

# 烧结厂脱硝催化剂的失活原因分析

刘显彬, 段言康\*, 平原, 段明华, 冉少念, 王雪冲

(国家电投集团远达环保催化剂有限公司, 重庆 401336)

**摘要:**为探究某烧结厂脱硝催化剂的失活原因,用不同方法对失活脱硝催化剂样品进行处理,并通过脱硝效率、XRF、BET、XRD 及离子色谱等手段对处理后催化剂样品、新鲜催化剂样品和失活催化剂样品进行分析。结果表明,硫酸氢铵和碱金属是导致催化剂失活的根本原因。

**关键词:**烧结厂;脱硝催化剂;失活;硫酸氢铵;碱金属

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0238-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.052

## Analysis on causation for deactivation of denitration catalyst in a sintering plant

LIU Xian-bin, DUAN Yan-kang\*, PING Yuan, DUAN Ming-hua, RAN Shao-nian, WANG Xue-chong

(SPIC Yuanda Environmental Protection Catalyst Co., Ltd., Chongqing 401336, China)

**Abstract:**In order to find out the deactivation causation of denitrification catalyst in a sintering plant, deactivated denitrification catalysts samples are treated by different methods. The treated, fresh and deactivated catalysts samples are compared thoroughly by denitrification efficiency, XRF, BET, XRD and ion chromatography. Result shows that ammonium bisulfate and alkali metals cause the catalyst to deactivate.

**Key words:**sintering plant; denitration catalyst; deactivation; ammonium bisulfate; alkali metals

$\text{NO}_x$  作为复合型大气污染的主要一次污染物,是造成光化学烟雾、酸雨、臭氧层破坏等环境问题的主要原因之一,同时严重危害人体健康<sup>[1]</sup>。选择性催化还原(SCR)技术因其  $\text{NO}_x$  去除率高、二次污染小等优点而成为国内外广泛应用的脱硝技术<sup>[2]</sup>。随着我国绝大多数燃煤电厂的脱硝改造完成,SCR 脱硝技术正逐步向钢铁、水泥、玻璃等非电行业覆盖,其中烧结机作为钢铁行业  $\text{NO}_x$  的最大排放源受到广泛关注。生态环境部等五部委在 2019 年发布的《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》提出,烧结机机头、球团焙烧烟气颗粒物、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  排放浓度小时均值分别不高于 10、35、50  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。河北、河南等省份也相继出台钢铁行业超低排放标准,对烧结机脱硝提出了更高的要求。自 2018 年下半年开始,钢铁行业全面开始脱硝工程建设及改造,并参考火电厂脱硝,将 SCR 技术引入烧结机脱硝行业。

烧结烟气是含铁矿石、煤粉、生石灰等原料在高温烧结成型过程中产生的含有多种污染成分的气体。由于矿石来源、成分复杂,工艺特殊,烧结烟气一般具备如下特点<sup>[3-5]</sup>:①烧结烟气流量大、波动大,1 t 烧结矿产生 4 000~6 000  $\text{m}^3$  烟气;②烟气温度低、波动大,一般在 120~200℃;③粉尘成分复杂、

黏度大;④烟气成分复杂,含湿量大(10%左右),含氧量高(12%~18%);⑤污染物浓度波动大, $\text{NO}_x$  含量在 200~600  $\text{mg}/\text{m}^3$ , $\text{SO}_2$  浓度在 150~3 000  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。虽然烧结机烟气特点与火电厂燃煤烟气差异较大,但烧结机烟气脱硝基本沿用了火电厂燃煤烟气脱硝技术及脱硝催化剂产品。当前,随着对脱硝催化剂认识的不断加深,在燃煤烟气脱硝催化剂失活原因分析方面,行业内专家开展了对 As 中毒<sup>[6-7]</sup>、硫酸氢铵中毒<sup>[8-9]</sup>、碱金属中毒<sup>[10]</sup>、Ca 中毒<sup>[11]</sup>等大量的研究工作,并取得了丰硕的研究成果。但对于烧结烟气脱硝催化剂的失活原因分析及研究却鲜有报道。由于烧结烟气与燃煤电厂烟气运行环境差异较大,因此烧结烟气脱硝催化剂的失活原因仍需进一步分析。

本文通过对国内某烧结厂失活脱硝催化剂的实验研究,探讨了烧结机烟气脱硝运行中的主要影响因素,分析了造成脱硝催化剂失活的主要原因,提出了更有利于脱硝催化剂运行的工艺技术路线。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

将从某烧结厂脱硝反应器中取回已运行 4 000 h

收稿日期:2020-04-14;修回日期:2020-07-22

基金项目:重庆市技术创新与应用发展专项《工业炉窑脱硝深度治理技术研发与应用》(cstc2019jscx-gksbX0022)

作者简介:刘显彬(1973-),男,本科,高级工程师,主要从事脱硝催化剂的生产、检测、设计及应用研究;段言康(1991-),男,硕士,工程师,主要从事脱硝催化剂产品的生产及应用技术开发,通讯联系人,917686504@qq.com。

的3个催化剂样品分别标记为 Spent-1、Spent-2、Spent-3;将 Spent-2 和 Spent-3 在 400℃ 流动空气条件下处理 10 h 的样品分别标记为 Heat-2 和 Heat-3;将 Spent-2 和 Spent-3 经特殊工艺清洗后的样品分别标记为 S-2 和 S-3;将该烧结厂备用新鲜单元标记为 Fresh;将从反应器中取回的3个灰样分别标记为 Ash-1、Ash-2、Ash-3。

## 1.2 检测方法

催化剂比表面积测试采用美国 Quantachrome 公司 NOVA4000e 型测试仪,按照 GB/T 19587 的规定,以多点 BET 法进行测试。

催化剂化学成分主要测试导致催化剂中毒失活的物质,如 K、Na、Ca、Fe、P、As 等毒性物质和碱性金属。测试采用荷兰 Axios PW4400 X 荧光光谱仪(XRF)进行。

催化剂样品结晶相使用美国 Bruker X 射线衍射仪进行表征。

催化剂样品脱硝效率采用脱硝催化剂小试活性评价装置进行,如图 1 所示。测试样品规格为:25 孔蜂窝式脱硝催化剂,4×4 孔,300 mm 长。测试条件:烟气温度 300℃,300 mg/L NO,300 mg/L NH<sub>3</sub>,体积分数 4% O<sub>2</sub>、10% H<sub>2</sub>O,空塔速度  $U_{gs}$  1.85 m/s,平衡气体为 N<sub>2</sub>。

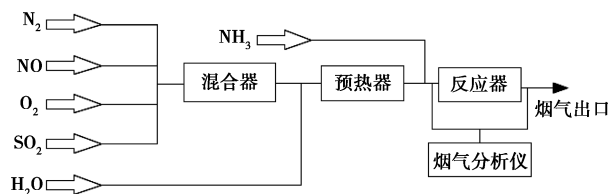


图 1 脱硝催化剂小试活性评价装置

催化剂脱硝效率用式(1)计算:

$$\eta = [\varphi_i(\text{NO}_x) - \varphi_0(\text{NO}_x)] / \varphi_i(\text{NO}_x) \quad (1)$$

式中: $\eta$  为催化剂单元体的脱硝效率,%; $\varphi_i(\text{NO}_x)$  为反应器入口 NO<sub>x</sub> 浓度,mg/L; $\varphi_0(\text{NO}_x)$  为反应器出

口 NO<sub>x</sub> 浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品活性测试

各样品脱硝效率的测试结果见表 1。由表 1 可知,样品 Spent-1、Spent-2、Spent-3 相比新鲜催化剂 Fresh 存在明显失活现象,但失活程度存在明显差异,其中 Spent-3 失活最严重;经 400℃ 流动空气条件下处理 10 h 的样品 Heat-2、Heat-3 相比未处理样品 Spent-2、Spent-3,脱硝效率分别从 36.96%、14.18% 恢复至 60.69% 和 25.14%;经特殊工艺清洗后的样品 S-2 和 S-3 脱硝效率分别恢复至 63.70% 和 63.58%,与新鲜样品 Fresh 的脱硝效率相当。

表 1 样品脱硝效率

样品编号	Fresh	Spent-1	Spent-2	Spent-3
脱硝效率/%	63.91	43.98	36.96	14.18
样品编号	Heat-2	Heat-3	S-2	S-3
脱硝效率/%	60.69	25.14	63.70	63.58

### 2.2 XRF 及 BET 分析

#### 2.2.1 灰样结果分析

对脱硝反应器中取回的灰样进行水溶性实验分析。实验过程为:分别从 3 个灰样(已干燥至恒重)中取 30 g 样品放入盛有 150 mL 去离子水的烧杯中搅拌并使灰样完全没入水中,每间隔 1 h 搅拌 1 次,12 h 后将烧杯中混合物(灰、水溶液)常压过滤,滤饼冲洗后干燥至恒重。利用 XRF 对清洗前后灰样成分进行半定量分析,检测结果见表 2。由表 2 可知,灰样中的主要成分为 Fe、Na、K、Ca、Cl 等元素组成的化合物,从灰样清洗前后的成分对比可以看出,灰样中含有 Na、K、Cl 等元素组成的可溶性盐类,而 Fe、Ca 等元素构成了灰样中的难溶性物质。

表 2 灰样清洗前后 XRF 半定量检测结果

样品	过程	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Br	Cl	CuO	F	MnO
Ash-1	清洗前	9.74	1.11	0.92	1.65	3.39	20.12	7.65	0.23	28.46	1.15	24.20	0.38	0.56	0.13
	清洗后	0.48	3.97	3.45	5.62	4.33	0.19	10.79	0.54	66.88	0	0.52	0.85	1.42	0.28
Ash-2	清洗前	12.21	0.41	0.33	0.55	2.02	33.39	3.80	0.39	9.67	1.32	34.52	0.57	0.36	0.074
	清洗后	0.67	3.44	4.25	6.26	2.80	0	9.85	0.43	60.87	0	1.57	3.18	3.04	0.32
Ash-3	清洗前	12.37	0.19	0.19	0.30	1.90	36.79	2.40	0.11	5.66	1.43	37.69	0.46	0	0.035
	清洗后	0.71	1.91	3.85	5.86	3.80	0.44	7.96	0.38	57.54	0	3.33	6.16	3.83	0.29

#### 2.2.2 取样及处理后样品分析

各催化剂样品的比表面积及常见催化剂中毒成

分(半定量)检测结果见表 3。由表 3 可知,各样品中 CaO、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量均较低且无明显差异,因此催化

剂失活原因非 Ca、As 中毒导致。由比表面积结果可知, Spent-1、Spent-2 的比表面积分别为 51.70 和 48.70  $\text{m}^2/\text{g}$ , 与 Fresh 比表面积相当, 而 Spent-3 的比表面积为 41.39  $\text{m}^2/\text{g}$ , 相比 Fresh 下降明显; 从样品碱金属 ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) 含量看,  $\text{Fresh} < \text{Spent-2} < \text{Spent-1} < \text{Spent-3}$ , 从  $\text{SO}_3$  含量看,  $\text{Fresh} < \text{Spent-1} < \text{Spent-2} < \text{Spent-3}$ , 样品 Spent-3 中碱金属和  $\text{SO}_3$  含量远高于 Spent-1 和 Spent-2, 其比表面积和脱硝效率也最低。从经热处理后样品 Heat-2、Heat-3 和热处理前样品 Spent-2、Spent-3 的成分对比结果看, 经热处理后样品中  $\text{SO}_3$  含量分别降低至未处理样品的 15.7% 和 39.6%, 碱金属含量及比表面积均为无明显变化, 结合脱硝效率结果, Heat-2、Heat-3 的脱硝效率虽然有所恢复, 但并未恢复至新鲜催化剂 Fresh 的水平。对比特殊工艺清洗的样品 S-2、S-3 和清洗前样品 Spent-2、Spent-3 的成分及比表面积, S-2、S-3 的碱金属 ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) 含量相比清洗前 (Spent-2、Spent-3) 大幅下降, 且与 Fresh 中碱金属含量相当; S-2、S-3 样品中  $\text{SO}_3$  含量分别降低至清洗前 (Spent-2、Spent-3) 的 4.5% 和 7.8%, 低于新鲜催化剂水平, S-2、S-3 的比表面积增加至与样品 Fresh 相当, 结合脱硝效率测试结果, 其脱硝效率也恢复至与新鲜催化剂 Fresh 相当。综上所述, 样品中的碱金属和 S 是导致样品比表面积下降和催化剂失活的主要原因, 由于样品中 S 在热处理后明显减少, 因此推断 S 在催化剂中的存在形式可能是硫酸氢铵。

表 3 样品比表面积及常见催化剂中毒成分(半定量)

项目	检测结果							
	Fresh	Spent-1	Spent-2	Spent-3	Heat-2	Heat-3	S-2	S-3
比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	50.90	51.70	48.70	41.39	48.51	43.68	50.7	49.49
$\text{Na}_2\text{O}/\%$	0.040	0.071	0.09	0.57	0.054	0.548	0.019	0.015
$\text{SO}_3/\%$	0.972	3.521	7.843	9.069	1.228	3.594	0.350	0.707
$\text{K}_2\text{O}/\%$	0.025	0.197	0.090	2.200	0.088	1.962	0.039	0.031
$\text{CaO}/\%$	0.932	0.971	0.598	0.989	0.589	0.917	0.912	0.932
$\text{As}_2\text{O}_3/\%$	0.017	0.032	0.03	0.019	0.029	0.022	0.02	0.028

### 2.3 XRD 分析

为进一步深入分析催化剂失活原因, 取失活最严重样品 Spent-3 单元的端头部分, 如图 2 所示。

可以看出, Spent-3 单元端头有明显的白色结晶物附着于孔道壁上。对端头样品进行 XRD 分析, 结果见图 3。由图 3 可知, 样品中除了存在明显的  $\text{TiO}_2$  锐钛矿特征峰外, 还存在其他明显杂峰, 通过对峰位置及强度的匹配分析发现, 与特征峰匹配度较高的物相有  $\text{K}_6\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  等复杂碱金属化合物。因此, 推断上述结晶物可能是灰分中的碱金属、S 等物质在烟气湿度较高的情况下长期沉积于催化剂表面所导致, 而上述化合物会堵塞催化剂微孔, 碱金属会导致催化剂中毒<sup>[11-12]</sup>, 表现为催化剂的比表面积降低和失活。

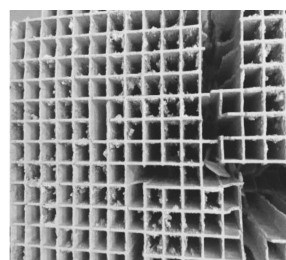


图 2 样品 Spent-3 端头情况

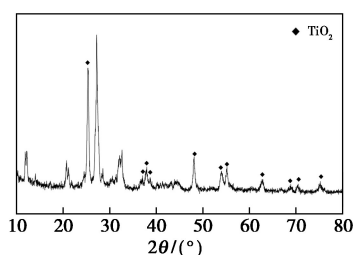


图 3 样品 Spent-3 端头 XRD 图

### 2.4 离子色谱分析

为进一步证明样品中硫的存在形式, 分别取相同质量的样品 Fresh、Spent-2 和 Heat-2 浸泡于相同体积去离子水中, 连续搅拌 1 h, 分别用阴、阳离子色谱检测其上清液中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  的含量, 测试结果见表 4。由表 4 可知, Spent-2 中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  含量分别为 5.34% 和 0.48%, 明显高于新鲜样品 Fresh, 但经热处理后样品 Heat-2 的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  含量分别降至 1.12% 和 0, 与新鲜样品中含量基本相同。由此推断, 样品中含有一定量的硫酸氢铵, 而硫酸氢铵会导致脱硝催化剂失活<sup>[13]</sup>。

表 4 样品中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  的含量 %

样品编号	Fresh	Spent-2	Heat-2
$\text{SO}_4^{2-}$	1.05	5.34	1.12
$\text{NH}_4^+$	0.04	0.48	0

### 3 结论

综合上述分析,导致该烧结机脱硝催化剂失活的原因主要有:①脱硝系统长期在低温( $\leq 300^{\circ}\text{C}$ )下运行,促进了硫酸氢铵的生成和累积;②烧结机烟气灰分中含有大量的可溶性碱金属化合物,且烟气水分含量高,催化剂表面存在硫酸氢铵,形成了大量由K、Na、S等元素组成的复杂盐类,上述碱金属化合物及复杂盐类附着于催化剂微孔及表面,覆盖了脱硝催化剂活性位且造成催化剂碱金属中毒。上述两个原因共同导致催化剂失活。

烧结机烟气温度低、烟气中灰分组成复杂、水含量高的特点是导致烧结机脱硝催化剂中毒的根本原因,因此脱硝-除尘-脱硫的常规烟气处理工艺难以满足烧结机脱硝催化剂长期稳定运行的要求,而先除尘脱硫再脱硝的工艺可有效去除烟气中的灰分和硫,能够最大限度避免脱硝过程中硫酸氢铵的生成和灰分中碱金属导致催化剂中毒的问题,是烧结机脱硝的较优技术路线。

#### 参考文献

- [1] Lei Z G, Wen C P, Chen B H. Optimization of internals for selective catalytic reduction (SCR) for NO removal[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(8): 3437-3744.
- [2] 徐青,郑章靖,凌长明,等.低温选择性催化还原脱除 $\text{NO}_x$ 的催化剂的研究进展[J].环境污染与防治, 2011, 33(6): 81-85.
- [3] 史夏逸,董艳苹,崔岩.烧结烟气脱硝技术分析比较[J].中国冶金, 2017, 27(8): 56-59.
- [4] 田凡,车帅,任栋.我国钢铁行业烧结烟气脱硫的概况[J].冶金能源, 2017, 36(S1): 115-117.
- [5] 刘传鹏,杨东伟,惠建明,等.烧结余热梯级利用及脱硫脱硝一站式解决方案[J].钢铁研究学报, 2016, 28(10): 50-54.
- [6] 朱春华,陆强,庄柯,等.燃煤电厂中中毒SCR脱硝催化剂的失活特性研究[J].应用化工, 2018, 47(6): 1145-1161.
- [7] 姚燕,王乐乐,李乐田,等.燃煤电厂选择性催化还原脱硝催化剂中毒分析[J].热力发电, 2018, 47(10): 31-36.
- [8] 张道军,马子然,孙琦,等.硫酸氢铵在钒基选择性催化还原催化剂表面的生成、作用及防治[J].化工进展, 2018, 37(7): 2635-2643.
- [9] 王乐乐,何川,王凯,等.SCR脱硝催化剂低负荷运行评估技术研究与应用[J].热力发电, 2018, 47(10): 24-30.
- [10] 石晓燕,丁世鹏,贺泓,等.改进钒基SCR脱硝催化剂的抗碱金属中毒性能[J].环境工程学报, 2014, 8(5): 2031-2034.
- [11] 梅笛,谢峻林,方德,等.SCR脱硝催化剂的碱及碱土金属中毒研究进展[J].硅酸盐通报, 2014, 33(6): 1398-1402.
- [12] 胡石磊,叶代启.钾对催化剂选择性催化还原氮氧化物的性能影响特性研究[J].环境污染与防治, 2008, 30(7): 43-46.
- [13] 宋玉宝,刘鑫辉,何川,等.SCR催化剂低负荷运行硫酸氢铵失活研究[J].中国电力, 2019, 52(1): 144-150. ■
- [1] Lei Z G, Wen C P, Chen B H. Optimization of internals for selective catalytic reduction (SCR) for NO removal[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(8): 3437-3744.
- [2] 徐青,郑章靖,凌长明,等.低温选择性催化还原脱除 $\text{NO}_x$ 的催化剂的研究进展[J].环境污染与防治, 2011, 33(6): 81-85.
- [3] 史夏逸,董艳苹,崔岩.烧结烟气脱硝技术分析比较[J].中国冶金, 2017, 27(8): 56-59.
- [4] 田凡,车帅,任栋.我国钢铁行业烧结烟气脱硫的概况[J].冶金能源, 2017, 36(S1): 115-117.
- [5] 刘传鹏,杨东伟,惠建明,等.烧结余热梯级利用及脱硫脱硝一站式解决方案[J].钢铁研究学报, 2016, 28(10): 50-54.
- [6] 朱春华,陆强,庄柯,等.燃煤电厂中中毒SCR脱硝催化剂的失活特性研究[J].应用化工, 2018, 47(6): 1145-1161.
- [7] 姚燕,王乐乐,李乐田,等.燃煤电厂选择性催化还原脱硝催化剂中毒分析[J].热力发电, 2018, 47(10): 31-36.
- [8] 张道军,马子然,孙琦,等.硫酸氢铵在钒基选择性催化还原催化剂表面的生成、作用及防治[J].化工进展, 2018, 37(7): 2635-2643.
- [9] 王乐乐,何川,王凯,等.SCR脱硝催化剂低负荷运行评估技术研究与应用[J].热力发电, 2018, 47(10): 24-30.
- [10] 石晓燕,丁世鹏,贺泓,等.改进钒基SCR脱硝催化剂的抗碱金属中毒性能[J].环境工程学报, 2014, 8(5): 2031-2034.
- [11] 梅笛,谢峻林,方德,等.SCR脱硝催化剂的碱及碱土金属中毒研究进展[J].硅酸盐通报, 2014, 33(6): 1398-1402.
- [12] 胡石磊,叶代启.钾对催化剂选择性催化还原氮氧化物的性能影响特性研究[J].环境污染与防治, 2008, 30(7): 43-46.
- [13] 宋玉宝,刘鑫辉,何川,等.SCR催化剂低负荷运行硫酸氢铵失活研究[J].中国电力, 2019, 52(1): 144-150. ■
- (上接第237页)
- (3)通过对汽油及柴油生产阶段单元装置的排放热点分析发现,受氢耗排放影响,几个加氢装置都是主要的排放热点,因此应优化氢气来源,降低制氢装置的制氢排放系数;对于催化裂化装置,应优化工艺参数及催化裂化原料,减少由于烧焦排放而产生的温室气体;此外应进一步实施节能技改措施,提高单元装置加热炉的能源利用效率。
- (4)产品生产阶段作为唯一受生产企业控制的阶段,是重要的减排阶段。找准排放热点,降低生产阶段碳排放,将为企业的减排技术筛选和碳减排提供指导和依据。
- [1] 方旭斌.零件生产过程碳足迹核算模型及其应用[D].杭州:浙江理工大学, 2018.
- [2] 姜睿.碳减排是企业实现可持续发展的选择[J].中国能源, 2017, 39(5): 41-44.
- [3] 韩玉辉.低碳经济与中国经济发展模式转型研究[J].中国高新技术企业, 2017, (2): 1-2.
- [4] 刘小媛.碳标签制度下不同成员参与减排的供应链决策[D].重庆:重庆交通大学, 2018.
- [5] 刘洋.低碳背景下国内石化企业碳金融策略研究[D].北京:对外经济贸易大学, 2016.
- [6] 牛亚群,董康银,姜洪殿,等.炼油企业碳排放估算模型及应用[J].环境工程, 2017, 35(3): 163-167.
- [7] 李楠.产品碳足迹标准对比及其供应链上的影响研究[D].北京:北京林业大学, 2019.
- [8] British Standard Institution (BSI). How to carbon footprint your products, identify hotspots and reduce emissions in your supply chain: BIP 2181—2011, The guide to PAS 2050: 2011[S]. London: BSI, 2011.
- [9] 孙潇磊,张志智,尹泽群.沥青产品的碳足迹研究[J].石油炼制与化工, 2017, 48(12): 88-92. ■