

中低温脱硝技术及废旧催化剂资源化



李俊华 博士

清华大学环境学院 教授

教育部长江学者特聘教授

国家杰出青年基金获得者

万人计划首批科技创新领军人才

烟气污染控制国家工程实验室主任

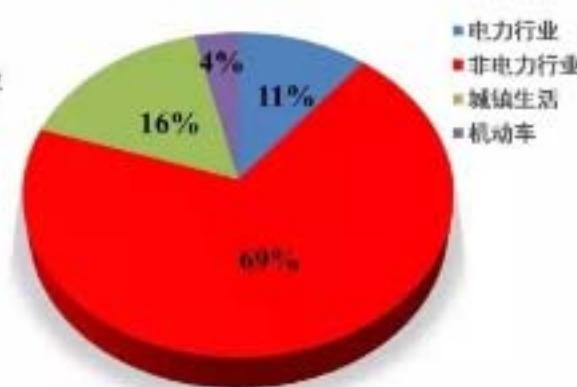
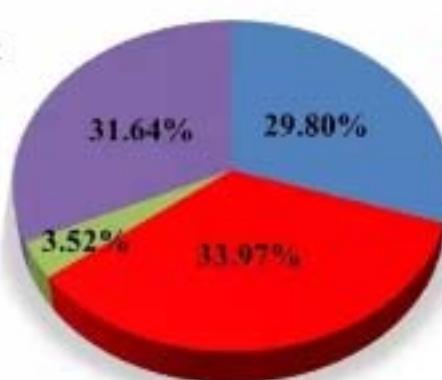
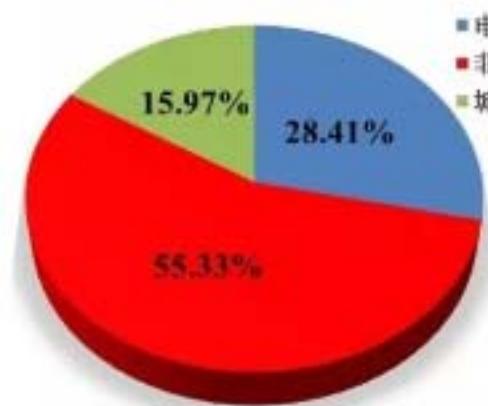


清华大学



大气主要污染物排放

随着燃煤电厂全面实施超低排放和节能改造，**非电力行业**（钢铁、有色、建材、石油化工等）大气污染物**排放总量居首**。因此，非电行业减排是大气污染治理科技与产业的主战场。



SO_2

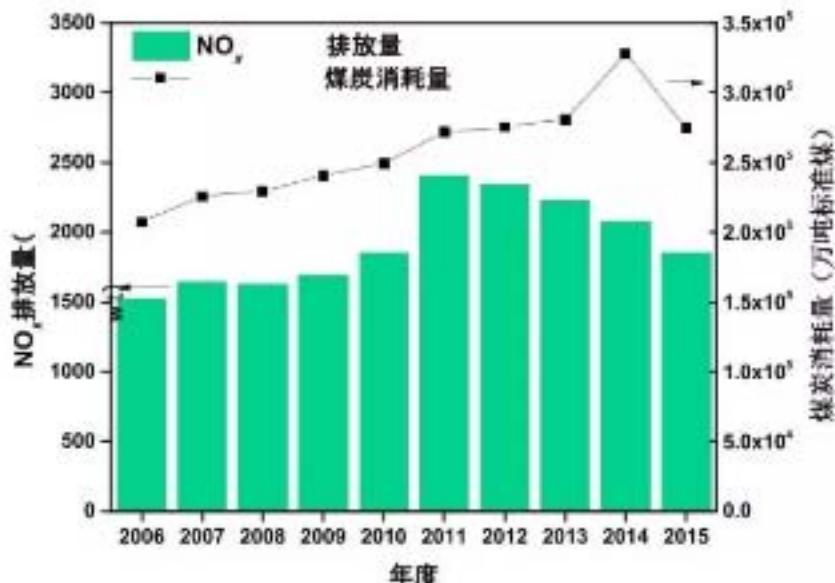
NO_x

烟（粉）尘

中国环境统计年报（2015），中电联全国电力工业统计年报（2015）

氮氧化物：产生环境问题最多的前体物

我国以煤为主的能源结构导致氮氧化物(NO_x)排放总量居高不下。 NO_x 是主要的大气一次污染物，也是酸雨、灰霾等大气污染的重要前体物。因此， NO_x 减排是改善空气质量的重中之重。



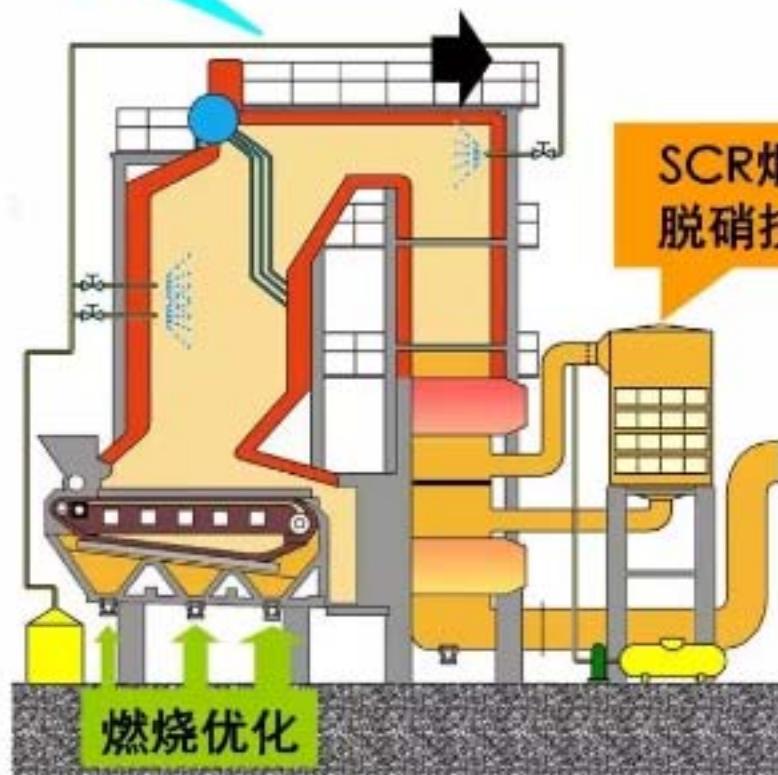
2006-2015年 NO_x 排放量及煤
炭消耗量



燃煤烟气氮氧化物排放控制技术

SNCR烟气
脱硝技术

NH₃-SCR



SCR最有效脱硝技术

SCR脱硝应用前景

- SCR技术使电力行业NO_x排放能够大范围满足超低排放限值。
- 随着“十三五”我国脱硝向钢铁、有色、建材等非电力行业大规模延伸，SCR技术应用空间更大。

燃煤电厂

超低排放限值 单位:mg/m³

污染物项目	燃煤锅炉
烟尘	5
二氧化硫	35
氮氧化物 (以NO ₂ 计)	50
汞及其化合物	0.005

50多万台工业炉窑



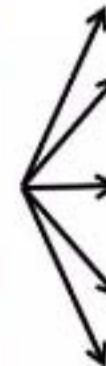
钢铁烧结

玻璃炉窑

陶瓷炉窑

水泥炉窑

垃圾焚烧



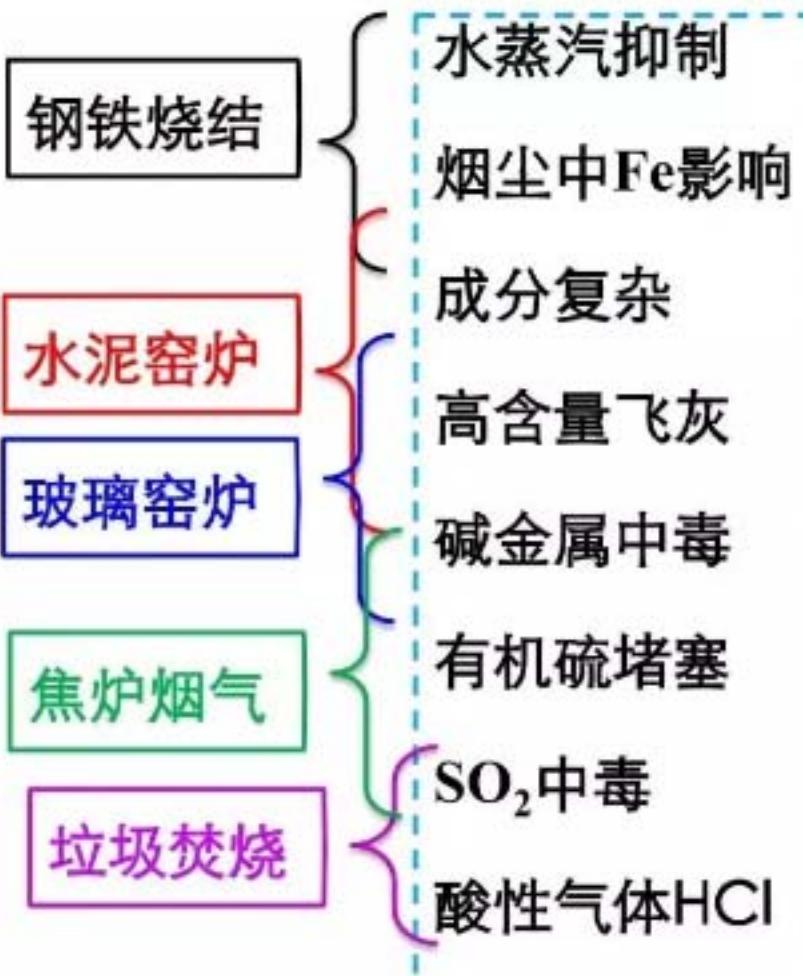
挑战：非电力行业中低温烟气脱硝技术

面临的问题：

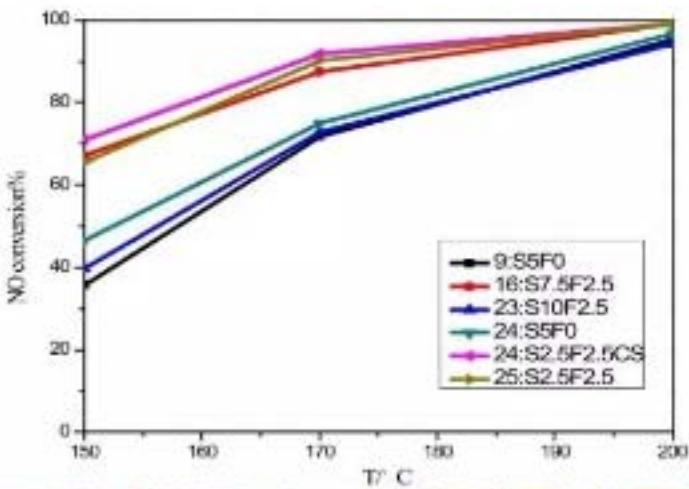
烟温低<300°C

烟气特征复杂：

- 酸性气体： SO_2 、 HCl 、 P
- 碱金属/碱土金属： Na 、 K 、 Ca 、 Mg
- 过渡金属/重金属： Fe 、 As 等

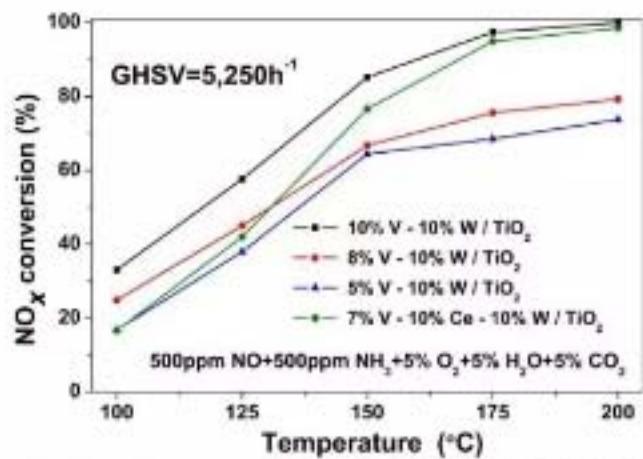


制备技术1：条状低温氧化物催化剂



低温氧化物催化剂

制备技术2：整体低温氧化物催化剂催化剂



低温氧化物催化剂

(一) 工业锅炉低温脱硝

中试装置地点

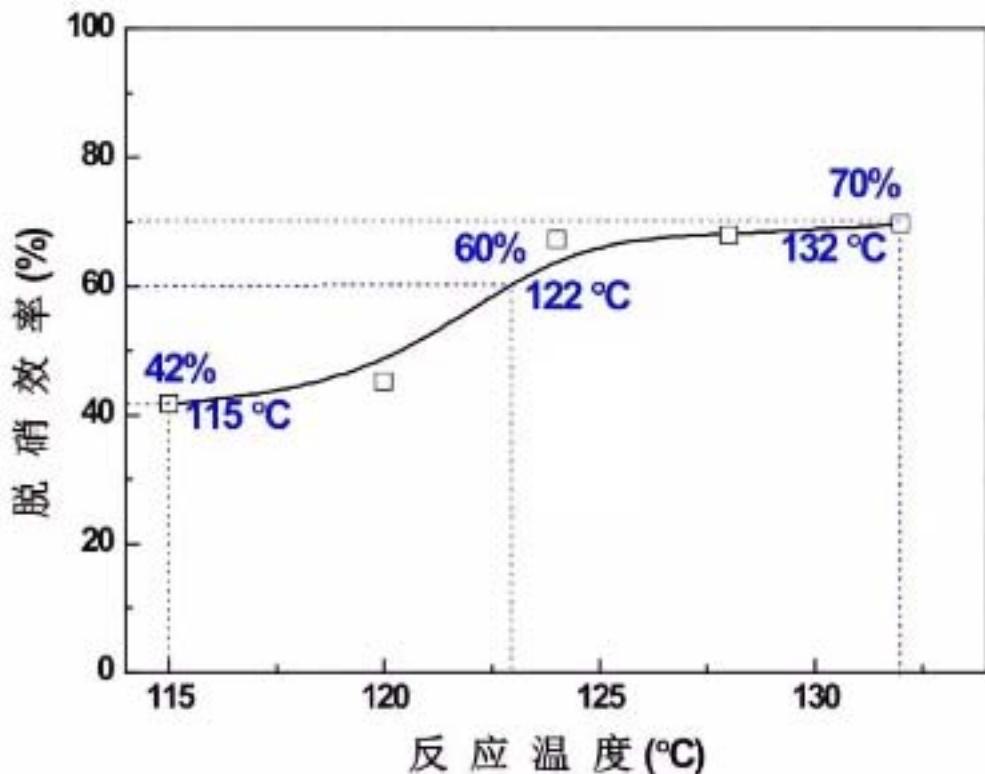
- 广州某纺织有限公司
30t/h锅炉;
- 脱硫除尘后烟气量4.7
万m³/h (取2000~5000
m³/h 烟气),
- 典型烟气组成:
SO₂ 0~50mg/m³
烟尘 40~60mg/m³
T 50~56 °C



中试装置于2011年顺利建成，满足了各项设计参数要求。

(一) 工业锅炉低温脱硝

✓ 反应温度对脱硝效率的影响

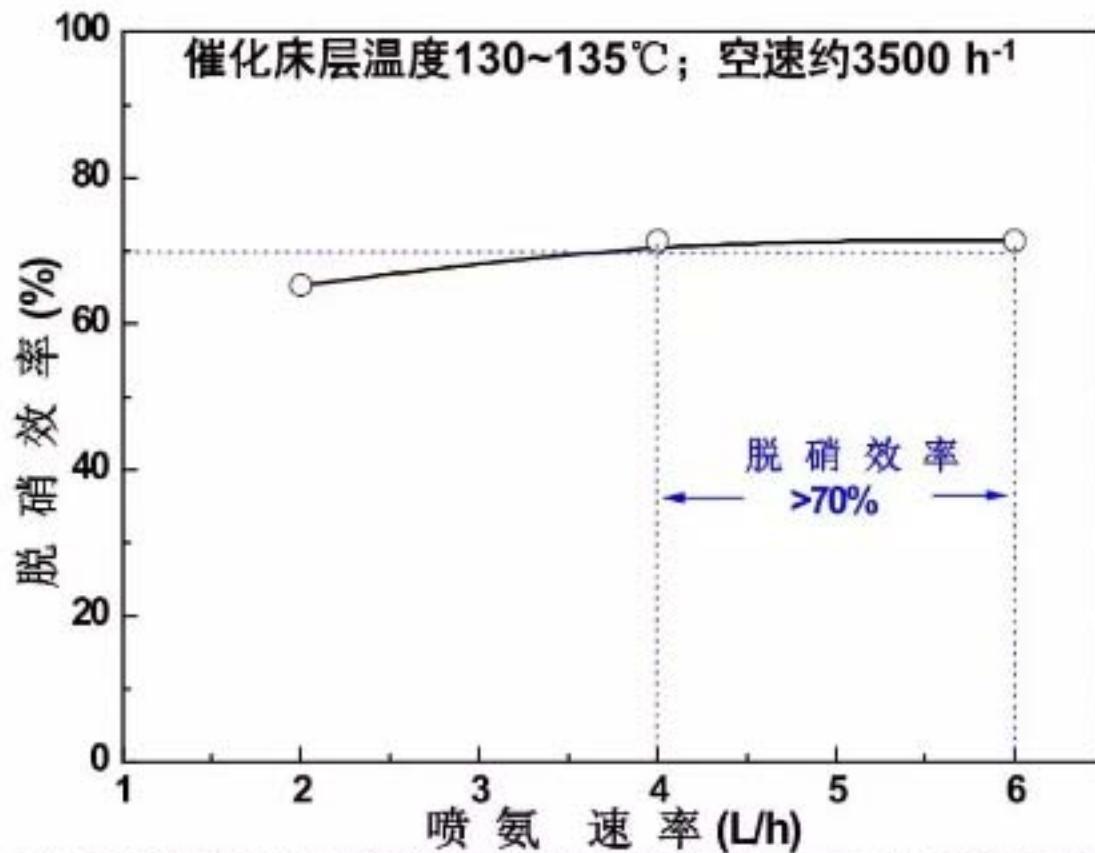


1. 升温后效率明显提升；
2. 反应温度为115℃时，脱硝效率仅42%；
3. 反应温度提升至122℃时，脱硝效率提高至60%，
4. 反应温度达到132℃后，脱硝效率可达70%。

测试条件：空速约3500 h⁻¹，喷氨速率4 L/h，

(一) 工业锅炉低温脱硝

✓ 喷氨速率对脱硝效率的影响



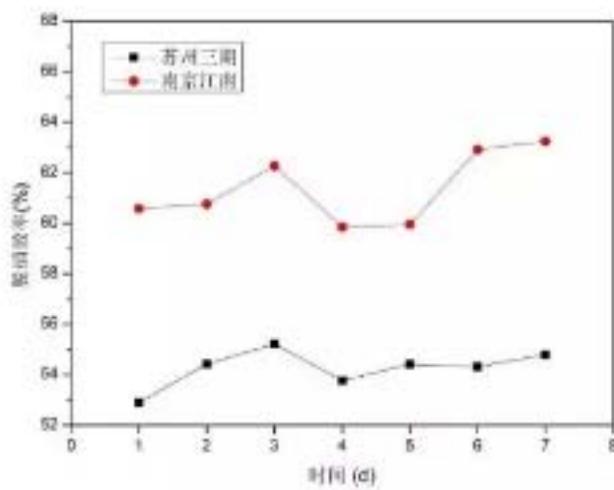
- 4 L/h的喷氨速率既能维持较高脱硝效率，又不会产生氨逃逸，较为合理。

(二) 垃圾焚烧SNCR+SCR脱硝系统

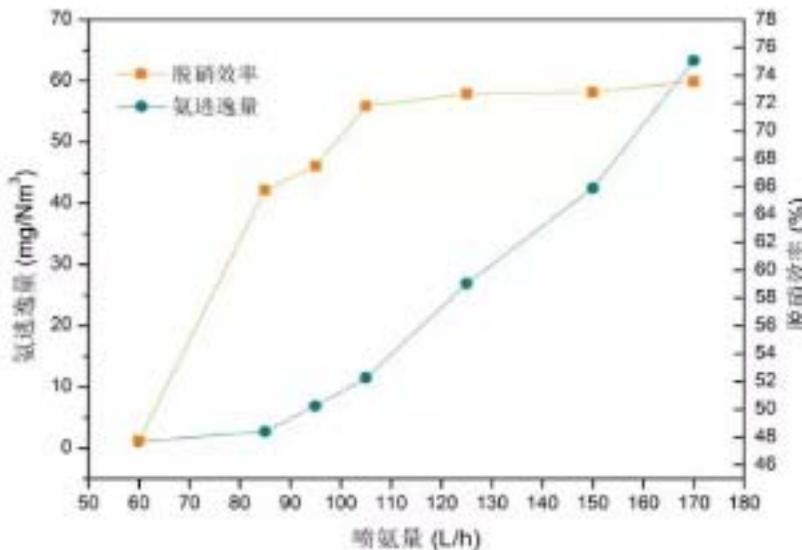


方熙娟, SNCR-SCR脱硝技术在垃圾焚烧炉的应用研究, 清华大学硕士论文, 2015.

SNCR+SCR脱硝耦合技术



不同项目脱硝效率对比



脱硝效率及氨逃逸量随喷氨量的趋势图

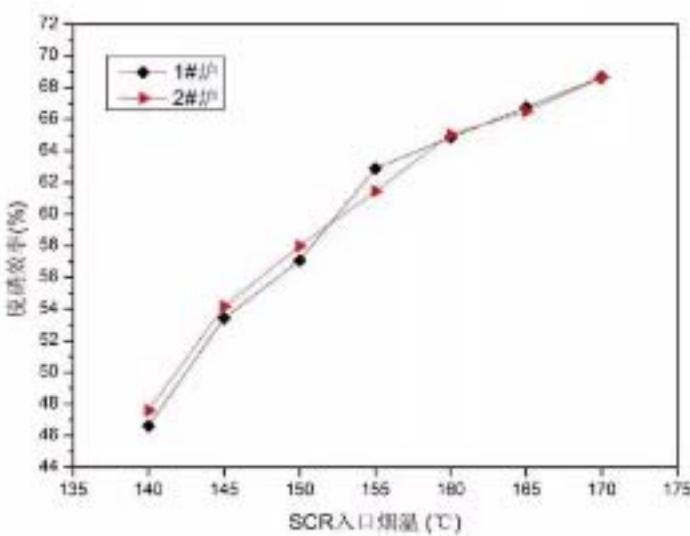
实时跟踪炉膛温度，据以及时准确地调整喷氨位置，确保反应在最佳温度区间进行，可以有效提升SNCR反应区的脱硝效率并降低氨逃逸。

方熙娟，SNCR-SCR脱硝技术在垃圾焚烧炉的应用研究，清华大学硕士论文，2015.

入口烟温对SCR的影响

1#炉停止投用SNCR系统，单独投用SCR系统，调节SCR入口烟温进行观测；

2#炉开启SNCR系统，同时投用SCR系统，调节SCR入口烟温进行观测，SCR系统喷氨采用单独喷氨方式。

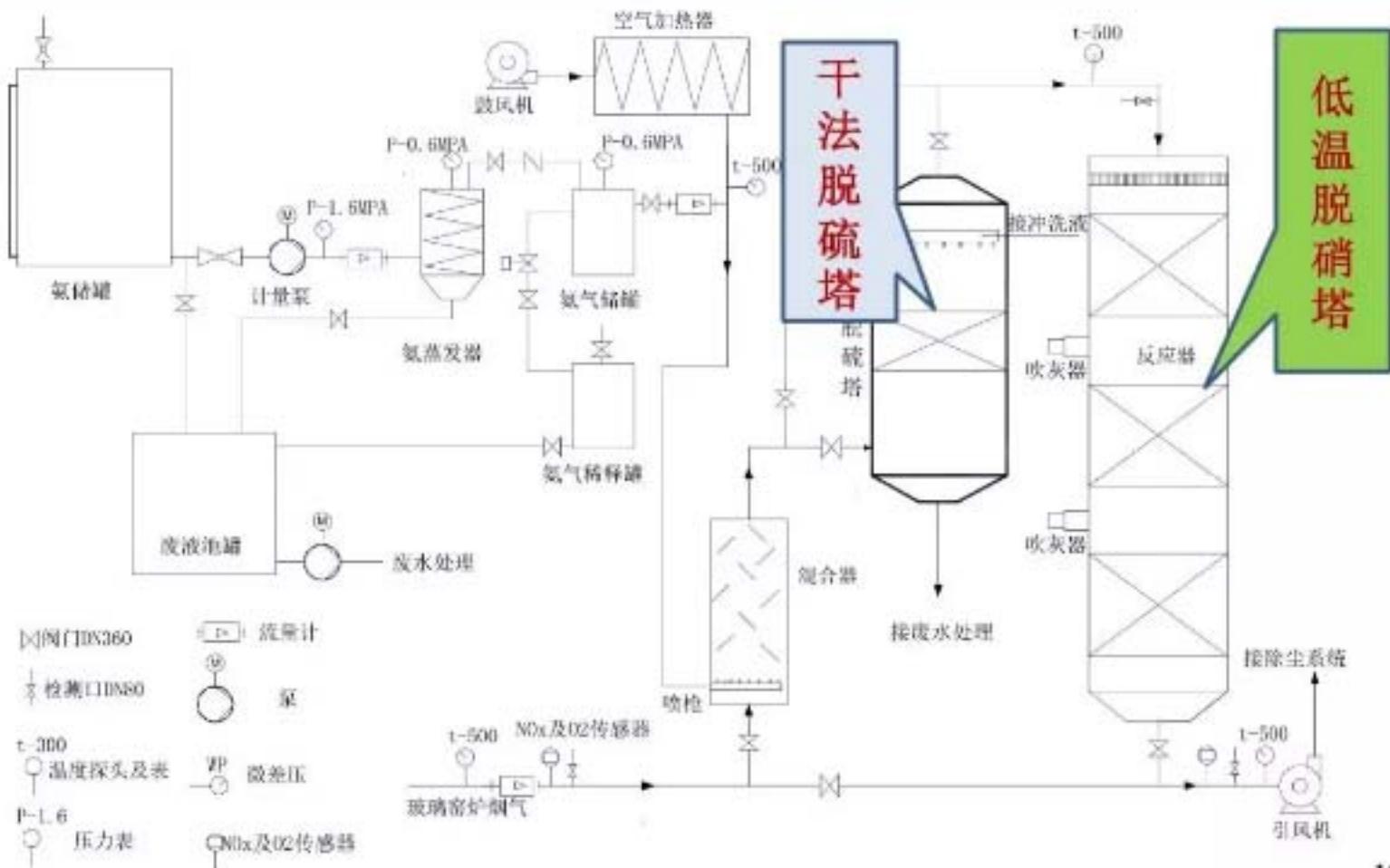


1#炉与2#炉SCR入口烟温对
SCR系统脱硝效率影响的对比

- 随着入口烟温的提升，SCR脱硝效率有明显提高，当入口烟温在最低的140 °C时，两台炉的SCR系统脱硝效率都不到50%，且氨逃逸量较大，而当入口烟温提升到170 °C时，两台炉的SCR系统脱硝效率都达到了68%以上。
- 为了保证SCR具有足够的脱硝效率，减少氨逃逸，确保系统运行稳定性，应使本项目SCR入口烟气温度控制在150 °C以上并保持稳定。
- 本项目单独使用SCR系统脱硝时，即使温度达到170 °C，脱硝效果无法达到项目排放要求，即 $80 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 。

(三) 玻璃炉窑低温脱硫脱硝

低温下预脱除三氧化硫工艺，有效解决硫酸氢氨ABS难题。



(三) 玻璃炉窑低温脱硫脱硝

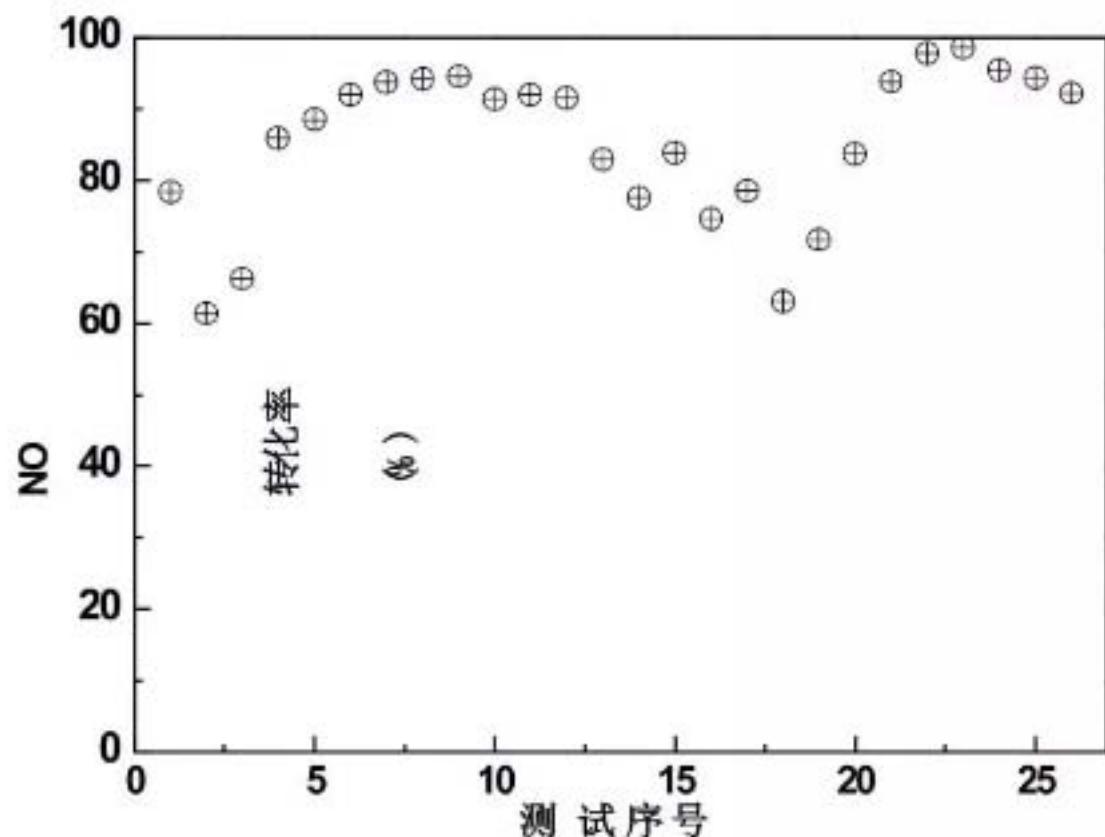
❖ 中试装置建设



- 2013年9月完成了设计，2014年4月完成中试装置制造和工程建设，2014年5月调试，进行运行及优化参数。

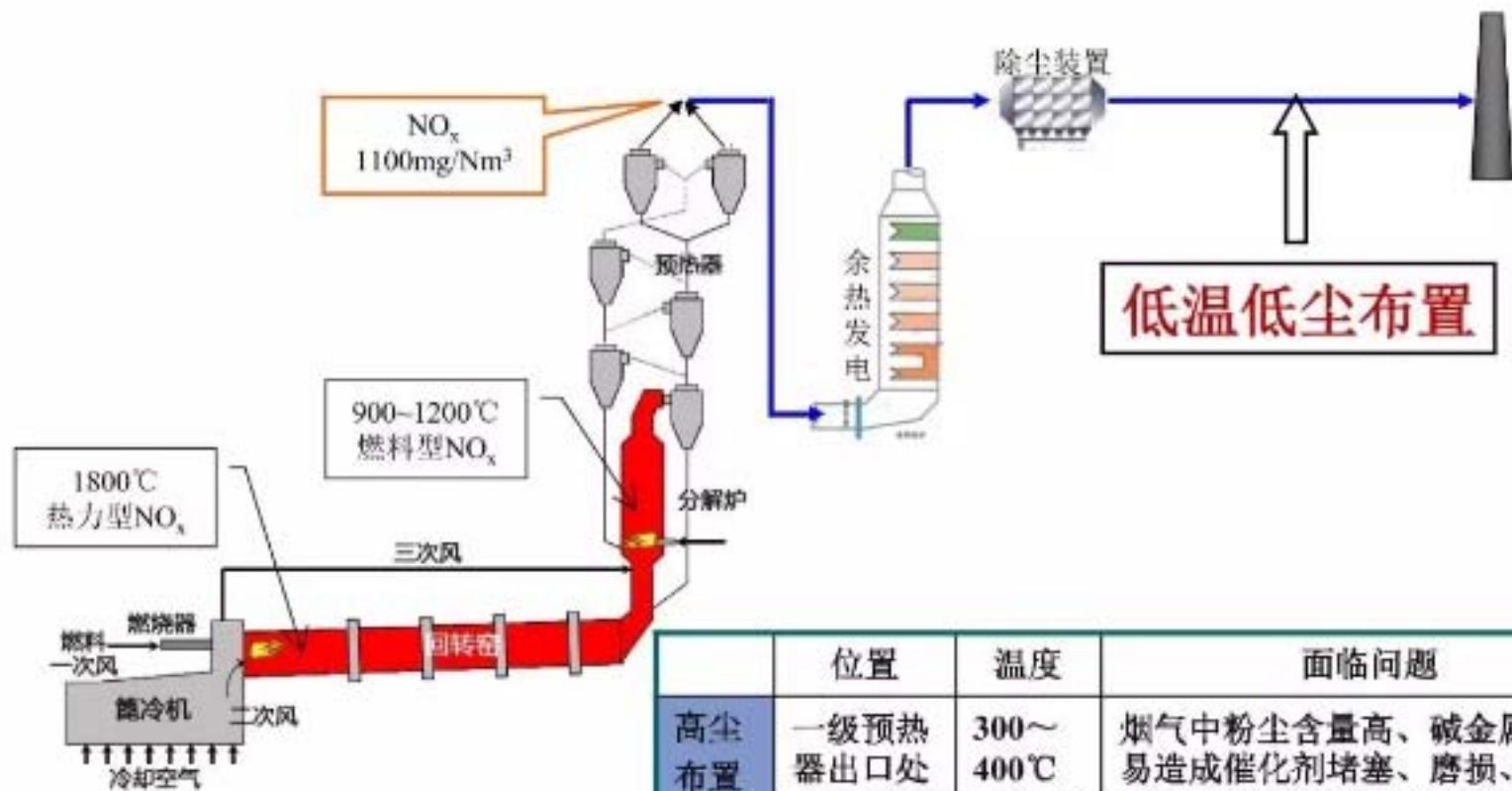
(三) 玻璃炉窑低温脱硫脱硝

◆低温SCR脱销系统长时间连续运行实验



每天采集数据4-6次，试验结果如图所示，在运行期间，绝大部分时间点的实测脱硝效率高于设计脱硝效率（70%），仅3个时间点的脱硝效率低于70%。从进口烟气检测结果可知，这三个时间点的进口NO_x浓度均较高（在1000 ppm）左右，且催化床层温度相对较低。

(四) 水泥窑SCR装置布置方式



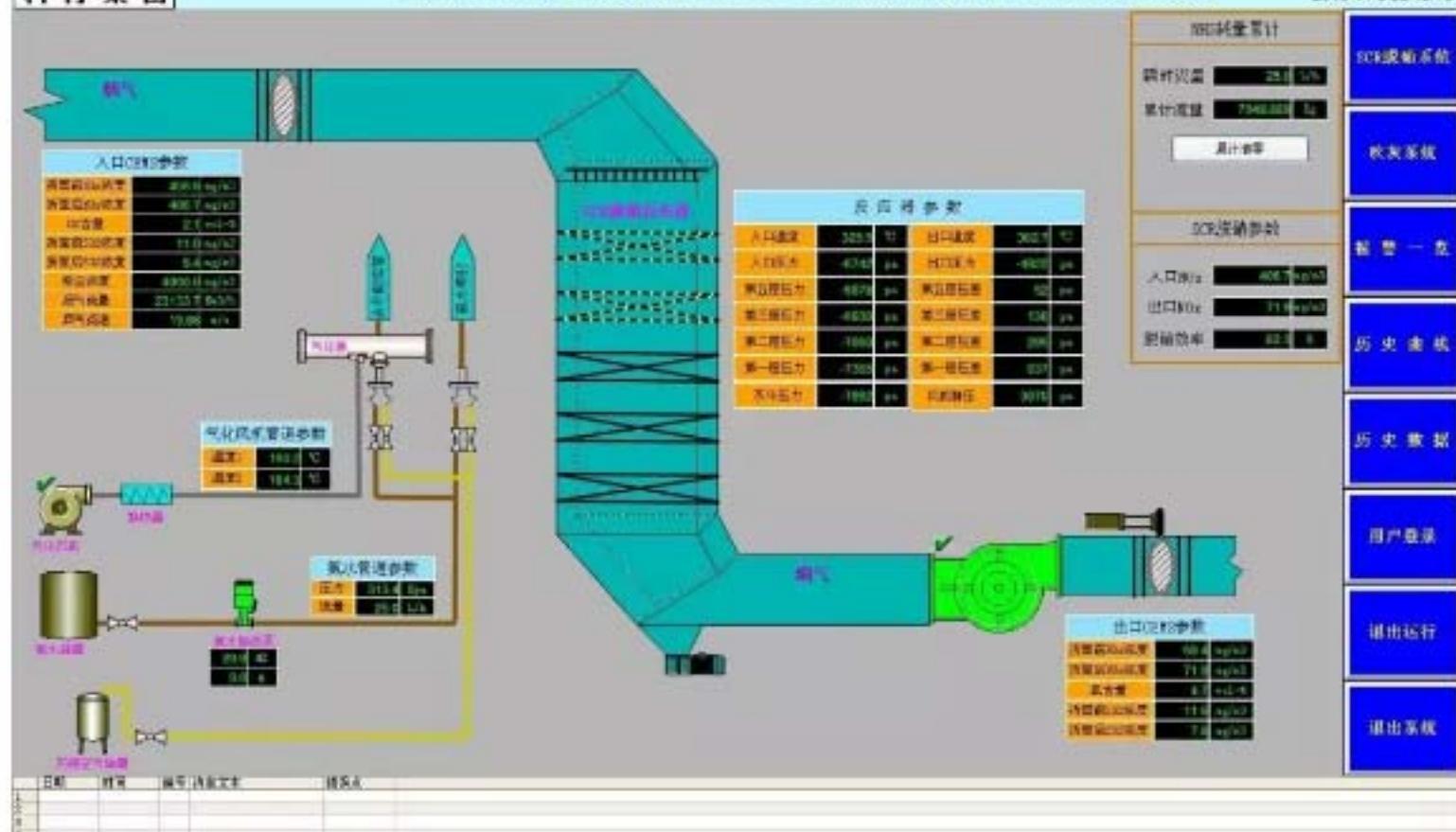
	位置	温度	面临问题
高尘布置	一级预热器出口处	300~400℃	烟气中粉尘含量高、碱金属高，易造成催化剂堵塞、磨损、中毒
	余热锅炉后	200℃以下	催化剂活性，高粉尘和碱金属含量
低尘布置	除尘装置后	150℃以下	低温催化活性

SNCR-SCR中试示范

COHEN
科行集团

苏州东吴水泥SCR脱硝控制系统

2010-11-08 19:15



控制运行界面

水泥窑SCR脱硝技术

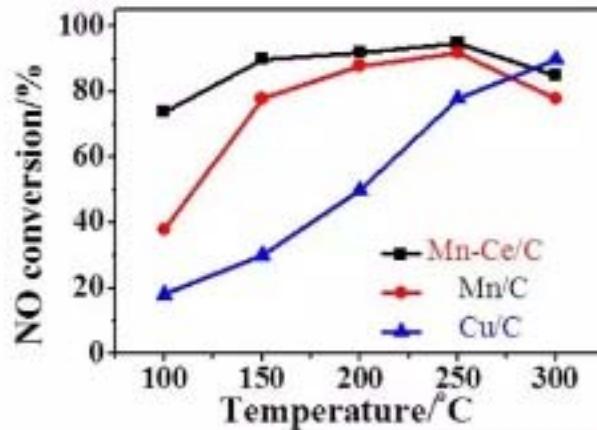
SCR在水泥窑炉上应用的挑战：

- 烟尘中颗粒物会**堵塞催化剂**，必须安装吹灰器；
- 烟气中的碱性物质、CaO和SO₂会使**催化剂中毒**；
- 如果将SCR安装在除尘器的下游，须安装烟气再热器，加热烟气到催化剂的最佳工作温度。
- **中低温脱硝催化剂**，满足锅炉预热利用后的工作温度窗口。

(五) 钢铁烧结烟气脱硫脱硝除二噁英

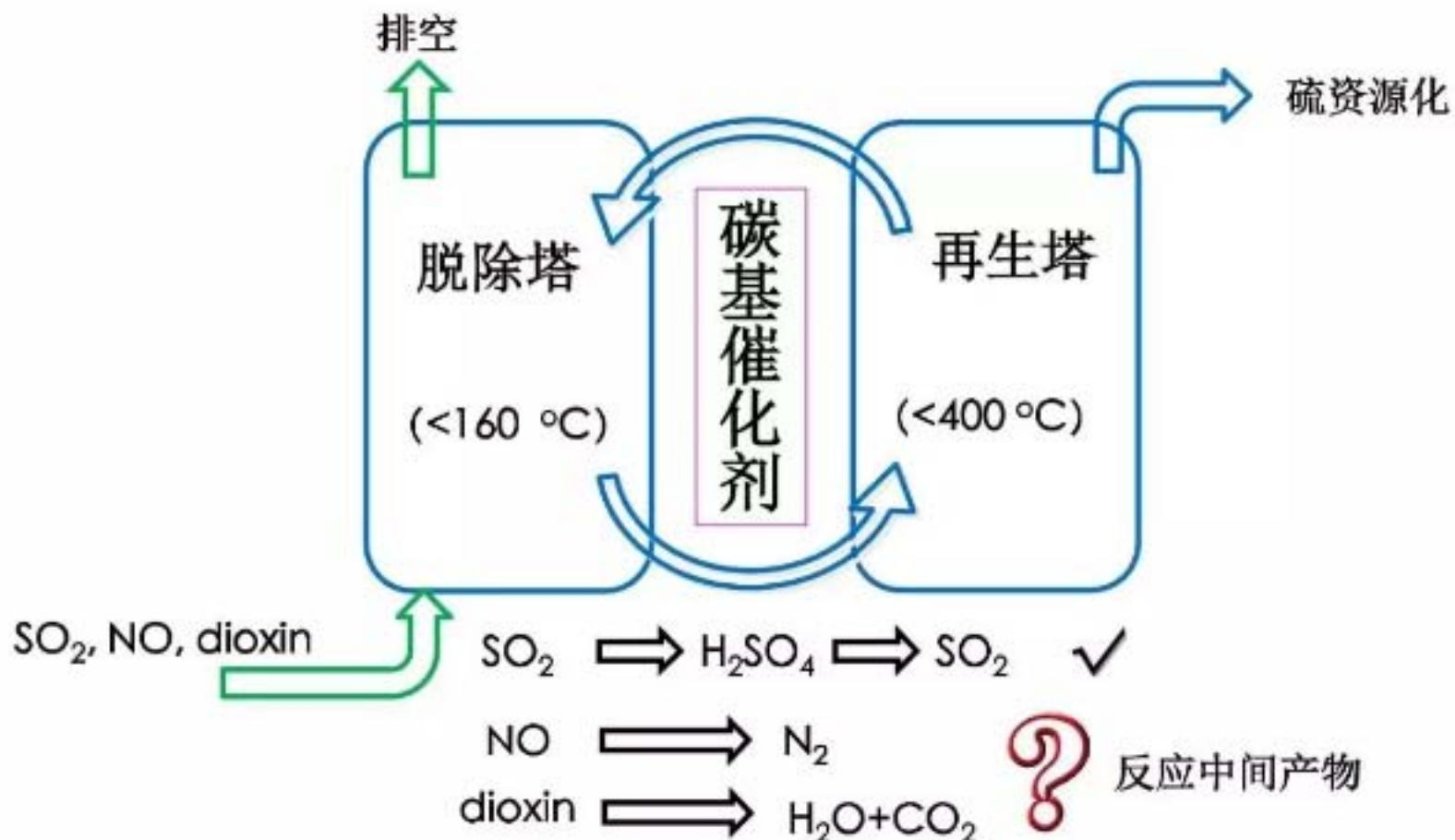
三效催化剂：协同脱硫除二噁英---催化剂制备工艺---低温SCR配套技术

1. 高效活性炭载体优化，提高比表面积和孔结构、强度；
2. 活性炭催化剂的设计，同时提高低温吸附和催化性能；
3. 进一步降低催化剂的再生温度，降低能耗；
4. 优化催化剂的制备工艺参数；
5. 优化脱硫脱硝工艺，提高效率。



- 目前课题组研发的低温协同脱硫脱硝催化剂在100-180 °C具有较好效果；

技术原理：钢铁烧结烟气脱硫脱硝除二噁英



科学：烟气脱硫脱硝除二噁英“三效”催化体系及机制

关键设备研制及中试试验

■ 中试脱硫脱硝除二噁英装置



处理烧结烟气量: 3万m³/h 地点: 宝钢二烧

工程应用——工程实景

湛江2*550m²



1烧结烟气净化系统于2015.11.投运

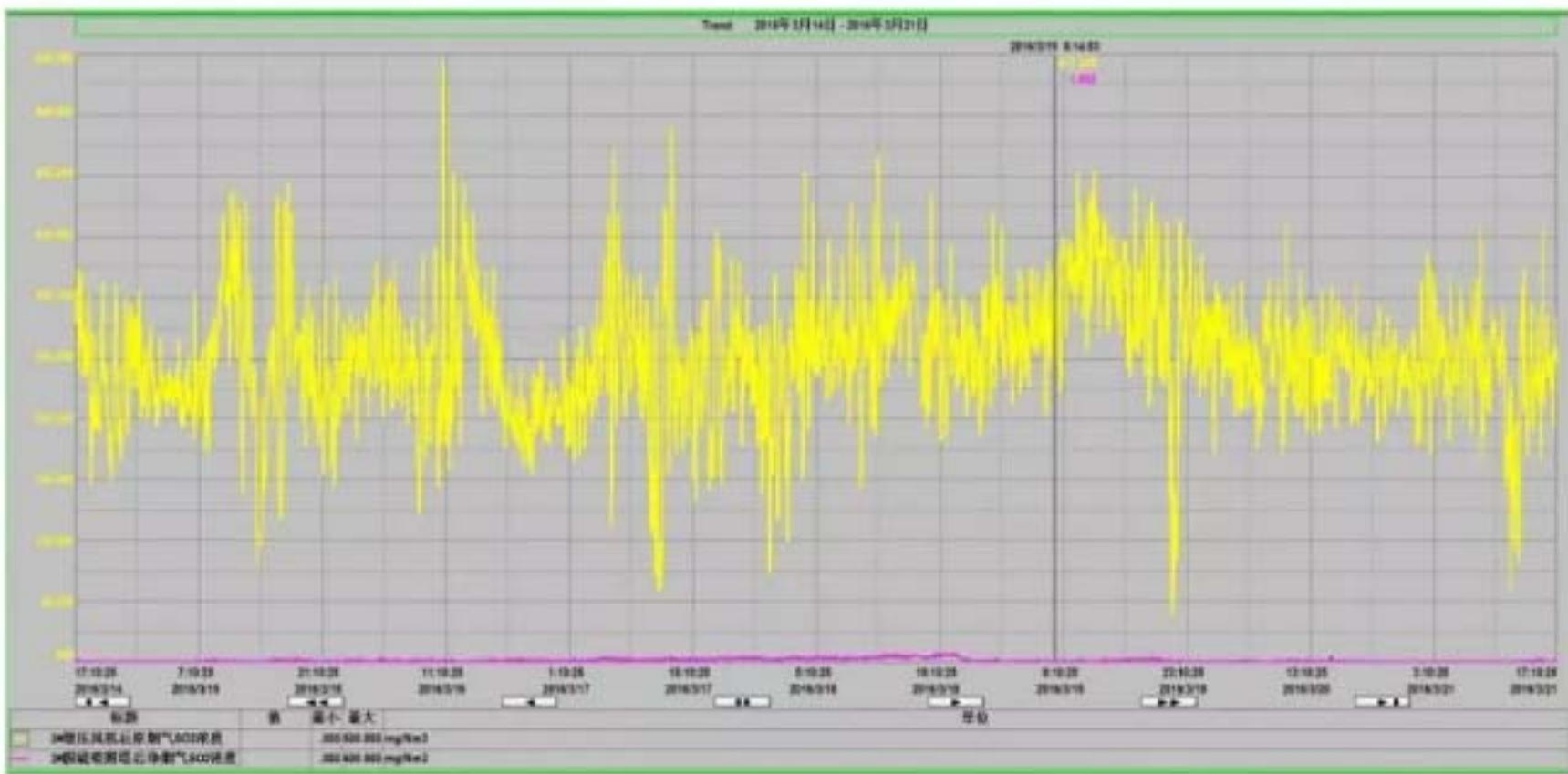
工程应用——效果



烟气经深度净化后，高温排放，看不见烟气！

工程应用——效果

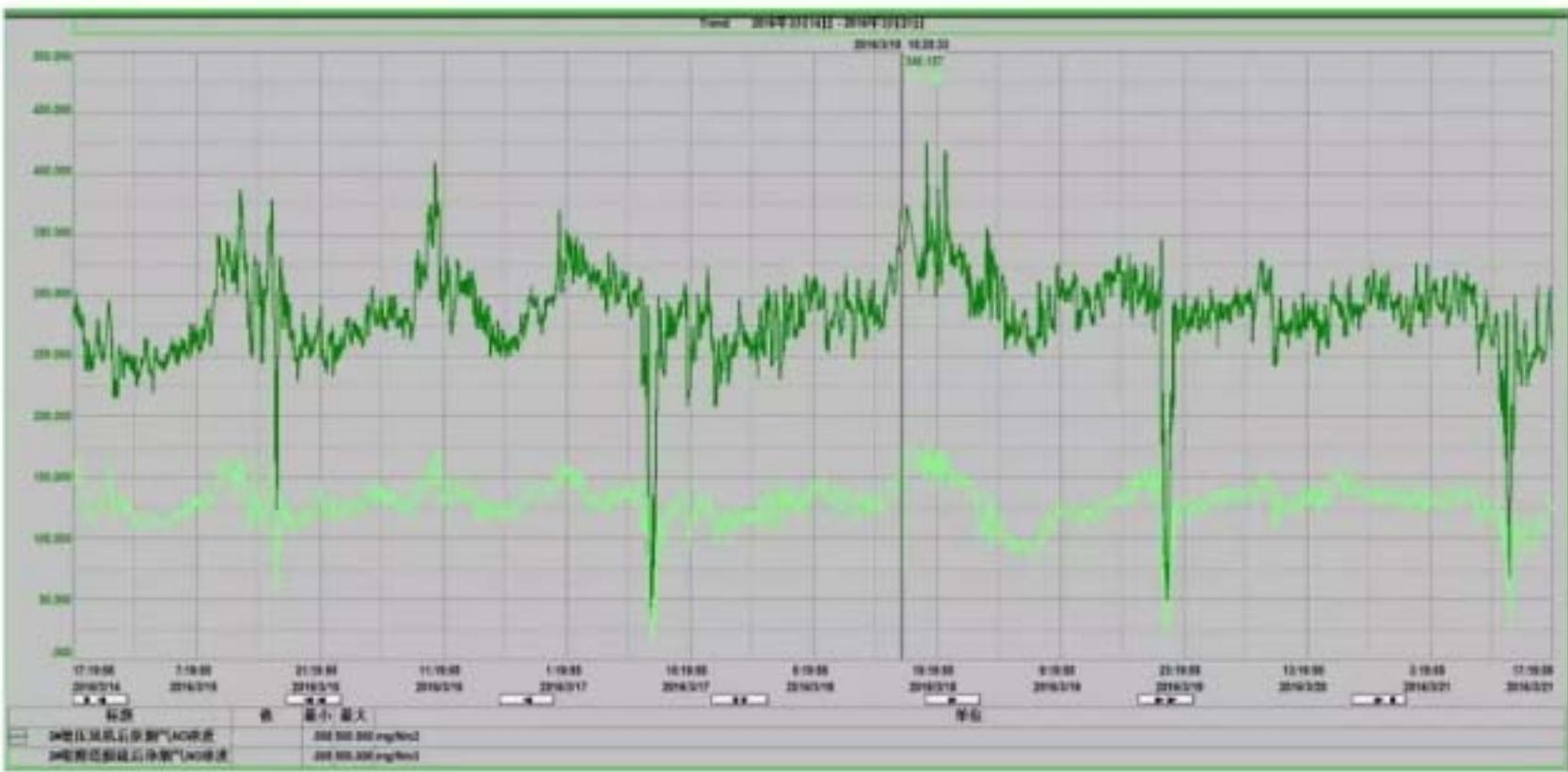
进出口SO₂浓度



进口SO₂浓度300-600mg/Nm³, 出口0-10mg/Nm³。

工程应用——效果

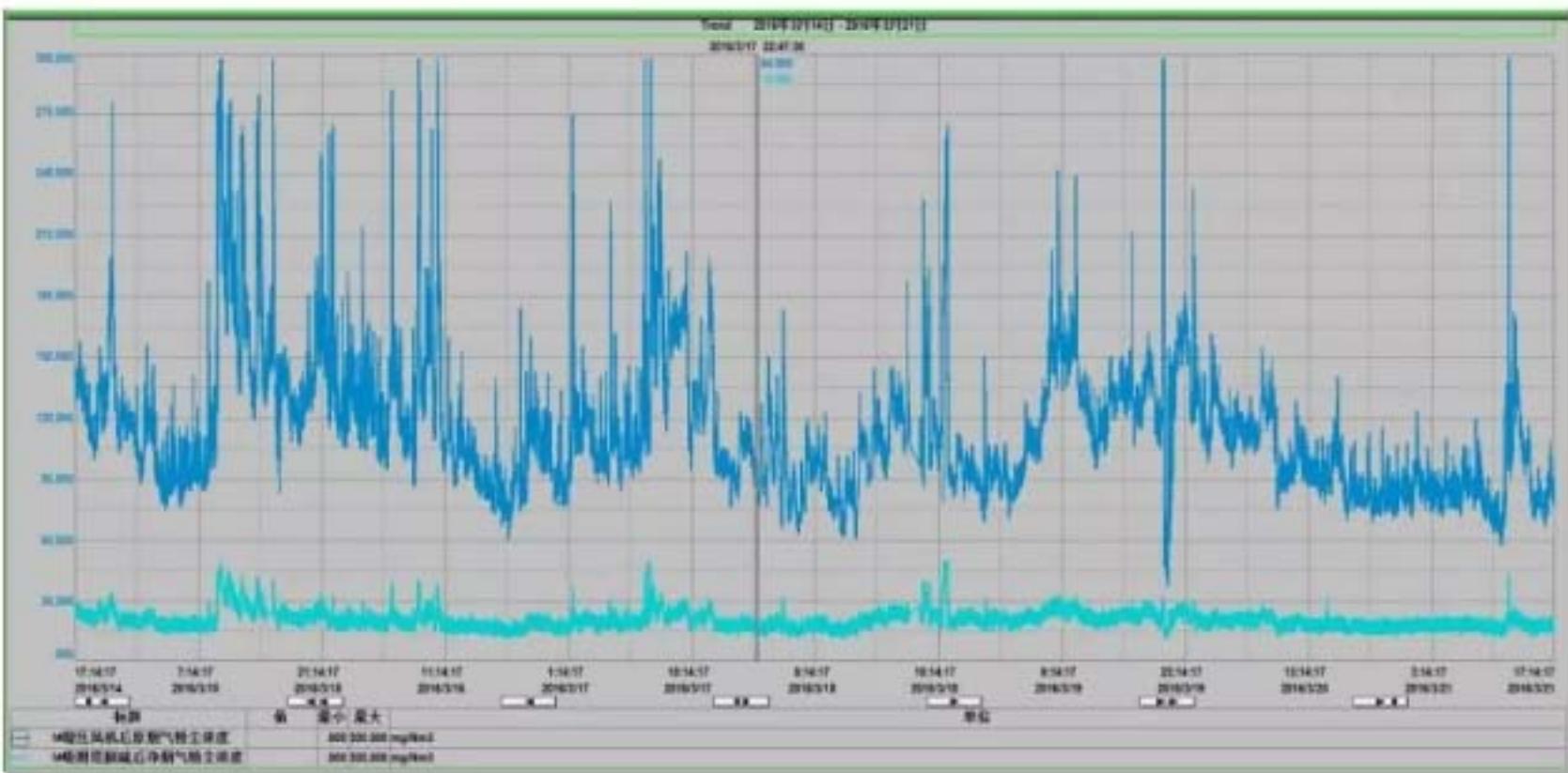
进出口NOx浓度



进口NOx浓度200-350mg/Nm³，出口≤150mg/Nm³。

工程应用——效果

进出口粉尘浓度



出口粉尘浓度≤20mg/Nm³

二噁英净化：

人工检测		二噁英数据		
	单位	进口	出口	脱除率
2014/11/12	ng TEQ/Nm ³	0.2989	0.0089	97.02%
2014/11/13	ng TEQ/Nm ³	0.5190	0.0075	98.55%



No. 10120001

检验报告

TEST REPORT

报告单号: 1412B005

报告编号:
Report No.

委托者:
Customer

委托单位:
Company of Customer
宝钢
鞍钢与环境研究所

委托单位地址:
Address of customer

委托类别:
Type of service

报告审核人: 孙杰 审核人: 刘伟 批准签批人: 钱伟强

地 点: 宝钢工业园
地 址: 上海市宝山区
日 期: 2014-11-04
时 间: 2014-11-04

宝山钢铁股份有限公司分析测试研究中心
Testing Center, Baosteel Iron & Steel Co., Ltd

报告概述

报告单号	日期	采样日期	2014-11-04		
委托单位:	宝钢				
报告日期:	2014-11-04	2014-11-04			
检测项目:					
2229-TEQ-0429 2244-TEQ-0429 2247-TEQ-0429 2250-TEQ-0429 2257-TEQ-0429 2258-TEQ-0429 2260-TEQ-0429 2273-TEQ-0429 2279-TEQ-0429 2284-TEQ-0429 2285-TEQ-0429 2286-TEQ-0429 2287-TEQ-0429 2288-TEQ-0429					
说 明:					
1. 测定的采样地点: 宝钢钢管厂。 2. 测定为企业的日常样品, 来自企业生产过程中的样品。 3. 测定方法依据: 国家标准GB/T 16157-1996, 4. 试验定性结果: 二噁英类物质未检出, 含量≤0.001 ng/g。 5. 测定方法参照: GB/T 16157-1996, 6. 为方便客户对样品进行复测, 请参考此报告, 试验结果可作为双方协商的依据。					
样品名称	采样编号	采样日期	采样地点	送检来源	检测项目
2229-TEQ-0429 2244-TEQ-0429	2229-1	2.300	2014-11-04	钢管厂(1#) 钢管厂(2#)	钢管厂(1#) 钢管厂(2#)
2250-TEQ-0429 2257-TEQ-0429	2250-1	1.007	2014-11-04	钢管厂(3#)	钢管厂(3#)
2258-TEQ-0429 2260-TEQ-0429	2258-1	1.023	2014-11-04	钢管厂(4#)	钢管厂(4#)
2273-TEQ-0429 2279-TEQ-0429	2273-1	1.252	2014-11-04	钢管厂(5#)	钢管厂(5#)
2284-TEQ-0429 2285-TEQ-0429	2284-1	0.994	2014-11-04	钢管厂(6#)	钢管厂(6#)
2286-TEQ-0429 2287-TEQ-0429	2286-1	2.180	2014-11-04	钢管厂(7#)	钢管厂(7#)
2288-TEQ-0429 2289-TEQ-0429	2288-1	1.008	2014-11-04	钢管厂(8#)	钢管厂(8#)

报告单号: 14120001

宝山钢铁股份有限公司分析测试研究中心

Testing Center, Baosteel Iron & Steel Co., Ltd

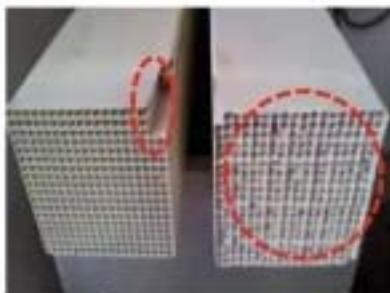
2 催化剂中毒机制及中性络合再生技术

脱硝催化剂运行达到24,000小时设计寿命后，再生是必然的技术选择。催化剂通常可以再生2-3次。

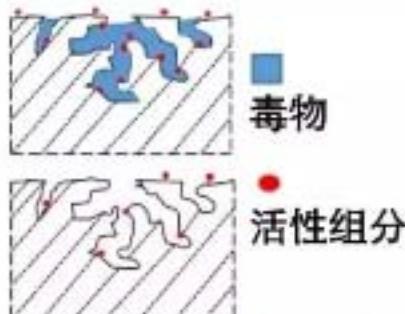
难题



设备腐蚀



强度下降



活性组分损失

有效清除毒物

矛盾

保持强度活性

去除？

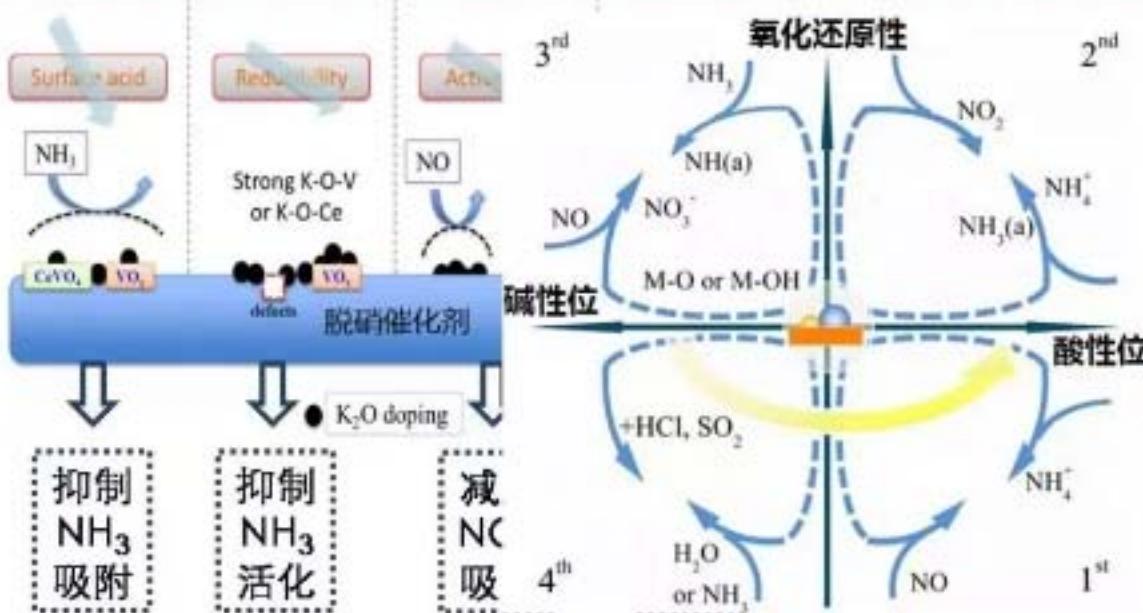
新方法

中性络合定向再生技术



2 催化剂中毒机制及中性络合再生技术

揭示了脱硝催化剂中毒是烟气中**碱(土)金属、重金属**分别导致催化剂表面酸性和氧化还原性下降的主要原因，提出了**平衡酸碱性和氧化还原性**是确保再生后活性恢复的关键。



SCR 反应中氧化还原性、酸碱性与催化剂中毒之间的关系

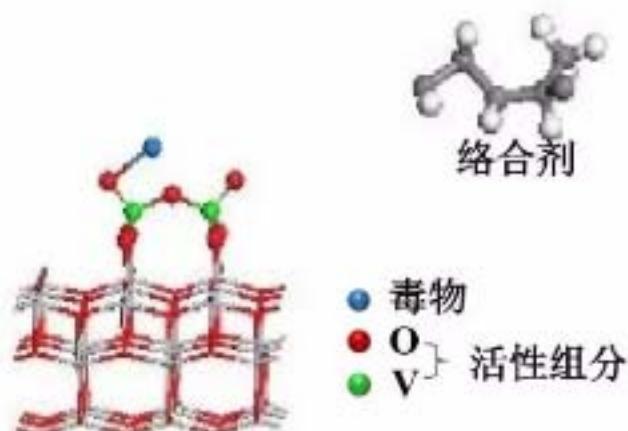
2 催化剂中毒机制及中性络合再生技术

- 发明了中性络合定向清除有毒元素技术，形成以ATMP，APEO等为主要成分的一系列中性络合清洗液。



中毒原因	清洗剂主要成分
碱金属	CA
Ca	ATMP
孔道堵塞	APEO, HEDP

新型系列清洗液及配方



定向清除重金属原理示意图

2 催化剂中毒机制及中性络合再生技术

- 发明的技术和经济性良好的**再生工艺**。实现了废旧催化剂再生后**K、Ca、As**等主要中毒元素去除率90%以上。



积灰清除



中性络合清洗



活性复原

再生前后不同中毒元素含量对比

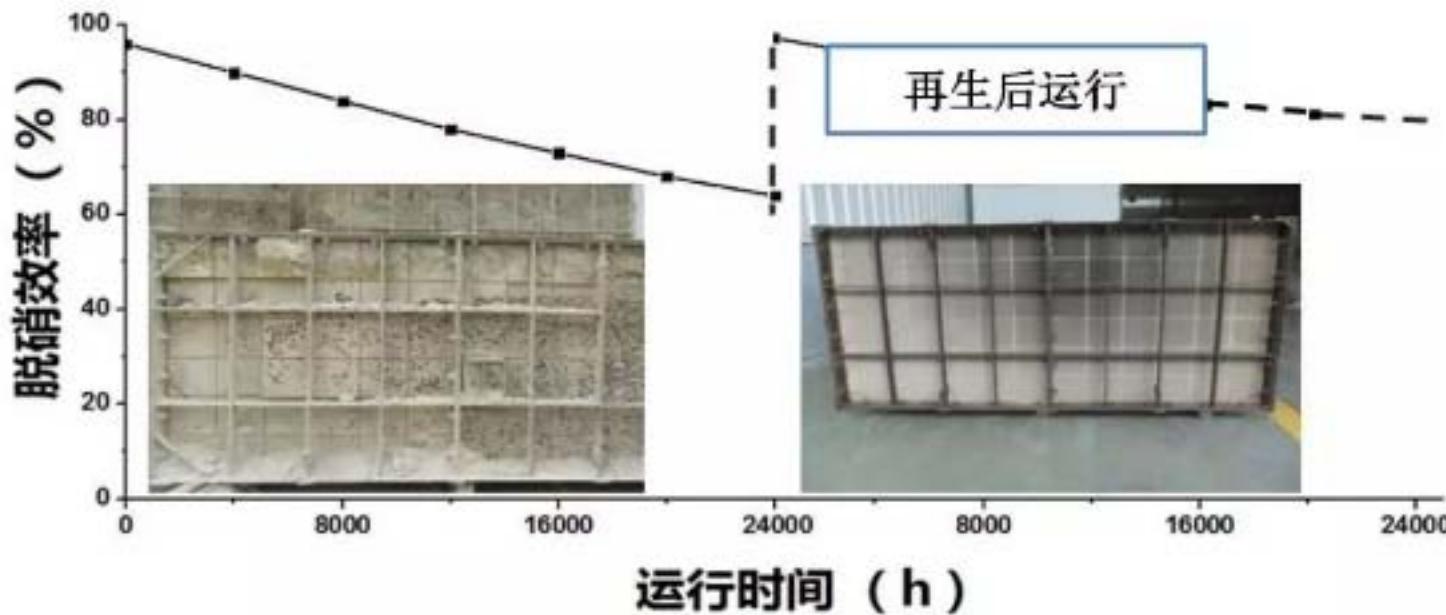
	新鲜 (%)	再生前 (%)	再生后 (%)	去除率 (%)
K	0.032	0.21	0.023	~100%
Ca	1.09	1.98	1.10	~99.5%
As	0.17	2.95	0.16	~98%



再生前（左）后（右）催化剂外观对比

2 催化剂中毒机制及中性络合再生技术

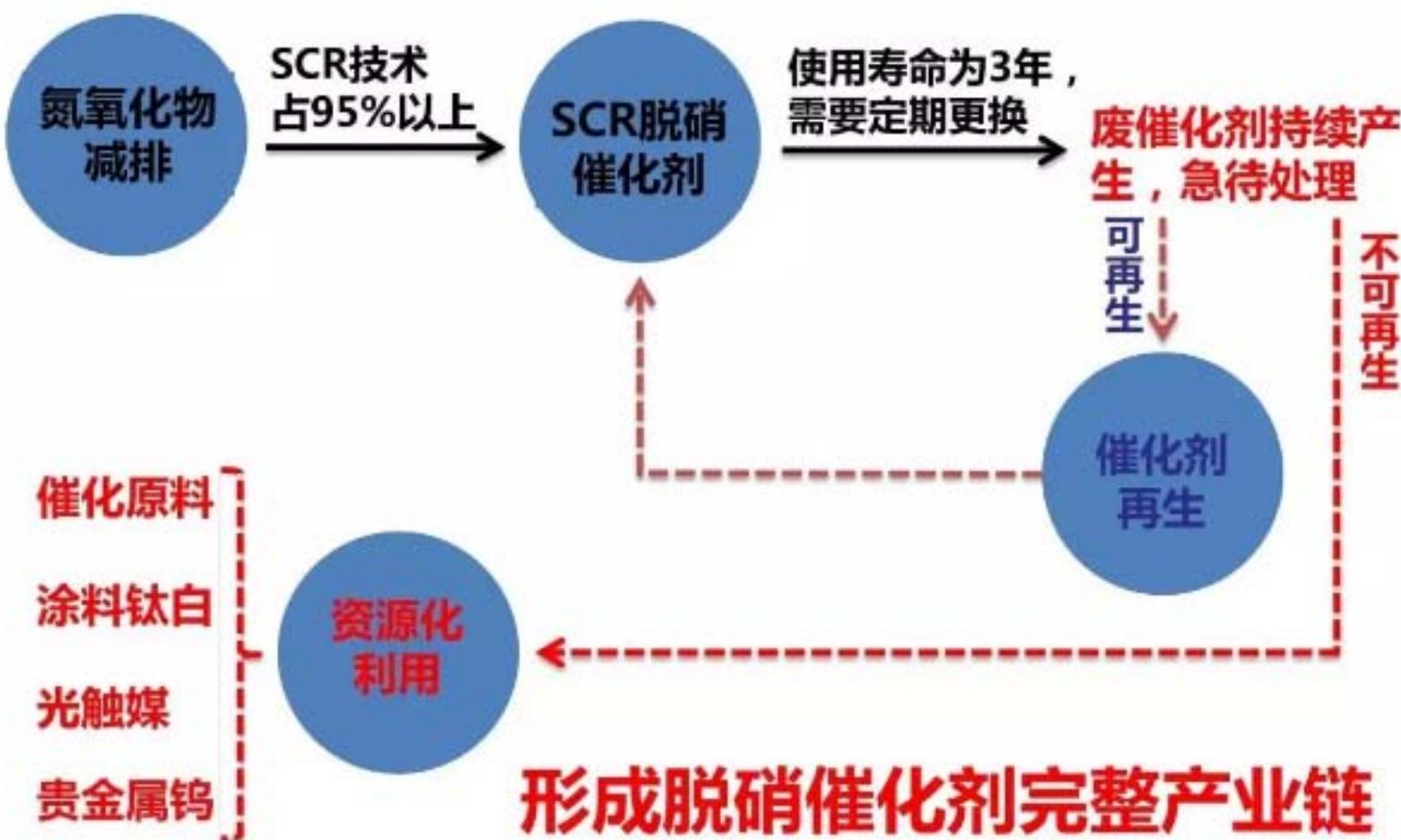
- 再生效果的两个重要指标通孔率和活性恢复值分别达到98%及96%以上。目前开始应用于燃煤电厂的废旧催化剂再生。



上海外高桥电厂和江西新昌电厂再生后稳定运行，TPR/TF-RB-094

西安热工院再生评估报告，TPR/TF-RB-094

3. 催化剂资源化利用



3. 催化剂资源化利用

资源化利用：回收废旧脱硝催化剂，分离提取其中的组分物质（钒、钨、钛、硅、铝），实现资源综合利用。

技术比较	热法	湿法	项目技术
回收组分	部分组分	部分组分	全组分
物质纯度	低	较低	98%以上
工艺能耗	高	低	低



回收前



回收后



3. 催化剂资源化利用

将废旧脱硝催化剂（左图）进行资源化处理之后，得到二氧化钛产品。



脱硝论文情况

- 李俊华教授在SCR脱硝领域SCI论文数全球排名第一
- 应邀为国际著名环境及催化杂志撰写综述论文2篇
- 撰写学术专著1部



烟气污染治理 创新服务平台

2016年10月经国家发改委批准，由教育部组织实施，清华大学联合国内优势科研单位及各行业龙头企业共同建设。

国家工程实验室

关键技术研究

清华-盐城环保科技城烟气
减排联合研究中心

北京

研究中心



工程技术研发

清华-盐城环境
工程技术研发中心

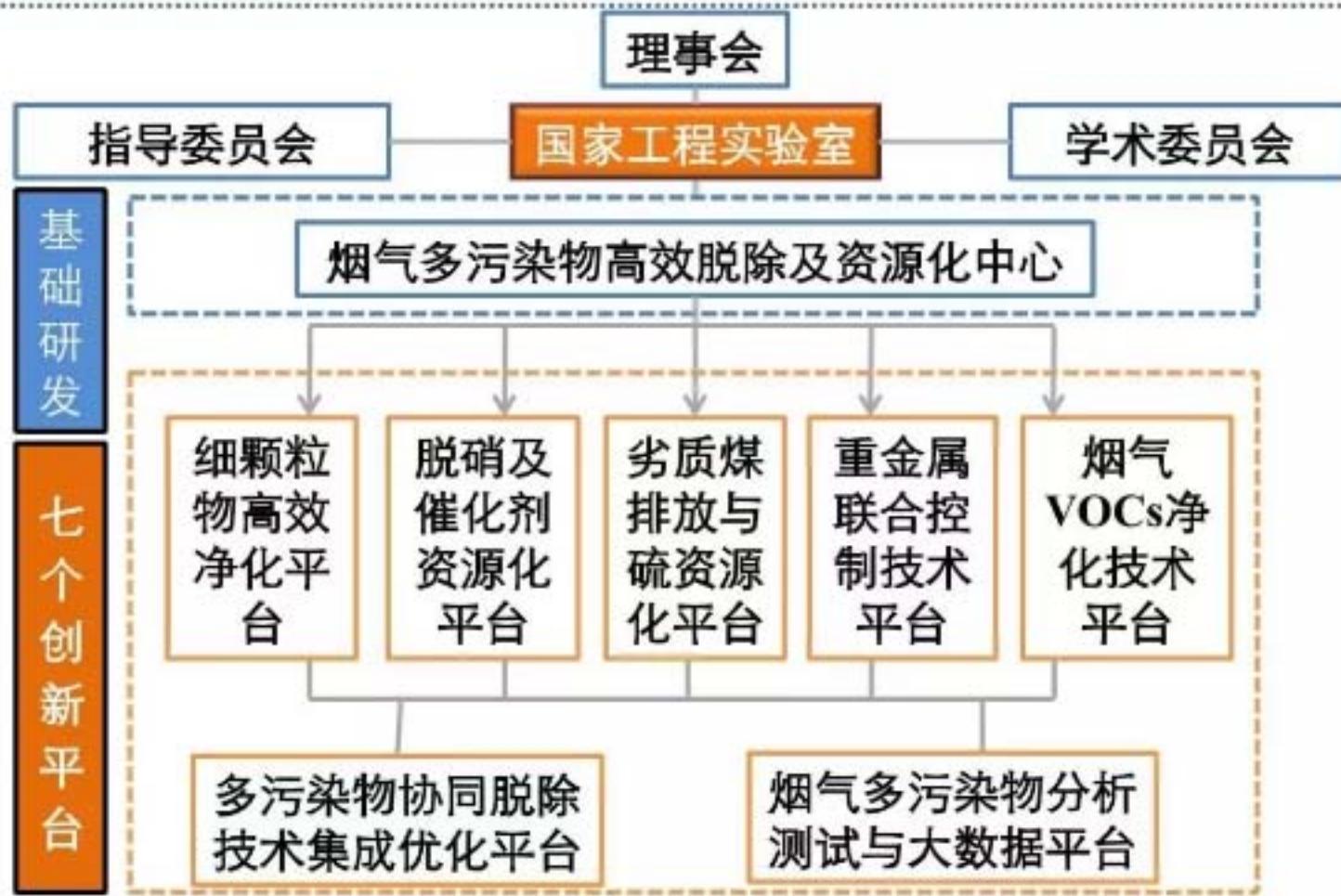
江苏盐城

工程中心



烟气污染控制技术与装备 国家工程实验室

在理事会、学术委员会指导下，在已有研发工作的基础上，建设七个烟气多污染物控制技术与装备创新平台。



实验室功能及运行机制

运行管理机制：开放、共享的创新体系

- ▶ 积极构建烟气治理领域创新网络，带动和辐射五大行业的技术装备和市场信息互动共享

