

Research on Optimization of Synergistic Reaction Path for Flue Gas Desulfurization and Denitrification Based on New Catalysts

Hongyu Li

Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu, 211100, China

Abstract

SO₂ and NO_x emitted from industrial flue gas are the main sources of air pollution. At present, due to the problems of high equipment investment, high operating cost and low synergy efficiency of traditional desulfurization and denitrification technologies, the development of efficient and synergistic purification technologies has become a research hotspot in the field of environmental engineering. This paper takes the new type of catalyst as the core and systematically analyzes the basic mechanism of the synergistic reaction of flue gas desulfurization and denitrification. In the paper, the structure of the catalyst is optimized from three dimensions: the design of active components of the catalyst, the modification of the carrier, and the screening of co-catalysts. Then, combined with process parameters such as reaction temperature, space velocity, and reactant concentration for regulation, the optimization strategy of the synergistic reaction path is finally proposed. This research provides theoretical support and technical reference for the industrial application of industrial flue gas co-purification technology, which is of great significance for reducing the emission of air pollutants and improving air quality.

Keywords

New type catalyst; Flue gas purification; Synergistic desulfurization and denitrification; Regulation of process parameters

基于新型催化剂的烟气脱硫脱硝协同反应路径优化研究

李宏宇

大唐南京环保科技有限公司, 中国 · 江苏 南京 211100

摘 要

工业烟气中排放的SO₂与NO_x是造成大气污染的主要源头, 现阶段因为传统的脱硫脱硝技术存在这设备投资高、运行成本大、协同效率低等问题, 所以开发高效协同的净化技术便成为了环境工程领域的研究热点。本文便以新型催化剂为核心, 系统地分析烟气脱硫脱硝协同反应的基本机理, 在文中从催化剂活性组分设计、载体改性、助催化剂筛选三个维度入手来优化催化剂结构, 再结合反应温度、空速、反应物浓度等工艺参数进行调控, 最终提出了协同反应路径的优化策略。该研究为工业烟气协同净化技术的工业化应用提供了理论支撑与技术参考, 对于降低大气污染物排放、改善空气质量具有重要的意义。

关键词

新型催化剂; 烟气净化; 脱硫脱硝协同; 工艺参数调控

1 引言

电力、钢铁、化工等行业排放的烟气中, SO₂ 与 NO_x 是最为最主要的大气污染物, 它们也是形成酸雨、光化学烟雾的关键前驱体, 对于生态环境与人体健康造成了严重的威胁。目前在实践当中, 由于传统脱硫技术(如石灰石-石膏法)与脱硝技术(如SCR法)多为独立运行, 因此存在着设备占地面积大、药剂消耗多、二次污染风险高等弊端, 且 NO_x 在脱硫过程中易被氧化为 NO₂, 有几率会加剧设备地腐蚀与

二次污染, 该情况难以满足协同净化的需求。所以开发能够同时实现 SO₂ 与 NO_x 高效脱除的协同净化技术, 成为了解决工业烟气污染的核心突破口。而催化剂作为协同反应的核心, 其活性、选择性与稳定性直接决定了协同净化的效率, 虽然传统催化剂(如 V₂O₅-WO₃/TiO₂)在脱硝领域地应用比较成熟, 但对 SO₂ 的吸附与转化能力却较弱, 还易受到 SO₂ 中毒的影响, 导致协同效率比较低下。

2 烟气脱硫脱硝协同反应基本机理

烟气脱硫脱硝协同反应的本质是在催化剂的作用之下, 利用氧化剂(如 O₂、NH₃、H₂O₂等)将 SO₂ 与 NO_x 同时转化为无害物质(如 (NH₄)₂SO₄、N₂、H₂O等), 其核心反应

【作者简介】李宏宇(1989-), 女, 中国吉林榆树人, 本科, 助理工程师, 从事热能与动力工程、脱硫脱硝研究。

过程涉及到了吸附、活化、氧化还原三个关键的步骤。其中在吸附阶段, SO_2 与 NO_x 分子会通过物理吸附(范德华力)或化学吸附(化学键作用)附着于催化剂表面活性位点, 此时 SO_2 易与催化剂表面羟基($-\text{OH}$)结合形成 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 等中间物种, NO_x 因分子极性较弱, 则需借助催化剂活性组分的电子转移作用才能实现稳定吸附。而在活化阶段, 催化剂活性组分(如过渡金属氧化物)会通过价态变化(如 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$)提供电子, 以此将吸附的 NO_x 活化生成 NO_2^- 、 NO_3^- 等活性中间体, 同时还会促进 O_2 分子在催化剂表面的解离, 进而形成活性氧物种(O_2^- 、 O^-), 为后续的氧化还原反应提供了氧化剂。对于氧化还原阶段来说, 活化后的 SO_2 中间体与 NO_x 中间体会发生协同反应, 此时 SO_2 被氧化为 SO_4^{2-} , NO_x 则被还原为 N_2 , 若以 NH_3 为还原剂, 还会发生 NH_3 选择性还原 NO_x 的反应($4\text{NH}_3+4\text{NO}+\text{O}_2\rightarrow 4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$), 再配合 SO_2 与 NH_3 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 即可实现 SO_2 与 NO_x 的同步脱除^[1]。然而传统的催化剂在协同反应中存在着两大瓶颈: 一是 SO_2 吸附后易在催化剂表面形成硫酸盐(如 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$), 七覆盖活性位点将导致催化剂中毒; 二是 NO_x 活化需要较高的反应温度, 但该温度与 SO_2 最佳吸附温度不匹配, 就会导致协同反应的温度区间狭窄。

3 新型催化剂的设计与制备

3.1 活性组分的筛选与掺杂改性

活性组分是催化剂实现 SO_2 与 NO_x 吸附、活化的核心, 可传统的单一活性组分(如 V_2O_5 、 MnO_2)难以同时满足脱硫与脱硝的需求, 所以采用双活性组分或多活性组分掺杂成为了新型催化剂设计的关键方向。实践当中, 过渡金属氧化物 CeO_2 具有优异的储氧与释氧能力, 其 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 的价态循环可促进活性氧物种的生成, 进而增强 NO_x 的活化效率; MnO_2 则具有较强的氧化性能, 它可将 SO_2 氧化为 SO_4^{2-} , 同时对 NO_x 还具有一定的吸附能力, 上述二者形成的 Ce-Mn 双活性组分可产生协同效应, 得以提升催化剂的协同净化性能。

3.2 载体的选择与复合改性

载体作为活性组分的支撑骨架, 其比表面积、孔结构、表面酸性与稳定性均影响着催化剂的性能。由于传统的单一载体(如 TiO_2 、 Al_2O_3)存在着比表面积小、表面酸性不足等问题, 因此应该采用复合载体来实现优势互补。而在复合载体中引入介孔分子筛(如 MCM-41 、 SBA-15), 能够进一步地调控载体孔道结构, 建议将孔径控制在 $2\text{-}5\text{nm}$, 该数值可促进反应物分子在催化剂内部的扩散, 有助于减少内扩散阻力。另外载体改性还可通过表面羟基化处理得以实现, 即采用水热法在载体表面引入大量 $-\text{OH}$ 基团, 进而增强 SO_2 的化学吸附能力, 同时还能抑制硫酸盐的形成, 使得催化剂的抗硫中毒性能得到提升。

3.3 助催化剂的筛选与添加

尽管助催化剂不直接参与到主要的反应之中, 但其可

通过调节催化剂表面电子性质、优化活性位点分布, 来提升催化剂的活性与稳定性。若将碱金属(如 K 、 Na)作为助催化剂, 可经由增加催化剂的表面碱性位点, 来增强对酸性气体 SO_2 的吸附能力, 同时话可以促进 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化。而碱土金属(如 Mg 、 Ca)可提高催化剂的热稳定性, 具有抑制活性组分烧结团聚的效果。当在 $\text{Ce-Mn/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中添加 $0.5\%\text{-}1\%$ 的 K_2O 时, SO_2 的脱除率可提升 $5\%\text{-}8\%$, 且催化剂在 450°C 高温下仍能够保持良好的结构稳定性。在此基础上, 稀土元素(如 La 、 Nd)也可作为助催化剂, 它可与活性组分形成固溶体, 用于调控活性组分的电子结构, 使 NO_x 的活化效率得到提升, 且 La 的添加可使 NO_x 脱除率提升 $3\%\text{-}5\%$, 同时还会降低反应活化能^[2]。但值得一提的是, 助催化剂的添加需控制最佳用量, 若过量添加易导致活性位点被覆盖, 反而会降低催化的剂活性, 因此需通过正交实验来优化助催化剂种类与添加比例, 确保能够实现协同性能的最大化。

4 脱硫脱硝协同反应路径优化策略

4.1 基于催化剂结构的反应路径调控

催化剂的结构决定着协同反应的路径与效率, 即通过优化活性组分分布、载体孔结构与助催化剂添加, 便可构建高效的协同反应路径。首先在活性组分分布调控方面, 可以采用浸渍法将 Ce-Mn 双活性组分均匀负载于 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体表面, 以此确保活性位点的暴露率, 进而减少活性组分团聚导致的活性损失; 同时通过调控焙烧温度($500\text{-}600^\circ\text{C}$), 使其能够形成稳定的金属氧化物晶相(如 MnO_2 、 CeO_2), 达到增强活性组分与载体相互作用、提升催化剂稳定性的效果。其次在载体孔结构调控方面, 应该将复合载体孔径控制在 $3\text{-}4\text{nm}$, 既保证了反应物分子(SO_2 、 NO_x 、 NH_3)的快速扩散, 又可通过孔道限域效应增强中间体的稳定性, 从而促进协同反应的进行^[3]。最后是助催化剂的添加, 通常可以通过调节催化剂表面酸碱性, 来优化 SO_2 吸附与 NO_x 活化的反应条件, 使其形成“ SO_2 吸附- NO_x 活化-协同转化”的高效反应路径。具体来说: SO_2 先在催化剂表面碱性位点吸附形成 HSO_3^- , 随后在活性氧物种作用下氧化为 SO_4^{2-} ; NO_x 则在 Ce-Mn 活性组分作用下活化生成 NO_2^- , 再与 NH_3 反应生成 N_2 ; 同时 SO_4^{2-} 会与 NH_3 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 以此实现了 SO_2 与 NO_x 的同步脱除。

4.2 基于工艺参数的反应路径优化

工艺参数在实践当中是影响协同反应路径与效率的重要外部因素, 对此可以通过调控反应温度、空速、反应物浓度与还原剂用量, 进一步地优化协同反应路径, 促使净化效率得到提升。基于上述内容而言, 反应温度对于协同反应的影响最为显著, 如果温度过低(低于 250°C)催化剂的活性不足, NO_x 的活化效率就会变低, NO_x 脱除率便会低于 80% ; 若温度过高(高于 450°C) SO_2 易与催化剂表面活性组分形成稳定硫酸盐, 进而导致催化剂中毒, 同时 NH_3 还易发生氧化反应($4\text{NH}_3+5\text{O}_2\rightarrow 4\text{NO}+6\text{H}_2\text{O}$), 反而会增加

NO_x地排放。因此应将反应温度控制在 300-400℃, 这样才能同时满足 SO₂ 吸附与 NO_x 活化的需求, 以实现协同效率的最大化。而空速是反映反应物与催化剂接触时间的参数, 通常空速过低 (低于 15000h⁻¹) 会导致设备的处理量小, 导致运行成本增加; 若空速过高 (高于 25000h⁻¹) 便会缩短反应物与催化剂的接触时间, 致使脱除效率降低^[4]。一般情况下, 空速控制在 15000-20000h⁻¹ 适宜, 此时 SO₂ 与 NO_x 脱除率分别稳定在 98% 与 92% 以上, 还能保证设备的处理效率。在反应物浓度方面, SO₂ 浓度过高 (高于 3000mg/m³) 极易导致催化剂硫中毒, 对此需通过前置脱硫装置将 SO₂ 浓度控制在 1000-2000mg/m³; 虽然 NO_x 浓度对脱除效率的影响较小, 但仍然需要保证 NH₃ 与 NO_x 的摩尔比 (NH₃/NO_x) 为 1.0-1.2, 因为过量 NH₃ 会导致氨逃逸, 然后造成二次污染, 可不足还会降低 NO_x 的脱除率。

4.3 基于抗中毒性能的反应路径稳定化

在工业烟气脱硫脱硝的协同反应体系中, 催化剂硫中毒是制约催化剂长期稳定运行与工艺经济性的核心瓶颈问题。原因是在协同反应过程中, SO₂ 易与催化剂活性组分 (如过渡金属氧化物) 反应生成稳定的硫酸盐 (如 MnSO₄、V₂(SO₄)₃), 而这类硫酸盐会紧密地附着于催化剂表面活性位点, 或者是堵塞催化剂的孔道结构, 致使活性位点的数量锐减、反应物分子扩散阻力增大, 最终将引发催化剂活性持续衰减, 甚至是完全失活。因此需要通过催化剂结构优化与反应条件精准调控的协同策略, 来抑制硫酸盐形成、促进硫酸盐脱附或分解。

就催化剂结构优化层面入手, 应该从活性组分调控与载体改性双维度来构建抗硫体系。一方面要选用 CeO₂ 作为核心活性组分或助催化剂, 因为其独特的 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 价态循环特性发挥着三重抗硫作用: 第一是 CeO₂ 具有优异的储氧与释氧能力, 它在协同反应中可通过 Ce³⁺ → Ce⁴⁺ 的氧化过程释放活性氧物种, 进而强化 NO_x 的活化效率, 同时 Ce⁴⁺ → Ce³⁺ 的还原过程还可与 SO₂ 发生竞争性吸附, 达到减少 SO₂ 与其他活性组分 (如 MnO₂) 接触概率的效果; 第二是 Ce³⁺ 与硫酸盐中的 O²⁻ 存在着强相互作用, 其可破坏硫酸盐的晶格结构, 促使硫酸盐分解为 SO₂ 与 CeO₂, 以实现活性位点的再生; 第三是 CeO₂ 的引入可调控催化剂表面的酸碱性质, 经由降低 Lewis 酸位点的强度, 来减少 SO₂ 的强吸附 (化学吸附) 比例, 达到抑制硫酸盐初始形成的目的。另一方面即在载体设计中引入 Al₂O₃ 构建复合载体, 原理是利用 Al₂O₃ 与 SO₂ 的选择性反应特性, 使其形成对活性组分的保护屏障。因为 Al₂O₃ 与 SO₂ 反应生成的 Al₂(SO₄)₃ 具有良好的热稳定性与分散性, 并不会像 MnSO₄ 那样紧密地覆盖活性位点, 反而可作为临时储硫位点。当反应条件发生波动时 (如温度升高), 通过缓慢地释放 SO₂, 就能避免 SO₂ 短时间内大量与活性组分发生反应^[5]。

而在反应条件调控层面, 则需围绕着硫酸盐分解动

力学与催化剂再生效率设计出精准的操作参数。其中反应温度是影响硫酸盐形成与分解平衡的关键参数: 一旦温度低于 300℃, 硫酸盐的分解活化能就比较高 (约 80-100kJ/mol), 此时分解的速率缓慢, SO₂ 就易在催化剂表面持续地吸附并生成硫酸盐。若温度升高至 350-400℃时, 硫酸盐分解活化能会有显著地降低 (降至 40-60kJ/mol), 其分解速率将提升 3-5 倍, 从而可有效地平衡 SO₂ 的吸附与分解过程, 避免了硫酸盐的累积。虽然温度超过 450℃时能进一步地加快硫酸盐分解, 但会导致 NH₃ 还原剂发生氧化副反应 (4NH₃+5O₂ → 4NO+6H₂O), 反而增加了 NO_x 排放, 甚至还可能会引发催化剂活性组分烧结 (如 CeO₂ 晶粒长大), 因此 350-400℃成为了兼顾硫酸盐分解与反应选择性的最优温度区间。

5 结语

本文以新型催化剂作为核心, 系统地研究了烟气脱硫脱硝协同反应路径的优化策略。在文章通过分析协同反应机理, 从催化剂活性组分设计、载体改性、助催化剂筛选三个维度优化了催化剂结构, 随后结合反应温度、空速、反应物浓度等工艺参数调控, 构建了高效、稳定的协同反应路径。经研究表明, 掺杂 Ce-Mn 双活性组分的 TiO₂/Al₂O₃ 复合载体催化剂, 在优化的工艺条件下 (300-400℃、空速 15000-20000h⁻¹、NH₃/NO_x=1.0-1.2), 即可实现 SO₂ 脱除率 98.5% 以上、NO_x 脱除率 92% 以上, 并且具有良好的抗硫中毒性能与循环稳定性。该研究不仅丰富了烟气协同净化的理论体系, 也为新型催化剂的工业化应用提供了技术层面的支撑。但当前的研究仍存在一些不足, 如催化剂制备成本较高、复杂烟气成分 (如重金属、粉尘) 对催化剂性能的影响尚未明确, 所以未来需进一步地优化催化剂制备工艺、降低成本, 同时还需开展复杂烟气条件下的催化剂性能研究, 旨在推动协同净化技术在电力、钢铁、化工等行业的广泛应用。

参考文献

- [1] 张雷.基于燃煤烟气脱硝的NH₃选择性催化还原技术中铈基催化剂的性能研究[D].山东省:南京大学,2015.DOI:10.27235/d.cnki.gnjju.2015.000127.
- [2] 王宝岚.基于碳基催化剂的烧结烟气低温SCR脱硝实验研究[D].:东北大学,2019.DOI:10.27007/d.cnki.gdbeu.2019.000904.
- [3] 王向民.基于快速SCR反应的低温含硫烟气脱硝实验及理论研究[D].重庆市:重庆大学,2020.DOI:10.27670/d.cnki.gcqdu.2020.000323.
- [4] 孙培亮.基于碳基催化剂和吸附还原解耦的CO脱硝及脱硫过程研究[D].山东省:山东大学,2022.DOI:10.27272/d.cnki.gshdu.2022.000344.
- [5] 冯楚淇,石焱,胡长庆,等.基于吸附材料的烟气脱硫脱硝反应动力学研究进展[J].当代化工研究,2025,(04):12-14.DOI:10.20087/j.cnki.1672-8114.2025.04.004.