

治理技术

资源型催化剂净化柴油机尾气

许 开 立 王 秉 权

(东 北 工 学 院)

摘要 本文使用含有稀土金属和过渡金属元素以及只含有过渡金属元素的矿石制备了多种资源型催化剂,并在柴油机台架上进行筛选和活性评价。结果表明,含有稀土金属和过渡金属复合氧化物的 ZC-1 号催化剂和只含有过渡金属氧化物,但添加助催化剂的 ZC-4 号催化剂具有较好的温度特性、空速特性、热稳定性和抗积碳性能,其中 ZC-1 号催化剂的性能最优。对 ZC-1 号催化剂进行了 700h 的使用寿命考察,未见其活性降低。

关键词 柴油机尾气;催化净化;资源型催化剂。

目前用于柴油机尾气净化的负载型催化剂具有制备工艺复杂、价格高、易破碎等缺点,使其推广应用遇到困难。而用矿石制备催化剂可避免选矿、冶炼、金属的提纯、化工原料的制备、载体的加工及活性组分的负载等工序,使其生产成本大幅度降低,当催化剂活性丧失后,还可回收金属。金属矿石一般都具有较高的强度和硬度,因此具有良好的耐冲击、振动及磨损性能。由于制备这种催化剂的原料来源丰富、制备方法简单、成本低廉和可以回收金属,我们将其称之为资源型催化剂。本文对用于柴油机尾气净化的资源型催化剂进行了评选,考察了该催化剂的温度特性、空速特性、热稳定性和抗积碳性能。并对使用寿命进行了初步考察。

一、实验部分

1. 催化剂的制备

选用含有稀土金属、过渡金属元素的矿石,将其破碎成 2—4mm 的小颗粒,洗涤除去其中的泥土等杂质,预处理后进行干燥和焙烧。个别试样用离子交换法添加助催化剂。

2. 催化剂的活性评定方法

柴油机台架实验装置如图 1 所示。以

S165 型柴油机尾气为气源进行活性评定。陶瓷反应管直径为 20mm,催化剂装量为 6ml。多数工况下柴油机尾气中 CO 的浓度为 1000—2000ppm,实验时如未特别说明均为此值。

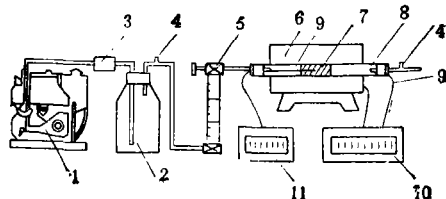


图 1 柴油机台架实验装置

1. 柴油机 2. 稳压瓶 3. 过滤器 4. 取样口 5. 转子流量计 6. 管状电炉 7. 催化剂 8. 反应管 9. 热电偶 10. 温度调节仪 11. 温度计

CO 用 DCOY 型 CO 测定仪测定;用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪进行物相鉴定;用 SEM-505 型扫描电子显微镜观察粒子形貌;用 DC-30 型热分析仪和模拟实验考察催化剂的抗积碳性能。前者是将少量的催化剂与收集的等量的碳颗粒在研钵中研磨均匀,装入坩埚内,于 20℃/min 的等速升温下,持续通入 20ml/min 的空气,以确定碳颗粒的起燃温度;后者是将粒度为 2—4mm 的催化剂同收集的碳颗粒充分混和,使之全部

覆盖在催化剂的表面,装入玻璃管内,两端用石英砂填塞后插入管状炉中,用热电偶测定催化剂床的温度,在均匀升温的条件下持续通入柴油机尾气,空速为 $1.0-4.0 \times 10^4 \text{h}^{-1}$,观察催化剂床是否出现赤红现象或温度计指针是否迅速移动,以此来确定碳颗粒的起燃温度。

二、实验结果与讨论

1. 活性组分不同的资源型催化剂上 CO 的氧化活性

选用 4 种不同类型的矿石制备 5 个催化剂试样,其中 ZC-3 号与 ZC-4 号催化剂的区别是后者加入了助催化剂。它们对 CO 的氧化活性列于表 1。结果表明,活性组分为稀土和过渡金属复合氧化物的 ZC-1 号催化剂具有较好的催化活性,添加有助催化剂的 ZC-4 号催化剂的活性则次之,其余则较差。ZC-1 号和 ZC-4 号催化剂的温度特性分别如图 2 中的曲线 1 和 3 所示。

某些柴油机在怠速工况下 CO 的浓度可达 4000—5000ppm,于是在该浓度下对 ZC-

1 号和 ZC-4 号催化剂进行净化试验,其结果分别如图 2 中的曲线 2 和 4 所示。由此可知,浓度增加后 CO 的净化率稍有降低,但幅度不明显,这说明这两种催化剂均能适应柴油机尾气中 CO 的浓度变化。

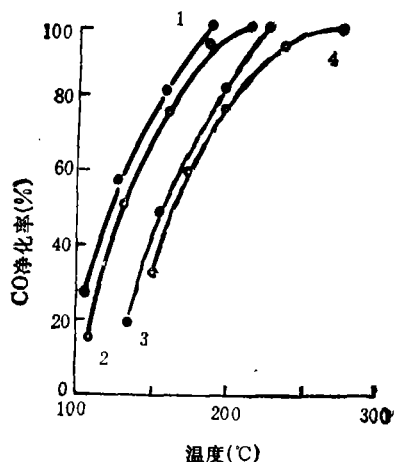


图 2 催化剂的温度特性(空速: $2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$)

2. 催化剂的空速特性

柴油机尾气的排放量波动范围比较大,为此在催化剂床温度固定的条件下考察了催化剂的空速特性,其结果如表 2 所示。由此可知,随着空速的增加,这两种催化剂上 CO 的净化率下降缓慢。由于它们价格比较便宜,实用中可适当增加催化剂的用量,以降低空速,进一步提高 CO 的净化率。

3. 催化剂的热稳定性

柴油机尾气的温度比较低,即使在最高负荷的工况下也不会超过 600°C ,因此要求催化剂有较好的低温活性。但是,柴油机尾气中含有大量的碳颗粒,当其沉积在催化剂

表 1 资源型催化剂上 CO 的氧化活性
(空速: $3 \times 10^4 \text{h}^{-1}$)

催化剂编号	主要活性组分	CO 的转化温度($^\circ\text{C}$)	
		转化率为 50%	转化率为 90%
ZC-1	稀土与过渡金属的复合氧化物	120	169
ZC-2	Fe 和 Mn 的复合氧化物	198	323
ZC-3	Fe、Co、Cu 的复合氧化物	181	254
ZC-4	Fe、Co、Cu 的复合氧化物	155	205
ZC-5	Fe 和 Ni 的复合氧化物	216	305

表 2 催化剂的空速特性

温度($^\circ\text{C}$)	催化剂编号	CO 净化率 (%)		空速 (10^4h^{-1})					
				2	3	4	5	6	7
200	ZC-1	未检出		未检出	99.5	98.1	97.5	96.8	93.8
200	ZC-4	86.2		86.2	85.5	84.0	83.8	82.7	80.5
300	ZC-4	未检出		未检出	98.9	97.1	94.6	92.0	90.4

上一旦起燃,温度即达 800℃ 以上,所以催化剂还需有较好的热稳定性。图 3 和图 4 是 ZC-1 号和 ZC-4 号催化剂分别经 700℃ 和 800℃ 焙烧 8h 后对 CO 的净化效果,表明经 700℃ 焙烧后的催化剂活性降低很少,但经 800℃ 焙烧后活性降低则比较明显,而 ZC-4 号催化剂的降低幅度低于 ZC-1 号催化剂,说明其热稳定性优于后者。这两种催化剂均用矿石制备,成本较低,仍不失为热稳定性较好的催化剂。

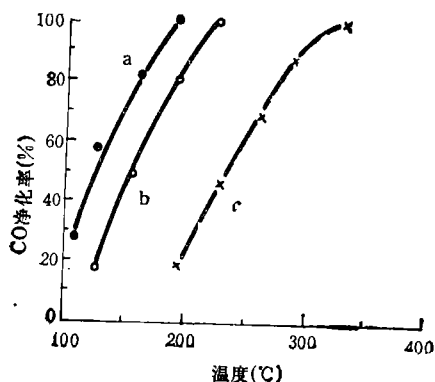


图 3 ZC-1 号催化剂的热稳定性(空速: $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$)

a. 原催化剂 b. 700℃ 焙烧 c. 800℃ 焙烧

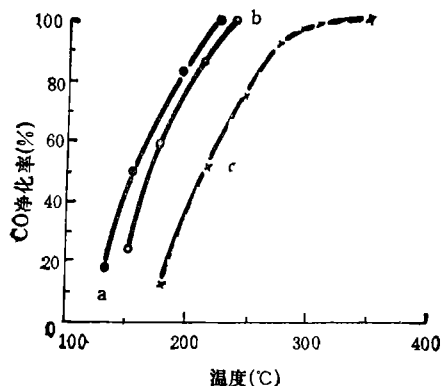


图 4 ZC-4 号催化剂的热稳定性(空速: $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$)

a. 原催化剂 b. 700℃ 焙烧 c. 800℃ 焙烧

我们用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪对 ZC-1 号和 ZC-4 号催化剂经 800℃ 焙烧前后的 4 个试样进行了物相鉴定,结果发现 800℃ 焙烧后生成了大量活性较低的氧化

物。ZC-1 号催化剂经 700℃ 焙烧前后的扫描电镜照片分别如图 5 和图 6 所示。

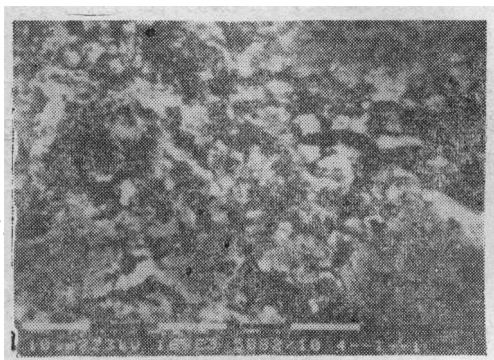


图 5 700℃ 焙烧前 ZC-1 号催化剂的扫描电镜照片 (1000 倍)



图 6 700℃ 焙烧后 ZC-1 号催化剂的扫描电镜照片 (1000 倍)

4. 催化剂的抗积碳性能

用差热分析和模拟实验考察催化剂上碳颗粒的起燃温度。ZC-1 号和 ZC-4 号催化剂的差热分析结果如图 7 所示,可知碳颗粒的起燃温度分别为 445℃ 和 470℃。

用 ZC-1 号和 ZC-4 号催化剂进行模

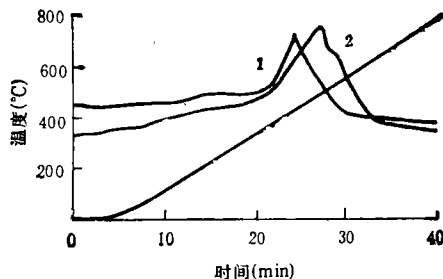


图 7 差热分析图谱

1. ZC-1 号试样 2. ZC-4 号试样

拟实验,其结果分别为 395℃ 和 410℃。据报道^[1],贵金属和贱金属的混和催化剂上碳颗粒的起燃温度为 380—400℃;贱金属催化剂上碳颗粒的起燃温度为 420—450℃。由此可知,ZC-1 号和 ZC-4 号催化剂的抗积碳性能比较好。在地下矿山使用的柴油无轨设备中,其尾气温度在多数工况下可达 400℃ 以上,甚至超过 500℃,因此使用这两种催化剂有可能将沉积在其上的碳颗粒及时清除。使用过程中催化剂上的积碳燃烧时温度可达 800℃ 以上,我们将这两种催化剂于 800℃ 焙烧 6h 后用模拟实验法考察其抗积碳性能,结果 ZC-1 号和 ZC-4 号催化剂上积碳起燃温度分别为 418℃ 和 421℃,它说明这两种催化剂均能承受 800℃ 的热冲击。

柴油机尾气中的碳颗粒大多数在 1μm 以下,所以实际应用中大部分碳颗粒则通过催化剂颗粒间隙而排出,然后由水洗装置将其捕集。这使阻留在催化剂表面上的碳颗粒很少,因此在催化剂表面上碳颗粒燃烧的机会也就相应减少,从而使催化剂免受经常性的热冲击。

5. 催化剂的使用寿命

对 ZC-1 号催化剂的使用寿命进行了考察,考察时的空速为 $1.0\text{--}7.0 \times 10^4 \text{h}^{-1}$,催化剂床温度为 100—550℃。对该催化剂累计共做了 700h 的寿命试验,此时的活性同初始活性相比,未发现降低。催化剂的活性随使用时间变化的关系曲线如图 8 所示。由此可知,在使用初期其活性随使用时间的增加呈上升趋势,这可能是由于柴油机尾气属于氧化性气体,使得在焙烧过程中未能完全氧化的金属元素在使用过程中进一步氧化所致。

催化剂使用 700h 后,将其从反应管中取出,催化剂颗粒无粉碎现象,活性也未降低,说明此时氧化物并没有粉化和逃逸。但是,随着使用时间的继续增加,氧化物的粉化和逃逸问题将不可避免,从而导致二次污染和

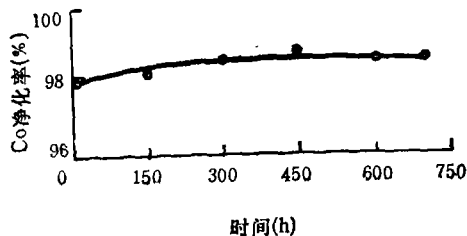


图 8 催化剂的活性与使用时间的关系曲线催化剂床温度: 200℃; 空速: $4 \times 10^4 \text{h}^{-1}$

催化剂活性迅速降低。因此,应用中一旦发现其活性降低,便可及时更换,以保证对有毒气体的净化效果和防止二次污染。

ZC-1 号催化剂含有稀土金属元素,ZC-4 号则添加了助催化剂,它们均含有 CeO_2 。这两种资源型催化剂活性较好的原因,一方面是由于 CeO_2 具有贮氧作用^[2],在贫氧条件下晶格氧使 CO 氧化, CeO_2 从高价变成低价,在富氧条件下使低价变成高价,形成催化循环;另一方面是由于稀土金属离子能够防止催化剂结晶生长和烧结,以及影响过渡金属离子的电子状态和降低氧键能,从而提高催化剂的活性。

三、结 语

1. 在选用的 4 种矿石中,用含有稀土金属和过渡金属元素的矿石制备的资源型催化剂的活性最佳,具有较好的温度特性、空速特性、热稳定性和抗积碳性能,经 700h 的台架试验,未见其活性降低。

2. 仅用含有过渡金属元素的矿石制备的资源型催化剂的活性则不理想,但添加稀土助催化剂后可使其活性大幅度提高。

3. 资源型催化剂的原料来源丰富,制备工艺简单,价格低廉,且有可能回收金属,避免资源浪费。

参 考 文 献

- [1] R. 弗雷泽等,国外金属矿采矿,(10),77(1987).
- [2] 吴善良等,环境化学,8(1),39(1989).

(收稿日期 1990 年 10 月 30 日)

on Natural Sediments; Effect of Solid Concentration on Adsorption Partition Coefficients.

Zhao Yuanhui (Dept. of Environmental Science, Nanjing University), Lang Peizhen (Dept. of Environmental Science, Northeast Normal University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 23—27

Adsorption behavior of organic pollutants in Shonghua River was studied. The solid effect can be attributed to transfer of dissolved solid phase to liquid phase during the course of adsorption partitioning. Based on the results of our experiments, a mathematical model was developed for calculating adsorption partition coefficients (K). Thus, the K values for eleven compounds at different solid concentrations were obtained.

Key Words: adsorption, solid concentration, adsorption partition coefficient.

An Experimental Study on Treatment of Chromic Slag with the Way of Burning for Making Portland Cement.

Xi Yaozhong (Research Institute of Cement, Chinese Academy of Building Materials, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 27—31

Chrome slag discharged from dichromate plants contains 0.1—0.3% water-soluble Cr^{6+} and 0.2—0.8% acid-soluble Cr^{6+} , which is a nasty pollutant. This paper presents a new method for treatment of chrome slag containing Cr^{6+} by means of adding a small amount of it to raw meal for making Portland cement. In the experiments, Cr^{6+} removal rate of chrome-slag cement burned in a laboratory furnace or a small shaft kiln were obtained, the dissolved amounts of water-soluble Cr^{6+} from hardened cement cubes or from those mortar were analyzed, and the stability of reduced chrome in cement under weathering was observed. The results demonstrate that the removal rate of Cr^{6+} by burning is over 90%. If total Cr_2O_3 in cement is below 1%, the dissolved Cr^{6+} concentration from the cement will not exceed 0.5 mg/L for sewage. If total Cr_2O_3 is below 0.4%, the Cr^{6+} concentration will not exceed 0.05 mg/L for drinking water. The reduced chrome in hardened cement is stable under a long-term weathering, so the method is feasible for treating chrome slag.

Key Words: chrome slag, cement, treatment.

Removal of Cr(VI) from Wastewater with Fe-modified Corn Gluten.

Liu Manying, Zhang Deqing, Kang Weijun (Hebei Medical College): *Chin. J. Environ. Sci.* 12(5), 1991, pp. 32—34

This paper introduces a new method for the removal of Cr(VI) from wastewater by using Fe-modified corn gluten. The experimental results show that the rate of removal can reach 99.9% at pH 2—10 and flow rate of 5—28 ml/min. and the saturated capacity was determined to be 27 mg/g (measured by Cr(VI)). The results of

enlarged test of true wastewater are satisfactory. The adsorbed Cr(VI) can be eluted by $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.3M) and then the material can be reused. In view of the properties of the material, the method has the prospect of becoming a cheap and effective one for the treatment of Cr(VI)-containing wastewater.

Key Words: corn gluten, chromium, wastewater treatment.

Laboratory Study on Transverse Mixing Coefficient of Rivers.

Mu Jinbo, Hou Kefu (Department of Environmental Science & Engineering, East China Institute of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 34—37

The formulary structure about transverse mixing coefficient of rivers has been studied at the laboratory model of straight rectangular open channel. In the model, a lot of trace experiments were performed so that 63 groups of data were obtained. On the basis of the experiments, the relation for transverse mixing coefficient was offered and analyzed. The empirical formulation and some conclusions induced by the model will provide reference for ascertainment of the transverse mixing coefficient in natural streams.

Key Words: transverse mixing coefficient, empirical formulation, rectangular straight channel, stream.

A Research on the Natural Resource Catalysts Used in Diesel Engine Emission Purification.

Xu Kaili, Wang Bingquan (Northeast University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 38—41

Several types of natural resource catalysts were prepared by using two kinds of minerals containing both of rare-earth and transition metal element or the transition metal element only. Selection and activity assessment was carried out on a diesel engine platform. Experimental results show that ZC-1 catalyst and ZC-4 catalyst have good characteristics of temperature, space velocity, thermostability and resistance to carbon concentration, and ZC-1 is better. ZC-1 contains oxides of rare-earth metal and transition metal, and ZC-4 contains oxides of transition metal and co-catalyst. Primary investigation on the life time of ZC-1 catalyst showed that, for 700 hours, there was no activity decrease observed.

Key Words: engine emission, catalytic purification, nature resource catalyst.

Study on the Production of Activated Carbon from Straw Pulp and Paper Black Liquor.

Yang Runchang, Zhou Shutian (Dept. of Chemical Engineering, Xiangtan University): *Chin. J.*