烧结烟气整体式低温脱硝催化剂的制备

秦红伟[1]，王晋芳[2]，康建刚[3*]

（1. 山西格盟普丽环境股份有限公司，山西 晋中 030600；2. 中国宝武太原钢铁集团有限公司，山西 太原 030000；3. 中冶长天国际工程有限责任公司，湖南 长沙 410205）

摘要：针对钢铁行业烧结烟气脱硝治理，本文以堇青石为基材，通过真空涂敷催化剂浆液，制备了一种整体式低温 SCR 脱硝催化剂，研究了催化剂浆液配方、涂覆层厚度对催化剂性能的影响。结果表明，当催化剂浆液 pH 值 = 4.5、浆液粒度 D_{50} ≤5 μm、涂敷层厚度为 83 μm 时，催化剂综合性能最优，催化剂抗磨损质量损失率≤1.2%，160 ℃烟气条件下脱硝率≥95%，SO_2/SO_3 转化率≤0.19%。

关键词：烧结烟气；低温脱硝；整体式催化剂；脱硝率

中图分类号：X701 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2024)03－0114－06

doi：10.13403/j.sjqt.2024.03.049

Preparation of integral low-temperature denitrification catalyst for sintering flue gas

QIN Hongwei[1], WANG Jinfang[2], KANG Jiangang[3*]

(1. Shanxi Gemeng Puli Environment Co., Ltd., Jinzhong 030600, Shanxi, China; 2. China Baowu Taiyuan Iron and Steel Group Co., Ltd., Taiyuan 030000, Shanxi, China; 3. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China)

Abstract: In order to control the denitrification of sintering flue gas in the iron and steel industry, an integral low-temperature SCR denitrification catalyst is prepared by vacuum-coated catalyst slurry by using cordierite as the base material, and the effects of catalyst slurry formulation and coating thickness on the performance of the catalyst are studied. The results show that, when the pH value of the catalyst slurry = 4.5, the slurry particle size D_{50} ≤5 μm, and the thickness of the coating layer is 83 μm, the comprehensive performance of the catalyst is the best, the anti-wear mass loss rate of the catalyst is ≤1.2%, the denitrification rate is ≥95%, and the SO_2/SO_3 conversion rate is ≤0.19% under the flue gas condition of 160 ℃.

Key words: sintering flue gas; low temperature denitration; integral catalyst; denitration rate

氮氧化物（NO_x）作为大气主要污染物，会对人体健康造成伤害，也是形成酸雨的主要物质之一，其在紫外线作用下与碳氢化合物作用导致光化学污染。随着我国 NO_x 排放量不断增加，酸雨污染已由硫酸型向硫酸、硝酸复合型转变，一些城市大气中二次污染物臭氧和细粒子浓度时常超标，区域性灰霾已经严重影响了国民经济的可持续发展。

2019 年 4 月生态环境部等五部委联合印发《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》，加速推进钢铁行业超低排放改造。钢铁行业实施超低排放改造已成必然趋势，烧结机作为钢铁行业

收稿日期：2022－11－28；**修回日期**：2023－02－20

基金项目：国家重点研发计划资助项目（2021YFB3500600）；山西省中央引导地方科技自由探索类基础研究项目（YDZJSX2022A019）

作者简介：秦红伟（1986—），男，工程师，从事低温脱硝催化剂方面的研究工作。

通信作者：康建刚（1990—），男，工程师，从事环保新材料制备和新工艺开发，副产物资源化利用等方面的研究工作。

NO_x 排放重点设备，研究烧结烟气 NO_x 控制技术显得尤为重要[1-4]。目前，成熟应用于钢铁烧结烟气脱硝治理的技术有活性炭脱硝脱硫一体化技术、中温 SCR 脱硝技术和低温 SCR 脱硝技术[5-8]，其中，低温 SCR 脱硝技术具有良好的经济性，广泛应用于钢铁烧结烟气脱硝。低温 SCR 技术主要是将低温脱硝催化剂布置于烟气除尘、脱硫工艺之后，即烟气首先进行除尘和脱硫处理再进行 SCR 脱硝[9]。低温 SCR 脱硝布置工艺要求催化剂具有极低的 SO_2/SO_3 转化率，否则因催化转化生成的 SO_3 会影响催化剂的使用寿命，更为重要的是会导致排放口烟气出现拖尾、蓝烟等环境问题[10]。常规低温脱硝催化剂存在钒含量和 SO_2/SO_3 转化的矛盾问题，即低温高活性要求高的钒含量，但高钒含量会增加 SO_2/SO_3 转化副反应。当前，烧结烟气催化剂脱硝主要依靠提高烟气温度来缓解排放口蓝烟、拖尾的问题，而高排烟温度造成了资源大量浪费，无法从催化剂根本上解决 SO_3 生成导致的蓝烟、拖尾等问题。

目前，国外学者使用添加助催化组分和优化 SCR 活性组分种类等方法降低 SO_2/SO_3 转化率。梁磊[12]通过使用 Ce_2O_3 来增加低温脱硝催化剂脱硝活性，降低 SO_2/SO_3 转化率导致硫酸氢铵积聚的风险；吴彦霞等[13]使用 Mn-Ce 协同低温 SCR 脱硝催化体系，以降低低温脱硝催化剂 SO_2/SO_3 转化率；马双忱等[14]研究了 SCR 烟气脱硝工艺中硫酸氢铵的生成机理和抑制过程，提出升高烟气温度可实现硫酸氢铵分解和抑制 SO_2/SO_3 转化率的目的。本文研究了一种整体式低温脱硝催化剂，该催化剂采用真空涂敷制备技术，制备的催化剂活性组分层薄，较薄的活性组分层抑制了 SO_2/SO_3 转化率，降低因催化剂 SO_2 氧化生成 SO_3 导致的蓝烟、拖尾等排放问题。该催化剂具有低温活性高，SO_2/SO_3转化率低的特点，可根据烧结烟气尘含量及飞灰元素种类的特点，优化催化剂涂层抗磨损强度，满足烧结烟气长周期脱硝使用。

1　试验原料及方法

1.1　试验原料及制备方法

试验首先按照表 1 配方比例称取去离子水、钒钨钛粉、硅溶胶、流平助剂和硅微粉，并依次加入搅拌的去离子水中，经过研磨机和真空均质机处理后形成催化剂浆液；然后再将堇青石蜂窝载体浸入催化剂浆液中停留 1 min 后，负压条件下将蜂窝体孔道内多余的催化剂浆液排出，涂敷后的蜂窝体在120 ℃条件下干燥 3 h，然后在 550 ℃条件下焙烧 2 h。

表 1　催化剂原料配比(质量分数)

Table 1　Ratio of ctalyst raw materials　%

试剂名称	配比
钒钛钨粉 $w(V_2O_5)\geqslant 2.5\%$	30 ~ 50
硅溶胶(As - 40)	3 ~ 5
流平助剂(APS - 100)	0.2 ~ 1.0
硅微粉(A200)	5 ~ 10
氨水(25%)	0.2 ~ 0.5
去离子水	35 ~ 50

1.2　试验装置

整体式低温脱硝催化剂性能试验装置流程如图 1 所示。由图 1 可知，试验装置主要包括配气单元、烟气温度调节单元、反应器、烟气分析系统和尾气吸收单元等。其中，配气单元包含空气(提供 O_2；空压机提供)、N_2(制氮机提供)、NH_3、NO 和 SO_2，并使用 BROOKS 质量流量计控制流量，蒸汽发生器提供水蒸气调节模拟烟气湿度；烟气温度调节单元由换热器和加热器构成；反应器直径为 90 mm、长度为 2 000 mm，4 层串联式；烟气分析系统能够测试 O_2、NO_x、NH_3、SO_2 和 CO 浓度；尾气吸收单元由烟气冷却器和废气吸收瓶构成。

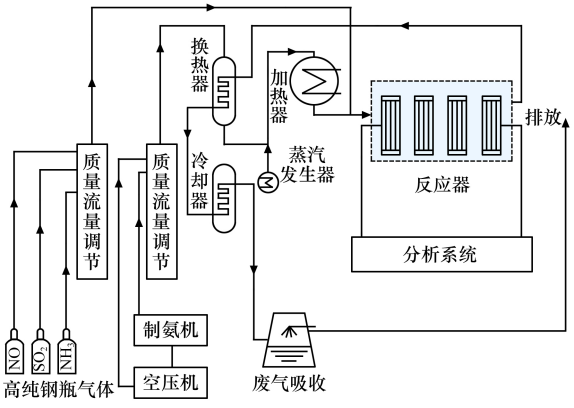


图 1　整体式低温脱硝催化剂性能试验设备流程

Fig. 1　Flowing diagram of monolithic low-temperature SCR denitration catalyst test device

1.3 性能评价方法

1.3.1 抗磨损性能评价方法

将催化剂置于120 ℃空气环境中干燥，保温时间达到30 min后，每隔10 min进行一次称重，当质量变化相对原始样品质量小于1.0%时，判定催化剂已被烘干。催化剂样品自然冷却至室温后，用0.5 MPa压缩空气在距离催化剂单元端面1.5 mm的地方均匀缓慢的吹扫，每个端面吹扫60 s，称重测试质量损失率。

1.3.2 SO_2/SO_3 转化率测试方法

将催化剂填装至催化剂性能评价装置反应器内，通入氮气，缓慢升压至装置设计压力，稳定10 min，检测系统压力下降率，如系统无泄压，说明设备气密性满足实验要求。新鲜催化剂在开展 SO_2/SO_3 转化率检测之前需要进行老化，即在不通入 NH_3 和NO，且烟气流量、温度、SO_2、H_2O、O_2 浓度满足预设烟气条件下保持30 h，老化完成后检测进出口烟气中 SO_3 和 SO_2 浓度，计算 SO_2/SO_3 转化率。本文 SO_2/SO_3 转化率检测工况：烟气温度为160 ℃，NO_x 质量浓度为250 mg/Nm^3，SO_2 质量浓度为200 mg/Nm^3，湿度为15%，氧体积分数为16%，空速为2 500 h^{-1}，面积速度为3.7 m/h。

1.3.3 脱硝率

将催化剂填装至催化剂性能评价装置反应器内，通入氮气，缓慢升压至装置设计压力，稳定10 min，检测系统压力下降率，如系统无泄压，说明设备气密性满足实验要求。按照测试工况条件控制模拟烟气参数，调节氨氮摩尔比，稳定后每隔1 h检测催化剂进出口 NO_x 浓度，计算脱硝率。本文脱硝率测试工况：烟气温度为150 ~ 200 ℃，NO_x 质量浓度为200 mg/Nm^3，SO_2 质量浓度为50 mg/Nm^3，烟气湿度为15%，氧体积分数为16%，催化剂空速为2 500 h^{-1}，面速度为3.7 m/h，氨氮比为0.99 ±0.02。

2 结果和讨论

2.1 浆液pH值对催化剂抗磨损性能的影响

催化剂活性组分上载比例决定了催化剂的抗磨损性能。同时，本文研究的整体式催化剂采用浆液真空涂敷技术，浆液的稳定性对催化剂活性组分上载比例影响较大，而浆液Zeta电位的绝对值越大浆液稳定性越高，当Zeta电位绝对值>35 mV时浆液中活性组分稳定不沉降。本文通过使用25%氨水调节浆液pH值为2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.5和8.5，由于浆液中含有硅溶胶，强碱会导致硅溶胶凝胶，因此不对浆液进行强碱性调整。不同pH值浆液的zeta电位和催化剂活性组分上载比例数据见表2。由表2可知，随着pH值的增加，Zeta电位开始呈现先增加后减小的趋势，当pH值为4.5时，浆液Zeta电位为39 mV，此时浆液稳定性最佳，活性组分上载比例达到19.8%。当pH值为5.5时，浆液Zeta电位绝对值出现最低值，且Zeta电位为负，说明浆液粒子表面电荷密度发生变化，稳定性下降。

表2 不同pH值浆液涂敷催化活性组分上载量

Table 2 Catalytic active component loading with different pH values of slurries

浆液pH值	浆液Zeta电位/mV	活性组分上载配比(质量分数)/%
2.5	12	6.5
3.5	25	10.0
4.5	39	19.8
5.5	-4	6.6
6.5	-10	10.5
7.5	-25	12.0
8.5	-30	16.9

不同浆液pH值对制备催化剂的抗磨损性能如图2所示。其中，浆液pH值为4.5和6.5时，催化剂磨损后实物图如图3所示。由图2可知，浆液pH值对涂层抗磨损强度影响非常明显，当浆液pH值为4.5附近时，催化层抗磨损强度最佳，质量损失率为4.9%。由图3可知，pH值为6.5浆液制备的催化剂经过磨损实验后，催化层出现大面积脱落，而pH值为4.5的浆液制备催化剂没有出现催化层脱落的现象。

综合以上研究可知，pH值直接影响了浆液Zeta电位，决定了浆液的稳定性，进而直接决定了催化层的抗磨损强度。当pH值为4.5时，浆液Zeta电位为39 mV，催化层上载比例为19.8%，催化层抗磨损强度最好，磨损质量损失仅为4.2%。

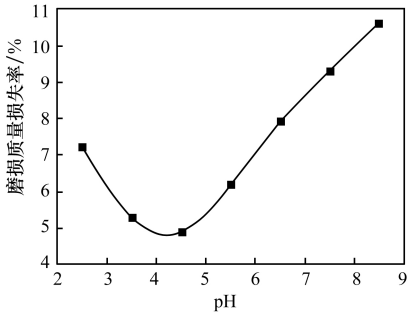


图 2　磨损强度随浆液 pH 值的关系

Fig. 2　Relationship between abrasion strength and pH values of the slurry

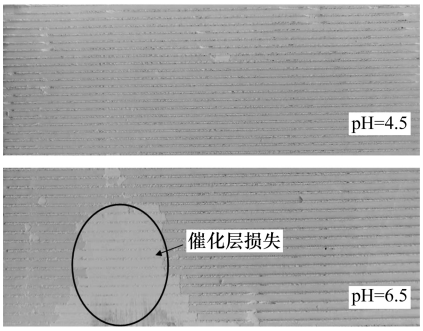


图 3　不同 pH 值浆液制备的催化剂磨损示意

Fig. 3　Abrasion diagram of different pH values of slurries prepared catalyst

2.2　浆液粒度对催化剂抗磨损性能的影响

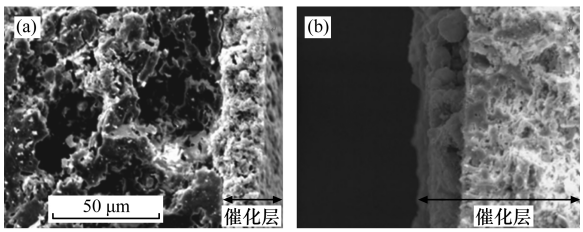
使用 25% 氨水调整浆液 pH 值为 4.5，对催化剂浆液进行研磨，研磨时间分别为 20、40、60、80、100、120 和 140 min，分别制备整体式催化剂。不同研磨时间制备的浆液粒径分布和催化剂磨损强度见表 3。由表 3 可知，随着浆液研磨时间的增加，浆液粒径（D_{50} 和 D_{90}）呈下降趋势，同时催化剂磨损质量损失率也出现下降趋势。当研磨时间为 100 min 时，浆液粒径 D_{50} 为 4.93 μm，D_{90} 为 9.76 μm，此时催化层磨损质量损失率为 3.22%。继续研磨对浆液粒径的影响很小，研磨效率下降。

表 3　研磨时间与浆液粒径的关系

Table 3　Relationship between grinding time with slurry particle size

研磨时间/min	浆液粒径 D_{50}/μm	浆液粒径 D_{90}/μm	催化层磨损质量损失率/%
20	26.32	41.72	19.17
40	16.87	31.09	15.21
60	9.98	18.64	8.13
80	5.52	11.72	6.43
100	4.93	9.76	3.22
120	4.69	9.54	3.18
140	4.21	9.21	3.11

研磨时间越长，催化层抗磨损强度越好，其主要原因可能是因为研磨时间越长浆液粒子粒径越小，小粒径的浆液粒子可以进入堇青石载体微孔结构内，从而使催化层与载体层之间形成“铆合结构”将催化层有力固定在载体表面。研磨时间 40 min 和 100 min 催化层和载体层间结构分别如图 4 所示。由图 4 可以发现，研磨 100 min 的催化层有小部分进入了载体层，小粒径催化粒子进入堇青石微孔结构内形成“铆合”，且进入堇青石微孔内的催化组分与堇青石组分互相耦合，可能存在一定的化学键和作用；研磨 40 min 催化层与载体层之间不存在相互融合结构，即催化层未进入载体层。



（a）100 min；（b）40 min

图 4　不同研磨时间涂覆层扫描电镜分析

Fig. 4　Scanning electron microscopy analysis of coating layers with different grinding times

2.3　涂覆层厚度对催化剂 SO_2/SO_3 转化率和磨损强度的影响

试验选取的堇青石蜂窝体尺寸为 150 mm × 150 mm × 150 mm，蜂窝体为 30 孔，蜂窝体物理比表面积为 680 m^2/m^3。涂覆层厚度计算公式：

$$t = \frac{m}{\rho \times A \times V} \times 10^6 \quad (1)$$

式中：t 为涂覆层厚度，μm；m 为涂层上载质量，kg；ρ 为钒钛钨粉真密度，3 970 kg/m^3；A 为堇青石蜂窝体物理比表面积，680 m^2/m^3；V 为堇青石蜂窝体体积，0.003 3 m^3。

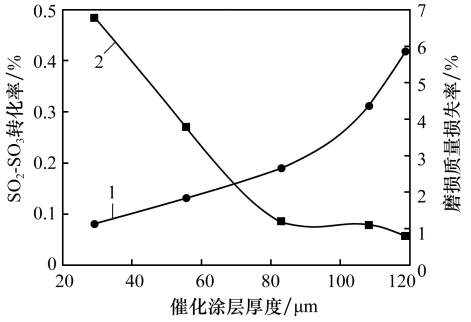
为验证涂覆层厚度对 SO_2/SO_3 转化率的影响，通过多次涂敷制备不同厚度的催化层，制备的催化剂组分上载量及涂层厚度数据见表 4，涂覆层厚度对 SO_2/SO_3 转化率和磨损强度的关系曲线如图 5

所示。由表 4 可知，随着涂敷次数的增加，催化层上载量呈现上升趋势，当重复涂敷 3 次，催化层上载量为 740 g，此时催化层厚度为 83 μm。由图 5 可知，随着涂覆层厚度增加，催化剂磨损强度呈现下降趋势，当涂层厚度为 83 μm 时，磨损质量损失率为 1.2% 且趋于稳定；随着涂覆层厚度的增加，催化剂 SO_2/SO_3 转化率呈现增加的趋势，当涂层厚度为 83 μm 时，SO_2/SO_3 转化率为 0.19%。

表 4 上载量与涂覆层厚度的关系

Table 4 Relationship between loading amount with catalytic coating thickness

涂敷次数/次	催化层上载质量/g	涂覆层厚度/μm
1	260	29.2
2	495	55.5
3	740	83.0
4	962	107.9
5	1 060	118.9



1—SO_2-SO_3 转化率；2—磨损质量损失率。

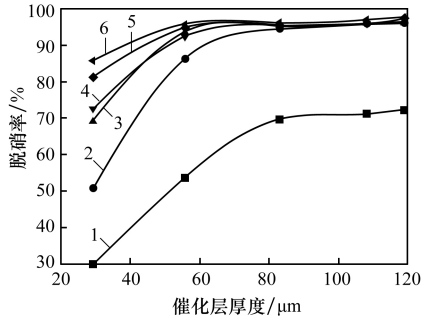
图 5 涂覆层厚度与 SO_2/SO_3 转化率、磨损强度的关系

Fig. 5 Relationship between catalytic coating thickness and SO_2/SO_3 conversion and abrasion strength

综合催化剂磨损强度和 SO_2/SO_3 转化率，确定涂层厚度为 83 μm，此时催化剂磨损质量损失为 1.2%，SO_2/SO_3 转化率仅为 0.19%。SO_2/SO_3 转化率随着催化层厚度的变化影响原因：SO_2 氧化反应为慢反应，该反应发生在催化剂深层次结构内，如催化剂厚度较薄，催化剂表面活性点位被脱硝反应占据，则无法为 SO_2/SO_3 转化反应提供活性位点。

2.4 涂覆层厚度对催化剂脱硝率的影响

不同催化层厚度催化剂在不同温度区间脱硝率如图 6 所示。由图 6 可知，随着涂覆层厚度的增加，脱硝率呈现明显的上升趋势。当催化层厚度低于 30 μm 时，催化剂低温脱硝性能明显不足，即使烟气温度上升至 200 ℃，最大脱硝率依然小于 85.7%，究其原因可能是催化活性组分不足。当催化层厚度为 80 μm，烟气温度为 150 ℃时，最大脱硝率为 69.6%，可能原因是催化剂在该温度下活性不足。当催化层厚度为 80 μm，烟气温度≥160 ℃时，最大脱硝率接近 96%，可以达到最大脱硝效率，因此保持催化层厚度 >80 μm，使用环境温度≥160 ℃，本研究制备的催化剂可以保证全氨氮摩尔比区间脱硝使用。



温度/%：1—150；2—160；3—170；4—180；5—190；6—200。

图 6 涂覆层厚度与脱硝率的关系

Fig. 6 Relationship between catalytic coating thickness and denitration rate

3 结 论

（1）采用真空涂敷技术，成功制备适用于钢铁烧结烟气低温 SCR 使用的整体式低温脱硝催化剂，催化剂表现出低温脱硝活性好和 SO_2/SO_3 转化率低的特点。

（2）当催化剂浆液 pH 值为 4.5、浆液粒度 $D_{50}\leqslant 5$ μm、催化层厚度达到 83 μm 时，催化层磨损质量损失率为 1.2%，催化剂抗磨损强度高。

（3）在烟气温度为 160 ℃条件下，催化剂脱硝率≥95%，SO_2/SO_3 转化率≤0.19%，该催化剂非常适用于烧结烟气低温 SCR 脱硝使用。

参考文献：

[1] 纪光辉. 烧结烟气超低排放技术应用及展望[J]. 烧结球团,2018,43(2):59-63.
JI Guanghui. Application and prospect of ultra-low emission technology of sintering flue gas[J]. Sintering

and Pelletizing,2018,43(2):59 – 63.

[2] 吕平,雷国鹏. 浅谈烧结烟气超低排放技术[J]. 科技与创新,2018,16:53 – 57.
LÜ Ping,LEI Guopeng. Discussion on ultra-low emission technology of sintering flue gas [J]. Technology and Innovation,2018,16:53 – 57.

[3] 梁磊. 烧结烟气低温 SCR 脱硝催化剂的制备及试验研究[J]. 烧结球团,2021,46(3):86 – 91.
LIANG Lei. Preparation and experimental research on low temperature SCR denitration catalyst for sintering flue gas [J]. Sintering and Pelletizing,2021,46(3):86 – 91.

[4] 冀岗,董卫杰,李强,等. 太钢烧结烟气氮氧化物超低排放技术研究[J]. 烧结球团,2018,43(2):67 – 71.
JI Gang,DONG Weijie,LI Qiang,et al. Study on ultra-low emission technology of NO_x in Taigang sintering flue gas[J]. Sintering and Pelletizing,2018,43(2):67 – 71.

[5] 张洪亮,施琦,龙红明,等. 烧结烟气中氮氧化物脱除工艺分析[J]. 钢铁,2017,52(5):100 – 106.
ZHANG Hongliang, SHI Qi, LONG Hongming, et al. Analysis of NO_x removal process in sintering flue gas [J]. Iron & Steel,2017,52(5):100 – 106.

[6] 李俊杰,魏进超,刘昌齐. 活性炭法多污染物控制技术的工业应用[J]. 烧结球团,2017,42(3):79 – 85.
LI Junjie, WEI Jinchao, LIU Changqi. Combined desulfurization,denitrification and reduction of air toxic using activated coke[J]. Sintering and Pelletizing,2017,42(3):79 – 85.

[7] 梁利生,周琦. 宝钢湛江钢铁铁前工序烟气净化新工艺技术[J]. 宝钢技术,2016(4):43 – 48.
LIANG Lisheng, ZHOU Qi. New flue gas purification process and technologies of Baosteel Zhanjiang Ironmaking Plant [J]. Baosteel Technology, 2016 (4): 43 – 48.

[8] 张国志. 活性炭烧结机烟气有害成分协同处理技术[J]. 环境工程,2014,32(2):107 – 109.
ZHANG Guozhi. Coordinate activated carbon technology for treating harmful flue gas from sintering machine [J]. Environmental Engineering,2014,32(2):107 – 109.

[9] 张鑫,张金山,丁勇山. 烧结烟气双加热中低温 SCR 脱硝技术分析研究[J]. 冶金动力,2021(4):94 – 101.
ZHANG Xin,ZHANG Jinshan,DING Yongshan. Analysis and research on medium and low temperature SCR denitration technology of sintering flue gas with double heating[J]. Metallurgical Power,2021(4):94 – 101.

[10] 陈焱. 燃煤烟气中 SO_3 成因、影响及其减排对策[J]. 电力科技与环保,2011,27(3):35 – 37.
CHEN Yan. Discussion on flue gas SO_3 forming mechanism impact and its counter measures[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2011, 27(3):35 – 37.

[11] 陈诵英,郑经堂,王琴,等. 结构催化剂与环境治理[M]. 北京:化学工业出版社,2015.
CHEN Songying, ZHENG Jingtang, WANG Qin, et al. Structural catalysts and environmental treatment[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2015.

[12] 梁磊. 烧结烟气低温 SCR 脱硝催化剂的制备及性能研究[J]. 烧结球团,2021,46(3):86 – 92.
LIANG L. Preparation and experimental research on low temperature SCR denitration catalyst for sintering flue gas [J]. Sintering and Pelletizing,2021,46(3):86 – 92.

[13] 吴彦霞,梁海龙,赵春林,等. 载体对 Mn-Ce 催化剂低温选择性催化还原脱硝性能的影响[J]. 石油炼制与化工,2019,50(4):44 – 48.
WU Yanxia,LIANG Hailong,ZHAO Chunlin,et al. Effect of support on low temperature denittrification performance of MnCe catalysts[J]. Etroleum Processing and Petrochemicals,2019,50(4):44 – 48.

[14] 马双忱,金鑫,孙云雪. SCR 烟气脱硝过程中硫酸氢氨的生成机理与控制[J]. 热力发电,2010,39(8):12 – 16.
MA Shuangchen, JIN Xin , SUN Yunxue, etal. The formation mechanism of ammonium bisulfate in SCR flue gas denitrification process and control thereof[J]. Thermal Power Generation,2010,39(8):12 – 16.