

# SCR 脱硝反应区域运行温度影响因素研究

顾庆华, 胡秀丽

(神华国华(北京)电力研究院有限公司, 北京 100025)

**摘要:**针对降低 SCR 脱硝反应区域运行温度后造成催化剂失活的问题,以 600 MW 燃煤机组典型 SCR 脱硝反应系统为研究对象,分析了脱硝 SCR 催化反应温度、催化剂区域硫酸氢铵生成温度、还原剂稀释风、测温元件允许误差等对机组脱硝反应区域温度的影响,确定 SCR 反应器区域最低运行温度安全值。结果表明,钒钨钛系催化剂的活性温度窗口为 320 ~ 420 °C,最佳反应温度窗口主要集中在 340 ~ 380 °C,SCR 脱硝反应效率达到最高约 90%;SCR 反应器入口的气相主体硫酸氢铵的凝结温度为 270 ~ 320 °C;喷氨稀释风会降低 SCR 反应器运行温度,温度降低 2.6 ~ 2.9 °C;温度测量元件的允许误差对 SCR 反应器系统测量温度造成相对固定的影响,造成温度最大偏低约 4 °C。提出 SCR 脱硝反应器进口温度应集中在 350 ~ 390 °C。

**关键词:**选择性催化还原法;运行温度;脱硝反应器;硫酸氢铵

**中图分类号:**X701 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2015)02-0077-04

## Influencing factors of operating temperature of denitration SCR reactor

GU Qinghua, HU Xiuli

(Shenhua Guohua (Beijing) Electric Power Research Institute Co., Ltd., Beijing 100025, China)

**Abstract:** The lower operating temperature of SCR denitration reactor directly caused catalyst deactivation. In order to resolve this problem, taking the typical SCR denitration system of 600 MW coal-fired unit as research object, the influence of reaction temperature,  $\text{NH}_3\text{HSO}_4$  formation temperature in catalytic reaction region, sprayed ammonia diluted wind and permissible error of temperature measurement components on the temperature of denitration area was analyzed. The minimum safe operating temperature of SCR denitration reactor was determined. The results showed that, the activation temperature of vanadium-tungsten-titanium catalyst ranged from 320 °C to 420 °C. When the temperature was between 340 °C and 380 °C, the reaction had the best performance and the denitration efficiency reached about 90%. The condensation temperature of  $\text{NH}_3\text{HSO}_4$  which was the major component in gas phase was between 270 °C and 320 °C. The sprayed ammonia diluted wind reduced the denitration temperature by 2.6 °C to 2.9 °C. The permissible error of temperature measurement components had relatively fixed influence on SCR denitration reactor, the maximum reduction was about 4 °C. At last, the inlet temperature was determined in the range of 350 °C and 390 °C.

**Key words:** selective catalytic reduction; operating temperature; denitration SCR reactor;  $\text{NH}_3\text{HSO}_4$

## 0 引 言

$\text{NO}_x$  是造成大气污染的主要污染物之一,  $\text{NO}_x$  主要来自于煤的燃烧。欧美国家电煤占煤炭消费比例的 80% 以上, 国内电煤占比约 50%, 主要用于发电。减少燃煤  $\text{NO}_x$  排放主要有燃烧控制和烟

气脱硝 2 种方法, 其中烟气脱硝方法主要有非选择性催化还原法 (SNCR)、选择性催化还原法 (SCR)、吸附法、等离子法<sup>[1-2]</sup>。国家针对电厂烟气  $\text{NO}_x$  排放限值提出明确要求: GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》要求自 2014 年 7 月 1 日起, 现有火力发电锅炉烟气  $\text{NO}_x$  排放限值

收稿日期: 2014-12-20; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.017

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2007AA0618026)

作者简介: 顾庆华(1970—), 女, 黑龙江桦南人, 高级工程师, 从事脱硝系统的运营管理工作。E-mail: 312714744@qq.com

引用格式: 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.

达到  $100 \text{ mg/m}^3$ <sup>[3]</sup>。2015年1月1日实施的《中华人民共和国环境保护法》要求“环境保护坚持保护优先、预防为主、综合治理、公众参与、损害担责的原则”。

因此,近几年全国煤电机组整体进行了低氮燃烧技术改造和烟气脱硝装置加装。据中国环境保护产业协会统计,我国已投运的烟气脱硝机组容量由2008年底的3.4%上升至2013年底的50%,达到4.3亿kW。其中SCR技术因具有工艺成熟、能效好、安全稳定等优点,而得到广泛应用<sup>[4]</sup>。但由于脱硝项目在国内应用时间短,积累经验少,还未形成可推广的系统运行规范。至今,国内外学者在提高SCR反应效率方面做了大量研究,主要集中在催化机理、反应动力学、催化剂性能及硫酸氢铵生成机理与控制等方面。徐旭等<sup>[5]</sup>在420 t/h燃煤锅炉上安装脱硝SCR试验装置进行烟气脱硝试验,结果表明,在氨氮摩尔比0.9、温度325~350℃,控制氨逃逸量符合设计的条件下,SCR脱硝效率最高达90%。Schaub等<sup>[6]</sup>研究空速、NO<sub>x</sub>浓度等对脱硝效率的影响,认为合适的温度窗口对SCR脱硝反应有很大影响。董建勋等<sup>[7]</sup>研究了反应器入口烟气组分等对SCR催化剂脱硝反应和氨逃逸率的影响。吕刚等<sup>[8]</sup>研究表明SCR反应器进口烟气温度对催化反应效率存在重要影响。马双忱等<sup>[9]</sup>、Burke等<sup>[10]</sup>研究SCR脱硝过程出现硫酸氢铵的危害,分析了形成硫酸氢铵的影响因素,如氨氮摩尔比、SO<sub>3</sub>浓度、硫酸氢铵的露点温度等。笔者针对燃煤电站降低SCR脱硝反应区域的运行温度以控制NO<sub>x</sub>排放,造成催化剂失活的现状,分析了脱硝SCR催化反应温度、催化剂区域硫酸氢铵生成温度、还原剂稀释风、测温元件允差误差等对机组脱硝反应区域温度的影响,以期消除或减少SCR脱硝反应区域温度控制过低的不良影响。

## 1 SCR脱硝反应原理

SCR脱硝技术是在一定温度范围内,在V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>等催化剂的作用下,用氨或尿素等还原剂将烟气中NO<sub>x</sub>还原成N<sub>2</sub>,而几乎不发生NH<sub>3</sub>的氧化反应<sup>[11-12]</sup>。催化剂中TiO<sub>2</sub>为载体,具有较高的活性和抗SO<sub>2</sub>性能;V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及WO<sub>3</sub>为重要活性成分,由于V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>同时能促进SO<sub>2</sub>向SO<sub>3</sub>

转化,适当添加WO<sub>3</sub>有助于抑制SO<sub>2</sub>转化。

以NH<sub>3</sub>为还原剂的典型SCR工艺反应如下



SCR工艺反应中以反应(1)为主,这是由于烟气中约95%的NO<sub>x</sub>是以NO形式存在。反应条件改变时,可能发生NH<sub>3</sub>氧化、分解的副反应:



在SCR脱硝装置中,成型的催化剂模块安放在反应器箱体内。催化剂通常竖直布置,烟气由上向下流动通过催化剂孔道,脱硝反应同时完成。国内SCR反应器大多布置在锅炉省煤器和空气预热器之间,脱硝还原剂以液氨为主。典型SCR工艺流程如图1所示。

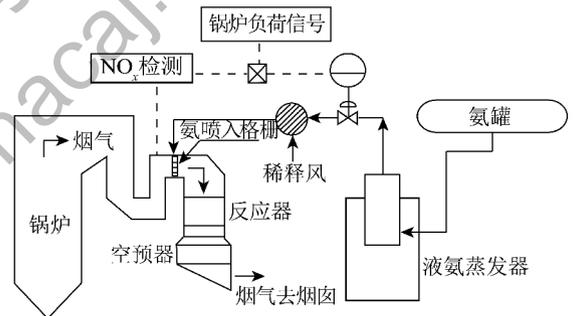


图1 典型SCR工艺流程

## 2 SCR脱硝运行温度的影响因素

### 2.1 脱硝SCR催化反应温度

目前电厂广泛使用的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂活性反应温度为320~420℃<sup>[8,13-14]</sup>。烟气温度过低(低于280℃)脱硝反应缓慢,达不到脱硝效果,甚至出现不利于脱除NO<sub>x</sub>的副反应,如烟气中H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>与NH<sub>3</sub>生成硫酸铵盐的反应变快,产物覆盖在催化剂表面,降低催化剂活性。因此当烟气温度低于催化剂最低运行温度时,必须停止喷氨。烟气温度过高,催化剂会出现微观结构高温烧结现象,彻底丧失活性。为防止高温烧结,要保证进入催化剂的烟气温度不能高于催化剂的允许温度,并在锅炉运行过程中避免油滴、未燃碳等可燃物颗粒堆积在催化剂表面,这是由于可燃物颗粒会二次燃烧造成高温,破坏催化剂物理结构,

减少其活性面积<sup>[15]</sup>。

氨氮摩尔比一定时,烟气温度对 SCR 脱硝反应效率的影响如图 2 所示。由图 2 可知,SCR 反应器入口烟气温度为 350 ~ 360 °C 时,SCR 脱硝反应效率达到最高约 90%;340 ~ 380 °C 的 SCR 脱硝反应效率均处于理想的较高水平<sup>[14]</sup>。随着烟气温度的继续升高,NH<sub>3</sub> 分解反应(式 6)、氧化反应(式 5、式 7)剧烈,NO<sub>x</sub> 脱除效率明显下降。

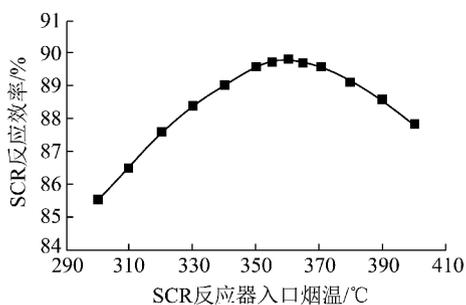
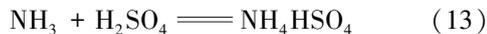
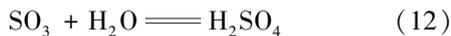
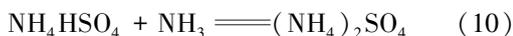


图 2 烟气温度对 SCR 脱硝反应效率的影响

## 2.2 催化剂区域硫酸氢铵生成温度

脱硝催化剂对 NO<sub>x</sub> 反应的同时,也会催化一定量烟气中的 SO<sub>2</sub> 生成 SO<sub>3</sub>,而烟气中原本含有一些 SO<sub>3</sub>。SCR 反应器入口喷入氨的量一般按照氨氮摩尔比 0.8 ~ 0.9 控制,理论上会在催化脱硝中全部反应,但由于催化剂老化、中毒或活性温度窗口不合适,喷入的氨不均匀等影响,会造成氨逃逸。还原剂氨会与 SO<sub>3</sub> 生成硫酸氢铵或硫酸铵<sup>[10,16]</sup>,主要反应如下



硫酸氢铵的熔点 147 °C,沸点 491 °C,具有黏性,易吸附烟气中的飞灰。硫酸氢铵首先附着在催化剂微孔中,造成部分催化剂微孔通道堵塞,增大催化剂压降,造成催化剂失效。由于硫酸氢铵在低温下具有黏附性和吸湿性,会黏附到脱硝下游设备并吸收湿气,造成设备腐蚀<sup>[12]</sup>。因此,脱硝过程中硫酸氢铵的生成是威胁脱硝系统及下游设备运行安全性的最主要副反应。

理论上,硫酸氢铵析出-蒸发过程是可逆的,即提高到足够的温度,会使析出的固相转为气相被烟气带走。但实践表明,SCR 脱硝系统的运行温度低

于硫酸氢铵析出温度时,催化剂的活性位及微孔被覆盖、失效,使宏观上的活性明显降低,系统脱硝效率降低。即使再将温度升高到析出温度之上,也无法改变和恢复催化剂的微观结构和性能。这是由于实际运行中,SCR 反应器安装在除尘器前,属于高灰布置,硫酸氢铵析出后马上有大量的灰裹夹进来,难以发生形态转化。

针对 SCR 脱硝过程中硫酸氢铵的形成规律和量化分析,至今没有统一认识,也没有在机组上进行测试研究。较一致的观点是硫酸氢铵的生成与烟气温度、NH<sub>3</sub> 及 SO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 分压正相关<sup>[10,13]</sup>。SCR 反应器入口的气相主体硫酸氢铵的凝结温度为 270 ~ 320 °C<sup>[9]</sup>,这也是目前钒钨钛系催化剂技术要求最低运行温度不低于 280 °C 的原因。

## 2.3 还原剂稀释风

氨选择催化还原脱硝(NH<sub>3</sub>-SCR)工艺的还原剂通过稀释风机将氨稀释后喷入 SCR 反应器入口,风机的风源为自然风。自然风温度低于脱硝区域温度,稀释风的喷入会降低 SCR 反应器区域温度。通常情况下,稀释风量为机组烟气量的 1% 左右,当自然环境温度低于 35 °C,不喷氨时反应器温度如果是 300 °C;喷氨后反应器温度将降低 2.6 ~ 2.9 °C。机组低负荷烟气量减少后,稀释风的喷入使温度降低幅度较大。由于稀释风喷入点即氨喷入隔栅在反应器入口测量位置下游,反应器出口测点多选在空气预热器入口,造成稀释风引起的温降难以察觉,建议将入口温度测点位置下移至最上层催化剂以上 1.0 ~ 2.0 m 流场图谱显示代表性好的区域,由于该处烟气中喷入了还原剂,烟气组分发生变化,不适合作为反应器入口烟气 NO<sub>x</sub> 浓度等参数的测量取样点。

另外低温稀释风造成的温降增加了机组能耗,加剧了脱硝催化剂低温运行的安全风险,应考虑通过适当方式加热稀释风,如在锅炉热风系统有富裕量的情况下,建议使用热风。

## 2.4 测温元件允许误差

SCR 脱硝反应系统温度的测量以工业热电偶作为感温元件,与二次测温仪表相配合,实现远距离测温。工作过程为:当热电偶的测量端与参比端存在温差时,电偶会产生热电势,二次测温仪表测量到热电势后转化为对应的温度信号。只有当热电偶的参比端保持为 0 时,产生的热电势才能直接反映测量端温度。在实际的脱硝反应器区域,热电偶参比端不可能为 0 且会不断变化,因此实际测得的温度会

产生一定误差。各种工业热电偶温度测量范围及允许误差见表1。由表1可知,SCR脱硝反应区域显示温度与实际温度存在一定偏差,偏差的绝对温度值在4℃左右。

表1 工业热电偶温度测量范围及允许误差

热电偶	分度号	等级	测量温度/℃	允许误差/℃
镍铬-镍硅(铝)	K	I	-40~1100	±1.5
		II	-40~1300	±2.5
镍铬硅-镍硅	N	I	-40~1100	±1.5
		II	-40~1300	±2.5
镍铬-铜镍	E	I	-40~800	±1.5
		II	-40~900	±2.5
铁-铜镍	J	I	-40~750	±1.5
		II	-40~750	±2.5

引起温度测量误差的因素除热电偶参比端温度变化外,还有3个较为明显的影响因素。一是热电偶的不稳定性。即使用过程中出现热电偶表面局部金属挥发,热电偶在有害气体中受到玷污和腐蚀,热电偶表面发生氧化或还原反应,使其脆化等,均会引起测量结果的不稳定。二是热电偶化学结构及物理状态的不均匀性。如生产用材料的化学成分及应力分布不均匀,使用环境不稳定因素引起的化学成分变化等。三是热电偶安装使用不合理<sup>[17]</sup>。实际使用中,不均匀电势引起的附加误差有时达几十度。为降低测量误差,应结合实际情况采取针对性措施,以降低上述因素对测值的影响。此外,还要做好热电偶的维护和校验工作,确保热电偶工作良好,并及时准确将校核后的计量温度传到集中控制单元,保证其可靠运行。

### 3 结 论

1) 钒钨钛系催化剂的活性温度窗口为320~420℃,最佳反应温度窗口主要集中在340~380℃,要求最低运行温度不低于280℃。SCR反应器入口的气相主体硫酸氢铵的凝结温度为270~320℃。喷氨稀释风会降低SCR反应器运行温度,温度降低2.6~2.9℃;温度测量元件的允许误差对SCR反应器系统测量温度造成相对固定的影响,造成温度最大偏低约4℃。

2) SCR脱硝反应进口测量温度较催化剂处温

度低7℃左右,这就要求生产中应在原有温度上增加7℃以上的宽裕量,一般为10℃。即使用钒钨钛系催化剂的SCR脱硝反应器进口的最低安全喷氨温度应为290℃;为防止反应器入口硫酸氢铵的凝结,SCR脱硝反应器进口温度应调至330℃以上;为确保最佳催化反应,SCR脱硝反应器进口温度应集中在350~390℃。

### 参考文献:

- [1] 李雪飞. 活性焦脱除NO性能研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 98-101.
- [2] 范玮. 煤粉工业锅炉产业发展现状及投资分析[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(4): 4-7.
- [3] 顾卫荣, 周明吉, 马薇. 燃煤烟气脱硝技术的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(9): 2084-2092.
- [4] 姜焯, 高翔, 吴卫红, 等. 操作条件对V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂选择性催化还原烟气脱硝性能的影响[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(2): 55-58, 62.
- [5] 徐旭, 应剑, 王新龙. 燃煤电厂选择性催化还原烟气脱硝系统的性能试验[J]. 动力工程学报, 2010, 30(6): 439-443.
- [6] Schaub G, Unruh D, Wang J, et al. Kinetic analysis of selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction (SCR) in a catalytic filter[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2003, 42(5): 365-371.
- [7] 董建勋, 李永华, 冯兆兴, 等. 选择性催化还原烟气脱硝反应器的变工况运行分析[J]. 动力工程, 2008, 28(1): 142-146.
- [8] 吕刚, 宋崇林, 高文斌, 等. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂制备及其SCR性能研究[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(11): 1969-1972.
- [9] 马双忱, 郭蒙, 宋卉丹, 等. 选择性催化还原中硫酸氢铵的形成机理及影响因素[J]. 热力发电, 2014, 43(2): 75-78.
- [10] Burke J M, Johnson K L. Ammonium sulfate and bisulfate formation in airpreheaters[R]. Washington: United States Environment Protection Agency, 1982.
- [11] 刘淑娟. 选择性催化还原SCR控制NO<sub>x</sub>排放的机理研究[J]. 杨凌职业技术学院学报, 2007, 6(3): 8-10.
- [12] 陈崇明, 宋国升, 邹斯诣. SCR催化剂在火电厂的应用[J]. 电站辅机, 2010, 31(4): 14-17.
- [13] Pio Forzatti. Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222(1/2): 221-236.
- [14] 周响球, 杨晨. 选择性催化还原脱硝反应器数学模型及仿真[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2007, 30(6): 39-43.
- [15] 孙克勤, 钟秦. 火电厂烟气脱硝技术及工程应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 43-47.
- [16] 王杭州. SCR对脱硝效率及SO<sub>2</sub>转化影响分析[J]. 电力科学与工程, 2008, 25(5): 17-19.
- [17] 蔡锡松. 对热电偶温度计量误差与修正方法的分析[J]. 科技资讯, 2011(17): 113.