

电厂脱硝催化剂活性下降分析

罗茂强 徐磊 曹剑锋

浙江浙能科技环保集团股份有限公司 浙江 杭州 311121

摘要: 本文聚焦电厂脱硝催化剂活性下降问题展开深入研究。详细剖析了中毒原因, 涵盖碱金属、碱土金属及砷、硫、磷等元素中毒对催化剂活性的影响; 分析了物理损伤与堵塞、高温烧结与活性成分流失、烟气条件与系统运行因素等导致活性下降的因素。针对这些问题, 提出从催化剂选择与优化、烟气条件调控与系统优化、催化剂维护与再生技术三方面的应对策略。

关键词: 电厂脱硝催化剂; 活性下降; 原因分析; 应对策略

引言: 在环保标准日益严苛的当下, 电厂对氮氧化物排放控制极为重视。选择性催化还原技术作为主流脱硝工艺, 其核心的催化剂性能关乎脱硝成效。然而, 在实际运行中, 脱硝催化剂常因多种复杂因素导致活性下降, 如中毒、物理损伤、高温影响以及烟气条件和系统运行因素等。这不仅降低脱硝效率, 还增加运行成本, 无法满足环保需求。因此, 深入分析其活性下降原因并探寻有效应对策略, 对电厂脱硝系统稳定运行和可持续发展意义重大。

1 电厂脱硝技术及催化剂概述

随着环保标准日益严格, 电厂对氮氧化物(NO_x)排放控制愈发重视。在众多脱硝技术中, 选择性催化还原(SCR)技术凭借其高效性与稳定性, 成为电厂脱硝的主流工艺, 而其中的催化剂则是技术核心。SCR脱硝技术基本原理是在催化剂作用下, 利用还原剂(如液氨、尿素等)有选择性地 将烟气中的 NO_x 还原为氮气和水。在电厂实际运行中, 该技术通常将反应器布置在省煤器与空气预热器之间。此位置的烟气温度能较好契合催化剂活性温度要求, 可让反应高效进行。比如在高含尘工艺里, 这一布置方式能充分利用高温烟气, 减少额外加热设备投入。但高含尘烟气也会给催化剂带来挑战, 如飞灰磨损、堵塞等问题。SCR脱硝技术所用催化剂类型多样, 目前常用的为 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 系列, 以 TiO_2 作为主要载体, V_2O_5 为主要活性成分。从结构形式上, 催化剂主要分为板式、蜂窝式和波纹板式。板式催化剂以不锈钢金属板压成的金属网为基材, 将 TiO_2 、 V_2O_5 等混合物黏附在上面, 经压制、煅烧后组装成模块, 其通流面积大, 可达85%以上, 在防堵灰方面表现出色。蜂窝式催化剂一般为均质催化剂, 将 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 等混合物通过陶瓷挤出设备制成元件, 再组装成标准模块, 其通流面积一般在80%左右, 活性较高。波纹板式催化剂以玻

璃纤维加强的 TiO_2 为基材, 将 WO_3 、 V_2O_5 等活性成份浸渍到表面, 制作工艺相对复杂, 流通面积与蜂窝式相近, 但壁面夹角小且数量多, 容易积灰^[1]。这些催化剂在实际应用中, 性能受多种因素影响。比如温度, 适宜的运行温度范围对其活性发挥至关重要, 常用的钒钛系催化剂适宜温度一般在300-400℃, 超出这个范围, 催化剂活性可能下降甚至发生热烧结。还有烟气中的杂质, 像飞灰、碱金属、碱土金属、砷等, 会导致催化剂堵塞、中毒, 降低其活性和使用寿命。

2 电厂脱硝催化剂活性下降原因分析

2.1 中毒原因

在电厂脱硝过程中, 催化剂活性下降的中毒原因主要涉及碱金属与碱土金属中毒, 以及砷、硫、磷等元素中毒。(1) 碱金属与碱土金属中毒: 燃料在燃烧过程中, 会产生包含碱金属(如钠、钾)和碱土金属(如钙、镁)的飞灰。这些金属会与催化剂发生化学反应。比如碱金属会和催化剂活性成分相结合, 形成稳定化合物, 占据活性位点, 减少活性位点数量。高碱煤为燃料的电厂, 催化剂受碱金属影响显著, 当催化剂中碱金属含量达到一定阈值, 脱硝效率会急剧下降。碱土金属则会在催化剂表面发生沉积, 阻碍反应物与活性位点接触, 降低催化剂活性, 虽然影响程度相对碱金属略小, 但长期作用也会明显影响脱硝效率。(2) 砷、硫、磷等元素中毒: 煤炭等燃料中存在砷元素, 燃烧时会生成 As_2O_3 , 其与催化剂活性成分反应, 生成稳定砷酸盐类物质, 使催化剂活性位点被占据, 导致催化剂失活, 对催化剂活性危害严重且不可逆。当燃料中的硫含量过高, 烟气中的 SO_2 在催化剂作用下被氧化为 SO_3 , SO_3 与烟气中的 NH_3 和 H_2O 反应生成硫酸铵或硫酸氢铵, 这些物质会覆盖在催化剂表面, 阻碍反应物与催化剂接触, 降低催化剂活性。而燃料中的磷元素在燃烧后形成的化合物也可

能会对催化剂的结构和活性位点造成破坏,进而影响催化剂活性,降低脱硝效率。

2.2 物理损伤与堵塞:

在电厂脱硝过程中,催化剂的物理损伤与堵塞是导致其活性下降的重要原因。(1)高速烟气携带的飞灰磨损:电厂运行时,高速流动的烟气中裹挟着大量飞灰颗粒。这些飞灰颗粒硬度不一,形状也不规则。当它们随烟气与催化剂表面接触时,会对催化剂产生持续的冲刷作用。尤其在催化剂的迎风面,飞灰颗粒的撞击频率和力度更大。长时间的冲刷使得催化剂表面的活性物质逐渐流失,物理结构遭到破坏。(2)积灰与孔道堵塞:一方面,烟气中的飞灰在重力和气流作用下,会逐渐在催化剂表面沉积形成积灰^[2]。这些积灰不仅会覆盖催化剂表面,减少有效反应面积,还会进一步进入催化剂的孔道。另一方面,在SCR脱硝过程中,烟气中的SO₂被氧化为SO₃后,与NH₃和H₂O反应生成的硫酸铵、硫酸氢铵等盐类物质也会在一定条件下沉积在催化剂孔道内。随着时间推移,积灰和盐类物质不断积累,孔道逐渐被堵塞。孔道堵塞后,反应物(NO_x、NH₃、O₂)难以扩散进入催化剂内部与活性位点接触,反应无法充分进行,最终导致催化剂活性下降,脱硝效率降低。

2.3 高温烧结与活性成分流失

在电厂脱硝过程中,高温烧结与活性成分流失是导致催化剂活性下降的重要因素。(1)高温环境下的烧结现象:当催化剂处于高温环境时,尤其是长期处于450℃以上,其内部会发生显著变化。从晶体结构来看,高温使催化剂内部原子的热运动加剧,原本分散且排列有序的晶体结构逐渐被破坏。微小的晶粒开始相互聚集、融合,晶粒尺寸不断增大。这种晶体结构的改变直接影响了催化剂的比表面积。比表面积是衡量催化剂活性的关键指标,较大的比表面积能提供更多的活性位点,有利于反应物与催化剂的充分接触和反应。随着高温烧结的发生,晶粒的聚集长大使得比表面积大幅减小,活性位点相应减少,导致催化剂对脱硝反应的催化能力下降,脱硝效率降低。(2)活性成分流失:在长期高温运行状态下,催化剂中的活性成分会逐渐流失。以常用的钒钛系催化剂为例,其中的活性成分如V₂O₅在高温作用下,化学键的稳定性受到影响,部分V₂O₅会发生挥发或者与其他物质发生化学反应而脱离催化剂表面。活性成分的流失直接导致活性位点数量减少,使得催化剂对NO_x的催化还原能力减弱。

2.4 烟气条件与系统运行因素

在电厂脱硝过程中,烟气条件与系统运行因素对催

剂活性和脱硝效率有着重要影响。(1)烟气温度与流速的影响:烟气温度对催化剂活性影响明显。在200-400℃范围内,温度升高,反应速率加快,反应物分子在催化剂表面的吸附和反应活性增强,催化剂活性和脱硝效率逐渐增加。但当温度超过400℃,催化剂活性开始下降,高温可能导致催化剂活性组分烧结、晶体结构变化,降低活性位点数量和活性。烟气流速同样关键,流速过快,烟气与催化剂接触时间过短,反应物来不及充分反应就被带出,导致脱硝效率降低;流速过慢,飞灰易在催化剂表面堆积,造成堵塞,影响催化剂活性。

(2)氨氮比与烟气流动分布:氨氮比是影响脱硝效率的关键因素。当氨氮比过低,NO_x不能充分与氨气反应,脱硝效率降低;氨氮比过高,不仅造成氨气浪费,还可能生成副产物,如硫酸氢铵等,堵塞催化剂孔道,降低催化剂活性。适宜的氨氮比一般控制在0.9-1.05之间,此时脱硝效率较高且能避免氨气过量带来的负面影响。而烟气流动分布不均,会使部分催化剂区域烟气流量过大或过小。流量过大区域,反应物与催化剂接触时间不足;流量过小区域,催化剂利用率低,这两种情况都会导致整体脱硝效率下降。

3 电厂脱硝催化剂活性下降的应对策略

3.1 催化剂选择与优化

为有效应对电厂脱硝催化剂活性下降的问题,在催化剂选择与优化方面可采取以下措施。(1)选用耐高温、抗中毒的催化剂材料:高温和中毒是导致催化剂活性下降的关键因素。在高温工况下,应选用含有特殊助剂的催化剂材料,如增加WO₃或MoO₃的含量。这些助剂能有效提高催化剂的抗高温烧结能力,减缓催化剂因高温导致的晶体结构变化和比表面积减小。针对燃料中可能含有的碱金属、碱土金属以及砷、硫、磷等有毒元素,可选择具有特殊配方的催化剂,这些催化剂能够增强对这些毒物的耐受性,减少活性位点被占据的情况,从而降低中毒风险,维持催化剂的活性。(2)优化催化剂的结构设计,提高抗磨损性能:从结构设计角度,在飞灰浓度高、颗粒硬度大的工况下,增大催化剂的孔径和节距,减少飞灰在孔道内的沉积和堵塞^[3]。同时对催化剂的迎风面进行特殊处理,比如采用表面硬化技术,提高其表面硬度,降低飞灰冲刷对催化剂表面的磨损程度。

3.2 烟气条件调控与系统优化

为应对电厂脱硝催化剂活性下降问题,可从烟气条件调控与系统优化方面入手,具体措施如下。(1)合理控制烟气温度与流速:烟气温度和流速对催化剂活性影响显著。电厂需安装高精度的温度监测设备,实时监控

烟气温度。当温度过高时,可通过增加冷却风量、调整燃烧器燃料供给等方式降温;温度过低则可利用余热回收装置对烟气进行预热,确保其处于催化剂适宜的活性温度区间。对于烟气流速,应依据催化剂设计参数,通过调节风机转速、优化烟道管径等手段,使烟气流速稳定在合理范围,避免因流速过快导致反应物与催化剂接触时间不足,或流速过慢引发飞灰堆积。(2)优化氨喷射系统:氨喷射系统直接关系到氨氮比的合理性。首先,要对现有氨喷射系统进行全面评估,检查喷头是否存在堵塞、磨损等问题,及时维修或更换。其次,利用先进的流量控制技术,如采用智能调节阀,根据烟气中NOx的实时浓度精确调节氨气的喷射量,确保氨氮比始终维持在0.9-1.05的最佳范围,从而提高脱硝效率,减少氨气的浪费和副产物的生成。(3)改善烟气流动分布:在烟道内合理布置导流板,引导烟气均匀流动,减少局部涡流或偏流现象。比如,可将长方形烟道分成若干份,并安装具有一定倾斜角度的导流板,使烟气均匀分流。还可以在催化剂入口处设置均流装置,如多孔板,让烟气在进入催化剂前充分混合均布,提高催化剂的整体利用率,保障脱硝系统稳定高效运行。

3.3 催化剂维护与再生技术

为有效应对电厂脱硝催化剂活性下降,在催化剂维护与再生技术方面,可采取以下关键举措。(1)定期清灰与维护:定期清灰是维持催化剂活性的基础工作。电厂应制定严格的清灰计划,利用声波吹灰器或蒸汽吹灰器,按一定周期对催化剂进行吹扫,及时清除表面的积灰,防止灰尘长期附着、累积,影响脱硝效率。在锅炉停机前,要对脱硝系统进行全面深度吹灰,彻底去除沉积在催化剂表面的粉尘和杂质。机组停运后,还需使用真空吸尘器等设备,全方位清扫催化剂表面的粉尘、铁锈等,确保其表面洁净。同时对催化剂进行细致检查,查看是否存在腐蚀、堵塞或损坏情况,一旦发现问题,

及时进行修补或更换;对氨喷嘴、导流板等附属设备也需检查,保证其正常运行。此外,在机组停运期间,采取有效措施防止湿气进入催化剂区域,可使用干燥剂或除湿机,将脱硝反应器内湿度控制在70%以下。(2)开发催化剂再生技术:开发高效的催化剂再生技术对延长其使用寿命、降低成本意义重大。目前常见的再生方法包括物理清灰、湿法清洗、选择性浸渍、干燥和煅烧等工序^[4]。物理清灰能去除表面和孔道内的大颗粒杂质;湿法清洗可溶解并去除可溶性污染物;选择性浸渍则补充活性成分,恢复其活性。比如大唐南京环保的再生技术,可将失活脱硝催化剂恢复到新鲜催化剂活性的95-105%。对于再生数次后完全失效的催化剂,因其可能含有重金属等有害物质,必须交由有资质的专业企业进行无害化处理,避免对环境造成污染。

结束语:本文全面分析了电厂脱硝催化剂活性下降的原因,并提出针对性应对策略。中毒、物理损伤、高温及烟气和系统运行因素是导致活性下降的关键。通过选用合适催化剂、优化系统运行、加强维护与再生等措施,可有效解决活性下降问题。这对于保障脱硝系统高效稳定运行,降低电厂运行成本,满足日益严格的环保要求至关重要。

参考文献

- [1]裴江,刘伟,杨勇,李勇,李宗耀.燃煤电厂SCR脱硝催化剂活性预测研究[J].电力设备管理,2024(13):227-233.
- [2]黄奎,李盛冬,周锦晖,沈小俊,葛鑫.燃煤电厂数据湖下SCR脱硝催化剂性能评估[J].环境工程技术学报,2024,14(6):1829-1836.
- [3]周君,张栋顺,林再江.负载钨催化剂的低温脱硝活性研究[J].精细石油化工,2024,41(2):29-33.
- [4]王霖晗,宋绍伟,王慧贤,庄柯,林正根,徐莲莲.某垃圾焚烧发电机组脱硝催化剂失活原因分析[J].电力科技与环保,2024,40(3):321-328.