

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20181051

赤泥催化剂的制备及其对模拟烟气中微量氨的脱除性能

王超¹, 李长明², 皇甫林², 李萍¹, 杨运泉¹, 高士秋², 余剑², 许光文³(¹ 湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105; ² 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;³ 沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以赤泥固废为原料, 采用酸解-碱沉淀法制备了赤泥粉体催化剂, 并提出一种将催化剂直接喷入 SNCR 尾气中的除氨工艺, 考察了催化剂加入点温度、空速、NH₃ 浓度及水蒸气对氨去除能力的影响。研究发现, 该催化过程具有很高的活性和 N₂ 的选择性, 450℃ 以上 NH₃ 的转化率可达 100%, 同时在 400 ~ 500℃ 间, N₂ 的选择性高于 80%, 达到了很好的除氨效果; 在 500℃, 空速为 3×10⁶~6×10⁶ h⁻¹ 之间时, 出口 NH₃ 浓度均为 0; 此工艺对于逃逸 NH₃ 浓度的适用性较强, 入口 [NH₃] = 50×10⁻⁶~1000×10⁻⁶ mol/L 范围内均可完全脱除, 且具有一定的抗水能力。通过一系列表征发现, 该方法制备的赤泥催化剂不仅消除了原始固废的强碱性, 还提高了其表面酸性, 具有较高的比表面积、孔容和丰富的表面微观结构, 使 NH₃ 的吸附及活化反应能力大大增加; 该催化剂过程遵循 iSCR 机理, 在 400 ~ 500℃ 温度区间主要发生 NH₃-SCO 反应, 低于 400℃ 主要发生 NH₃-SCR 反应, 粉体催化剂通过 NH₃-SCR 和 NH₃-SCO 协同反应达到了去除尾气中微量氨的目的。

关键词: 氨逃逸; 废物处理; 赤泥; 催化剂; 模拟; 内部催化氧化

中图分类号: TQ 426.6

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2019) 03-1056-09

Preparation of red mud-based catalyst and performance for trace ammonia in simulative tail gas

WANG Chao¹, LI Changming², HUANGFU Lin², LI Ping¹, YANG Yunquan¹, GAO Shiqiu²,
YU Jian², XU Guangwen³(¹ School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China; ² State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;³ Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: A Fe-based powder catalyst was prepared from red mud (RM) solid waste with acid base neutralization method, which was used to eliminate the trace ammonia through the proposed process of directly spraying the catalyst into SNCR tail gas. The effects of temperature, space velocity, NH₃ concentration and water vapor on ammonia removal capacity of the catalyst were investigated in details, and excellent removal efficiency could be achieved with 100% NH₃ conversion above 450℃ as well as > 80% selectivity of N₂ between 400—500℃. Especially, the trace ammonia in the tail gas can completely be cleared with 0 left between the space velocity of 3×10⁶—6×10⁶ h⁻¹ at 500℃. Meanwhile, the catalytic process is also effective for the removal of NH₃ with wide

收稿日期: 2018-09-19 修回日期: 2018-12-11

通信作者: 余剑(1979—), 男, 博士, 副研究员, yujian@ipe.ac.cn

第一作者: 王超(1993—), 男, 硕士研究生, wang_chao999058@163.com

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21601192); 中日政府间国际合作项目(2016YFE0128300); 多项复杂系统国家重点实验室自主研究课题(MPCS-2017-A-06); 多项复杂系统国家重点实验室自主研究课题(MPCS-2017-D-11)

引用本文: 王超, 李长明, 皇甫林, 李萍, 杨运泉, 高士秋, 余剑, 许光文. 赤泥催化剂的制备及其对模拟烟气中微量氨的脱除性能[J]. 化工学报, 2019, 70(3): 1056–1064

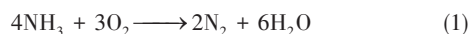
Citation: WANG Chao, LI Changming, HUANGFU Lin, LI Ping, YANG Yunquan, GAO Shiqiu, YU Jian, XU Guangwen. Preparation of red mud-based catalyst and performance for trace ammonia in simulative tail gas[J]. CIESC Journal, 2019, 70(3): 1056–1064

concentration of $(40 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6} \text{ mol/L})$ even in the presence of water. The multiple characterizations further revealed that the strong alkalinity of the original solid waste was removed together with the increase of surface acidity as well as large specific surface area and rich surface microstructure for the obtained red mud catalyst, which accounts for its significant increase of adsorption and activation of NH_3 . Moreover, it was found the removal process of NH_3 follows the internal selective catalytic reduction (iSCR) mechanism, and the NH_3 was eliminated through both the $\text{NH}_3\text{-SCR}$ and $\text{NH}_3\text{-SCO}$ reactions, which mainly function below 400°C and between $400\text{--}500^\circ\text{C}$, respectively.

Key words: ammonia slip; waste treatment; red med; catalyst; simulation; iSCR

引 言

作为一种有毒有害并伴有恶臭的污染物,工业废气中的微量氨气(NH_3)已经对生态环境以及人体健康构成极大威胁,因此,尾气中 NH_3 的去除是一项紧迫且必须解决的问题。 NH_3 污染主要来自生物质燃料气化、污水处理、畜牧养殖以及工业中含 NH_3 废气的直接排放等过程^[1]。特别是近年来,随着我国大气环保力度的增强,大型电厂以及中小型锅炉不断引进以 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ (选择性催化还原)和 $\text{NH}_3\text{-SNCR}$ (选择性非催化还原)技术为主的脱硝工艺^[2-4],但由于烟气条件的复杂性以及为追求较高的脱硝效果,过量喷氨导致的氨逃逸问题尤为严重。目前,国内外对于含 NH_3 废气的处理方法有很多,如吸收法、吸附法、生物过滤法以及催化氧化法等^[5-7]。从经济和技术的可行性而言,氨选择性催化氧化($\text{NH}_3\text{-SCO}$)为 N_2 和 H_2O 是治理氨气污染的一种理想技术,具有高效、绿色、无污染等优点而得到广泛关注^[8-10]。反应方程式为



目前应用于 $\text{NH}_3\text{-SCO}$ 技术的催化剂大致可分为三类,贵金属(Au 、 Ru 、 Pt 、 Ag 等)^[11-13]、过渡金属氧化物(Fe_2O_3 、 CeO_2 、 MnO_2 、 CuO 、 V_2O_5 等)^[14-15]和复合氧化物(Ce-V 、 Cu-Ce 、 Cu-Fe 等)^[16-17]。过渡金属氧化物由于价格低廉、活性较高、 N_2 选择性强等优点而逐渐得到重视。

赤泥(red mud, RM)是炼铝工业采用拜耳法工艺产生的主要固废,其不仅具有强碱性和微量的放射性,现有的露天筑坝堆存的处理方式还对生态环境和人类健康造成极大的危害^[18-19]。赤泥中富含 Fe 、 Al 、 Ti 、 Si 等元素,可作为一种宝贵的二次资源。因此,赤泥的无害化处理及资源化利用是亟待解决的难题。

本文结合SNCR脱硝工艺尾气微量氨脱除和赤

泥固废利用两项环境难题,提出了一种以改性赤泥基催化剂为循环介质直接喷入中高温SNCR尾气实现氨脱除的工艺。在模拟实验中考察了反应温度、空速、 NH_3 浓度及水蒸气对氨去除能力的影响,并通过XRF、XRD、TG、BET、SEM、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 等表征方法揭示催化剂结构与氨脱除效果及机制的相互关系。该工艺便捷高效,无须对现有锅炉设备进行大规模改造,所用赤泥催化剂制备简单、价格低廉,经后续除尘收集后可重复使用,因此有望为烟气中微量氨逃逸治理提供新的技术方案。

1 实验材料和方法

1.1 材料与试剂

本实验所用赤泥取自山东某铝厂拜耳法赤泥堆场,含水量28%,pH为10.3,具有强碱性。通过X射线荧光分析仪(XRF)及X射线衍射(XRD)对其进行成分分析可知,所用赤泥主要含有如下物质:如赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)、一水软铝石($\gamma\text{-AlOOH}$)、金红石(TiO_2)、锐钛矿(TiO_2)、石英(SiO_2)、方钠石($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$)、钙霞石型钠铝硅酸盐(CAN)和石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),以及少量方解石(CaCO_3)、草酸钙石($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和三水铝石($\text{Al}(\text{OH})_3$)。实验用试剂硫酸、碳酸铵均为分析纯(西陇科学股份有限公司)。

1.2 催化剂的制备

因赤泥本身的强碱性、复杂的物相组成,无法直接作为催化材料使用,必须进行改性处理。将原始赤泥干燥破碎后放入反应釜中,缓慢倒入30% H_2SO_4 ,其中 H_2SO_4 与赤泥的质量比为5.3:1,在 80°C 下搅拌反应12 h,将赤泥中的碱金属及碱土金属氧化物彻底溶出。待酸解后的赤泥浆液冷却至室温后,在强烈搅拌下滴加碳酸铵水溶液至pH为7~8,并继续搅拌30 min使沉淀完全。将得到的悬浊液放入离心机中,多次洗涤离心去除杂质离子,得到

的沉淀物在 105℃ 下烘干 12 h。最后将干燥后的沉淀放入马弗炉中 500℃ 下焙烧 3 h, 即制得赤泥催化剂。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射仪(XRD)采用荷兰 PANalytical 公司的 Empyrean 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶 K_{α} 射线, 电压电流分别为 40 kV、40 mA, 扫描范围是 $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$, 步长为 0.1 度/步, 扫描时间是 1 s。

X 射线荧光分析仪(XRF)使用荷兰 PANalytical 公司的 AXIOS-MAX 型 X 射线荧光光谱仪, 粉末压片样品在惰性气流下采用闪烁式顺序扫描, 采用 SST-MAX 无衰减 X 光管及固态高压发生器, DOPS 直接光学定位测角仪的精确度为 0.0001°。

热重分析仪(TG)采用日本 Seiko 7300 型热重差热综合热分析仪对样品进行失重分析。取 10 mg 样品于氧化铝坩埚中, 在惰性气氛下, 以 10℃/min 的升温速率, 测量 30 ~ 900℃ 范围内样品的热失重信息。

氮吸附仪(Brunauer-Elmett-Teller, BET)采用 Micromeritics ASAP 2020 HD88 型比表面全自动物理吸附仪, 通过测量吸附与脱附气体的量, 按照不同的计算模型得到固体的比表面、孔容和孔径等相关信息。测试前, 粉末样品在 300℃ 下脱气 10 h。使用 BET 计算模型得到样品的比表面积; 使用 t-plot 法计算得到微孔孔容; 使用 BJH 模型计算脱附数据得到平均孔径信息。

SEM 采用日本 JEOL 公司的 JSM-7610F 热场发射扫描电子显微镜对材料表面形貌进行分析。将粉末样品用导电胶粘在样品台上, 喷金后以 15 kV 的加速电压观测样品形貌。

NH_3 -TPD 采用 Micromeritics AutoChem II 2920 型化学吸附仪测定样品表面 NH_3 的吸附能力。取 0.1 g 样品在 500℃ 的 He 气氛下预处理 1 h, 降温至 50℃ 后, 通入 10% NH_3/He , 吸附饱和后通入纯 He 吹扫样品 1 h, 然后以 10℃/min 的升温速率, 在 50~500℃ 范围内, 用 TCD 检测脱附气体中 NH_3 的信号。

1.4 催化剂的评价

为验证赤泥催化剂喷射入炉腔以去除尾气中微量氨逃逸这一工艺的可行性, 同时在实验室条件下简化实验操作, 将 0.06 g 粒径在 50~75 μm 的催化剂粉体均匀分散于蓬松的石英棉上, 模拟催化剂在烟气管路中均匀分布的状态。将担载催化剂的石英棉置于内径为 16 mm 的石英管固定床反应器中, 并控制催化剂床层高度为 10 cm, 在自主搭建的固

定床评价装置中测试该催化床层的性能。评价装置由配气系统、反应系统和分析系统(芬兰 Gasmet FT-IR DX 4000 便携式气体分析仪)组成。模拟实验中分别考察了反应温度、空速、 NH_3 浓度及水蒸气对催化剂脱除氨能力的影响, 并根据锅炉尾气中含有一定量的 NO_x 这一实际工况, 因此模拟烟气中同时加入与 NH_3 相同浓度的 NO 。

赤泥催化剂 NH_3 -SCO 机理探索实验同样采用上述固定床评价装置进行评价。测试用烟气组成为 $500 \times 10^{-6} \text{ mol/L } \text{NH}_3/\text{N}_2$, $500 \times 10^{-6} \text{ mol/L } \text{NO}/\text{N}_2$ (使用时通入)、5% (vol) O_2 、 N_2 作为平衡气, 体积空速 $\text{GHSV}=10000 \text{ h}^{-1}$ 。测试时催化剂采用压片、粉碎, 筛选 1 g 粒径在 300~600 μm 的颗粒进行活性评价。

在同时通入 NO 及 NH_3 的模拟反应及机理验证实验中, NO 、 NH_3 转化率 (conversion) 的计算公式如下

$$\text{NO conversion} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{NH}_3 \text{ conversion} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}}}{[\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (3)$$

在无 NO 通入的 NH_3 -SCO 反应中, 各反应产物的产率 (yield) 计算公式如下

$$\text{NO}_x \text{ yield} = \frac{[\text{NO}]_{\text{out}} + [\text{NO}_2]_{\text{out}}}{[\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (4)$$

其中, NO_x 包括 NO 和 NO_2

$$\text{N}_2\text{O yield} = \frac{2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{[\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{N}_2 \text{ yield} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{in}} - [\text{NH}_3]_{\text{out}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}} - 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}}{[\text{NH}_3]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (6)$$

式中, $[\text{NO}]_{\text{in}}$ 、 $[\text{NO}]_{\text{out}}$ 、 $[\text{N}_2\text{O}]_{\text{out}}$ 、 $[\text{NO}_2]_{\text{out}}$ 、 $[\text{NH}_3]_{\text{in}}$ 、 $[\text{NH}_3]_{\text{out}}$ 为反应物或反应产物的入口、出口浓度。

2 结果与讨论

2.1 赤泥催化剂应用于 SNCR 尾气微量氨逃逸脱除工艺设计

图 1 为我国普遍采用的较为成熟的垃圾焚烧工艺, 焚烧锅炉采用机械炉排焚烧炉技术, 烟气净化系统采用 SNCR 炉内脱硝、半干式旋转喷雾吸收塔脱酸 (HCl 、 SO_2 等) 以及布袋除尘器过滤烟尘中的固体颗粒等^[20]。在实际操作中, 由于 SNCR 脱硝技术的局限性以及为追求较高的脱硝效率等原因, 均存在过量喷氨问题, 不仅造成烟气中存在严重的氨逃逸问题, 同时还增加了运行成本。焚烧生物质等生

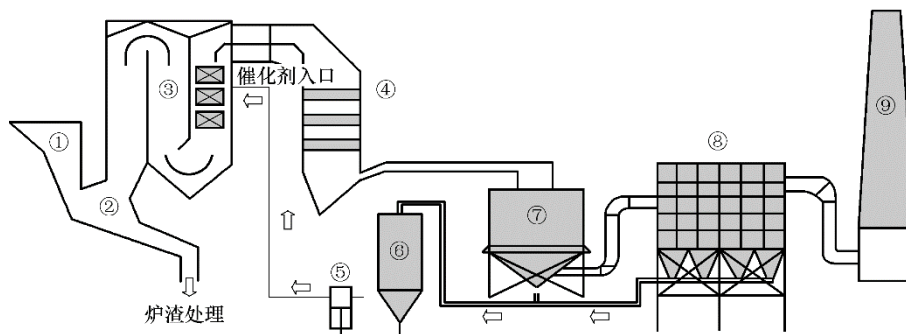


图1 城市生活垃圾焚烧发电工艺示意图及氨逃逸脱除工艺管道布置

Fig.1 Schematic diagram of municipal solid waste incineration power generation process together with removal process of ammonia slip

1—给料料斗; 2—炉腔; 3—二燃室; 4—省煤器; 5—物料泵; 6—飞灰储仓; 7—半干式喷雾塔; 8—布袋除尘器; 9—烟囱

活垃圾时烟气中含有大量的K、Na等碱金属,容易导致SCR催化剂严重中毒,目前传统的脱硝系统和工艺无法直接应用于垃圾焚烧锅炉及生物质电厂中。针对这些不足,设计了一种多孔形的除氨催化剂,并提出一种炉内干法喷射除氨的工艺。该多孔催化材料以固废赤泥为原料制备,通过气力混合方式将其输送至焚烧炉腔内的合适温度区间(图1),在催化剂的作用下将 NH_3 氧化分解为 N_2 和 H_2O ,从而达到除氨的目的。

该种工艺流程简单,大致如下:罗茨风机为物料输送气源,同时准确计量的催化剂传送至管道中,气固混合加速装置能够保证物料的顺利输送,最终由喷枪均匀分散于炉腔烟道中。烟气在线监测系统能够实时监测 NO_x 及 NH_3 的变化,控制系统根据这一数据信号反馈调节物料传送装置,控制风机和给料泵功率以降低成本。同时,特制喷枪还可根据炉腔温度变化做出调整。烟气处理布置有布袋过滤除尘装置,因此,喷入的粉体催化剂可有效富集于除尘器中,经富集回收后催化剂还可循环使用,无危险废弃物的产生。此种工艺空间布置灵活,建设投资较少,运行成本低,同时兼顾了催化反应具有的反应活性高、无二次污染的特点,是一种非常具有潜力的烟气处理方案。

2.2 赤泥基催化剂结构表征

表1为赤泥改性前后的主要成分分析,由表可看出,采用酸溶-碱沉淀的改性工艺可完全去除赤泥中的Na以及绝大多数的Mg、Ca等碱(土)金属盐,碱金属和碱土金属的脱除将有益于酸性催化活性能的提升^[21-22]。由于碱沉淀时会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体,对溶液中的硫酸根具有较强的吸附作用,使得催化剂中残余较多的硫酸根。图2(a)为赤泥改性

前后的XRD谱图,由图可知,原始赤泥(RM)的物相组成十分复杂,主要成分为赤铁矿。经改性处理后,改性赤泥(MRM)的主要物相为石英、金红石、硅铝酸盐以及衍射强度较弱的无定形 Fe_2O_3 。结合XRF数据,改性赤泥MRM中的主要元素为Fe、Al、Si和Ti等,因此碱中和时, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等沉淀生成的氢氧化物胶体在高温焙烧后可形成 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 以及共混氧化物 FeMO_x ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ti}, \dots$)等^[23-24],而Na、Mg等可溶性盐类经水洗得以去除。

表1 赤泥改性前后样品的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of RM and MRM

样品	主要组成/%(mass)								
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	CaO	SO_3	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	Others
RM	10.97	0.23	19.92	1.29	0.64	44.18	8.01	13.43	1.33
MRM	0.00	0.00	19.12	0.75	4.58	53.78	8.81	11.83	0.26

图2(b)为改性前后的赤泥热失重分析,对于RM,高温处理后总的失重率约为10%,主要是低温下的吸附水和高温下的水铝石向氧化铝相变脱除的结晶水,同时在600℃时还存在赤泥中少量碳酸钙的热分解反应。对于MRM,其总失重率达到23%,大致可分为两个阶段,400℃前为表面物理吸附水及表面羟基的脱除,650~800℃的热失重是由于制备过程中铝、铁溶胶吸附硫酸根离子,失水后形成的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解所导致的失重。由此可知,通过这种改性方法,不仅能够有效脱除赤泥中的碱性元素,同时还因为引入的硫酸根离子使赤泥表面形成大量羟基,进而增强了表面酸性,促使催化剂吸附并活化更多的 NH_3 ,有效提升了催化剂活性。

改性前后的赤泥样品在77 K下 N_2 吸附-脱附等温曲线和BJH孔径分布如图2(c)、(d)所示。从图2(c)

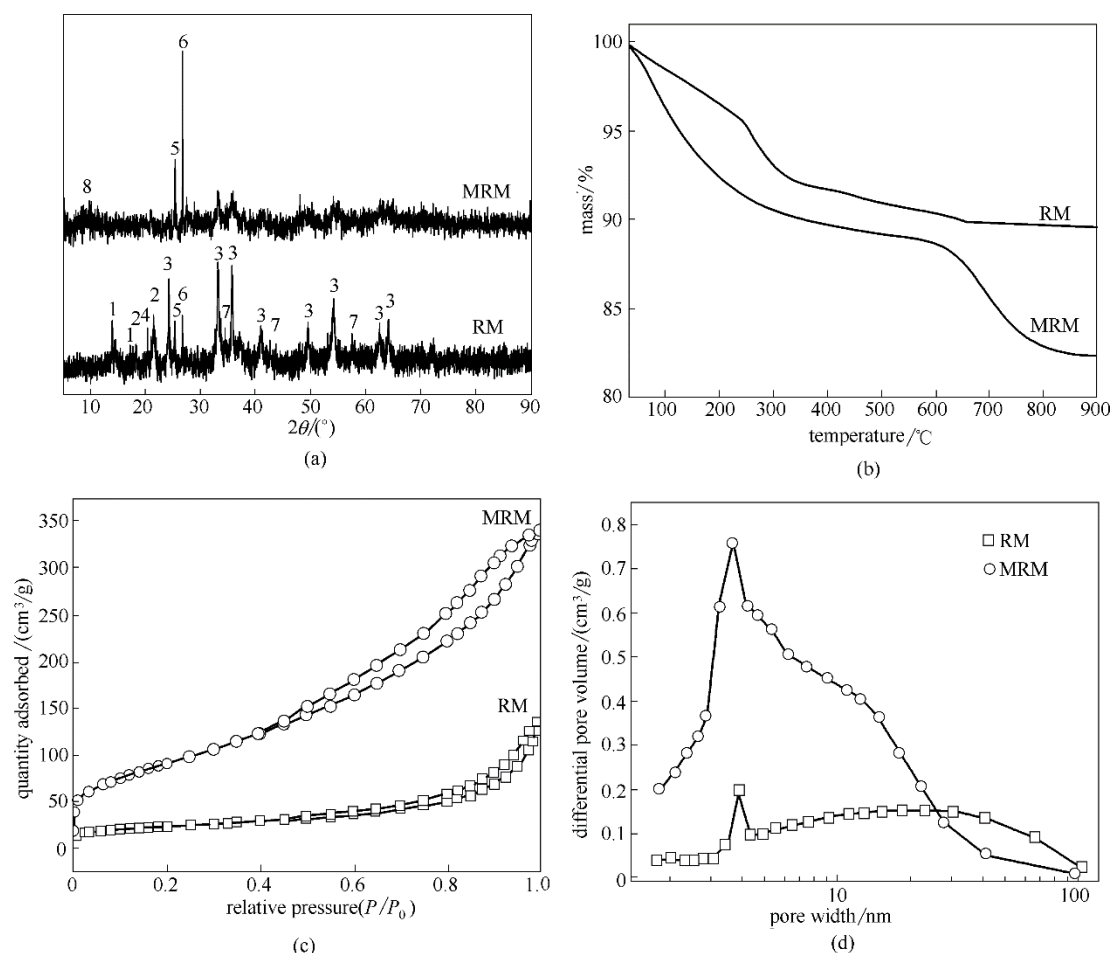


图2 赤泥改性前后样品的XRD图谱(a)、热重分析(b)、 N_2 吸附等温线(c)和孔径分布曲线(d)

Fig.2 XRD patterns (a), TG analysis (b), nitrogen adsorption isotherms (c) and pore size distributions (d) of RM and MRM

可以看出, RM 和 MRM 的吸附-脱附等温线均属于第 IV 类等温线, 出现了明显的 H3 滞后环, 表明样品孔结构较为复杂, 很不规整。同时通过比较还可看出, MRM 的滞后环更加明显, 趋近于 H2 滞后环, 说明其孔结构更加丰富, 可能为密堆积球形颗粒间隙孔结构。从图 2(d) 的孔径分布可看出, 与 RM 较高的中孔结构相比, 经酸溶-碱沉淀的改性后, MRM 的介孔数量大大增加, 并主要集中在 2~40 nm 区域。较大的表面积及丰富的孔道结构一方面增加了表面活性位数目, 催化剂活性增强; 另一方面有利于气固催化反应中气体的内扩散, 增强了传质。

表 2 列出了改性前后赤泥样品的比表面积、孔容和孔径等结构参数。由表可知, 相比 RM 的低比表面积, 较少的孔道结构而言, MRM 的比表面积和孔容大大提高, 为平均孔径 5 nm 左右的介孔材料。图 3 为赤泥改性前后样品的扫描电镜图, 对于 RM, 其表面粗糙, 间隙较大, 由大小不一的颗粒团聚组成, 无明显的孔道结构; 改性处理后, 赤泥表面形貌

表 2 赤泥改性前后的比表面积和孔体积

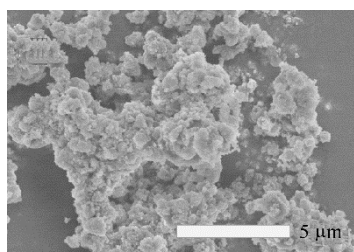
Table 2 Specific surface area and pore volumes of RM and MRM

样品	比表面积/ (m^2/g)	孔体积/ (cm^3/g)		孔径/nm
		V_{total}	V_{meso}	
RM	83.32	0.210	0.202	9.78
MRM	335.14	0.525	0.525	5.44

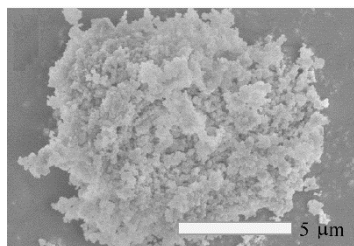
变化明显, 由几百纳米、大小均一的细小颗粒聚集而成, 表面呈絮状, 具有丰富的表面结构, 使得比表面积和孔容大幅提高, 这与 BET[图 2(c)]密堆积球形颗粒表面结构结果相同。

在尾气中微量氨逃逸的脱除反应中, 催化剂表面对 NH_3 的吸附及活化能力是影响催化剂活性的重要因素之一, 因此采用 NH_3 -TPD 考察赤泥改性前后样品表面酸性质的变化。如图 4 所示, 相对于 RM 而言, MRM 具有更高的表面酸性, 在 100~300 $^\circ\text{C}$ 间存在物理吸附和较弱的化学吸附 NH_3 , 同时, 在 300~

400℃间还存在强的化学吸附 NH_3 。根据TG结果可知,较强的化学吸附来自于赤泥表面羟基的Brönsted酸位^[25-26]。因此,原始赤泥通过酸溶-碱沉淀的方法脱除碱和碱土金属之后,可明显增强催化剂表面酸度,有利于 NH_3 的吸附和活化。



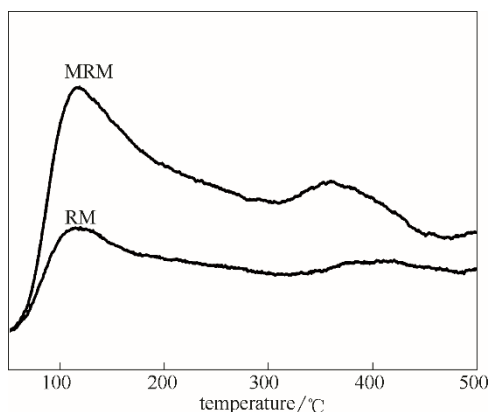
(a) RM



(b) MRM

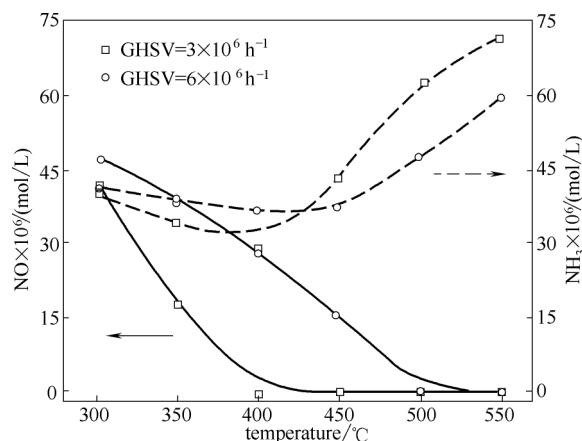
图3 赤泥改性前后的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of RM and MRM

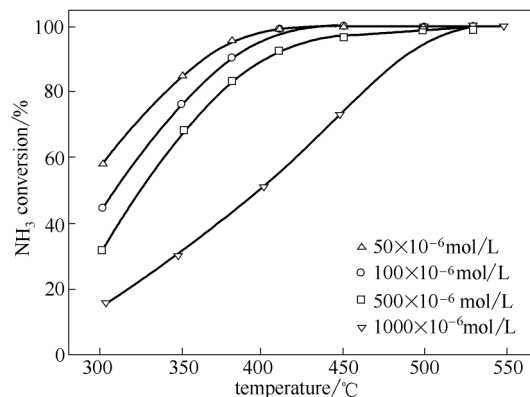
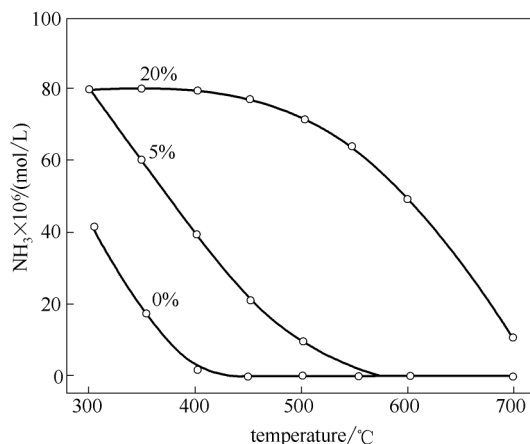
图4 赤泥改性前后样品的 NH_3 -TPD谱图Fig.4 NH_3 -TPD spectra of RM and MRM

2.3 赤泥基粉尘除氨性能评价

对于该工艺中使用的赤泥基粉体催化剂,在实验室条件下通过模拟实验进行了评价。实验条件为:初始 NH_3 、 NO 浓度相同,均为 $50 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $\text{O}_2 = 5\%(\text{vol})$,未加入水蒸气。首先考察空速对于 NH_3 脱除性能的影响,如图5(a)所示,当体积空速(GHSV)为 $3 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ 时, NH_3 的转化率较高,在400℃可完全去除烟气中的 NH_3 。根据 NO 先降低后升高的浓度曲线可推测,在低温下发生了部分的SCR反应, NH_3 通过将 NO 还原为 N_2 得以去除;高温时,催化剂的氧化能



(a) 空速对于粉尘催化剂除氨性能的影响

(b) NH_3 浓度对于粉尘催化剂除氨性能的影响

(c) 水蒸气对于粉尘催化剂除氨性能的影响

图5 粉尘催化剂SCO性能的影响

Fig.5 Effect of space velocity, NH_3 concentration and water on SCO activity over dust catalysts

力增强, NH_3 过度氧化生成了一定量的 NO 。由此可推测,对于这种催化剂而言, NH_3 -SCO的反应机理为iSCR(内部选择性催化还原)机理,即该催化剂将表面吸附的 NH_3 部分氧化为 NO 后,再通过SCR反应生成 N_2 和 H_2O 。当GHSV提高到 $6 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ 时仍具有相同规律[图5(a)],仅由于停留时间的缩短,需在较高的温度下才能将 NH_3 的完全转化,进一步证明了

NH_3 首先氧化为 NO ,并通过iSCR机理脱除机制。

在实际工况中,由于焚烧垃圾存在一定量的本底氨排放,同时在线检测数据而变化,导致烟气中实际氨含量会产生较大的波动,因此 NH_3 浓度也是该工艺中需要考察的重要因素之一。实验条件为:初始 NH_3 、 NO 浓度相同, $\text{GHSV}=3\times 10^6\text{ h}^{-1}$, $\text{O}_2=5\%(\text{vol})$,未加入水蒸气。如图5(b)所示,随 NH_3 浓度的提高, NH_3 的转化率降低明显,特别是在低温段较为显著。当 NH_3 的入口浓度为 $50\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 时, NH_3 的转化率在 375°C 已经接近100%;随 NH_3 浓度的增加,完全转化温度逐渐向高温区偏移,特别是 NH_3 的入口浓度达到 $1000\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 时,在 500°C 下仍可完全转化, NH_3 出口浓度低于 $0.5\times 10^{-6}\text{ mol/L}$,且主要产物为 N_2 。

如图5(c)所示,在不同温度下通入一定量的水蒸气以考察烟气中水分对该工艺脱除 NH_3 的影响,实验条件为:初始 NH_3 、 NO 浓度相同,均为 $80\times 10^{-6}\text{ mol/L}$, $\text{GHSV}=3\times 10^6\text{ h}^{-1}$, $\text{O}_2=5\%(\text{vol})$ 。在含有5%~20%(vol)水的烟气条件下, NH_3 的转化率有一定程度的降低,以 400°C 为例,无水蒸气的条件下 NH_3 的出口浓度已基本为0,加入5% H_2O 后, NH_3 降为初始值的一半左右,继续提高蒸汽量至20%时反应完全被抑制,但通过调整反应温度(约 700°C)仍可以控制氨逃逸在 $10\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 以内,满足大部分工业应用要求。水蒸气切断后,催化活性得到恢复,说明 H_2O 与 NH_3 在催化剂表面存在竞争吸附,在一定程度上降低 NH_3 脱除效果^[27-28]。在实际应用中,可适当增加催化剂用量或调整催化剂加入点温度的方式以减弱水蒸气对氨逃逸的影响。

上述结果表明:通过改变空速、 NH_3 初始浓度以及含水蒸气等不同条件下的模拟实验可知,在垃圾焚烧处理工艺的尾气净化系统中耦合此种喷入廉价赤泥催化剂粉尘的方式能够有效脱除烟气中逃逸的 NH_3 ,该种工艺能够应用于较广的空速范围,对于 NH_3 浓度的适用性强、 N_2 选择性高、温度区间宽,同时还具有一定的抗水能力。

2.4 赤泥基催化剂催化机理研究

为揭示上述微量氨逃逸脱除反应机理,在固定床反应器中测试改性赤泥催化氨氧化性能。结果如图6(a)所示,改性赤泥表现出了较高的 NH_3 转化效率及较高的 N_2 选择性。在 450°C 以上 NH_3 的转化率可达100%,同时在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 间, N_2 的选择性高于80%。作为主要产物, N_2 在低温区最先生成,在

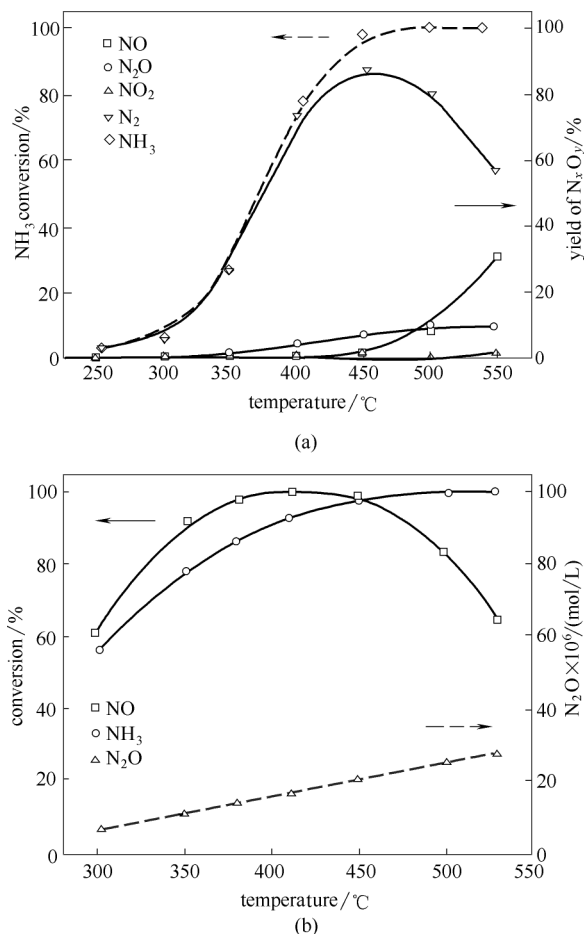
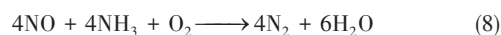
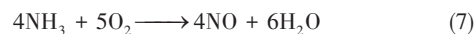


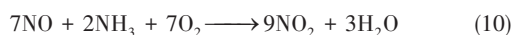
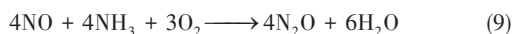
图6 改性赤泥的 NH_3 -SCO (a)、 NH_3 -SCR (b)催化性能和产物组成

Fig.6 NH_3 -SCO (a) and NH_3 -SCR (b) performance and yield proportions of reaction products over MRM at different temperatures [reaction conditions: 1.5 g of catalyst, $[\text{NH}_3]=500\times 10^{-6}\text{ mol/L}$, $[\text{NO}]=500\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ (only for SCR process), $[\text{O}_2]=5\%(\text{vol})$, balance gas: N_2 , total flow rate 1500 ml/min, $\text{GHSV}=10000\text{ h}^{-1}$]

400°C 以下,几乎100%的 NH_3 氧化为 N_2 ,选择性很高;随反应温度的升高,其他氧化产物 NO_x (NO 、 N_2O 、 NO_2)逐渐生成,最终出现 N_2 选择性降低而 NO_x 明显的升高趋势。这说明,升高温度一方面能够提高 NH_3 的反应速率,另一方面也增强了催化反应体系的氧化能力,这一结果可用iSCR反应机理予以解释^[16,29]。在富含氧的反应条件下,iSCR反应路径包含两步:① NH_3 吸附于催化剂表面并得以活化,同时被氧化为 NO ;②氧化的中间物种与吸附的 NH_3 经SCR路径生成 N_2 ,同时伴有副反应生成 N_2O 、 NO_2 ^[16,30]。

反应过程如下





结合 N_2 、 NO 的生成曲线可知, 低于 450°C 时, 改性赤泥表面吸附的大量 NH_3 部分发生氧化反应生成 NO , NO 被邻近的活性氨物种原位还原为 N_2 和 H_2O , 同时伴有少量 N_2O 的生成; 当反应温度高于 450°C 后, 催化剂氧化能力明显增强, 表面吸附的 NH_3 快速氧化为 NO 后进一步氧化为可形成 NO_x (NO 、 N_2O 、 NO_2) 的硝酸盐物种, 由于没有充足的活性氨物种还原 NO_x , 致使 N_2 的选择性出现降低趋势。这说明 iSCR 反应路径中, 氨的氧化反应是 NH_3 -SCO 反应的速度控制步骤, 可通过改变氨氮比决定反应速率和 N_2 的选择性。

同时, 为进一步考察赤泥基催化剂的脱硝活性并验证 NH_3 -SCO 反应机理, 在原有氨氧化实验的条件下通入了相同浓度的 NO 。如图 6(b) 所示, 赤泥催化剂在中高温段表现出了优异的脱硝活性, 且具有很高的 N_2 选择性。在较宽的 $325\sim 500^\circ\text{C}$ 区间内, NO 的转化率高于 80% , 在 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 之间达到 100% 。通过与图 6(a) 的氨氧化反应对比可知, 在中低温段, NO 的加入极大的增强了 NH_3 的转化率。以 300°C 为例, NH_3 的转化率从低于 5% 飞跃到接近 60% , 同时主要产物为 N_2 , 即主要发生反应方程式 (8) 的 NH_3 -SCR 反应; 在 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 间, NO 比 NH_3 的转化率略高, 说明 NO 的直接加入不仅能够促进 iSCR 的还原步骤, 使得大量 NH_3 直接与 NO 反应生成 N_2 和 H_2O , 同时还抑制了 iSCR 的氧化步骤, 即 NH_3 部分氧化为 NO , 即同时发生反应方程式 (8) 的 NH_3 -SCR 反应和式 (1) 所示的 NH_3 -SCO 反应, 进一步说明了赤泥催化剂的氨氧化脱除反应机理为 iSCR 机理。当温度高于 450°C 后, NO 转化率出现降低趋势, 而 NH_3 的转化率继续升高, 这与氨氧化实验结果相同, 即发生了式 (7)、式 (9)、式 (10) 所示的 NH_3 过度氧化反应, 并以生成 NO 为主。

根据以上数据可知, NH_3 -SCO 的速度控制步骤为氨的氧化反应。在低温区 NH_3 -SCO 转化率低, NH_3 主要与烟气中残余的 NO 通过 SCR 反应脱除; 在高温区, NH_3 -SCO 转化率提高, 氨部分氧化为 NO_x 之后, 进一步通过 SCR 反应脱除。因此对于本论文提出的在实际 SNCR 尾气中嵌入 NH_3 后处理技术, 喷入的赤泥粉催化剂随着烟气流动, 自高温至低温区逐步通过 NH_3 -SCO、 NH_3 -SCR 的协同作用, 可有效解决 SNCR 工艺的氨逃逸问题。

3 结 论

为消除工业烟气中微量氨逃逸问题, 本文以赤泥固废为原料, 采用简单的酸解-碱沉淀法进行改性处理, 制备了一种廉价赤泥催化剂, 可有效解决烟气中微量氨逃逸问题。并通过结构表征和 NH_3 -SCO、 NH_3 -SCR 性能测试, 揭示赤泥催化剂氨逃逸脱除过程结构与性能的关系。主要研究结论如下。

(1) 针对采用 SNCR 脱硝技术的中小型锅炉存在氨逃逸的问题, 以垃圾焚烧发电锅炉烟气条件为例, 创新性的提出了在中高温的尾气中直接喷入廉价粉尘赤泥催化剂的思路。在模拟工艺实验中, 考察了催化剂加入点温度、空速、 NH_3 初始浓度及水蒸气对氨脱除能力的影响, 发现该种工艺方案可高效的脱除烟气中逃逸氨, 为后续中试试验做出了很好的可行性探索。

(2) 通过 XRD、TG、BET、SEM 和 NH_3 -TPD 等表征发现, 酸溶-碱沉淀的改性方法可完全去除赤泥中的碱金属元素, 同时通过引入硫酸根离子而大大提高了赤泥的表面酸性, 为 NH_3 的吸附及活化提供了有利条件; 赤泥改性后显著增加了其比表面积、孔容等微观结构, 增加了表面活性位点数目和催化活性。结合赤泥催化剂 NH_3 -SCO 和 NH_3 -SCR 机理探索实验可知, 微量氨在赤泥催化剂上的氧化脱除反应遵循 iSCR 机理, 在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 温度区间主要发生 NH_3 -SCO 反应, 低于 400°C 主要发生 NH_3 -SCR 反应, 粉体催化剂通过 NH_3 -SCO 和 NH_3 -SCR 协同反应达到了炉内脱硝及去除尾气中微量氨的目的。

(3) 鉴于催化剂高的比表面积及氧化铁含量, 该材料与工艺在控制氨逃逸之外, 其对垃圾焚烧中重金属、酸性物质、二噁英的脱除以及后续磁性分离循环利用有待进一步研究。本研究工作同时也为氧化铝工业废弃物赤泥的应用与资源化开辟了新思路。

参考文献

- [1] 程刚, 段俊, 李金香, 等. 北京市交通环境大气氨污染水平分析[J]. 大气与环境光学学报, 2018, 13(3): 193-207.
Cheng G, Duan J, Li J X, et al. Analysis of atmospheric ammonia pollution level in Beijing traffic environment[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2018, 13(3): 193-207.
- [2] 李穹, 吴玉新, 杨海瑞, 等. SNCR 脱硝特性的模拟及优化[J]. 化工学报, 2013, 64(5): 1789-1796.
Li Q, Wu Y X, Yang H R, et al. Simulation and optimization of SNCR process[J]. CIESC Journal, 2013, 64(5): 1789-1796.

- [3] Lai J K, Wachs I E. A perspective on the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 by supported $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts[J]. ACS Catalysis, 2018, **8**(3): 6537–6551.
- [4] 顾卫荣, 周明吉, 马薇. 燃煤烟气脱硝技术的研究进展[J]. 化工进展, 2012, **31**(9): 2084–2092.
Gu W R, Zhou M J, Ma W. Technology statue and analysis on coal-fired flue gas denitrification[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, **31**(9): 2084–2092.
- [5] Chung Y, Huang C, Liu C H, et al. Biotreatment of hydrogen sulfide-and ammonia-containing waste gases by fluidized bed bioreactor[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2001, **51**(2): 163–172.
- [6] Burch R, Southward B, W L. The nature of the active metal surface of catalysts for the clean combustion of biogas containing ammonia[J]. Journal of Catalysis, 2001, **98**(2): 286–295.
- [7] Huang T L, Cliffe K R, Macinnes J M. The removal of ammonia from water by a hydrophobic catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(22): 4804–4809.
- [8] Chmielarz L, Kustrowski P, Rafalska L A, et al. Selective oxidation of ammonia to nitrogen on transition metal containing mixed metal oxides[J]. Applied Catalysis B–Environmental, 2005, **48**(3/4): 235–244.
- [9] Ramis G, Yi L, Busca G. Ammonia activation over catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x and the selective catalytic oxidation of NH_3 : an FT-IR study[J]. Catalysis Today, 1996, **28**(4): 373–380.
- [10] Wang Z, Qu Z, Quan X, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over ceria - zirconia mixed oxides[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, **411/412**(16): 131–138.
- [11] Hong S, Karim A, Rahman T S, et al. Selective oxidation of ammonia on $\text{RuO}_2(110)$: a combined DFT and KMC study[J]. Journal of Catalysis, 2010, **276**(2): 371–381.
- [12] Wang F, Ma J, He G, et al. Nanosize effect of Al_2O_3 in $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the selective catalytic oxidation of ammonia[J]. ACS Catalysis, 2018, **8**(4): 2670–2682.
- [13] Olofsson G, Hinz A, Andersson A. A transient response study of the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen on $\text{Pt}/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Chemical Engineering Science, 2004, **59**(16): 4113–4123.
- [14] Yuan R M, Fu G, Xu X, et al. Mechanisms for selective catalytic oxidation of ammonia over vanadium oxides[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(43): 21218–21229.
- [15] Lee J Y, Kim S B, Hong S C. Characterization and reactivity of natural manganese ore catalysts in the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen[J]. Chemosphere, 2003, **50**(8): 1115–1122.
- [16] Wang H, Ning P, Zhang Q, et al. Promotional mechanism of WO_3 over $\text{RuO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst for $\text{NH}_3\text{-SCO}$ reaction[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, **561**(5): 158–167.
- [17] Lee S M, Hong S C. Promotional effect of vanadium on the selective catalytic oxidation of NH_3 to N_2 over $\text{Ce}/\text{V}/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, **163**: 30–39.
- [18] 张以河, 王新珂, 吕凤柱, 等. 赤泥脱碱及功能新材料研究进展[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(7): 3383–3390.
Zhang Y H, Wang X K, Lyu F Z, et al. Study process of alkali removal from red mud and novel functional materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(7): 3383–3390.
- [19] 南相莉, 张延安, 刘燕, 等. 我国赤泥综合利用分析[J]. 过程工程学报, 2010, **10**(S1): 264–270.
Nan X L, Zhang T A, Liu Y, et al. Analysis of comprehensive utilization of red mud in China[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, **10**(S1): 264–270.
- [20] 杜军, 王怀彬, 金霄. 国内外垃圾焚烧炉技术概述[J]. 工业锅炉, 2003, **5**: 15–19.
Du J, Wang H B, Jin X. An analysis summary of urban waste incineration technology in our and foreign countries[J]. Industrial Boiler, 2003, **5**: 15–19.
- [21] Xiong S, Weng J, Liao Y, et al. Alkali metal deactivation on the low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$: a mechanism study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, **120**(28): 15299–15309.
- [22] Peng Y, Li J, Chen L, et al. Alkali metal poisoning of a $\text{CeO}_2\text{-WO}_3$ catalyst used in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : an experimental and theoretical study[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(5): 2864–2869.
- [23] Sun J, Lu Y, Zhang L, et al. Comparative study of different doped metal cations on the reduction, acidity, and activity of $\text{Fe}_9\text{M}_1\text{O}_x$ ($\text{M}=\text{Ti}^{4+}$, $\text{Ce}^{4+/3+}$, Al^{3+}) catalysts for $\text{NH}_3\text{-SCR}$ reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, **56**(42): 12101–12110.
- [24] Kim T H, Gong G T, Lee B G, et al. Catalytic decomposition of sulfur trioxide on the binary metal oxide catalysts of Fe/Al and Fe/Ti [J]. Applied Catalysis A: General, 2006, **305**(1): 39–45.
- [25] Yang S, Wang C, Ma L, et al. Substitution of WO_3 in $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ by Fe_2O_3 for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Catalysis Science & Technology 2013, **3**: 161–168.
- [26] Ma L, Li J, Ke R, et al. Catalytic performance, characterization, and mechanism study of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{TiO}_2$ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(15): 7603–7612.
- [27] Akah A, Cundy C, Garforth A. The selective catalytic oxidation of NH_3 over Fe-ZSM-5 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, **59**(3/4): 221–226.
- [28] Sjövall H, Blint R J, Olsson L. Detailed kinetic modeling of NH_3 and H_2O adsorption, and NH_3 oxidation over Cu-ZSM-5 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**(4): 1393–1405.
- [29] Wang C, Yang S, Chang H, et al. Structural effects of iron spinel oxides doped with Mn, Co, Ni and Zn on selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, **376**: 13–21.
- [30] Yang S, Liu C, Chang H, et al. Improvement of the activity of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 at high temperatures: NO reduction versus NH_3 oxidization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(6): 5601–5610.