

# 烟气中 $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ 同时吸收催化脱除的研究

沈德树 赵欣 甘海明

(湖南大学环境工程系,长沙 410082)

**摘要** 根据同时脱硫脱硝的要求,对以  $\text{CuO}$  为主要活性组分催化剂的制备和反应过程进行研究。活性测试的结果表明,催化剂的最佳活化温度和活化时间分别为  $450^\circ\text{C}$  和 2h。当反应温度为  $400^\circ\text{C}$ ,空间速度为  $2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$  以及  $\text{CuSO}_4/\text{CuO}$  摩尔比和  $\text{Cu}/\text{S}$  分别保持在 1.46 和 0.83 以上时, $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的脱除率可达 90% 以上。

**关键词** 同时脱硫脱硝,催化剂,废气处理。

在同一反应器内同时脱硫脱硝处理技术目前尚处于研究和开发阶段。应用以金属氧化物为主要活性组分的催化剂是其方法之一。该法系利用金属氧化物与烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  反应生成硫酸盐以达到脱硫目的,而金属氧化物本身与脱硫反应的生成物均可作为  $\text{NO}_x$  催化还原的催化剂,从而达到同时脱硫脱硝的效果。这种同时具有吸收和催化作用的催化剂必然与单纯起催化作用的催化剂有其不同的特点。本文主要是对以  $\text{CuO}$  为主要活性组分催化剂的制备及其反应过程进行探讨研究。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

本实验采用浸渍法制备催化剂,以已成型经热处理的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体,浸渍于一定浓度的硝酸铜溶液中,浸渍后经干燥与活化制得催化剂样品。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的堆比为  $1.03\text{g}/\text{ml}$ ,比表面等于  $358\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容是  $0.455\text{ml}/\text{g}$ 。浸渍液的浓度是催化剂活性组分含量的主要影响因素,浸渍液浓度太低会使催化剂活性组分含量不符合要求,但高浓度浸渍液又受化合物溶解度的限制,同时还容易带来载体颗粒内外活性组分不均匀的缺点<sup>[1]</sup>。本实验使用浓度为 50% 左右的硝酸铜溶液,在液固比为 3:1 的情况下进行 2 次浸渍,每次浸渍的时间为 2h。在 2 次浸渍之间进行 1 次干燥和煅烧,目的在于使可溶性的硝酸铜转变成不易溶解的氧化铜,以避免再次浸渍时把已沉积在载体上的硝酸铜溶解冲刷掉。所制得的催化剂活性

组分含量(以  $\text{CuO}$  计)可达 40% 左右。

### 1.2 催化剂活性的测试

实验气体为模拟烟道气的混合气,其主要成分  $\text{SO}_2$  含量为 0.2%—0.3%, $\text{NO}_x$  0.03% 左右, $\text{O}_2$  5%,其余为  $\text{N}_2$  气。为防止生成铵盐,混合气预热到  $200^\circ\text{C}$  以上,再以  $\text{NO}_x:\text{NH}_3=1:1$  的比例加入氨,然后以不同的反应温度和空间速度通过固定床积分反应器进行测试,并分别检测反应器进出口气体中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的含量。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 活化温度和活化时间

采用煅烧方法活化催化剂,其目的在于使被载体吸附的硝酸铜分解得到所需的金属氧化物活性组分  $\text{CuO}$ 。活化的操作条件对催化剂的性能影响很大。不同的煅烧条件对金属氧化物和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶型都可能产生影响。活性氧化物微晶有如下的生成过程<sup>[2]</sup>:当基体物分解时,最初出现的氧化物的  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{O}^{2-}$  仍然处在基体物的晶格位置上,也就是先形成具有  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  膜形态的  $\text{CuO}$ ,此时在晶格上产生很大的应力,很不稳定。这种亚稳的膜晶格破坏后生成无定形的  $\text{CuO}$ ,然后再结晶成活性氧化物的微晶。随着煅烧温度的升高和煅烧时间的延长,这种结晶的活性氧化物将烧结变成无活性的氧化物。在发生烧结之前,由于新相晶核生成和长大速度的不同,晶粒的大小也有很大的差异,因而氧化物的表面

表 1 不同活化温度和活化时间对 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 脱除率的影响<sup>1)</sup>

序号	活化温度 (°C)	活化时间 (h)	脱除率(%)	
			SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
1	450	2	93.1	92.4
2	450	5	90.5	90.0
3	550	2	91.3	92.1
4	550	5	88.3	90.2
5	550	8	85.0	72.1

1) 在空速  $2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ , 反应温度  $400^\circ\text{C}$  下测定

也会有很大的变化。

浸渍过的载体在干燥之后进行煅烧, 硝酸铜在  $200^\circ\text{C}$  以上即可开始分解, 但在  $400^\circ\text{C}$  的温度

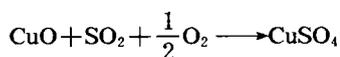
表 2 1 号催化剂在  $2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$  空速下温度对脱除率的影响

反应温度(°C)	250	300	350	400	450
脱硝率(%)	40.2	63.5	81.6	92.4	88.2
脱硫率(%)	49.8	70.5	84.2	93.1	93.5

表 3 1 号催化剂在  $400^\circ\text{C}$  下空间速度对脱除率的影响

空间速度( $\text{h}^{-1}$ )	$1 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$	$2 \times 10^4$	$2.5 \times 10^4$	$3 \times 10^4$
脱硝率(%)	71.6	82.3	92.4	89.5	79.6
脱硫率(%)	99.5	97.1	93.1	91.2	84.2

在  $400^\circ\text{C}$  以上和 O<sub>2</sub> 存在下, 催化剂上的 CuO 能很好地与混合气中 SO<sub>2</sub> 发生下列反应:

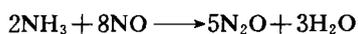


硫酸铜的分解温度为  $650^\circ\text{C}$ , 故在  $400^\circ\text{C}$  或更高一些温度下反应, 反应生成物不会被分解。如烟气中有 SO<sub>3</sub> 存在, 也会同时被吸收。在实验的空间速度范围内, 脱硫率随着空间速度的增大而下降, 这是接触反应时间减少的缘故。

对于脱硝的选择性催化还原反应, 用氨作还原剂, 在一定温度范围内氨优先与 NO<sub>x</sub> 反应, 其主要反应为<sup>[3]</sup>:



同时也有多个副反应产生, 如

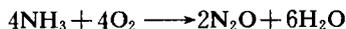


下煅烧 2h 的催化剂, 内部尚有部分呈蓝色的硝酸铜未分解, 这可能是由于传递过程影响的结果, 提高活化温度或延长活化时间可促使其分解完全。有关实验数据列于表 1。

表 1 表明, 催化剂的最佳活化温度和活化时间应为  $450^\circ\text{C}$  和 2h, 同是还可看出, 在  $550^\circ\text{C}$  下活化时间达 8h 的样品已有部分烧结。

## 2.2 反应温度和空间速度

对 1 号催化剂进行反应温度和空间速度测试, 在不同反应温度下或不同空间速度下将所配成的反应气体通过积分反应器, 并测定其脱除率。表 2、3 实验数据系在某一操作条件下所能得到的最高脱硝率及其相对应的脱硫率。



上述主副反应随反应温度的变化对脱硝率产生 2 种互为相反的结果, 故脱硝反应对反应温度区间有一定的要求。为此, 同时脱硫脱硝的反应温度受到多种因素的制约。脱硫的反应温度应在  $400^\circ\text{C}$  以上, 才有可能使脱硫率超过 90%, 适当提高反应温度可加快脱硫的反应速率, 但反应温度超过  $400^\circ\text{C}$ , 脱硝的某些副反应将逐步增强, 脱硝率随温度的进一步提高而逐渐下降。

副反应产生的程度除了温度条件之外, 接触时间的长短也有相当的影响。由实验数据可见, 在  $2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$  的空间速度下, 脱硝率最高, 小于此空间速度时, 脱硝率随空间速度减小而下降。原因是在  $400^\circ\text{C}$  下, 接触时间的增长助长了某些副反应的发生, 以及因流速变小传递过程影响脱硝反应的综合结果。空间速度大于  $2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$  时, 则因接触时间不够使脱硝率下降。

综上所述, 在  $400^\circ\text{C}$  的反应温度和  $2 \times$

10<sup>4</sup>h<sup>-1</sup>的空间速度下,可同时得到比较理想的脱硫和脱硝的效果,可能产生的副反应和传递过程的影响也降到最低的程度。

### 2.3 反应时间与脱除率的关系

同时脱硫脱硝反应的特点,在于反应过程催

化剂活性组分发生变化,脱硫反应使催化剂中的CuO不断地变为CuSO<sub>4</sub>,从而使脱硝反应中由CuO起主要催化作用逐步转为CuO和CuSO<sub>4</sub>同时起催化作用。从表4的实验数据可看出,活性组分的变化对脱硫脱硝反应的影响。

表 4 脱除率随反应时间的变化<sup>1)</sup>

反应时间(min)	30	60	90	120	150	180
脱硝率(%)	83.4	85.6	87.7	89.8	92.0	93.2
脱硫率(%)	98.7	97.6	96.4	95.3	93.5	88.5

1)反应温度 400 C,空间速度 2×10<sup>4</sup>h<sup>-1</sup>

表 4 表明,CuSO<sub>4</sub> 比 CuO 具有更好的脱硝催化作用。随着 CuSO<sub>4</sub> 对 CuO 摩尔比的上升脱硝率也不断地上升,在实验操作条件下,当其摩尔比大于 1.46 时脱硝率可升至 90%以上。反应时间对脱硫率的影响是明显的,随着 CuO 被消耗脱硫率逐渐下降。根据实验数据计算,当 1m<sup>3</sup> 体积催化剂有效铜(CuO)的摩尔数与每小时通过该体积催化剂的气体所带入的 SO<sub>2</sub> 摩尔数之比(即 Cu/S)小于 0.83 时,难于保证脱硫率在 90%以上,而且下降比较快。可以设想,固定床中有一个一定高度的脱硫主要反应区,此反应区随着脱硫反应的进行逐步地向反应器出口处移动,当主要反应区的前端超过出口时,具有 CuO 组分的固定床高度开始不能满足反应区所需的高度,而且越来越不能满足,以致脱硫率加快下降。

### 3 结论

(1)以 CuO 为主要活性组分的同时脱硫脱硝催化剂可用 2 次浸渍的方法予以制备。其最佳

活化温度和活化时间分别为 450 C 和 2h。

(2)由于反应过程中催化剂的主要活性组分不断地由 CuO 转变为 CuSO<sub>4</sub>,当 Cu/S 小于 0.83 时脱硫率不能保持在 90%以上。应用流化床反应器则可由控制再生催化剂的流率来保证所需的 Cu/S。

(3)CuSO<sub>4</sub> 对脱硝反应的催化作用优于 CuO。催化剂中 CuSO<sub>4</sub>/CuO 的摩尔比大可提高脱硝率,但催化床中有效铜减少不利于脱硫反应,CuSO<sub>4</sub>/CuO 摩尔比的决定应同时考虑 Cu/S。

(4)CuSO<sub>4</sub>/CuO 摩尔比和 Cu/S 保证的情况下,400 C 反应温度和 2×10<sup>4</sup>h<sup>-1</sup>空间速度的操作条件可使 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的脱除率均在 90%以上。

### 参考文献

- 1 赵九生等. 催化剂生产原理. 北京: 科学出版社, 1986: 121
- 2 黄仲涛等. 工业催化剂设计与开发, 第 2 版. 广州: 华南理工大学出版社, 1992: 146—147
- 3 郝吉明等. 大气污染控制工程. 北京: 高等教育出版社, 1989: 442—443

### • 环境信息 •

## 一项新获专利的废水生物处理法除磷效果显著

据美国北卡罗来纳州罗利的 Piedmont Olsen Hensley 称,他所发明的、最近获得专利的一项废水生物处理法,可大大降低磷浓度。该系统自 1992 年 7 月以来,一直在北卡罗来纳州威尔逊一家废水处理厂运行,它每天可处理 1200 万加仑废水。在第一年运行期内,该系统在不添加化学添加剂的情况下,将磷浓度平均降至 0.27mg/L。为了达到这类处理程度,将 3 个独立的流程投入运行:利

用曝气区和固体分离区的主流活性污泥流程;侧流在缺氧条件下处理某些这类活性污泥,以去除硝酸盐,然后将其置于厌氧条件下,让理想的除磷微生物进行选择;第二侧流将有机物质发酵成能满足理想的微生物代谢需要的挥发性酸和其他产物。

小康译自 ES&T, 1994, 28(6): 254A

spheric particle structure to make it excellent in workability. The rubber products in which all calcium carbonate have been replaced with the activated coal ashes have all physical and mechanical properties meeting the requirements, those in which a half of light calcium carbonate have been replaced with the same are also practicable, and those in which less than 1/2 of medium-super carbon black have been replaced with the same can be useful. Due to its grey colour, the activated coal ashes are not suitable to be used in the products with a light or bright colour.

**Key words:** coal ash, rubber, surface modification.

#### **Study on the Simultaneous Removal of SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> from Flue Gases with Absorption and Catalysis.**

Sheng Deshu, Zhao Xin et al. (Dept. of Environ. Eng., Hunan University, Changsha 410082); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 40—42

Based on the requirements for simultaneous desulfurization and denitrification, a study was carried out on the preparation and reaction processes of the catalysts consisting of CuO as a major active component. The results from activity measurements indicate that the catalyst has the optimum activation temperature of 450 °C and the activation time of 2h. Under the conditions of reaction temperature of 400 °C, space velocity of  $2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ , CuSO<sub>4</sub>/CuO ratio by mole of over 1.46 and Cu/S ratio by mole of over 0.83, both SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> can be removed at a rate of over 90%.

**Key words:** simultaneous desulfurization and denitrification, catalyst, treatment of waste gases.

#### **Study on the Treatment of Wastewater from the Production Process of Jiemycin.**

Lin Shiguang (Center for Environ. Control, Zhongshan (Sun Yetsen) University of Medical Science, Guangzhou 5100631), Luo Guowei et al. (Institute of Environ. Sci., South China Normal University); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 43—45

A feasibility study was carried out on the use of the acidic hydrolysis two stage bacteria-added biological contact oxidation/coagulation process to treat the highly concentrated wastewater from the production process of Jiemycin. The results from this pilot study show that when the influent had a COD concentration in the range of 3500—5000mg/L and a BOD concentration in the range of 1000—1500 mg/L, there were an average COD removal of over 95% and an average BOD removal of over 96%, resulting in an effluent in compliance with the national standards for wastewater discharge under GB8978-88.

**Key words:** jiemycin wastewater, acidic hydrolysis, bacteria-added biological contact oxidation, coagulation and flocculation, wastewater treatment.

#### **Study on the Role of Sulfuric Acid in the Catalytical Hydrolysis of Black Liquor from Straw Fiber Pulping Process.**

Yang Runchang et al. (Dept. of

Chem. Eng., Xiangtan University 411105); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 46—48

Sulfuric acid was found to have a catalytical function in promoting the hydrolysis of black liquor from a reed fiber pulping process. The results from this study show that under the conditions of applied pressure and heating (0.2—0.6 MPa, 130—165 °C), sulfuric acid allowed over 99% of lignin in the black liquor to be acid settled, dewatered, carbonized and then separated from the black liquor. More than 62% of theoretical aldehyde content were hydrolyzed, dewatered and then converted to furfural.

**Key words:** straw fiber pulping, black liquor, sulfuric acid, catalytical hydrolysis, lignin.

#### **Study on the Degradation of Active Bright Red X-3B by Immobilized Purple Non-sulfur Photosynthetic Bacteria.**

Niu Zhiqing, Wu Guoqing et al. (Dept. of Environ. Eng., Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 49—52

The spent dye bath of active Bright Red X-3B was treated by using aggregation and cross linkage immobilized purple non-sulfur photosynthetic bacteria (PSBs). The PSBs and their immobilized cells were compared for some of their performances. It was found that both of the cells had an optimum reaction temperature in the range of 30—40 °C, and the immobilized cells had an optimum reaction pH in the broader range of 7.5—9.4, with a better thermal stability. Cu<sup>2+</sup> had an inhibitory effect on the enzyme activities of both cells. As compared with the immobilized cells entrapped in sodium alginate, the aggregation and cross linkage immobilized cells had a stronger power of decolorization, a higher activity of enzyme, a longer half lifetime and a more cost-effectiveness, and was simple to operate and easy to be applied on a full-scale.

**Key words:** purple non-sulfur photosynthetic bacteria, immobilized cells, decolorizing enzyme, active bright red X-3B.

#### **Study on the Use of TFJF Model Combustion Catalyst for the Pollution Control of Waste Gases from Stoving Enamel.**

Zhou Renxian, Fang Heliang et al. (Dept. of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 53—55

TFJF Model Catalyst, a noble metal carried over a natural zeolite/cordierite honeycomb carrier, was developed and examined for its application to the pollution control of the off-gas from the stoving enamel process of enamel covered wires manufacturing. The results show that the temperature for a 98% conversion rate was 180—220 °C for aromatic hydrocarbons and 220—240 °C for cresylols. The catalyst was resistant to a temperature as high as up to 800 °C and had a better efficiency of cleaning up the gaseous wastes from stoving enamel processes. For a highly concentrated