

文章编号: 0253-2409(2014)03-0377-08

## SO<sub>2</sub> 对甲烷在金属铁表面还原 NO 的反应影响

苏亚欣, 苏阿龙, 任立铭, 邓文义

(东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620)

**摘要:** 采用卧式程序控温电加热陶瓷管反应器, 在 N<sub>2</sub> 和模拟烟气气氛中, 300 ~ 1 100 °C 下, 研究了 SO<sub>2</sub> 对甲烷在金属铁及其氧化物表面还原 NO 反应的影响。采用 XRD 等手段对反应前后铁催化剂样品的组成变化进行了表征, 分析了 SO<sub>2</sub> 在甲烷-铁脱硝反应中的作用机理。结果表明, 甲烷在金属铁及氧化铁表面能够高效率地还原 NO, NO 还原效率不受烟气中 SO<sub>2</sub> 的影响。在 SO<sub>2</sub> 体积分数为 0.01% ~ 0.04% 的 N<sub>2</sub> 气氛中, 温度高于 700 °C 时, 金属铁上 NO 还原率和 SO<sub>2</sub> 脱除率可同时达到 100%。在 SO<sub>2</sub> 体积分数为 0.01% ~ 0.04% 的模拟烟气中, 当温度高于 850 °C 时, NO 还原效率达到 90% 以上; 温度为 950 °C 时, NO 还原效率达到 98%, SO<sub>2</sub> 对 NO 还原效率的影响可忽略。当反应温度为 1 000 °C 时, 在含 0.02% SO<sub>2</sub> 的模拟烟气中, 甲烷的体积分数为 1.13% 时, 持续 100 h 金属铁表面上的 NO 还原效率都能保持 95% 以上。

**关键词:** NO 还原; 甲烷; 铁; 氧化铁; SO<sub>2</sub>

**中图分类号:** X511 **文献标识码:** A

## Effect of SO<sub>2</sub> on the reduction of NO by methane over iron catalyst

SU Ya-xin, SU A-long, REN Li-ming, DENG Wen-yi

(School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** The effect of SO<sub>2</sub> on the reduction of NO by methane over iron and iron oxides was investigated at 300 ~ 1 100 °C in an electrically heated ceramic tubular flow reactor in simulated flue gas and N<sub>2</sub> atmosphere. The iron catalyst after reaction was characterized by X-ray diffraction (XRD) and the mechanism of NO reduction by methane over iron catalyst in the presence of SO<sub>2</sub> was elucidated. The results demonstrated that methane is effective to reduce NO over iron and iron oxides and SO<sub>2</sub> in the flue gas has little influence on the reduction of NO. In N<sub>2</sub> atmosphere with 0.01% ~ 0.04% SO<sub>2</sub>, metallic iron can simultaneously eliminate almost 100% of NO and SO<sub>2</sub> at a temperature above 700 °C. In the simulated flue gas with 0.01% ~ 0.04% SO<sub>2</sub>, the efficiencies of NO reduction at 850 °C and 950 °C are higher than 95% and 98%, respectively; the influence of SO<sub>2</sub> on NO reduction is insignificant. More than 95% of NO is reduced by 1.13% methane over iron at 1 000 °C in a durable test over 100 h in the simulated flue gas atmosphere containing 0.02% SO<sub>2</sub>.

**Keywords:** NO reduction; methane; iron; iron oxide; SO<sub>2</sub>

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是煤燃烧过程中排放的主要污染物之一。以氨为脱硝剂的选择性催化脱硝技术(SCR-NH<sub>3</sub>法)是目前在工业应用上比较成熟的烟气脱硝技术,其中,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂具有较好的反应活性和选择性催化能力<sup>[1,2]</sup>。然而烟气中的SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O易导致这些催化剂中毒,即其催化脱硝性能下降。WO<sub>3</sub>能增强催化剂的活性并能提高催化剂抗SO<sub>2</sub>中毒的能力,MoO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZnO<sub>2</sub>等也具有类似的作用并可使反应温度降低到150 °C左右<sup>[1]</sup>,但不能从根本上解决此类催化剂的SO<sub>2</sub>中毒问题。Cu-ZSM/5在C<sub>2</sub>烃类的选择性催化脱硝中具有很好的活性,但Cu-ZSM/5的催化性能受烟气中的SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O的影响比较大,有O<sub>2</sub>的时候其效率急剧下降<sup>[3,4]</sup>。Fe-ZSM/5的催化性能不受烟气中的

SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O的影响,活性和耐久性都超过了Cu-ZSM-5<sup>[5~7]</sup>。目前,Fe-ZSM/5主要用于SCR-NH<sub>3</sub>法。SCR-NH<sub>3</sub>由于使用NH<sub>3</sub>为还原剂,存在一些诸如腐蚀、氨泄露等与氨的储存和使用有关的缺点。此外,一些学者针对汽车尾气的脱硝,将贵金属、碱土、稀土金属以及过渡金属负载于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上,对金属氧化物以C<sub>2</sub>以上的烃类燃料为脱硝剂的催化脱硝技术(SCR-HC)进行了深入研究<sup>[8~12]</sup>。以甲烷为还原剂的脱硝技术国际上主要用于炉内脱硝,即再燃<sup>[13]</sup>对甲烷在催化剂作用下的烟气脱硝研究较少。

作者的研究发现<sup>[14,15]</sup>,甲烷在金属铁以及氧化铁表面具有高效的脱硝效率。在前期的机理研究<sup>[14]</sup>和运行参数影响规律研究<sup>[15]</sup>的基础之上,实验重点研究烟气中SO<sub>2</sub>的影响。

收稿日期: 2013-08-06; 修回日期: 2013-10-23。

基金项目: 国家自然科学基金(51278095); 上海市自然科学基金(11ZR1401000)。

联系作者: 苏亚欣(1972-), 男, 博士, 教授, E-mail: suyx@dhu.edu.cn, Tel: 021-67792552。

## 1 实验部分

实验装置具体参见文献<sup>[15]</sup>。实验在一个电加热的卧式陶瓷管反应器中进行,陶瓷管内径为25 mm,加热段长度为300 mm。在陶瓷管加热段的中心部分放置一段铁丝网卷作为催化剂,模拟烟气通入陶瓷管后与其中的铁样品在300~1100℃下进行反应,反应温度由电加热的程序升温炉精确控制。实验用铁丝网卷由长160 mm×宽80 mm的矩形铁丝网沿其长边卷制而成,铁丝网单元网格为6 mm×6 mm,铁丝直径0.5 mm。实验采用模拟烟气进行,气体总流量为1.5 L/min。进口模拟烟气中NO的体积分数为0.05%,SO<sub>2</sub>的体积分数为0.01%~0.04%,用N<sub>2</sub>配平。出口烟气的成分通过烟气分析仪(德国RBR,ECOM-J2KN)在线检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 N<sub>2</sub>气氛中SO<sub>2</sub>对金属铁还原NO的影响

为分析SO<sub>2</sub>对金属铁还原NO的影响,首先在N<sub>2</sub>气氛中进行了实验研究。混合气体总流量为1.5 L/min,其中,NO的体积分数为0.05%,SO<sub>2</sub>的体积分数为0.01%~0.04%,N<sub>2</sub>配平。采用的铁样品为金属铁丝卷(160 mm×80 mm,质量4.894 g)。NO或SO<sub>2</sub>的还原或脱除效率定义为NO或SO<sub>2</sub>的进、出口体积分数之差与其进口体积分数的比。实验结果见图1和图2。

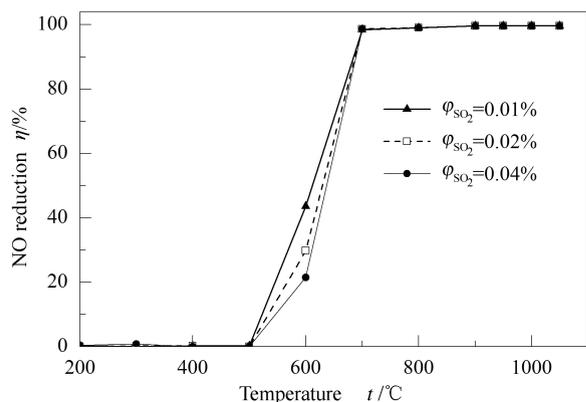


图1 N<sub>2</sub>气氛中SO<sub>2</sub>对铁催化剂上NO还原效率的影响  
Figure 1 Effect of SO<sub>2</sub> on the reduction of NO over metallic iron in N<sub>2</sub> atmosphere (flow rate 1.5 L/min, φ<sub>NO</sub> = 0.05%, φ<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 0.01% ~ 0.04% in N<sub>2</sub> base)

由图1可知,当SO<sub>2</sub>存在时NO的还原效率随着温度的升高而增加,当温度低于500℃时,金属铁对NO无还原作用,在500~700℃,NO还原效率上升明显。此时,SO<sub>2</sub>浓度对NO还原效率影响较大,

NO还原效率随着SO<sub>2</sub>浓度的提高而略有降低,说明在此温度范围内,SO<sub>2</sub>对金属铁还原NO有一定的抑制作用,但抑制作用随着反应温度的升高而逐渐消失。当反应温度达到700℃时,SO<sub>2</sub>对铁还原NO已无抑制作用,NO的还原效率达到100%。当温度高于700℃,NO还原效率稳定在100%,SO<sub>2</sub>对金属铁还原NO的影响可以忽略。

图2为N<sub>2</sub>气氛下以金属铁直接还原NO的过程中SO<sub>2</sub>的脱除效率。由图2可知,当温度低于500℃时,铁对SO<sub>2</sub>无脱除作用。当温度为500~700℃时,SO<sub>2</sub>脱除效率大幅提升。而当温度高于700℃后,SO<sub>2</sub>脱除效率达到100%。在实验过程中,为了观察在高温条件下SO<sub>2</sub>进口体积分数的影响,在800~1050℃时把SO<sub>2</sub>的进口体积分数提高到了0.065%,SO<sub>2</sub>的脱除效率依然可达到100%。在1050℃时,把NO和SO<sub>2</sub>的进口体积分数分别提高为0.1%和0.065%,NO和SO<sub>2</sub>脱除效率依然可达到100%。实验结果表明,当温度高于700℃后,铁丝卷在100%还原NO的同时,能够脱除全部的SO<sub>2</sub>。

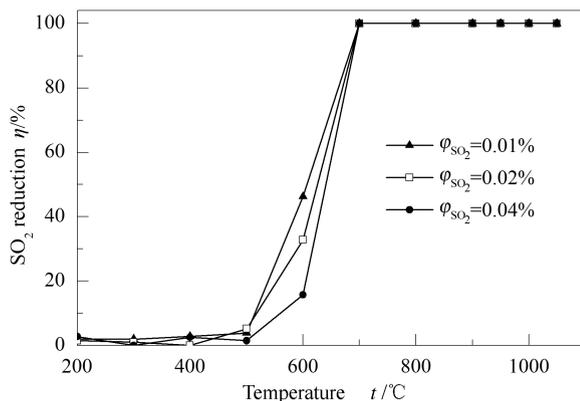


图2 铁还原NO过程中SO<sub>2</sub>的脱除效率  
Figure 2 Reduction rate of SO<sub>2</sub> during the reduction of NO over metallic iron in N<sub>2</sub> atmosphere (flow rate 1.5 L/min, φ<sub>NO</sub> = 0.05%, φ<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 0.01% ~ 0.04% in N<sub>2</sub> base)

在1050℃终止实验后,反应器由程序控温,在N<sub>2</sub>中降至室温,取出铁样品,取一段典型的铁丝研磨为10~20目的粉末,放在玻璃样品架上进行XRD的连续扫描,对铁样品的组分变化进行分析。图3为φ<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 0.04%时在N<sub>2</sub>气氛中铁还原NO后的XRD谱图。由图3可知,当烟气中含有SO<sub>2</sub>时,金属铁除被氧化为FeO外,还生成了FeS。Birks等<sup>[16]</sup>认为,在锈层-气相界面上,或者在早期阶段的金属表面上,铁与SO<sub>2</sub>发生反应,消耗SO<sub>2</sub>,形成

FeO,即按下述路径反应:

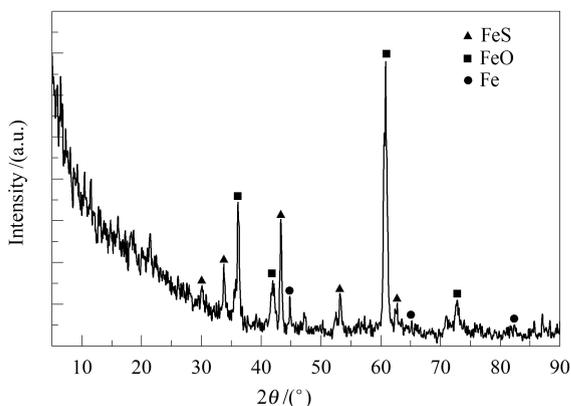
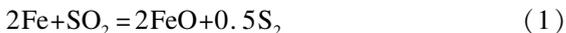


图3  $\varphi_{\text{SO}_2}$ 为0.04%时在N<sub>2</sub>气氛中  
铁还原NO后的XRD谱图

Figure 3 XRD pattern of iron sample after reducing NO in N<sub>2</sub> atmosphere when  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.04\%$  (flow rate 1.5 L/min,  $\varphi_{\text{NO}}=0.05\%$ ,  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.04\%$  in N<sub>2</sub> base, 1050 °C)

反应释放出的S<sub>2</sub>进入铁样品表面的锈层表面。S<sub>2</sub>通过表面或气相扩散,在适当的片层上形成FeS。硫在氧化铁锈层的传输有两种方式,在锈层表面,一方面,S<sub>2</sub>在FeO晶格的间隙中或者通过代位式来进行传输/扩散,即晶格扩散;另一方面,S<sub>2</sub>在晶粒间界中进行扩散,即晶界扩散,也就是S<sub>2</sub>(在本实验的实验温度下它为气态)在氧化铁锈层的微孔隙中进行传输,进入锈层内部/深处,即S<sub>2</sub>作为气体通过在反应过程形成的氧化铁孔穴和微裂纹扩散(气体渗透)。但硫在氧化物中的晶格扩散过程很缓慢且受到其分压力的影响<sup>[16]</sup>。因此,在金属铁与NO及SO<sub>2</sub>的反应过程中,在铁的表面形成氧化铁的微观

孔隙为SO<sub>2</sub>向铁/氧化铁内部的扩散提供了条件,使SO<sub>2</sub>与金属铁以及FeO等铁的不同氧化物按照反应(1)进行。生成的单质硫S<sub>2</sub>在高温条件下以气相形态通过氧化铁表面的微观孔隙向铁的内部扩散,并进而在一定条件下与铁/氧化铁反应,最终形成FeS。

当烟气中含有0.022%的SO<sub>2</sub>时,在N<sub>2</sub>气氛中金属铁还原NO的持久性实验结果见图4。当烟气中含有0.022%的SO<sub>2</sub>时,大约经过45h NO的还原效率就下降到20%,而烟气中不含SO<sub>2</sub>时,大约经过68h NO的还原效率下降到20%。这说明,烟气中的SO<sub>2</sub>与NO共同参与了与金属铁的反应,在一定程度上增加了金属铁的氧化程度,从而使金属铁还原NO的持久时间缩短。对持久性实验后的铁样品进行了XRD分析,具体见图5。

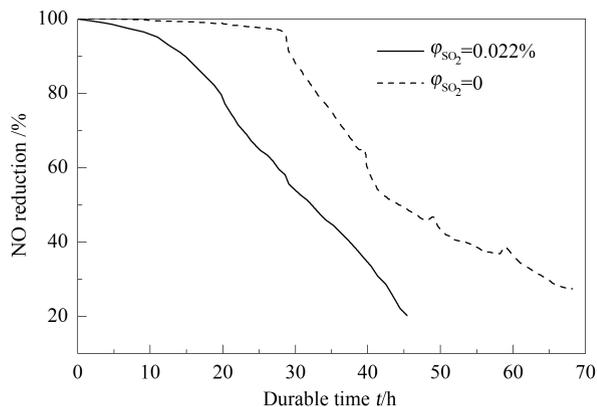


图4 800 °C下SO<sub>2</sub>对N<sub>2</sub>气氛中金属铁  
还原NO持久性的影响

Figure 4 Effect of SO<sub>2</sub> on durable reduction of NO by metallic iron in N<sub>2</sub> atmosphere at 800 °C (flow rate 1.5 L/min,  $\varphi_{\text{NO}}=0.05\%$ ,  $\varphi_{\text{SO}_2}=0$  or 0.022% in N<sub>2</sub> base, 800 °C)

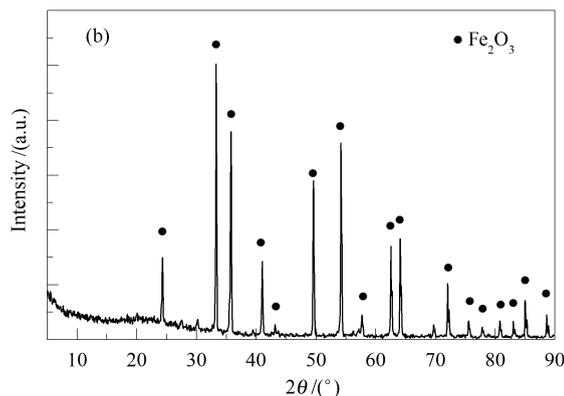
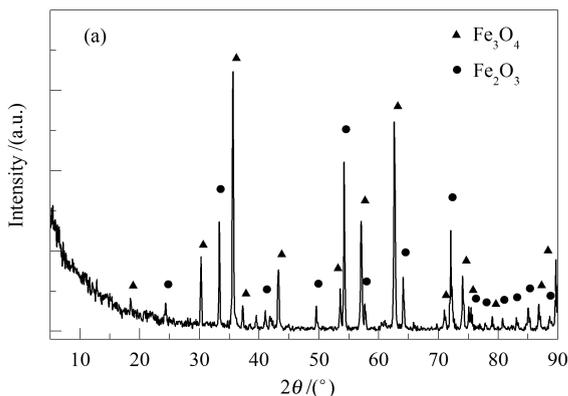


图5 800 °C下(a)  $\varphi_{\text{SO}_2}=0$ 和(b)  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.022\%$ 时在N<sub>2</sub>气氛中金属铁还原NO的持久性实验后铁样品的XRD谱图

Figure 5 XRD pattern of iron sample after durable reaction with NO at 800 °C

(a):  $\varphi_{\text{SO}_2}=0$ ; (b):  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.022\%$

(flow rate 1.5 L/min,  $\varphi_{\text{NO}}=0.05\%$ , in N<sub>2</sub> base, 800 °C)

由图5可知,在NO气体的作用下,金属铁经过68 h后被氧化为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,而在 $\text{SO}_2$ 和NO的共同作用下,金属铁经过45 h后最终被完全氧化为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,从而失去继续还原NO的能力。这是烟气中含有 $\text{SO}_2$ 时金属铁持久还原NO的能力下降的根本原因。因此,需进一步研究在脱硝的过程中如何对铁的氧化物进行有效的还原,以保持其对NO/ $\text{SO}_2$ 的持续还原能力。

## 2.2 $\text{N}_2$ 气氛中 $\text{SO}_2$ 对甲烷在金属铁表面还原NO的影响

作者的前期研究结果表明<sup>[14,15]</sup>,当使用甲烷为还原剂时,金属铁能够持久性地高效还原NO。在 $\text{N}_2$ 气氛和模拟烟气气氛中,甲烷在金属铁以及氧化铁的表面均能高效地还原NO,其中,甲烷部分还原氧化铁为金属铁的反应发挥了重要的作用。为研究烟气中 $\text{SO}_2$ 对甲烷在金属铁表面还原NO的影响,首先在 $\text{N}_2$ 气氛中进行实验。混合气体总流量为1.5 L/min,其中,NO的体积分数为0.05%, $\text{SO}_2$ 的体积分数为0.01%~0.04%, $\text{CH}_4$ 的体积分数为0.4%, $\text{N}_2$ 配平。实验结果见图6。

由图6可知,当使用了甲烷且反应温度超过800℃后,金属铁在有、无 $\text{SO}_2$ 时对NO的还原效率十分相似,几乎不受烟气中 $\text{SO}_2$ 和甲烷含量的影响。

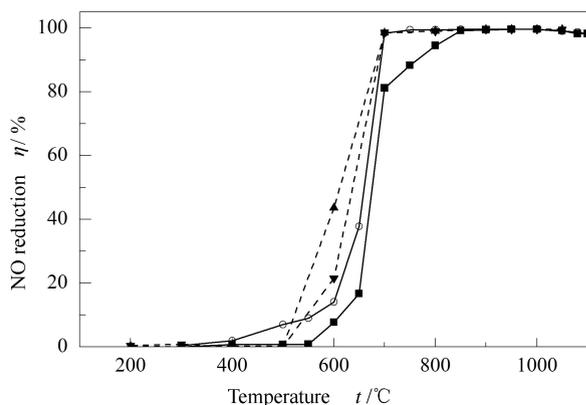


图6  $\text{N}_2$ 气氛中 $\text{SO}_2$ 对甲烷在金属铁表面还原NO的效率的影响

Figure 6 Effect of  $\text{SO}_2$  on the reduction of NO by methane over metallic iron in  $\text{N}_2$  atmosphere

(flow rate 1.5 L/min,  $\varphi_{\text{NO}}=0.05\%$ ,  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.01\%$  or  $0.04\%$ ,  $\varphi_{\text{CH}_4}=0.4\%$  in  $\text{N}_2$  base)

○:  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.01\%$ ,  $\varphi_{\text{CH}_4}=0.4\%$ ;

■:  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.04\%$ ,  $\varphi_{\text{CH}_4}=0.4\%$ ;

▲:  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.01\%$ ,  $\varphi_{\text{CH}_4}=0$ ; ▼:  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.04\%$ ,  $\varphi_{\text{CH}_4}=0$

而当反应温度在600~700℃时,使用了甲烷后

的NO还原效率反而比未使用甲烷时略低。这可能是由于在此温度范围内部分甲烷受热分解,在铁的表面产生了少量的积炭,从而阻止了金属铁和NO的直接接触和反应。而当温度超过800℃后,甲烷则主要与氧化铁进行还原反应,将氧化铁依次还原为金属铁<sup>[14]</sup>。同时部分甲烷热分解生成的积炭也开始与氧化铁进行反应,并生成CO/ $\text{CO}_2$ ,因而当温度超过800℃后NO的还原效率都接近100%,并且不受甲烷和 $\text{SO}_2$ 含量的影响。由于金属铁本身就具有直接高效还原NO的能力,在金属铁被完全氧化为氧化铁之前(按本实验使用金属的用量和烟气条件,这个时间大约需要40~50 h,参见图4),完全可以达到很高的NO还原效率,因此,在图6中的实验结果中尚不能显示出甲烷的作用。而在连续进行的持久性NO还原实验中,由于甲烷参与了氧化铁-金属铁的氧化-还原的循环反应,因而表现出非常好的作用(参考图11的研究结果)。

对 $\varphi_{\text{SO}_2}=0.04\%$ 、 $\varphi_{\text{CH}_4}=0.4\%$ 、温度为1050℃时反应终止后的铁样品进行了XRD分析,具体见图7,由图7可知,反应后生成了FeS。

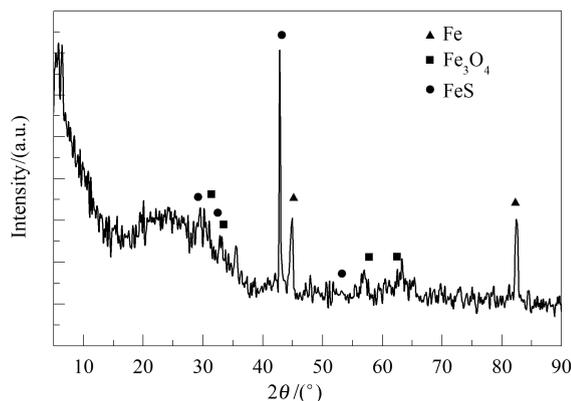
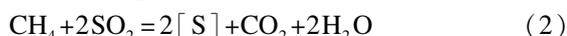


图7  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.04\%$ 时在 $\text{N}_2$ 气氛中甲烷在金属铁表面还原NO后铁样品的XRD谱图

Figure 7 XRD pattern of iron sample after reducing NO by methane in  $\text{N}_2$  atmosphere when  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.04\%$  (flow rate 1.5 L/min,  $\varphi_{\text{NO}}=0.05\%$ ,  $\varphi_{\text{SO}_2}=0.04\%$ ,  $\varphi_{\text{CH}_4}=0.4\%$  in  $\text{N}_2$  base, 1050℃)

前人的研究结果表明<sup>[17~20]</sup>,甲烷在催化剂的作用下能够将 $\text{SO}_2$ 还原为单质硫,其总的反应式为:



式中,[S]表示不同的单质硫,如 $\text{S}_2$ 、 $\text{S}_6$ 、 $\text{S}_8$ 。在不同的反应条件下,反应(2)将产生不同的副产物,包括 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{CO}$ 等。因此,甲烷和 $\text{SO}_2$ 的反应除反应式(2)外,还同时存在下式<sup>[18]</sup>:



Sarlis 等<sup>[20]</sup>对甲烷在 MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的作用下还原 SO<sub>2</sub> 的研究表明,SO<sub>2</sub> 首先被甲烷还原为 H<sub>2</sub>S。邓庚凤等<sup>[21]</sup>采用煤气还原 SO<sub>2</sub> 为单质硫的研究表明,金属铁具有催化能力。当反应温度超过 600 °C 时,SO<sub>2</sub> 在金属铁催化作用下被煤气还原的产物几乎全部是 H<sub>2</sub>S 气体<sup>[21]</sup>。胡大为等<sup>[22]</sup>实验研究了 CO 气体在不同过渡金属氧化物上催化还原 SO<sub>2</sub> 为单质硫的特性,也发现金属铁具有较好的催化性能。催化剂的活性大小取决于反应过程中是否形成了催化活性相 FeS<sub>2</sub><sup>[23]</sup>。Pan 等<sup>[24]</sup>的研究结果表明,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeO 的混合物比 ZnO 等传统催化剂对 H<sub>2</sub>S 具有更好的吸附能力。Tamhankar 等<sup>[25]</sup>的研究表明,当以煤气(主要成分为 CO 和 H<sub>2</sub>)为还原剂,用 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 去除高温烟气中的 H<sub>2</sub>S 时,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 首先在 600~900 °C 被煤气还原为金属铁,然后金属铁与 H<sub>2</sub>S 气体反应,生成 FeS<sub>1.1</sub>。金属和金属氧化物与 H<sub>2</sub>S 的总反应式可表示为<sup>[26,27]</sup>:



式中,M 表示金属,如 Fe。

在实验中,当以甲烷为还原剂在金属铁(金属铁直接还原 NO 为 N<sub>2</sub> 的过程中,实际上已部分被氧化为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO)表面与 NO/SO<sub>2</sub> 反应时,甲烷一方面参与了金属铁/铁氧化物的氧化-还原过程<sup>[14]</sup>,同时甲烷按反应式(3)的机理部分将 SO<sub>2</sub> 转化为 H<sub>2</sub>S。生成的 H<sub>2</sub>S 在铁氧化物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO 的混合物)表面被吸附,并与金属铁/氧化铁反应生成 FeS。与上述反应机理同时平行存在的另一种可能的反应路径,即金属铁直接与 SO<sub>2</sub> 反应,生成 FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SO<sub>2</sub> 继续在 FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的微孔隙上吸附,并进一步发生反应,从而生成 FeS。

图3和图7的XRD谱图表明,当烟气中含有SO<sub>2</sub>时,金属铁被氧化后的产物中的确生成了FeS。然而,在高温条件下,NO、SO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等多元气体体系在金属铁/铁氧化物表面的竞争吸附、扩散以及反应机理都十分复杂,尚需进一步开展深入细致的基础研究。

### 2.3 模拟烟气气氛中 SO<sub>2</sub> 对 CH<sub>4</sub> 在金属铁表面还原 NO 的影响

在实际的燃煤烟气中含有 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 等氧化性气体。在富燃料条件的模拟烟气中,甲烷在金属铁及氧化铁表面均具有 90% 以上的脱硝效率<sup>[15]</sup>。在传统的 NH<sub>3</sub> 法 SCR 脱硝技术中,烟气中的 SO<sub>2</sub> 易使催化剂,如 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 中毒,从而明显降低了常规

SCR 的脱硝效率和催化剂的使用寿命。为探讨 SO<sub>2</sub> 对甲烷在金属铁表面脱硝的影响,在模拟烟气气氛中进行了相关的实验测试。实验中的模拟烟气总流量为 1.5 L/min,模拟烟气中各气体的体积分数分别为 O<sub>2</sub> 2.0%、CO<sub>2</sub> 16.8%、NO 0.05%、SO<sub>2</sub> 0.01%~0.04%。甲烷的用量由反应管中的空气过量系数控制。空气过量系数定义为烟气中的 O<sub>2</sub> 和甲烷完全燃烧所需 O<sub>2</sub> 的物质的量比,记为 SR。当 SR<1 时,表示甲烷过量,O<sub>2</sub> 不足。为保证甲烷完全燃烧以及消除反应过程中生成的 CO,在进行脱硝反应的第一个电加热炉之后,补充 O<sub>2</sub>,使总空气过量系数(即第二段电加热炉中的过量空气系数)控制在 1.2,经第二个电加热炉充分燃烧后排出,排出的气体由烟气分析仪在线检测。第一段炉中过量空气系数记为 SR<sub>1</sub>,第二段炉中过量空气系数记为 SR<sub>2</sub>。当 SR<sub>1</sub>=SR<sub>2</sub> 时,表示第二段炉中未补充氧,即未燃尽。当 SR<sub>2</sub>=1.2 时表示第二段炉中补充了氧,即燃尽。实验结果见图 8。

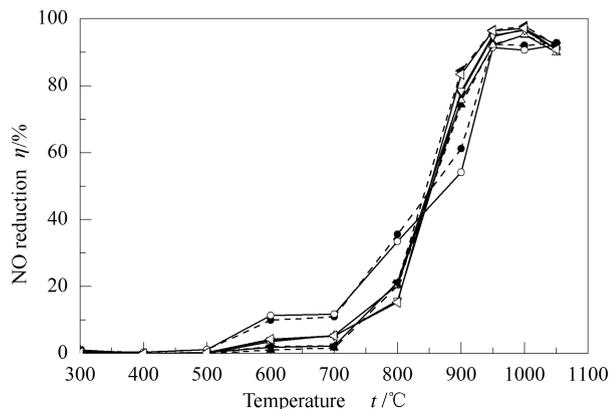


图8 模拟烟气中 SO<sub>2</sub> 对 CH<sub>4</sub> 在金属铁表面还原 NO 的影响

Figure 8 Effect of SO<sub>2</sub> on the reduction of NO by methane over iron in simulated flue gas atmosphere

(flow rate 1.5 L/min, φ<sub>O<sub>2</sub></sub>=2.0%, φ<sub>CO<sub>2</sub></sub>=16.8%, φ<sub>NO</sub>=0.05%, φ<sub>SO<sub>2</sub></sub>=0.01%~0.04% in N<sub>2</sub> base)

- : φ<sub>SO<sub>2</sub></sub>=0, SR<sub>1</sub>=0.7, SR<sub>2</sub>=0.7;
- : φ<sub>SO<sub>2</sub></sub>=0, SR<sub>1</sub>=0.7, SR<sub>2</sub>=1.2;
- ▲: φ<sub>SO<sub>2</sub></sub>=0.01%, SR<sub>1</sub>=0.7, SR<sub>2</sub>=0.7;
- △: φ<sub>SO<sub>2</sub></sub>=0.01%, SR<sub>1</sub>=0.7, SR<sub>2</sub>=1.2;
- ▼: φ<sub>SO<sub>2</sub></sub>=0.02%, SR<sub>1</sub>=0.7, SR<sub>2</sub>=0.7;
- ▽: φ<sub>SO<sub>2</sub></sub>=0.02%, SR<sub>1</sub>=0.7, SR<sub>2</sub>=1.2;
- ◀: φ<sub>SO<sub>2</sub></sub>=0.04%, SR<sub>1</sub>=0.7, SR<sub>2</sub>=0.7;
- ◁: φ<sub>SO<sub>2</sub></sub>=0.04%, SR<sub>1</sub>=0.7, SR<sub>2</sub>=1.2

由图8可知,NO的还原效率随着温度的升高而升高,且有、无燃尽对NO还原效率影响不大,这

是由于铁具有还原甲烷再燃脱硝中间产物 HCN 的作用<sup>[14]</sup>。SO<sub>2</sub> 对 NO 还原效率的影响很小。在 500 ~ 850 °C, 不同体积分数的 SO<sub>2</sub> 使 NO 的还原效率略微低于没有 SO<sub>2</sub> 时的 NO 还原效率。当温度超过 950 °C 后 SO<sub>2</sub> 的影响可以忽略。在 950 °C 时不同体积分数的 SO<sub>2</sub> 时 NO 的还原效率均超过 95%。当反应温度高于 1 000 °C 后, NO 的转化率降低。这可能是由于在高温时, 部分甲烷直接裂解为 C 和 H<sub>2</sub>, 导致一些金属铁被积炭覆盖, 从而阻碍了铁与 NO/SO<sub>2</sub>、甲烷与氧化铁等的反应。由于甲烷裂解生成炭的量不多, 而且部分裂解炭会立即参与还原氧化铁为金属铁的过程, 只有少量的积炭形成于铁的表面<sup>[14]</sup>。因此, 当温度高于 1 000 °C 后, NO 的转化率有小幅度的降低。

图 9 为  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.04\%$  时,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 1.2$  时, CH<sub>4</sub> 在 Fe 表面还原混合烟气中 NO 后铁样品的 XRD 谱图。由图 9 可知, 铁主要被氧化为 FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。相比无 SO<sub>2</sub> 时甲烷在铁表面还原 NO 后的铁样品的 XRD 谱图<sup>[14]</sup> 可以发现, 铁的氧化产物并无大的差别, 即 SO<sub>2</sub> 的存在对铁氧化后的产物无大的影响, 这是 SO<sub>2</sub> 对模拟烟气气氛中金属铁催化甲烷还原 NO 的影响可忽略的主要原因。

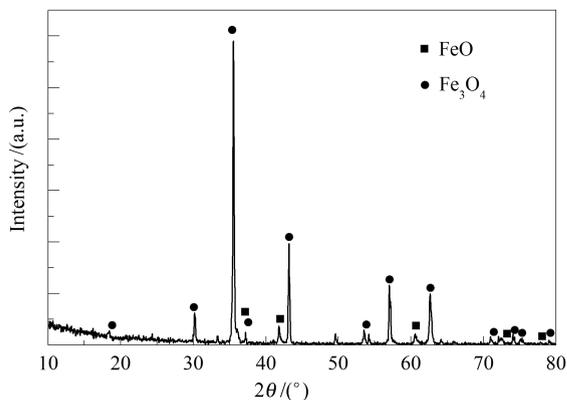


图 9 在模拟烟气条件下  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.04\%$ ,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 1.2$  时甲烷在铁表面脱硝后铁样品的 XRD 谱图  
Figure 9 XRD pattern of iron sample after reducing NO by methane in simulated flue gas atmosphere when  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.04\%$ ,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 1.2$   
(flow rate 1.5 L/min,  $\varphi_{\text{NO}} = 0.05\%$ ,  $\varphi_{\text{CO}_2} = 16.8\%$ ,  $\varphi_{\text{O}_2} = 2.0\%$ ,  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.02\%$  in N<sub>2</sub> base, 1 050 °C)

## 2.4 模拟烟气气氛中 SO<sub>2</sub> 对 CH<sub>4</sub> 在氧化铁表面还原 NO 的影响

在 1 000 °C 温度条件下, 将 160 mm × 80 mm 铁丝卷放置在陶瓷管中, 含 2.0% O<sub>2</sub> 的混合气体持续通入氧化铁丝卷。当 O<sub>2</sub> 出口浓度恒定在 2.0% 时,

金属铁已完全氧化为氧化铁, 此时通入 0.05% 的 NO 后发现铁氧化物对 NO 已无还原作用。将氧化后得到的铁丝卷样品, 用于在模拟烟气条件下进行 SO<sub>2</sub> 对甲烷在氧化铁表面还原 NO 影响的实验测试。气体总流量为 1.5 L/min, 其中,  $\varphi_{\text{O}_2} = 2.0\%$ ;  $\varphi_{\text{CO}_2} = 16.8\%$ ,  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.01\% \sim 0.04\%$ ,  $\varphi_{\text{NO}} = 0.05\%$ , N<sub>2</sub> 配平。实验过程中保持第一段炉中过量空气系数  $\text{SR}_1 = 0.7$ , 总过量空气系数为  $\text{SR}_2 = 1.2$ 。实验结果见图 10。

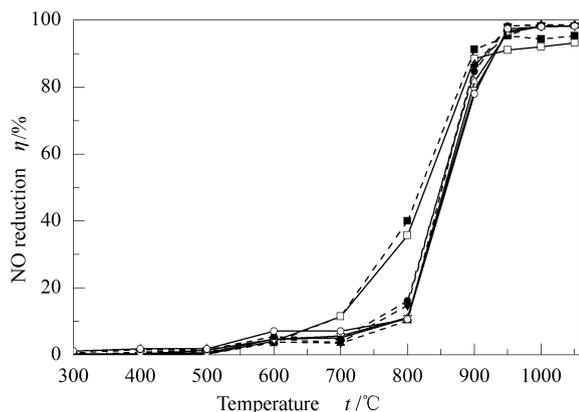


图 10 模拟烟气中 SO<sub>2</sub> 对 CH<sub>4</sub> 在氧化铁表面还原 NO 的影响

Figure 10 Effect of SO<sub>2</sub> on the reduction of NO by methane over iron oxides in simulated flue gas

(flow rate 1.5 L/min,  $\varphi_{\text{O}_2} = 2.0\%$ ,  $\varphi_{\text{CO}_2} = 16.8\%$ ,  $\varphi_{\text{NO}} = 0.05\%$ ,  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.01\% \sim 0.04\%$  in N<sub>2</sub> base)

- :  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0$ ,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 0.7$ ;
- :  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0$ ,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 1.2$ ;
- ▲:  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.01\%$ ,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 0.7$ ;
- △:  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.01\%$ ,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 1.2$ ;
- ▼:  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.02\%$ ,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 0.7$ ;
- ▽:  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.02\%$ ,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 1.2$ ;
- :  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.04\%$ ,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 0.7$ ;
- :  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.04\%$ ,  $\text{SR}_1 = 0.7$ ,  $\text{SR}_2 = 1.2$

由图 10 可知, 甲烷在氧化铁表面对 NO 的还原效率随着温度的升高而增加。当温度低于 800 °C 时, NO 的还原效率很低, 且  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0$  时的 NO 还原效率比  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.01\% \sim 0.04\%$  时的 NO 还原效率高。当温度高于 850 °C 时, NO 还原效率达到 90% 以上, 此时 SO<sub>2</sub> 对 NO 还原效率的影响消失。当温度达到 950 °C 时, NO 还原效率达到 98%。

## 2.5 甲烷在金属铁表面持续还原 NO 的效率

为进一步验证在烟气中含 SO<sub>2</sub> 的条件下甲烷在金属铁或氧化铁表面还原 NO 的持久性, 在 1 000 °C 时进行了持续的脱硝实验。实验中的铁丝卷尺寸为 160 mm × 80 mm, 烟气中各气体的体积分数分别为

$\varphi_{\text{NO}} = 0.05\%$ 、 $\varphi_{\text{CO}_2} = 16.8\%$ 、 $\varphi_{\text{O}_2} = 2.0\%$ 、 $\varphi_{\text{CH}_4} = 1.13\%$ 、 $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.02\%$ , N<sub>2</sub> 配平, 总流量 1.5 L/min。实验结果见图 11。

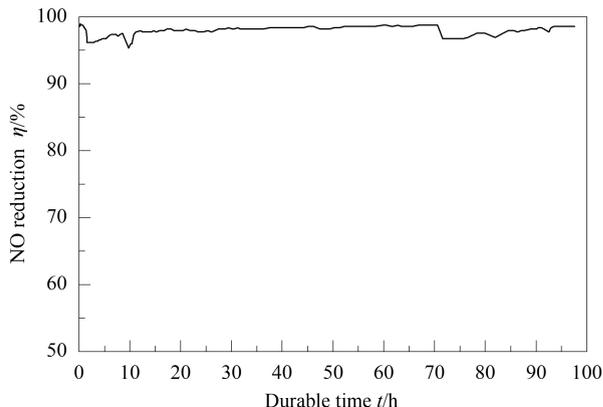


图 11 在 1 000 °C 和模拟烟气条件下甲烷在金属铁表面还原 NO 的持久性实验

Figure 11 Durable test of NO reduction by methane over iron oxides in simulated flue gas at 1 000 °C

(flow rate 1.5 L/min,  $\varphi_{\text{NO}} = 0.05\%$ ,  $\varphi_{\text{CO}_2} = 16.8\%$ ,  $\varphi_{\text{O}_2} = 2.0\%$ ,  $\varphi_{\text{CH}_4} = 1.13\%$ ,  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.02\%$  in N<sub>2</sub> base)

由图 11 可知, 当烟气中含有 0.02% 的 SO<sub>2</sub> 时, 在 1 000 °C 时用甲烷在金属铁表面还原 NO 具有良好的持久性高效率, 经过了大约 100 h 的连续脱硝反应, NO 的还原效率未出现降低的趋势, 一直保持在 95% 左右。

考虑到实验成本和实验结果的稳定性, 大约 100 h 后终止了实验。在 N<sub>2</sub> 气氛中程序降温冷却至室温后, 对铁样品的组分进行了 XRD 分析, 具体见图 12。金属铁被氧化后的组分中分别含有完全氧化的三价铁 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 以及未完全氧化的二价铁 (FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 这主要是由于甲烷对氧化铁的还原作用<sup>[14]</sup>。

## 参考文献

- [1] PARVULESCU V I, GRANGE P, DELMON B. Catalytic removal of NO[J]. Catal Today, 1998, **46**(4): 233-316.
- [2] JANSSEN F, MEIJER R. Quality control of DeNO<sub>x</sub> catalysts performance testing, surface analysis and characterization of DeNO<sub>x</sub> catalysts[J]. Catal Today, 1993, **16**(2): 157-185.
- [3] IWAMOTO M. Zeolites in environmental catalysis[J]. Stud Surf Sci Catal, 1994, **84**: 1395-1410.
- [4] TABATA T, KOKITSU M, OKADA O. Study on patent literature of catalysts for a new NO<sub>x</sub> removal process[J]. Catal Today, 1994, **22**(1): 147-169.
- [5] FENG X, HALL W K. FeZSM-5: A durable SCR catalyst for NO<sub>x</sub> removal from combustion streams[J]. J Catal, 1997, **166**(2): 368-376.
- [6] APOSTOLESCU N, GEIGER B, HIZBULLAH K, JAN M. T, KURETI S, REICHERT D, SCHOTT F, WEISWEILER W. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2006, **62**(1/2): 104-114.
- [7] KRISHNA K, SEIJGER G B F, VAN DEN BLEEK C M, MAKKEE M, MUL G, CALIS H P A. Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Fe-ZSM-5 catalysts prepared by sublimation of FeCl<sub>3</sub> at different temperatures[J]. Catal Lett, 2003, **86**(1/3): 121-132.
- [8] BETHKE K A, KUNG M C, YANG B, SHAH M, ALT D, LI C, KUNG H H. Metal oxide catalysts for lean NO<sub>x</sub> reduction[J]. Catal Today, 1995, **26**(2): 169-183.
- [9] BETHKE K A, ALT D, KUNG M C. NO reduction by hydrocarbons in an oxidizing atmosphere over transition metal-zirconium mixed oxides [J]. Catal Lett, 1994, **25**(1/2): 37-48.

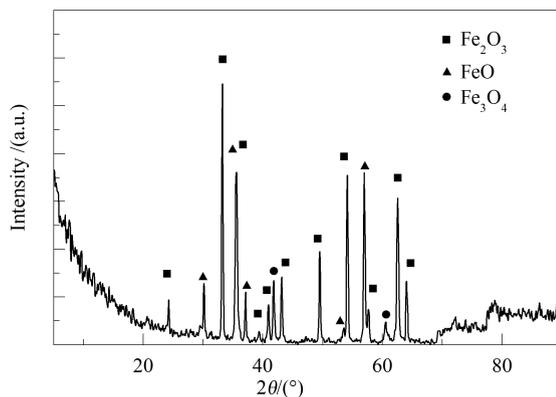


图 12 在 1 000 °C 和模拟烟气条件下 100 h 的持续实验后铁样品的 XRD 谱图

Figure 12 XRD pattern of iron oxides after durable reaction with CH<sub>4</sub> and NO at 1 000 °C

(flow rate 1.5 L/min,  $\varphi_{\text{NO}} = 0.05\%$ ,  $\varphi_{\text{CO}_2} = 16.8\%$ ,  $\varphi_{\text{O}_2} = 2.0\%$ ,  $\varphi_{\text{CH}_4} = 1.13\%$ ,  $\varphi_{\text{SO}_2} = 0.02\%$  in N<sub>2</sub> base)

## 3 结论

在 N<sub>2</sub> 气氛和模拟烟气条件下, 实验研究了 SO<sub>2</sub> 对甲烷在金属铁表面还原 NO 的影响。研究结果表明, 甲烷在金属铁及氧化铁表面能够高效率地还原 NO, NO 还原效率不受烟气中 SO<sub>2</sub> 的影响。在含有 0.01% ~ 0.04% SO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 气氛中, 且反应温度高于 700 °C 时, 金属铁能够同时实现约 100% 的 NO 还原效率和 SO<sub>2</sub> 脱除效率。在含 0.01% ~ 0.04% SO<sub>2</sub> 的模拟烟气条件下, 且当温度高于 850 °C 时, NO 还原效率达到 90% 以上; 当温度为 950 °C 时, NO 还原效率达到 98%, SO<sub>2</sub> 对 NO 还原效率的影响可忽略。在含 SO<sub>2</sub> 的模拟烟气中, 甲烷在金属铁表面能够持久地高效还原 NO。实验结果表明, 在含 0.02% SO<sub>2</sub> 的模拟烟气中, 当反应温度为 1 000 °C 时, 浓度为 1.13% 的甲烷在金属铁表面持续 100 h 都能保持 95% 以上的 NO 还原效率。

- [10] ILIOPOULOU E F, EVDIOU A P, LEMONIDOU A A, VASALOS I A. Ag/alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> using various reductants[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, **274**(1/2): 179-189.
- [11] KOTSIFA A, KONDARIDES D I, VERYKIOS X E. A comparative study of the selective catalytic reduction of NO by propylene over supported Pt and Rh catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, **80**(3/4): 260-270.
- [12] LIU Z, WANG K, ZHANG X, WANG J, CAO H, GONG M, CHEN Y. Study on methane selective catalytic reduction of NO on Pt/Ce<sub>0.67</sub>Zr<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> and its application[J]. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**(1): 66-70.
- [13] SMOOT L D, HILL S C, XU H. NO<sub>x</sub> control through reburning[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 1998, **24**(5): 385-408.
- [14] 苏亚欣, 邓文义, 苏阿龙. 甲烷在氧化铁表面还原 NO 的特性与反应机理研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(9): 1129-1135. (SU Ya-xin, DENG Wen-yi, SU A-long. NO reduction by methane over iron oxides and the mechanism[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, **41**(9): 1129-1135.)
- [15] 苏亚欣, 任立铭, 苏阿龙, 邓文义. 甲烷在金属铁及氧化铁表面还原 NO 的实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(11): 1393-1400. (SU Ya-xin, REN Li-ming, SU A-long, DENG Wen-yi. Experimental study on NO reduction by methane over iron and its oxides[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, **41**(11): 1393-1400.)
- [16] BIRKS N, MEIER G H. Introduction to high temperature oxidation of meta[M]. Edward Arnold, London, 1983.
- [17] FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M, ZHU T, LI Y. Ceria-based catalysts for the recovery of elemental sulfur from SO<sub>2</sub>-laden gas streams [J]. *Catal Today*, 2000, **62**(2/3): 145-158.
- [18] ZHU T, DREHER A, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Direct reduction of SO<sub>2</sub> to elemental sulfur by methane over ceria-based catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1999, **21**(2): 103-120.
- [19] ZHU T, KUNDAKOVIC L, DREHER A, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Redox chemistry over CeO<sub>2</sub>-based catalysts: SO<sub>2</sub> reduction by CO or CH<sub>4</sub>[J]. *Catal Today*, 1999, **50**(2): 381-397.
- [20] SARLIS J, BERK D. Reduction of sulfur dioxide by methane over transition metal oxide catalysts[J]. *Chem Eng Commun*, 1996, **140**(1): 73-85.
- [21] 邓庚凤, 姜坤, 曹霞, 肖文仲, 何桂荣. 煤气还原冶炼烟气中 SO<sub>2</sub> 制取硫磺的工艺研究[J]. *江西理工大学学报*, 2010, **31**(1): 32-35. (DENG Geng-feng, JIANG Kun, CAO Xia, XIAO Wen-zhong, HE Gui-rong. Study on the catalytic reduction of SO<sub>2</sub> in the flue gas to sulfur with coal gas[J]. *Journal of Jiangxi University of Science and Technology*, 2010, **31**(1): 32-35.)
- [22] 胡大为, 秦永宁, 马智, 齐晓周, 张黎明. 负载型过渡金属氧化物催化剂上 SO<sub>2</sub> 的还原[J]. *燃料化学学报*, 2001, **29**(6): 499-503. (HU Da-wei, QIN Yong-ning, MA Zhi, QI Xiao-zhou, ZHANG Li-ming. Reduction of sulfur dioxide over supported transition metal oxide [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, **29**(6): 499-503.)
- [23] 胡大为, 秦永宁, 马智, 韩森. 载体对 CO 还原 SO<sub>2</sub> 到单质硫铁基催化剂性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2002, **30**(2): 156-161. (HU Da-wei, QIN Yong-ning, MA Zhi, HAN Sen. Effect of support on catalytic property of Fe catalyst for sulfur dioxide reduction to elemental sulfur by carbon monoxide[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002, **30**(2): 156-161.)
- [24] PAN Y G, PERALES J F, VELO E, PUIGJANER L. Kinetic behaviour of iron oxide sorbent in hot gas desulfurization[J]. *Fuel*, 2005, **84**(9): 1105-1109.
- [25] TAMHANKAR S S, HASATANI M, WEN C Y. Kinetic-studies on the reactions involved in the hot gas desulfurization using a regenerable iron-oxide sorbent. 1. Reduction and sulfidation of iron-oxide[J]. *Chem Eng Sci*, 1981, **36**(7): 1181-1191.
- [26] 黄吉庆, 白宗庆, 白进, 郭振兴, 李文. 过渡金属添加剂对煤热解脱硫的影响[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(6): 641-647. (HUANG Ji-qing, BAI Zong-qing, BAI Jin, GUO Zhen-xing, LI Wen. Effects of transition metal additives on desulfurization of coal in pyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, **40**(6): 641-647.)
- [27] CHEAH S, CARPENTER D L, MAGRINI-BAIR K A. Review of mid- to high-temperature sulfur sorbents for desulfurization of biomass- and coal-derived syngas[J]. *Energy Fuels*, 2009, **23**(11): 5291-5307.