

Ce 掺杂TiO₂-V₂O₅-WO₃催化剂在水泥窑脱硝中的应用*

刘海兵¹ 顾 军¹ 李 威² 竹 涛^{3*} 霍 昱⁴ 韩一伟³

(1.北京建筑材料科学研究总院固废资源化与节能建材国家重点实验室,北京 100041;

2.北京金隅太行前景水泥有限公司,北京 102471;

3.中国矿业大学(北京)大气环境管理与污染控制研究所,北京 100083;

4.中能国信(北京)科技发展有限公司,北京 100000)

摘要 以经 Ce 掺杂后的TiO₂-V₂O₅-WO₃催化剂为材料,在新型干法水泥生产线窑尾布袋除尘器后进行了低温选择性催化还原(SCR)脱硝中试试验。结果表明,掺杂 Ce 降低了TiO₂-V₂O₅-WO₃催化剂的起活温度。当烟气流量为 10 000 m³/h(空速约 5 000 h⁻¹)、氨水流量为 5 L/h、烟气温度超过 150 ℃时,脱硝效率可达 50%以上。SCR 脱硝系统中,5 000 h⁻¹空速设计是可行的。Ce 适宜作为TiO₂-V₂O₅-WO₃催化剂低温改性助剂。

关键词 Ce TiO₂-V₂O₅-WO₃催化剂 水泥窑 选择性催化还原 低温脱硝

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.06.010

Denitration application of Ce additive TiO₂-V₂O₅-WO₃ catalyst in cement kiln LIU Haibing¹, GU Jun¹, LI Wei², ZHU Tao³, HUO Yu⁴, HAN Yiwei³. (1.State Key Laboratory of Solid Waste Reuse for Building Material, Beijing Building Materials Academy of Science Research, Beijing 100041; 2.Beijing Taihang Qianjing Cement Co. Ltd., Beijing 102471; 3.Institute of Atmospheric Environmental Management and Pollution Control, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083; 4.Zhongnengguoxin (Beijing) Technology Development Co. Ltd., Beijing 100000)

Abstract: The Ce additive TiO₂-V₂O₅-WO₃ catalyst was used as the material, and the pilot test was carried out after a bag filter at the cement kiln plant production line on low temperature selective catalytic reduction (SCR) denitration. The results showed that compared with the traditional TiO₂-V₂O₅-WO₃ catalyst, Ce additive had obvious modification to the low temperature activity. The denitration efficiency was above 50%, when the gas volume was 10 000 m³/h (space velocity (SV) of 5 000 h⁻¹), ammonia flow rate was 5 L/h and gas temperature exceeded 150 ℃. The results confirmed that SV of 5 000 h⁻¹ and Ce additive TiO₂-V₂O₅-WO₃ catalyst of low temperature modification were feasible in engineering design.

Keywords: Ce; TiO₂-V₂O₅-WO₃ catalyst; cement kiln plant; selective catalytic reduction; low temperature denitration

随着国家大气污染环境排放标准的提高以及火电行业超低排放的带动,选择性催化还原(SCR)将成为今后脱硝的首选工艺之一。目前水泥行业作为高污染高能耗的产业,也面临选择性非催化还原(SNCR)向 SCR 方向的转变^[1]。目前国际上水泥行业 SCR 脱硝示范线很少,均布置在预热器 310~350 ℃出口,由于该区域温度窗口正好处于 SCR 催化剂活性温度范围,效率较高,但是由于该区域含尘量高(80~120 g/Nm³),且存在大量的碱和碱土金属(如 CaO 等),容易造成催化剂孔道堵塞,引起催化剂中毒

失活等,限制了其推广应用^[2-4]。鉴于此,国内外学者将研究重点转向低尘低温下的催化剂配方,主要集中在锰基(MnO_x)、钒基(V₂O₅)、铈基(CeO₂)、铁基(FeO_x)、铜基(CuO)等催化剂,并取得了较好的效果^[5-7]。

金瑞奔^[8]利用 Mn-Ce 复合氧化物作为催化剂的活性组分考察了 SCR 活性,结果显示 Ce 的加入能够增强催化剂的储氧能力和表面酸性,其低温活性明显增强。沈伯雄等^[9]在 120~270 ℃通过 Ce 负载活性炭纤维进行脱硝试验,证实脱硝效率可达到 85%。谭月等^[10]研究发现, Mn-Ce 负载量为 8% (质

第一作者:刘海兵,男,1975年生,博士,高级工程师,主要从事大气及固体废物污染防治研究。* 通讯作者。

* 2015年度首都蓝天行动科技示范工程后补助项目(No.Z151100001515008);固废资源化利用与节能建材国家重点实验室开放基金资助项目(No.SWR-2017-002);中央高校基本科研业务专项基金资助项目(No.2009QH031)。

量分数)的活性焦催化剂在 120 ℃下脱硝效率达 87%。孙科等^[11]的 Ce-Mn/TiO₂低温 SCR 脱硝催化剂成型试验也证实了 Ce 的添加降低了起活温度,提高了脱硝效率。

水泥行业排放烟气脱硝的难点就在于如何在 130~180 ℃这样的低温窗口实现 NO_x的达标排放。因此,本研究在 3 200 t/a 新型干法水泥生产线窑尾布袋除尘器后建设了国内第一条低温 SCR 脱硝中试线,利用水泥窑实际烟气研究了低温 SCR 脱硝系统运行过程中烟气温度、氨水流量和空速等工艺参数对脱硝效率的影响,为下一步工业示范提供了数据支持和依据。

1 试验方法

1.1 工艺流程

在北京某水泥公司 3 200 t/d 的水泥生产线窑尾布袋除尘器后建设了 1 套 5 000~13 000 m³/h 烟气流量的低温 SCR 脱硝系统,进行中试试验。采用氨水作为脱硝还原剂。氨水送入超声波雾化器,雾化成 70 μm 氨水雾滴与烟气混合后,进入催化反应器(960 mm×960 mm×4 520 mm)。烟气经布袋除尘器后进入催化反应器,在催化剂作用下通过氨水将烟气中 NO_x还原成氮气和水。反应后烟气经引风

机送入出口烟道。试验流程如图 1 所示。

催化反应器进出口的 NO、NO₂、SO₂和 O₂浓度通过 DESTO-350 烟气分析仪测定。脱硝效率基于进出口的 NO₂浓度差值计算。

1.2 主要参数

TiO₂-V₂O₅-WO₃催化剂经 Ce 掺杂后,TiO₂为 75.0%(质量分数,下同)~90.0%,V₂O₅为 0.5%~5.0%,WO₃为 2.0%~5.0%,MoO₃为 2.0~5.0%,CeO 超过 0.5%。催化剂单元模块尺寸为 150 mm×150 mm×810 mm,催化剂比表面积为 459 m²/m³。共有 108 个模块,3 层布置,每层 36 个。总体积大约 1.97 m³。该催化剂具有良好的脱硝活性和抗硫性能。SCR 脱硝系统主要设计参数:烟气温度 130~180 ℃;烟气流量 5 000~13 000 m³/h;入口 NO_x 300~320 mg/Nm³;入口粉尘 10~20 mg/Nm³;20%(质量分数)氨水。水泥窑燃烧产物灰分元素分析显示,烟气不含催化剂中毒成分。

2 结果与讨论

2.1 空速的影响

脱硝过程为气固化学反应过程,其反应程度与烟气和催化剂接触时间、接触面等因素有关^[12]。空

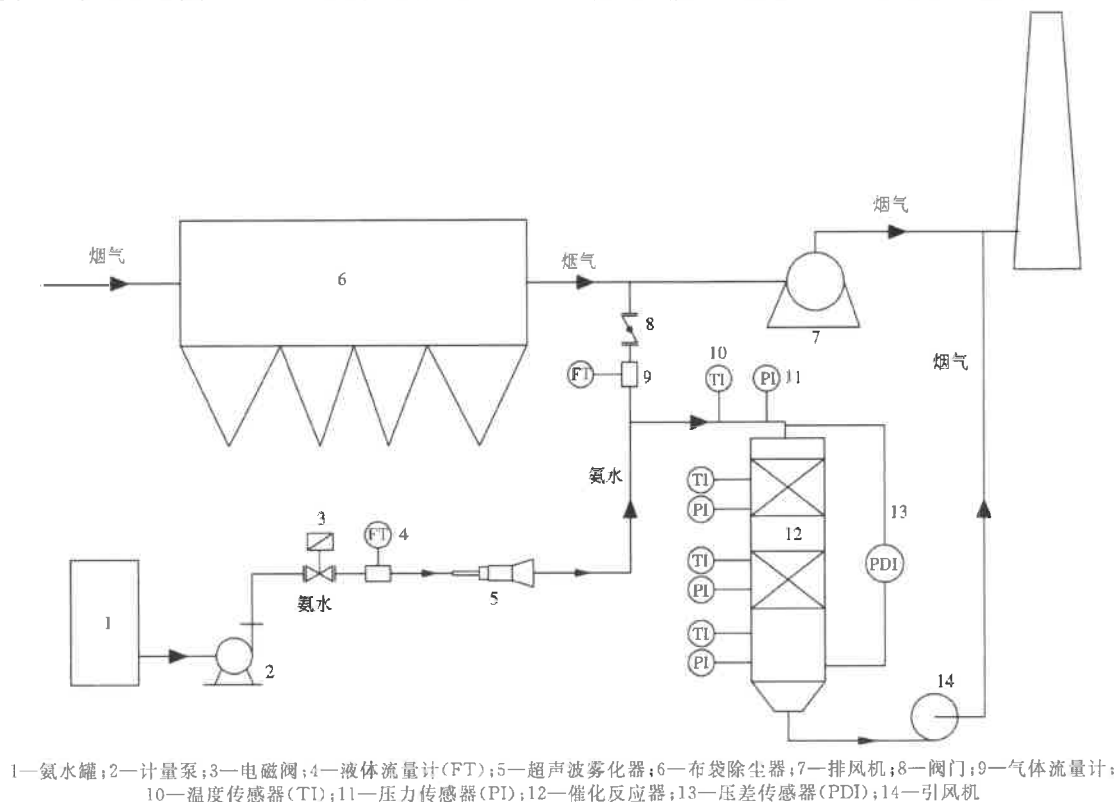


图 1 SCR 脱硝中试试验工艺流程
Fig.1 The process flow diagram of SCR denitration pilot

速=烟气流量/催化剂体积,为烟气在催化剂内停留时间的倒数,空速越大,烟气与催化剂接触时间越短。接触面主要和催化剂断面孔数有关,孔数越多,接触面越大,本研究催化剂断面孔数为 22×22 。在烟气流量确定的条件下,降低空速会增大催化剂用量。实际空速的选择需要对脱硝效率和催化剂用量进行权衡^[13]。现有在建或者已运行的 SCR 脱硝系统空速一般为 $4\,000 \sim 6\,000\text{ h}^{-1}$ 。

控制氨水流量 2.5 L/h ,烟气温度分别为 150°C 、 170°C ,研究空速对脱硝效率的影响,结果见图 2。SCR 脱硝的关键是 NH_3 吸附位点的氧化性,掺杂 Ce 后, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 催化剂促进了 NO_x 在其表面的吸附,使催化剂活性增强^[14]。在空速增大的情况下,脱硝效率总体趋势降低。虽然催化剂脱硝效率总体呈现下降趋势,但在一定空速范围内催化剂活性较高且较为稳定。空速在 $2\,500 \sim 5\,000\text{ h}^{-1}$ (对应的烟气流量约为 $5\,000 \sim 10\,000\text{ m}^3/\text{h}$) 时, 170°C 烟气脱硝效率可达 80% 以上,实现 NO_x 排放低于 $60\text{ mg}/\text{m}^3$; 150°C 烟气脱硝效率在 45% 以上。可见,空速 $5\,000\text{ h}^{-1}$ (烟气流量约 $10\,000\text{ m}^3/\text{h}$) 左右的脱硝效率有明显的分界,可作为工程参考。此外,烟气温度对脱硝效率的影响比空速大。这可能是由于催化反应发生在布袋除尘器后,粉尘浓度较低,虽然空速增大,但是由于 NH_3 在催化剂表面的吸附和阶段氧化脱氢是 SCR 反应的核心,主要均受表面性质和反应温度的影响,且催化剂表面孔数未发生变化,故空速变化时脱硝效率并未有太大改变^[15]。

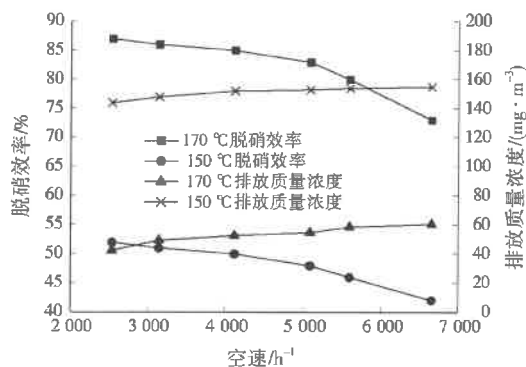


图 2 空速对脱硝效率的影响

Fig.2 Effect of space velocity on denitration efficiency

2.2 烟气温度的影响

温度是影响 SCR 脱硝的重要因素。一般工业用 SCR 催化剂的最佳操作温度为 $250 \sim 430^\circ\text{C}$ 。SCR 脱硝效率随着温度的升高而增大,这是因为温度升高能使化学反应速度倍增。但当温度高于催化剂系统所需温度时,会造成催化剂的烧结和失活,脱

硝效率下降^[16]。试验过程中控制烟气流量 $10\,000\text{ m}^3/\text{h}$ (空速约 $5\,000\text{ h}^{-1}$)、氨水流量 5 L/h ,烟气温度对脱硝效率的影响如图 3 所示。

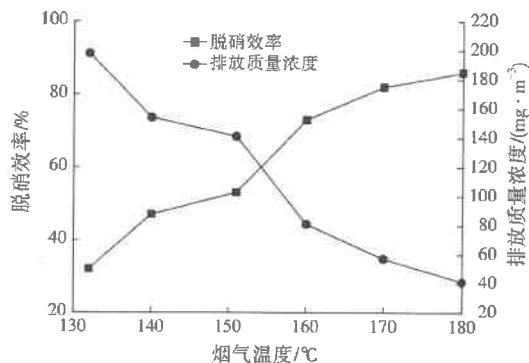


图 3 烟气温度对脱硝效率的影响

Fig.3 Effect of gas temperature on denitration efficiency

大多数 $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 催化剂起活温度在 260°C 、 $370 \sim 390^\circ\text{C}$ 时脱硝效率达 90% 以上。Ce 掺杂后, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 催化剂的低温活性增强。在 50% 脱硝效率时,常规 $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 催化剂起活温度是 260°C ,Ce 掺杂后起活温度约为 150°C 。Ce 的加入使催化剂的结构呈无定形态,具有较大的比表面积和较多的氧空位,有利于反应物分子在催化剂表面的吸附和活化,拓宽了催化剂的低温活性窗口,并提高了 NO_x 的转化率^[17]。

由图 3 还可以看出,烟气温度对脱硝效率的影响显著,脱硝效率随烟气温度的升高而升高。 130°C 时,脱硝效率可达 30% ;超过 150°C 后,脱硝效率从 50% 开始急剧上升; 170°C 时,脱硝效率可达 80% 以上; 180°C 时,可实现 NO_x 排放低于 $50\text{ mg}/\text{m}^3$ 。催化剂经 Ce 掺杂后形成 Ce-O-Ti 活性中心,增加了催化剂表面吸附氧的浓度,促进了催化剂的低温活性^[18]。

2.3 氨水流量的影响

氨氮比是 NH_3 与 NO_x 的摩尔比。如果氨氮比太小则会导致脱硝反应过程中还原剂供给不足, NO_x 脱除不完全;如果氨氮比过大则会导致 NH_3 逃逸量增加,逃逸的 NH_3 会与烟气中的 SO_2 、 SO_3 等反应形成硫酸铵,堵塞催化剂的微孔结构,减少催化剂反应面积,最终导致其活性降低,并且所造成的失活不可逆转。通过控制氨水流量,进而调节氨氮比。试验过程中烟气流量为 $10\,000\text{ m}^3/\text{h}$ (空速约 $5\,000\text{ h}^{-1}$),烟气温度分别为 130 、 150 、 170°C ,氨水流量在 $1 \sim 6\text{ L/h}$ (氨氮比为 $0.6 \sim 1.1$) 变化,试验结果如图 4 所示。

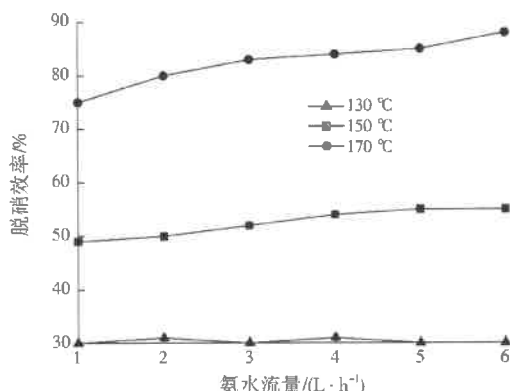


图4 氨水流量对脱硝效率的影响
Fig.4 Effect of ammonia flow rate on denitration efficiency

从图4看出,脱硝效率并没有随着氨水流量的增加呈现出急剧增长的趋势。相比之下,烟气温度是影响脱硝效率的关键因素。130 °C时,氨水流量的增加对脱硝效率的影响基本可以忽略不计。150 °C时,随着氨水流量增加,脱硝效率稍有上升。

3 结论

(1) 掺杂Ce后的TiO₂-V₂O₅-WO₃催化剂在低温下的催化活性有明显改善。

(2) 烟气温度是影响低温SCR脱硝效率的关键因素,空速、氨水流量的变化对脱硝效率影响均弱于烟气温度。随着烟气温度升高,脱硝效率上升。控制烟气流量为10 000 m³/h(空速约5 000 h⁻¹)、氨水流量为5 L/h,当烟气温度为130 °C时脱硝效率大约30%;超过150 °C后,脱硝效率从50%开始急剧上升;170 °C时,脱硝效率可达80%以上;180 °C时,可实现NO_x排放低于50 mg/m³。

(3) SCR脱硝系统中,5 000 h⁻¹空速设计是可行的。

参考文献:

- [1] KONDRATENKO V A, MANFRED B. Mechanistic insights into the formation of N₂O and N₂ in NO reduction by NH₃ over a polycrystalline platinum catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1/2/3/4): 111-118.
- [2] LANEY M, NEUFFER B. Alternative control techniques document update - NO_x emissions from new cement kilns[R]. Washington, D.C.: USEPA, 2003.
- [3] LINERO A. SNCR NO_x at U.S. Cement Plants. Is SCR close behind? [R]. Tallahassee: Florida Department of Environmental Protection, 2005.
- [4] ARMENDARIZ A. The costs and benefits of selective catalytic reduction on cement kilns for multi-pollutant[R]. Dallas: Department of Environmental and Civil Engineering, Southern Methodist University, 2008.

- [5] SHI Y, PAN H, LI Z J, et al. Low temperature decomposition of NO_x over Fe-Mn/H-beta catalysts in the presence of oxygen[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(6): 1356-1359.
- [6] CHEN Z H, LI X H, CEN C P, et al. Selective catalytic reduction of NO_x on Cr-Mn mixed oxide at low temperature[J]. Advanced Materials Research, 2011, 233/234/235: 1564-1567.
- [7] NOVA I, LIETTI L, CASAGRANDE L, et al. Characterization and reactivity of TiO₂-supported MoO₃ De-NO_x SCR catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17(3): 245-258.
- [8] 金瑞奔. 负载型Mn-Ce系列低温SCR脱硝催化剂制备、反应机理及抗硫性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [9] 沈伯雄, 郭彬彬, 史展亮, 等. CeO₂/ACF的低温SCR烟气脱硝性能研究[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(1): 125-128.
- [10] 谭月, 杨柳, 盛重义, 等. Mn-Ce改性活性焦催化剂低温SCR性能[J]. 环境工程学报, 2015, 9(11): 5515-5520.
- [11] 孙科, 刘伟, 王岳军, 等. Ce-Mn/TiO₂低温SCR脱硝催化剂成型工艺中添加剂的影响实验研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(11): 37-41.
- [12] 蒋文学. 烟气脱硝脱硝技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [13] 高岩, 秦涛, 程凯, 等. 选择性催化还原蜂窝状催化剂工业试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(35): 21-28.
- [14] 孙向丽, 何洪, 苏彦超, 等. 基于NH₃-SCR的CeO₂-TiO₂复合氧化物催化剂: 结构与脱硝性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(5): 814-822.
- [15] 刘清雅, 刘振宇, 李成岳. NH₃在选择性催化还原NO过程中的吸附与活化[J]. 催化学报, 2006, 27(7): 636-646.
- [16] 姜烨, 高翔, 吴卫红, 等. 选择性催化还原脱硝催化剂失活研究综述[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(14): 18-31.
- [17] WANG H, CAO S, FANG Z, et al. CeO₂ doped anatase TiO₂ with exposed (001) high energy facets and its performance in selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. Applied Surface Science, 2015, 330: 245-252.
- [18] 陈磊, 翁端, 司知鑫, 等. 高性能CeO₂-WO₃-TiO₂催化剂的制备及脱硝性能研究[R]. 南昌: 中国稀土学会.

编辑: 徐婷婷 (收稿日期: 2018-07-03)

(上接第667页)

- [17] ZHANG R, THIYAGARAJAN V, QIAN P Y. Evaluation of terminal-restriction fragment length polymorphism analysis in contrasting marine environments[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2008, 65(1): 169-178.
- [18] FAN T L, SUN Y X, PENG J J, et al. Combination of amplified rDNA restriction analysis and high-throughput sequencing revealed the negative effect of colistin sulfate on the diversity of soil microorganisms[J]. Microbiological Research, 2018, 206(1): 9-15.
- [19] 马骅, 彭金菊, 陈进军, 等. 硫酸黏菌素残留对土壤微生物群落结构特征的影响[J]. 应用生态学报, 2014, 25(6): 1780-1784.
- [20] 马骅, 陈杖榴. 恩诺沙星残留对土壤中固氮细菌固氮基因(nifH)多样性的影响[J]. 生态学报, 2010, 30(1): 7-14.
- [21] 胡磊. 套种圆叶决明和施肥对茶园土壤固氮微生物群落的影响[D]. 福州: 福建农林大学, 2010.
- [22] 王丽娟, 李刚, 赵建宁, 等. 耐除草剂转基因大豆对根际土壤固氮微生物nifH基因多样性的影响[J]. 中国油料作物学报, 2013, 35(6): 703-711.

编辑: 陈锡彪 (收稿日期: 2018-09-23)