

Industrial Experimental Research of De-NO_x Catalyst for Power Plants

Kai Shen, Keqin Sun, Wei wang, Hongwei Ding, Haitao xu,
Changcheng Zhou, Yaping Zhang

School of Energy & Environment, SouthEast University, Nanjing, China

Email: shenkai@seu.edu.cn

Abstract: De-NO_x catalyst is the key content of selective catalytic reduction (SCR) de-NO_x reaction in flue gas. And the industrial experiment is the necessary link of de-NO_x catalyst research process. In this paper, according to the power plant conditions, the industrial experiment program was designed and carried out. The catalyst was analyzed and appraised. And the correction curves of catalyst was acquired. It was useful for establishing industrial evaluation standard of the de-NO_x catalyst in producing period.

Keywords: catalyst; Industrial experiment; performance assessment

火电厂烟气脱硝催化剂工业实验研究

沈 凯, 孙克勤, 王伟, 丁宏伟, 徐海涛, 周长城, 张亚平

东南大学能源与环境学院, 南京, 中国, 210096

Email: shenkai@seu.edu.cn

摘 要: 烟气脱硝催化剂是火电厂选择性催化还原法烟气脱硝工艺中的关键内容, 在烟气脱硝催化剂研究中工业条件下的试验是必不可少的环节。本文针对电厂现有条件, 设计并进行了烟气脱硝催化剂的工业试验研究, 对催化剂进行了工业条件下的分析和评价, 并获得了催化剂的相关修正曲线, 为催化剂生产阶段工业性能评价提供了参考经验。

关键词: 烟气脱硝; 催化剂; 工业试验; 性能评价

1 引言

我国是一个以煤炭为主要能源的国家, 据统计, 全国 67% 的 NO_x 排放量来自于煤炭的燃烧。截至 2009 年底, 我国火电装机容量已超过 6 亿千瓦, 约占发电装机总容量 77.73%, 并以每年超过 10% 的速度快速增长, 由火电厂排放的 NO_x 超过 1000 万吨/年^[1-3]。

目前对于火力发电厂中采用有效的 NO_x 排放控制多采用催化还原消除的方法, 例如 “NO+NH₃” 就是涉及 NO_x 消除的重要反应。在过去的若干年间, 国内外就如何净化和治理 NO_x 进行了大量的研究工作^[4-7]。比如 Seong Ihl Woo 在 2006 年的 Catalysis Reviews “Recent Advances in Catalytic DeNO_x Science and Technology” (Catalysis Reviews, 2006, Vol 48, 43-89) 中论述了目前 NO_x 消除的现状, 同时提出, NO_x 催

化消除技术已成为环境处理的主要挑战之一。我国也对 NO_x 消除催化剂和反应工艺过程的基础研究给予了相当的重视, 在国家 “973” 和 “863” 计划中均有此方面的研究专项, 并取得了一定的研究成果。比如, 中科院山西煤化所在 NH₃ 再生提高蜂窝状 V₂O₅/ACH 催化剂脱硝活性的机理等研究方面 (环境化学, 26(5) 565-568, 2007; 催化学报, 28(6) 514-520, 2007 等); 南京理工大学在有关烟气脱硫脱氮研究方面 (南京理工大学学报, 22(6) 517-520, 1998); 清华大学研究了在低温条件下 Nano-MnO_x 上 NH₃ 选择性催化还原 NO (环境科学, 28(2) 289-295, 2007 等) 等都取得了良好进展, 并引起学术界和产业界的广泛关注。

烟气脱硝催化剂是火电厂选择性催化还原法 (SCR) 烟气脱硝工艺中的关键环节。我国烟气脱硝催化剂的研究开展得相对较晚, 目前已建或拟建的脱硝工程几乎仍以购买欧美催化剂为主, 国内部分企业近年来也通过整套引进生产线以及自主开发等多种方

本项目研究工作获江苏省自然科学基金攀登学者计划项目 (BK2008001)、863 重点项目课题 (2007AA061802) 支持。

致。装置设计寿命为 30 年，与对应的主机寿命一致。
系统可用率 $\geq 95\%$ 。

脱硝装置基本设计参数如表 1 所示。

2.1 平台所处脱硝工程概况

本文的催化剂工业性能试验平台是在国华太仓发电有限公司 2×600MW 超临界发电机组的 7#炉烟气脱硝装置上搭建的。该工程脱硝机组规模：脱硝工程安装脱硝装置的机组规模为 2×600MW。安装两套处理 100% 烟气量的脱硝装置。

脱硝工艺按选择性催化还原脱硝法（SCR）设计。脱硝装置的设计效率，根据电厂的实际情况，按照 90% 效率 2 年寿命和 80% 效率 3 年寿命设计。脱硝装置设有用于催化剂工业性能试验的烟气旁路烟道，位置位于 7# 炉反应器进出口之间，改造催化剂试验旁路烟道共分五个支路。具体如图 1 所示，现场旁路烟道实景如图 2 所示。

脱硝反应剂采用外购无水液氨。尽量避免在脱硝过程中带来新的环境污染。尽可能减少脱硝装置占地面积,降低投资及运行费用。脱硝工程设备采购,按照关键设备(催化剂)进口、大部分设备国内配套的方式实施。脱硝设备年运行小时与对应的主机运行小时一

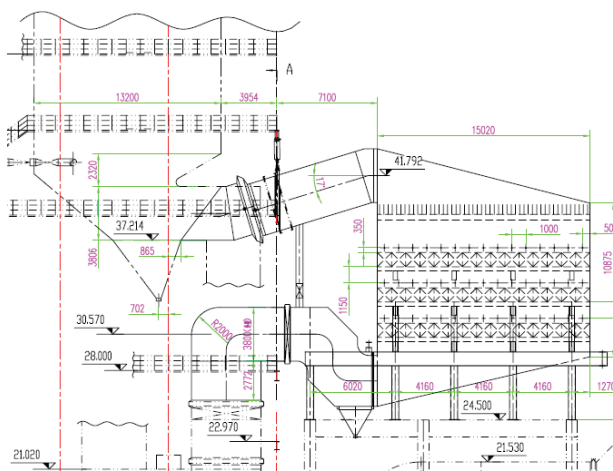


Figure 1. Reactor and experimental bypass flue
图 1. 反应器与试验旁路烟道



Figure 2. The photo of experimental bypass flue

Table 1. Design parameters of SCR system
表 1. 脱硝系统设计参数表

序号	项目	单位	规范
1	型式		SCR 法
2	燃料		烟煤
3	SCR 反应器数量	套	2×2
4	触媒类型		波纹板式
5	烟气流量	Nm ³ /h	2×1900000
6	烟气参数	烟气温度	℃
		SO ₂ 浓度	mg/Nm ³
		NO _x 浓度	mg/Nm ³
		烟尘浓度	g/Nm ³
7	反应器出口 NO _x 浓度	mg/Nm ³	50~100
8	反应器压力	kPa	-7.5~-+4.5
9	SCR 装置压降	Pa	<1000
10	脱硝效率	%	80~90
11	氨消耗量	kg/h	644~724
12	脱硝剂		液氨
13	氨的逃逸率	Vol ppm	≤5
14	NH ₃ /NO _x		<0.81~0.91
15	SO ₂ /SO ₃ 转化率	%	<1
16	烟气速度	m/s	5

2.2 试验平台搭建方案

本试验利用 7 号炉现有的 3 个试验旁路烟道加以改造, 增加取样管路、压缩空气吹灰的功能, 利用便携式分析仪表进行相关参数测量, 采用 PLC 控制电磁

阀的切换方式实现试验数据的顺序采集。试验烟道改造图如图 3 所示。

试验系统流程如图 4 所示。在试验段催化剂安装位置前、后引出取样管路，并在管路上设置电磁阀控制取样的通断，3 个试验段催化剂前、后取样管路分别汇合为 1 路后各自联结至测量分析系统。压缩空气吹灰由现有的催化剂前法兰位置引出，并在管路上设置电磁阀控制吹灰的通断和时序，3 个试验段均设置有与吹灰来自同一压缩空气气源的测量管线压缩空气反吹管路，各反吹管线同样汇合为 1 路后与吹灰管线一起联结至压缩空气源，并在反吹压缩空气总管上设置截止阀用于进行测量管线反吹和催化剂吹灰功能间的切换。

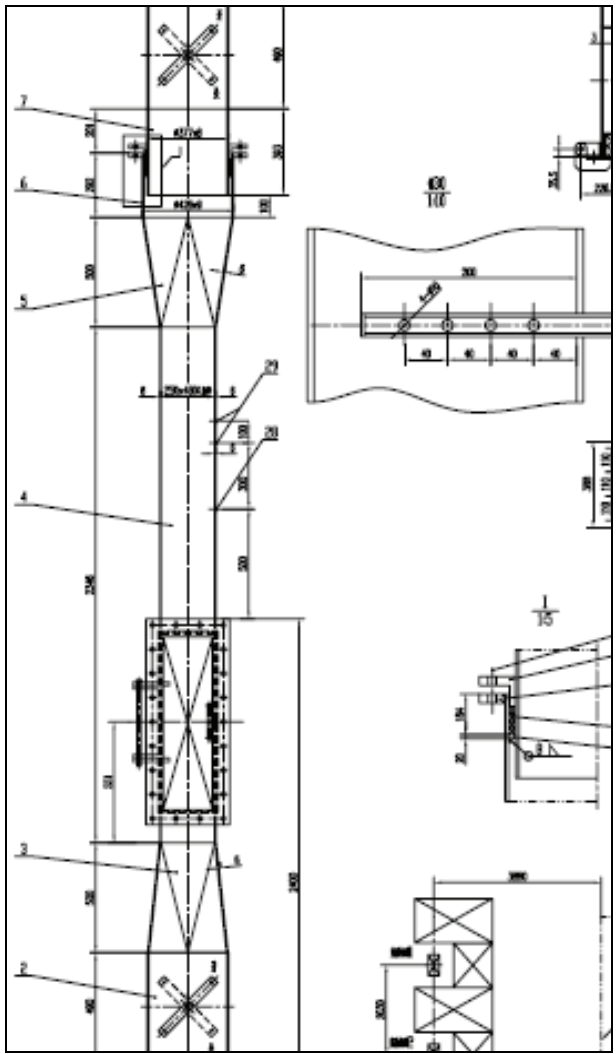


Figure 3. The reform paper of experimental bypass flue
图 3. 试验烟道改造图

图 3 中由上往下为风门控制挡板和烟道侧面催化剂装卸门，风门控制挡板作用为控制实验烟道风量大小，当需要进行催化剂更换时可先关闭入口风门打开出口风门冷却后开启催化剂装卸门。利用烟道内的负压和外界的冷空气对烟道进行冷却后，进行催化剂的装卸更换。

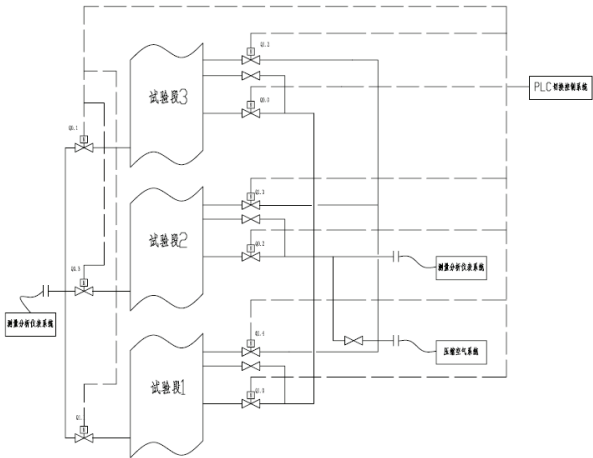


Figure 4. The flow chart of experimental system
图 4. 试验系统流程图

实验烟道参数调节范围为：

烟气温度：300~340℃

烟气流速：4~10m/s

烟道截面尺寸：250×480mm

试验设备材料表如表 2 所示。改造后加装测量、反吹管线以及控制阀门后的试验平台照片如图 5 所示。

Table 2. Equipment and materials of experimental system
表 2. 试验平台设备材料表

序号	名称	数量	规格
1	电磁阀（ZCGL 高温电磁阀）	6	常闭、先导活塞式，DN15，G1/2"内螺纹连接，耐 350℃ 高温，PN1.6MPa，配过滤器
2	电磁阀（ZQDF-1）	3	常闭、DN15，G1/2"内螺纹连接，≤90℃，PN1.6MPa
3	取样管及压缩空气管	现场用量	1/2"不锈钢管无缝钢管
4	三通、弯头	现场用量	
5	手动截止阀 J11W-16	4	G1/2"内螺纹连接，耐 350℃ 高温，PN1.6MPa
6	PLC 控制箱	1	西门子 S7-200



Figure 5. The photo of reformed experimental system

图 5.改造后试验平台照片

3 催化剂性能工业测试

针对实际烟气条件下的高灰高尘等情况，设计催化剂工业条件下的性能测试方案。

3.1 试验内容

结合催化剂性能评价的基本要求、锅炉工况、试验烟道的参数调节范围，进行性能试验研究，基本测试内容如表 3 所示。

Table 3. The main measurement parameters
表 3. 测试内容列表

序号	考核项目	
1	试验系统烟气量	实测，6%O ₂
		标态，湿基，6%O ₂
2	原、净烟气 SO ₂ 浓度（标态，湿基，6%O ₂ ）	
3	原、净烟气 NO _x 浓度及 NO _x 脱除率（标态，湿基，6%O ₂ ）	
4	催化剂入口烟气温度	
5	催化剂出口烟气温度	
6	压力损失（催化剂阻力）	
7	烟气含氧量	

3.2 试验具备的基本条件

1. 脱硝装置及辅助系统处于完好状态，已正常稳定运行。
2. 控制系统和主要仪表运行正常，指示正确。
3. 各主要风门、挡板操作灵活，开度指示无误。

4. 试验装设的各测点及取样装置已安装就绪，能付诸使用。

5. 试验期间要求脱硝装置的运行工况满足试验有关内容的规定。

6. 试验所需消耗品已有足够保证。

7. 试验期间运行人员应积极配合试验人员进行工况调整，试验工况调整后，运行人员应按调整好的参数稳定运行，不得随意调整运行参数。在试验中，若遇到异常情况，运行人员按操作规程自行进行处理，试验中止。

3.3 试验方法及步骤

1、试验装置烟气流量

测量方法：用标定过的毕托管和热电偶，采用网格法测量各点的烟气流速、压力和温度，计算出烟气流量(标准状态，6%O₂)。

2、氮氧化物脱除率和原、净烟气中 NO_x 浓度

测量方法：用 NO 标气和 O₂ 标气分别对测试仪器和脱硝反应器入口和出口运行仪表进行标定，然后在催化剂实验段入口和出口烟道取样点测量和修正。对试验过程中的值进行平均，氮氧化物转化率按如下公式计算：

$$\eta = \frac{C_{\text{NOx-rawgas}} - C_{\text{NOx-cleangas}}}{C_{\text{NOx-rawgas}}} \times 100\% \quad (1)$$

$C_{\text{NOx-rawgas}}$ ——折算到标准状态、6%O₂ 下的原烟气中 NO_x 浓度；

$C_{\text{NOx-cleangas}}$ ——折算到标准状态、6%O₂ 下的净烟气 NO_x 浓度。

3、催化剂入、口出烟气温度

测量方法：在催化剂入口、出口烟道用热电偶采用网格法进行测量，取测量各点的平均值。

4、催化剂压降

测量方法：在催化剂出入口阻力段安装压力测点，使用压力测量仪表（微压计），在试验系统满负荷运行时，采集和记录各测量仪表的压力数据，同时测量各点的标高和大气压，计算出催化剂压降。

4 试验结果与分析

本项目测试的催化剂来源于本 863 项目自主设计开发的烟气脱硝催化剂，为满足工业测试的要求，按照试验烟道的尺寸制造了催化剂样块，催化剂模块的基本尺寸为：

封装体外形尺寸：470×250×750mm。

内装催化剂规格：孔数 20×20，公称间距 7.4mm，内壁厚 0.95mm。

实验基本参数为：

烟气温度：300~330℃

烟气流速：4~10m/s

在二个月的测试时间内获得的催化剂性能曲线如图 6 所示。

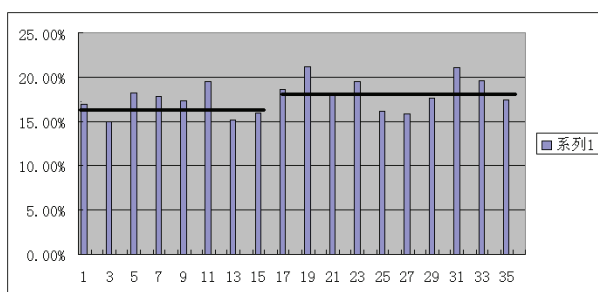


Figure 6. Curve: result of NOx conversion

图 6. NOx 转化率曲线

由图中可以看出在整个测试期间催化剂的性能比较稳定，NOx 转化率基本维持在 20%左右的水平，平均为 18.39%，按照催化剂样品的体积以及实验条件折算到本试验所处脱硝工程工业应用的环境下，采用本项目催化剂（按照装设两层计），该脱硝工程效率可达到 60%，在相同催化剂体积的条件下，本项目催化剂可满足工业应用的效率要求。

同时考察反应段烟气温度对催化剂性能的影响如图 7 所示。

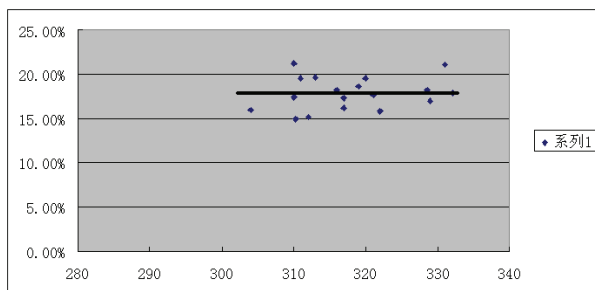


Figure 7. Curve: result of temperature with NOx conversion

图 7. 温度-NOx 转化率曲线

从图 7 中可以看出，在测试期间，温度在 300~330℃区间变化时，NOx 转化率没有随着温度的变化产生明显的单边提升或下降的趋势，说明在 300~330℃区

间范围内催化剂活性均属于正常状态，为发生明显的活性下降问题。

另在实验烟道可调的范围内，通过调节烟气流速改变空速比对催化剂的性能变化进行了分析，试验结果如图 8 所示。

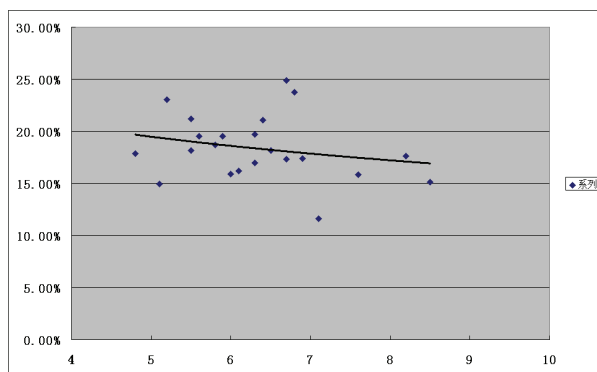


Figure 8. Curve: result of flue gas velocity with NOx conversion

图 8. 烟气流速-NOx 转化率曲线

从图中可以看出在烟气流速从 4m/s 左右变化到 9m/s 左右时，随着空速比的增加，NOx 转化率呈现下降的趋势。由于烟气在催化剂通道中停留时间下降，导致催化反应时间缩短，使得效率有所下降，但总体来说催化剂的性能在工业测试条件下，在较大的空速变化区间仍处于可以接受的范围内。

在本次试验研究工作中，我们对催化剂在工业条件下，在未经过脱硫装置较高的 SO₂ 浓度下反应过程中对 SO₂ 的氧化进行了分析，通过对比催化剂段进出口 SO₂ 浓度的变化，初步获得了本项目催化剂对 SO₂ 氧化选择性的优劣。图 9 中两条曲线分别代表在两个月测试期间测得的催化剂出入口的 SO₂ 浓度曲线。

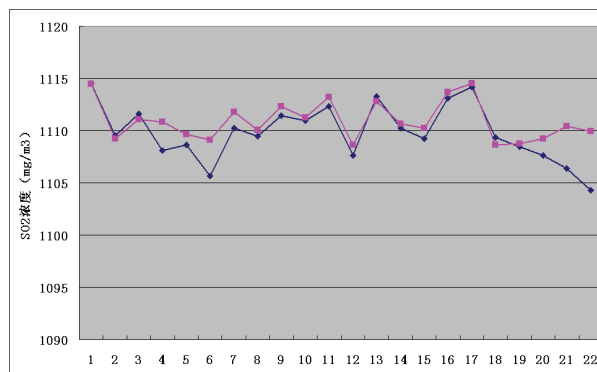


Figure 9. Curve: SO₂ concentrations of catalyst inlet and outlet

图 9. 催化剂进出口 SO₂ 浓度曲线

从图 9 中可以看出, 催化剂如出口段的 SO_2 浓度曲线重合度较好, 鉴于分析仪本身还存在着测量误差, 因此可以认为, 该催化剂没有出现显著的大量的 SO_2 氧化过程, 对 NO_x 具有较好的催化选择性。

5 总结

本文通过在现有烟气脱硝工程上利用脱硝反应器进出口烟道, 在进出口烟道间搭设用于烟气脱硝催化剂工业测试的旁路烟道, 并设计相应的测量系统, 组成了烟气脱硝催化剂的工业性能测试平台。

并利用该平台对本项目开发的脱硝催化剂样品模块进行了工业条件的催化剂性能的长期性能检测和相关分析研究。取得了在工业条件下, 利用催化剂样品模块完成催化剂工业性能试验的经验, 具有一定的参考意义。

References (参考文献)

[1] GUO Bin, LIAO Hongkai. On NO_x Control Strategy in China [J],

Guangdong Electric Power, 2009, 22(8), P1-4(Ch).

郭斌, 廖宏楷, 我国 NO_x 控制策略探讨[J], 广东电力, 2009, 22(8), P1-4.

[2] China Electricity Council, Report of China Electricity Industry 2009[M], Beijing: China Electricity Press, 2009. 15-33.

中国电力企业联合会, 中国电力行业年度发展报告 2009[M], 北京: 中国电力出版社, 2009. 15-33.

[3] Sounak R., et al. Catalysis for NO_x abatement[J], *Applied Energy*, 2009, 86(11): 2283-2297.

[4] GAO Feng, YANG Jiamo. Application and Development of Technologies for Flue Gas Denitration[J], *Environmental Protection Science*, 2007, 33(3): 11-13.

高凤, 杨嘉谟, 燃煤烟气脱硝技术的应用与进展[J], 环境保护科学, 2007, 33(3): 11-13.

[5] Donovan A. P., et al. TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 I. Evaluation and characterization of first row transition metals[J], *Journal of Catalysis*, 2004, 221 (2): 421-431.

[6] Gabriela C., et al. Mn-Ce/ZSM5 as a new superior catalyst for NO reduction with NH_3 [J], *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 73 (1-2): 60-64.

[7] Chmielarz L., et al. Selective catalytic reduction of NO with ammonia over porous clay heterostructures modified with copper and iron species[J], *Catalysis Today*, 2007, 119 (2007):181-186.