

选择性催化氧化还原(SCR)脱除氮氧化合物的研究综述

张志学

(杭州万向职业技术学院,浙江 杭州 310023)

摘要:本文论述 SCR 作为脱除氮氧化物的一种高效的选择,对 SCR 还原剂的选取及其反应机理、以及 SCR 催化剂的选用及发展情况进行了综合性概述,并对 SCR 技术的未来发展趋势作了一个简单的展望。

关键词:氮氧化物;SCR;催化剂;还原剂

【DOI】10.12231/j.issn.1000-8772.2020.28.295

1 引言

众所周知,环境空气中氮氧化物污染 90%以上来源于燃烧等人类生产活动。燃烧期间所产生的 NO_x 污染问题如何有效把控,则是新时期治理氮氧化物污染的重要内容,受到了相关学者高度关注重视。

研究发现,燃烧中控制和燃烧后烟气脱硝是目前行之有效减少 NO_x 排放的两种措施。控制燃烧中污染的方法多样,其中较为常见的当属水或蒸汽喷射、低 NO_x 燃烧器、分级燃烧与烟气再循环等方法。燃烧后会产生大量的氮氧化物,如何对其有效净化处理,则需要灵活选择处理方法,湿式络合吸收法、SCR、SNCR、炽热碳还原法、EBA、PPCP 等方法。燃烧后各氮氧化物净化方法的不足有:①SNCR 技术,主要问题在于对温度控制的要求较高,当温度低于 900℃时,会出现“氨穿透”现象,而产生二次污染。②炽热碳还原法主要缺点在于运行成本高,因动力学研究发现,碳会先与烟气中的 O₂ 反应,从而消耗大量的碳。③湿式络合吸收法主要缺点在于运行成本高和技术工艺还不完善。④EBA 法和 PPCP 法主要缺点在于前期投资成本太大,且对技术工艺水平要求很高。⑤而微生物法目前仍处于实验研究阶段,是由于 NO 不易溶于水,以致对 NO 的净化效率不高。相较于上述氮氧化物净化技术,SCR 技术具有成本低和效率高的优势,获得了国内外研究者更多的关注。

鉴于烟气 NO_x 中 90%以上是 NO,故 NO_x 的控制关键在于 NO 的控制。研究表明基于热力学角度,低温下 NO 的转化分解是可行的,但存在反应速度缓慢和切实可行的催化剂尚未被发现的问题。科学家发现加入还原剂对 NO_x 转化为 N₂ 有意想不到的效果,选择性催化还原法(SCR)对氮氧化物净化具有较高的催化转化效率。本文将从 SCR 脱硝技术还原剂和催化剂两个方面对 SCR 技术的研究情况进行介绍和探讨。

2 SCR 法脱硝还原剂及其反应机理介绍

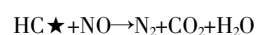
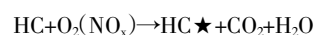
SCR 法还原剂进一步细化,大致划分为 HC、NH₃ 两个类别,由于各自特性和功能不同,适宜应用场所同样有所差异,需要充分考量还原剂能否与烟气中 O₂ 产生化学反应,以此为依据细分为非选择性催化还原法、选择性催化还原法两种。

2.1 SCR-HC 法

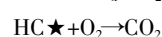
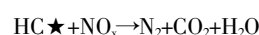
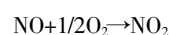
早在 1990 年,Iwamoto 等以 Cu-ZSM5 分子筛作为催化剂,对烃类选择性还原 NO_x 进行了实验研究,实验将还原剂分为两类:一类为选择性还原剂,包括 C₂H₄、C₃H₆、C₃H₈、C₄H₈ 等;另一类为非选择性还原剂,以 H₂、CO 为主。结合相关实验资料,如果温度在 500℃以上,可以赋予选择性还原剂较强的活性,以 C₃H₆ 为代表。随后,进行了大量的 SCR-HC 反应机理研究,也取得了很多的成果与进展,但

没有形成统一的认识。目前 SCR-HC 反应机理的主流说法主要是“分解机理”和“还原机理”两种。

分解机理反应应用公式表示,具体过程为:



还原机理反应应用公式表示,具体过程为:



(1)

式中,ads 表示催化剂表面吸附态,HC \star 、NC \star 表示反应中间产物。

2.2 SCR-NH₃ 法

2.2.1 SCR-NH₃ 脱硝反应过程

对前人研究报道分析发现在典型反应条件下,用公式来表示 SCR-NH₃ 的反应:



为了探究 SCR-NH₃ 脱硝反应过程,可以选择同位追踪法来研究以氧化钒和贵金属作为催化剂的 SCR-NH₃ 脱硝反应,我们发现产物 N₂ 中的两个 N 分别由 NO 和 NH₃ 提供。结果同时表明在有氧的条件下,催化剂 V₂O₅ 同时对 NO₂ 具有催化还原作用,实现制 NO₂ 排放量的有效控制,其反应式可表示为:



当条件为缺氧时,NH₃ 还原 NO 方式又进行了变换,主要发生如下反应:

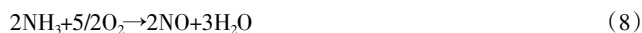


结合相关研究结果,不难发现选择另外一种方式来混合 NO 和 NH₃,同样会在化学反应过程中释放 N₂O,污染生态环境:



结合近年来的研究成果,发现在 NH₃/NO 摩尔比等于 1,O₂ 含量较低,且温度在 400℃左右的条件下进行的 SCR 反应,以反应式(2)为主。但由于 SCR 反应的复杂性和非选择性,除了 N₂ 外,可能伴随其他产物生成。这说明 NH₃ 的转化存在式(2)以外的途径,如下列化学转化式:



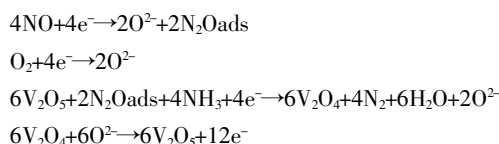


从理论上来说式(6)可以在不引入其他化学试剂的前提下实现SCR反应中过量NH₃的去除,即SCO反应,也正是这一点促使(6)的研究得到了进一步深入细化。结合实验结果,对SCR反应有着较强活性的催化剂,多数情况下对SCO反应同样有较强活性,区别仅仅是在反应条件的不同而已。

2.2.2 SCR-NH₃脱硝反应机理

自从20世纪70年代后,越来越多的研究者开始关注SCR-NH₃反应机理和潜在的活性位相关内容,致力于运用学科知识,并选择反应动力学、反应物吸附态光谱分析等方法,催化剂选择钒基催化剂来深入研究分析。从结果中可以了解到,对于随意一种金属氧化物,自身有一定的氧化催化活性,那么必然会对SCR-NH₃反应有催化氧化活性。催化剂如果是TiO₂为载体,研究中则表现出部分氧化高选择性,必然对SCR-NH₃反应有着相同的高选择性。需要注意的是,对于过渡金属氧化物而言,较弱的催化氧化活性,同样难以在SCR反应中有着理想的表现。结合相关研究成果,不难看出SCR-NH₃反应机理,即氧化还原机理,即便选择其他的还原剂进行化学反应,其本质上仍然属于氧化还原反应范畴。

Marangonize结合在钒氧化物上进行的反应动力学研究,提出如下反应机理:



3 SCR法脱硝催化剂

3.1 HC选择性还原NO催化剂

自Iwamoto后,大量的学者和教育工作者开始投身于各种阳离子交换分子筛催化剂对SCR-HC催化反应的效果研究中。结果表明:①有氧条件下,在金属硅酸盐类催化剂上,可以实现HC选择还原NO;②CH₄和C₃H₈在Ga或In-ZSM5类催化剂上,可选择性还原NO;③Ce-Zeolites催化剂和Pd-H-ZSM5催化剂能实现NO催化还原作用。另有研究者对酸性氧化物(如Al₂O₃、酸性金属盐)、碱性氧化物和超强酸SO₄负载TiO₂催化剂进行了研究探讨。如Yamauchi等研究了以C₃H₆为还原剂在质子化β-Al₂O₃和γ-Al₂O₃催化剂上选择性还原NO反应的性能,结果表明β-Al₂O₃的活性和选择性要远高于γ-Al₂O₃。甲烷通过Co-ZSM5催化剂也能选择性还原NO。在甲烷-一氧化氮反应体系中一些稀土氧化物催化剂也具备对NO催化还原的活性,以Sr/La₂O₃的活性最好。

另外,高催化活性的负载贵金属催化剂凭借其鲜明的特性,受到了广大教育工作者的关注和重视。如果H₂O和SO₂的烟气环境温度大概维持在200℃~300℃期间,则证明Pt/ZSM催化剂和Pt/Al₂O₃催化剂具有较好的催化活性。

结合现有研究报道,烃类催化还原NO的催化剂主要有:

- (1)以Cu、Fe、Ce、Ca-ZSM5、丝光沸石等为代表的离子交换分子筛。
- (2)金属氧化物:①Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、SnO₂等单金属氧化物;②Co、Cu、Ag/Al₂O₃、Cu/SiO₂-Al₂O₃等负载金属氧化物;③SO₄/TiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃等固体超强酸;④ZnO-SiO₂、LaAlO₃等复合氧化物。
- (3)Pt/Al₂O₃、Pt/SiO₂等负载贵金属。
- (4)金属硅酸盐:如铁硅酸盐。

3.2 NH₃选择性还原NO催化剂

工业上应用SCR反应的还原剂主要以NH₃为主,而催化剂常采用V₂O₅/WO₃及MoO₃等金属氧化物负载TiO₂。有研究表明在300~400℃范围,钒基催化剂对NO催化还原有很高的活性和抗SO₂能力。Bosch等对SCR催化具有活性的催化剂进行了非常广泛的研究,主要包括:①纯氧化钒以及负载如铝土、硅土、氧化锆、氧化钛等的氧化钒为代表的金属氧化物;②以铁、铜、铬和锰等金属为代表的纯的、担载的或混合的氧化物;③引入过渡金属如X、Y和ZSM5离子等的沸石分子筛。同时也有学者指出在蜂窝状筛网上负载V₂O₅-WO₃-TiO₂催化剂可使NO的催化还原有较高的活性,加入2%的磷酸催化剂的活性更好。还有研究指出在较低的温度下,以活性炭或活性焦为SCR催化剂载体时,亦有较高的SCR活性。同时还有研究者发现等离子体有助于催化剂活性的提高。在实际工程应用上,工业催化剂大部分选择以TiO₂、γ-Al₂O₃、沸石等多孔结构作为载体。

由于烟气中存在二氧化硫经氧化后与水 and 氨气反应生成硫酸铵和硫酸氢铵,而后者可沉积在催化剂表面而使催化剂失活(尤其是硫酸氢铵)的现象。因而通常要求SCR反应的温度在300℃以上,而电除尘工序出来的烟气温度通常低于150~160℃,为满足操作温度要求,不得不把脱硝放在烟气处理工序的最前面。但如此,烟气中的二氧化硫和固体颗粒就会影响催化剂脱硝的效率、稳定性和使用寿命。为克服这一难题,国内外诸多学者正致力于低温高效催化剂的研制工作,以便电除尘之后脱硝工艺也能具有高效的活性。Zhu等研究发现在100~250℃下,一种新方法制作的活性炭担载五氧化二钒催化剂对NO-NH₃-O₂体系中NO的催化还原具有较高的活性。Blanco等研究报道了在180~230℃,其自制的二氧化钛和氧化铝担载Cu-Ni和V₂O₅整体式催化剂对NO的催化还原有明显的活性。Teresa等报道了在150℃、4000h⁻¹空速条件下,活性炭陶瓷担载的氧化锰催化剂得到了34%~73%的氮氧化物转化率。Qi等研究发现在120℃,高空速的条件下,MnOx-CeO₂催化剂对一氧化氮的选择性催化还原仍有较高的活性。Ralph等也发现了在120℃的低温下,铁-锰-二氧化钛催化剂对NO-NH₃-O₂体系中一氧化氮的催化还原有非常高的活性。

3.3 其它还原剂选择性还原NO催化剂

其他还原剂如CO、H₂在催化剂上对一氧化氮进行还原反应也有一些报道。常见在汽车尾气的催化反应中,通常用一氧化碳作为还原剂,催化剂采用在整体式陶瓷表面上涂抹的Pt-Rh或Pd类等贵金属。张昭良等研究发现,在350℃、二氧化硫存在的条件下,以Sn_{0.5}Ti_{0.5}O₂为催化剂,一氧化碳对NO的催化还原转化率接近100%,一氧化碳还被同步用来还原NO₂和SO₂。王磊等研究了CO在以一系列稀土氧化物为催化剂下对NO和SO₂的催化还原效果,结果表明氧化钆和氧化铈的活性最高,在475℃的温度下,NO和SO₂转化率可达到95%。而对于以氢气为还原剂,在相关研究报道中发现在CuO、Fe、Cr、Mn等金属氧化物及金属催化剂作用下,对一氧化氮也具有一定的催化还原作用。

4 结束语

(1)随着国内对烟气中氮氧化物排放的控制日趋严格,烟气脱硝领域中开始大范围应用SCR法烟气脱硝技术,并且相配套的针对SCR法烟气脱硝技术研究工作也得到了进一步深化和拓展,不仅在反应机理,在技术应用方面也将会有更多的研究。

(2)工业上SCR烟气脱硝法还原剂一般采用NH₃,NH₃作为SCR的还原剂既是一种很成熟也是高效的选择,但其存在的氨泄漏问题是困扰各个国家推行SCR的一个重要问题,因此要注意如何设置喷

(上接 296 页)

氨设备,使氨泄漏问题得到很好的控制!

(3)SCR 烟气脱硝法需要较高的操作温度(300~400℃),影响了其应用,因而低温、高效、高空速和抗 SO₂ 毒化的催化剂是 SCR 催化剂研究的重点方向。

(4)高温下高选择性高效 SCR 催化剂的研究,以及在高温下如何消除灰尘和二氧化硫等有害物质对 SCR 催化反应的影响,开发除尘脱硫脱硝有害重金属一体化设备将使此项技术未来发展的主要趋势和必然选择。

参考文献

[1]刘炜,张俊丰,童志权.选择性催化还原法(SCR)脱硝研究进展[J].工业安全与环保,2005,35(1):25-28.

[2]张润泽,全燮,杨凤林,等.蜂窝状筛网催化剂上 NH₃ 催化还原 NO [J].中国环境科学,2002,22(1):20-23.

[3]刘赵穹,马骏,张昭良,等.Sn_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 催化剂上 SO₂、NO 和 CO 反应的机理[J].物理化学学报,2002,18(3):193-196.

[4]王磊,马建新,谢敏明,等.稀土氧化物上 SO₂ 和 NO 的催化还原[J].高等学校化学学报,2002(5):879-901.

[5]宣小平,姚强,岳长涛,等.选择性催化还原法脱硝研究进展[J].煤炭转化,2002(3):26-31.

[6]于龙,张彦军,等.选择性催化还原(SCR)脱硝技术研究[J].锅炉制造,2005(4):1-4.

作者简介:张志学(1983,08-),男,汉族,浙江杭州人,硕士研究生,实验师,研究方向:环境教学、废气检测与治理。