮燃烧技术控制 NO_x 排放仍不能满足要求时，则需要实施烟气脱硝。20 世纪 90 年代，福建后石电厂采用日立技术在 600MW 火电机组上率先建成了我国第一套 SCR 烟气脱硝装置。国华太仓发电有限公司 7 号机组、浙江乌沙山电厂、宁海电厂、福建嵩屿电厂采用的 SCR 法烟气脱硝装置也已先后投入运行。随着《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011) 的颁布实施，到目前为止共有上千套的脱硝装置投入运行。

SCR 的布置有高尘布置和低尘布置两种主要方式，分别如图 1-3 和图 1-4 所示。高尘布置方式是将反应器布置在省煤器与空气预热器之间；低



尘布置方式又分两种：一种是将反应器布置在电除尘后（中温低尘布置），另一种是将反应器布置在湿法脱硫后（低温低尘布置）。

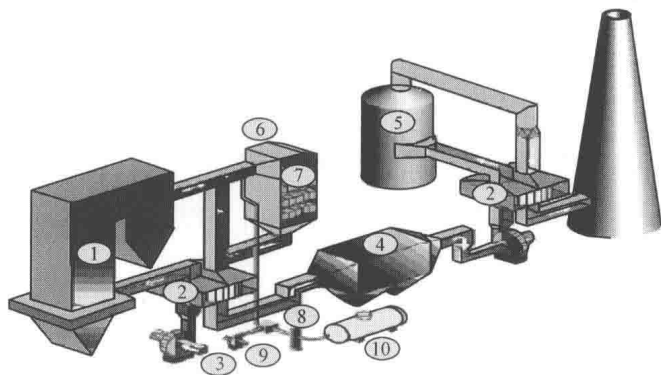


图 1-3 SCR 反应器的高尘布置方式

- 1—锅炉；2—换热器；3—空气；4—电除尘器；5—SO₂吸收塔；
6—SCR 反应器；7—催化剂；8—雾化器；9—氨气、空气混合器；
10—氨储罐

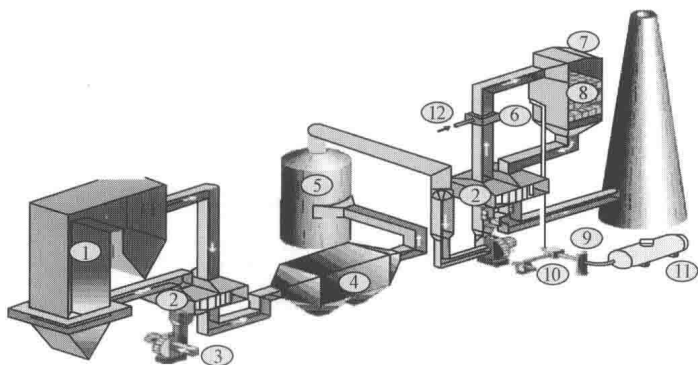


图 1-4 SCR 反应器的低尘布置方式

- 1—锅炉；2—换热器；3—空气；4—电除尘器；5—SO₂吸收塔；6—加热器；
7—SCR 反应器；8—催化剂；9—雾化器；10—氨气/空气混合器；
11—氨储罐；12—燃料、蒸汽