

水泥窑低温SCR脱硝技术研究

作为世界水泥的主要生产国，中国在2016年的水泥产量接近24亿t，全国上规模的水泥生产线超过2300条，占世界产量的一半以上。在水泥生产过程中每年排放氮氧化物约200万t，约占全国氮氧化物工业排放量的15%左右，是继电力、汽车尾气之后第三大氮氧化物排放源。

同时“，十二五”期间，氮氧化物的排放首次被列入约束性指标体系。随着国家对于大气污染治理的力度进一步加大，对于水泥

行业的排放标准也面临进一

步收紧。《水泥工业大气污染物排放标准》规定重点地

区NO_x排放标准(标况下，下同)为320mg/m³

，而

北京作为

全国空气污染治理的重点城市，2016年1月1日起执行水泥制造企业氮氧化物排放不得高于200mg/m³的地方标准。

目前水泥窑使用的选择性非催化还原(SNCR)氮氧化物脱除效率在60%左右，难以满足更严格的排放标准。因此对水泥制造企业来说，意味着脱硝工艺路线将全新升级，由选择性非催化还原(SNCR)全面转向选择性催化还原技术(SCR)。我国2500t/d以上的生产线普遍加装余热锅炉，其排烟温度在150 左右，目前电力行业使用的中温SCR脱硝催化剂的工作温度为300~400 ，在水泥行

业难以直接使用中温SCR催化脱硝技术对NO_x排放进行控制，故低温脱硝将成为首选工艺。

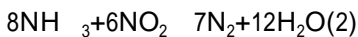
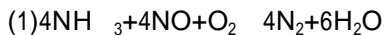
1 低温SCR脱硝技术及对比

1.1 低温SCR脱硝技术

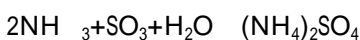
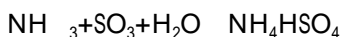
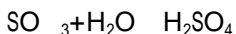
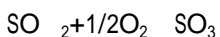
1.1.1 低温SCR脱硝机理

低温SCR技术是O₂和催化剂存在的条件下，在120~300 温度窗口内，用还原剂NH₃将烟气中的

NO_x还原为N₂和H₂O。主要反应：



副反应：



低温SCR反应器一般布置在脱硫装置和除灰装置之后，烟气不需加热，通过反应器的烟气具有低温、低硫和低尘的特性。系统由氨储罐、氨蒸发器、氨缓冲罐、稀释风机、氨/空气混合器、喷氨格栅、混合单元和催化剂组成，工艺流程见图1。氨水或液氨经蒸发器转化为NH₃

，经氨缓冲罐，在氨/空气混合器内稀释，经喷氨格栅喷入烟道，与烟气均匀混合，在低温SCR反应器内发生还原反应将NO_x去除。

1.1.2 低温SCR脱硝技术的优点

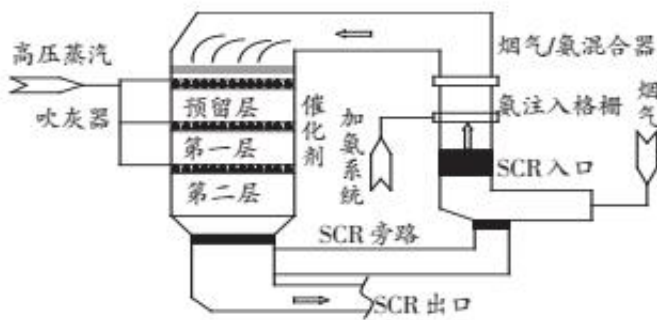


图1 低温催化脱硝工艺流程图

(1)低温脱硝催化剂的反应温度在120~300℃，可以应用在工业锅炉、水泥玻璃窑炉、冶金钢铁烧结炉、石化催化裂解炉和化工与酸洗设备等领域，可处理高浓度氮氧化物烟气(1500mg/m³以上)，有广泛的应用前景。

(2)布置在窑炉的尾部烟道，无需对窑炉本体做改动，低温脱硝的吸收塔体积小，安装简便，占地面积小。因此，脱硝装置总体成本可大幅度下降。

(3)由于其位于除尘装置之后，因此烟气具有低温、低尘的特性，解决了催化剂的堵塞、磨损等问题，维护成本降低，使用寿命提高。

(4)减轻飞灰

中的K、Na、Ca、As等微量元素对催化剂的污染或中毒，若在脱硫装置之后还可缓解SO₂引起的催化剂失活等问题。

1.1.3低温SCR脱硝技术需解决的技术难题

(1)受SO₂的影响较为明显，在低温下SO₂与H₂O、NH₃容易形成粘稠的铵盐，附着在催化剂上，造成催化剂的中毒失活，影响催化剂性能。

(2)低温脱硝的催化

剂对灰尘和含硫量有较严格的要求，针对

水泥窑炉，由于部分水泥窑炉SO₂

排放浓度高，脱硝装置若布置在已经配备湿法脱硫装置后，需要对烟气进行再加热，增加了能量消耗和设备投资。

(3)目前应用工程案例较少，在国内水泥行业还没进行工业化应用，应用工艺需继续开发和完善。

1.2低温SCR脱硝技术与中温SCR脱硝技术对比低温SCR脱硝技术和中温SCR脱硝技术对比见表1。

表1 低温SCR脱硝技术和中温SCR脱硝技术对比

性能指标	低温SCR	中温SCR
烟气条件	低灰、低硫	高灰、高硫
操作温度	120~300℃	300~400℃
安装条件	设备少、占地小和便于现场设计的特点,即适用于新旧设备烟气治理(安装位置可选择性强)	只能用到新建设备,旧设备场地狭小和热量恒算等,难以安装SCR反应器
成本费用	烟气温度越低,气体体积越小,催化剂用量只是高温催化剂用量的70%	工业炉窑用户资金紧张,而用于电站锅炉的SCR工艺不是我国具有的自主知识产权的技术,其催化剂需进口,价格昂贵
	反应器整体体积减小,散热面积减小,热损小	反应器体积大,烟气温度高,散热量惊人,经实际测试,进出口温度差为10~20℃,直接降低后端空预器效率,能耗至少增加2%
	系统结构集成度高,适用于目前在用炉窑,避免整体结构改造,无需额外场地	承包商为迎合用户要求,可能会采取降低催化剂用量,以牺牲SCR催化剂寿命或活性为代价,达到降低工程资金的目的,损害用户利益
	进入低温SCR反应器的烟气无需预热,减少了能量消耗和设备投资,以山东药玻为例,中温SCR脱硝投资1000万元以上;而采用低温SCR脱硝,只需700万元,一次性投资节省30%以上	
后期维护	3~5年更换一次,成本低(安装在除尘和脱硫后,催化剂寿命延长)	2~3年更换一次,运行成本高
催化剂用量	小	大
原材料采购	可全部实现原材料国产化	主要生产原料需要进口
潜在的问题	不易引起下游设备堵塞,维修维护便捷	容易腐蚀、结垢、黏附,不易维修

2低温SCR脱硝催化剂研究

低温SCR催化剂研究主要集中在两方面：

(1)针对不同的载体，例如碳材料、金属氧化物载体 Al_2O_3 、 TiO_2 或金属离子交换分子筛载体ZSM-5等开发高效低温SCR催化剂；

(2)在高效载体上配合不同的活性物质，如V、W、Mn、Cu、Ni、和Pt等金属氧化物，使催化剂具有高抗 SO_2 和水蒸气活性。目前主要研究的几种催化剂低温SCR脱硝性能见表2。

表2 几种催化剂的低温SCR脱硝性能^[1]

催化剂(活性物质/载体)	活性物质负载量/%	反应温度/℃	催化能力/($cm^3 \cdot s^{-1} \cdot g^{-1}$)	NO转化率/%
Mn/NaY-沸石	15	150	32.5	82
V_2O_5 /AC(活性炭)	5	250	69.9	79.7
Fe/AC(活性炭)	10	180	20.7	97
Mn/AC(活性炭)	5.3	150	46.6	73
V/AC(活性炭)	2	180	15	78.9
Mn/ Al_2O_3	11.6	150	18.9	55

2.1锰基(MnO_x)低温SCR催化剂

锰基低温SCR催化剂主要分为两类：非负载型锰基低温SCR脱硝催化剂和负载型低温SCR脱硝催化剂。非负载型锰基催化剂是由锰的各种氧化物直接构成的催化剂；负载型催化剂是将锰的氧化物负载到具有较大比表面积的载体上构成的催化剂，如 MnO_x/TiO_2 、 MnO_x/Al_2O_3 、 MnO_x/AC (活性炭)、 MnO_x/ACF (活性炭纤维)等。

以碳酸钠和氨水作为共沉淀剂,以 $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 为 MNO_x 的前驱物,利用共沉淀法制备了非负载型 MNO_x 催化剂,以此种方法制备的催化剂具有较高的比表面积和非晶态的框架构造,并且催化剂中含有残炭。此种催化剂在100~200 范围内表现出较高的催化脱硝活性,在高空速比400000h⁻¹,温度100 条件下,脱硝效率仍可超过90%;在空速比47000h⁻¹,80 时的脱硝效率为98%,在100~150 催化剂的脱硝效率达到100%[2]。

锐钛矿型 TiO_2 具有较大的比表面积,与烟气中存在的 SO_2 氧化成 SO_3 反应性能较差,并且较 Al_2O_3 和 ZrO_2 为载体相比,硫酸铵盐吸附具有更差的稳定性,锐钛矿型 TiO_2 成为锰基低温SCR脱硝催化剂载体的主要选择。对于 MNO_x/TiO_2 而言,制备时所采用的 MNO_x 前驱物和负载量的不同会对催化剂中 MNO_x 相产生影响。

相比共沉淀法,溶胶凝胶法制备的 MNO_x/TiO_2 具有更好的低温SCR催化脱硝性能。并且,较低活化能使 MNO_x/TiO_2 比ZSM-5为载体的锰基催化剂展现出更高的催化活性。一些过渡金属氧化物,如Fe、Cu、Ni、Cr作为改性剂可抑制 MNO_x/TiO_2 在煅烧过程中烧结,并且提高 MNO_x/TiO_2 的催化活性。金属Ce作为改性剂加入到 MNO_x/TiO_2 催化剂中,可增加催化剂的表面化学吸附氧及催化剂本身的酸性,明显提高 MNO_x/TiO_2 的低温SCR脱硝活性,150 、空速比42000h⁻¹时,催化脱硝效率达到95%。

2.2 钒基(V2O5)低温SCR脱硝催化剂

朱珍平等[3]对 V_2O_5/AC 低温脱硝催化剂进行研究,研究表明,260h内 V_2O_5/AC 低温脱硝性能表现稳定, V_2O_5 负载量对低温脱硝性能影响显著,随着负载量的增加,低温脱硝效率逐渐增加,负载量由0增加到5%,脱硝效率由15%增加到80%。通过掺加Mo、W、Zr等对 V_2O_5/AC 进行改性,脱硝活性稍微降低,但抗 SO_2 中毒性能明显改善。

V_2O_5/TiO_2 催化剂在300~400 具有较高的催化脱硝特性,增加 V_2O_5 的负载量可提高 V_2O_5/TiO_2 的低温(低于300)脱硝活性,但由于 V_2O_5 可促进烟气中 SO_2 转化为 SO_3 及 N_2O 的形成,将导致催化剂失活,寿命缩短。研究表明, V_2O_5/TiO_2 催化剂低温脱硝活性受 V_2O_5 的结构及覆盖度、 TiO_2 晶型等因素的影响。F、Se、Sb、Cu、S等对 V_2O_5/TiO_2 催化剂进行低温改性,可明显提高 V_2O_5/TiO_2 的脱硝性能。

3 水泥窑低温脱硝工艺布置

水泥熟料生产过程中,原料中硫含量不同,熟料生产的排放尾气中 SO_2 含量有高有低,原料烘干磨启停同样影响窑尾烟囱排放口 SO_2 含量。鉴于低温催化剂对粉尘和 SO_2 的敏感性,水泥窑低温脱硝布置有两种形式。

(1)针对原料含硫量高的水泥窑低温脱硝装置布置在最上层预热器出口与余热锅炉之间,预热器出口烟气温度近300 ,生成的硫酸盐大部分将分解,可有效减缓催化剂的中毒。同时,由于预热器出口粉尘含量在70g/m³左右,应设计合适的空速比减缓对催化剂的冲刷,布置图见图2。

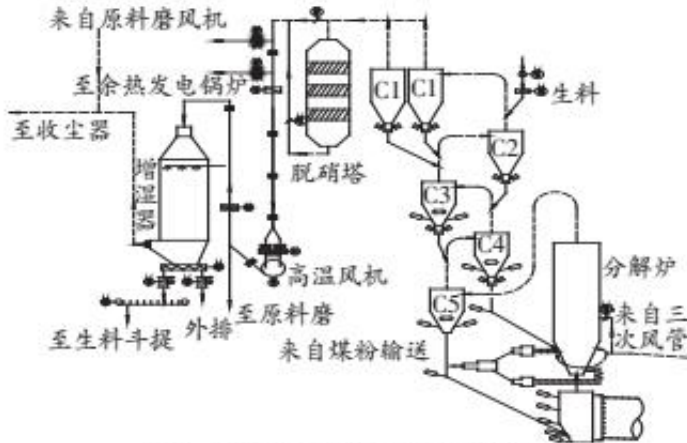


图2 预热器出口布置低温脱硝装置

(2) 针对原料含硫低的水泥窑低温脱硝装置布

置在窑尾布袋除尘器后，除尘器后烟气中粉尘浓度 $30\text{mg}/\text{m}^3$

，烟气温在 $120\sim 180$ ，此

种布置方法避免了催化剂对粉尘的冲刷，但对催化剂抗 SO_2 中毒提出了更为严格的要求，工艺布置图见图3。

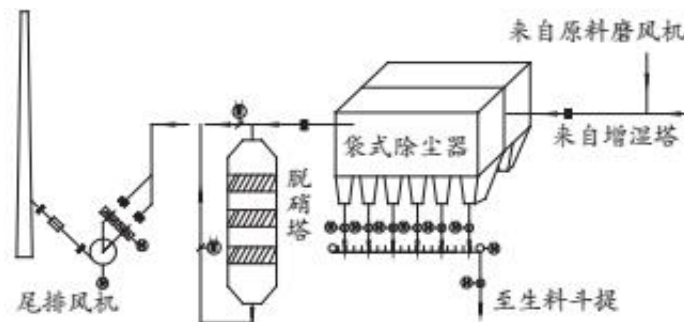


图3 收尘器后布置低温SCR装置

4 结语

随着水泥工业氮氧化物排放越来越严格，为满足环保标准，低温脱硝将成为水泥窑炉脱硝的主要工艺，针对目前低温脱硝催化剂在其他行业的应用情况及存在问题，结合水泥窑炉实际情况，应在以下方面做进一步的研究，改进低温SCR催化剂综合性能，开发出适合水泥窑炉的低温SCR脱硝催化剂。

- (1) 提高低温SCR催化剂的活性和选择性，使其在 $120\sim 180$ 区间具有较高的 NO_x 脱除性能。
- (2) 提高催化剂的抗中毒能力，延长催化剂的使用寿命。
- (3) 提高催化剂的机械强度和热稳定性，减少阻力，降低成本，提高使用性能和市场竞争力。
- (4) 提高低温脱硝催化剂的再生性能，使废催化剂能最大程度资源化。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/125537.html>