

Environmental Engineering

第 15卷 第 5期 2021年 5月 Vol. 15, No.5 May 2021



http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

(010) 62941074



文章栏目: 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202004069

中图分类号 X511

文献标识码

李锐, 王博涛, 贾丽娟, 等. 改性电石渣干法催化净化工业废气中的 NO[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1599-1605. LI Rui, WANG Botao, JIA Lijuan, et al. Dry catalytic purification of NO by modified calcium carbide slag[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1599-1605.

改性电石渣干法催化净化工业废气中的 NO

李锐,王博涛,贾丽娟,高冀芸,刘晨辉,刘天成,宁平,王访1,2,*

1. 云南民族大学化学与环境学院,云南省高校民族地区资源清洁转化重点实验室,民族地区矿产资源综合利 用重点实验室,昆明650500

2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500

第一作者: 李锐(1995—), 女,硕士研究生。研究方向: 工业废气净化治理及资源化利用。E-mail: 2965655279@qq.com *通信作者:王访(1989—),女,硕士,讲师。研究方向:卫业废气净化治理及资源化利用。E-mail:wfkm330@163.com

摘 要 采用电石水解制取乙炔气体后的废渣 (电石渣) 脱除工业废气中的 NO。结果表明:通过 KOH 改性之 后,该电石渣 NO 脱除效果有显著提高;改性电石渣 NO 脱除率随反应温度的升高呈先增大后减小的趋势。正 交实验结果显示,各因素对NO脱除率的影响顺序大小为:浸渍浓度>焙烧温度>焙烧时间。NO脱除率随着 KOH浓度增加呈现先增加后下降的趋势,随着焙烧温度和焙烧时间的增加 NO 脱除率下降;当 KOH浓度为 5 mol.L⁻¹, 焙烧温度为 300 ℃, 焙烧时间为 2 h 时, 改性电石渣的 NO 脱除率可达 80.66%。表征分析结果表明, 改性电石渣微观结构明显发生改变,可为催化 NO 反应提供反应场所,生成的 K,CO,为 NO 的去除提供了更多

关键词 干法;电石渣;催化净化;KOH;NO

NO, 是我国工业炉窑排放的主要大气污染之一[1], 与酸雨[2] 和化学烟雾[3] 的形成有关。根据国 家对节能减排的具体规划,NO。的排放限值越来越严格。自2012年1月1日起,新建火力发电锅 炉及燃气轮机组的 NO_x 排放浓度限值为 100 mg·m⁻³。常见脱硝方法有湿法脱硝和干法脱硝 2 类[4-5]。 酸碱吸收法适用于以 NO₂ 为主要组成的 NO₂ 脱除;而干法脱硝中,材料与 NO 发生气-固反应进而 去除 NO_r,操作简便。

电石渣是电石水解获取乙炔气体后的废渣,主要成分为Ca(OH)2,含有少量金属氧化物 $(Al_2O_3, SiO_2, MgO, Fe_2O_3)$ 、无机物及有机物[6-10]。电石渣主要应用在化工领域和建筑领域。因其 与石灰石性质相似,且主要成分都是碱性氧化物,故其对酸性气体有较好的脱除效果,所以也被 广泛用于环境治理。王亚丽等[11]发现,当稻壳灰和电石渣按6:5的配比混合,掺入水泥生料中, 在 900 ℃ 下反应可脱除 NO 和 SO,。汪鑫[12] 在电石渣中掺杂甘蔗渣制备电石渣球粒,当反应温度 为 825~875 ℃ 时,可同时脱除 SO,和 NO。因此,利用改性电石渣干法脱除 NO 达到以废治废的目的。

本研究中,采用 KOH 对电石渣进行改性,通过脱硝性能测试及材料表征、正交实验探究改性 条件的影响,考察其对 NO 脱除的可行性,并对反应过程中的影响因素进行了研究,探讨其最佳

收稿日期: 2020-04-14; 录用日期: 2020-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51968075, 51568067); 云南省应用基础研究计划项目(2018FD053, 2018FD054)

反应条件。

1 材料与方法

1.1 改性电石渣的制备

以 KOH 溶液作改性剂,采用浸渍法将一定浓度的 KOH 溶液与电石渣按 2:1(mL:g) 混合均匀后浸渍 12 h,之后于 100 ℃ 的干燥箱中烘干,并置于马弗炉中焙烧得到改性电石渣。

X 射线荧光衍射分析 (XRF) 检测的结果如图 1 所示。电石渣的化学成分主要是 CaO,还有少量 SiO₂、MgO、Al₂O₃、Fe₂O₃等。

1.2 实验装置

材料的活性评价在自制反应器中进行。实验装置及流程如图 2 所示。本实验采用动态配气配制模拟烟气,总流量 200 mL·min⁻¹, NO 的

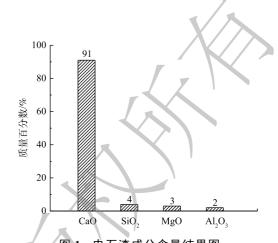


图 1 电石渣成分含量结果图

Fig. 1 Composition content of carbide slag

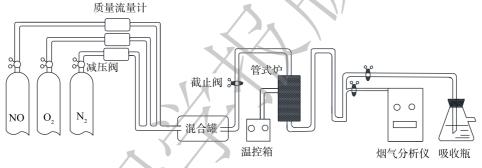


图 2 材料活性评价装置

Fig. 2 Material activity evaluation device

质量浓度为 700 mg·m^{-3} , O_2 含量 5%, N_2 作为平衡气。管式炉中直径为 6 mm 的石英管内装入 0.1 g 的电石渣。

1.3 实验方法和分析方法

- 1) 正交实验设计。改性条件对电石渣脱除 NO 效率会有影响。本研究选择 KOH 溶液浓度、焙烧温度、焙烧时间作为影响因素进行考察,采用 L_{16} (3^4) 正交表设计实验,选取的因素水平如表 1 所示。
- 2) 材料性能分析。反应器进出口气体由 MRU 红外烟气分析仪在线检测。反应中所有测试条件均不变 (气体流量 200 $mL \cdot min^{-1}$, NO 的质量为 700 $mg \cdot m^{-3}$, O_2 含量 5%)。材料性能以 NO 脱除率来衡量,计算采用式 (1)。

$$\eta_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO}_{\text{in}}} - C_{\text{NO}_{\text{out}}}}{C_{\text{NO}_{\text{o}}}} \times 100\%$$
(1)

式中: η_{NO} 为 NO 脱除率,%; C_{NO_m} 为 NO 进口质量浓度, $mg \cdot m^{-3}$; $C_{NO_{out}}$ 为 NO 出口质量浓度, $mg \cdot m^{-3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 改性电石渣干法催化净化 NO 性能评价 电石渣在改性条件为 KOH 浸渍浓度 5

表 1 正交状态表 Table 1 orthogonal state table

因素	A	В	С
水平1	2	300	2
水平2	5	400	3
水平3	10	500	4
水平4	12	600	5

注:因素A为浓度(单位 $\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$);因素B为焙烧温度(单位 $^{\circ}$ C);因素C为焙烧时间(h)。

mol·L⁻¹,焙烧温度 300 ℃,焙烧时间 3 h。电石 渣改性前后对 NO 的脱除率对比结果见图 3。由图 3 可知,电石渣改性前对 NO 的脱除率基本保持在 10% 左右,其本身对 NO 的脱除率相对较低;改性后的电石渣对 NO 脱除率均高于改性前的原材料,NO 脱除率从 6.66% 增加到 79.63%,提高了 72.92%。因此,利用改性电石渣干法脱除 NO 是可行的、有效的。经 KOH处理后,催化剂的比表面积、孔结构及表面官能团发生变化,可提高催化氧化 NO 的效率^[13-15]。

2.2 电石渣的表征分析

1) 改性前后电石渣的 SEM 分析。图 4(a) 显示电石渣原材料为块状,紧密相连,没有明显孔结构,这与王亚丽等[11] 研究结果一致。而改性后电石渣微观结构发生了变化(见图 4(b)),有大量的细小气孔出现,结构形状明显改变。微小的气孔利于吸附 NO,使 NO 得以吸附在电石渣表面[16],为脱除 NO 提供了催化反应场所。

2) 改性前后电石渣的 BET 分析。对改性前后电石渣进行 BET 测试。测试结果表明,电石渣改性前后的孔径均为中孔,其比表面积分别为 19.779 m²·g⁻¹、19.848 m²·g⁻¹。电石渣改性前后比表面积变化不明显,说明了改性电石渣物理吸附脱除 NO 的能力有限。

3) 改性前后电石渣的 XRD 分析。由图 5 可知,改性前电石渣的主要成分是 CaO,但以 Ca(OH)₂ 形式存在,这与 XRF 的分析结果 (91%) 一致 [11]。 改性后电石渣衍射峰仍以 Ca(OH)₂ 为主,但 2θ 在 25° ~45°出现了 K 的衍射峰,主要以 K₂CO₃ 形式存在。改性前后 XRD 图谱均有彼此独立且尖锐的峰,峰形明显,表明材料存在结晶或者近晶,且改性后并没完全改变电石渣的基本框架,均为晶型结构。 K₂CO₃ 峰相比于 Ca(OH)₂ 的衍射峰相对较平缓,强度不大,

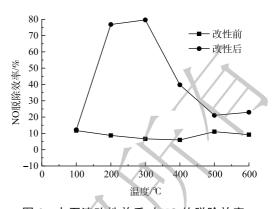
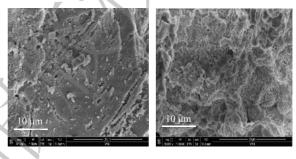


图 3 电石渣改性前后对 NO 的脱除效率 Fig. 3 Removal efficiency of NO by carbide slag before and after modification



(a) 改性前的电石渣(20 000×) (b) 改性后的电石渣(20 000×)

图 4 改性前后电石渣的 SEM

Fig. 4 SEM of carbide slag before and after modification

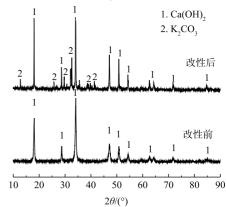


图 5 改性前后电石渣 XRD 图 Fig. 5 XRD pattern of carbide slag before and

after modification

说明 K_2CO_3 分散性更好。KOH 作活化剂时会生成 K_2O 、 K_2CO_3 等活性组分。有文献报道,活性组分进入碳晶格中,会产生大量的无序结构,从而创造更多的活性点位 (17-18],即可为脱除 NO 提供更多的活性点位。从 SEM 和 BET 的结果可知,改性电石渣微观结构明显发生改变,大量微小气孔利于吸附 NO,使 NO 附着在其表面。有文献报道,在活性组分 K_2CO_3 的作用下,将 NO 氧化为 NO_2 ,气相 NO 被 O_2 催化氧化为 NO_2 的反应机理有2 种 (19-20]。当 NO 与 O_2 反应时,主要发生反应的机理为:1) $NO+O_2 \rightarrow NO_3$, $NO_3+NO \rightarrow 2NO_2$;2) $2NO \rightarrow (NO)_2$, $(NO)_2+O_2 \rightarrow 2NO_2$,同时存在且相互竞争。低温时,主要发生机理 2 的反应。反应温度大于 327 $\mathbb C$ 时,机理 1 占优势。该实验中

NO 在改性电石渣表面发生化学反应聚合生成 $(NO)_2$, $(NO)_2$ 与 O_2 生成 NO_2 , 最终实现 NO 的 催化氧化以达到对 NO 的脱除净化目的。

2.3 正交实验结果

以改性电石渣在反应温度 300 ℃下的 NO 脱除率为参考指标,结果见表 2。表 2 中 K1、K2、K3、K4表示各因素在其水平 K1、K2、K3、K4下的 4 次实验中所得的 NO 脱除率之和;k1、k2、k3、k4则是 4 次实验的平均值;极差 R 为 k1、k2、k3、k4中最大值与最小值之差,反映各因素对考察指标的影响大小,极差越大,影响越大。

对实验结果的极差分析表明,各因素对NO 脱除率的影响顺序是浸渍浓度>焙烧温度>焙烧时间。其中,KOH浸渍浓度对脱硝效率影响最明显。由表 1 和表 2 可知,理论最优条件为 A3B1C2,即 KOH浸渍浓度为 5 mol·L⁻¹,焙烧温度为 300 ℃,焙烧时间 3 h。

2.4 改性条件对 NO 脱除的影响单因素实验

2.4.1 KOH浓度对NO脱除的影响

由图 6可知,随着 KOH浓度不断增加, NO 的脱除率呈现先升高后下降的趋势。当 KOH 溶液浓度为 5 mol·L⁻¹ 时,NO 脱除率最高,可 达到80%左右。此外,当KOH溶液浓度为 2、5和10 mol·L-1时制备得到的改性电石渣对 NO 的脱除率会先随着温度升高而升高; 当温 度为300℃时,改性电石渣对NO的脱除率达 到最大; 当反应温度超过300℃时, 反应温度 继续升高,改性电石渣对 NO 脱除率下降。当 KOH浓度为12 mol·L⁻¹时制备改性电石渣,其 NO 脱除率相较未改性电石渣有一定提高,但 对 NO 的脱除率较差,基本稳定在 10%~20%。 这是由于 KOH 浸渍焙烧后, 电石渣会负载 K,CO,,并在浓度为5 mol·L⁻¹ 时达到饱和状态, 脱硝活性效果最好。随着浓度的增加,反而不 利于 K,CO,的负载,导致脱硝活性下降[13]。因 此,浸渍适当浓度的 KOH 有利于催化氧化 NO, 但过量 K 也会导致催化剂活性降低。

2.4.2 焙烧温度对NO的脱除影响

由图 7可知, 焙烧温度为 300 ℃ 时制备的 电石渣对 NO 脱除率最好, 性能明显优于培烧

表 2 L₁₆(3⁴) 直观分析表

实验序号	A	В	C/	D
1	2	300	2	7.1
2	2	400	3	10
3	2	500	4	14.4
4	2	600	5	14.4
5	5	300	3	79.6
6	5	400	2	33.1
7	5	500	5	16.7
8	5	600	4	7.5
9	10	300	4	78.9
10	10	400	5	77.6
11	10	500	2	45.6
12	10	600	3	38.7
13	12	300	5	36.1
14	12	400	4	14.0
15	12	500	3	13.6
16	12	600	2	11.6
<i>K</i> 1	45.9	201.7	97.4	
K2	136.9	134.7	148.8	
<i>K</i> 3	240.5	90.3	114.8	
<i>K</i> 4	75.3	72.2	144.8	
<i>k</i> 1	11.5	50.4	24.4	
<i>k</i> 2	34.2	33.7	37.2	
<i>k</i> 3	60.1	22.6	28.7	
<i>k</i> 4	18.8	18.1	36.2	
R	48.6	32.3	12.2	
	A 4->** 庄(台/	÷1 1 -b = E	 事 D 4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	库(各件の)

注:因素A为浓度(单位 $mol \cdot L^{-1}$);因素B为焙烧温度(单位 $^{\circ}$ C);因素C为焙烧时间(h);性能评价指标D为NO脱除率(单位 $^{\circ}$ O)。

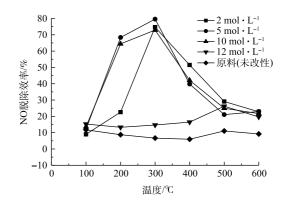


图 6 KOH 浓度对 NO 脱除的影响 Fig. 6 Effect of KOH concentration on NO removal

温度为 400、500、600 ℃ 时制备的改性电石渣。在温度升高过程中,NO 脱除率会随之升高,在焙烧温度为 300 ℃ 时达到最大。当反应温度超过 300 ℃ 时,随着焙烧温度的进一步升高,制得改性电石渣对 NO 脱除率反而下降。当焙烧温度为 400、500、600 ℃ 时,改性电石渣对 NO 脱除率相较未改性电石渣有一定提高,但 NO 脱除率总体仍然较差,基本稳定在10%~25%,随焙烧温度变化也不大。这是由于焙烧温度过高会引起电石渣的烧结、融合,活性组分分散度变差,引起脱硝活性降低[21-22]。因此,合适的焙烧温度有利于 NO 的催化氧化,焙烧温度过高也会导致催化剂活性降低。

2.4.3 焙烧时间对NO的脱除影响

由图 8 可知,随着焙烧时间的增加,制得改性电石渣对 NO 脱除率呈下降趋势。其中,当焙烧时间为 2 h 时,NO 脱除率最佳,焙烧时间为 5 h 时,NO 脱除率较低。焙烧时间低于 3 h 时,NO 脱除率都先随着温度升高而升高,并在反应温度为 300 ℃ 时达到最大。当反应温度超过 300 ℃时,随着反应温度进一步升高,NO 脱除率反而下降。焙烧时间高于 4 h 时,其脱硝效率相较未改性电石渣有一定提高,但其NO 脱除率较差。焙烧时间越长,对催化剂表面的作用时间就越长,过长的处理时间会破坏催化剂结构,使气孔堵塞,导致活性下降,不利于对 NO 的吸附。因此,适当的焙烧时间有利于催化氧化 NO,但焙烧时间过长又会导致催化剂活性降低。

综合单因素实验结果,制备改性电石渣的最优条件是浸渍浓度为 5 mol·L⁻¹,焙烧温度为 300 ℃,焙烧时间为 2 h。改性电石渣的 NO 脱除率最高可达 80.66%。其对 NO 脱除效果如图 9 所示。

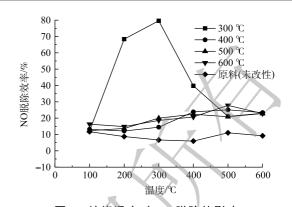


图 7 焙烧温度对 NO 脱除的影响

Fig. 7 Effect of calcination temperature on NO removal

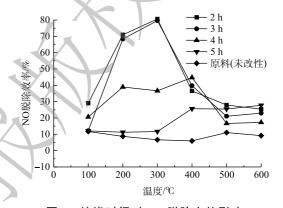


图 8 焙烧时间对 NO 脱除率的影响

Fig. 8 Effect of calcination time on NO removal rate

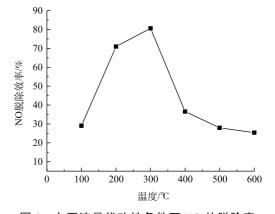


图 9 电石渣最优改性条件下 NO 的脱除率
Fig. 9 Removal rate of NO under optimal modification conditions of carbide slag

3 结论

1) 采用改性电石渣干法脱除 NO 是可行且有效的。在气体流量 200 mL·min⁻¹,NO 质量浓度为 700 mg·m⁻³, O_2 含量 5% 的反应条件下,改性电石渣的 NO 脱除率随反应温度的升高呈先增大后减小的趋势。在反应温度为 300 $^{\circ}$ 时,NO 脱除率最大。

2) 通过 KOH 改性之后,电石渣的脱硝效率明显提高。表征改性电石渣微观结构发现其结构明显发生改变,为 NO 氧化为 NO,提供了反应场所,而生成的 K₂CO₃为 NO 的去除提供了更多活性点

- 位,可提高催化氧化NO为NO。的速率。
- 3)各因素对 NO 脱除率的影响顺序:浸渍浓度>焙烧温度>焙烧时间。随着 KOH 浓度不断增加,改性电石渣 NO 脱除率呈现先增加后下降的趋势;当 KOH 溶液浓度为 5 mol·L⁻¹ 时,改性电石渣对 NO 脱除率最高,可达到 80%。随着焙烧温度和焙烧时间的增加,改性电石渣对 NO 脱除率下降。当 KOH 浓度为 5 mol·L⁻¹,焙烧温度为 300 ℃,焙烧时间为 2 h 时,改性电石渣的 NO 脱除率可达 80.66%。

参考文献

- [1] YI X, LI L, PEI L, et al. Simultaneous purifying of Hg⁰, SO₂, and NO_x from flue gas by Fe^{3*}/H₂O₂: The performance and purifying mechanism[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2018, 25(1/2): 6456-6465.
- [2] DONG R F, LU H F, YU Y S, et al. A feasible process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x in the cement industry by NH₃ scrubbing[J]. Applied Energy, 2012, 97(3): 185-191.
- [3] HAO R, WANG X, MAO X, et al. Shen. An integrated dual-reactor system for simultaneous removal of SO₂ and NO: Factors assessment, reaction mechanism and application prospect[J]. Fuel. 2018, 220: 240-247.
- [4] 史建勇. 燃煤电站烟气脱硫脱硝技术成本效益分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [5] 赵毅, 王佳男. 燃煤电厂烟气脱硝技术发展综述[J]. 化工技术与开发, 2017, 46(6): 34-37.
- [6] 程姚生, 肖独山, 徐杰, 等. 电石渣的理化性质分析及其应用研究[J]. 山东化工, 2016, 45(11): 31-34.
- [7] 阳小东, 李进. 电石渣的综合利用[J]. 聚氯乙烯, 2017, 45(9): 1-4.
- [8] 牛胜利, 刘梦琪, 路春美, 等. 电石渣负载氟化钾的催化酯交换特性研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(6): 690-696.
- [9] 蒋明, 黄小凤, 刘红盼, 等. 电石渣资源化应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(12): 4025-4031.
- [10] 马小龙, 杜佩英, 张志君, 等. 电石渣资源化利用进展[月. 山东化工, 2017, 46(19): 71-72.
- [11] 王亚丽, 陈美娜, 崔素萍, 等. 稻壳灰-电石渣复合吸收剂的脱硫脱硝性能[J]. 材料导报, 2018, 32(22): 160-164.
- [12] 汪鑫. 流态化下电石渣球粒同时脱除SO₂/NO反应特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- [13] 王访, 贾丽娟, 高冀芸, 等. 等离子体改性褐煤半焦低温催化氧化脱除NO研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2016, 25(5): 393-397.
- [14] 张波文, 唐晓龙, 易红宏, 等. 改性活性炭吸附去除NO实验研究[J]. 化工新型料, 2015, 43(7): 117-119+127.
- [15] 沈王庆, 雷阳, 陈月铃. NaOH/KOH改性柠檬渣吸附Cu²⁺、Pb²⁺和Cr ⁶⁺的研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(11): 189-193.
- [16] 辛勤, 梁长海/固体催化剂的研究方法 第八章 红外光谱法(上)[J]. 石油化工, 2004, 30(1): 72-85.
- [17] LU C L, XU S P, GAN Y X, et al. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH[J]. Carbon, 2005, 43(11): 2295-2301.
- [18] 陈潇晶, 张慧荣, 郭彦霞, 等. 氢氧化钾活化后焦粉的结构变化及其对铅吸附性能的影响[J]. 煤炭转化, 2019, 42(6): 49-55.
- [19] 童志权, 莫建红. 催化氧化法去除烟气中NO_x的研究进展[J]. 化工环保, 2007, 27(3): 193-199.
- [20] 李小海. 催化氧化NO技术研究进展[J]. 山东化工, 2018, 47(22): 48-50.
- [21] 吴彦霞, 房晶瑞, 雷本喜, 等. 载体的制备条件对Mn-Ce/Ti O_2 催化剂脱硝活性的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(7): 37-41.
- [22] 陈焕章, 李宏, 李花. 负载型Mn-Fe/ γ -Al $_2$ O $_3$ 低温脱硝催化剂的性能[J]. 化工进展, 2016, 35(4): 1107-1112. (责任编辑: 新炜)

Dry catalytic purification of NO by modified calcium carbide slag

LI Rui¹, WANG Botao¹, JIA Lijuan¹, GAO Jiyun¹, LIU Chenhui¹, LIU Tiancheng¹, NING Ping², WANG Fang^{1,2,*}

- 1. Key Laboratory for Clean Transformation of Resources in Ethnic Minority Areas of Universities in Yunnan Province, Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Mineral Resources in the Region, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China
- 2. Faculty of Environment Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China *Corresponding author, E-mail: wfkm330@163.com

Abstract The waste slag from the preparation of acetylene gas by hydrolysis of CS is applied to remove NO. Results show that the NO removal effect is significantly improved after being modified by KOH. The NO removal rate of modified CS increases first and then decreases as the reaction temperature increases. Orthogonal test results show that the the influence of various factors on the NO removal rate descreases in the order of impregnation concentration, roasting temperature, and roasting time. The NO removal rate tends to increase first and then decrease with the increase of KOH concentration. The NO removal rate decreases with the increase of roasting temperature and roasting time. The NO removal rate of the modified calcium carbide slag can reach 80.66% when the KOH concentration is 5 mol·L⁻¹, the roasting temperature is 300 °C, and the roasting time is 2 h. Characterization analysis shows that the microstructure of the modified CS has obviously changed, which provides a reaction site for catalytic NO reaction, and the generated K_2CO_3 provides more active sites for NO removal.

Keywords dry method; carbide slag; catalytic purification; KOH; NO

