

γ-Fe₂O₃ 对 SCR DeNO_x 的促进试验研究

卓文钦, 吴 新, 丛 俊

(东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

[摘要] 在 SCR DeNO_x 试验中, 研究了在各种催化剂作用下, 加入 γ-Fe₂O₃ 细颗粒对 NO_x 脱除的促进作用. 结果表明, γ-Fe₂O₃ 对 SCR DeNO_x 有一定的促进作用, 但对不同的原始催化剂其促进效果不一. 用 γ-Al₂O₃ 做原始催化剂外加 γ-Fe₂O₃ 的促进作用最为明显, 最大脱除效率从 39.6% 提升到 55.2%, 且最佳反应温度降低了 30℃. 用 γ-Al₂O₃ 作原始催化剂外加 γ-Fe₂O₃ 脱硝有一定的现实意义.

[关键词] SCR 法烟气脱硝, γ-Fe₂O₃, 催化剂

[中图分类号] X 701 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2010) 01-0054-05

Experimental Investigation on the Promoting Effect of γ-Fe₂O₃ on Removing NO_x From Flue Gas

Zhuo Wenqin, Wu Xin, Cong Jun

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract The promoting effect of γ-Fe₂O₃ on removing NO_x from flue gas was studied while using different original catalysts in the experiment of SCR DeNO_x. The results indicate that the promoting effects of γ-Fe₂O₃ vary with the SCR catalysts. While γ-Al₂O₃ as the original catalyst and γ-Fe₂O₃ as the additional catalyst, the promoting effect of γ-Fe₂O₃ is the most visible and the maximal DeNO_x efficiency rises from 39.6% to 55.2%, and also the optimum reaction temperature reduces by 30℃. Using γ-Al₂O₃ as the original catalyst and γ-Fe₂O₃ as the additional catalyst for DeNO_x is feasible to practice.

Key words SCR DeNO_x for the flue gas γ-Fe₂O₃ catalyst

脱除 NO_x 的方法可分为两大类: 非催化法和催化法^[1]. 非催化法主要包括湿式吸收法、固体吸附法、电子束照射法、生物法等. 催化法是目前研究较多的脱除 NO_x 的方法. 催化法包括直接催化分解法和催化还原法. 烟气脱硝 SCR 法 (选择性催化还原) 是一种利用催化剂使烟气中的 NO_x 与还原剂 (一般为 NH₃) 反应生成对环境无污染的氮气和水, 以降低 NO_x 排放的方法. SCR 技术由于其具有脱硝效率高、选择性好、运行稳定可靠等优点, 已成为主要的烟气脱硝技术, SCR 脱硝装置已成为许多国家电厂的必需装备^[2-3]. 但 SCR 法烟气脱硝技术成本较高, 是限制其发展的一大障碍. SCR 催化剂是 SCR 工艺的核心, 直接决定着 SCR 的效率和运行成本. 目前电厂烟气脱硝中常用的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂有着较好的脱除效率, 活性区间温度也较为适合, 但 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的制作成本较高, 不利于其大规模的使用. 单金属氧化物催化剂成本较低, 制作也相对简单, 但存在活性较低、最佳温度较高等缺点. 本文试图通过试验寻找一种新的脱硝技术, 即通过外加 γ-Fe₂O₃ 来提高单金属氧化物催化剂活性, 降低反应的最佳温度, 使其在设定反应温度下具有较高的催化性能.

γ-Fe₂O₃ 是顺铁磁性的, 是一种在高科技领域中得到广泛应用的功能材料, 广泛应用于制造磁性材料和催化剂^[4]. 利用 γ-Fe₂O₃ 顺磁性, 还可将其作为脱除磁性可吸入颗粒物的磁种子, 从而提高磁性可吸入颗粒物的脱除效率. 张宇等^[5]通过在高梯度磁场试验装置中添加 γ-Fe₂O₃ 颗粒进行可吸入颗粒物脱除实

收稿日期: 2009-09-10
基金项目: 国家 973 计划项目 (2002CB211600).
通讯联系人: 吴 新, 副教授, 研究方向: 燃烧过程大气污染控制. E-mail: wuxin@seu.edu.cn

验研究发现, 高梯度磁场中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对提高可吸入颗粒物的脱除效率有一定的促进作用. 陈亚非等^[6] 得出氧化铁对烟气脱硫反应的作用是降低了反应的活化能. 张云峰等^[7] 提出利用磁稳流化床技术进行 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒催化氧化脱硫的新思路, 并对该脱硫反应的机理、实验方法以及技术特点进行了初步研究.

在本实验中, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是作为助催化剂来提高 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TIO}_2$ 等催化剂的催化性能的. 在 SCR 以及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 反应中, 外加一定量的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以提高反应效率. 此外, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为磁性颗粒物, 可以吸附部分未能参加反应的气体 (SCR 反应的机理是催化剂吸附 NH_3 , 再与 NO_x 反应^[8]), 增强 SCR 反应的几率, 所以外加 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 从反应效率和反应机率两方面提高了脱除效率.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

原始催化剂主要采用脱除效率不高的单金属氧化物催化剂、效率较高的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TIO}_2$ 类负载型金属氧化物催化剂. 以 TIO_2 为载体, 采用浸渍法制备 V_2O_5 负载量为 1% 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TIO}_2$ 催化剂颗粒, 浸渍法制备催化剂的主要步骤详见文献 [9]. 单金属氧化物催化剂 (北京蒙泰技术开发中心, 分析纯), 规格为: 1~3 mm (试验中研磨至 0.1~0.3 mm 备用); 外加催化剂为高纯度 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉粒 (北京蒙泰技术开发中心, 分析纯), 规格为: 10~30 μm .

1.2 催化剂的活性实验

催化剂的活性测试在自制的固定床反应器中进行, 试验流程如图 1 所示. 反应器采用的是双套筒结构, 催化剂置于固定在此管底部的不锈钢金属丝网的气体分布板之上. 外套管外面采用电阻丝加热, 电热元件外包有保温材料和金属外壳. 电炉丝连接到自耦变压器上, 通过调节电压来控制温升速度. 在反应器内部装有一根热电偶, 以便测得 SCR 反应温度. 热电偶连接温控仪 (采用 XMT-3000B 型温控仪), 控制反应温度. 温控仪的精度控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$. 烟气分析系统采用德国 Rosemount 公司的 NGA 2000 烟气分析仪进行在线测量. 为提高测量的精度, 分别测试每个工况进出口烟气组成, 并选择高精度的烟气分析仪. 烟气分析系统主要用来测量烟气中 NO 、 NO_2 、 O_2 和 N_2O 等组份, 出口烟气中含有一定量的 NH_3 , 可能对 NGA 2000 烟气分析仪的 NO_x 测量造成影响, 所以在进入烟气分析仪之前使用浓磷酸洗涤烟气中的氨^[10-11].

在 NGA 2000 烟气分析仪的进口设置陶瓷过滤器, 防止可能的固体颗粒随烟气进入测试管中造成堵塞. 此外, 为防止配气过程中气流对烟气分析仪的冲击, 设置旁路排空.

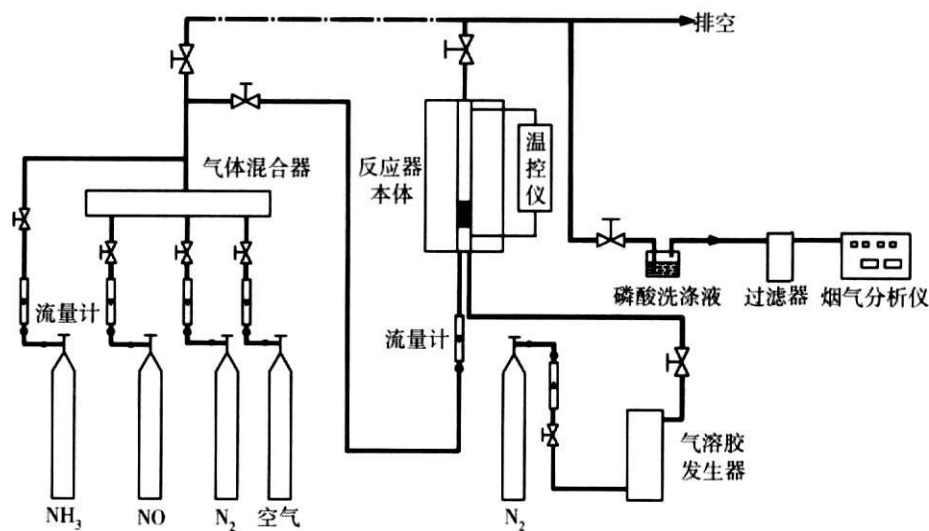


图 1 实验流程图

Fig.1 Schematic diagram of experimental system

不同单金属氧化物对 SCR DeNO_x 的活性不同. 试验中通常选用的单金属氧化物催化剂主要有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 Ce_2O_3 等, 但催化活性不是很高, 区间温度也较高. 本试验选取 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CuO 、 Ce_2O_3 3 种单金属氧化物催化剂, 对其活性进行测试. 采用的进气为模拟烟气: NO_x 1000 mL/m^3 (实际 95% 为 NO , 5%

NO₂), NH₃ 1 000 mL / m³, O₂ 5%, N₂ 为平衡气, 空速比 SV = 16 000 h⁻¹. 试验中选用相同量的催化剂, 即每组实验采用 3 g 粒径为 0.1~0.3 mm 的催化剂, 烟气流 72 L/h γ-Fe₂O₃ 通过气溶胶发生器加入, 气体流量为 2.5 L/h 试验的温度范围为 250℃~500℃. 每隔 10℃ 左右设置一个温度点, 在每个温度点需要稳定 30 min 以上. 以所测试的 NO 脱除率作为催化剂 NO_x 的脱除率.

2 实验结果与分析

试验选用的原始催化剂样品为: V₂O₅ /TiO₂、γ-Al₂O₃、CuO、CeO₂, 通过对加入 γ-Fe₂O₃ 前后的试验结果进行比较分析, 研究 NO_x 脱除效率的变化规律.

NO_x 脱除效率的试验研究即为催化剂的活性测量试验研究, 活性试验测量的表征参数为 NO_x 的脱除率, 这个参数通过烟气分析仪直接测量.

式 (1) 给出了 NO_x 脱除率的计算式:

$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{C_{\text{NO}_x, \text{ in}} - C_{\text{NO}_x, \text{ out}}}{C_{\text{NO}_x, \text{ in}}} \times 100\%$$

(1)

式中, C 为烟气浓度 / (mL / m³), 其中下标 in 表示进口浓度, 而 out 表示出口浓度.

2.1 V₂O₅ /TiO₂ 作为原始催化剂外加 γ-Fe₂O₃

选用 V₂O₅ /TiO₂ 作为 SCR DeNO_x 促进试验中的原始催化剂时, 外加 γ-Fe₂O₃ 后对脱除效率的影响如图 3 所示. 可以看出, V₂O₅ /TiO₂ 作为原始催化剂时, γ-Fe₂O₃ 对 DeNO_x 有所促进, 但促进作用不太明显, 最大脱除效率仅提高了 0.9%, 最佳活性温度降低了 10℃. 这是由于 V₂O₅ /TiO₂ 是一种较为稳定的活性物质负载在载体上的催化剂, 外加物质对其催化特性改变不大.

2.2 单金属氧化物作为原始催化剂外加 γ-Fe₂O₃

如图 3~图 5 所示, 单独使用单金属氧化物作为原始催化剂时, 在试验温度的范围内, 3 种催化剂的活性均随着温度的升高而增加. 在低温段活性随温度的升高而增加的幅度较大, 在高温段, 这种趋势有所减缓. 在达到最佳温度后, 活性有所下降. 这主要是因为, 在有 O₂ 条件下, 温度较低时 NH₃-NO DeNO_x 反应 (反应 2) 主要受化学反应动力学控制, 反应速率随温度升高而提高; 当达到一定温度时, 开始受到化学反应和传质扩散共同控制, 温度的影响减弱, 当反应速率足够大时, 反应完全受扩散控制, 与反应温度无关, 即进入 DeNO_x 反应的温度窗口; 随着温度进一步升高, 由于发生副反应 (3)~(5), 使得参与反应的 NH₃ 量减少, 实际氨氮比下降, 并有少量 NO 生成, 使得 NO_x 脱除率开始降低:



综上所述, 单独使用单金属氧化物作为 SCR DeNO_x 催化剂时, 普遍存在活性过低和活性温度窗口过高的问题, 本试验通过外加 γ-Fe₂O₃ 进行改良. 单金属氧化物作为原始催化剂时外加 γ-Fe₂O₃ 对 SCR DeNO_x 的促进作用是 DeNO_x 试验研究的重点.

从图 3~图 5 可以看出, γ-Fe₂O₃ 对单金属氧化物催化剂的促进作用均比对 V₂O₅ /TiO₂ 的促进作用明显. 在试验的 3 种单金属氧化物催化剂中, 被促进效果是 γ-Al₂O₃ 最为明显, 最大脱除效率从 39.6% 提升到 55.2%, 提高了 15.6%, 且最佳反应温度降低了 30℃; 其次是 CuO, 其最大脱除效率从 24.7% 提高到 36.3%, 提高了 11.6%, 且最佳反应温度降低了 10℃; 在 3 种单金属氧化物催化剂中, 促进效果最差的是 CeO₂, 最大脱除效率从 21.2% 提高到 28.9%, 提高了 7.7%, 最佳反应温度只降低了 10℃, 促进效果不太

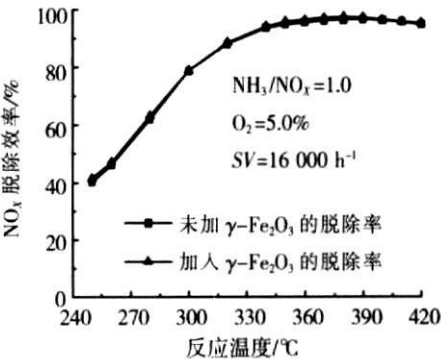


图 2 V₂O₅/TiO₂ 作原始催化剂外加 γ-Fe₂O₃ 对脱除效率的影响

Fig.2 The effect of V₂O₅/TiO₂ as original catalyst and γ-Fe₂O₃ as the additional catalyst on the remove efficiency

明显, 但仍高于 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

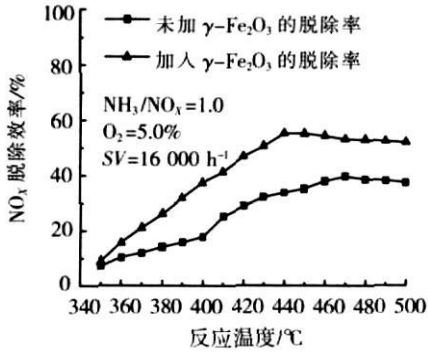


图3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作原始催化剂外加 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对脱除效率的影响

Fig.3 The effect of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as original catalyst and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as the additional catalyst on the remove efficiency

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在催化剂的制备中既是一种活性物质, 但也常被用作载体, 负载其它活性物质. 负载型催化剂不但可以降低催化剂成本, 提高活性物质的分散度, 增加活性物质与反应气体的接触机会, 提高催化活性, 而且还可以提高 SCR 反应的选择性, 抑制催化剂的烧结等. 通入 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后, 不仅从反应效率和反应几率两方面提高了脱除效率, 此外, 还改变了催化体系, 形成一种负载型的微构架模式, 提高了催化性能, 因此, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的促进效果最为明显; 而 CuO 、 Cr_2O_3 负载其他物质的能力不如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 强, 所以其被促进效果没有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 明显.

3 结语

选用 4 种金属氧化物作为原始催化剂进行 SCR DeNO_x 试验, 研究了加入 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 细颗粒对 NO_x 脱除的促进作用. 试验结果表明, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 SCR DeNO_x 有一定的促进作用, 但对于不同的原始催化剂其促进效果不一, 对单金属氧化物催化剂的促进作用比对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 的促进作用明显: 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的促进作用最高, 最大脱除效率从 39.6% 提升到 55.2%, 提高了 15.6%, 且最佳温度降低了 30°C, 对 Cr_2O_3 的促进作用最低, 最大脱除效率提高了 7.7%, 最佳温度降低了 10°C, 促进效果不太明显, 但仍高于 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, 而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对于 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 基本无促进效果.

从经济性角度考量, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的成本远低于 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, 在 NO_x 原始排放浓度超标不多时, 用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作原始催化剂外加 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 脱硝, 有一定的现实意义. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是一种顺铁磁性物质, 在可吸入颗粒物和 NO_x 、 SO_2 联合脱除技术中有一定的应用前景.

[参考文献] (References)

- [1] 腾家伟, 宋庆英, 于岚, 等. 催化法脱除 NO_x 的研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(1): 38-45.
Teng Jiawei Song Qingying Yu Lan, et al. Advances in the catalytic removal of NO_x [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution 2000, 1(1): 38-45. (in Chinese)
- [2] Busca G, Lietti L, Ramis G, et al. Chemical and Mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18 (1-2): 1-36.
- [3] Radojević M. Reduction of nitrogen oxides in flue gases [J]. Environmental Pollution, 1998, 102(1): 685-689.
- [4] Jirisan L, Kurikka S, Katja L, et al. Doping $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles with Mn(III) suppresses the transition to the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ structure [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(38): 11470-11471.

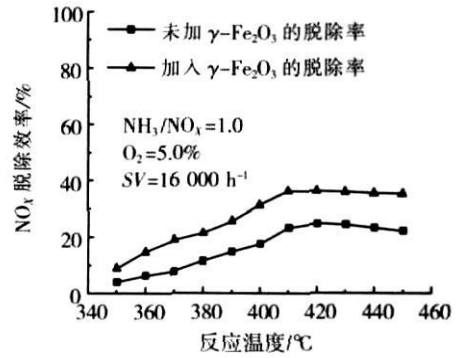


图4 CuO 作原始催化剂外加 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对脱除效率的影响

Fig.4 The effect of CuO as original catalyst and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as the additional catalyst on the remove efficiency

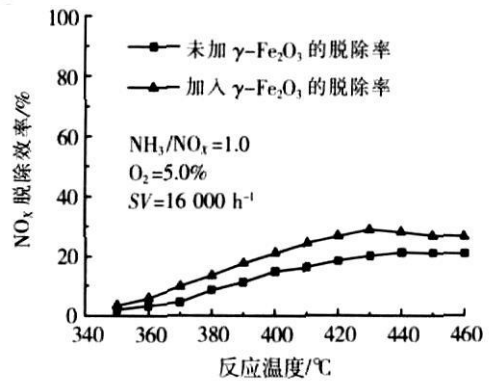


图5 Cr_2O_3 作原始催化剂外加 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对脱除效率的影响

Fig.5 The effect of Cr_2O_3 as original catalyst and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as the additional catalyst on the remove efficiency

- [5] 张宇, 吴新, 丛俊, 等. 基于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的高梯度磁场中燃煤可吸入颗粒物脱除实验 [J]. 煤炭学报, 2008, 33(6): 685-689.
Zhang Yu, Wu Xin, Cong Jun, et al. Removal experiment of inhaleable particles emitted from coal combustion with high gradient magnetic field based on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(6): 685-689. (in Chinese)
- [6] 陈亚非, 高翔, 骆仲决, 等. 金属氧化物对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱硫影响的研究 [J]. 工程热物理学报, 1997, 18(4): 517-520.
Chen Yafei, Gao Xiang, Luo Zhongyang, et al. Study on the effect of metal oxides on the reactivity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in sulfur removal [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 1997, 18(4): 517-520. (in Chinese)
- [7] 张云峰, 周钰明, 归柯庭, 等. 磁稳流化床在烟气脱硫技术中的研究 [J]. 锅炉技术, 2003, 34(5): 76-80.
Zhang Yunfeng, Zhou Yuming, Gui Keting, et al. Studies of the flue gas desulfuration in magnetically stabilized fluidized beds by catalyzed oxidation [J]. Boiler Technology, 2003, 34(5): 76-80. (in Chinese)
- [8] Nova I, Lietti L, Tronconi E, et al. Dynamics of SCR reaction over a TiO_2 -supported vanadium tungsta commercial catalysts [J]. Catalysis Today, 2000, 60(1-2): 73-82.
- [9] 丛俊. 基于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的燃煤 PM_{10} 和 NO_x 协同脱除促进作用试验研究 [D]. 南京: 东南大学能源与环境学院, 2007.
Cong Jun. Experimental Investigation into the promoting effect of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on removing PM_{10} and NO_x from flue gas simultaneously [D]. Nanjing School of Energy and Environment Southeast University, 2007. (in Chinese)
- [10] Lietti L, Alemany J L, Forzatti P, et al. Reactivity of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia [J]. Catalysis Today, 1996, 29(1/4): 143-148.
- [11] Lietti L, Nova I, Ramis G, et al. Characterization and reactivity of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ De- NO_x SCR catalysts [J]. Journal of catalysis, 1999, 187(2): 419-435.

[责任编辑: 严海琳]

(上接第 16 页)

- [5] Branicky M S, Phillips S M, Zhang W. Stability of networked control systems: Explicit analysis of delay [C] // Proceedings of American Control Conference, Chicago Illinois, 2000. 2352-2357.
- [6] Yan H, Huang X, Wang M, Zhang H. Delay-dependent stability criteria for a class of networked control systems with multi-input and multi-output [J]. Chaos, Solitons and Fractals, 2007, 34(3): 997-1005.
- [7] Marieke B G, Nathan Wouw. Stability of networked control systems with uncertain time-varying delays [J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2009, 54(7): 1575-1580.
- [8] Takagi T, Sugeno M. Fuzzy identification of systems and its application to modeling and control [J]. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, 1985, 15(1): 116-132.
- [9] Hongbin Z, Yanyan S, Gang F. Delay-dependent stability and H_∞ control for a class of fuzzy descriptor systems with time-delay [J]. Fuzzy Sets and Systems, 2009, 160(12): 1689-1707.
- [10] Weihua T, Huaguang Z. Optimal guaranteed cost control for fuzzy descriptor systems with time-varying delay [J]. Journal of Systems Engineering and Electronics, 2008, 19(3): 584-591.
- [11] Fridman E. Stability of linear descriptor systems with delay: A Lyapunov-based approach [J]. Journal of Math Anal Appl, 2002, 273: 24-44.
- [12] Fridman E, Shaked U. H_∞ control of linear state-delay descriptor systems: An LMI approach [J]. Linear Alg Appl, 2002, 351: 271-302.
- [13] Shuqian Z, Chenghui Z, Zhaolin C, et al. Delay-dependent robust stability criteria for two classes of uncertain singular time-delay systems [J]. IEEE Trans on Automatic Control, 2007, 52(5): 880-885.
- [14] Du Z P, Zhang Q L, Li Y. Delay-dependent robust H_∞ control for uncertain singular systems with multiple state delay [J]. IET Control Theory Appl, 2009, 3(6): 731-740.

[责任编辑: 刘健]