

低温 SCR 脱硝催化剂在烧结烟气治理中的应用实践

钟发¹ 庞锐明¹ 陈晓创²

1. 广东中南钢铁股份有限公司, 中国·广东 韶关 512199

2. 宝武水务科技有限公司韶关分公司, 中国·广东 韶关 512199

摘要: 烧结工序是 NO_x 的主要排放源之一, 其排放的 NO_x 是钢铁企业排放总量的 50% 左右^[1]。对四家钢企烧结烟气 SCR 脱硝由中高温 SCR 脱硝催化剂改造为低温 SCR 脱硝催化剂前后的节能降耗情况及环保指标达标稳定性进行分析。结果表明, 采用低温 SCR 脱硝催化剂后, NO_x 可稳定达到超低排放标准, 此外其对比中高温 SCR 脱硝催化剂可节省煤气 30% 以上, 但氨水用量存在 11.55%~21.25% 增幅。

关键词: 低温 SCR 脱硝催化剂; 环保达标排放; 节能降耗

Application Practice of Low-temperature SCR Denitrification Catalyst in Sintering Flue Gas Treatment

Fa Zhong¹ Ruiming Pang¹ Xiaochuang Chen²

1. Guangdong Zhongnan Iron and Steel Co., Ltd., Shaoguan, Guangdong, 512199, China

2. Baowu Water Technology Co., Ltd. Shaoguan Branch, Shaoguan, Guangdong, 512199, China

Abstract: Sintering process is one of the main sources of NO_x emissions, accounting for about 50% of the total emissions of steel enterprises. SCR denitrification technology is commonly used for sintering flue gas denitrification. An analysis was conducted on the energy-saving and consumption reducing situation, as well as the stability of environmental indicators, before and after the transformation of sintering flue gas SCR denitration catalyst from medium high temperature SCR denitration catalyst to low-temperature SCR denitration catalyst in four steel enterprises. The results showed that the use of low-temperature SCR denitration catalyst could stably meet the ultra-low emission standard for NO_x. In addition, compared with the medium high temperature SCR denitration catalyst, it could save more than 30% of gas, but the amount of ammonia water used increased by 11.55% to 21.25%.

Keywords: low temperature SCR denitrification catalyst; environmentally compliant emissions; energy conservation and consumption reduction

0 前言

随着中国钢铁产业的快速发展, 目前中国的钢铁产量已位居全球第一。2023 年中国钢铁产量 10.19 亿吨, 占全球钢铁产量的 55.3%, 钢铁企业庞大的体量带来了不可忽视的大气污染问题, NO_x 的大量排放就是其中之一。在钢铁企业长流程工艺中, 烧结是钢铁行业 NO_x 的主要排放源, 其排放的 NO_x 是钢铁企业排放总量的 50% 左右^[1]。在现今国家要求长流程钢企应加快推进废气超低排改造以及钢铁行业面临经济寒冬的大背景下, 如何实现环保治理设施的超低、经济排放, 已成为钢企重点关注的问题。论文通过分析对比低温、中高温 SCR 脱硝催化剂在各钢厂烧结烟气处理中的应用实际, 并对低温 SCR 脱硝催化剂环保达标稳定性及节能成效进行了分析探讨。

1 烧结烟气脱硝技术

1.1 臭氧氧化脱硝技术

臭氧具备强氧化性, 通过将 NO 及 NO₂ 氧化成 N₂O₃ 和

N₂O₅, 再经碱液洗涤生成 HNO₃, 进而达到脱除氮氧化物的目的, 此为臭氧氧化脱硝基本原理。但该技术存在诸多不足, NO 利用臭氧较容易被氧化为 NO₂, NO₂ 在溶液吸收过程中还会释放 50% 的 NO, 如 NO 完全吸收净化, 需要将 NO₂ 继续氧化为 N₂O₅, 反应需要的臭氧量非线性扩大, 超过 80% 脱硝效率时, 运行费用将成倍提高。此外, 由于臭氧发生器需要大量的纯氧作为气源, 运行费用昂贵, 且存在一定安全风险。现今, 随着国家对臭氧污染管控越发严格, 尤其是 2019 年 5 月, 生态环境部等五部委联合发布的《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》已明确提出: 钢铁行业烧结脱硝应采用活性炭、选择性催化还原 (SCR) 高效脱硝技术^[1]。在此背景下, 臭氧氧化脱硝技术已基本退出烧结烟气治理的舞台。

1.2 活性炭脱硝技术

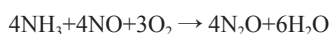
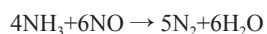
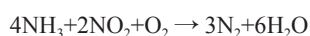
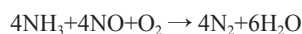
活性炭因其具有较大比表面积和孔容, 较强的吸附能力, 原料成本低, 制备方式简单及可重复使用等优点成为目前常用的脱硫脱硝方式之一^[2]。对比其他脱硝工艺, 活性炭

脱硝最大的优势在于它在低温 (< 200℃) 条件下对于 NO_x 具有一定的催化还原活性, 它的脱硝机理主要是利用官能团的选择催化还原作用, 利用活性炭自身理化性能或在其中添加催化剂, 可促进 NO_x 被氨还原。研究表明, 适当增加活性炭含氧、氮官能团或表面活性组分有利于活性炭物理吸附和化学吸附能力协同增长^[2]。此外, 活性炭的自身吸附特性也能实现对二噁英、SO_x 的高效协同去除^[3]。目前活性炭烧结烟气脱硝的工业应用中也存在一些问题, 如受烟气中 SO₂ 和 H₂O 的影响导致活性炭脱硝率并不高; 另外, 吸附塔底部柱状成型活性炭由于进塔气流的扰动或气流分布不均易引起吸附塔底层活性炭碰撞、摩擦, 导致吸附塔底层活性炭粉化现象, 粉状废炭只能作为燃料处理, 活性炭利用率降低, 成本增加; 此外, 烧结烟气温度波动较大, 而活性炭燃点低, 容易出现烧焦的风险等^[4]。

1.3 SCR 脱硝技术

1.3.1 反应机理

目前烧结烟气脱硝多采用 SCR 脱硝技术, 其原理是利用氨水等还原剂在 V₂O₅/TiO₂ 作为催化剂, 在一定温度条件下将 NO 选择性催化还原为 N₂ 的反应, Pena 等^[5] 详细研究了 MnOx/TiO₂ 催化剂表面 SCR 反应的过程, 他们的研究结果表明 NH₃ 首先吸附在 Mn⁴⁺ 的 Lewis 酸中心上形成配位态的 NH₃⁺, 然后被氧化活化形成活性铵基基团, 其后再与气态中的 NO 反应生成中间产物 NH₂NO, 最后分解为 N₂ 和 H₂O, 同时催化剂表面被 O₂ 氧化到初始状态, 进行下一次循环反应。其主要反应方程式为^[5]:



1.3.2 中高温 SCR 脱硝催化剂

SCR 法脱硝的核心在于其催化剂, 而温度是影响催化剂脱硝效能的重要影响因素, 中高温 SCR 脱硝催化剂其温度适应范围在 280℃~420℃, 在 2018 年以前, 多数钢厂烧结烟气脱硝仍采用中高温 SCR 脱硝催化剂, 其烟气治理效果整体较好, 但反应温度较高, 需燃烧大量煤气将烟气升温使其满足反应条件, 能耗较大。

1.3.3 低温 SCR 脱硝催化剂

低温 SCR 脱硝催化剂温度适应范围在 140℃~280℃, 但其温度控制的越低, 催化剂活性越低, 需消耗大量的氨水来保证脱硝效率。研究表明, 长期在低温度区间运行, 烟气中的水蒸气会与 NH₃ 在催化剂活性位点上产生竞争吸附, 抑制催化剂活性^[6]; 此外, 低温下烟气中的二氧化硫会和氨气生成硫酸氢铵, 沉积在催化剂表面, 堵塞催化剂活性位点, 造成催化剂活性降低^[7]。目前在烧结脱硝系统中, 低温 SCR 催化剂理想控制温度一般在 180℃~220℃。

2 低温 SCR 催化剂在烧结烟气治理中的应用实践

为探究低温 SCR 脱硝催化剂实际应用于烧结烟气治理后, 其对比中高温 SCR 脱硝催化剂节能降耗及环保达标性成效, 重点对韶钢、沙钢、江阴华西钢铁、山西建龙钢铁四家钢企进行分析, 该四家钢企均在烧结烟气治理中存在由中高温 SCR 脱硝催化剂改造为低温 SCR 脱硝催化剂的工程案例, 现对其改造前后的节能降耗情况及环保指标达标稳定性进行分析探讨。

2.1 节能效益分析

现阶段各钢企主要通过增设 GGH 换热器以及在脱硝入口段增设加热炉的方式, 将脱硝入口烟气加热至催化剂所需反应温度, 其中韶钢采用混合煤气加热, 其余三家钢企采用高炉煤气加热。对四家钢铁企业烧结脱硝段由中高温 SCR 脱硝催化剂改为低温 SCR 脱硝催化剂前后的脱硝入口烟气温度及煤气消耗量进行跟踪分析, 结果表明, 采用低温 SCR 脱硝催化剂后, 其催化还原反应所需温度对比中高温 SCR 脱硝催化剂可降低约 60℃~80℃, 脱硝段入口温度均可稳定控制在 200℃~210℃, 煤气用量可减少 30%~45%, 节能效果显著 (见表 1)。

表 1 四家钢企改造后节能效益

单位名称		韶钢	沙钢	江阴华西	山西建龙
煤气种类		混合煤气	高炉煤气	高炉煤气	高炉煤气
脱硝段入口 烟温 (°C)	改造前	280	280	279	280
	改造后	205	205-215	208	200
节能率 (%)		39.10%	45.08%	43.49%	30.00%

2.2 氨水用量分析

对四家钢企改造前后的氨水用量进行分析, 结果表明, 采用低温 SCR 脱硝催化剂后, 四家钢企的氨水用量存在 11.55%~21.25% 的增幅, 这是因为氨水在较低温度下进行催化还原反应, 反应效率偏低, 为保障稳定的脱硝效率, 故氨水用量增加 (见表 2)。

表 2 四家钢企改造前后氨水用量情况

单位名称		韶钢	沙钢	江阴华西	山西建龙
氨水消耗 (kg/h)	改造前	399	251	287	358
	改造后	459	280	348	393
氨水用量增幅		15.23%	11.55%	21.25%	9.78%

2.3 氨逃逸指标分析

相比于中高温 SCR 脱硝催化剂, 采用低温 SCR 脱硝催化剂会造成氨水用量一定程度上增加, 但同时也可能造成氨逃逸指标升高。为评估其实际情况, 对四家钢企改造前后的氨逃逸指标进行分析。结果表明, 改造前后, 虽然氨水用量有所增加, 四家钢企的氨逃逸指标均无明显增加 (见表 3)。

表 3 四家钢企改造前后氨逃逸指标

单位名称		韶钢	沙钢	江阴华西	山西建龙
氨逃逸 (ppm)	改造前	1~2	1~2	0~2	1~2
	改造后	1~2	1~2	0~2	1~2

2.4 环保指标达标排放分析

采用低温 SCR 脱硝催化剂后环保指标的稳定达标排放是该技术能成熟稳定应用的前提,对四家钢铁企业烧结脱硫脱硝由中高温 SCR 脱硝催化剂改为低温 SCR 脱硝催化剂前后的 NO_x 指标进行跟踪分析。结果证明,更换为低温 SCR 脱硝催化剂后,四家钢企烧结烟气 NO_x 脱硝效率对比改造前无明显变化,脱硝效率均可达 80% 以上,烟气排放浓度能稳定达到 NO_x < 50mg/m³ 的超低排放标准(见表 4)。

表 4 四家钢铁企业改造前后外排烟气指标

单位名称		韶钢	沙钢	江阴华西	山西建龙
入口 NO _x 浓度 (mg/Nm ³)	改造前	350~400	260-280	253	214~230
	改造后	370~420	260-280	373	214~230
出口 NO _x 浓度 (mg/Nm ³)	改造前	35~45	35~45	35	35~40
	改造后	35~45	35~45	35	35~40
脱硝效率(%)	改造前	89.33%	85%	80.70%	83.33%
	改造后	89.33%	85%	86.90%	83.33%

3 结论

低温 SCR 脱硝催化剂及中高温 SCR 脱硝催化剂应用于烧结烟气治理,均可实现外排烟气稳定达到超低排放标准,但低温 SCR 脱硝催化剂对比中高温 SCR 催化剂有较好节

能效果,节能量可达 30% 以上。此外,为保障脱硝效率稳定,使用低温 SCR 脱硝催化剂后,脱硝氨水用量会存在 11.55%~21.25% 增幅,该氨水的增幅不会造成氨逃逸指标升高。

4 展望与建议

总体来看,低温 SCR 脱硝催化剂具备环保达标性稳定、节能效益显著的特点,从成本方面考虑,其不足在于对比中高温 SCR 脱硝催化剂虽会导致氨水用量在一定程度上增加,但其节能收益远大于氨水增加消耗的支出,具备较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 李勇关,安璐,任翠涛,等.烧结烟气低温SCR脱硝催化剂半工业化试验[J].中国冶金,2021,31(2):95-105.
- [2] 向思羽,张朝辉.烧结烟气脱硫脱硝活性炭的研究进展[J].钢铁研究学报,2023,35(3):233-246.
- [3] 解炜,李小亮,陆晓东,等.烟气净化用活性炭脱硫脱硝机理研究与发展趋势[J].洁净煤技术,2021,27(6):1-10.
- [4] 韩云龙,纪杰,杨小白,等.烧结烟气活性炭脱硝机制[J].过程工程学报,2021,21(5):495-505.
- [5] 苗永旗,庄柯,袁立明.低温SCR脱硝催化剂研究进展[J].电力科技与环保,2013,29(1):13-15.
- [6] 李萍,李长明,段正康,等.低温烟气脱硝催化剂适用条件与动力学[J].化工学报,2019,70(8):2981.
- [7] 唐昊,李慧,杨江毅,等.NH₃-SCR工艺中硫酸铵盐的生成与分解机理研究进展[J].化工进展,2018,37(3):822.