

微波 GaA 型分子筛尿素催化还原烟气脱硝研究^{*}

魏在山, 林哲行, 仇荣亮, 何海明
(中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 将尿素和 GaA 型分子筛混合装入石英管中放入微波反应器里, 进行从模拟富氧废气中脱除 NO_x 的效果性能实验研究。微波 GaA 型分子筛上尿素选择性还原能有效地脱除废气中的 NO_x, NO_x 的去除率可达 92%, 烟气微波脱硝去除量可达 70.6 mg/h。尿素和 GaA 型分子筛共同使用时净化效率和微波去除量明显高于单独使用尿素或 GaA 型分子筛, 单独使用 GaA 型分子筛没有微波脱硝效果。微波脱硝效果随着入口 NO_x 浓度的增大而增大。氮氧化物的净化效率随着气体流量的增加而逐渐减小, 而微波脱硝去除量随着气体流量的增加而逐渐增大。适宜的功率为 259~280 W, 适宜的气体流量为 0.5 m³/h 左右, 微波反应器内的温度为 104~113 ℃, 明显低于 SCR 和 SNCR。微波脱硝的机理是 GaA 型分子筛催化尿素和氮氧化物发生微波诱导催化反应达到脱硝的目的。

关键词: 富氧废气; 脱硝; 氮氧化物; 微波; GaA 型分子筛; 尿素

中图分类号: X 703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 01-0103-04

我国每年 NO_x 排放量约为 770 万 t, 给国家造成巨大经济损失。每年因 SO₂ 和 NO_x 形成酸雨造成的损失达 1100 亿元。NO_x 主要来自化石燃料和硝酸、电镀等工业废气及汽车尾气。NO_x 中的 NO 和 NO₂ 是污染大气的主要成分, 能引起人体中毒、植物损害、酸雨酸雾等, 并与碳氢化合物形成光化学烟雾, 造成臭氧层的破坏。美国宇航局资助的 CHINA-MAP 项目研究结果表明, 如果不加以控制, 预计到 2010 年 NO_x 排放量将增加到 2 660~2 970 万 t。因此, 如何有效地脱除烟气中的 NO_x, 从而解决 NO_x 污染是一个亟待解决的问题, NO_x 的治理研究已成为国际环保领域的研究热点之一^[1,2]。

自 1970 年使用微波炉装置成功处理核废料以来, 微波技术迅速扩展到了化学领域。而近十几年来人们已经注意到微波在环境保护领域的应用潜力, 对微波加热机理及其特点, 在废水、废气、固体废弃物的处理, 环保材料的研制, 环境监测等方面都进行了广泛的研究。微波在环境保护领域中的应用具有快速高效、简化操作程序、环境资源回收利用率高、省时节能、成本低的特点。利用微波技术可以处理氮氧化物和二氧化硫, 同时还能有效收集废气中的炭微粒^[3]。Martin^[4] 利用 2.45 GHz 微波直接处理燃煤废气中的 SO₂ 和 NO_x, 在微波辐射作用下形成的活性基与 SO₂ 和 NO_x 结合, 生成 SO₃

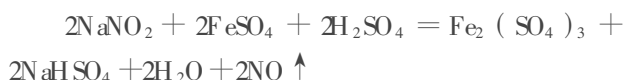
和 NO₂, 在水中形成 H₂SO₄ 和 HNO₃, 达到处理目的。张达欣等^[5] 在实验室模拟条件下进行实验, 研究了一种不用催化剂采用微波-碳还原技术处理二氧化硫的新方法。美国 Cha 公司和怀俄明州大学^[6] 联合用微波脱除燃煤锅炉烟气中的 SO₂ 和 NO_x, 脱硫率达到 95% 以上。Chang 等^[7] 用微波收集并销毁较大范围内的含氯及含氮挥发性有机物, 同时该装置还可去除燃烧后气体中的 SO₂ 和 NO_x。

微波方法和等离子体法用于烟气脱硫脱硝相比具有装置简单, 一次性投资小, 操作简单, 使用寿命长等优点^[8]。本文研究利用微波的加热特性和诱导作用去除氮氧化物的效果。

1 实验方法及工艺流程

1.1 NO 的制备

NO 的制备是采用 NaNO₂ 溶液与 FeSO₄ 饱和溶液以及 H₂SO₄ 溶液进行反应产生:



1.2 实验工艺流程

微波尿素烟气脱硝实验流程见图 1。将尿素和钙-A 型分子筛混合装入 25 mm 直径石英管中, 之后再放入微波反应器里; 微波频率为 2.45 GHz

* 收稿日期: 2005-04-13

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (04300554)

作者简介: 魏在山 (1968 年生), 男, 博士, 讲师; E-mail: weizaishan98@163.com

NO_x 气体采用动态法配制，化学法产生的 NO_x 气体进入主气道， NO_x 和空气经气体混合瓶后，混合均匀的混合气体从微波反应器的左底部进入 25 mm 直径石英管，净化后的废气由反应器右顶部排空。每次实验前，先将催化剂钙 A 型分子筛和固体还原剂尿素混合放入微波反应器内的石英管内。在实验过程中，定时用气体检知管测定微波反应器的气体进出口 NO_x (NO , NO_2) 浓度。

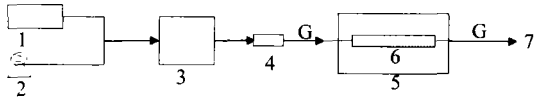


图 1 微波尿素分子筛催化还原烟气脱硝实验装置

Fig. 1 Schematic of catalytic reduction of NO_x with microwave urea and Ga A zeolites

1 NO 发生器; 2 风机; 3 气体混合瓶; 4 气体转子流量计; 5 微波反应器; 6 石英管; 7 排放口 G 气体取样点

2 微波选择性催化还原脱硝性能

2.1 单独使用尿素时微波功率对微波脱硝性能的影响

在运行时间 70 s，气体流量 $0.5\text{m}^3/\text{h}$ 进气浓度 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 的条件下，单独使用尿素时微波功率对微波脱硝的影响如图 2a 所示。随着微波功率的升高，先没有脱硝效果，到微波功率为 280 ~ 462 W 时，微波反应器才有烟气脱硝效果，微波功率为 462 W 分别可达 13% 和 $12.5\text{mg}/\text{h}$ 。经过实验测定，微波功率为 259 ~ 280 W 时，微波反应器内的温度为 104 ~ 113 $^{\circ}\text{C}$ 。这说明单独使用尿素时，又没有催化剂存在，虽然微波反应器内的温度没有达到选择性非催化还原 (SNCR) 的反应温度 930 ~ 1090 $^{\circ}\text{C}$ ，但在较高微波功率作用尿素与 NO_x 部分反应生成 N_2 ，所以脱硝效果差。

2.2 尿素和分子筛共同使用时微波功率对微波脱硝性能的影响

在运行时间 70 s，气体流量 $0.5\text{m}^3/\text{h}$ 进气浓度 $150\text{mg}/\text{m}^3$ 的条件下，尿素和分子筛共同使用时微波功率对微波脱硝的影响如图 2b 所示。随着微波功率的升高，氮氧化物的净化效率和烟气微波脱硝去除量先迅速增大，而后增加平缓，净化效率最大可达 92%，脱硝去除量最大可达 $69\text{mg}/\text{h}$ 。这说明尿素和分子筛共同使用时适宜微波功率为 280 W。试验研究表明单独使用分子筛对微波脱硝没有效果，并且单独使用尿素时微波脱硝效果差，但将尿素和 GaA 型分子筛共同使用时，GaA 型分子筛作为反应的催化剂，在催化剂的表面发生微波诱导

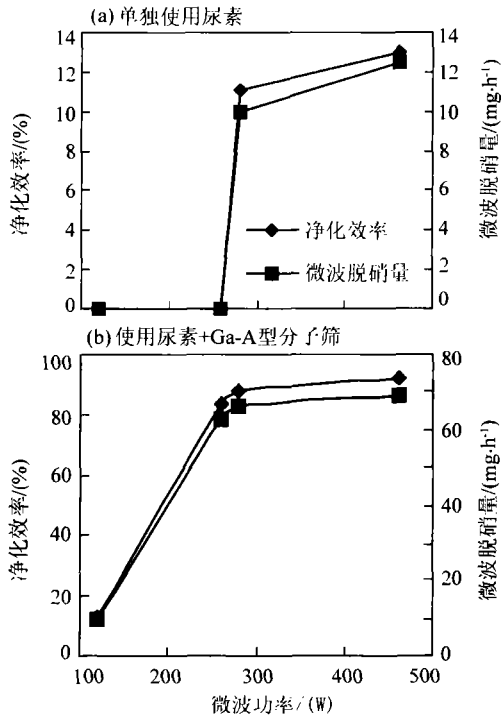


图 2 微波功率对微波脱硝的影响

Fig. 2 Effect of microwave power on denitrification with urea or urea and Ga A zeolites

激发活性基反应，尿素分解产生的 NH_2^* 与吸附在催化剂活性中心的 NO_x 、 O^* 反应生成 N_2 ，达到烟气脱硝的目的。

2.3 气体流量对微波脱硝性能的影响

微波功率为 259 W，运行时间 70 s，入口浓度 $160\text{mg}/\text{m}^3$ ，尿素和分子筛共同使用的条件下，气体流量对微波脱硝的影响如图 3a 所示。随着气体流量的增加，氮氧化物的净化效率由 92.5% 逐渐减小到 78.1%；而烟气微波脱硝去除量也是随着气体流量的增加而逐渐减小，由 $53.28\text{mg}/\text{h}$ 逐渐增大到 $65.32\text{mg}/\text{h}$ 左右，后变化较小。这说明通入气体流量较大时，废气在该微波反应器内的停留时间较短，不能满足微波反应内催化剂和微波对废气中 NO_x 等污染物的吸附、微波分解和选择性催化还原反应的时间要求，许多废气尚未与催化剂接触便被排出反应器外，从而导致了净化效率的下降。因此，要以排放标准为目标来确定微波反应器的适宜操作气体流量，这也直接关系到微波反应器的废气处理能力。在实际操作中增加气量时，应该考虑废气中污染物负荷低于微波反应器所能承受的最大负荷。从图 3a 的试验结果可以看出，发挥微波反应器的最大废气处理能力，该微波反应器应在 $0.5\text{m}^3/\text{h}$ 左右的气体流量范围内操作。

2.4 入口 NO_x 浓度对微波脱硝性能的影响

在运行时间 70 s，气体流量 $0.5\text{m}^3/\text{h}$ ，微波功

率为 259 W，尿素和分子筛共同使用的条件下，入口 NO_x 浓度对微波脱硝的影响如图 3b 所示。随着入口 NO_x 浓度的增大，氮氧化物的净化效率和烟气脱硝去除量先增大较快，而后变化较小，最大分别可达 83.3%、70.6 mg/h。这说明该微波反应器对净化处理 NO_x 浓度为 150~190 mg/m³ 的低浓度锅炉废气具有良好的净化效果。

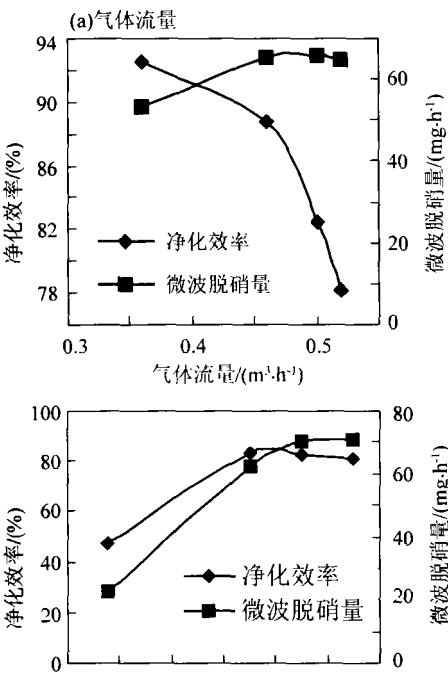


图 3 气体流量和入口氮氧化物浓度对微波脱硝的影响
Fig 3 Effect of gas flow or concentration of NO_x in inlet on denitrification

3 微波选择性催化还原脱硝机理

传统的加热过程，能量是由物质的表面通过对流、热传导和热辐射而传递到物质内部的。相反，微波能量是通过分子在电磁场的交互作用而直接传送到物质内部。对于热传递，物质之间必须有热梯度，但对于微波加热，是把电磁能转化为热能，因此微波加热过程是能量转化过程而不是热传递过程。由于能量传送方式不同，利用微波处理物质能带来许多优势。在微波加热过程中，能量的传递不依赖于物质表面的热扩散，可以达到快速及均衡的加热效果，因此可大大降低加热时间和提高整体质量^[9]。

利用微波技术可以处理氮氧化物，废气中除 NO_x 外，还有大量的 N₂、H₂O、CO₂ 和 O₂。这些物质能被 5~20 eV 之间的电子能电离和激发，形成活性基^[4-5]。微波这种高频电磁波具有高能性，可激发和电离 N₂、H₂O、CO₂ 和 O₂，形成 HO₂·、

HO₂·、N·、H· 活性基和自由电子。HO·、HO₂·、O· 又与 NO_x 反应生成 NO₂。因此，可以利用微波的高能性直接处理 NO_x。尿素在微波作用下分解产生 NH₃、H₂O、CO₂，NO_x 最终被尿素产生的 NH₃ 还原成 N₂。微波 GaA 型分子筛上尿素选择性催化还原烟气脱硝机理应是 GaA 型分子筛作为选择性催化反应的催化剂，在催化剂的表面发生微波诱导激发活性基反应，微波这种高频电磁波具有高能性，可激发和电离 N₂、O₂、H₂O 形成 OH·、O·、HO₂·、N· 活性基和自由电子。尿素微波分解产生的 NH₂· 与吸附在催化剂活性中心的 NO_x、O· 反应生成 N₂，达到烟气脱硝的目的。

按照选择性催化还原 (SCR) 过程化学反应机理，本研究认为微波 GaA 型分子筛上尿素选择性催化还原烟气脱硝机理如下：① 自由基生成：N₂、O₂、H₂O + e → OH·、O·、HO₂·、N·；② NO_x、O· 通过气相扩散到催化剂表面；③ NO_x、O· 由外表面向催化剂孔内扩散；④ NO_x、O· 吸附在活性中心上；⑤ 尿素微波分解：CO(NH₂)₂ → 2NH₂· + CO；⑥ NH₂· 从气相扩散到吸附态 NO_x 表面；⑦ NH₂· 与 NO_x、O· 反应生成 N₂ 和 H₂O：NO_x + NH₂· + O· → N₂ + H₂O；⑧ N₂ 和 H₂O 通过微孔扩散到催化剂表面；⑨ N₂ 和 H₂O 扩散到气相主体。

反应式②③主要是在催化剂表面进行的，催化剂的外表面积和微孔特性很大程度上决定了催化剂反应活性，上述 9 个步骤中速度最慢的为控制步骤。

经过实验测定，微波功率为 119~462 W 时，微波反应器内的温度为 80~120℃，低于 SCR (250~400℃) 和 SNCR (900~1100℃)，减少多余尿素的分解。

4 结 语

将尿素和分子筛吸附剂混合装入石英管中放入微波反应器里，进行从模拟废气中脱除 NO_x 的效果性能实验研究。微波分子筛吸附还原能有效地脱除废气中的 NO_x，NO_x 的去除率可达 92%。烟气微波脱硝去除量可达 70.6 mg/h。

在运行时间 70 s，气体流量 0.42~0.48 m³/h 进气浓度 110~180 mg/m³ 时，单独使用分子筛对微波脱硝没有效果；单独使用尿素净化效率最大可达 11.1%，最大去除量可达 12.5 mg/h。尿素和分子筛共同使用净化效率由 13.3% 逐渐增大到 92%，微波去除量由 10 mg/h 逐渐增大到 69 mg/h。适宜

的功率为 259 ~ 280 W, 微波反应器内的温度为 104 ~ 113 °C, 明显低于 SCR 和 SNCR。

随着入口 NO_x 浓度的增大, 氮氧化物的净化效率和烟气脱硝去除量先增大较快, 而后变化较小。随着气体流量的增加, 氮氧化物的净化效率和烟气微波脱硝去除量而逐渐减小, 要保持适宜的气体流量为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 左右即可。

微波脱硝的机理应是 G a A 型分子筛催化尿素和氮氧化物发生微波诱导催化反应达到脱硝的目的。本实验研究为微波脱硝产业化应用打下基础。

参考文献:

- [1] 许佩瑶, 张艳, 赵毅等. 锅炉烟气联合脱硫脱氮技术 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004 5(4): 50 ~ 54.
- [2] 彭会清, 胡海祥, 赵根成等. 烟气中硫氧化物和氮氧化物控制技术综述 [J]. 广西电力, 2003 (4): 64.
- [3] MAREK A W, FRANCIS P M, GRMES R W, et al. Control of nitric oxide, nitrous oxide and ammonia

- emissions using microwave plasmas [J]. Journal of Hazardous Materials 2000 74(29): 81 ~ 89.
- [4] MARTIN D. New method for removal of SO_2 and NO_x from combustion flue gases [J]. Journal of Microwave Power and Electro-Magnetic Energy 1997 32(4): 215 ~ 218.
- [5] 张达欣, 于爱民, 金钦汉. 微波 - 炭还原法处理 SO_2 的研究 [J]. 微波学报, 1998 14(4): 341 ~ 346.
- [6] 周玉昆. 微波技术在废气脱硫中应用 [J]. 化工环保, 1994 14(3): 148 ~ 152.
- [7] CHANG YU CHA, CHARLIE TCARLSLE. Microwave process for removal and destruction of volatile organic compounds [J]. Environmental Progress 2001 20(3): 145 ~ 150.
- [8] 王剑虹, 严莲荷, 周申范. 微波技术在环境保护领域中的应用 [J]. 工业水处理, 2003 23(4): 17 ~ 22.
- [9] THOSTENSON E T, CHOU T W. Microwave Processing Fundamentals and Applications [J]. Composites Part A 1999 30 1055 ~ 1071.

Catalytic Reduction of NO_x with Microwave Urea over Catalyst Ga-A Zeolites

WEI Zai-shan, LIN Zhe-hang, QIU Rong-liang, HE Haiming

(School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Microwave reactor with urea and Ga-A zeolites was set up to study removal of NO_x with excess oxygen from waste gas. The results showed that the microwave reactor can be used to reduce NO_x to the elemental nitrogen. The NO_x removal efficiency was more than 92% and the NO removal was about 70.6 mg/h. Microwave denitrification effect using both urea and Ga-A zeolites is obviously more than that only using urea or Ga-A zeolites. The single use of Ga-A zeolites in the microwave reactor has no denitrification effect. The denitrification effect was increasing with increasing the initial concentration of NO_x . The purifying efficiency of NO_x decreased, while the microwave denitrification amount increased with the increasing flow of waste gas. The optimum microwave power is 259 ~ 280 W, and the optimum flow of waste gas is about $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$, temperature is 104 ~ 113 °C, that obviously lower than SCR and SNCR. Mechanism of microwave denitrification can be described as the microwave catalytic induced reaction between NO_x from the flue gas and NH_3 decomposed by ammonium bicarbonate to produce N_2 and H_2O with Ga-A zeolites acting as catalyst.

Key words excess oxygen from waste gas; denitrification; NO_x ; microwave; Ga-A zeolites; urea