

水泥窑炉烟气催化还原脱硝技术研究进展*

房晶瑞^{1,2} 马忠诚^{1,2} 汪 澜^{1,2#}

(1. 中国建筑材料科学研究总院水泥科学与新型建筑材料研究院, 北京 100024;

2. 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

摘要 水泥工业是 NO_x 的高排放行业, 现有的燃烧控制技术难以满足日益提高的环保要求, 因此烟气脱硝技术在水泥工业的应用将势在必行。选择性催化还原(SCR)脱硝技术是脱硝率最高的烟气脱硝技术, 在燃煤电厂已有较大规模的应用, 但是在水泥工业中的研究和应用相对滞后。简要介绍了 SCR 脱硝技术工作原理及其在水泥窑炉的应用现状, 总结了催化材料研究和应用进展, 探讨了水泥窑炉 NO_x 减排用 SCR 脱硝技术和催化材料的研究方向。

关键词 选择性催化还原 催化剂 水泥

Research progress on catalytic reduction technique for denitration of cement flue gas FANG Jingrui^{1,2}, MA Zhongcheng^{1,2}, WANG Lan^{1,2}. (1. Research Academy of Cement & New Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024; 2. State Key Laboratory of Green Building Materials, Beijing 100024)

Abstract: Cement production is one of the highest NO_x emission industries, where the post-combustion control technology should be utilized in future because the combustion control technology used is difficult to meet the enhanced demand of environmental protection and emission standard. Selective catalytic reduction technique is the most efficient denitration technology and has been widely used in the field of power plants. However, its utilization in cement industry is relatively few because the commercial SCR technique is not applicable to the condition and component of the exhausted gas from cement kilns. This paper briefly introduced the mechanism of selective catalytic reduction process, reaction mechanism, concluded the application of SCR in cement kilns and discussed the research focus on catalysts for denitration of cement kilns.

Keywords: selective catalytic reduction; catalyst; cement

NO_x 是主要的大气污染物之一, 不仅会引起酸雨、光化学烟雾、臭氧减少等一系列环境问题, 而且对人体有严重毒害作用^[1]。90% 以上的 NO_x 排放来自于化石燃料的燃烧, 主要排放源包括燃煤电厂、水泥窑炉、工业锅炉、汽/柴油发动机等。各国对各行行业的 NO_x 排放量的限制均越来越严格, 如《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011) 规定电站锅炉的 NO_x 排放限值为 100 mg/m^3 , 《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2004) 规定水泥工业的 NO_x 排放限值为 800 mg/m^3 。

水泥工业排放的 NO_x 主要产生于熟料煅烧过程^[2], 包括水泥回转窑 1200°C 以上的高温下生成的热力型 NO_x 、煤粉和生料中的含氮化合物氧化形成的燃料型 NO_x 和生料型 NO_x 。虽然水泥工业已采用了一些减少 NO_x 排放的燃烧控制技术^[3], 如分级燃烧、低氮燃烧器使用等或多种技术联用, 但减排率较低, 一般低于 55%。因此, 为了满足日益提高

的环保要求, 进一步使用烟气脱硝技术控制 NO_x 的排放在水泥工业中将势在必行。

选择性催化还原^{[4]192} (SCR) 是目前脱硝率最高的烟气脱硝技术, 具有高效性、高选择性和经济性等特点, 在燃煤电厂已有较大规模的应用, 但是在水泥工业中的研究和应用相对滞后。目前只在意大利、奥地利、德国、瑞典等少数水泥厂做了实验^{[5]103-104, [6]25-28}, 证明 SCR 脱硝技术在水泥窑炉的可行性。笔者简要介绍了 SCR 脱硝技术的工作原理和催化材料研究现状, 总结了其在水泥窑炉中的应用, 探讨了水泥窑炉 NO_x 减排用 SCR 脱硝技术和催化材料的研究方向。

1 SCR 脱硝技术的工作原理

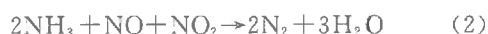
1.1 还原脱硝反应

SCR 脱硝技术是利用还原剂将烟气中的 NO_x 还原为 N_2 和 H_2O , 在固定源烟气脱硝中主要以 NH_3

第一作者: 房晶瑞, 女, 1982 年生, 博士, 工程师, 研究方向为环保技术与环境功能材料。* 通讯作者。

* 国家科技支撑计划项目 (No. 2011BAE29B01)。

或尿素为还原剂,尿素会先发生水解反应生成 NH_3 再进行反应。 NH_3 具有较高的选择性,在一定温度范围内,它能与 NO_x 发生作用而不被烟气中的 O_2 氧化。主要反应如下:



值得注意的是,选择性非催化还原(SNCR)脱硝技术也是按照以上方程式反应,但是所需温度比 SCR 脱硝技术高很多,通常为 $850 \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ^[7]。理论上,SNCR 脱硝技术的脱硝率与 SCR 脱硝技术是相同的,可以达到 90% 以上,然而由于在应用中受到温度、反应时间、混合情况等因素的影响,实际脱硝率不足 50%。此外,SNCR 脱硝技术中 NH_3 用量是 SCR 脱硝技术的 5~10 倍,造成运行费用高、 NH_3 逃逸等问题,严重限制了其在工业中的应用。

1.2 催化剂作用下的反应

在还原脱硝过程中,催化剂能够改变反应的微观机制,通过形成反应中间产物降低反应活化能,从而提高反应速率。自 20 世纪 70 年代以来,国内外研究者以反应动力学和反应物吸附态光谱分析为基础,对不同催化剂上的 SCR- NH_3 反应机制和潜在的活性位进行了大量的研究,结果表明 SCR- NH_3 反应是一个氧化还原反应,符合氧化还原机制^[8]。以 V_2O_5 基催化剂为例,在反应初期, NH_3 快速吸附在 V_2O_5 表面的 B 酸活性点,与 NO 按照 Eley-Rideal 机制反应,形成中间产物,最后分解成 N_2 和 H_2O ,在 O_2 的存在下,催化剂的活性点很快得到恢复,继续下一个循环。SCR- NH_3 的具体反应步骤可分解为:(1) NH_3 扩散到催化剂表面;(2) NH_3 在催化剂表面发生化学吸附;(3) NO 扩散到催化剂表面;(4) NO 与吸附态的 NH_3 反应,生成中间产物;(5)中间产物

分解成最终产物 N_2 和 H_2O ;(6) N_2 和 H_2O 离开催化剂表面向外扩散。

1.3 工艺过程及应用案例

SCR 脱硝系统主要由 SCR 反应器、催化剂和 NH_3 存储及喷射系统组成,根据催化剂性质,催化剂反应器可以安置在烟气道中相应的位置^[9]。图 1 是一种典型的 SCR 脱硝系统的工艺流程。SCR 基本操作运行主要包括 NH_3 的准备与储存、 NH_3 的蒸发与预混、混有 NH_3 的空气喷入烟气、喷入的混合气体与烟气的混合、各反应物在催化剂表面反应等步骤。因此,烟气脱硝系统由 NH_3 准备系统和脱硝反应系统两部分组成。脱硝反应系统由 SCR 反应器、喷 NH_3 系统、空气供应系统组成。此外,还需要调节反应器入口喷 NH_3 量,以及其他辅助设备如反应器出入口的管路系统、旁路系统、吹灰装置、引风机等^[6,86-87]。

最早尝试将 SCR 脱硝技术在水泥窑炉进行应用的是日本的 SCR 制造商 Zosen 公司^[5,103]。1976 年,他们在 2 个悬浮预热器窑和 1 个湿法窑分别做了实验,每个窑测试时间是 5 400 h,烟气进入 SCR 前经过静电除尘,然后使用辅助加热设备来加热气流以达到所需温度。气流约 $3\,000\text{ m}^3/\text{min}$,初始脱硝率达到 98%,但经过 5 400 h 运行后脱硝率降低到 75%。1996 年,瑞士的 ELEX 工程公司在意大利、奥地利和瑞典的 3 家水泥企业中也做过相关实验,均可使烟气中的 NO_x 减小到 $200\text{ mg}/\text{m}^3$ 以下, NH_3 逃逸低于 $5\text{ mg}/\text{m}^3$ 。这些实验充分证明了 SCR 脱硝技术应用于水泥窑炉烟气脱硝是可行的。

然而经过几十年的研究,SCR 脱硝技术在燃煤电厂中的应用已经比较成熟,但在水泥窑炉应用依然较少。据统计,国际上有 3 家知名的水泥企业安装了 SCR 系统,即德国 Solnhofen Zementwerkes、意

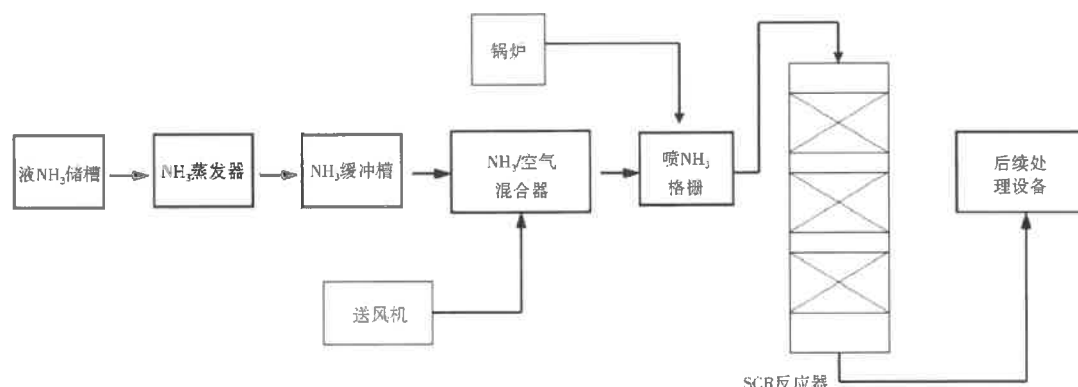


图 1 典型的 SCR 脱硝系统的工艺流程
Fig. 1 Flow chart of typical SCR denitration technique

大利的 Cementeria di Monselice 和 Italcementi Sarche di Calavino 水泥公司^{[6]88}。SCR 反应温度范围为 320~400 °C, 脱硝率均可达到 90%, 经过催化剂体系后烟气中 NO_x 的质量浓度小于 200 mg/m³, NH₃ 逃逸很少。SCR 脱硝技术在水泥窑炉应用的瓶颈是缺乏合适的催化剂材料, 目前商用催化剂多为钛基钒类催化体系, 其活性温度区间为 300~400 °C, 而水泥窑炉生产线中适合安装 SCR 反应器的位置均无法满足反应温度要求, 而且水泥窑炉烟气含有较高的碱金属含量和粉尘, 易引起催化剂堵塞, 甚至中毒失效。

2 SCR 脱硝技术催化材料的研究

2.1 催化材料的研究进展

在 SCR 反应系统中, 布置有催化剂的固定床反应器是最为核心的部分, 而催化剂是反应器的核心和关键, 其催化性能直接影响 SCR 脱硝系统的脱硝率和应用情况。

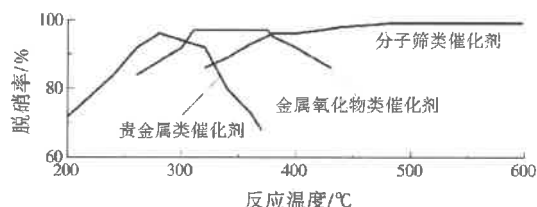


图2 不同催化剂反应温度窗口比较

Fig. 2 Active temperature regions of different catalysts

SCR 催化剂发展主要经历了 3 个阶段^[10-12], 最早是采用 Pt、Ph 和 Pd 等贵金属作为活性组分, 以 CO 和 H₂ 或碳氢化合物作为还原剂, 其特点是具有较低的操作温度和较高的活性, 但是其反应温度窗口较窄, 对 NH₃ 具有一定氧化作用, 易生成副产物 N₂O, 且成本高, 在固定源烟气净化应用中逐渐被金属氧化物类催化剂所取代。金属氧化物类催化剂的最佳反应温度为 250~400 °C, 其中 V₂O₅/TiO₂ 系催化剂成为燃煤电厂 SCR 脱硝系统中最常采用的催化剂。近年来, 分子筛类催化剂得到了广泛的研究, 其有效活性温度区间较宽, 在 150~200 °C 的低温和高达 600 °C 的高温下均能达到较好的活性。图 2^{[4]195} 为上述 3 类催化剂的反应温度窗口, 根据反应温度高低, 催化剂又可以分为高温和低温催化剂两类。

2.2 各类催化剂的研究及性能分析

2.2.1 贵金属类催化剂

Pt、Ph 和 Pd 等贵金属类催化剂通常是以

Al₂O₃ 等整体式陶瓷作为载体, 在 20 世纪 70 年代前期就被作为排放控制类的催化剂, 而且也是 SCR 反应中应用最早的催化剂。使用这类催化剂较多采用 CO、碳氢化合物或 H₂ 等作为还原剂, 目前公认的基本反应过程是 NO 在 Pt 等活性位上氧化成 NO₂, 之后碳氢化合物再将其还原成 N₂^[13-14]。贵金属类催化剂具有较好的催化脱硝活性, 但是其对 NH₃ 的氧化也具有一定的催化作用, 在 SCR 反应过程中会导致还原剂的大量消耗, 从而增加运行成本。另外, 贵金属类催化剂易发生硫中毒, 而且价格昂贵, 因此常用于使用量较小的移动源 NO_x 减排, 而在固定源脱硝中应用较少。

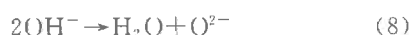
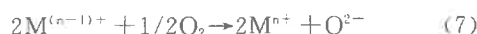
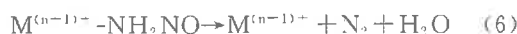
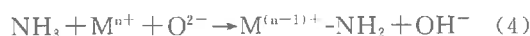
2.2.2 金属氧化物类催化剂

金属氧化物类催化剂在富氧条件下将 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 反应中表现出较好的催化活性。V₂O₅、WO₃、Fe₂O₃、CuO、CrO_x、MnO_x、MgO、MoO₃、NiO 等金属氧化物或其混合物均具有一定的催化活性^[15], 其中钛基钒类 (V₂O₅/TiO₂) 催化剂已广泛应用于燃煤电厂锅炉 SCR 脱硝系统。V₂O₅ 作为主催化剂具有 2 个优点^[16-17]: 一方面是催化剂表面呈酸性, 易于捕捉碱性的 NH₃; 另一方面是 V₂O₅ 特有的氧化势有利于将 NH₃ 和 NO_x 转化为 N₂ 和 H₂O。然而, V₂O₅ 同时对催化氧化 SO₂ 具有活性, 能够形成 NH₄HSO₄ 等固体颗粒引起催化剂磨损和堵塞, 因此 V₂O₅ 在催化剂中含量较低, 需加入 WO₃、MoO₃ 等作为助剂。除了 TiO₂ 外, Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂、TiO₂-SiO₂ 等氧化物均可作为载体^[18], 但研究发现锐钛矿结构的 TiO₂ 具有合适的比表面积、表面酸性和孔结构, 以及良好的抗 SO₂ 性能, 是最合适的脱硝催化剂载体。值得注意的是, 锐钛矿型 TiO₂ 是一种过渡态, 在较高的温度和压力下会转变成热力学稳定的金红石结构, WO₃、MoO₃ 等助剂加入还可以抑制表面积的减少和 TiO₂ 晶型的转变。

反应物质在催化剂表面的吸附是反应的第一步, 研究发现钒基催化剂表面对 NO 的吸附很弱, 对 NH₃ 的吸附可分为两类, 一类是通过 Lewis 作用吸附分子氨, 另一类是通过 Bronsted 酸性中心吸附 NH₄⁺。HU 等^[19] 通过 15N NMR 研究了 NH₃ 和 NO 在 V₂O₅/TiO₂ 表面的吸附, 认为 Lewis 酸性中心吸附处主导地位。BUSCA 等^[20] 则认为锐钛矿型 TiO₂ 只具有 Lewis 酸性, 因此 NH₄⁺ 只能在 V-OH 位形成。RAMIS 等^[21] 发现 Ti⁴⁺ 的络合作用能使催化剂表面形成亚硝酸基团, 但是由于 NH₃ 具有更强

的碱性,更易吸附到催化剂表面并抑制 Ti^{4+} 的形成。这些研究都说明了钒氧基是 Lewis 酸,通过 H_2O 的吸附能够转化成 Bronsted 酸。

INOMATA 等^[22]研究了 V_2O_5 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等催化剂的性能,发现 200 °C 下其还原率随着 O_2 摩尔分数的增大迅速升高,并在 O_2 超过 0.01 mol 后保持不变。此外,催化剂中 V_2O_5 含量和载体类型对活性均有较大影响,反应速率与催化剂表面 $\text{V}=\text{O}$ 键的数量呈正比。由此,他们提出了图 3 所示的反应机制,认为 NH_3^+ 与气相 NO 通过“活性配合物”发生反应,但是这一中间产物的电子结构和反应过程均尚未明确。1990 年, RAMIS 等^[23]又提出了如下反应机制:



NH_3 通过 Lewis 酸性中心吸附到催化剂表面,并将其活化成氨基化合物(见式(4))。随后,这些活性氨与气相 NO 反应生成中间产物亚硝酸胺(见式(5)),之后再分解成 N_2 和 H_2O (见式(6)),催化剂的活性点通过与 O_2 反应而恢复(见式(7))。该机制首次提出了钒基催化剂表面 Lewis 酸性中心吸附的 NH_3 分子的活性,被称为“氨基化合物-亚硝酸胺”机制。

锰系催化剂具有较好的低温活性,是近年来研究较多的一类低温催化材料。PENA 等^[24]研究了

$\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂的 SCR 过程,提出如图 4 所示的反应机制。 NH_3 首先吸附在 Mn^{4+} 的 Lewis 酸性中心,形成配位态的 NH_3 被活化成活性较高的氨基基团,可与气态 NO 形成中间产物 NH_2NO ,最后分解为 N_2 和 H_2O ,同时催化剂重新得到最初的活性位,循环参与反应。 MnO_x 的低温 SCR 反应是典型的 Eley-Rideal 反应,催化剂表面的 Lewis 酸性位的作用和活性远大于 Bronsted 酸性位。QI 等^[25-26]经过研究发现,当以 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物作为催化剂时,低温 SCR 反应有 2 种途径:(1)气相的 NH_3 吸附到催化剂上形成配位态的 NH_3 和 NH_2 ,同时 NO 也吸附到催化剂表面并氧化成硝酸或亚硝酸基团,然后 NH_3 和 NO 反应生成 NH_2NO 并分解为 N_2 和 H_2O ;(2)NO 在催化剂表面被氧化成 NO_2 ,然后进一步形成 HNO_2 ,该物质会和 NH_3 反应生成 NH_4NO_2 ,最后也分解为 N_2 和 H_2O 。

近年来,以碳基材料为载体、金属氧化物为活性组分的催化剂也备受瞩目。碳基材料^[27]具有较大的比表面积、优良的化学稳定性和吸附性能,是理想的催化剂载体,而且其本身也具有一定的催化活性,在 90~200 °C 和还原剂存在的条件下,它能够选择还原 NO_x 。此外,碳基材料本身具有还原性,在 400 °C 可以将 NO_x 还原为 N_2 ,自身转化为 CO_2 。所以,碳基材料类催化剂在固定源 NO_x 治理中有较高的应用价值,不但材料来源丰富、价格低廉、易于再生,而且其低温活性是其他催化剂所不能实现的。目前研究较多的碳基材料主要有活性炭(AC)、活性炭纤维(ACF)、AC 成型物等^[28]。AC 不但比表面积大、

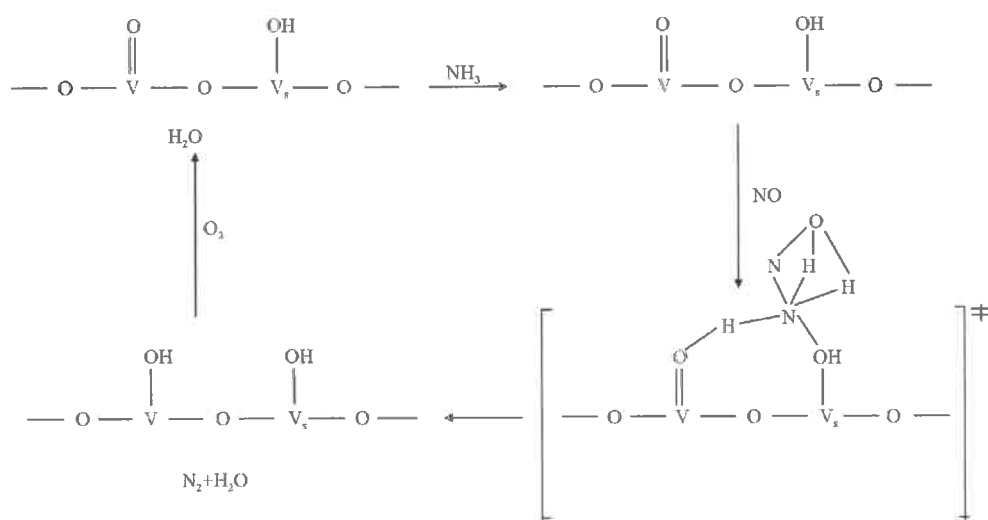


图 3 钒基催化剂上 SCR 脱硝反应机制

Fig. 3 Mechanism of SCR denitration over V-catalyst

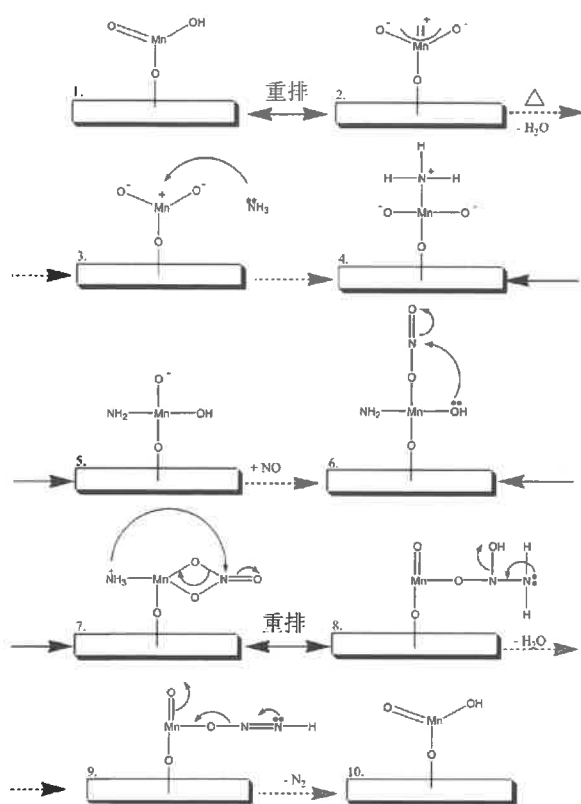
图4 MnO_x 系催化剂反应机制

Fig. 4 Mechanism of SCR denitration over MnO_x catalyst
 吸附能力强,而且表面含有丰富的含氧、氮等官能团,

对其进行不同的处理可以改变表面官能团种类和数量,进而影响其与活性组分的相互作用。但是,由于AC一般呈颗粒或粉末状,其成型性能较差。与AC相比,ACF表面具有独特的微孔结构,能够有效地缩短吸附行程,提高吸附速率和反应效率,而且ACF成型性能好,使用方便,但是价格太高,难以普及。为了开发碳基催化剂体系,国内外对AC成型物进行了不少研究,日本最为活跃,通常是将AC和其他含碳材料进行炭化处理,制得布状、毡状、波纹板状或蜂窝状等。目前,除了AC负载催化剂有工业化样本,其余皆处于实验室研发阶段。

2.2.3 分子筛类催化剂

分子筛类催化剂具有较好的高温催化活性,早期主要用于温度较高的燃气电厂和内燃机的SCR脱硝系统^[29]。分子筛类催化剂主要是采用离子交换方法制成的金属离子交换沸石,沸石类型主要包括Y-沸石、ZSM系统、MFI和发光沸石等,Mn、Cu、Co、Pd、V、Fe、Ce等金属元素均可用于离子交换。原位红外的实验数据表明, NH_3 在分子筛类催化剂表面主要以Bronsted酸位上化学吸附 NH_4^+ 和Lewis酸位上配位结合 NH_3 形式存在,少部分以气相或弱吸附 NH_3 存在。反应机制如图5^[30]所示, NH_3 被吸附活化,然后 NO_2 与邻近的 NH_4^+ 形成

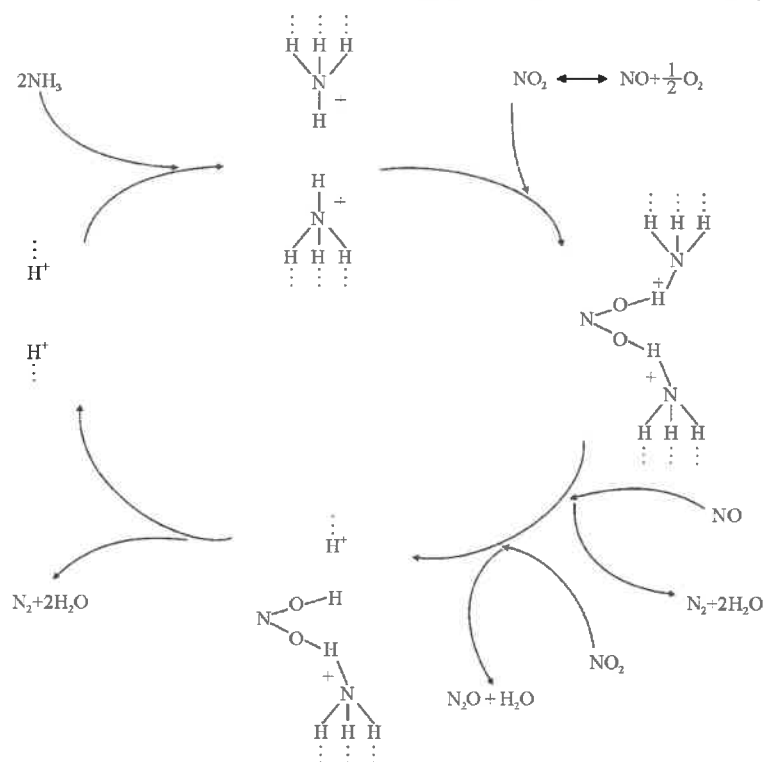


图5 分子筛类催化剂反应机制

Fig. 5 Mechanism of SCR denitration over zeolites

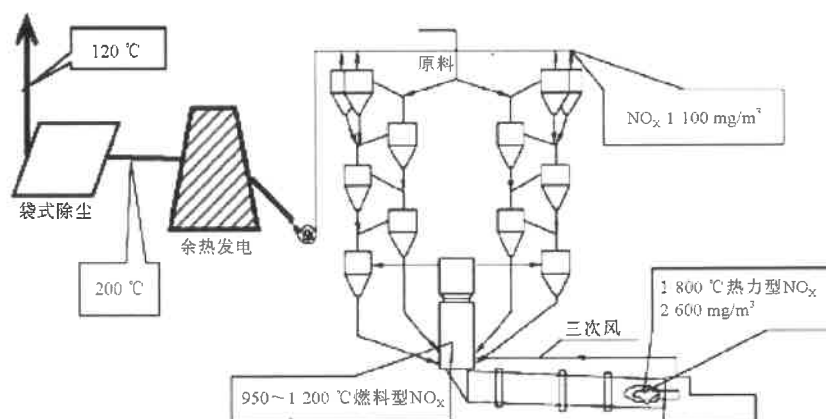

 图6 水泥窑炉烟气条件及NO_x含量示意图

 Fig. 6 Schematic diagram of flue gas condition and NO_x content in cement kiln

(NH₄)_xNO₂ (X=1, 2), 分解成 N₂ 和 H₂O。分子筛类催化剂具有选择性好、催化活性高、活性温度区间宽等优点, 但其抗中毒性能和水热稳定性较差, 目前学术研究较多, 在实际的工业脱硝应用很少。

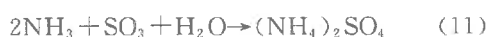
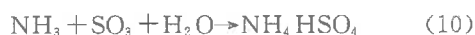
3 SCR 脱硝技术及催化材料的研究展望

3.1 低温活性

水泥窑炉只有窑尾烟气中含有 NO_x, 图 6^[31] 为水泥窑炉烟气条件及 NO_x 含量示意图。窑尾烟气经过一级旋风筒后温度约 350 °C 左右, 此时温度虽然满足商用钒系催化剂的使用条件, 但是粉尘含量太高, 容易造成催化剂的磨损和堵塞, 缩短其使用寿命, 并会大大降低余热发电效率, 因此该位置不适合安装 SCR 脱硝系统。经余热发电后, 烟气中的粉尘、SO₂ 和碱土金属浓度均有所减少, 但是烟气温度将降低至 200 °C 以下, 若将 SCR 脱硝系统装在此处, 则催化剂既要具有一定的强度又要满足低温活性要求。当烟气经过袋式除尘器之后, 粉尘含量降低到 50 mg/m³ 以下, SO₂ 和碱土金属含量会进一步降低, 有利于催化剂使用寿命的延长。综合比较, 水泥窑炉中安装 SCR 脱硝系统的最理想位置是袋式除尘器之后, 但此处烟气温度已经低至 120 °C 左右, 对催化剂的低温催化性能提出了更高的要求。

3.2 抗 SO₂ 中毒性能

在低温 SCR 反应过程中, SO₂ 对催化剂活性的影响更大, 特别是当 H₂O 存在的条件下, 在催化剂表面还会发生如下副反应:



XIE 等^[32] 测试了 SO₂ 对 CuO/Al₂O₃ 催化剂的影响, 发现低温下 SO₂ 对催化剂的毒化作用显著增大。PARK 等^[33] 研究了天然锰矿石和 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂抗 SO₂ 性能, 结果表明随着温度的降低, 烟气中的 SO₂ 逐步氧化成 SO₃, 进而与 NH₃ 和 H₂O 反应生成 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄HSO₄ 等, 使催化剂失去脱硝活性。KIJLSTRA 等^[34] 发现 SO₂ 能使 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂中的部分 Mn 硫化成 MnSO₄, 使其在几小时内快速失活。SO₂ 对低温 SCR 催化剂的影响主要有 2 种情况: 一种情况是低温条件下 SO₂ 和 NH₃ 形成的铵盐难以分解, 易在催化剂表面沉积, 降低催化剂活性, 可以通过水洗或热处理的方式使催化剂恢复活性; 另一种情况是金属氧化物与 SO₂ 反应生成无活性的硫酸盐, 导致催化剂中毒且无法再生。

尽管水泥熟料煅烧过程具有一定的固硫作用, 且袋式除尘器具有脱硫作用, 因此窑尾烟气经除尘后 SO₂ 含量降至较低水平, 但是研究催化剂在水泥窑炉烟气条件下对 SO₂ 的抗中毒性能也是非常必要的, 也是催化剂能否在水泥工业应用的关键之一。针对低温 SCR 催化剂抗 SO₂ 中毒性, 研究者主要通过开发新型催化剂和改进原有催化剂 2 种途径提高其抗硫性, 发现 Ce 等过渡金属的掺杂能够有效地提高催化剂的抗硫性^[35]。但对其作用机制和是否影响催化剂其他性能方面等问题还不明确, 而且不同掺杂离子类型和掺杂量对催化活性的影响也有待于进一步研究。

3.3 抗碱金属中毒

煤粉和生料中含有少量的碱金属 (Na 和 K), 其存在形式包括活性碱和非活性碱 2 类^[36]。活性碱

是指氯化物、硫酸盐、碳酸盐和有机含碱等;非活性碱则存在于云母、长石等硅酸盐矿物中。碱金属如果与催化剂表面接触,能够直接与活性位发生作用而使催化剂钝化。SCR 的脱硝反应发生在催化剂的表面,因此催化剂的失活程度依赖于表面上碱金属的浓度。水溶性碱金属对催化剂的毒化作用较严重,但是对于不同种类的催化剂,在同样的条件下中毒的情况是不同的。此外,碱土金属(Ca、Mg)对催化剂也有一定毒害作用,但是由于碱土金属的溶解性较差,相同当量的碱土金属的毒害作用小于碱金属。燃煤电厂 SCR 脱硝系统所采取的防止催化剂碱金属中毒的方法主要是避免潮湿环境、使用蜂窝状催化剂等。水泥窑炉烟气中碱金属含量高、烟气湿度大,对催化剂有较大的毒化作用,因此在研发水泥窑炉 NO_x 减排用催化剂时,需要考察碱金属、碱土金属等对催化剂活性和稳定性的影响。

4 结 语

SCR 脱硝技术可保证废气中的 NO_x 质量浓度降到 $100 \sim 200 \text{ mg/m}^3$, 而且其减排性能不会像 SNCR 那样受到水泥窑炉规格大型化的影响。虽然 SCR 脱硝技术在燃煤电厂的应用已经趋于成熟,但是由于水泥窑炉烟气成分和工况条件与燃煤电厂等工业锅炉有较大差别,如温度低、粉尘浓度和碱金属含量高等,因此不能直接照搬现有的 SCR 脱硝技术和催化材料。目前,缺乏适用于水泥窑炉烟气脱硝的催化材料是限制 SCR 脱硝技术在水泥工业中应用的主要问题,因此研发具有较好的低温活性、高效、低成本催化材料体系是打破这一瓶颈的关键。

参考文献:

- [1] WILLIAM S E, LARRY E C, ALEKSEY Y, et al. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2004, 46(2): 163-245.
- [2] 任合斌, 陈继东, 胡芝娟, 等. 水泥回转窑内 NO 生成及其分布规律研究[J]. 工程热物理学报, 2006, 27(1): 159-162.
- [3] BATTYE R, WALSH S, LEE GRECO J. NO_x control technologies for the cement industry—final report[R]. Washington, D. C.; U. S. Environmental Protection Agency, 2000: 29-32.
- [4] 贺泓, 李俊华, 上官文峰, 等. 环境催化: 原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [5] Emission Standards Division. Alternative control techniques document- NO_x emissions from cement manufacturing[R]. Washington, D. C.; U. S. Environmental Protection Agency, 1994.
- [6] NEUFFER B, LANEY M. Alternative control techniques document update- NO_x emissions from new cement kilns[R]. Washington, D. C.; U. S. Environmental Protection Agency, 2007.
- [7] BAE S W, ROH S A, KIM S D. NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction process[J]. Chemosphere, 2006, 65(1): 170-175.
- [8] LIU Gang, GAO Puxian. A review of NO_x storage/reduction catalysts: mechanism, materials and degradation studies[J]. Catalysis Science & Technology, 2011(1): 552-568.
- [9] ROY S, HEGDE M S, MADRAS G. Catalysis for NO_x abatement[J]. Applied Energy, 2009, 86(11): 2283-2297.
- [10] ROY R, VISWANATH B, HEGDE M S, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{Ti}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) [J]. Journal of Physics and Chemistry C, 2008, 112(15): 6002-6012.
- [11] 徐青, 郑章靖, 凌长明, 等. 低温选择性催化还原脱除 NO_x 的催化剂的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(6): 81-85.
- [12] LIU Z, WOO S I. Recent advances in catalytic de NO_x science and technology[J]. Catalysis Reviews, 2006, 48(1): 43-89.
- [13] YU Yunbo, HE Hong, FENG Qingcai, et al. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x by $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 49(3): 159-171.
- [14] HE Hong, YU Yunbo. Selective catalytic reduction of NO_x over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: from reaction mechanism to diesel engine test[J]. Catalysis Today, 2005, 100(1/2): 37-47.
- [15] 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.
- [16] 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(5): 143-148.
- [17] MADIA G, ELSENER M, KOEBEL M, et al. Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(2): 181-190.
- [18] BOSCH H, JANSSEN F. The activity of supported vanadium oxide catalysts for the selective reduction of NO with ammonia[J]. Applied Catalysis, 1986, 25(1/2): 239-248.
- [19] HU S, HARRIS S P. ^{15}N NMR study of the adsorption of NO and NH_3 on titania supported vanadia catalysts[J]. Jour-

- nal of Catalysis, 1996, 158(1): 199-204.
- [20] BUSCA G, SAUSSEY H, SAUR O. FT-IR characterization of the surface acidity of different titanium dioxide anatase preparations[J]. Applied Catalysis, 1985, 14(1): 245-260.
- [21] RAMIS G, BUSCA G, BREGANI F, et al. Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction[J]. Applied Catalysis, 1990, 64(1): 259-278.
- [22] INOMATA M, MIYAMOTO A. Mechanism of the reaction of NO and NH₃ on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition[J]. Journal of Catalysis, 1980, 62(1): 140-148.
- [23] RAMIS G, BUSCA G, BREGANI F, et al. Fourier transform infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on TiO₂ anatase[J]. Applied Catalysis, 1990, 64(1): 243-257.
- [24] PENA D A, UPHADE B S, REDDY E P, et al. Identification of surface species on titania-supported manganese, chromium, and copper oxide low temperature SCR catalysts[J]. Journal of Physics Chemistry B, 2004, 108(28): 9927-9936.
- [25] QI G S, YANG R T. Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnO_x-CeO₂ catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2003, 217(2): 434-441.
- [26] QI G S, YANG R T, CHANG R. MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by coprecipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(2): 93-106.
- [27] SUN Dekui, LIU Qingya, LIU Zhenyu, et al. Adsorption and oxidation of NH₃ over V₂O₅/AC surface[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 92(3/4): 462-467.
- [28] ZHU Zhenping, LIU Zhenyu, LIU S J, et al. NO reduction with NH₃ over an activated carbon supported copper oxide catalysts at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 26(1): 46-51.
- [29] CARJA G, KAMESHIMA Y, OKADA K. Mn-Ce/ZSM as a new superior catalyst for NO reduction with NH₃[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 73(1): 60-64.
- [30] LI Junhua, CHANG Huazhen, MA Lei, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts-a review[J]. Catalysis Today, 2011, 175(1): 147-156.
- [31] 刘志江. 新型干法水泥[D]. 北京: 中国建材工业出版社, 2005: 35-197.
- [32] XIE Guoyong, LIU Zhenyu, ZHU Zhenping, et al. Simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas using a CuO/Al₂O₃ catalyst sorbent: I. deactivation of SCR activity by SO₂ at low temperatures[J]. Journal of Catalysis, 2004, 224(1): 36-41.
- [33] PARK T S, JEONG S K, HONG S H. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides with NH₃ over natural manganese ore at low temperature[J]. Indian Engineering Chemistry Research, 2001, 40(21): 4491-4495.
- [34] KIJLSTRA W S, BIERVLIET M, POELS E K, et al. Deactivation by SO₂ of MnO_x/Al₂O₃ catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16(4): 327-337.
- [35] PERALTA M A, MILT V G, CORNAGLIA L M, et al. Stability of Ba, K/CeO₂ catalyst during diesel soot combustion: effect of temperature, water, and sulfur dioxide[J]. Journal of Catalysis, 2006, 242(1): 118-130.
- [36] 沈伯雄, 邓黎丹, 马娟, 等. Mn-CeO_x/钛基层柱粘土(Ti-PILCs)低温选择性催化还原催化剂的钙中毒研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(3): 1-5.

编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2012-07-26)

《环境污染与防治》

2013 年度第一期增刊征稿启事

为加强弘扬先进的环境文化、发展环境科学、探讨环境理论、促进环境保护工作,更好地满足浙江省环保系统环境管理、环境科研等方面的交流需求,并为广大环保系统人员发表论文提供更大空间,本刊特定于 2013 年 5 月出版第一期增刊。征稿范围为:环境管理、环境污染治理技术、资源综合利用、清洁生产、环境监测分析、节能减排、低碳经济等方面的研究报告和综述。

来稿要求请登录 <http://www.zjepc.com/> 查阅投稿须知。投稿邮箱: hjwr_zengkan@163.com, 请在邮件名称中特别注明“增刊投稿”。来稿审核后,一经录用,酌收版面费。

截稿时间: 2013 年 4 月 20 日

联系人: 贺锋萍

联系方式: 电话: 0571-87987929

传真: 0571-87985753