



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201912169

中图分类号 X701

文献标识码 A

程俊峰, 卿梦霞, 王乐乐, 等. 脱硝催化剂及运行参数对燃煤电厂 SO_3 生成的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 3111-3120.

CHENG Junfeng, QING Mengxia, WANG Lele, et al. Influence of SCR catalysts and operating parameters on SO_3 generation in coal-fired power plants[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 3111-3120.

脱硝催化剂及运行参数对燃煤电厂 SO_3 生成的影响

程俊峰¹, 卿梦霞², 王乐乐³, 向军^{3,*}

1. 北京清新环境技术股份有限公司, 北京 100142

2. 长沙理工大学能源与动力工程学院, 长沙 410114

3. 华中科技大学, 煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074

第一作者: 程俊峰(1974—), 男, 博士, 高级工程师。研究方向: 燃煤烟气治理。E-mail: lcc12000@sina.com

*通信作者: 向军(1968—), 男, 博士, 教授。研究方向: 污染物生成与控制。E-mail: xiangjun@hust.edu.cn

摘要 为实现燃煤电厂尾部烟气中 SO_3 的有效控制, 实现燃煤电厂安全经济运行与污染物超低排放, 选取不同燃煤电厂的商业 V/W/Ti 系脱硝催化剂研究 SO_3 的生成特性, 系统地探讨了不同催化剂及运行参数(温度、空速、 O_2 、 SO_2 和 NH_3 :NO 比)对燃煤电厂尾部烟气中 SO_3 生成的影响, 以期为燃煤电厂 SO_3 治理提供指导。结果表明: 催化剂化学组成显著影响 SO_3 的生成, 催化剂中 V 负载量是决定 SO_3 生成的重要参数; V 负载量为 1%~3% 时, 负载量的增加可对 SO_3 的生成起促进作用, 而 Si 对 SO_3 的生成起显著抑制作用。对于催化剂样品 A, 当空速达到 $10\ 000\ \text{h}^{-1}$ 时, SO_3 生成将不再随空速的增加而变化。随着反应温度的升高, 催化剂表面 SO_3 生成率逐渐增加。温度的升高有利于催化剂中活性组分 V^{3+} 和 V^{4+} 之间的转化, 从而提高催化剂的氧化活性。即使燃煤电厂负荷降低, 当烟气温度低至 $280\ ^\circ\text{C}$ 时, 催化剂表面仍然有 SO_3 生成。此外, 烟气中不同组分也会影响 SO_3 的生成。随 SO_2 浓度的增加, 生成的 SO_3 通过竞争吸附抑制 SO_2 的氧化, 导致 SO_3 的生成率降低。而 O_2 、 NH_3 和 NO 的存在将促进 SO_2 的转化, 且浓度越高, 其促进作用越大。综合上述结果可以看出, 催化剂表面 SO_3 的生成受催化剂组成、温度、空速、 O_2 、 SO_2 和 NH_3 :NO 比值等多种因素影响, 在实际工程中应综合考虑各因素的影响以实现燃煤烟气 SO_3 的有效控制。

关键词 催化剂; SO_2 转化; SO_3 生成; 温度; 空速; 氧量; NH_3 :NO 比值

近年来, 由于 V/W/Ti 系催化剂的高催化活性与热稳定性, 其被广泛地应用于燃煤电厂的选择性催化还原(SCR)脱硝单元^[1-3]。对于负载了钒氧化物的催化剂, 在 SCR 反应过程中会发生 SO_2 催化氧化生成 SO_3 的副反应, 其转化率为 SO_2 浓度的 0.5%~2%^[4-6]。 SO_3 是硫酸液滴和硫酸盐气溶胶等细微颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)的来源之一, 此外, 其会增加烟囱中排烟的不透明度, 并对锅炉运行产生不利影响^[7-10]。现有技术尽管可以从 SCR 下游通过喷射碱性物质来控制 SO_3 的排放, 但由于运行成本太高且不能避免 SO_3 生成对催化剂活性的影响, 因此, 应从催化剂入手最大限度地降低 SO_2 的氧化率。为减少 SO_3 的形成, 应尽可能降低燃煤电厂 SCR 催化剂中 V_2O_5 的添加量^[11]; 然而, 为实现高 NO_x 脱除效率, 催化剂需要负载较高含量的 V_2O_5 ^[12]。因此, 需要同时兼顾高 NO_x 脱除效率和低 SO_3 生成量之间的平衡。

收稿日期: 2019-12-29; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0601802); 国家自然科学基金资助项目(51976072)

为减少 SO_2 氧化并减轻 SO_2 对催化剂的毒性作用, 研究人员探讨了 SO_2 在不同催化剂上的氧化特性, 并尝试使用不同的活性成分代替 V_2O_5 或添加助剂以减少 SO_2 引起的副作用。WOJAYANTI 等^[13]发现, 铜和铁基沸石催化剂比钒催化剂具有更高的氨储存能力。YU 等^[14]在 SO_2 和 H_2O 对催化剂活性影响的研究中发现, $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 催化剂比其他 Mn 基催化剂具有更好的抗 SO_2 中毒性。在 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 中加入的 SO_2 会在催化剂的表面以酸性硫酸铁的形式对 Fe/CNTs 产生不可逆的影响^[15]。WOJAYANTI 等^[13]报道了 Cu-SSZ-13 催化剂在 SO_2 存在下的催化活性, 发现 SO_2 会造成催化剂中毒而使其失活。有研究^[16]发现, SO_2 对催化剂活性的影响更为温和且与物种无关, 而 SO_3 的存在对催化剂性能影响更为显著且更难逆转。HUANG 等^[17]在 $\text{WO}_3(\text{HWO})$ 上添加 V_2O_5 以开发 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HWO}$ 催化剂, 发现其在 SCR 反应中表现出抗碱和抗硫中毒的特性。LIN 等^[18]发现 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂在 SO_2 存在下会完全失活。此外, 也有部分研究者^[19-21]探究了新型低温催化剂配方, 但研究的催化剂种类多样且并未实现工业应用, V/W/Ti 系催化剂仍是目前使用的主流催化剂, 因此, 有必要深入研究 V/W/Ti 系催化剂表面 SO_3 的生成特性。

MA 等^[22]报道了 V_2O_5 在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 上去除 SO_2 的主要作用, 表明 V_2O_5 将通过类似 VOSO_4 的中间物质催化 SO_2 氧化, 其会与 O_2 反应生成 SO_3 和 H_2SO_4 。SHANG 等^[23]研究了 SO_2 在 TiO_2 颗粒上的非均相反应, 发现 SO_2 在 TiO_2 颗粒上非均相反应的主要产物是硫酸盐。这些研究仅用于单一反应, 并且该反应中使用的催化剂仅具有单一组分, 不能代表电厂使用的商业催化剂。此外, SO_3 是一种高活性物质, 其测量非常困难^[24]。SCHWAMMLE 等^[25]与 ZHENG 等^[26]研究了 SO_2/SO_3 的转化, 发现 SO_2 氧化随壁厚几乎呈线性增加, 受 NH_3 的抑制程度较大。LI 等^[27]发现 NO 促进了 SO_2 向 SO_3 的转化。本团队的前期研究中也发现, 烟气中的 H_2O 与 CO_2 等也会影响 SO_3 的生成^[2]。实际烟气的成分很复杂, 各气体组分对 SO_2 氧化的影响尚不清楚, 其机理尚未得出明确的结论, 因此, 需要了解多组分复合气体气氛下催化剂表面 SO_2 催化氧化成 SO_3 的特性。

本研究旨在了解商用 V/Ti/W 系 SCR 催化剂上的 SO_2 催化氧化生成 SO_3 的特性, 利用 BET、XRF、XRD 等仪器对催化剂的物化特性进行分析, 研究了 SO_2 对商用 V/Ti/W 系 SCR 催化剂脱硝性能的影响, 并在固定床反应系统上研究了催化剂组分 (V 含量)、操作条件 (温度、空速) 和进气组分 (O_2 、 SO_2 和 NH_3 与 NO 的体积比 ($\text{NH}_3:\text{NO}$)) 等因素对催化剂表面 SO_3 生成反应的影响特性, 以期为实现燃煤电厂排放烟气中 SO_3 的有效控制及污染物超低排放提供参考。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

本研究选取 5 种商用的蜂窝式催化剂, 截距 8.27 mm, 内壁厚 1.00 mm。因催化剂为方形, 为方便实验操作, 将催化剂样品破碎、筛分为平均粒径为 20~40 目的颗粒, 以减少因催化剂形态导致的反应器设计以及气路短路等一系列其他因素对实验结果的影响, 最终制得的催化剂为淡黄色小颗粒。

1.2 SO_x 检测方法

采用化学法测量 SO_3 的生成量, 参照 ASTM D-3226-73T, SO_3 取样采用控制冷凝法, 在温度为 65~100 $^\circ\text{C}$ 时将 SO_3 从烟气流中分离并取样, 同时计量收集时间。采用离子色谱仪 (ThermoFisher ICS1100) 分析试样中 SO_3 的含量, 并计算相应的 SO_3 摩尔量。采用 NaOH 溶液收集 SO_2 , 在 NaOH 溶液中添加 5 mL 30% 的 H_2O_2 溶液, 使得吸收的 SO_2 完全氧化为 SO_3 , 随后采用离子色谱仪测量吸收液中 SO_2 的含量, 根据烟气流量计算相应的 SO_2 摩尔量。实验中 SO_3 生成率的计算方法见式 (1)。

$$\eta = \frac{C_{\text{SO}_3}}{C_{\text{SO}_3} + C_{\text{SO}_2}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： η 为SO₃生成率； C_{SO_3} 为SO₃摩尔量； C_{SO_2} 为SO₂摩尔量。

1.3 催化剂SO₃生成性能实验

SO₃生成实验系统如图1所示。整个系统由配气混气系统、水蒸气发生器、反应系统、烟气收集以及测量记录部分组成。由于实验条件有限，不考虑实际使用中飞灰的影响，混气由NH₃、NO、O₂、SO₂和N₂组成，其中N₂为平衡气。实验过程中总的气流量为1 L·min⁻¹，通过质量流量计控制各组气体的浓度。为模拟催化剂在燃煤锅炉中的使用情况，同时简化气路流程，实验时将5种气体先在混气瓶内混合均匀，然后通入水蒸气发生器的加热炉中预热，最后进入反应器中进行反应。水蒸气发生器出口与反应炉之间的管道缠绕有伴热带，以防止烟气在中间冷却影响实验结果。

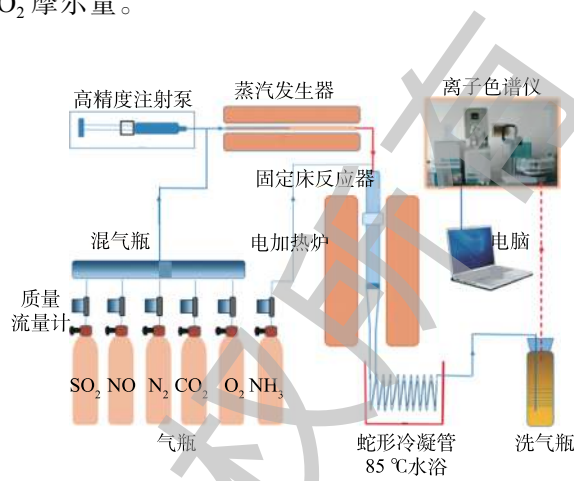


图 1 SO₃生成实验系统

Fig. 1 Experimental system of SO₃ formation

反应炉为一段式加热的立式炉，脱硝反应时将反应器插入炉内，气流上进下出。反应器为内径20 mm、长590 mm的石英管。为了固定催化剂颗粒，石英管中间靠近反应炉热电偶的位置设计有一个80目筛板。为了使加热炉实际温度与设定的催化剂反应温度接近。实验时在石英管内部插入一个K型热电偶，并连接至烟气分析仪，同时记录实际反应温度和气体中各组分的浓度。通过调节加热炉的温度，使反应管内催化剂的温度与实验设计值相符合。

1.4 催化剂表征

催化剂的比表面积和孔结构采用BET方法测试，在美国麦克公司的快速比表面积与孔隙度分析仪上进行测试，仪器型号为ASAP2020。测试前，样品在350℃的条件下进行脱气处理，处理时间为5 h。使用EDAX公司的XRF分析仪测定催化剂样品上的元素组成，仪器型号Eagle III，分析仪在4 kW下操作并使用RhK α 辐射作为X射线源。晶体的结构通过X射线衍射(XRD)测试，采用荷兰帕纳科公司生产的型号为Empyrean的仪器，测试辐射源为CuK α ，射线发生器的最大管压和最大管流分别为40 kV和40 mA。XRD测试的扫描角度 2θ 为20°~80°，扫描步长为0.017°。

2 结果与讨论

2.1 催化剂物化性质

催化剂的活性成分及其他表面沉淀物含量如表1所示。可以看出，TiO₂作为载体，在催化剂中占主要部分，V和W作为催化剂的活性物质和助剂，在催化剂中分别占1%~2%和2%~10%。除此之外，还有Si和Ca等元素。同时可以发现，在5种催化剂的表面均存在不同含量的S，主要是

表 1 催化剂样品的化学组成
Table 1 Chemical composition of catalyst sample

催化剂	Al	Si	S	Ca	Ti	V	Fe	W	Au
A	0.74	0.86	2.11	0.69	83.81	1.73	0.08	7.73	2.25
B	1.06	2.56	1.42	0.93	83.88	1.51	0.09	6.48	2.08
C	0.98	1.35	0.82	1.18	82.28	2.68	0.08	7.9	2.73
D	1.15	3.42	0.88	1.25	76.96	1.87	0.16	11.62	2.68
E	7.82	53.46	0.79	4.96	28.03	1.74	0.44	2.26	0.51

因为催化剂在运行一段时间后,烟气中的S会部分沉积在催化剂表面,这也是造成催化剂失活的原因之一。表2给出了实验中催化剂样品的物理特性。几种催化剂样品的比表面积、孔容与孔径均存在较大的差别,但是相对应的比表面积均较大。图2为催化剂的XRD谱图。结果表明,催化剂表面的衍射峰均为锐钛矿型的 TiO_2 ,并且没有在表面发现 WO_3 和 V_2O_5 的晶体和金红石化的 TiO_2 ,说明活性物质在催化剂表面分散度很好。

表2 催化剂样品的物理特性

Table 2 Physical properties of catalyst samples

催化剂	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
A	50.04	0.25	20.11
B	65.99	0.32	19.17
C	12.37	0.11	36.54
D	35.69	0.23	26.29
E	115.14	0.23	8.03

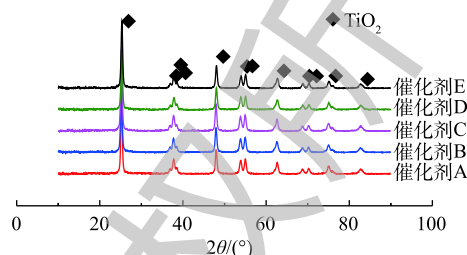
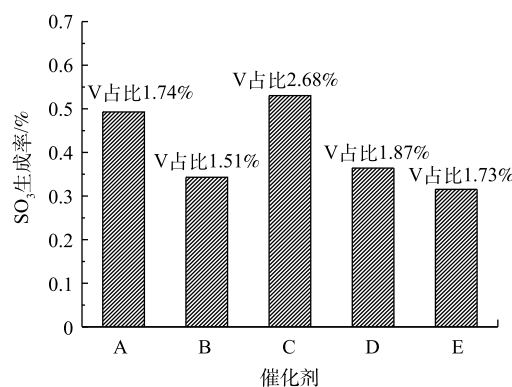


图2 不同催化剂的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of different catalysts

2.2 催化剂化学组分对 SO_3 生成率的影响

图3给出了催化剂A~催化剂E的 SO_3 生成率,反应温度为 360°C ,空速为 $10\,000\text{h}^{-1}$, $600 \times 10^{-6}\text{SO}_2$, $3\%\text{O}_2$ 。可以看出,不同催化剂的 SO_3 生成速率在相同的反应条件下表现出明显的差异,这主要是由于不同催化剂的化学组成和物理结构的影响。通过比较催化剂A、B和C的化学组分发现,3种催化剂中各组分含量差异并不显著。通常,催化剂中V组分为 $1\% \sim 5\%$,V含量的高低会显著影响催化剂的脱硝与氧化活性。对比3种催化剂表面的 SO_3 生成率,可以发现催化剂上的 SO_3 生成率按 $\text{C} > \text{A} > \text{B}$ 的顺序降低,这与催化剂上V含量降低的顺序相同而与催化剂的比表面积与孔容的降低顺序相反。这些结果表明,V负载量是决定 SO_3 生成的重要参数,物理特性对 SO_3 生成的影响低于化学成分性质。催化剂D中V含量最高,催化剂A与E中V含量基本一致,但比较催化剂A、D和E上 SO_3 的生成速率发现,其与催化剂上V相应的含量变化并不一致,催化剂上 SO_3 的生成率按 $\text{A} > \text{D} > \text{E}$ 的顺序降低,说明催化剂中其余组分影响了 SO_3 的生成。对比催化剂中其余组分发现,3种催化剂中W与Si的差异较为显著,催化剂D中W的相对含量较高,而催化剂E中的Si相对含量较高。已有研究^[27-28]同样发现,催化剂中的W与Si会抑制 SO_3 的生成,这与本研究中催化剂D与E上相应的 SO_3 生成率降低相一致。因此,可以得出结论,催化剂中W与Si的添加在 SO_3 生成中起着显著的抑制作用。

图3 不同催化剂的 SO_3 生成率Fig. 3 SO_3 formation rates of different catalysts

在实际应用中,一方面应保证足够的V含量以提高催化剂脱硝效率;另一方面,不能单一提高V含量,也应控制相应的 SO_3 生成量。催化剂中组分W与Si等对 SO_3 的生成起抑制作用。在催化剂的制备过程中,除控制V含量以外,也可添加相应的活性组分(如W与Si等)控制 SO_3 的生成。在V/W/Ti系催化剂中添加Si可以有效地抑制锐钛矿向金红石 TiO_2 的转变,抑制晶粒的生长与催化剂比表面积的收缩。此外,添加Si后,V在催化剂表面高度分散,催化剂的水热稳定性显著提高^[28-29]。在实际运行过程中,催化剂的选择也应综合考虑脱硝效率与 SO_3 生成率2个指标。

2.3 空速对催化剂 SO₃ 生成率的影响

本研究考察了空速对催化剂 A 和催化剂 B SO₃ 生成率的影响。在本实验中, 反应温度为 360 °C, 600×10⁻⁶ SO₂, 3% O₂, 实验过程保持总气体流量始终为 1 L·min⁻¹, 空速的变化通过改变催化剂床层的体积获得, 这也会导致气体停留时间的变化。由于 SO₂ 氧化速率受 SO₂ 氧化反应控制, 停留时间越短, 意味着反应时间越短。空速对催化剂 A 和 B 上 SO₃ 生成的影响如图 4 所示。当空速从 4 000 h⁻¹ 增加到 10 000 h⁻¹ 时, 催化剂 A 的 SO₃ 生成率明显降低; 但当空速进一步增加到 90 000 h⁻¹ 时, SO₃ 生成率几乎保持不变。当空速从 4 000 h⁻¹ 增加到 30 000 h⁻¹ 时, 催化剂 B 的 SO₃ 生成率也明显下降; 当空速进一步增加到 90 000 h⁻¹ 时, 几乎不再变化。这主要是由于在低空速条件下, SO₃ 的生成受气体扩散与化学反应量 2 个方面的影响, 当空速增加到一定程度后, 外扩散影响基本消失, SO₃ 的生成主要由化学反应控制, 因此, 不再随着空速的增加而变化。由于催化剂 A 上的 V 含量高于催化剂 B, 因此, 当 SO₃ 的生成主要受化学反应控制时, 催化剂 A 上的 SO₃ 生成会高于催化剂 B。

2.4 反应温度对催化剂 SO₃ 生成率的影响

图 5 给出了催化剂 A 和催化剂 B 的 SO₃ 生成率与反应温度的关系, 空速为 10 000 h⁻¹, 600×10⁻⁶ SO₂, 3% O₂。结果表明, 随着反应温度的升高, 催化剂 A 和催化剂 B 的 SO₃ 生成率逐渐增加。这表明, 随着温度的升高, 催化剂的氧化活性增加。而从实验结果可以看出, 即使反应温度降至 280 °C, 仍然会产生 SO₃。如果 SCR 装置长期在 280 °C 以下运行, 则存在由 NH₄HSO₄ 的生成引起的催化剂堵塞的风险。

V 在催化剂的氧化活性中起着至关重要的作用, 催化剂 A 在不同温度下反应后的 V2p XPS 光谱如图 6 所示。可以看出, 可以分配给 V⁴⁺ 的位于 516.17 eV 的初始峰随着反应温度的升高而消失。此外, 在位于 515.25~516.25 eV 的 360 °C 和 400 °C 处形成 V⁴⁺ 的新峰, 这也表明形成了新的钒化合物。许多研究证明, 活性组分中间价的存在有利于提高反应活性^[30], SO₂ 氧化反应中新的钒化合物可能是类 VOSO₄ 中间体^[31]。另外, 如图 6 所示, 随着温度的升高, 分配给 V⁵⁺ 的 516.5~518.5 eV 的另一个峰的结合能转移到更高的值, 并且其相对量逐渐增加, 这是由于 V⁵⁺ 比例随温度的升高而增加的原因造成的^[32]。在此过程中, SO₃ 生成的催化反应可表示为式 (2) 和式 (3)。



在催化反应中, V⁴⁺ 中间体的产生在促进 SO₃ 生成中起着至关重要的作用^[33-34]。催化剂的氧化

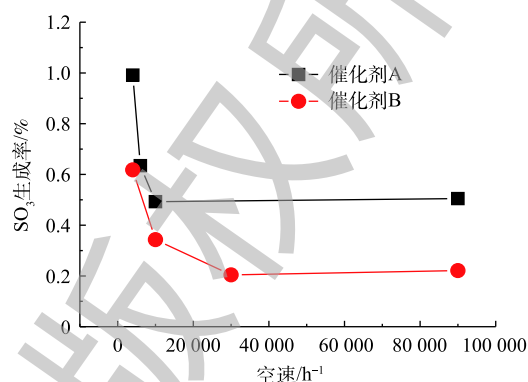


图 4 空速对 SO₃ 生成率的影响

Fig. 4 Effect of space velocity on the formation rate of SO₃

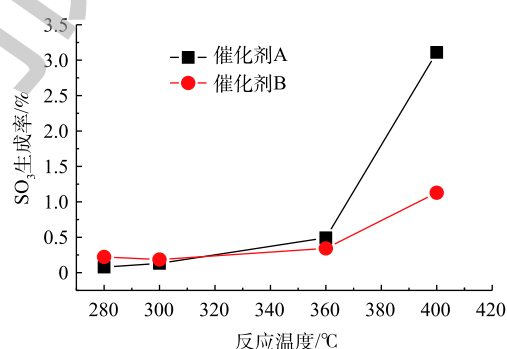


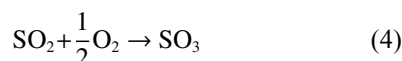
图 5 反应温度对催化剂上 SO₃ 生成率的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on the formation rate of SO₃ on catalyst

活性也依赖于 V^{5+} 和 V^{4+} 之间的转化，而温度的升高有利于这一反应的进行。

2.5 进气组分对催化剂 SO_3 生成率的影响

SO_2 浓度对 SO_3 生成率的影响如图 7 所示，反应温度为 $360\text{ }^\circ\text{C}$ ，空速为 $10\ 000\ \text{h}^{-1}$ ， 3% O_2 。当 SO_2 浓度从 400×10^{-6} 增加到 $1\ 200 \times 10^{-6}$ 时，催化剂 A 和 B 的 SO_3 生成速率都降低。由于 SO_2 氧化反应比催化剂孔内的 SO_2 扩散慢得多，因此， SO_3 生成率主要受 SO_2 氧化反应的控制而不是催化剂孔内的 SO_2 扩散。 SO_2 浓度对 SO_3 生成的影响非常复杂。一方面， SO_2 分压的增加将导致反应式 (4) 向正反应方向移动，并且 SO_2 的氧化将加速。



另一方面，当方程式 (4) 向正反应方向移动时， SO_3 分压将增加，这可能与 SO_2 竞争吸附在催化剂上有关。 SO_3 将对 $V-O-Ti$ 键上的桥接氧电子产生更大的吸引力，从而优先吸附 SO_3 。因此，随着 SO_2 浓度的增加， SO_3 的生成率相对降低。

O_2 的存在是 SO_2 氧化的先决条件，催化剂表面的 O 物种有助于 SO_2 氧化。氧气浓度对催化剂 A 和 B 上 SO_3 生成的影响如图 8 所示，反应温度为 $360\text{ }^\circ\text{C}$ ，空速为 $10\ 000\ \text{h}^{-1}$ ， $600 \times 10^{-6}\ SO_2$ 。可以看出，随着氧气浓度的增加， SO_3 的生成率略有增加。这表明在该实验条件下， O_2 浓度在催化剂表面上未完全平衡。 O_2 浓度的增加将促进 O_2 在催化剂表面的吸附，从而加速 SO_2 的氧化。然而，DUNN 等^[6]研究了 O_2 体积分数为 $1\% \sim 18\%$ 时的 SO_2 氧化情况，发现当 O_2 为 $2\% \sim 6\%$ 时，催化剂表面吸附的 O_2 达到饱和，随着 O_2 的增加， SO_2 的转化率保持不变，这说明不同催化剂其氧饱和度和活化能力是不同的。在本实验条件下， O_2 的吸附和活化能力未达到平衡，而且随着 O_2 体积分数的增加而增加，但是增加到 5% 时， SO_3 生成率仍然低于 0.8% ，表明 O_2 体积分数对氧化反应的影响远小于其他因素^[22]。

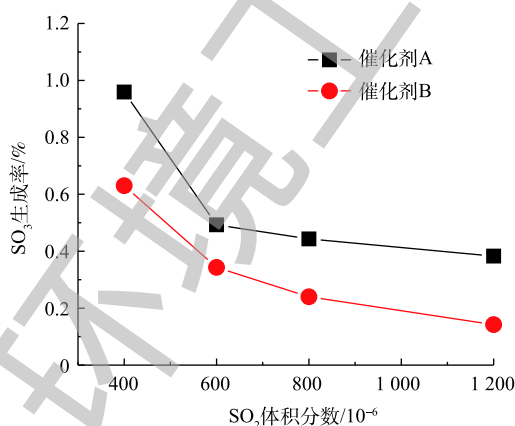


图 7 SO_2 浓度对 SO_3 生成率的影响

Fig. 7 Effect of SO_2 concentration on the formation rate of SO_3

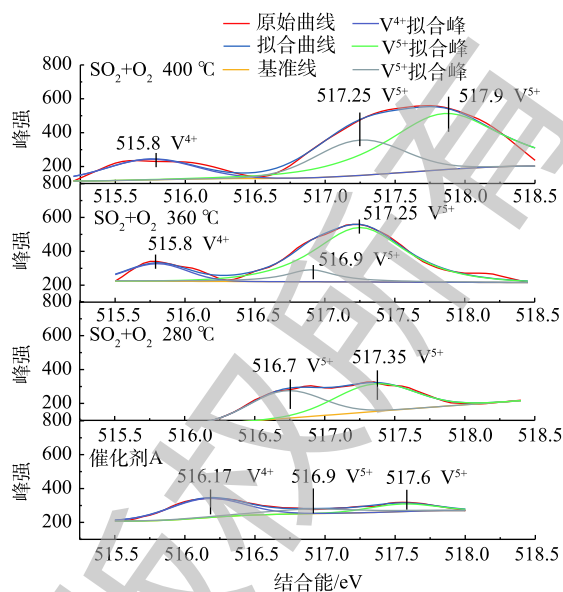


图 6 不同条件下反应后催化剂 A 表面的 $V2p$ XPS 光谱
Fig. 6 $V2p$ XPS spectra of catalyst A surface after reaction under different conditions

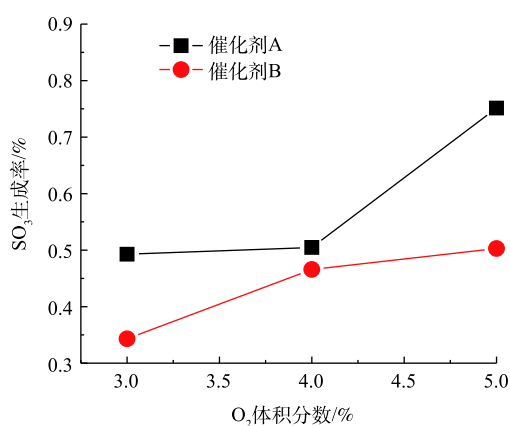
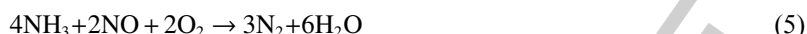


图 8 氧浓度对 SO_3 生成率的影响

Fig. 8 Effect of oxygen concentration on the formation rate of SO_3

以 NH₃ 作为还原剂, 可将 NO 在催化剂表面选择性催化还原为 N₂, 反应见式 (5)。



由于 NH₃ 还可以与 SO₃ 反应生成硫酸铵盐, 因此, 当 NH₃ 和 NO 同时存在于反应气氛中时, 它对 SO₂ 氧化的影响仍然是未知的。NH₃:NO 对催化剂 A 和 B 上 SO₃ 生成的影响如图 9 所示, 反应温度为 360 °C, 空速为 10 000 h⁻¹, 600×10⁻⁶ SO₂, 3% O₂。在 NH₃ 存在下, 加入 500×10⁻⁶ NO, 保持 NH₃:NO 为 1:1 时, 催化剂 A 和 B 的 SO₃ 生成率都进一步增加。当 NH₃:NO 增加到 1.1:1 时, 催化剂 A 的 SO₃ 生成率明显增加, 而催化剂 B 的 SO₃ 生成率却略有下降。NH₃ 和 NO 的存在将大大加速 SO₂ 的氧化。NH₃ 的加入进一步促进了 NO 的反应, 这可能是由于 3 个原因引起的^[35]: 1) 如式 (5) 所示, NH₃ 选择性催化还原 NO 会产生 H₂O, 这会通过 OH 官能团的形成促进 SO₂ 的氧化, 并且在脱硝反应时, 吸附的 NO 被还原为 N₂, 伴随着活化 O 原子的损失, 其可能被 SO₂ 氧化消耗; 2) 当催化剂表面的 SO₂ 吸附达到一定浓度时, 络合物将电离, 最终抑制 SO₂ 的吸附和氧化。NH₃ 与硫酸盐反应, 使 SO₂ 吸附平衡向正方向移动, 从而促进 SO₂ 的表面吸附; 3) NH₃ 与 SO₂ 氧化产物反应生成硫酸铵盐, 这将减少气体中 SO₃ 的含量, 如前所述, SO₃ 还将抢占 V 活性位点的 SO₂ 吸附, 因此, SO₃ 的还原将促进 SO₂ 的吸附。

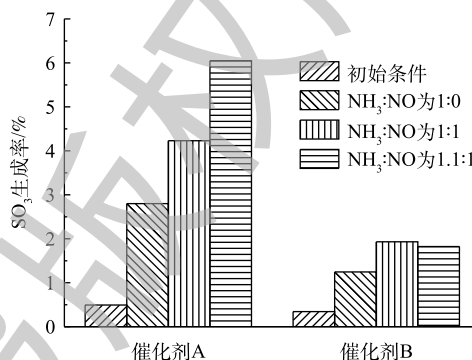


图 9 NH₃:NO 对 SO₃ 生成率的影响

Fig. 9 Effect of NH₃:NO on the formation rate of SO₃

但是, 催化剂 A 和催化剂 B 之间的变化趋势有一些差别。当 NH₃:NO 从 1:1 增加到 1.1:1 时, 催化剂 B 上 SO₃ 的生成率会略微降低。这可能由于 V 活性位点的减少, 导致催化剂 B 表面上 V 活性位点的相对含量不足以进行所有反应, 因此, 与 NH₃:NO 为 1:1 相比, SO₃ 生成率不会增加。

3 结论

1) 催化剂的化学组成对 SO₃ 的生成影响明显高于物理特性的影响, V 负载量是决定 SO₃ 生成重要参数, V 负载的增加对 SO₃ 的形成有积极作用, 而 Si 的存在对 SO₂ 的氧化起到显著的抑制作用。

2) 当空速增加到一定值时, 空速的增加将不再影响 SO₂ 的氧化, 但对于不同的催化剂, 这个值是不同的。随着反应温度的升高, 催化剂的 SO₃ 生成速率逐渐增加, 这表明随着温度的升高, 催化剂的氧化活性会增加。温度的升高有利于 V⁵⁺ 和 V⁴⁺ 之间的转化反应, 从而提高催化剂的氧化活性。即使反应温度降至 280 °C, 仍然会产生 SO₃。

3) 随 SO₂ 浓度的增加, 生成的 SO₃ 通过竞争吸附抑制 SO₂ 的氧化, 导致 SO₃ 生成率降低。总之, O₂、NH₃、NO 的存在将促进 SO₂ 的转化, 浓度越高, 促进作用越大。

参考文献

- [1] CHRISTENSEN S R, HANSEN B B, JOHANSEN K, et al. SO₂ oxidation across marine V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts: A study at elevated pressure for preturbine SCR configuration[J]. *Emission Control Science and Technology*, 2018, 4: 289-299.
- [2] QING M X, SU S, WANG L L, et al. Effects of H₂O and CO₂ on the catalytic oxidation property of V/W/Ti catalysts for SO₃ generation[J]. *Fuel*, 2019, 237: 545-554.
- [3] 潘伶, 杨沛山, 曹友洪. SCR脱硝反应器烟道内部流场的数值模拟与优化[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 2918-2924.

- [4] ZHENG C H, WANG Y F, LIU Y, et al. Formation, transformation, measurement, and control of SO₃ in coal-fired power plants[J]. *Fuel*, 2019, 241: 327-346.
- [5] SONG L Y, CHAO J D, FANG Y J, et al. Promotion of ceria for decomposition of ammonia bisulfate over V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 275-281.
- [6] DUNN J P, KOPPULA P R, STENGER H G, et al. Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 19: 103-117.
- [7] BU Y F, WANG L M, CHEN X, et al. Numerical analysis of ABS deposition and corrosion on a rotary air preheater[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 131: 669-677.
- [8] CAO Y, ZHOU H C, JIANG W, et al. Studies of the fate of sulfur trioxide in coal-fired utility boilers based on modified selected condensation methods[J]. *Environmental Science Technology*, 2010, 44: 3429-3434.
- [9] NIELSEN M T. On the relative importance of SO₂ oxidation to high dust SCR DeNO_x units[C]//Department of Energy/National Energy Technology Laboratory. Department of Energy/National Energy Technology Laboratory(DOE/NETL) Conference on SCR and SNCR for NO_x Control, 2003: 1-12.
- [10] 马双忱, 邓悦, 吴文龙, 等. SCR脱硝副产物硫酸氢铵与空预器中飞灰反应特性[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6563-6570.
- [11] FORZATTI P, NOVA I, BERETTA A. Catalytic properties in deNO_x and SO₂-SO₃ reactions[J]. *Catalyst Today*, 2000, 56: 431-441.
- [12] GUO X Y, BARTHOLAMEW C, HECKER W, et al. Effects of sulfate species on V₂O₅/TiO₂ SCR catalysts in coal and biomass-fired systems[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 92: 30-40.
- [13] WOJAYANTI K, LEISTNER K, CHAND S, et al. Deactivation of Cu-SSZ-13 by SO₂ exposure under SCR conditions[J]. *Catalyst Science Technology*, 2016, 6: 2565-2579.
- [14] YU C L, DONG L F, FENG C, et al. Low-temperature SCR of NO_x by NH₃ over MnO_x/SAPO-34 prepared by two different methods: A comparative study[J]. *Environmental Technology*, 2016, 38: 1030-1042.
- [15] TANG C, WANG H, DONG S C, et al. Study of SO₂ effect on selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Fe/CNTs: The change of reaction route[J]. *Catalysis Today*, 2018, 307: 2-11.
- [16] KUMAR A, SMITH M A, KAMASAMUDRAM K, et al. Impact of different forms of feed sulfur on small-pore Cu-zeolite SCR catalyst[J]. *Catalyst Today*, 2014, 231: 75-82.
- [17] HUANG Z W, LI H, GAO J Y, et al. Alkali- and sulfur-resistant tungsten-based catalysts for NO_x emissions control[J]. *Environmental Science Technology*, 2015, 49: 14460-14465.
- [18] LIN F W, HE Y, WANG Z H, et al. Catalytic oxidation of NO by O₂ over CeO₂-MnO_x: SO₂ poisoning mechanism[J]. *RSC Advance*, 2015, 6: 31422-31430.
- [19] 崔晶, 黄华存, 董文华, 等. F掺杂改性及其制备方法优化对V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂低温SCR脱硝性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(11): 3139-3152.
- [20] 吴里程, 王谦, 赵炜, 等. F和S共掺V₂O₅/TiO₂催化剂对NH₃-SCR活性的影响[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 7156-7160.

- [21] 汪俊, 吴相浩, 周飞翔, 等. 电厂低负荷下V-W/TiO₂基NH₃-SCR催化剂的低温改性[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(8): 2244-2250.
- [22] MA J R, LIU Z Y, LIU Q Y, et al. SO₂ and NO removal from flue gas over V₂O₅/AC at lower temperatures-role of V₂O₅ on SO₂ removal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89: 242-248.
- [23] SHANG J, LI J, ZHU T. Heterogeneous reaction of SO₂ on TiO₂ particles[J]. *Science China Chemistry*, 2010, 53: 2637-2643.
- [24] JAWOROWSKI R J, MACK S S. Evaluation of methods for measurement of SO₃/H₂SO₄ in flue gas[J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1979, 29: 43-46.
- [25] SCHWAMMLE T, BERTSCHE F, HARTUNG A, et al. Influence of geometrical parameters of honeycomb commercial SCR-DeNO_x-catalysts on DeNO_x-activity, mercury oxidation and SO₂/SO₃-conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 22: 274-281.
- [26] ZHENG C H, XIAO L F, QU R Y, et al. Numerical simulation of selective catalytic reduction of NO and SO₂ oxidation in monolith catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 874-884.
- [27] LI H L, WU C Y, LI Y, et al. Impact of SO₂ on elemental mercury oxidation over CeO₂-TiO₂ catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 319-326.
- [28] LIU X S, WU X D, XU T F, et al. Effects of silica additive on the NH₃-SCR activity and thermal stability of a V₂O₅/WO₃-TiO₂ catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalyst*, 2016, 37: 1340-1346.
- [29] KOBAYASHA M, KUMA R, MASAKI S, et al. TiO₂-SiO₂ and V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 60: 173-179.
- [30] ZHAO K, HAN W L, TANG Z C, et al. Investigation of coating technology and catalytic performance over monolithic V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 503: 53-60.
- [31] YANG B, SHEN Y S, ZENG Y W, et al. Effects of tin doping level on structure, acidity and catalytic performance of Ti-Ce-O_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by ammonia[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 418-419: 138-145.
- [32] KOBAYASHI M, HAGI M. V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂-SO₄²⁻ catalysts: Influence of active components and supports on activities in the selective catalytic reduction of NO by NH₃ and in the oxidation of SO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63: 104-113.
- [33] 束航, 张玉华, 范红梅, 等. SCR脱硝中催化剂表面NH₄HSO₄生成及分解的原位红外研究[J]. *化工学报*, 2015, 66(11): 4460-4468.
- [34] 马双忱, 金鑫, 孙云雪, 等. SCR烟气脱硝过程硫酸氢铵的生成机理与控制[J]. *热力发电*, 2010, 39(8): 12-17.
- [35] ZHOU H, ZHANG J K, ZHANG K. Investigation of the deposition characteristics of ammonium bisulfate and fly ash blend using an on-line digital image technique: Effect of deposition surface temperature[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 179: 359-368.

(本文编辑: 郑晓梅)

Influence of SCR catalysts and operating parameters on SO₃ generation in coal-fired power plants

CHENG Junfeng¹, QING Mengxia², WANG Lele³, XIANG Jun^{3,*}

1. Beijing SPC Environment Protection Tech Co. Ltd., Beijing 100142, China

2. School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China

3. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China

*Corresponding author, E-mail: xiangjun@hust.edu.cn

Abstract In order to achieve the effective control of SO₃ in flue gas of coal-fired power plants, the safe and economic operation of coal-fired power plants and the ultra-low emissions of pollutants, commercial V/W/Ti SCR catalysts used in different power plants were selected to study the characteristics of SO₃ generation. The effects of different catalysts and the operating parameters (temperature, space velocity, contents of O₂ and SO₂, ratio of NH₃:NO) on SO₃ generation in flue gas were systematically explored, which could provide guidance for SO₃ control in coal-fired power plants. The results indicated that the chemical composition of catalyst significantly affected the generation of SO₃. The amount of V supported in the catalyst was an important parameter that determined the generation of SO₃. Within loading ratios of 1%~3%, the increase of V loading promoted the formation of SO₃, while the existence of Si significantly inhibited the formation of SO₃. For catalyst A, SO₃ generation rate no longer changed with the increase of space velocity when space velocity reached 10 000 h⁻¹. With the increase of reaction temperature, the SO₃ generation rate on catalyst surface gradually increased. The increase of temperature was beneficial to the conversion reaction between V⁵⁺ and V⁴⁺, thus increasing the oxidation activity of the catalyst. Even the loading of coal-fired power plants was reduced, SO₃ would be generated on the catalyst surface at the reaction temperature as low as 280 °C. In addition, the different components in flus gas also affected the generation of SO₃. With the increase of SO₂ concentration, the generated SO₃ inhibited the oxidation of SO₂ through competitive adsorption, resulting in the reduction of SO₃ generation rate. The presence of O₂, NH₃ and NO could promote the transformation of SO₂, the higher the concentration, the greater the promoting effect. The above results showed that the characteristics of SO₃ generation on the catalyst surface were affected by various factors such as catalyst composition, temperature, space velocity, O₂, SO₂ and NH₃:NO ratio, etc. In order to achieve effective control of SO₃ in coal flue gas, the influences of various factors should be comprehensively considered in actual projects.

Keywords catalyst; SO₂ transformation; SO₃ generation; temperature; space velocity; oxygen content; ratio of NH₃:NO