

低温焦化烟气脱硝催化剂制备与中试验证研究

李长明, 许启成, 郭 凤, 唐诗白, 余 剑

(中国科学院 过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘要:为满足低温脱硝催化剂应用需求,优化脱硝催化剂配方,采用偏钛酸水热法成型工艺,实现了低温蜂窝体脱硝催化剂的中试和连续化工业生产,并完成5 000 m³/h焦炉烟气脱硝中试性能验证。结果表明,催化剂产品具有较好的低温活性、强度、耐磨性以及成本优势,可分别满足300 ℃高硫含量(> 500×10⁻⁶)和250 ℃低硫(< 200×10⁻⁶)的高水(体积分数18%)烟气氮氧化物达标(< 250×10⁻⁶)和超低(< 75×10⁻⁶)排放要求,氨逃逸低于3×10⁻⁶,催化剂连续运行两周以上未见明显失活。270 ℃高硫含量(> 500×10⁻⁶)烟气连续运行一周发现催化剂存在缓慢失活现象,表征证明催化剂失活是由硫酸类物质覆盖催化剂表面造成的,失活催化剂可通过高温焙烧再生。

关键词:低温脱硝;蜂窝体催化剂;焦化性能;脱硝中试;中毒与再生

中图分类号:TQ426;X773

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)04-0063-08

Production and pilot-scale test of honeycomb DeNO_x catalyst for low temperature flue gas from coking plant

Li Changming, Xu Qicheng, Guo Feng, Tang Shibai, Yu Jian

(State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The composition was optimized to obtain effective denitration catalyst for industrial application. The corresponding honeycomb catalyst was successfully produced in the continuous industrial production line by hydrothermal process of metatitanic acid, and the performance of the product was evaluated through 5 000 m³/h pilot-scale test over flue gas from coking plant. The results demonstrate that the catalyst product have good low-temperature activity, strength, abrasion resistance as well as low cost. The catalyst exhibited excellent activity and stability with high SO_x content (> 500×10⁻⁶) at 300 ℃ or with low SO_x content (< 200×10⁻⁶) at 250 ℃ for two-week test in coking plant, respectively. NO_x emission concentration can be controlled below 250×10⁻⁶ or 75×10⁻⁶ with the ammonia escape less than 3×10⁻⁶ by modulation of ammonia nitrogen ratio. For the flue gas with high SO_x content (> 500×10⁻⁶) at 270 ℃, the catalyst is deactivated slowly during the one-week test, owing to the coverage of catalytic surface by ammonium sulphate species. The deactivated catalyst can be regenerated by high-temperature roasting.

Key words: low-temperature DeNO_x; Honeycomb catalyst; coking performance; Pilot-scale test; Poisoning and regeneration

0 引 言

燃烧烟气氮氧化物 NO_x 排放控制是我国能源与环境领域的战略要点,特别是对于治理当前日益严重且广受诟病的大范围雾霾污染具有重大的环境与

社会意义^[1-3]。尽管当前大部分电厂都已经完成了排放烟气脱硝改造^[4],但是针对国内广泛分布、数量众多、温度低(<320 ℃)、水和二氧化硫含量高的中小型锅炉烟气(如焦化、钢铁、玻璃、垃圾焚烧、水泥等窑炉),当前主流的中高温电厂脱硝催化剂很

收稿日期:2017-05-21;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.04.010

基金项目:中国科学院 STS 计划资助项目(KFJ-SW-ST5-149);政府间国际创新合作资助项目(2016YFE0128300);日本 JSPS 博士后资助项目(P15758);国家自然科学基金资助项目(21601192);国家重点研发计划资助项目(2017YFB0310400)

作者简介:李长明(1987—),男,河南信阳人,助理研究员,博士,从事脱硝技术研发。通讯作者:余剑,E-mail:yujian@ipe.ac.cn

引用格式:李长明,许启成,郭凤,等.低温焦化烟气脱硝催化剂制备与中试验证研究[J].洁净煤技术,2017,23(4):63-70,76.

Li Changming, Xu Qicheng, Guo Feng, et al. Production and pilot-scale test of honeycomb DeNO_x catalyst for low temperature flue gas from coking plant[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(4): 63-70, 76.

难满足其脱硝净化要求^[5-6]。而且我国已经制定了愈来愈严格的排放标准,2012年10月开始实施的《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)规定,现有及新建企业均要执行 500 mg/m^3 (机焦、半焦炉)、 200 mg/m^3 (热回收焦炉)的氮氧化物排放浓度限值^[7]。目前国内中小型焦化锅炉因工艺不同,其排放烟气条件(温度、 $\text{NO}_x/\text{SO}_x/\text{H}_2\text{O}$ 浓度)差异很大,且易受煤种、锅炉操作工况影响而产生较大的波动^[8]。目前正处于此类中小型锅炉脱硝改造关键阶段,开发高效低温抗硫抗水且能适应复杂工况的脱硝催化剂,具有现实的紧迫性和重要性。本文基于中国科学院过程工程研究所先进能源技术研究团队长期的脱硝研发工作基础,优化脱硝催化剂组成,获得性能优异的低温催化剂配方。进一步采用本研究团队专有的偏钛酸水热法蜂窝体挤出成型技术,在鹤壁中科奥益特能源环保技术有限公司完成蜂窝体挤出成型配方调配和工艺优化,在威达蓝海环保科技有限公司实现低温蜂窝体催化剂的工业化连续生产。并于2015年11月开始在山西孝义东义焦化集团建成 $5\,000\text{ m}^3/\text{h}$ 焦炉烟气脱硝中试平台,对所开发的低温脱硝催化剂产品,在不同焦化烟气条件下开展了系列的脱硝中试性能测试研究,为中小锅炉脱硝工程应用提供借鉴。

1 试 验

1.1 实验室催化剂制备、表征与活性评价方法

实验室催化剂配方优化,基于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 基础配方,通过调变催化剂助剂的组成和比例,采用浸渍

法制备了A、B、C、D、E五个样品。样品 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h , $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h 得到脱硝催化剂样品。将上述样品研磨筛分,选取 $0.85\sim 2.00\text{ mm}$ 催化剂用于脱硝活性评价。活性评价在内径为 16 mm 的石英固定床中进行,模拟气组分为: NO (500×10^{-6})、 NH_3 (500×10^{-6})、 O_2 (体积分数 8%)、 SO_2 (500×10^{-6})、 H_2O (体积分数 18%)、 N_2 为平衡气。水蒸气采用高压恒流泵控制,注入预热炉汽化。进出口气体组成采用Horiba PG250烟气分析仪进行在线测量。样品形貌结构采用日本JEOL公司生产的JSM-6700F JEOL扫描电子显微镜进行观察;催化剂组成元素分析采用X射线荧光光谱法分析仪(XRF, Rigaku ZSX Primus)分析;样品热重采用日本精工TG/DTA6300测试,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,空气气氛;采用日本理学X射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线, 2θ 范围 $10^\circ\sim 90^\circ$)对样品进行晶体结构分析。

1.2 中试催化剂制备工艺路线

蜂窝体催化剂挤出成型方法基于本研究团队专有的偏钛酸水热法蜂窝体挤出成型技术,首先在鹤壁中科奥益特能源环保技术有限公司完成蜂窝体挤出成型配方调配和工艺优化,并在威达蓝海环保科技有限公司实现低温蜂窝体催化剂的工业化连续生产。其主要工艺步骤包括水热反应、混料捏合、练泥、挤出成型和烘干焙烧等主要过程。相对于传统钛钨粉混料工艺,本工艺直接以偏钛酸为生产原料,缩减了钛钨粉生产工艺,可有效降低工艺成本和能耗,催化剂产品成本预计可降低 20% 以上。低温催化剂生产工艺流程如图1所示。

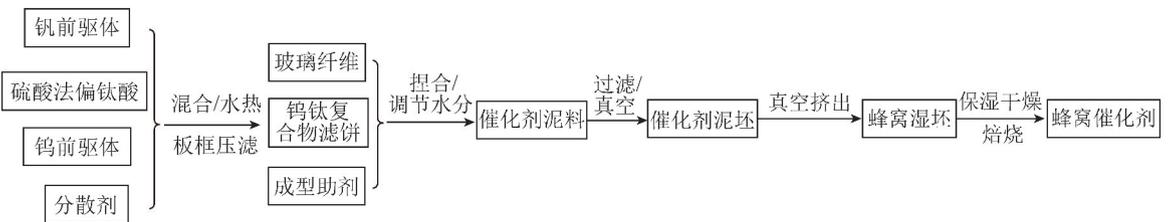


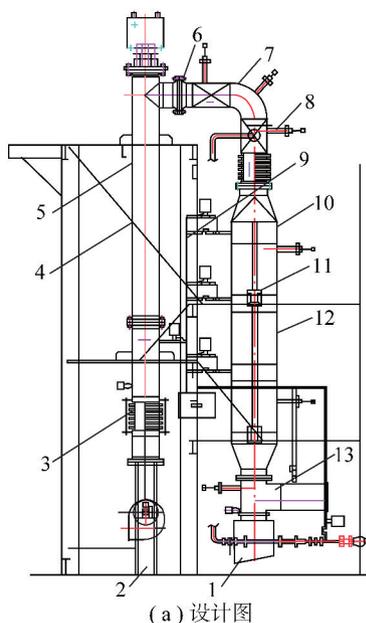
图1 低温催化剂生产工艺流程

Fig. 1 Production process for the low-temperature catalysts

1.3 中试评价的工艺

蜂窝体脱硝中试主工艺如图2所示。设计风量为 $5\,000\text{ m}^3/\text{h}$,由风机从焦化烟窗抽出烟气之后,经过电加热器进入脱硝反应器,烟气温度可由电加热器调控。脱硝主反应器含有3个催化剂填装腔室,可装3层催化剂,每层催化剂出口均设有烟气取料口,烟气组成由武汉四方科技有限公司红外在线分

析仪测试,氨逃逸由聚光科技有限公司精密氨分析仪测定。每根催化剂尺寸为 $0.15\text{ m}\times 0.15\text{ m}\times 0.6\text{ m}$,每层腔体填装 4×4 共计16根催化剂,每层催化剂体积 0.216 m^3 ,3层总催化剂体积为 0.648 m^3 。焦化厂直排烟气 SO_2 含量通常大于 500×10^{-6} , $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 催化剂活性和稳定性中试,以高 SO_2 含量的直排烟气为气源; $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下催化剂



(a) 设计图



(b) 实物图

1—灰斗; 2—风机; 3—膨胀节; 4—楼梯; 5—加热器; 6—法兰; 7—弯头; 8—温度传感器;
9—取样管线; 10—反应器; 11—吊耳; 12—催化剂箱体; 13—反应器出口

图2 焦化烟气脱硝中试装置主设计图及实物图

Fig. 2 Design drawing of the pilot plant for DeNO_x and its digital photograph

中试测试以干法脱硫和除尘之后的烟气为气源,SO₂含量通常低于200×10⁻⁶。

2 结果与讨论

2.1 低温脱硝催化剂配方研发

图3为实验室脱硝催化剂配方研究的活性测试和表征结果。图3(a)表明,优化配方后的A样品具有最好的低温活性,200℃其NO转化率即可达到70%以上,并于300℃达到接近100%NO转化率。对样品A进行抗水抗硫测试(图3(b))表明:模拟烟气中引入500×10⁻⁶SO₂略微增加了催化剂脱硝活性,这可能是由于SO₂导致活性组分与载体部分硫酸化,增加了催化剂表面酸性位点和氨吸附能力,促进了催化剂的脱硝活性^[9];但是,如引入18%水蒸气,导致催化剂脱硝活性显著下降,而且温度越低对催化剂活性的负面影响越大,但是当温度大于250℃以后,水蒸气对催化剂活性影响逐渐减弱,250℃时其NO转化率仍然可以达到80%以上。据刘亭等^[10]认为水对脱硝催化剂活性的负面影响主要是由于水与氨的竞争吸附,减弱了氨的吸附,降低了催化剂的活性。图3(c)测试了A样品在250℃、500×10⁻⁶SO₂和18%H₂O条件下抗硫抗水稳定性,结果表明该催化剂在测试的50h以内催化剂活性保持稳定。催化剂组成和结构的均一性是其获得高

活性的前提,样品的扫描电镜图(SEM)表明催化剂是由20~50nm的颗粒组成且分散均匀,XRD曲线仅探测到TiO₂晶体衍射峰(25.3°、37.9°、48.4°),没有观察到活性组分和助剂的衍射峰,表明活性组分和助剂在载体表面的高分散性(图3(d))。

2.2 低温催化剂生产与产品指标

图4(a)~(d)分别为蜂窝体脱硝催化剂连续生产的反应混料、过滤挤出、烘干和焙烧等催化剂制备主工艺。图4(e)为该连续生产线所生产的蜂窝脱硝催化剂产品。该生产线年生产量最高可达到3000m³/a,蜂窝体催化剂产品合格率大于99%。而且,通过调变挤出泥料的塑性和滑性,换用不同规格的磨具,依据不同的应用需求,可以生产20孔、30孔、40孔等不同规格的蜂窝体催化剂。另外,蜂窝体长度可由挤出和切割工段依需求裁定。

表1,2为连续生产催化剂理化和性能指标检测结果。表1表明,该催化剂产品的理化性能指标很好满足设计要求,该催化剂的径向抗压强度、轴向抗压强度和磨碎强度要显著优于一般的蜂窝体脱硝催化剂。较好的催化剂强度和耐磨性不仅可以减少催化剂运输和使用过程中的破碎,延长催化剂的寿命,而且有利于避免催化剂的再生过程的破损,可有效降低催化剂的成本。表2对3根催化剂串联活性

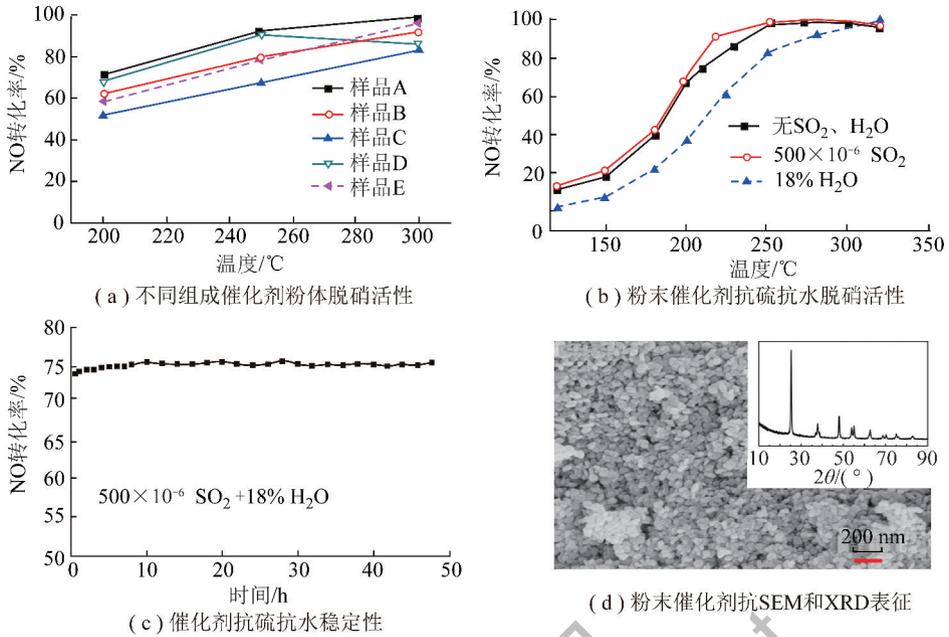


图3 低温脱硝催化剂配方筛选优化

Fig. 3 Activity of catalysts with different composition



图4 催化剂生产线与催化剂产品

Fig. 4 Catalyst production line and the corresponding products

评价表明,催化剂可在 200 °C 以上达到 90% 以上的氮氧化物转化率,并可保持出口氨逃逸不超过 3×10^{-6} ,可满足低温脱硝工业应用的要求。 SO_2 氧化率在测试温度范围内,均低于 1%,而且温度越低, SO_2 氧化率越低,表明催化剂较好的抗硫性能。另外,催化剂单层压降低于 120 Pa,完全满足工业应用对压降的要求。

2.3 催化剂中试性能验证

催化剂低温脱硝中试择址于山西孝义东义焦化集团焦化锅炉烟气。中试测试期间,烟气氮氧化物含量依锅炉操作工况的变化在 $450 \times 10^{-6} \sim 700 \times 10^{-6}$ 波动,水汽含量在 15% ~ 25%,烟气温度 270 ~ 320 °C。焦化直排烟气中烟气 SO_2 含量高达 500×10^{-6} 以上,且含有 $3 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 的 SO_3 。

表1 连续生产催化剂理化性能指标

Table 1 Parameters of the catalyst product

参数	设计值	检测值
蜂窝体长度/m	0.6	0.6
蜂窝体宽×高/m	0.15×0.15	0.148×0.148
孔数	30	30
壁厚/mm	1.0	0.90
孔径/mm	4.0	4.03
几何比表面积/(m ² ·m ⁻³)	640	662
BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	>40	52
开孔率/%	64	66.7
径向抗压强度/MPa	>0.4	0.93
轴向抗压强度/MPa	>1	5.3
磨碎强度/(%·kg ⁻¹)	<0.25	0.06

表2 低温催化剂产品性能检测结果

Table 2 Catalytic performance for the catalyst product

名称	检测值			
	1	2	3	4
温度/℃	200	250	300	350
氨氮比	0.942	0.956	0.957	0.954
入口NO质量浓度/(mg·m ⁻³)	998	1 003	1 005	1 002
脱硝效率/%	92.4	95.1	95.5	95.3
氨逃逸/(μL·L ⁻¹)	2.8	1.6	0.8	0.4
入口SO ₂ 质量浓度/(mg·m ⁻³)	594	594	596	598
SO ₂ /SO ₃ 转化率	0.22	0.45	0.62	0.83
每层阻力/Pa	75	90	110	120

注:测试条件为O₂含量6%、水含量8%、气体面速度7.6 m/h、催化剂孔道内烟气速度5.39 m/s。

干法脱硝除尘后烟气SO₂含量小于200×10⁻⁶,SO₃含量小于1×10⁻⁶。本次脱硝中试高硫工况下分别在300℃和270℃测试,低硫工况在250℃下测试。中试实验过程中,氨氮比依据中试烟气流量和入口当氧化物浓度手动调控,反应器内烟气温度由管道保温长短和管道加热器共同调控维持反应温度稳定。

图5为不同焦化烟气工况下脱硝催化剂稳定性测试结果,中试测试过程中以出口氨逃逸小于3×10⁻⁶为标准,手动控制喷氨量。图5(a)是催化剂于焦炉煤气未前脱硫处理工况下,高SO₂烟气条件下400 h脱硝测试结果。经脱硝处理后的烟气出口氮氧化物基本可以控制低于250×10⁻⁶,满足焦化烟气氮氧化物达标排放的要求;而且增加氨氮比之后可以降低出口当氧化物至50×10⁻⁶左右,如加上自动

喷氨控制系统,即可实现出口氮氧化物稳定超低排放的要求。第1层催化剂出口氮氧化物转化率测试结果表明,第1层催化剂脱硝转化率基本维持稳定,在测试的400 h内,没有观察到脱硝效率的降低,表明本技术生产的脱硝催化剂可满足在300℃、高硫工况下烟气氮氧化物达标排放且稳定运行的要求。

但是在该高硫工况下,将烟气测试温度降低到270℃测试,发现在控制出口氨逃逸浓度低于3×10⁻⁶条件下,在前60 h内,出口氮氧化物浓度可维持稳定在80×10⁻⁶左右,但随后氮氧化物出口浓度逐渐升高,160 h后出口氮氧化物浓度达到200×10⁻⁶以上(图5(b))。此时如果增加氨氮比,尽管出口氮氧化物会有小幅下降,但是氨逃逸迅速攀升达到50×10⁻⁶以上。上述结果表明在270℃、高SO₂含量工况条件下,催化剂存在缓慢中毒失活现象。在前60 h反应时间内,固定氨氮比条件下,催化剂具有充足的活性反应位点,可维持出口氮氧化物浓度的稳定,但随着催化剂缓慢中毒和部分脱硝活性位的失活,氨逃逸开始增加,相应的减少喷氨量,导致出口氮氧化物浓度逐渐升高。相应的,从第1层催化剂对氮氧化物的转化率可清晰的看出第1层催化剂氮氧化物转化效率逐渐降低,进一步证明催化剂在该工况条件下的逐渐中毒和失活。

图5(c)为250℃、干法脱硫除尘处理后的烟气条件下,(SO₂含量低于200×10⁻⁶)550 h脱硝测试结果。在测试的550 h内,出口氮氧化物浓度可控制在焦化排放标准250×10⁻⁶以下,增加氨氮比可控制出口氮氧化物浓度在50×10⁻⁶左右且氨逃逸低于3×10⁻⁶。但在测试期间焦化烟气入口氮氧化物浓度波动比较大,由于手动调控的滞后性导致出口氮氧化物浓度相应有一定的波动。第1层催化剂氮氧化物转化率维持稳定,进一步表明催化剂可满足250℃、低SO₂(<200×10⁻⁶)工况条件下的稳定脱硝要求。

为更好地揭示催化剂失活中毒的原因,对270℃测试200 h失活催化剂和250℃使用550 h的催化剂取样分析。图6为使用后催化剂样品孔内的数码照片和扫描电镜照片。可以看出,270℃使用后的催化剂孔内有明显的一层灰白色硫铵和灰黑色的碳黑覆盖层(图6(a))。扫描电镜图进一步表明,催化剂孔的外表面覆盖了一层微米级的覆盖层(图6(a))。但是,对于250℃使用550 h后的催化剂,孔内表面保持了与新鲜催化剂一样的颜色,

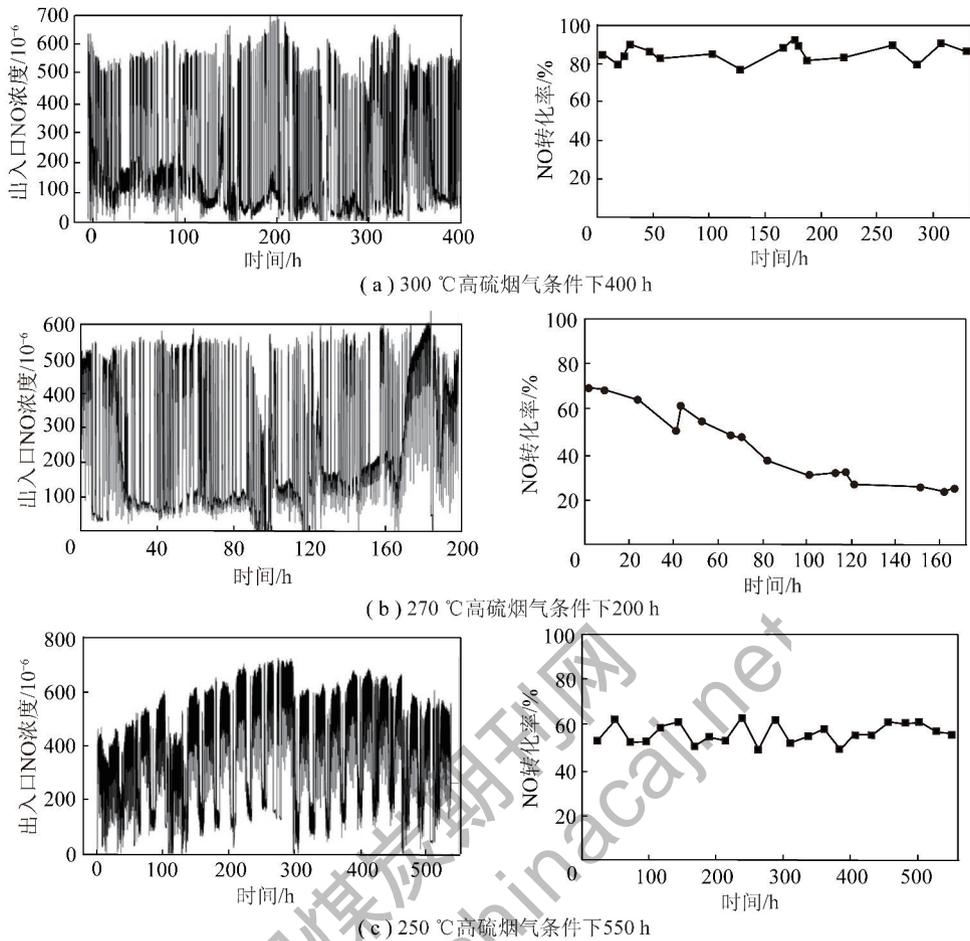


图5 不同焦化烟气条件下脱硝催化剂寿命测试结果

Fig. 5 Stability test for the catalytic product



(a) 270 °C 干法脱硫后运行200 h



(b) 250 °C 干法脱硫后运行550 h

图6 270(运行200 h)、250 °C(运行550 h)后的中毒催化剂数照片

Fig. 6 Digital photographs and SEM images for the used catalysts at 270 °C and 250 °C

没有发现明显的覆盖层(图6(b))。而且,扫描电镜可观察到孔外表面的纳米级的催化剂颗粒,没有任何覆盖物(图6(b))。

表层覆盖物和催化剂去表层的内部样品作热重分析结果如图7(a)所示。对于从270 °C使用中中毒催化剂表面刮下来的表层覆盖物,热重TG图分别在280~370、400~480和540~670 °C温度范围内有3个失重阶梯。其中,280~370 °C和400~480 °C分别对应于硫酸铵分解为焦硫酸铵以及焦硫酸铵完全分解的失重阶梯^[11]。540~670 °C的失重阶梯可归结为硫酸铁的热分解峰^[12]。但是对于内层催化剂,仅在480~580 °C有1个小于1%的失去阶梯,可归结为硫酸化载体的分解^[13]。二者对比表明大部分硫铵和硫酸铁主要沉积在催化剂的外表面。

图7(b)对比了中毒催化剂、刮去表层的中毒催化剂和新鲜样品的脱硝活性比较结果。可以看出,刮去表层的催化剂活性与新鲜催化剂相当,且显著优于中毒催化剂样品。这表明尽管中毒催化剂内部

活性位依然具有与新鲜催化剂一样的脱硝活性,但是由于硫酸铵和硫酸铁类物质覆盖催化剂表面,导致烟气反应分子与催化剂表面活性位无法接触,造成催化剂脱硝效率降低。

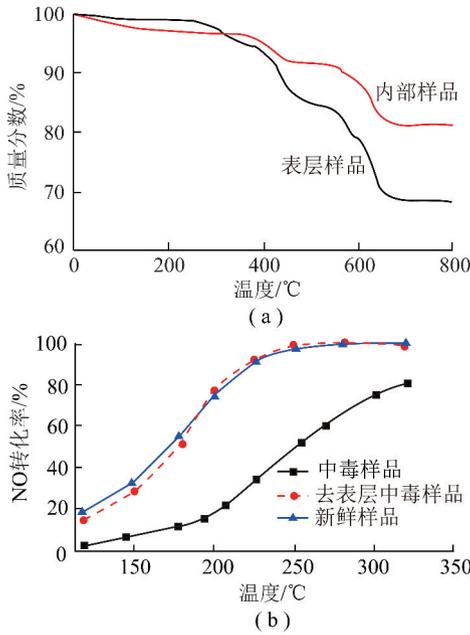


图7 270 °C使用200 h中毒催化剂表层和内部样品的热重曲线及其与新鲜催化剂活性对比

Fig. 7 TG curves for the used catalyst (inner and outside samples) at 270 °C and their activity compared with the fresh sample

结合上述结果综合分析,在相对较低温度下(< 270 °C),反应分子氨与烟气SO_x生成硫酸铵类物质以及硫酸铵类物质对铁质管道腐蚀生成的硫酸铁类物质,覆盖在催化剂表面,是导致催化剂脱硝效率降低的主要原因。较高温度(如300 °C)抑制了硫酸铵类物质的生成,减缓了催化剂中毒的速度。但是,经过半干法脱硫和除尘后的250 °C的低温烟气,较清洁的催化剂表面及其脱硝活性稳定性表明,干法脱硫和除尘之后基本去除了硫酸铵类物质和硫酸铁类物质。考虑到半干法脱硫除尘后的烟气中依然含有小于200×10⁻⁶的SO₂,结合文献[14-15],可推测硫酸铵和硫酸铁类物质主要是由高硫烟气中强腐蚀性的SO₃与氨分子和铁质管道反应所生成,干法脱硫去除了SO₃,即减少了硫酸铵和硫酸铁的生成,增加了催化剂的低温脱硝稳定性。

2.4 催化剂再生

图8为270 °C中试中毒催化剂分别在400、500、600 °C下焙烧后的电镜图及脱硝活性曲线。可以看出,400 °C焙烧只能使部分硫酸铵类物质分解,形成空洞状结构;500 °C下硫酸铵类物质基本分解,但可能依然存在部分硫酸铁类物质,故形成了致密的颗粒层;而600 °C下焙烧之后,催化剂表面覆盖物几乎完全分解,可清晰观察到催化剂表面的颗粒。脱硝活性测试表明,经过400 °C焙烧中毒催化剂

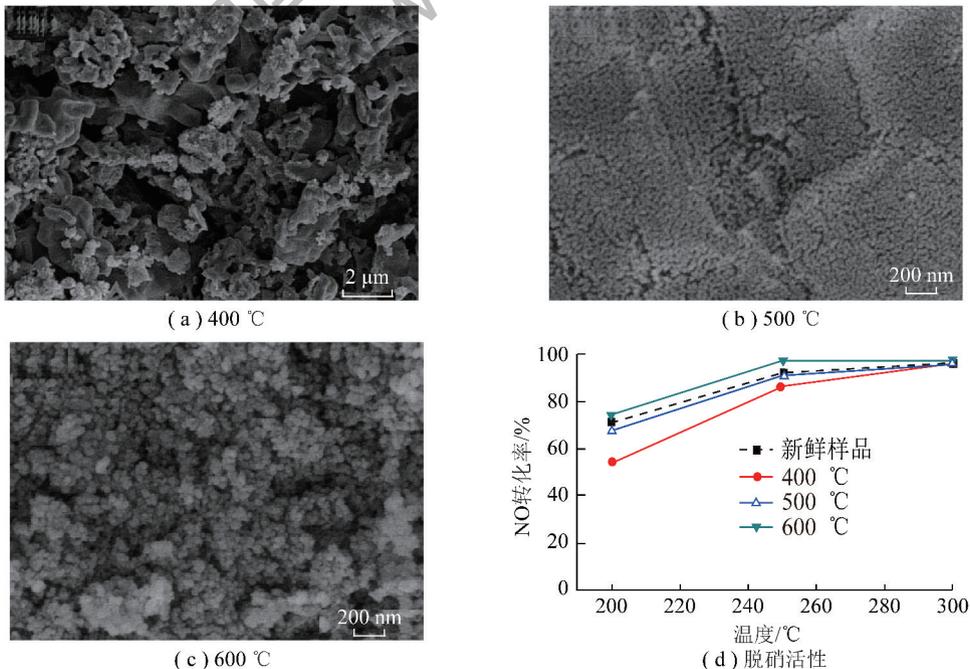


图8 中毒催化剂于400、500、600 °C焙烧2 h后的电镜图和焙烧后样品的脱硝活性

Fig. 8 SEM images for the poisoned catalysts calcinated at 400, 500, 600 °C and their activity

活性依然低于新鲜催化剂;但 500 °C 及其以上的焙烧温度即可使催化剂脱硝活性完全恢复,该结果也符合前述催化剂表面状态的电镜观察和 TG 结果。综上,焦化脱硝催化剂如经过长时间运行导致硫酸铵中毒失活,催化剂可经过 500 °C 焙烧,实现催化剂的再生。实际低温脱硝工程应用可采用多塔循环再生脱硝工艺,即可实现低温脱硝连续稳定的工业运行。

3 结 论

1) 通过对低温脱硝催化剂配方优化,获得具有低温抗硫抗水较好的脱硝催化剂。采用偏钛酸水热法脱硝催化剂蜂窝体挤出成型工艺,实现了低温脱硝催化剂配方的中试和连续化工业生产。所生产的蜂窝体脱硝催化剂产品合格率大于 99%,相对于传统的钛钨粉混料法成型工艺,本工艺显著提升了蜂窝体的强度和耐磨性,并可降低催化剂制备成本 20% 以上。而且,所生产的蜂窝体脱硝催化剂在 200 ~ 300 °C 具有较低的 SO₂ 氧化性和很好的低温脱硝活性。

2) 5 000 m³/h 焦炉烟气脱硝中试表明,出口氮氧化物转化率和排放浓度可由喷氨量控制,本催化剂产品可分别满足 300 °C、高硫工况 (> 500×10⁻⁶) 和 250 °C、低硫工况 (< 200×10⁻⁶) 的焦化烟气氮氧化物达标 (< 250×10⁻⁶) 和超低 (< 75×10⁻⁶) 排放和稳定运行的要求。在中试测试的 3 周内,脱硝运行状态稳定,而且第 1 层催化剂脱硝转化率保持稳定,没有观察到催化剂失活迹象,氨逃逸低于 3×10⁻⁶。

3) 270 °C 高硫 (> 500×10⁻⁶) 条件烟气脱硝连续运行 1 周测试结果表明催化剂存在缓慢失活现象。表征分析表明高硫含量烟气中 SO₃ 与氨分子反应生成了硫酸铵类物质或腐蚀管道生成了硫酸铁,覆盖了催化剂表面,阻止氮氧化物分子与催化剂的接触,造成催化剂失活。中毒催化剂经 500 °C 以上高温焙烧可实现再生,实际脱硝工程可采取多塔循环工艺实现低温烟气脱硝连续运行与中毒催化剂在线再生。对于低温高硫含量烟气脱硝,实际脱硝工程应用时,还需考虑烟气中 SO₃ 脱出以及管道防腐,以尽可能延长脱硝催化剂使用寿命并降低催化剂再生频率。

参考文献 (References):

[1] 苗强. 脱硝技术的现状及展望[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(2): 12-19.
Miao Qiang. Progress and prospects of denitration technology[J].

Clean Coal Technology, 2017, 23(2): 12-19.

- [2] 顾庆华, 胡秀丽. SCR 脱硝反应区域运行温度影响因素研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 77-80.
Gu Qinghua, Hu Xiuli. Influencing factors of operating temperature of denitration SCR reactor[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 77-80.
- [3] Tao Xiuxiang, Xu Ning, Xie Maohua, et al. Progress of the technique of coal microwave desulfurization[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2014, 1(1): 113-128.
- [4] 谢慧, 周跃, 张奎, 等. 玻璃窑炉应用 SCR 烟气脱硝技术的中试研究[J]. 玻璃, 2013(3): 35-39.
Xie Hui, Zhou Yue, Zhang Kui, et al. Scr de-nitration pilot-plant test of flue gas from glass furnace[J]. Glass, 2013(3): 35-39.
- [5] Udayan Singh, Naushita Sharma, Siba Sankar Mahapatra. Environmental life cycle assessment of Indian coal-fired power plants[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 3(2): 215-225.
- [6] 陈杭君, 赵华, 丁经纬. 火电厂烟气脱硝技术介绍[J]. 热力发电, 2005, 34(2): 15-18.
Chen Hangjun, Zhao Hua, Ding Jingwei. Introduction of flue gas denitration technology of thermal power plant[J]. Thermal Power Generation, 2005, 34(2): 15-18.
- [7] 张慧珍. 焦炉烟气脱硝技术的分析与探讨[J]. 山西焦煤科技, 2016(8): 7179-7182.
Zhang Huiling. Analysis and discussion of coke oven flue gas denitration technology[J]. Shanxi Coking Coal Science & Technology, 2016(8): 7179-7182.
- [8] 尹涛, 张家平, 叶明强, 等. 炼焦炉应用 SCR 烟气脱硝的中试研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 151-153.
Yin Tao, Zhang Jiaping, Ye Mingqiang, et al. SCR de-nitration pilot-plant test of flue gas from coking furnace[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(3): 151-153.
- [9] 姜焯, 高翔, 吴卫红, 等. H₂O 和 SO₂ 对 V₂O₅/TiO₂ 催化剂选择性催化还原烟气脱硝性能的影响[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(20): 28-33.
Jiang Ye, Gao Xiang, Wu Weihong, et al. Effects of H₂O and SO₂ on the performance of V₂O₅/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO in flue gas[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(20): 28-33.
- [10] 刘亨, 王延春, 吴瑞青, 等. 低温 NH₃-SCR 脱硝催化剂研究进展[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(6): 36-42.
Liu Ting, Wang Yanchun, Wu Ruiqing, et al. Research progress of low temperature NH₃-SCR denitration catalyst[J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(6): 36-42.
- [11] 范芸珠, 曹发海. 硫酸铵热分解反应动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(2): 341-346.
Fan Yunzhu, Cao Fahai. Thermal decomposition kinetics of ammonium sulfate[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011, 25(2): 341-346.

(下转第 76 页)

- [11] Tian H, Cheng K, Wang Y, et al. Temporal and spatial variation characteristics of atmospheric emissions of Cd, Cr, and Pb from coal in China[J]. Atmospheric Environment, 2012, 50(4): 157-163.
- [12] 黄声和. 燃煤过程中煤中溴析出机理及固溴研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2013.
- [13] 罗春广, 马熙华. 燃煤砷污染及控制技术研究现状[J]. 内蒙古环境科学, 2008, 20(1): 60-63.
Luo Chunguang, Ma Xihua. Study situation on arsenic pollution and control technique during coal burning[J]. InnerMongolian Environmental Sciences, 2008, 20(1): 60-63.
- [14] 王宏伟, 齐庆杰, 王继仁, 等. 煤燃烧过程中 CaO-HF 固氟反应动力学机理[J]. 煤炭学报, 2014, 39(1): 161-165.
Wang Hongwei, Qi Qingjie, Wang Jiren, et al. Kinetic mechanics of thereaction between CaO and HF during coal combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(1): 161-165.
- [15] Pasi Vainikka, Sonja Enestam, Jaani Silvennoinen, et al. Bromine as an ash forming element in a fluidised bed boiler combusting solid recovered[J]. Fuel, 2011, 32(11): 1-12.
- [16] Barontini F, Cozzani V. Formation of hydrogen bromide and organo brominated compounds in the thermal degradation of electronic boards[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 77: 41-55.
- [17] Zhuang Y, Chen C, Timpe R, et al. Investigations on bromine corrosion associated with mercury control technologies in coal flue gas[J]. Fuel, 2009, 88: 1692-1697.
- [18] 管仁贵, 李文, 陈皓侃, 等. 煤燃烧时形态硫的析出及钙基添加剂的作用[J]. 化工学报, 2003, 54(6): 813-818.
Guan Rengui, Li Wen, Chen Haokan, et al. Evolution of sulfur forms and sulfur retention effects of calcium-based additives during coal combustion[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2003, 54(6): 813-818.
- [19] 李琦. 燃煤过程中氯化氢控制机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [20] 陈锦凤. 燃煤钙基固砷剂的影响因素研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(7): 59-61.
Chen Jinfeng. Study on the influence factors of calcium-based arsenic capture sorbent in coal combustion[J]. 2009, 31(7): 59-61.
- [21] 徐美娜, 曾宪菊, 刘亚丹. 浅探电量法测氢的影响因素[J]. 煤质技术, 2015(S1): 45-46.
Xu Meina, Zeng Xianju, Liu Yadan. Discussion on influencing factors of coulometry method for hydrogen determination[J]. Coal Quality Technology, 2015(S1): 45-46.
- [22] 周新华, 刘丹, 齐庆杰, 等. 高温水解-溴离子选择电极测定煤中溴的影响因素实验研究[J]. 地球与环境, 2017(2): 236-241.
Zhou Xinhua, Liu Dan, Qi Qingjie, et al. Influencing factors on determination of bromine in coal by using pyrohydrolysis and ino selective electrode[J]. Earth and Environment, 2017(2): 236-241.
- [23] 蒋旭光, 李琦, 李香排, 等. 燃煤过程中钙基及镁基吸收剂对 HCl 的吸收作用实验研究[J]. 煤炭学报, 2003, 28(6): 626-630.
Jiang Xuguang, Li Qi, Li Xiangpai, et al. Chloride of emission control by calcium-based and magnesium-based sorbents during coal combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2003, 28(6): 626-630.
- [24] 杨守生. 含溴材料热解过程溴化氢释放特性[J]. 消防科学技术, 2012, 31(9): 977-980.
Yang Shousheng. Hydrogen bromide escaping rules in the pyroge-nation process of brominated flame retardants[J]. Fire Science and Technology, 2012, 31(9): 977-980.
- [25] 蒋旭光, 李香排, 叶涌, 等. 木屑在固定床焚烧中 HCl 的控制研究[J]. 热能动力工程, 2004, 19(5): 487-490.
Jiang Xuguang, Li Xiangpai, Chi Yong, et al. Research on the Control of HCl during the Incineration of Sawdust in a Fixed Bed [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2004, 19(5): 487-490.
- [26] 谢辛, 李英杰. 钙基吸收剂脱除 HCl 的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1921-1928.
Xie Xin, Li Yingjie. Research progress in HCl removal using ca-based sorbents[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(8): 1921-1928.

(上接第 70 页)

- [12] 宋力, 刘雪, 王景霞, 等. 氮肥硫酸铁铵和硫酸亚铁铵的热分析研究[J]. 上海化工, 2011, 36(10): 14-16.
Song Li, Liu Xue, Wang Jingxia, et al. Thermal analysis of ammonium ferric sulfate and ammonium ferric sulfate [J]. Shanghai Chemical Industry, 2011, 36(10): 14-16.
- [13] 王鲁元, 程星星, 王志强, 等. 低温催化脱硝技术的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(7): 2222-2235.
Wang Luyuan, Chen Xingxing, Wang Zhiqiang, et al. Research progress of low temperature catalytic denitration technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(7): 2222-2235.
- [14] 余岳溪, 廖永进, 束航, 等. SO₂ 与 H₂O 对商用钒钨钼脱硝催化剂毒化作用综述[J]. 中国电力, 2016, 49(12): 168-173.
Yu Yuexi, Liao Yongjin, Shu Hang, et al. A review on the SO₂ and H₂O toxication of commercial vanadium tungstenite catalyst [J]. Electric Power, 2016, 49(12): 168-173.
- [15] 杨志忠, 艾生炳. SO₂/SO₃ 对选择性催化还原烟气脱硝的影响研究[J]. 电力科技与环保, 2014, 30(6): 31-33.
Yang Zhizhong, Ai Shengbing. Influence of SO₂/SO₃ on Selective Catalytic Reduction flue gas denitratization [J]. Electric Power Environmental Protection, 2014, 30(6): 31-33.