

Demand and Research Progress of Denitration Catalyst for Biomass Co-Combustion in Coal-Fired Power Plants

Kaiming Liu

Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu, 211111, China

Abstract

Due to the launch of the action plan for low-carbon transformation and construction of coal-fired power plants (2024-2027), biomass CO combustion, as an important measure to boost the low-carbon transformation of coal-fired power plants, plays a great role in reducing coal consumption and carbon emissions, and the unique properties of biomass fuel will also have an impact on the coal-fired combustion system, so there will be a certain rigid demand for coal-fired catalysts. Firstly, the requirements of catalyst performance under the condition of biomass CO combustion were analyzed; Secondly, the existing problems of coal-fired catalysts under the condition of biomass co-combustion at the present stage are described; Then, the research and development of alkali resistant metal catalysts at home and abroad and their practical application cases are reviewed; Finally, combined with the actual situation, the development direction of coal-fired catalysts that can meet the requirements of biomass co-combustion in the future is prospected, hoping to provide reasonable and effective guidance for the low-carbon transformation of coal-fired power industry.

Keywords

Coal fired power plants; Low carbonization transformation; Biomass co-combustion; Anti alkali metal poisoning denitrification catalyst; Rigid demand

面向生物质掺烧的脱硝催化剂需求与研发进展

刘凯鸣

大唐南京环保科技有限公司，中国·江苏南京 211111

摘要

由于《煤电低碳化改造建设行动方案(2024-2027年)》的推出，生物质掺烧作为助力煤电低碳转型的重要措施，在降低煤耗及碳排方面作用极大，而生物质燃料的特有属性也会给煤电燃烧系统造成一定影响，因此会对燃煤催化剂存在一定刚性需求。首先分析了生物质掺烧工况下对催化剂性能的要求；其次阐述了现阶段燃煤催化剂在生物质掺烧条件下存在的问题；然后梳理了国外和国内的抗碱金属等催化剂研发的相关情况及实际应用案例；最后结合实际展望了未来可满足生物质掺烧工况要求的燃煤催化剂的发展方向，希望能对煤电行业的低碳化改造提供合理且有效的、指导。

关键词

燃煤电厂；低碳化改造；生物质掺烧；抗碱金属中毒脱硝催化剂；刚性需求

1 引言

全球都在积极应对气候变化，为完成碳减排任务而努力，我国的能源结构也正向着清洁低碳化的方向加速转型。煤电是我国电力的主供电源，其低碳化改造也刻不容缓。《煤电低碳化改造建设行动方案(2024-2027年)》指出要大力发展生物质掺烧等煤电低碳化改造技术，确保改造后的煤电机组可掺烧10%以上的生物质燃料，大幅度降低煤炭和碳排放量[1]。然而，生物质成分相对复杂，在掺烧时会对锅炉的燃烧特性以及烟气成分产生一定影响，同时会影响燃煤催化剂的工作状态，因此对于燃煤催化剂有了一定的特殊要

求。通过对煤电行业的低碳化改造，有利于实现燃煤系统高效平稳运行及完成碳减排目标。

2 生物质掺烧对煤电燃烧系统及催化剂的影响

2.1 燃烧过程的改变

相对于煤而言，生物质燃料具有高挥发分、高水分、低灰分、低硫分和含较多碱金属特点。以常见的秸秆类生物质为例，挥发分通常可达70%以上，水分约为10%-30%，灰分低于5%，因为相比于燃煤来说，生物质挥发分能够快速裂解着火，裂解后释放的热量会使炉膛温度很快达到熔点之上，在炉膛内部易于产生更多挥发分的裂解和燃烧；但后期由于生物质本身热值较低以及水分蒸发带走大量的热量，炉膛整体温度下降，燃烧过程的变化使烟气中NO_x等污染物也有新变化。

【作者简介】刘凯鸣（1981-），男，中国江苏南京人，本科，工程师，从事类煤颗粒开发与脱硝催化剂研究。

2.2 燃烧稳定性与效率的影响

于生物质掺烧比例不同将对煤电燃烧稳定性和效率造成较大影响,在掺烧比较小的情况下,可以通过弥补生物质燃烧特性的不足来促进燃煤燃烧的稳定性;而当掺烧比例较高时,由于生物质的能量密度低,着火温度低、燃烧速度过快,在燃烧过程中易发生火焰温度过低和燃烧时间较短的问题,导致燃煤燃烧不稳定。另外,生物质在燃烧过程中的高水分导致了大量蒸发吸热过程,降低了燃烧效率。当电厂生物质掺烧比例大于 20%,锅炉燃烧稳定性明显变差,飞灰含碳率由原来的 5% 以上提高到 10% 以上,锅炉热效率下降了 3%-5 个百分点。

2.3 现有燃煤催化剂面临的挑战

2.3.1 碱金属中毒问题

生物质中含有的 K、Na、Ca、Mg 等碱(土)金属相比于煤的含量高上许多,燃烧时随飞灰进入到催化剂中,长时间作用下不断堆积到催化剂表面,遮盖住催化剂表面的活性位点,阻碍反应物和活性位点接触,导致脱硝反应发生困难,进而使催化剂活性迅速下降。实验表明,在 $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ 催化剂表面生成的钾盐将占据大量活性位点,降低催化剂对 NO 吸附能力,引起脱硝效率急剧下降 [2]。

2.3.2 催化剂烧结与失活

由于生物质燃烧形成的高温及复杂的烟气组成,会加速催化剂的烧结。高温时,催化剂表面活性组分颗粒因受热而发生团聚长大,使催化剂表面的比表面积减小、活性位点数目减少,造成催化剂活性降低;另外,生物质燃烧过程中所产生的部分酸性和杂质等气体会与催化剂发生化学反应,造成催化剂晶格的破坏,从而加快催化剂失活的速度。

2.3.3 催化剂抗硫、抗水性能要求

尽管生物质中含硫量低,但燃用生物质煤时由于燃烧工况的改变以及煤炭中的含硫量较多,会造成燃用生物质煤后的烟气中含有较高的 SO_x 。另外,由于生物质本身的含水量较高,因此燃用后产生的烟气中水蒸气含量较大。而对于目前的燃煤催化剂来说,在高浓度 SO_x 和 H_2O 存在的情况下,会使催化剂的活性和稳定性大幅下降。

3 适用于生物质掺烧的燃煤催化剂刚性需求分析

3.1 抗碱金属中毒催化剂的迫切需求

由于生物质中含有大量的碱金属,严重地破坏了催化剂的活性,如何研制出有效的抗碱金属中毒的燃煤催化剂是迫切需要解决的问题。通过在催化剂载体表面修饰具有特殊性质的官能团,增加载体和碱金属之间的相互作用力,让碱金属无法覆盖到活性位上,而是在载体表面形成立体包裹,不会威胁到表面活性位点。

3.2 适应复杂燃烧工况的宽温域催化剂需求

由于生物质掺烧时由于温度波动范围大,因此需要燃煤催化剂具有宽温域活性,在不同的温度段内保持相对较高

的催化活性。低温段,应能在一定程度上促进生物质及煤稳定燃烧,增加燃烧效率;高温段,要求催化剂具有较好的热稳定性,在高温下不易烧结失活 [3]。有研究报道,以 CeO_2-ZrO_2 复合氧化物为载体,负载多种过渡金属活性组分的宽温域催化剂,在 200 ~ 600℃ 的温度范围内均可保持良好催化效果,显著提升了燃烧效率和燃烧稳定性。

3.3 高抗硫、抗水性能催化剂的必要性

提高抗硫和抗水性能的方法主要是对活性组分的种类及结构、载体的物理化学性质进行改善和优化,使其能够更好地耐受 SO_x 和 H_2O 的作用。选取 SO_2 氧化活性低的活性组分,可以减少 SO_3 的生成量,从源头上降低 ABS 的产生几率 [4]; 采用对载体做疏水处理,减少水蒸气在催化剂表面积聚,减小水蒸气对反应的抑制作用。在某电厂采用上述改进抗硫抗水催化剂后,生物质掺烧工况下催化剂寿命可提升至 12 个月以上,一定程度上降低了催化剂更换成本,保证了机组的安全稳定运行。

4 国内外适用于生物质掺烧的燃煤催化剂研究进展

4.1 新型催化剂载体的研发

4.1.1 高稳定性、抗碱金属载体材料探索

国内外学者一直在寻找高稳定性的抗碱金属催化剂载体材料,以孔道规整有序,比表面积大、耐高温的介孔分子筛作为载体的材料,有研究表明,SBA-15 介孔分子筛载体制备的催化剂,在生物质掺烧模拟烟气条件下,运行 1000h 后,催化剂的比表面积和孔容下降幅度比 TiO_2 载体制备的催化剂小得多,抗碱金属中毒更强。还有一些复合氧化物载体,例如 $Al_2O_3-TiO_2$ 可以通过调整 Al_2O_3/TiO_2 的比例控制载体表面酸性位点分布,减小碱金属与酸性位点之间的相互作用,降低碱金属中毒风险。

4.1.2 载体表面修饰技术进展

传统催化剂载体经过表面修饰处理后,其抗碱金属性能得到了较大提升,并且能适应生物质掺烧的工况。通过对载体表面进行某种物质修饰或者在其表面形成一定涂层结构,从而改变载体表面的物理化学性质 [5]。例如利用化学气相沉积 (CVD) 在 TiO_2 载体表面沉积一层 SiO_2 涂层可以隔断碱金属与 TiO_2 载体接触的界面,在一定程度上缓解了碱金属在 TiO_2 载体表面吸附和扩散的问题。

4.2 活性组分的优化与创新

4.2.1 多元活性组分协同体系构建

为了满足生物质掺烧对于催化剂活性、稳定性和抗毒性能的多种要求,构筑多元活性组分协同体系,通过将不同的活性组分进行合理的组合,发挥组分间相互协同的作用,提高催化剂的整体性能。在某一生物质掺烧试验过程中使用了 $MnO_x-Fe_2O_3-CeO_2-La_2O_3$ 多元活性组分催化剂,在温度在 300~500℃ 时,其脱硝效率可以保持在 90% 以上,并且对于

碱金属以及 SO_x 都具有较好的耐受能力。

4.2.2 新型活性组分的开发与应用

除了继续探索优化改善传统活性组分外,开发新的活性组分也是满足生物质掺烧需求的一种途径。除此之外,一些诸如钙钛矿型氧化物 (ABO_3)、尖晶石型氧化物 (AB_2O_4),这类具有独特晶格结构与物理化学性质的新型活性组分同样具有极高的应用潜力。有学者报道:当生物质掺烧比例达到 20% 时, CoMn_2O_4 尖晶石型氧化物能够将 CO 和碳氢化合物排放降低 30% ~ 40% [6]。

4.3 助剂在提升催化剂性能中的作用研究

4.3.1 酸性助剂增强抗碱金属性能

酸性助剂可以提高燃煤催化剂抗碱金属性能,通过与碱金属发生反应,形成相应的化合物以减轻碱金属对催化剂活性位点造成的破坏,助剂还可通过调节催化剂表面酸性来增强催化剂对 NH_3 的吸附,提升催化剂的脱硝反应速率。相关实验数据表明:在加入 H_3PO_4 助剂后,生物质掺烧时催化剂抗碱金属中毒的能力提高 25%-35%,脱硝效率提高 10%-15%。

4.3.2 储氧功能助剂改善催化性能

助剂如 CeO_2 、 ZrO_2 等有助储氧的功能,在反应过程中提供或吸收氧气来控制催化剂表面对氧化还原气氛的需求。在受到碱金属毒化或者 SO_x 污染后, CeO_2 可通过释放氧原子使碱金属氧化成相对稳定的碱金属含氧酸盐,阻碍碱金属与活性组分的还原作用,从而维持催化剂活性 [7]。

5 适用于生物质掺烧的燃煤催化剂应用案例与效果评估

5.1 国内某生物质掺烧电厂催化剂应用案例

我国某大型燃煤电厂为积极响应煤电低碳化改造政策号召开展生物质掺烧工作,使用一种自主研发的宽温域燃的抗碱金属煤催化剂,催化剂载体为 Al_2O_3 - TiO_2 复合氧化物, MnO_x - Fe_2O_3 - CeO_2 为多元活性组分,少量 H_3PO_4 和 CeO_2 为助剂,在生物质掺烧比例为 10%-15% 时,锅炉燃烧状况良好,飞灰含碳率小于 8%,锅炉热效率 $\geq 90\%$;在 250~450℃ 范围内 SCR 脱硝系统的脱硝效率能够保持在 90% 以上, NO_x 排放小于 50mg/m³,满足国标要求。在运行 12 个月后发现该催化剂活性下降,相比之下,传统催化剂活性下降约 30%。

5.2 国外相关应用案例及经验借鉴

国外某生物质能比较发达的国家,在很多燃煤电厂推广生物质掺烧技术,有一家电厂使用介孔分子筛载体制备的抗碱金属催化剂,该催化剂将特殊设计的过渡金属活性组分负载在介孔分子筛表面,将铈锆复合氧化物作为储氧助剂掺入,形成“载体-活性组分-助剂”的协同作用体系。

电厂生物质掺烧比例达到 25%(以木屑和秸秆混燃为主),生物质燃料 K_2O 含量为 6.8%,远高于传统燃煤工况。加入本品后的 SCR 系统脱硝效率维持在 88% 以上,在 280 ~ 420℃ 区间可达到 93%,而且无其它副产物,无需返混和加氢还原等后处理,安全可靠。

抗碱金属性能:运行 15 个月后,催化剂表面碱金属沉积量约为传统 TiO_2 载体催化剂的 1/3、活性位点保留率高达 72%,远高于行业平均值 45%。

宽温域适应性:机组负荷由 50%-100% 变化,导致烟气温度下降(如由 400℃ 降到 300℃),此时的脱硝效率波动仅为 $\pm 3\%$,有效解决了生物质掺烧常见的“低温活性不足”问题。

再生性能:使用稀硝酸(5%)洗脱工艺使失活催化剂活性恢复到新剂的 85% 以上,并且再生成本仅为更换新剂的 20%,极大的延长了使用寿命。

其核心技术经验在于:

1. 载体选型创新:利用孔径均一(5 ~ 10 nm)SBA-15 介孔分子筛载体可使规则孔道发挥出“物理屏障”作用,阻挡碱金属扩散进入催化剂内部;高比表面积($> 600 \text{ m}^2/\text{g}$)可为活性组分提供足够的分散位点。

2. 活性组分设计:对于 Cu-Mn 复合氧化物而言,在协同氧化还原作用($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 循环)下提高低温活性,可以解决生物质掺烧时低温段($< 300^\circ\text{C}$)脱硝效率低的问题。

3. 运维策略优化:对于原生烟气“在线碱金属浓度监测-定期再生”,在线检测到烟气 K^+ 浓度过高($> 5 \text{ ppm}$),会自动调节喷氨量并启动再生预警功能,防止发生催化剂不可逆中毒。

4. 优化载体结构和活性组分,实现催化剂在高比重大量掺烧工况下的高效稳定运行,“物理屏障+化学抗毒”双机制的设计思想能够为我国高碱金属燃料掺烧条件下催化剂的研发提供有效的借鉴作用。

该案例明示,通过载体结构不断优化与活性组分协同优化设计,催化剂可在高比例生物质掺烧工况下实现高效稳定运行,其“物理屏障+化学抗毒”的双机制设计思路,为我国高碱金属燃料掺烧场景下的催化剂研发提供了重要借鉴。

参考文献

- [1] 赵兴顺,涂爱民,陈二雄,等.直接耦合生物质对燃煤发电系统影响的研究现状与展望[J].生物质化学工程,2025,59(03):57-66.
- [2] 陶亚琴,杜学森,薛经宇,等.SCR催化剂表面 TiO_2 复合涂层的抗碱金属性能研究[J].工程热物理学报,2022,43(09):2531-2540.
- [3] 马子然,周佳丽,马静,等.燃煤电厂脱硝催化剂宽负荷运行的现状与发展[J].中国电机工程学报,2022,42(23):8415-8431. DOI:10.13334/j.0258-8013.pcsee.212185.
- [4] 王首祎,毛星舟,杨晓洁,等.锰系氧化物在低温 NH_3 -SCR烟气脱硝研究进展[J].应用化工,2023,52(10):2890-2894+2899.
- [5] 岳彦伟,黄力,卢陆洋,等.不同载体对V-Mo/Ti脱硝催化剂性能影响研究[J].钢铁钒钛,2024,45(04):34-40.
- [6] 费致富.尖晶石型铁基催化剂 NH_3 -SCR脱硝和耐硫性能研究[D].昆明理工大学,2023. DOI:10.27200/d.cnki.gkmlu.2023.002375.
- [7] 郭博宇.铈-过渡金属复合低温脱硝催化剂设计、制备及性能研究[D].北京科技大学,2025.