

文章编号: 0253-2409(2013)11-1393-08

甲烷在金属铁及氧化铁表面还原 NO 的研究

苏亚欣, 任立铭, 苏阿龙, 邓文义

(东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 在程序控温电加热水平陶瓷管反应器、 N_2 气氛和模拟烟气体气氛及 300 ~ 1 100 °C 时, 对甲烷在金属铁及其氧化铁表面还原 NO 的特性进行了实验研究。为使甲烷在脱硝反应后完全燃尽以及脱硝反应过程生成的 CO 等中间产物完全燃尽, 在第一段加热炉后串联了第二段加热炉, 补充氧气, 实现燃尽。结果表明, 甲烷在金属铁及氧化铁表面能够高效地还原 NO。在 N_2 气氛中, 在 900 °C 以上温度范围内甲烷在金属铁表面的脱硝效率超过 95%, 与甲烷在氧化铁表面的脱硝效率差别很小。在模拟烟气条件下, 当过量空气系数小于 1.0 时, 在 900 °C 以上时, 甲烷在金属铁和氧化铁表面的脱硝效率都能超过 90%, 且未燃尽和燃尽两种条件下 NO 的还原率相差不大。NO 同时通过金属铁的直接还原和甲烷的再燃还原两种反应机理脱除。而甲烷则通过还原氧化铁为金属铁, 从而使金属铁直接还原 NO 可持续进行。同时, 甲烷再燃反应的中间产物 HCN/ NH_3 等被氧化铁还原, 从而使燃尽后的脱硝效率不下降。研究结果表明, 甲烷和金属铁或氧化铁在富燃料条件下可有效地还原 NO。

关键词: NO 还原; 甲烷; 铁; 氧化铁

中图分类号: X511 **文献标识码:** A

NO reduction by methane on the surface of iron and iron oxides

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

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

Abstract: NO reduction by methane on the surface of iron and iron oxides was experimentally investigated in a one-dimensional temperature-programmed ceramic tubular reactor at 300 ~ 1 100 °C in both nitrogen and simulated flue gas atmospheres. To ensure that the residual methane after NO reduction and the intermediates (e. g. CO) formed during the NO reduction were completely burned out, a second furnace with a supply of O_2 was connected in series after the first furnace. The results indicated that methane can effectively reduce NO to N_2 over the surface of metallic iron and iron oxides. In N_2 atmosphere, more than 95% of NO is reduced by methane over metallic iron at a temperature above 900 °C, which is very close to that for NO reduction over iron oxides. In the simulated flue gas atmosphere with an excessive air ratio being lower than 1.0, more than 90% of NO is reduced by methane over both metallic iron and iron oxides at a temperature above 900 °C; there is little difference in NO reduction under both burnout or non-burnout conditions. NO is reduced simultaneously via two routes, i. e. the direct reduction by metallic iron and the reduction by reburning of methane. Iron oxides are reduced to metallic iron by methane through partial oxidation over iron oxides to maintain the sustainable reduction of NO by metallic iron. At the same time, the intermediate products during NO reduction by methane such as HCN/ NH_3 are converted by iron oxides, which prevent the NO reduction efficiency from dropping after burnout. The present results then prove that methane can effectively reduce NO over iron or iron oxides under fuel rich condition.

Key words: NO reduction; methane; iron; iron oxides

煤炭是中国主要的一次能源, 在煤的燃烧利用过程中排放出的氮氧化物(NO_x) 是大气的主要污染物之一。据《中国火电厂氮氧化物排放控制技术研究报告》统计, 2009 年火电厂排放的 NO_x 总量已增至 8.6×10^6 t, 比 2003 年的 5.973×10^6 t 增加了 43.9%, 约占中国 NO_x 排放量的 35% ~ 40%。按照目前的排放控制水平, 到 2020 年中国火电排放的氮氧化物将达到 1.234×10^7 t 以上^[1]。2010 年 9 月,

环境保护部明确提出将 NO_x 列入“十二五”总量控制指标, 氮氧化物排放量减少 10%。2011 年 1 月 14 日, 中国国家环境保护部发布了《火电厂大气污染物排放标准(二次征求意见稿)》, 已于 2012 年 1 月 1 日开始实施。其中, 规定从 2012 年 1 月 1 日开始, 要求所有新建火电机组 NO_x 排放量达到 100 mg/m^3 。从 2014 年 1 月 1 日开始, 要求重点地区所有火电投运机组 NO_x 排放量达到 100 mg/m^3 ,

收稿日期: 2013-03-25; 修回日期: 2013-05-02。

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, 副教授, E-mail: suyx@dhu.edu.cn, Tel: 021-67792552。

而非重点地区 2003 年以前投产的机组达到 200 mg/m^3 。氮氧化物的控制已成为中国经济可持续发展和环境保护的紧迫客观要求。

目前,在工业应用上比较成熟的氮氧化物控制方法包括炉内燃烧过程脱除和烟气脱硝两大类。烟气脱硝的代表性技术是选择性催化脱硝技术 (SCR),它主要以氨为脱硝剂 (SCR- NH_3 法),其中, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂具有较好的反应活性和选择性催化能力^[2,3]。此外,一些贵金属,如 Pt 和 Pa,其单质金属或担载在 SiO_2 或 Al_2O_3 上的催化脱硝性能也被许多研究者进行了实验研究^[4]。这些催化剂虽然具有 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 低温下的活性,但其运行温度范围过窄,且在有 SO_2 时的稳定性较差是它们的主要缺点^[4]。此外,一些学者对金属氧化物以烃类燃料为脱硝剂的催化脱硝技术 (SCR-HC) 进行了深入研究^[5-9]。这些研究主要针对汽车尾气的脱硝进行,且主要以贵金属、碱土、稀土金属以及过度金属负载于 Al_2O_3 上,在较低温度范围内以 C_2 以上的烃类为脱硝剂。最近的研究表明^[10,11],金属铁能够直接还原 NO 为 N_2 ,金属铁本身则被氧化为氧化铁,其中,

在温度低于 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时主要氧化物为 Fe_3O_4 ,在温度较高时则最终被氧化为 Fe_2O_3 。铁被氧化后不再具有还原 NO 的能力。研究表明^[12-14],天然气通过在氧化铁表面的部分氧化作用能够将氧化铁还原为金属铁,从而维持铁直接还原 NO 的能力。作者对天然气和铁的氧化物共同作用下还原 NO 的前期研究结果发现^[15],在 $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,采用由体积分数为 2.0% 的 O_2 、16.8% 的 CO_2 和 524×10^{-6} 的 NO, N_2 配平的模拟烟气,1.17% CH_4 能够在连续 100 h 内保持 100% 的 NO 脱除效率,而未出现下降的趋势。作者对机理进行了研究^[15],认为其中的反应机理包括甲烷通过再燃机理还原 NO 以及甲烷通过在氧化铁表面还原氧化铁为金属铁、金属铁进而直接还原 NO 两种主要反应机理,其中,后者为主要反应机理。

在前期的机理研究基础之上,本实验重点研究在模拟烟气条件下采用金属铁或铁的氧化物为催化剂时甲烷还原 NO 的特性,深入探讨运行参数的影响规律。

1 实验部分

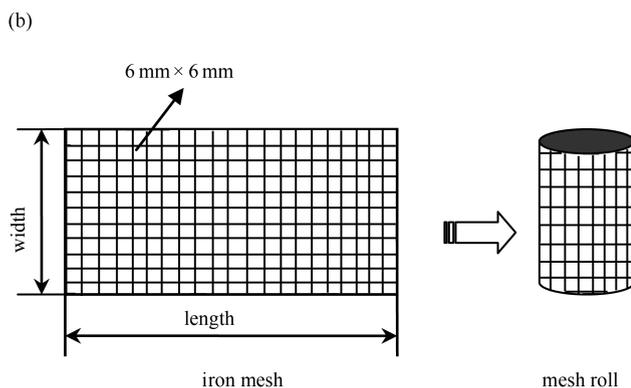
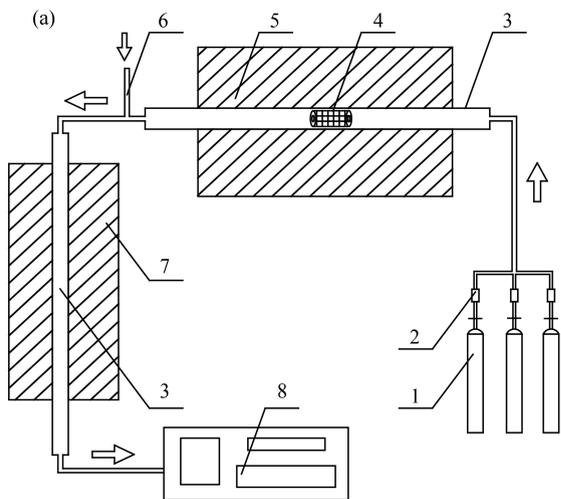


图 1 (a) 实验装置; (b) 铁丝网和铁丝卷

Figure 1 (a) Experimental setup; (b) iron mesh and mesh roll

1: gas sources; 2: flow meter; 3: ceramic tube; 4: iron/iron oxides roll; 5: electrically heated furnace; 6: secondary oxygen input; 7: electrically heated furnace; 8: flue gas analyzer

实验装置示意图见图 1(a),实验在一个电加热的卧式炉中水平布置的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。实验采用模拟烟气进行,进口模拟气体中 NO 的体积分数为 0.05%,用氮气配平,气体总流量为

1.5 L/min 。实验的温度为 $300 \sim 1\ 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由于在脱硝反应中甲烷在氧化铁表面的部分氧化会产生 CO,因此,在脱硝反应的电加热炉 1 之后串联电加热炉 2,并补充足够的 O_2 ,以保证 CH_4/CO 完全燃尽,减少燃料的浪费以及 CO 二次污染排放。在实验过程中,通过程序控温保持两个电加热炉中的温

度相同。在实验操作中,首先将铁丝卷置于陶瓷管中央位置,经过实验装置的气密性检查后通入 N_2 吹扫,当烟气分析仪 O_2 气体组分读数为零时电热炉开始程序升温,升温过程需连续通入 N_2 以保证管内惰性气氛。当加热温度达到反应设定的温度后加入模拟烟气进行脱硝实验。出口烟气的成分通过烟气分析仪(德国 RBR, ECOM-J2KN)在线检测。

实验用铁丝卷由不同长宽的矩形铁丝网沿其长边卷制而成,铁丝网单元网格为 $6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$,铁丝直径 0.5 mm ,具体见图 1(b)。铁丝卷外径略小于陶瓷管内径,放置在陶瓷管中央,模拟烟气通入陶瓷管后与其中的铁样品在 $300 \sim 1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应,反应温度由电加热的程序升温炉精确控制。当铁丝网尺寸为 $160\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 时,气体与铁丝卷的反应时间约为 0.13 s 。实验中使用的氧化铁为尺寸为 $160\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 的金属铁丝卷在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 经 O_2 氧化后的产物,即: $160\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 的金属铁丝卷放在反应管中,升温到 $500\text{ }^\circ\text{C}$,通入一定体积分数的 N_2 和 O_2 对铁丝卷进行氧化,当 O_2 的体积分数不再下降后,认为铁已经被 O_2 充分氧化,关掉 O_2 ,在 N_2 气氛中程序降温到室温作为氧化铁样品用于氧化铁的实验。

2 结果与讨论

2.1 在 N_2 气氛中甲烷在铁表面还原 NO 的特性

作者的前期研究表明^[15],甲烷在铁的氧化物表面能够高效地还原 NO。由于在甲烷-氧化铁脱硝的反应过程中,氧化铁在甲烷和 NO 的作用下循环进行氧化-还原反应,从而维持了反应的持续进行。为确定 CH_4 在金属铁表面还原 NO 的基本规律,首先进行了 N_2 气氛中甲烷-金属铁的脱硝实验,实验结果见图 2,图 2 中 $CH_4 = 1.17\%$, Fe_2O_3 条件下的曲线为甲烷在氧化铁表面的脱硝结果^[15]。NO 还原效率定义为进口与出口 NO 的体积分数之差与进口 NO 体积分数的比。实验结果表明,甲烷在金属铁表面的脱硝效率基本上与甲烷-氧化铁的脱硝效率相当。当甲烷在金属铁表面还原 NO 时,NO 的还原效率随着反应温度的升高而升高。当温度低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,NO 还原效率很低,而在 $600 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$,NO 还原效率急剧上升,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到 93.7% 。在 $700 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ CH_4 的用量对 NO 还原效率有一定的影响, 0.8% 和 1.0% 的 CH_4 可提高 NO 还原效率。当温度超过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 后,NO 还原效率均超过 98% 。图 3 为 CH_4 在铁作用下还原 NO 时 CO 出口浓度随

温度的变化特性,当温度低于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,无 CO 出现;在 $500 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$,出现少量的 CO;当温度高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 后,CO 出口浓度明显上升,且 CH_4 进口浓度对 CO 出口浓度影响较大。

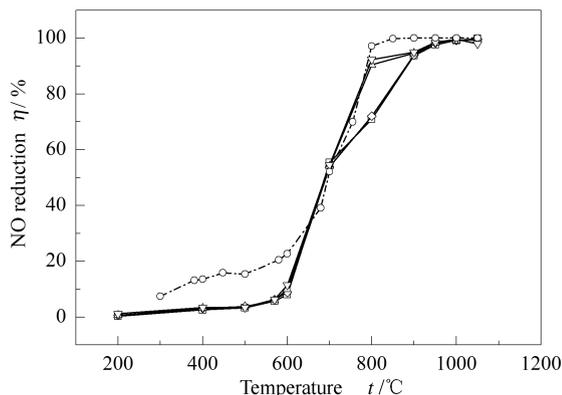


图 2 N_2 气氛中甲烷在金属铁表面还原 NO 的效率
Figure 2 NO reduction by methane over metallic iron in N_2 atmosphere

□: $CH_4 = 0.2\%$; ◇: $CH_4 = 0.4\%$; △: $CH_4 = 0.8\%$;
▽: $CH_4 = 1.0\%$; ○: $CH_4 = 1.17\%$, Fe_2O_3

金属铁在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上可直接还原 NO 为 N_2 ,当反应温度超过 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,金属铁还原 NO 的还原率超过 90% ,同时金属则被氧化为铁的氧化物^[11]。在 N_2 条件下,当以氧化铁为催化剂时,甲烷首先在氧化铁表面发生部分氧化反应,生成 CO,并还原氧化铁为金属铁,金属铁进而还原 NO 为 N_2 ^[15]。当以金属铁为催化剂时,则金属铁首先还原 NO 为 N_2 ,并生成氧化铁,氧化铁进而被甲烷还原,同时生成 CO。因此,使用金属铁代替铁的氧化物作为催化剂,利用甲烷在金属铁的表面去还原 NO,能取得和铁的氧化物一样的脱硝效果。

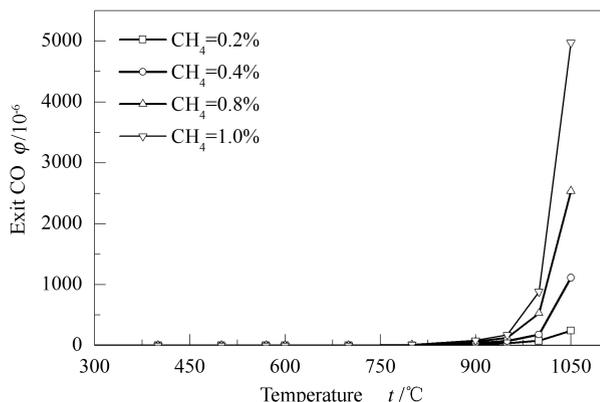


图 3 N_2 气氛中甲烷在金属铁表面还原 NO 时 CO 的出口浓度

Figure 3 Exit CO when methane reducing NO over metallic iron in N_2 atmosphere

2.2 在模拟烟气气氛中 CH_4 在金属铁表面还原 NO 的特性

在实际的燃煤烟气中,常常含有过量的 O_2 以及生成的 CO_2 等气体。烟气中的 O_2 将氧化部分的甲烷以及金属铁,从而影响脱硝效率。为研究甲烷-金属铁在烟气条件下的脱硝性能,进行了模拟烟气脱硝实验。实验中采用的模拟烟气组分为 O_2 : 2.0%; NO : 523×10^{-6} ; CO_2 : 17.0%, N_2 配平,混合气体总流量为 1.5 L/min。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氧和甲烷完全燃烧所需 O_2 的物质的量比,记为 SR 。当 $\text{SR} < 1.0$ 时表示甲烷过量, O_2 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,补充氧气,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_1 ,第二段炉中过量空气系数记为 SR_2 。当 $\text{SR}_1 = \text{SR}_2$ 时表示第二段炉中未补充氧,即未燃尽。当 $\text{SR}_2 = 1.2$ 时表示第二段炉中补充了氧,即燃尽。实验结果见图 4。

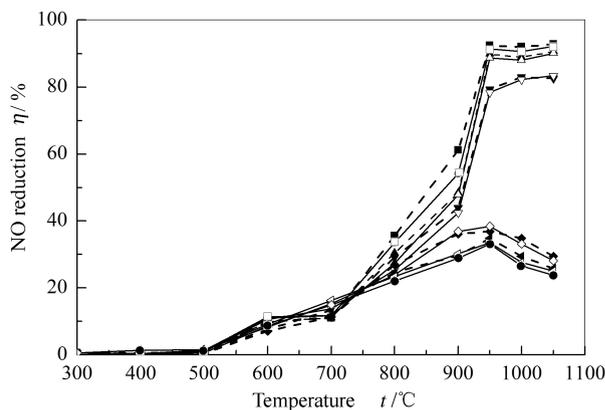


图 4 在模拟烟气条件下甲烷在金属铁表面还原 NO 的还原效率(温度超 800 °C 后 CH_4 转化率为 100%)

Figure 4 NO reduction by methane over metallic iron in simulated flue gas atmosphere

(CH_4 conversion rate was 100% above 800 °C)

- : $\text{SR}_1 = 0.7, \text{SR}_2 = 0.7$; □: $\text{SR}_1 = 0.7, \text{SR}_2 = 1.2$;
- ▲: $\text{SR}_1 = 0.8, \text{SR}_2 = 0.8$; △: $\text{SR}_1 = 0.8, \text{SR}_2 = 1.2$;
- ▼: $\text{SR}_1 = 0.9, \text{SR}_2 = 0.9$; ▽: $\text{SR}_1 = 0.9, \text{SR}_2 = 1.2$;
- ◆: $\text{SR}_1 = 1.0, \text{SR}_2 = 1.0$; ◇: $\text{SR}_1 = 1.0, \text{SR}_2 = 1.2$;
- ◀: $\text{SR}_1 = 1.1, \text{SR}_2 = 1.1$; ◁: $\text{SR}_1 = 1.1, \text{SR}_2 = 1.2$;
- : $\text{SR}_1 = 1.2$

由图 4 可知,NO 还原效率随着温度的升高而升高。当温度低于 500 °C 时,几种情况下 NO 还原效率几乎为 0。在 500 ~ 700 °C,NO 还原效率小幅

提升至约 11.3%,且甲烷的用量及有、无燃尽对 NO 还原效率无影响。当温度上升至 700 ~ 900 °C 时,NO 还原效率明显提高,且甲烷的用量对 NO 还原效率影响较为明显,空气过量系数越小即甲烷量越大,NO 还原效率越高。在 900 ~ 1050 °C,空气过量系数作用凸现,当 $\text{SR}_1 = 0.7, 0.8$ 和 0.9 时,NO 还原效率较高且有、无燃尽对 NO 还原效率影响较小。 $\text{SR}_1 = 1.0, 1.1$ 和 1.2 时,即 O_2 过量,NO 还原效率明显较低。当 $\text{SR}_1 < 1.0$ 时,即富燃料条件下,通过比较 $\text{SR}_2 = \text{SR}_1$ (未燃尽)以及 $\text{SR}_2 = 1.2$ (燃尽)两种情况下的 NO 还原率,发现两种情况下 NO 还原率几乎没有差别。当温度超过 800 °C 后,烟气分析仪检测 CH_4 体积分数为 0,可认为此时 CH_4 转化率为 100%。

为进一步的确定金属铁对甲烷还原 NO 的影响,对甲烷在不使用金属铁的条件下还原 NO 进行了实验研究,并与甲烷-金属铁的脱硝结果进行了对比,结果见图 5。当 $\text{SR}_1 < 1.0$ 时,不使用金属铁时甲烷还原 NO 的反应实质上就是再燃。

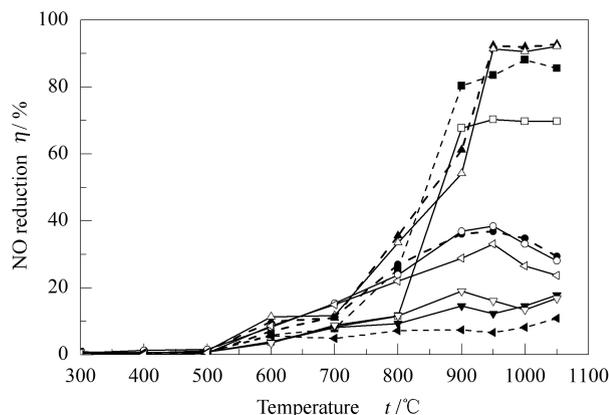


图 5 有、无金属铁时 CH_4 在模拟烟气条件下对 NO 的还原效率的比较

Figure 5 Comparison of NO reduction by methane in simulated flue gas atmosphere when iron was or was not used (CH_4 conversion rate was 100% above 800 °C)

- : without iron, $\text{SR}_1 = 0.7, \text{SR}_2 = 0.7$;
- : without iron, $\text{SR}_1 = 0.7, \text{SR}_2 = 1.2$;
- ▲: with iron, $\text{SR}_1 = 0.7, \text{SR}_2 = 0.7$;
- △: with iron, $\text{SR}_1 = 0.7, \text{SR}_2 = 1.2$;
- ▼: without iron, $\text{SR}_1 = 1.0, \text{SR}_2 = 1.0$;
- ▽: without iron, $\text{SR}_1 = 1.0, \text{SR}_2 = 1.2$;
- : with iron, $\text{SR}_1 = 1.0, \text{SR}_2 = 1.0$;
- : with iron, $\text{SR}_1 = 1.0, \text{SR}_2 = 1.2$;
- ◀: without iron, $\text{SR}_1 = 1.2, \text{SR}_2 = 1.2$;
- ◁: with iron, $\text{SR}_1 = 1.2, \text{SR}_2 = 1.2$

由图 5 可知,在 $\text{SR}_1 = 0.7, \text{SR}_2 = 0.7$ (未燃尽)条件下,甲烷再燃还原 NO 的效率在 900 °C 以上

达到 90% 以上,为典型的甲烷单段再燃结果。当经过燃尽后,即 $SR_1=0.7, SR_2=1.2$, 甲烷再燃的脱硝效率则降低为大约 70%,也是典型的甲烷经再燃和燃尽后的脱硝效率。甲烷再燃在燃尽后脱硝效率下降的原因在于甲烷再燃中间产物 HCN/NH₃ 在燃尽过程的二次氧化^[16]。当使用了金属铁后,在 $SR_1=0.7, SR_2=0.7$ 和 $SR_1=0.7, SR_2=1.2$ 两种条件下,甲烷还原 NO 的效率都在 90% 以上,变化极小,也就是说甲烷在金属铁表面还原 NO 的时候,通过再燃机理生成的中间产物被氧化铁所消除,从而避免了它们在燃尽过程的二次氧化。研究表明^[17], Fe₂O₃ 能够还原再燃中间产物 HCN/NH₃。因此,当甲烷-金属铁共同脱硝时,金属铁被氧化后的产物氧化铁有效地还原了甲烷与 NO 的再燃反应中间产物。此外,比较图 5 中的结果发现,相同条件下,有金属铁时的 NO 还原率高于没有金属铁时的 NO 还原率,这表明了金属铁可以直接还原 NO。

2.3 反应机理分析

在模拟烟气条件下,甲烷在金属铁表面脱硝的过程中,同时发生了多个化学反应,包括:金属铁直接还原 NO 为 N₂,铁本身被氧化为氧化铁;金属铁被 O₂ 氧化为氧化铁;甲烷通过再燃机理部分还原 NO 为 N₂,同时生成 HCN/NH₃;甲烷还原氧化铁为金属铁;HCN/NH₃ 被氧化铁还原为 N₂,同时氧化铁被还原为金属铁。

2.3.1 金属铁直接还原 NO

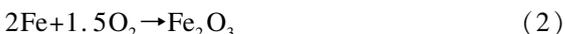
研究表明^[10,11],金属铁在 500℃ 以上可直接还原 NO 为 N₂,当反应温度超过 900℃ 以后,金属铁还原 NO 的还原率超过 90%,同时金属铁则被氧化为铁的氧化物^[11]。金属铁通过下式还原 NO 为 N₂:



在还原 NO 为 N₂ 后,金属铁被氧化为铁的氧化物,其中,在温度低于 550℃ 时主要氧化物为 Fe₃O₄,在温度较高时则最终被氧化为 Fe₂O₃^[11]。铁的氧化物不能继续还原 NO。

2.3.2 金属铁被 O₂ 氧化为氧化铁

烟气中的 O₂ 在高温条件下将金属铁氧化为氧化铁:



2.3.3 甲烷再燃还原 NO

当烟气中含有 O₂ 时,在富燃料条件下,即 $SR_1 < 1.0$ 时,甲烷通过再燃反应机理还原 NO,生成中间产物 HCN,其基本的反应路线为^[16]:

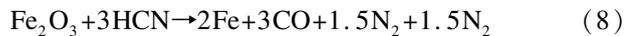


然后 HCN 通过逆向扩大的 Zeldovich 反应被还原为 N₂。



2.3.4 氧化铁还原 HCN

天然气的再燃中间产物 HCN/NH₃ 在经过燃尽后将重新氧化为 NO,这是天然气再燃脱硝的效率难以突破 70% 的根本原因^[16]。作者的研究表明^[17],Fe₂O₃ 能够有效地控制 HCN, Tan 等^[18]提出了下面的反应机理:

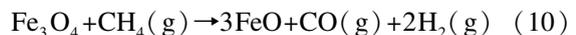


2.3.5 甲烷还原氧化铁

陈庚^[19]利用热重分析仪考察了不同温度时不同气体对氧化铁的还原特性,发现当温度高于 570℃ 时氧化铁在甲烷气体中可通过如下顺序被还原为金属铁: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe。王华等^[14]的研究结果表明,Fe₂O₃ 在低温条件下 (< 570℃),表现出较强的完全氧化甲烷性能,而在高温条件下 (>570℃) 可表现出良好的部分氧化甲烷的特性,甲烷还原 Fe₂O₃ 的过程中,先出现 Fe₃O₄,而后才有 FeO 或 Fe 出现,即为分部还原。在不同温度下的甲烷在氧化铁表面的氧化反应的热力学吉布斯自由能的变化 ΔG 和反应热的变化 ΔH 的计算结果表明^[14],当温度超过 500℃ 后,甲烷在氧化铁表面更主要地发生下面的反应:



此时 Fe₂O₃ 被甲烷还原为 Fe₃O₄,然后 Fe₃O₄ 将更多地按照反应(10)被甲烷还原为 FeO,同时生成 CO:



在反应(10)中生成的 FeO 更多地按照反应(11)进行,被还原为 Fe,并生成 CO。



在模拟烟气条件下,金属铁一方面直接还原 NO,同时被烟气中的 O₂ 氧化,这两个反应均生成氧化铁。氧化铁一方面被甲烷还原为金属铁,从而维持了金属铁连续还原 NO 的反应;另一方面,氧化铁消除了甲烷再燃还原 NO 过程的中间产物,使得经过燃尽后不会产生新的 NO,从而使得最终的脱硝效率在燃尽后不会下降。由图 4 可知,当 $SR_2=1.2$ 时,也就是在第一段炉中进行了 NO 的还原之后,补

充了足够的 O_2 以便将可能未完全燃烧的剩余甲烷、CO 以及甲烷再燃过程中生成的 HCN/ NH_3 等燃尽,此时 NO 还原效率与未燃尽,即第二段炉中未补充 O_2 时的 NO 还原效率一样,表明第一段炉的脱硝过程中甲烷通过再燃机理生成的中间产物被氧化铁还原为 N_2 ,因此,在第二段炉中未重新生成 NO。实验结果说明,甲烷-铁共同作用下,通过金属铁直接还原 NO、甲烷部分氧化还原氧化铁为金属铁以及氧化铁还原甲烷再燃脱硝中间产物等机理,保证了最后的 NO 还原效率不变。由图 5 可知,在富燃料条件下,如对比 $SR_1 = 0.7$ 、 $SR_2 = 1.2$ 有金属铁和 $SR_1 = 0.7$ 、 $SR_2 = 1.2$ 无金属铁两种条件下的脱硝效率发现,当有金属铁时,经燃尽后脱硝效率比无铁时高 20%,这充分说明铁直接还原 NO 以及被氧化后的氧化铁还原甲烷再燃中间产物的反应机理对于提高 NO 还原效率的重要作用。

2.4 在模拟烟气气氛中 CH_4 在铁氧化物表面还原 NO 的特性

图 6 为在模拟烟气中甲烷在氧化铁表面还原 NO 的实验结果。

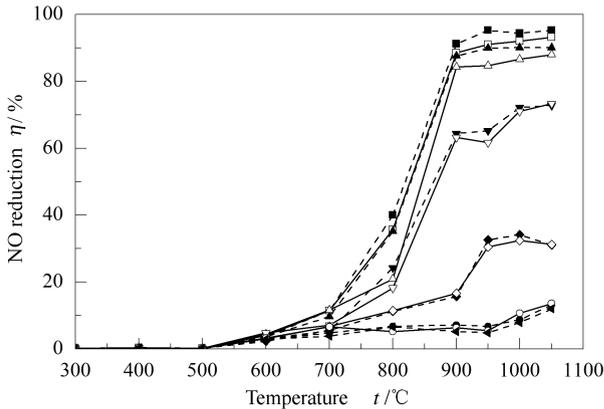


图 6 在模拟烟气条件下甲烷在氧化铁表面还原 NO 的还原效率 (温度超 800 °C 后 CH_4 转化率为 100%)

Figure 6 NO reduction by methane

over iron oxides in simulated flue gas atmosphere (CH_4 conversion rate was 100% above 800 °C)

- : $SR_1 = 0.7$, $SR_2 = 0.7$; □: $SR_1 = 0.7$, $SR_2 = 1.2$;
- ▲: $SR_1 = 0.8$, $SR_2 = 0.8$; △: $SR_1 = 0.8$, $SR_2 = 1.2$;
- ▼: $SR_1 = 0.9$, $SR_2 = 0.9$; ▽: $SR_1 = 0.9$, $SR_2 = 1.2$;
- ◆: $SR_1 = 1.0$, $SR_2 = 1.0$; ◇: $SR_1 = 1.0$, $SR_2 = 1.2$;
- : $SR_1 = 1.1$, $SR_2 = 1.1$; ○: $SR_1 = 1.1$, $SR_2 = 1.2$;
- ◀: $SR_1 = 1.2$

由图 6 可知,在 900 °C 以上时甲烷在氧化铁表面的脱硝效率也超过 90%,且未燃尽和燃尽两种条件下 NO 的还原率相差不大,表明经过燃尽后没有

生成新的 NO。这从侧面再次说明氧化铁减少了甲烷与 NO 通过再燃机理产生的中间产物 HCN。

图 7 为有、无氧化铁时 CH_4 在模拟烟气条件下对 NO 的还原效率的比较。当不使用氧化铁时,甲烷还原 NO 的反应即为再燃。由图 7 可知,在 900 °C 以上,当使用了氧化铁后,燃尽和未燃尽的 NO 还原效率一样,均达到 95% 左右,并且高于相同条件下没有使用氧化铁时的 NO 还原效率。

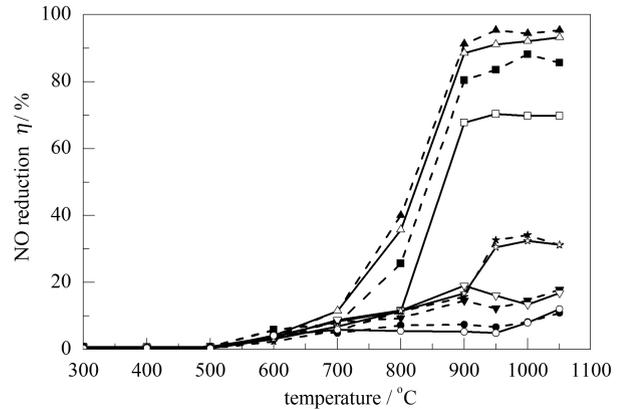


图 7 有、无氧化铁时 CH_4 在模拟烟气条件下对 NO 的还原效率的比较

(温度超 800 °C 后 CH_4 转化率为 100%)

Figure 7 Comparison of NO reduction by methane in simulated flue gas atmosphere when iron oxides was or was not used (CH_4 conversion rate was 100% above 800 °C)

- : without Fe_2O_3 , $SR_1 = 0.7$, $SR_2 = 0.7$;
- : without Fe_2O_3 , $SR_1 = 0.7$, $SR_2 = 1.2$;
- ▲: with Fe_2O_3 , $SR_1 = 0.7$, $SR_2 = 0.7$;
- △: with Fe_2O_3 , $SR_1 = 0.7$, $SR_2 = 1.2$;
- ▼: without Fe_2O_3 , $SR_1 = 1.0$, $SR_2 = 1.0$;
- ▽: without Fe_2O_3 , $SR_1 = 1.0$, $SR_2 = 1.2$;
- ★: with Fe_2O_3 , $SR_1 = 1.0$, $SR_2 = 1.0$;
- ☆: with Fe_2O_3 , $SR_1 = 1.0$, $SR_2 = 1.2$;
- : without Fe_2O_3 , $SR_1 = 1.2$, $SR_2 = 1.2$;
- : with Fe_2O_3 , $SR_1 = 1.2$, $SR_2 = 1.2$

2.5 在模拟烟气气氛中 CH_4 在金属铁和铁氧化物表面还原 NO 的比较

图 8 为在模拟烟气气氛中 CH_4 在金属铁和铁氧化物表面还原 NO 的比较。由图 8 可知,当 $SR_1 = 0.7$ 时,当温度低于 700 °C 时,两种情况下 NO 还原效率均低于 20%。在 800 ~ 950 °C,当使用金属铁时,由于金属铁可直接催化还原 NO,因此,相同条件下,使用金属铁比使用氧化铁能取得相对更高的脱硝效率。不过,随着时间的延长,两者的区别将逐渐消失。无论使用金属铁还是氧化铁,NO 还原效率在未燃尽和燃尽时几乎无差别,其原因在于甲烷通过再燃还原 NO 的中间产物在反应过程中都被氧

化铁所还原所致。当温度超过 950 °C 后, 无论使用金属铁还是氧化铁, NO 的还原效率都趋于相同, 这是由于在这个温度范围, 金属铁被烟气中的 O₂ 以及 NO 很快氧化为氧化铁, 从而使得两种条件下 NO 被还原、铁的反复氧化-还原趋于一致。

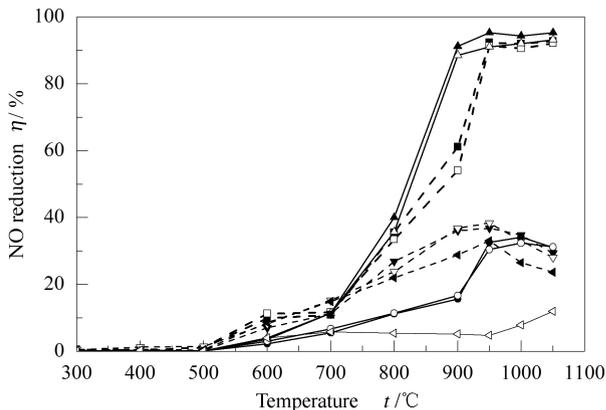


图 8 CH₄ 在金属铁和氧化铁表面还原 NO 的比较

Figure 8 Comparison of NO reduction by methane over metallic iron and iron oxides

- : iron, SR₁=0.7, SR₂=0.7;
- : iron, SR₁=0.7, SR₂=1.2;
- ▲: iron oxides, SR₁=0.7, SR₂=0.7;
- △: iron oxides, SR₁=0.7, SR₂=1.2;
- ▼: iron, SR₁=1.0, SR₂=1.0;
- ▽: iron, SR₁=1.0, SR₂=1.2;
- : iron oxides, SR₁=1.0, SR₂=1.0;
- : iron oxides, SR₁=1.0, SR₂=1.2;
- ◀: iron, SR₁=1.2; ◁: iron oxides, SR₁=1.2

由图 8 还可知, 当烟气中 O₂ 过量(也就是甲烷不足)时, 脱硝效率都比较低。这一方面是由于过多的 O₂ 抑制了铁的还原过程; 另一方面, 模拟烟气气氛中 CH₄ 选择还原 NO 的反应, 在 O₂ 含量较高时, O₂、NO 在催化剂表面可能有竞争吸附, O₂ 的吸附将抑制 NO 的吸附和活化, 从而影响了 NO 的还原过程。此外, 高浓度的 O₂ 气氛中, CH₄ 过多燃烧(与 O₂ 反应), 从而影响了甲烷再燃还原 NO 以及甲烷还原氧化铁的过程, 这都是降低 NO 转化率的原因。

3 结 论

天然气在金属铁/氧化铁表面能够高效地还原 NO。在 N₂ 气氛中, 在 900 °C 以上甲烷在金属铁表面的脱硝效率超过 95%, 与甲烷在氧化铁表面的脱硝效率差别很小。在模拟烟气条件下, 当过量空气系数小于 1.0 时, 在 900 °C 以上时, 甲烷在金属铁和氧化铁表面的脱硝效率都能超过 90%, 且未燃尽和燃尽两种条件下 NO 的还原率相差不大。对反应机理的分析表明, 在模拟烟气条件下, NO 同时通过金属铁的直接还原和甲烷的再燃还原两种反应机理脱除。金属铁同时被 NO 及烟气中的 O₂ 氧化生成氧化铁。氧化铁一方面被甲烷还原为金属铁, 从而维持了金属铁连续还原 NO 的反应; 另一方面, 氧化铁消除了甲烷再燃还原 NO 过程的中间产物, 使得经过燃尽后不会产生新的 NO, 从而使得最终的脱硝效率在燃尽后不会下降。

参考文献

- [1] 马凤哪, 程伟琴. 国内火电厂氮氧化物排放现状及控制技术探讨[J]. 广州化工, 2011, **39**(15): 57-59. (MA Feng-na, CHENG Wei-qin. The discharge status and controlling measures of nitrogen oxides of thermal power plants in China[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, **39**(15): 57-59.)
- [2] PARVULESCU V I, GRANGE P, DELMON B. Catalytic removal of NO[J]. Catal Today, 1998, **46**(4): 233-316.
- [3] JANSSEN F, MEIJER R. Quality control of DeNO_x catalysts performance testing, surface analysis and characterization of DeNO_x catalysts[J]. Catal Today, 1993, **16**(2): 157-185.
- [4] CENTI G, PERATHONER S. Introduction: State of the art in the development of catalytic processes for the selective catalytic reduction of NO_x into N₂[J]. Stud Surf Sci Catal, 2007, **171**: 1-24.
- [5] BETHKE KA, KUNG M C, YANG B, SHAH M, ALT D, LI C, KUNG H H. Metal oxide catalysts for lean NO_x reduction[J]. Catal Today, 1995, **26**(2): 169-183.
- [6] 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.
- [7] ILIOPOULOU E F, EVDOU A P, LEMONIDOU A A, VASALOS I A. Ag/alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x using various reductants[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, **274**(1/2): 179-189.
- [7] 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.
- [9] 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_{0.67}Zr_{0.33}O₂ and its application[J]. J Nat Gas Chem, 2009, **18**(1): 66-70.
- [10] GRADON B, LASEK J. Investigation of reduction of NO to N₂ by reaction with Fe[J]. Fuel, 2010, **89**(11): 3505-3509.
- [11] 苏亚欣, 苏阿龙, 成豪. 金属铁直接催化还原 NO 的实验研究[J]. 煤炭学报, 2013, **38**(S1): 206-210. (SU Ya-xin, SU A-long, CHENG Hao. Experimental study on direct catalytic reduction of NO by metallic iron[J]. Journal of China Coal Society, 2013, **38**(s1): 206-210.)

- [12] 李然家, 沈师孔. 晶格氧用于甲烷氧化制合成气的研究-氧化铁的氧化还原性能[J]. 分子催化, 2001, **3**(15): 181-186.
(LI Ran-jia, SHENG Shi-kong. Study on lattice oxygen used in the conversion of methane to synthesis gas-redox performance of Fe_2O_3 catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis(China), 2001, **3**(15): 181-186.)
- [13] NAKAYAMA O, IKENAGA N, MIYAKE T, YAGASAKI E, SUZUKI T. Production of synthesis gas from methane using lattice oxygen of $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ complex oxide[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, (492): 526-534.
- [14] 王华, 魏永刚. 晶格氧部分氧化甲烷制取合成气技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 88.
(WANG Hua, WEI Yong-gang. Partial oxidation of methane by lattice oxygen to produce synthesis gas[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.)
- [15] 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. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, **41**(9): 1129-1135.)
- [16] SMOOT L D, HILL S C, XU H. NO_x control through reburning[J]. Prog Energy Combust Sci, 1998, **24**(5): 385-408.
- [17] 苏亚欣, GATHITU B B, CHEN W Y. Fe_2O_3 控制再燃脱硝中间产物 HCN 的实验研究[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(6): 1181-1186.
(SU Ya-xin, GATHITU B B, CHEN W Y. Experimental examination of HCN compound control by Fe_2O_3 during reburning processes[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, **31**(6): 1181-1186.)
- [18] TAN H Z, WANG X B, NIU Y Q, LIU H Y, WANG C L, XU T M. Studies of interreaction mechanism between iron and HCN[J]. Asian J Chem, 2010, **22**(5): 4017-4025.
- [19] 陈庚. 气基还原氧化铁动力学机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
(CHENG Geng. The kinetics of the gas-based reduction of iron oxide[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.)