

# 商用蜂窝式 SCR 催化剂脱除 NO<sub>x</sub> 试验研究

陈崇明<sup>1</sup>, 郁金星<sup>2</sup>, 陈二松<sup>1</sup>, 李振海<sup>1</sup>

(1. 国网河北省电力公司电力科学研究院, 河北 石家庄 050021; 2. 河北省电力建设调整试验所, 河北 石家庄 050021)

**摘要:**为了评价燃煤电厂广泛采用的选择性催化还原工艺对不同形态 NO<sub>x</sub> 的脱除效果, 以某商用蜂窝式 SCR 催化剂为例, 在 SCR 脱硝试验装置上研究了氧量、温度、空速、氨氮摩尔比等反应条件对 NO、N<sub>2</sub>O 和 NO<sub>2</sub> 脱除过程的影响。结果表明, 氧量可以促进 NO 氧化以及 NO 与氨的催化还原反应; 高温可以促进 NO 的脱除和氨气氧化为 N<sub>2</sub>O; 空速升高会导致 NO 脱除率先升高后降低; 氨氮摩尔比提高在促进 NO 脱除的同时会增加氨逃逸; 与 NO<sub>2</sub> 可以完全脱除相反, N<sub>2</sub>O 与氨气不发生反应。因此, 为真正实现 NO<sub>x</sub> 的超净排放, 应适当控制锅炉运行参数避免 N<sub>2</sub>O 的生成。

**关键词:**SCR 催化剂; NO<sub>x</sub> 脱除; 氨气氧化

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2017)05-0088-04

## Experimental research on NO<sub>x</sub> removal by using a commercial honeycomb type SCR catalysts

CHEN Chongming<sup>1</sup>, YU Jinxing<sup>2</sup>, CHEN Ersong<sup>1</sup>, LI Zhenhai<sup>1</sup>

(1. State Grid Hebei Electric Power Research Institute, Shijiazhuang 050021, China; 2. Hebei Electric Power Commissioning Institute, Shijiazhuang 050021, China)

**Abstract:** To evaluate the removing effect of different forms of NO<sub>x</sub> by SCR (selective catalytic reduction) technology widely used in coal-fired power plants, this study takes the commercial honeycomb type SCR catalysts as an example to investigate the influence of oxygen concentration, temperature, space velocity and mole ratio of NH<sub>3</sub>/NO on NO, NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O removing process in a SCR denitration test rig. The results showed that oxygen could improve the oxidation of NO and catalytic reducing reaction between NO and NH<sub>3</sub>. High temperature could promote the removal of NO and oxidation of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub>O. And increasing space velocity, the NO removal would trend from rise to decline; as well, high mole ratio of NH<sub>3</sub>/NO could accelerate the NO removal and NH<sub>3</sub> releasing. However, the removal of NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O is hard to achieve completely react with NH<sub>3</sub>. Thus, for ultra-low NO<sub>x</sub> emission, the coal combustion parameters should be optimized properly to avoid the formation of N<sub>2</sub>O.

**Key words:** SCR catalyst; NO<sub>x</sub> removal; ammonia oxidation

## 0 引言

选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 技术由于技术成熟、脱硝效率高、无二次污染等, 在燃煤电厂得到了广泛的应用。催化剂是 SCR 工艺的核心, 对控制 NO<sub>x</sub> 排放和实现脱硝

装置的经济稳定运行具有重要影响。当前电厂普遍采用的商用催化剂是 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 基催化剂, 包括平板式、蜂窝式、波纹板式 3 种形式<sup>[1-2]</sup>。其中, 蜂窝式催化剂采用均质整体挤压的方法制造, 本体全部为催化剂成分, 具有活性高、比表面积大的特点, 其在电厂所占比重达 80% 以上<sup>[3-4]</sup>。燃煤锅炉产生的

收稿日期: 2017-04-06; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2017.05.017

基金项目: 冀电调试资助项目 (TSS2016-09)

作者简介: 陈崇明 (1983-), 男, 河北石家庄人, 高级工程师, 硕士, 从事燃煤电厂脱硫、脱硝、除尘技术的研究。E-mail: 15081890569@163.com

引用格式: 陈崇明, 郁金星, 陈二松, 等. 商用蜂窝式 SCR 催化剂脱除 NO<sub>x</sub> 试验研究 [J]. 洁净煤技术, 2017, 23(5): 88-91.

CHEN Chongming, YU Jinxing, CHEN Ersong, et al. Experimental research on NO<sub>x</sub> removal by using a commercial honeycomb type SCR catalysts [J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(5): 88-91.

NO<sub>x</sub> 污染物包括 N<sub>2</sub>O、NO 和 NO<sub>2</sub> 等多种形态<sup>[5-6]</sup>。大部分燃煤电厂烟囱入口的连续在线监测系统 (CEMS) 具备对 NO 进行测试的能力,极少部分电厂能够同时测试 NO 和 NO<sub>2</sub>,但是没有电厂能够测试 N<sub>2</sub>O。对于执行超净排放标准的机组,研究发现某些类型锅炉,特别是循环流化床锅炉的出口烟气中 NO 和 NO<sub>2</sub> 都是不可忽视的烟气污染物<sup>[7-9]</sup>。当前对 SCR 催化剂性能方面的研究较多,但是很少考虑 SCR 催化剂对 NO<sub>2</sub> 和锅炉燃烧条件控制不合理产生的 N<sub>2</sub>O 的脱除影响。本文在脱硝试验装置上研究了反应条件对商用蜂窝式 SCR 催化剂脱除 NO<sub>x</sub> (NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>) 性能的影响,为电厂脱硝装置的运行及调整提供参考。

## 1 试 验

### 1.1 试验装置

商用蜂窝式 SCR 催化剂脱除 NO<sub>x</sub> 试验装置如图 1 所示。装置主要由模拟气瓶组、预热器、混合器、催化反应器及烟气分析测试系统组成。模拟烟气采用 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 钢瓶气配置,经一级混合器后进入预热器,然后与 NH<sub>3</sub> 在二级混合器混合进入反应器;模拟烟气中的水蒸气通过注射泵将去离子水加入预热器实现。NO<sub>x</sub> 钢瓶气为 NO、N<sub>2</sub>O 的混合物,NH<sub>3</sub> 钢瓶气纯度为 10%,其余钢瓶气均为纯气。反应器为固定床式,采用三段升温程序控制,可放置 3×3 孔,长度为 30 cm 的催化剂。反应器入出口烟气浓度由 MKS 公司生产的 2030 型多组分烟气分析仪进行在线测量。

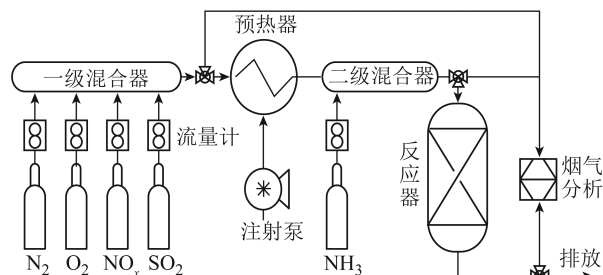


图 1 商用蜂窝式 SCR 催化剂脱除 NO<sub>x</sub> 试验装置

Fig. 1 Test device for NO<sub>x</sub> removal research of commercial honeycomb type SCR catalysts

利用图 1 所示试验装置,测试不同氧量、温度、空速、氨氮摩尔比(氨气浓度与 NO 和 NO<sub>2</sub> 浓度之和的比值)条件下 NO<sub>x</sub> 的脱除效率。其中,模拟烟气中 NO、SO<sub>2</sub> 及水蒸气含量均调整至设计值,分别

为  $304 \times 10^{-6}$ 、 $1\ 200 \times 10^{-6}$ 、6%。

### 1.2 蜂窝式催化剂理化特性检测及分析

微观结构的分析采用低温吸附原理,测试仪器为 NOVA200E 孔容孔径测试仪;化学成分采用 X 射线荧光光谱分析仪 (XRF) 进行测试。经测定,蜂窝催化剂的比表面积为  $50.02\ \text{m}^2/\text{g}$ ,总孔容  $0.24\ \text{cm}^3/\text{g}$ ,平均孔径为  $17.82\ \text{nm}$ ,与大多数催化剂的微观结构参数类似<sup>[10-12]</sup>。蜂窝催化剂主要成分含量见表 1。可以看出,载体 TiO<sub>2</sub> 在催化剂中所占比重最大;WO<sub>3</sub> 次之,其主要作用是增强催化剂的整体强度;作为促进氨气和 NO<sub>x</sub> 反应的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量仅为 0.86%;此外还含有部分 SiO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、BaO 和 CaO。

表 1 蜂窝催化剂主要成分含量

Table 1 Concentration of main compositions in

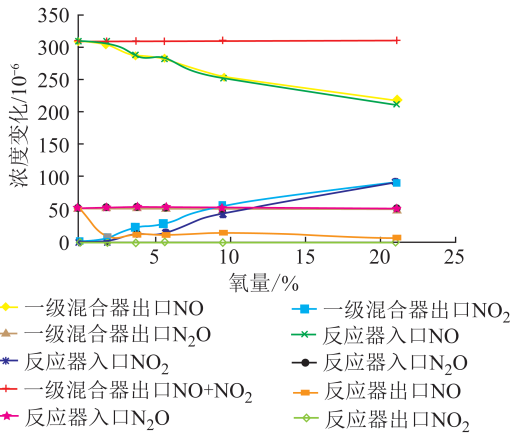
honeycomb type catalysts						%
TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	BaO	CaO
77.64	0.86	5.29	3.70	3.66	2.51	2.40

## 2 结果及讨论

### 2.1 氧量的影响

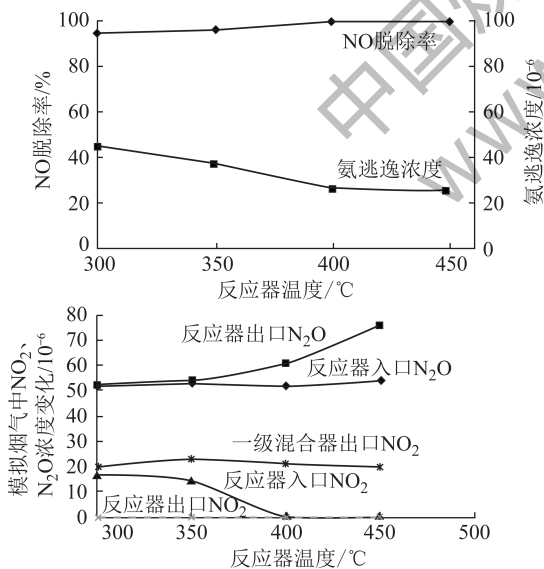
反应器温度  $350\ ^\circ\text{C}$ 、空速  $3\ 000\ \text{h}^{-1}$ 、氨氮摩尔比 1.1 条件下,研究了氧量变化对催化剂脱除 NO<sub>x</sub> 的影响,发现反应器入口 NO、NO<sub>2</sub> 浓度随着氧量不同而变化。测试了一级混合器出口和反应器入口(喷氨前后)NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub> 浓度随氧量变化,如图 2 所示。随着氧量增加,一级混合器出口 NO<sub>2</sub> 体积分数逐渐升高,NO 体积分数逐渐下降,N<sub>2</sub>O 体积分数无变化。由于一级混合器出口 NO 和 NO<sub>2</sub> 体积分数之和基本恒定,表明 NO<sub>2</sub> 完全来自于 NO 的氧化,且 NO 氧化率随着氧气体积分数的提高逐渐增大,对于燃煤电厂常见的氧量条件(2%~6%),NO 氧化率为 2%~8%。从一级混合器出口和反应器入口 NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub> 浓度变化可以看出,在无催化剂条件下,NO 和 N<sub>2</sub>O 与氨气不发生反应,仅有少量 NO<sub>2</sub> 和氨气发生还原反应。

在催化条件下,N<sub>2</sub>O 仍然不会和氨气发生反应;氧量可以促进 NO 与 NH<sub>3</sub> 的还原反应,但是当氧量超过 2% 时,其促进作用不会随着氧量的升高而增大;反应器出口 NO<sub>2</sub> 浓度基本接近 0,这是由于反应器入口 NO<sub>2</sub> 体积分数相对较低,导致其和氨气在反应器内部反应较为完全造成的。

图2 氧量对NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>体积分数的影响Fig. 2 Effect of oxygen on the concentration of NO, N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub>

## 2.2 温度的影响

空速 3 000 h<sup>-1</sup>、氨氮摩尔比 1.1、氧量 4% 条件下,研究了反应器温度对催化剂脱除 NO<sub>x</sub> 的影响。不同温度条件下,NO 脱除率和反应器出口逃逸氨变化如图 3 所示。随着温度升高,NO 脱除率逐渐增加,即使温度超过催化剂允许最高连续温度 430 °C,也未出现效率下降;同时,随着温度的升高,反应器出口氨逃逸浓度逐渐下降。

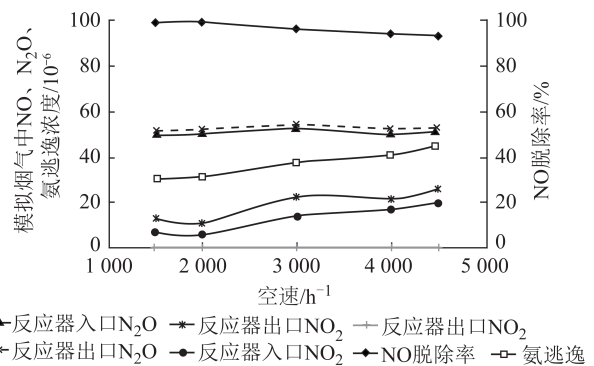
图3 反应器温度对NO脱除和入口、出口NO<sub>x</sub>体积分数的影响Fig. 3 Effect of reactor temperature on the NO removal and inlet and outlet concentration of N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub>

对一级混合器出口和反应器入口、出口模拟烟气中 N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub> 体积分分数进行测试,如图 3 所示。在二级

混合器中,无催化剂作用下,温度越高,NO<sub>2</sub> 更易于与氨气发生反应;当温度达到 400 °C 时,超过 20 × 10<sup>-6</sup> 的 NO<sub>2</sub> 几乎全部与氨气在非催化条件下发生还原反应。在反应器入口 N<sub>2</sub>O 体积分分数基本不变的情况下,反应器出口 N<sub>2</sub>O 体积分分数随着温度升高而逐渐增加。反应器温度 450 °C 时,关闭了 NO<sub>x</sub> 钢瓶,反应器出口 N<sub>2</sub>O 体积分分数仍达 22 × 10<sup>-6</sup>,表明 N<sub>2</sub>O 来源于氨气的氧化。SCR 催化条件下,氨气氧化率随着温度升高而增大,反应器温度 300 ~ 450 °C,氨气氧化率为 0.17% ~ 6.77%。因此,应控制 SCR 入口烟气温度,避免 N<sub>2</sub>O 的生成。

## 2.3 空速的影响

氨氮摩尔比 1.1、氧量 4%、温度 350 °C 条件下,研究了空速对催化剂脱除 NO<sub>x</sub> 的影响,如图 4 所示。随着气量增加,一级混合器出口 NO<sub>2</sub> 浓度有增大的趋势,但是对于 NO<sub>2</sub> 和氨在二级混合器中的非催化还原反应没有特别影响;试验空速范围内,N<sub>2</sub>O 均不会与氨气发生反应;空速由 1 500 h<sup>-1</sup> 升到 2 000 h<sup>-1</sup>,气体传质作用加强,NO 脱除率略有升高;空速由 2 000 h<sup>-1</sup> 升高到 4 500 h<sup>-1</sup>,因烟气停留时间下降的影响更加显著,导致 NO 脱除率下降,氨逃逸浓度明显升高;但是即使空速达到 4 500 h<sup>-1</sup>,NO 脱除率仍然高达 92%,表明该商用催化剂活性相对稳定。

图4 空速对反应器入口、出口NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>体积分数的影响Fig. 4 Effect of space velocity on the reactor inlet and outlet concentration of NO, N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub>

## 2.4 氨氮摩尔比的影响

空速 3 000 h<sup>-1</sup>、氧量 4%、温度 350 °C 条件下,研究了氨氮摩尔比变化对催化剂脱除 NO<sub>x</sub> 的影响,如图 5 所示。随着氨氮摩尔比升高,反应器出口 NO 体积分分数逐渐降低,NO 脱除率逐渐增大,但是即使

氨氮摩尔比超过 1.0, NO 脱除率最高不超过 96%; 由于反应器入口 NO<sub>2</sub> 浓度仅为  $14 \times 10^{-6}$ , 在较低氨量条件下, 反应器出口 NO<sub>2</sub> 体积分数即趋近于 0; 在试验氨氮摩尔比条件下, 反应器出口 N<sub>2</sub>O 体积分数无明显变化, 即 N<sub>2</sub>O 不会与氨气发生反应。然而, 喷氨量增加在促进 NO 脱除的同时, 也会造成氨逃逸升高。当氨氮摩尔比达 0.93 时, 反应器出口氨浓度达到  $7 \times 10^{-6}$ , 超过了  $3 \times 10^{-6}$  的设计值。

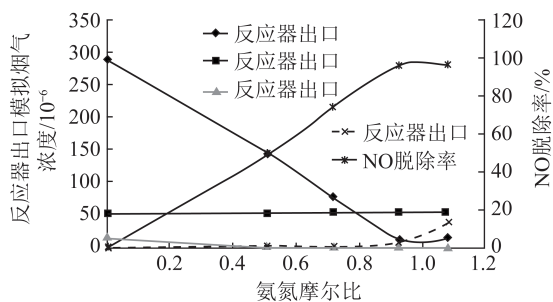


图 5 氨氮摩尔比对脱硝效率和反应器出口烟气浓度的影响

Fig. 5 Effect of mole ratio of NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> on the denitration efficiency and outlet concentration of simulated flue gas

### 3 结 论

1) 仅有少量 NO<sub>2</sub> 可以和氨气在无催化剂条件下发生还原反应; 氧量可以促进 NO 氧化, 且在低于 2% 时, 可以明显促进 NO 和氨的催化还原反应。

2) NO 脱除率随着烟气温度升高而增大, 但是温度过高会促进氨气氧化为 N<sub>2</sub>O, 产生新的污染物; 空速增加会促进气体传质的同时降低停留时间, 导致 NO 脱除率先升高后降低; 随着氨氮摩尔比的增加, NO 脱除率逐渐增大, 但氨逃逸会逐渐升高。

3) 由于 SCR 催化剂不会促进 N<sub>2</sub>O 与氨气的还原反应, 电厂应优化控制煤炭燃烧参数避免 N<sub>2</sub>O 的生成, 以真正实现 NO<sub>x</sub> 的超净排放。

#### 参考文献 (References):

[1] 赵瑞, 刘毅, 廖海燕, 等. 火电厂脱硝催化剂寿命管理现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 134-138.  
ZHAO Rui, LIU Yi, LIAO Haiyan, et al. Status and development tendency of denitration catalyst life management in thermal power plant[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 134-138.

[2] 孟小然, 于艳科, 陈进生, 等. 平板式 SCR 催化剂的性能检测[J]. 中国电力, 2014, 47(12): 144-148.  
MENG Xiaoran, YU Yanke, CHEN Jinsheng, et al. Performance testing of plate SCR catalysts[J]. Electric Power, 2014, 47(12): 144-148.

[3] 席文昌, 刘清才, 魏春梅. 蜂窝式脱硝催化剂在燃煤电厂中的

应用研究[J]. 材料导报, 2008, 22(7): 282-284.

XI Wenchang, LIU Qingcai, WEI Chunmei. Application research of honeycomb deNO<sub>x</sub> catalyst in coal fired power plant[J]. Material review, 2008, 22(7): 282-284.

[4] 黄锐, 席文昌, 陈付国. 蜂窝式催化剂在选择性催化还原法烟气脱硝中的应用[J]. 华电技术, 2010, 32(11): 79-81.  
HUANG Rui, XI Wenchang, CHEN Fuguo. Application of honeycomb bed catalyst in flue gas denitration using selected catalytic reduction method[J]. Huadian Technology, 2010, 32(11): 79-81.

[5] 高洪培, 刘家磊. 循环流化床燃烧中 NO<sub>x</sub> 及 SO<sub>2</sub> 排放特性试验研究[J]. 洁净煤技术, 2002, 8(4): 32-34.  
GAO Hongpei, LIU Jialei. Emission specific property experiment study of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> in circulating fluidized bed combustion[J]. Clean Coal Technology, 2002, 8(4): 32-34.

[6] 杨冬, 徐鸿, 陈海平. 燃煤循环流化床锅炉 N<sub>2</sub>O 排放影响因素分析[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(6): 63-67.  
YANG Dong, XU Hong, CHEN Haiping. Analysis of the influence factors on N<sub>2</sub>O emission in circulating fluidized bed boiler using coal[J]. Clean Coal Technology, 2009, 15(6): 63-67.

[7] 王勤辉, 骆仲泐, 李绚天, 等. 循环流化床锅炉氮氧化物的生成与分解模型[J]. 燃料化学学报, 1998, 26(2): 108-113.  
WANG Qinhui, LUO Zhongyang, LI Xuantian, et al. Modeling of NO and N<sub>2</sub>O formation and decomposition in circulating fluidized bed boiler[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1998, 26(2): 108-113.

[8] 殷立宝, 阎维平, 叶学民, 等. CFB 锅炉燃烧中 N<sub>2</sub>O 的生成机理与减排控制[J]. 锅炉制造, 2004(1): 14-17.  
YIN Libao, YAN Weiping, YE Xuemin, et al. Formation mechanism of N<sub>2</sub>O in CFB boiler and some measures of decomposing N<sub>2</sub>O [J]. Boiler Manufacturing, 2004(1): 14-17.

[9] 柳静献, 张海燕, 常德强, 等. NO<sub>2</sub> 对烟气除尘用聚苯硫醚滤料机械性能的影响[J]. 东北大学学报, 2010, 31(7): 1030-1034.  
LIU Jingxian, ZHANG Haiyan, CHANG Deqiang, et al. Effect of NO<sub>2</sub> on mechanism properties of polyphenylene sulfide filter for smoke dust removal[J]. Journal of Northeastern University, 2010, 31(7): 1030-1034.

[10] 陈崇明, 侯海萍, 邹斯诣, 等. 某电厂 SCR 烟气脱硝系统故障诊断[J]. 中国电力, 2016, 49(5): 63-66.  
CHEN Chongming, HOU Haiping, ZOU Siyi, et al. Fault Diagnosis of the SCR System in a Power Plant[J]. Electric Power, 2016, 49(5): 63-66.

[11] 晏敏, 赵凯, 朱跃. 燃煤电厂运行中脱硝催化剂的性能检测评价与分析[J]. 中国电力, 2016, 49(7): 168-172.  
YAN Min, ZHAO Kai, ZHU Yue. Performance assessment and analysis of denitration catalyst in coal-fired power plant[J]. Electric Power, 2016, 49(7): 168-172.

[12] 张发捷, 张强, 程广文, 等. SCR 脱硝催化剂再生技术试验研究[J]. 热力发电, 2015, 44(3): 34-40.  
ZHANG Fajie, ZHANG Qiang, CHENG Guangwen, et al. Regeneration technology of SCR catalysts: an example study[J]. Thermo Power Generation, 2015, 44(3): 34-40.