

蜂窝式 SCR 脱硝催化剂中 WO_3 对脱硝性能的影响分析

高志亮 朱礼强

中节能（山东）催化剂有限公司，山东 滨州 256600

[摘要]以某燃煤电厂 2 台 330MW 机组填装的蜂窝式 SCR 脱硝催化剂为研究对象，利用实验室 X 射线荧光光谱仪、X 射线衍射仪、比表面积仪及脱硝催化剂性能评价装置对催化剂进行理化特性分析。通过对比分析发现， WO_3 含量加入量较少的催化剂活性衰减系数远大于 WO_3 含量加入量较多的催化剂，主要原因是催化剂中 WO_3 含量加入量较少，热稳定性较差，催化剂载体部分由锐钛矿型 TiO_2 转变为金红石型 TiO_2 ，导致催化剂比表面积明显降低，脱硝活性下降。

[关键词]SCR 脱硝催化剂； WO_3 ；热稳定性；脱硝性能

DOI: 10.33142/sca.v7i12.14722

中图分类号: X506

文献标识码: A

Effect Analysis of WO_3 on Denitrification Performance in Honeycomb SCR Denitrification Catalyst

GAO Zhiliang, ZHU Liqiang

China Energy Conservation (Shandong) Catalyst Co., Ltd., Binzhou, Shandong, 256600, China

Abstract: Taking the honeycomb SCR denitrification catalyst filled in two 330MW units of a coal-fired power plant as the research object, the physical and chemical properties of the catalyst were analyzed using laboratory X-ray fluorescence spectrometer, X-ray diffractometer, specific surface area meter, and denitrification catalyst performance evaluation device. Through comparative analysis, it was found that the activity attenuation coefficient of catalysts with less WO_3 content added was much higher than that of catalysts with more WO_3 content added. The main reason was that the catalyst had less WO_3 content added, poor thermal stability, and the catalyst support part changed from rutile TiO_2 to rutile TiO_2 , resulting in a significant decrease in the specific surface area of the catalyst and a decrease in denitrification activity.

Keywords: SCR denitration catalyst; WO_3 ; thermal stability; denitrification performance

去除燃烧烟气中的氮氧化物以防止环境污染的重要性已作为全世界范围的环境问题而被尖锐地提了出来。脱硝的主要目的是去除烟气中的氮氧化物 (NO_x)，这些物质在大气中会形成酸雨，对环境 and 人类健康造成危害。烟气脱硝技术可以将 NO_x 还原为无害的氮气 (N_2) 有效减少烟气中的氮氧化物 (NO_x) 排放，从而减轻对环境的污染。随着国家环保政策不断提高对氮氧化物的排放要求，对于气体污染物氮氧化物 (NO_x) 的治理深入到各个行业，如燃煤燃气电厂、水泥窑炉、玻璃窑炉、石灰窑炉、钢铁焦化等均进行了氮氧化物的治理。据统计，目前绝大多数燃煤电厂、烧结焦化、各类窑炉等都采用选择性催化还原 (SCR) 技术来脱除氮氧化物。其主要控制方法为选择性催化还原技术 (SCR)，而选择性催化还原技术 (SCR) 的核心是催化剂，脱硝催化剂投资成本占烟气脱硝工程总成本的五分之一以上，而运行成本则占比超过三分之一，脱硝催化剂的活性、运行效果决定了 SCR 脱硝系统的脱硝效率和经济性。

目前在 SCR 脱硝技术中应用比较成熟的为 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 系列催化剂。选择性催化还原技术 (SCR) 脱硝催化剂以 V_2O_5 为主要活性成份，以 WO_3 为抗氧化、抗毒化辅助成份， TiO_2 为载体。其中 TiO_2 在脱硝催化剂中

起到有效载体和活性成分的载体的双重作用。钒的氧化物在二氧化钛的表面具有很好的分散度，工业上以锐钛型二氧化钛为载体负载钒类催化剂所获得的活性最高；五氧化二钒是脱硝催化剂中最主要的活性组分，不同类型催化剂所含的五氧化二钒的量不尽相同，但总体的判断标准是五氧化二钒含量越高催化剂的活性就越高。通过对 WO_3 对 V_2O_5/TiO_2 的影响研究发现 WO_3 可提高催化剂的热稳定性，抑制锐钛矿型 TiO_2 的烧结和金红石化，并能改善 V_2O_5 与 TiO_2 之间的电子作用，提高催化剂的活性、选择性和稳定性。 WO_3 含有较强的 Bronsted 酸性位，从而提高催化剂的脱硝活性及抗碱金属中毒能力^[1]。除此以外， WO_3 可以抑制 SO_2 氧化； MoO_3 可以增强催化剂的耐 As_2O_3 中毒能力。通常催化剂中添加 (3%~6%) 的 WO_3 和玻璃纤维作为助催化剂，添加一定量的 MoO_3 (-5%) 提高催化剂耐中毒能力。在 V_2O_5/TiO_2 催化剂中添加结构助剂，在商业催化剂中含有一定量的玻璃纤维，使用这些无机助剂会使催化剂的机械性能有所改善。

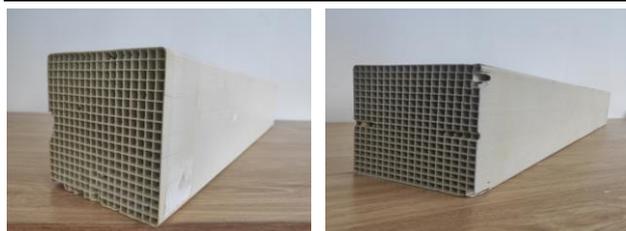
本文主要通过检测某燃煤电厂 2 台 330MW 机组填装的蜂窝式 SCR 脱硝催化剂及备用的新鲜催化剂，对比分析 WO_3 对蜂窝式 SCR 催化剂性能的影响，重点分析 WO_3 对催化剂抗烧结方面的影响。

1 催化剂来源及使用工况条件

某燃煤电厂2台330MW机组安装有SCR脱硝系统,催化剂采用2(初装层)+1(备用层)模式布置,2套SCR脱硝系统催化剂自2019年开始投入运行,到目前为止累计运行均约25000小时。本次实验需依照DL/T 1286—2013《火电厂烟气脱硝催化剂检测技术规范》等相关要求,蜂窝催化剂的样品分别取1#机组、2#机组SCR反应器上层催化剂及备用新鲜催化剂。1#机组催化剂由A催化剂厂生产,2#机组催化剂由B催化剂厂生产。催化剂规格参数(表1)及外观(图1)如下:

表1 催化剂规格参数

项目	单位	A厂	A厂	B厂	B厂
		新催化剂	工况催化剂	新催化剂	工况催化剂
孔数	孔×孔	18×18	18×18	18×18	18×18
截面尺寸	mm×mm	149.5×149.8	148.9×149.2	150.1	150.3
长度	mm	800	800	820	820
节距	mm	8.2	8.25	8.18	8.21
孔径	mm	7.2	7.2	7.23	7.28
壁厚	mm	1.0	1.05	0.95	0.93
比表面积	m ² /m ³	415	415	416	419



(a) A厂工况催化剂 (b) B厂工况催化剂

图1 催化剂外观

催化剂使用的烟气条件见表2。

表2 催化剂使用烟气条件

项目	单位	数值	备注
烟气流量	Nm ³ /h	1050000	BMC
烟气温度	℃	385	
O ₂ 浓度	%	2.85	湿基
H ₂ O浓度	%	9	湿基
SO ₂ 浓度	mg/Nm ³	3000	标态、干基、6%O ₂
烟尘浓度	g/Nm ³	≤32	标态、干基、6%O ₂
初始NO _x 浓度	mg/Nm ³	350	标态、干基、6%O ₂
出口NO _x 浓度	mg/Nm ³	50	标态、干基、6%O ₂
氨逃逸	ppm	3	标态、干基、6%O ₂

2 催化剂表征与性能评价

2.1 催化剂的表征

根据《烟气脱硝催化剂检测技术规范》(GB/T 38219—2019),采用V-Sorb 2800S型全自动比表面积BET仪(北

京金埃谱),采用氮吸附静态容量法原理测试催化剂比表面积;采用ZSX PrimusIII+波长色散型X射线荧光光谱仪(日本理学)对催化剂主要成分及微量组分进行高精度分析;采用DX-2700BH型组合式多功能X射线衍射仪和高分辨率X射线衍射仪(丹东浩元)分析催化剂的晶型特征^[2]。

2.2 催化剂活性评价

催化剂制成3×3孔,长度200mm的样品。利用催化剂性能评价装置将NO、N₂、O₂、SO₂、NH₃按比例混合模拟使用烟气,NO的体积分数为500ppm,N₂为平衡气,O₂的体积分数为8%,SO₂的体积分数为0.09%,NH₃的体积分数为600ppm,利用计量泵将H₂O通入,H₂O的体积分数为10%。模拟烟气进入反应器的总流量约为22L/min,面速度约为25m/h。气体经预热炉加热到385℃通入催化剂性能评价装置,对催化剂脱硝性能进行测试,采用MRU VARIO PLUS型(德国MRU/名优)烟气分析仪测定NO浓度,利用催化剂活性K值公式计算催化剂活性K值。公式为 $K = -AV \times \ln(1 - \phi)$,其中,AV为面速度(m/h), ϕ 为脱硝效率(%)。

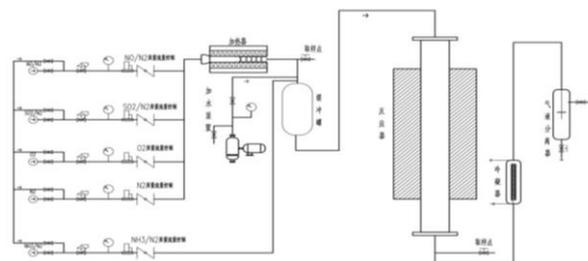


图2 催化剂活性评价装置

3 结果与分析

3.1 催化剂比表面积(BET)

在进行烟气脱硝反应的过程中,催化剂的微孔表面积可以为脱硝化学反应提供反应环境,所以脱硝催化剂的运行过程,其具体的反应效率与其催化剂微孔表面积之间存在正相关的联系,如果飞灰等物质当中的细微颗粒物进入到催化剂微孔中,则会引发微孔堵塞等问题。另一方面,化学中毒也会引起微孔堵塞或屏蔽从而导致有效反应面积下降。由此可以看出,保持足够的微观比表面积对催化剂活性非常重要^[3]。

4个催化剂样品比表面积(BET)检测结果见表3。

表3 催化剂比表面积

项目	A厂 新催化剂	A厂 工况催化剂	B厂 新催化剂	B厂 工况催化剂
比表面积(BET) /m ² /g	58.5	45.6	62.1	35.2

由催化剂比表面积检测结果可见,1#机组使用的A厂催化剂使用25000h后比表面积由58.5m²/g下降到45.6m²/g下降了22.05%。2#机组使用的B厂催化剂使用25000h后比表面积由62.1m²/g下降到35.2m²/g下降了43.32%,根据工程应用经验脱硝催化剂比表面积一般在45~75m²/g之间,2#

机组使用的 B 厂催化剂比表面积下降幅度远高于 1#机组使用的 A 厂催化剂。分析催化剂可能由于硫酸氢铵堵塞微孔或载体产生金红石型 TiO₂ 导致比表面积大幅降低。

3.2 催化剂成分 (XRF)

通过 XRF 对 4 个催化剂样品进行成分检测, 结果见表 4。

表 4 催化剂成分

项目	单位	A 厂 新催化剂	A 厂 工况催化剂	B 厂 新催化剂	B 厂 工况催化剂
TiO ₂	%	87.65	85.8	88.32	87.98
V ₂ O ₅	%	0.82	0.76	0.75	0.71
WO ₃	%	5.5	5.2	1.98	2.05
Na ₂ O	%	0.06	0.12	0.052	0.10
MgO	%	0.09	0.11	0.07	0.13
Al ₂ O ₃	%	0.59	0.77	0.88	1.05
SiO ₂	%	2.5	2.89	3.34	3.40
P ₂ O ₅	%	0.07	0.10	0.08	0.15
SO ₃	%	1.1	1.88	0.98	2.1
K ₂ O	%	0.02	0.08	0.04	0.075
CaO	%	1.15	1.52	1.32	1.25
Fe ₂ O ₃	%	0.07	0.09	0.06	0.10
As ₂ O ₃	%	N/A	0.02	N/A	0.035

注: N/A 为未检出。

由 XRF 检测数据来看, A、B 厂催化剂使用后比较新催化剂碱金属 (Na₂O、K₂O) 和碱土金属 (MgO、CaO) 组分均有所提高, 从 AB 厂催化剂中均检测出含有少量的 As₂O₃, 且 B 厂催化剂 As₂O₃ 含量为 0.035% 高于 A 厂催化剂 As₂O₃ 含量 0.02%, 可判断 B 厂催化剂重金属中毒比 A 厂催化剂更严重。值得注意的是, A 厂催化剂中 WO₃ 含量约为 5%, 是常规催化剂加入的适当比例, B 厂催化剂中 WO₃ 含量仅约 2%, 这可能是导致催化剂 BET 下降较大的原因。

3.3 催化剂性能评价

通过催化剂活性评价装置对 4 组催化剂样品进行活性检测, 数据见表 5。

表 5 催化剂活性 K 值

项目	A 厂 新催化剂	A 厂 工况催化剂	B 厂 新催化剂	B 厂 工况催化剂
活性 K 值/m · h ⁻¹	38.5	28.18	37.9	20.84
活性衰减系数	1	0.732	1	0.55

由表 5 检测数据可见, A 厂催化剂使用 25000h 后活性衰减系数为 0.732, 根据 XRD 检测催化剂中 TiO₂ 主要为锐钛矿型, 无明显金红石型特征峰, 说明催化剂无烧结现象, 活性衰减的主要原因是催化剂表面沉积了少量碱(土)金属和重金属, 导致催化剂表面酸性位减少, 催化活性降低。B 厂催化剂使用 25000h 后活性衰减系数为 0.55, 根据 XRF 检测数据可见, 催化剂表面沉积了少量碱(土)金属和重金属, 这是导致催化剂活性降低的原因之一, XRD 图谱

中可以明显看到金红石型 TiO₂ 的特征峰, 结合 BET 测试数据可以判断催化剂出现烧结现象, 这是催化剂活性大幅降低的主要原因。A 厂、B 厂生产的催化剂在近乎相似的工况下运行约 25000h, 但催化剂的活性衰减系数却相差较大, 通过对比分析, 其主要原因是催化剂中 WO₃ 的加入量的不同, 导致催化剂 BET 下降程度不同, 从而导致催化剂活性差距较大。

4 结论和展望

(1) A、B 厂生产的催化剂经过理化分析可见, A 厂生产的催化剂运行 25000h 后脱硝活性衰减系数在正常范围之内, B 厂生产的催化剂运行 25000h 后脱硝活性衰减系数偏差较大, 属于非正常失活。这主要归结于两家催化剂厂生产的催化剂中 WO₃ 含量差别较大, 在 385 度工况运行下催化剂中 WO₃ 含量越高, 抗烧结能力越强, 活性下降越少, 反之则反之。

(2) SCR 脱硝催化剂加入 WO₃, 可提高催化剂的热稳定性。在 385 度工况运行下, WO₃ 的含量越高, 催化剂载体 TiO₂ 锐钛型结构越稳定, 抗烧结能力越强^[4]。基于研究结果, 建议在 SCR 催化剂的制备过程中, WO₃ 的含量不低于 5%, 以提高结构稳定性。此外, 加强对催化剂各组分之间的相互作用的研究, 将更好地帮助从业者理解催化剂的催化机理, 从而促进催化剂的进一步优化。通过对配方的优化和全面评估与持续改进, 可以为 SCR 催化剂的工业应用提供更加高效和经济的解决方案。

(3) 本研究通过对 SCR 脱硝催化剂中 WO₃ 对催化剂使用环境与寿命进行系统探讨, 详细分析了碱金属 (Na₂O、K₂O) 和碱土金属 (MgO、CaO) 在脱硝催化剂不同 WO₃ 含量下的影响, 并分析了脱硝催化剂在不同 WO₃ 含量下重金属对其的影响。研究表明, 通过优化配配方、制备工艺, 可以显著提升催化剂的抗烧结能力和热稳定性, 为 SCR 脱硝技术的应用提供了重要支持。同时, 催化剂的性能提升不仅依赖于制备工艺的优化, 还与催化剂的微观结构、成分和反应条件密切相关。因此, 在未来的研究中, 关注催化剂的多维优化和系统性研究, 将为 SCR 脱硝技术的发展提供更强的理论基础和技术支撑。

[参考文献]

- [1] 朱崇兵, 金保升, 仲兆平. 等. WO₃ 对于 V₂O₅ / TiO₂ 脱硝催化剂的抗中毒作用[J]. 锅炉技术, 2009, 40(1): 63-67.
- [2] GB/T38219-2019 烟气脱硝催化剂检测技术规范[S]. 北京全国环保产业标准化技术委员会, 2019.
- [3] 王慧贤. 火力发电厂蜂窝式 SCR 脱硝催化剂性能检测技术探讨[J]. 科学与技术, 2021(29): 5.
- [4] 闫志勇, 胡建飞, 徐鸿. SCR 烟气脱硝催化剂 V₂O₅-WO₃ / TiO₂ 性能研究[J]. 中国计量学院学报, 2011, 22(1): 68-72.

作者简介: 高志亮 (1988.2—), 男, 毕业院校对外经济贸易大学, 所学专业工商管理, 当前就职单位中节能(山东)催化剂有限公司, 职务副总经理, 职称级别。