

综述与专论

催化氧化法净化烟气中 NO 研究进展

翁骥^{1,2}, 李小海², 贾勇³

(1. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206; 2. 大唐南京环保科技有限公司, 江苏 南京 211111; 3. 安徽工业大学能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243032)

摘要: 一氧化氮(NO)的氧化是发展氨法同时脱硫脱硝技术的关键, 本文从 NO 催化氧化机理、催化剂的类型及抗硫抗水性等角度分析了活性炭、分子筛、贵金属和过渡金属氧化物等催化剂催化氧化 NO 的性能及存在的主要问题, 并提出通过增强催化剂的表面酸性来抑制 SO₂ 的吸附及活性组分的硫酸盐化, 是提高催化剂抗硫性能的一个有效途径; 另外, 可通过增加催化剂表面活性位的绝对数量进而降低 H₂O 分子对活性位点的占据比例, 进而提高 SCO 催化剂的抗水性能。

关键词: 一氧化氮; 催化氧化; 催化剂; 脱硝

中图分类号: X701

文献标识码: B

文章编号: 1006-8759(2016)06-0001-06

ADVANCES IN REMOVAL OF NO IN FLUE GAS BY CATALYTIC OXIDATION PROCESS

WENG Ji^{1,2}, LI Xiao-hai², JIA Yong³

(1. North China Electric Power University, School of Environmental Science and Engineering, Beijing, 102206; 2. Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd, Jiangsu, Nanjing, 211111, China; 3. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma Anshan, 243002, China)

Abstract: The oxidation of nitric oxide (NO) is the key to the development of simultaneous desulfurization and denitrification by the ammonia method. In this paper, from the catalytic reaction mechanism, catalyst types and resistance of water and sulfur to analysis the catalytic oxidation of NO performance and the existing problems of different types of catalysts such as activated carbon, zeolite and noble metal and transition metal oxides, and suggests that the enhancement of the catalyst surface acidity to suppress the SO₂ adsorption and activity of sulfate is an effective way to improve the catalyst sulfur resistance performance; on the other hand, increasing the absolute number of active sites on the catalyst surface and reduce the H₂O molecules on the active sites occupied by, so as to improve the water resistance of the SCO catalyst.

Key words: Nitric oxide; Catalytic oxidation; Catalyst; Denitrification

燃煤烟气中含有的氮氧化物(NO_x)是造成酸雨、光化学烟雾等环境问题的主要大气污染物之一, 其中一氧化氮(NO)所占比例超过 95%, 目前国内外普遍采用选择性催化还原(Selective

Catalytic Reduction, SCR)脱硝技术对其进行控制^[1-3]。SCR 脱硝技术具有脱硝效率高、运行稳定和技术成熟等优点, 在国内外烟气治理领域得到了广泛的应用, 然而该技术同时存在投资大、运行成本高和氨逃逸等不足^[4,5]。NO 即是一种大气污染物, 但同时也是一种资源, 将难溶于水的 NO 部分氧

化成为溶解度较大的 NO_2 ，再以氨为吸收剂将其与 SO_2 一并脱除，可实现烟气中 SO_2 和 NO_x 的同步脱除与回收，是一种非常具有应用前景的资源回收型脱硫脱硝技术。

氨法脱硫技术较为成熟，在我国大中型燃煤锅炉烟气治理工程中得到了广泛应用。Jia Y 等研究以氨为吸收剂同时吸收 SO_2 和 NO_x ，结果表明，控制浆液的 pH 值为 5.8，当 NO_2 与 NO 的摩尔比约 1.0~1.2 时 NO_x 的脱除率可达 80% 以上，证实了氨法同时脱硫脱硝思路的可行性^[6]。因此， NO 的氧化成为发展氨法同时脱硫脱硝技术的关键。目前， NO 的氧化研究较多的主要有氧化剂（如 NaClO_2 、 H_2O_2 和 KMnO_4 ）氧化法、等离子体氧化法和选择性催化氧化（Selective Catalytic Oxidation, SCO）法等^[7-9]。其中，SCO 法在催化剂的作用下，利用烟气中的剩余 O_2 将 NO 部分氧化成为 NO_2 ，该方法无需额外加入氧化剂，且在现有 SCR 脱硝系统上进行适当改造即可实现工程应用，具有广阔的应用前景。然而催化剂的活性普遍易受 SO_2 和水蒸汽的影响而大幅下降，至今尚未得到有效的解决。研究开发具有较高催化氧化 NO 活性和抗硫抗水性能的 SCO 催化剂是发展氨法同时脱硫脱硝技术的难点，本文对 NO 的催化氧化研究进展做重点介绍。

1 NO 催化氧化机理

NO 的氧化是一个复杂的多步骤反应过程，目前主要有如下两种反应机理得到普遍认可^[10,11]：

机理一：



机理二：



反应式(1)为机理一的控制步骤，反应式(3)为机理二的控制步骤。在 NO 的氧化过程中，机理一和机理二同时存在，当反应温度高于 330 $^\circ\text{C}$ 时， NO 的氧化以第一种机理为主，当反应温度低于 330 $^\circ\text{C}$ 时， NO 的氧化则以第二种机理占主导。

2 催化氧化 NO 的催化剂

研究开发具有较高催化氧化 NO 活性，以及具有较强抗 SO_2 和水蒸汽毒性性能的 SCO 催

剂是发展湿法同时脱硫脱硝技术的关键。目前，研究较多的 SCO 催化剂主要有活性炭、分子筛、贵金属及过渡金属氧化物等四种类型。

2.1 活性炭

活性炭具有较大的比表面积和特殊的孔道结构，是一种应用广泛的高效、多功能吸附材料。同时，活性炭纤维表面含有大量的含氧官能团，使其表现出良好的吸附性能和催化性能^[13]。

在烟气脱硝领域，活性炭除用于吸附剂外还较多的用作催化剂。Shirahama N 等以活性炭纤维负载尿素催化净化 NO_x ，研究结果表明，将部分 NO 氧化成为 NO_2 是去除 NO_x 的关键^[14,15]。Adapa S 等控制反应温度 30~80 $^\circ\text{C}$ ， NO 体积浓度为 100×10^{-6} ~ 400×10^{-6} ， O_2 体积含量为 5~10%，研究活性炭负载不同前驱物催化氧化 NO 的性能，结果表明，活性炭纤维负载石碳酸树脂催化氧化 NO 的活性最好，表征分析结果同时显示，石碳酸树脂基活性炭纤维催化剂的表面含氧官能团数量、比表面积以及孔容均是最大的^[16]。刘鹤年等研究制备了沥青基活性炭纤维催化剂，并在常温条件下测试其催化氧化 NO 的性能，结果表明， NO 的氧化率最高可达 30.2%，尽管沥青基活性炭纤维的比表面积不大，但该催化剂的孔径分布较窄且表面含有较大的类石墨微晶有利于 NO 的催化氧化^[17]。Guo Z C 等分别对沥青基活性炭纤维、聚丙烯腈基活性炭纤维和椰壳活性炭催化剂催化氧化 NO 的性能进行了研究，结果表明，椰壳活性炭催化剂的活性最好， NO 的转化率可达 81~94%^[18]。

尽管研究者在活性炭催化氧化 NO 方面取得了一些颇有价值的成果，但目前活性炭催化剂催化氧化 NO 面临的主要问题是在 SO_2 和水蒸汽存在的条件下， NO 的氧化率较低。

2.2 分子筛及其负载型催化剂

目前，研究用于 NO 催化氧化的分子筛主要有特定类型的沸石分子筛和过渡金属离子交换分子筛。Odenbrand C U 和 Brandin J G 等分别对脱铝丝光沸石和 H-丝光沸石催化氧化 NO 的性能进行了研究，结果表明，脱铝丝光沸石在催化氧化 NO 的性能与催化剂表面的铝含量和吸附在催化剂表面的 NO^+ 数量的影响，H-丝光沸石分子筛催化氧化 NO 的活性也受催化剂中铝含量的影响；另外，通过离子交换将 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 负载在沸石上，

活性测试结果表明,催化氧化 NO 的活性顺序为: Cu-丝光沸石催化剂 < Fe-丝光沸石催化剂 < H-丝光沸石催化剂^[19,20]。Arai H 等研究过渡金属离子交换改性 X 型分子筛催化剂和 Y 型分子筛催化剂催化氧化 NO 的性能,结果表明,当温度低于 200 °C 的条件下 NO 的氧化率几乎为零,当温度从 200 °C 升温至 325 °C 的过程中,NO 的氧化率呈上升趋势,最高可达 60 % 以上,且过渡金属离子改性分子筛催化剂催化氧化 NO 的活性顺序为: Cu > Cr > Co > Fe > Ni^[21]。陈忠伟等研究了 SO₂ 对 Y 型分子筛及金属离子交换改性 Y 性分子筛催化氧化 NO 的影响,结果表明,反应初期 SO₂ 对 NO 的氧化具有一定的促进作用,但催化剂在 SO₂ 的作用下很快失去催化活性^[22]。李玉芳等控制温度为 10~90 °C,NO 体积浓度为 500×10⁻⁶~1000×10⁻⁶,相对湿度为 0~100 %,对疏水型 H-ZSM-5 分子筛和高硅 ZSM-5 分子筛催化氧化 NO 的过程进行了研究,结果表明,当反应温度为 30 °C,空时为 0.5 s,NO 体积浓度为 800×10⁻⁶,相对湿度为 50 % 时 NO 的氧化率为 60 %,相对湿度为 100 % 时 NO 的氧化率为 50 %,这说明 H-ZSM-5 分子筛在催化氧化 NO 的过程中具有较强的抗水性能;另外,TPD 测试结果显示高硅 ZSM-5 分子筛对 O₂ 几乎无吸附作用,对 NO 主要通过化学吸附,NO 吸附量较小,对 NO₂ 主要通过化学吸附,NO₂ 吸附量相对较大^[23,24]。

2.3 贵金属催化剂

贵金属催化剂以贵金属材料为活性中心,能够提高催化反应速率。研究者们对贵金属催化剂催化氧化 NO 展开了一些研究,比较典型的有:赵迎宪等对 Pt/γ-Al₂O₃ 催化剂催化氧化 NO 的过程进行了实验研究,考察了空时、反应温度、O₂ 浓度和 NO 浓度对 NO 氧化率的影响,结果表明,当反应温度从 473 K 增加到 573 K 的过程中,NO 的氧化率从 22.4 % 升高到 74.3 %,NO 的氧化率随空时和 O₂ 浓度的增加而增大,但几乎不受进口 NO 浓度的影响^[25]。Li L 等研究制备了 TiO₂ 负载不同贵金属及贵金属氧化物的催化剂,并对其催化氧化 NO 性能进行了研究,结果表明,Ru/TiO₂ 催化剂的活性最好,控制反应温度为 250 °C,空速为 180 000 h⁻¹,NO 氧化率可达 50 %,升高温度至 275 °C 时 NO 的氧化率可达到 94 %^[26]。Olsson L

等研究指出,Pt/TiO₂ 催化剂在低温 (< 225 °C) 条件下表现出良好催化氧化 NO 的活性,且 Pt 的氧化物比 Pd 的活性好^[27]。Després J 等对 Pt/SiO₂ 催化剂催化氧化 NO 的性能进行了研究,结果表明,NO 的氧化率随 O₂ 含量的升高而升高,当烟气中 O₂ 含量高于 10 % 时,NO 的氧化率趋于稳定,另外,NO 的氧化率随着进口 NO 浓度的升高而下降^[28]。Xue E 等将 Pt 分别负载在 γ-Al₂O₃、SiO₂ 和 ZrO₂ 三种载体上,考察了载体对 Pt 基催化剂催化氧化 NO 性能的影响,研究结果表明,以 SiO₂ 载体负载 Pt 催化氧化 NO 的活性最高,在反应温度为 300 °C 时 NO 的氧化率最高可达 75 %,但同时烟气中的 SO₂ 也被氧化了^[29]。鲁文质等采用浸渍法分别制备了 Pt/TiO₂ 和 Pt/γ-Al₂O₃ 催化剂,考察了载体 TiO₂ 和 γ-Al₂O₃ 对 Pt 基催化剂催化氧化 NO 性能的影响,结果表明 Pt/TiO₂ 催化氧化 NO 的活性较 Pt/γ-Al₂O₃ 差,原因可能在于 γ-Al₂O₃ 比 TiO₂ 的比表面积大,且 Pt 在 γ-Al₂O₃ 上的分散程度较 TiO₂ 上更均匀^[30]。Dawody J 等利用 W、Mo、V 和 Ga 作为助剂改性 Pt/Al₂O₃ 催化剂,并对其催化氧化 NO 的性能进行了测试,结果发现,助剂改性后的 Pt/Al₂O₃ 催化剂催化氧化 NO 的性能得到明显提升,W 和 Mo 的提升作用效果更为明显;SO₂ 对这 4 种催化剂催化氧化 NO 的性能均具有抑制作用,但 Mo 改性 Pt/Al₂O₃ 的活性下降最少,分析原因可能在于 Mo 的加入抑制了 SO₂ 氧化成为 SO₃,进而抑制了活性组分的硫酸盐化^[31]。王录平等考察了不同载体负载 Pt 催化剂的表面酸性强弱对其催化氧化 NO 性能的影响,结果发现,载体的酸性部位对 Pt 原子具有吸电子作用,能使 Pt 原子处于缺电子状态,若酸性部位的酸性越强,则吸电子的能力也越强,同时催化剂抗 SO₂ 毒化的性能也越好^[32]。庞新梅等对 Pd 基催化剂的研究结果也表明,载体的酸性强弱与催化剂的抗 SO₂ 性能密切相关^[33]。Xue E 等采用 H₂SO₄ 对 Pt/ZrO₂ 催化剂进行处理,测试结果表明,催化剂经 H₂SO₄ 处理后表面的 SO₄²⁻ 明显增多了,同时催化剂表面的酸性也得到增强,催化剂表面较强的酸性减弱了对酸性气体 SO₂ 的吸附,且有利于产物从催化剂表面脱附,促使氧化反应向正方向进行,从而提高催化氧化 NO 的活性^[34,35]。

2.4 过渡金属氧化物催化剂

过渡金属因具有活性高、来源广、价格低廉等优点,成为近年来研究用于 NO 催化氧化的热点。单纯的过渡金属氧化物催化氧化 NO 的活性较差,研究者普遍将其负载在不同的载体上来提高活性组分的分散型和催化剂的比表面积。

Al₂O₃ 因具有较高的热稳定性、较大的比表面积等优点,被广泛研究用作催化剂载体。高安正躬等控制反应温度为 300 °C, 进口 NO 浓度为 500×10⁻⁶, O₂ 含量为 5%, 对 γ-Al₂O₃ 负载过渡金属及贵金属 Pt 催化氧化 NO 进行了实验研究, 结果表明, 催化剂的活性顺序依次为: Pt > Mn > Cr > Co > Ni > Cu > Fe > V > Zn > Mo^[36]。Karlsson H T 等以 Al₂O₃ 为载体负载过渡金属氧化物催化氧化 NO, 研究发现催化剂的活性顺序为 Cu < Fe < Mn < Co, 这与高安正躬的结论存在不一致^[37]。尽管如此, 高安正躬和 Karlsson H T 的研究结果均表明, Al₂O₃ 负载过渡金属 Mn 和 Co 的氧化物具有较高的催化氧化 NO 的活性^[36,37]。李平等研究考察了 SO₂ 对 γ-Al₂O₃ 催化氧化 NO 过程的影响, 结果表明, SO₂ 在反应初期能够促进 γ-Al₂O₃ 催化氧化 NO 的性能, 原因在于 SO₂ 与 NO 在催化剂表面形成了一种活性物种, 随着 SO₂ 的持续通入, γ-Al₂O₃ 表面的活性位点被吸附的 SO₂ 覆盖, 进而其催化氧化 NO 的性能开始下降^[38]。Li K 等研究制备了催化剂 Mn-Co-Ce-Ox, 并对其催化氧化 NO 的性能进行了实验研究, 结果表明, 在反应温度为 150 °C 温度的条件下 NO 的氧化率最高可达 80%; 当在烟气中通入 SO₂ 和水蒸汽后, NO 的氧化率开始下降, 停止通入 SO₂ 和水蒸汽后, 催化剂的活性不能恢复, 表征结果显示在 SO₂ 和水蒸汽存在的条件下催化剂表面活性组分的硫酸盐化是造成其活性下降的主要原因^[39]。秦旭东等研究了 H₂O 和 SO₂ 对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化氧化 NO 的影响, 结果表明, 120 °C 温度条件下 NO 的氧化率为 31~33%, 当通入 SO₂ 和水蒸汽后 NO 的氧化率迅速下降至 5% 左右, 红外测试结果同时显示, 催化剂表面的活性组分发生了硫酸盐化和硝酸盐化^[40]。Li X H 等研究制备了 Mn-Ce/TiO₂ 催化剂, 并对其催化氧化 NO 的性能进行了测试, 结果表明, NO 的氧化率最高可达 85%^[41]。

2.5 NO 催化氧化存在的问题及解决思路

以过渡金属氧化物为主要活性组分的 SCO

催化剂具有活性高、原料来源广和价格低等优点, 成为近年来 NO 催化氧化研究的热点, NO 的氧化率最高可达 80% 左右^[42-46]。然而催化剂的活性普遍易受 SO₂ 和水蒸汽的影响而大幅下降, 国内外学者对此展开了一系列研究。赵秀阁等研究发现 SO₂ 能够使 Co₃O₄/Al₂O₃ 催化剂硫酸盐化, 从而抑制其催化氧化 NO 的活性^[47]。李平等研究了载体特性对催化剂抗硫性能的影响^[38]; Jazaer D 等研究采用 WO₃、MoO₃、V₂O₅ 和 Ga₂O₃ 等改性 Pt/Al₂O₃ 催化剂, 结果表明, MoO₃ 改性 Pt/Al₂O₃ 具有一定的抗硫性能^[48]; 罗晶等研究了 SO₂ 和 H₂O 对 Cr-Ce/TiO₂ 催化剂催化氧化 NO 性能的影响, 并指出 Cr-Ce/TiO₂ 催化剂的硫酸盐化是导致其失活的主要原因^[49]; Wang Q 等采用离子交换的方法研究制备了 Co/KxTi₂O₅ 催化剂, 结果表明该催化剂催化活性较好且不受 NO₂ 的影响, 但催化剂抗硫性能较差, 当 SO₂ 的体积分数高于 0.001% 时 NO 的氧化率迅速下降^[43]。研究者在 SCO 催化剂抗毒化性能方面研究获得了一些颇有价值的研究成果, 尽管如此, 催化剂普遍存在抗 SO₂ 和水蒸汽(H₂O) 毒化性能较差的不足, 目前尚未得到很好的解决。

Li L D 等研究指出 NO 的催化氧化主要在气相中将 NO 氧化成为 NO₂^[45]。SO₂ 属酸性气体, 因而可通过增强催化剂表面的酸性抑制 SO₂ 的吸附, 进而提高催化剂的抗硫性能。庞新梅等对 Pd 基催化剂的研究表明, 载体的酸性强弱影响催化剂的抗 SO₂ 性能^[33]。姜焯等研究 SCR 催化剂时也发现酸性位在提高抗硫抗水性能中发挥了重要的作用^[50]。

过渡金属钒(V)有多种价态形式, 并且能够活化分子态氧, 理论上能够作为 SCO 催化剂的活性组分。Bond G C 等研究发现在氧化钒催化剂的制备过程中加入磷酸可增强其表面酸性^[51]。Busca G 等对用于烷烃催化氧化的钒磷氧(VPO)研究结果表明, P 的高电负性在 V-(O-P)键上产生极化和诱导效应, 促使 V⁴⁺中心形成较强的 Lewis 酸性位, 同时 VPO 催化剂表面还存在大量的 Brønsted 酸(P-OH)^[52]。另外, VPO 呈四方晶系层状结构, 该结构中 VO 基团与 4 个 PO₄ 相连, V 原子与 5 个氧原子结合并吸附 1 个 H₂O 分子完成八面体配位, 另外 H₂O 分子还可以通过氢键与四面体磷酸相结合吸附在催化剂表面^[53]。鉴于 V 具有优良的

氧化还原特性和抗毒化能力及过渡金属磷酸盐的特殊表面酸性, Jia Y 等^[54]制备了氮掺杂 TiO₂ 负载 VPO 催化剂并对其催化氧化 NO 的性能进行了研究, 结果表明该催化剂作用下 NO 的氧化率可达 61.1%, 且催化剂具有较强的抗 SO₂ 毒化的性能, 当反应温度为 300 °C, SO₂ 的体积分数在 0.02~0.08% 的范围内, NO 的氧化率稳定在 55% 以上, 反应后的催化剂表面没有 SO₄²⁻ 生成。研究同时发现, H₂O 对 VPO/TiN 催化剂催化氧化 NO 的活性具有一定的抑制作用, 同时通入体积分数为 0.02% 的 SO₂ 和 4% 的 H₂O, NO 的氧化率在 350 °C 时约 45%。

3 结论

NO 的氧化是发展氨法同时脱硫脱硝技术的关键, 选择性催化氧化法在催化剂的作用下, 利用烟气中的剩余氧氧化 NO, 不会造成二次污染, 并且在现有 SCR 脱硝工艺的基础上进行适当改造即可实现, 具有良好的工业应用前景。Jia Y 等研究开发出具有较高催化活性和较强抗 SO₂ 能力的 SCO 催化剂, 但 SCO 催化剂的抗水性能还有待进一步的提升。对此, 提出如下几点思路供讨论:

通过增强催化剂的表面酸性来抑制 SO₂ 的吸附及活性组分的硫酸盐化, 成为提高催化剂的抗硫性能的一个有效途径。

水蒸汽抑制 NO 的催化氧化成为制约 SCO 技术应用的又一主要因素。秦旭东等研究利用 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化氧化 NO 时指出, H₂O 分子与 NO 在催化剂表面的竞争吸附是造成 NO 氧化率下降的主要原因, 李小海等研究 Mn-Ce/Ti 催化氧化 NO 时也得出类似的结论^[40,55]。Melánová K 等研究钒磷氧催化剂时指出, 键合在 VO 基团上的结合水在温度达到 250 °C 时即开始脱附^[53]。Jia Y 等对催化剂 VPO/TiN 抗水性的研究结果表明, 水蒸汽在一定程度上抑制了 NO 的催化氧化, 当温度在 200~300 °C 的范围内, NO 的氧化率随温度的升高而增大, 当温度从 300 °C 继续升高至 400 °C 时, NO 的氧化率(约 45%)基本上稳定不变, 该变化趋势与 Melánová K 的研究报道相吻合^[53,54]。综合分析其原因可能是当温度较低时, H₂O 分子吸附在 VPO/TiN 表面并占据了部分活性位点, 造成 NO 氧化率下降; 随着温度的逐渐升高, 催化剂表面的结合水逐渐开始脱附, 当温度达到 300 °C 左

右时, H₂O 分子在 VPO/TiN 表面存在一个吸附与脱附的平衡, VPO/TiN 上的部分活性位点依然被吸附水所占据。Melánová K 等研究还发现, VPO 在 300~620 °C 的温度范围内存在一定程度的水脱附^[53], 这较好的解释了上述推断。因此, 可通过增加催化剂表面活性位的绝对数量进而降低 H₂O 分子对活性位点的占据比例, 进而提高 SCO 催化剂的抗水性能。

参考文献

- [1]朱崇兵, 金保升, 仲兆平, 等. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 烟气脱硝催化剂的载体选择[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(11): 41-47.
- [2]Li H Y, Zhang S L, Zhong Q. Effect of nitrogen doping on oxygen vacancies of titanium dioxide supported vanadium pentoxide for ammonia-SCR reaction at low temperature [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 402: 190-195.
- [3]李远, 沈岳松, 祝社民, 等. 钨掺杂对 Ti-Ce-Ox 复合氧化物 NH₃ 选择性催化还原 NO 的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(6): 989-994.
- [4]She X, Stephanopoulos M F. Activity and stability of Ag-alumina for the selective catalytic reduction of NOx with methane in high-content SO₂ gas streams[J]. Catalysis Today, 2007, 127(1-4): 207-218.
- [5]Mao Y P, Bi W, Long X L, et al. Kinetics for the simultaneous absorption of oxide and sulfur dioxide with the hexamminecobalt solution[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(1): 183-191.
- [6]Jia Y, Du D Q, Zhang X X, Ding X L. Simultaneous removal of SO₂ and NOx with ammonia absorbent in a packed column [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(9): 1735-1740.
- [7]Chu H, Chien T W, Li S Y. Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas with KMnO₄/NaOH solution [J]. Science of the Total Environment, 2011, 275(1-3): 127-135.
- [8]张强, 顾瑶, 余刚, 李彦鹏, 等. 氮氧化物在等离子体中的分解与转化[J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8(6): 512-514.
- [9]Wang H Q, Wang J, Wu Z B, et al. NO catalytic oxidation behaviors over CoOx/TiO₂ catalysts synthesized by sol-gel method[J]. Catalysis Letters, 2010, 134(3): 295-302.
- [10]Beeckman J W, Hegedus L L. Design of monolith catalysts for power plant nitrogen oxide (NOx) emission control [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, 30(5): 969-978.
- [11]Olbregts J. Termolecular reaction of nitrogen monoxide and oxygen: A still unsolved problem[J]. International journal of chemical kinetics, 1985, 17(8): 835-848.
- [12]王辉, 赵秀阁. NO 在负载型金属氧化物催化剂上的氧化反应机理[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2001, 27(1): 6-10.
- [13]Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment[J]. Carbon, 2002, 40(2): 145-149.
- [14]Shirahama N, Mochida I, Korai Y, et al. Reaction of NO₂ in air at room temperature with urea supported on pitch based activated carbon fiber [J]. Applied catalysis B: environmental, 2004, 52(3):

- 173-179.
- [15]Shirahama N, Mochida I, Korai Y, et al. Reaction of NO with urea supported on activated carbons [J]. Applied Catalysis B: Environmental. 2005, 57(4): 237-245.
- [16]Adapa S, Gaur V, Verma N. Catalytic oxidation of NO by activated carbon fiber (ACF)[J]. Chemical Engineering Journal. 2006, 116(1): 25-37.
- [17]刘鹤年,黄正宏,王明玺,等. 沥青基活性炭纤维的制备及其对 NO 的催化氧化[J]. 材料科学与工程学报. 2011, 3: 1.
- [18]Guo Z C, Xie Y S, Hong I, et al. Catalytic oxidation of NO to NO₂ on activated carbon[J]. Energy Conversion & Management, 2001, 42(15):2005-2018.
- [19]Odenbrand C U, Andersson L A, Brandin J G, et al. Dealuminated mordenites as catalyst in the oxidation and decomposition of nitric oxide and in the decomposition of nitrogen dioxide: characterization and activities [J]. Catalysis Today. 1989, 4 (2): 155-172.
- [20]Brandin J G, Andersson L A, Odenbrand C. Catalytic reduction of nitrogen oxides on mordenite some aspect on the mechanism[J]. Catalysis Today. 1989, 4(2): 187-203.
- [21]Arai H, Tominaga H, Tsuchiya J. Oxidation of nitrogen monoxide over transition-metal ion-exchanged zeolites In: Bond Geoffrey C, Wells Peter B, Tompkins F C eds. Proceedings 6 th International Congress On Catalysis Letchworth: Chemical Society, 1977, 997-1006.
- [22]陈忠伟,余爱萍. SO₂ 对 Y 型分子筛选择性催化氧化 NO 的影响[J]. 河南化工. 2002(3): 13-15.
- [23]刘华彦,李玉芳,徐媛媛,等. 高硅 ZSM-5 分子筛表面 NO 常温氧化过程中的吸附与催化 [J]. 高校化学工程学报. 2011, 25(4): 615-621.
- [24]李玉芳,刘华彦,黄海凤,等. 疏水型 H-ZSM-5 分子筛上 NO 氧化反应的研究[J]. 中国环境科学. 2009(5): 469-473.
- [25] 赵迎宪,危凤,张艳辉,等. NO 在 Pt/γ-Al₂O₃ 上催化氧化反应机理和动力学[J]. 化工学报. 2008, 59(5): 1156-1164.
- [26]Li L, Qu L, Cheng J, et al. Oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide over Ru catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental. 2009, 88(1): 224-231.
- [27]Olsson L, Fridell E. The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions NO₂ + NO + 1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃[J]. Journal of Catalysis. 2002, 210(2): 340-353.
- [28]Despres J, Elsener M, Koebel M, et al. Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental. 2004, 50(2): 73-82.
- [29]Xue E, Seshan K, Ross J. Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO₂ and of SO₂ to SO₃[J]. Applied Catalysis B: Environmental. 1996, 11(1): 65-79.
- [30]鲁文质,赵秀阁,王辉,等. NO 的催化氧化[J]. 催化学报. 2000, 21(5): 423-427.
- [31]Dawody J, Skoglundh M, Fridell E. The effect of metal oxide additives (WO₃, MoO₃, V₂O₅, Ga₂O₃) on the oxidation of NO and SO₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/ Al₂O₃ catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004, 209(1): 215-225.
- [32]王录平,杨锡尧,庞礼. 担体酸性对铂催化剂的表面性质和催化性能的电子调变效应[J]. 物理化学学报. 1986, 2(5): 424-427.
- [33]庞新梅,安立敦,马军. 载体酸性对负载型贵金属催化剂抗硫性能的影响[J]. 化学通报. 1990, 11: 42-46.
- [34]Xue E, Seshan K, Mercera P, et al. Pt-ZrO₂ Catalysts for the Oxidation of NO and SO₂[J]. Environmental Catalysis. 1994: 250.
- [35]Xue E, Seshan K, Van Ommen J G, et al. Catalytic control of diesel engine particulate emission: Studies on model reactions over a EuroPt-1 (Pt/SiO₂) catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental. 1993, 2(2): 183-197.
- [36]高安正躬,安念芳昭,神崎恭一. 金属氧化物催化剂上 NO 的氧化及 CO 对反应的影响 [J]. 燃料协会志. 1975, 54 (577): 314-318.
- [37]Karlsson H T, Rosenberg H S. Flue gas denitrification. Selective catalytic oxidation of nitric oxide to nitrous oxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. 1984, 23 (4): 808-814.
- [38]李平,赵秀阁. SO₂ 对 NO 催化氧化过程的影响 ()—载体 γ-Al₂O₃ 与 SO₂ 的相互作用 [J]. 高等学校化学学报. 2001, 22(12): 2072-2076.
- [39]Li K, Tang X, Yi H, et al. Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn-Co-Ce-Ox catalyst [J]. Chemical Engineering Journal. 2012, 192: 99-104.
- [40]秦旭东,张俊丰,颜斌,等. H₂O 和 SO₂ 对 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂催化氧化 NO 的影响[J]. 环境工程学报, 2011, 5(5): 1137-1141.
- [41]Li X H, Zhang S L, Jia Y, et al. Selective catalytic oxidation of NO with O₂ over Ce-doped MnOX/TiO₂ catalysts [J]. Journal of Natural Gas Chemistry. 2012, 21(1): 17-24.
- [42]Jia Y, Du D Q, Zhang X X, et al. Simultaneous removal of SO₂ and NO_x with ammonia absorbent in a packed column [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(9): 1735-1740.
- [43]Wang Q, Park S Y, Choi J S, et al. Co/KXTi₂O₅ catalysts prepared by ion exchange method for NO oxidation to NO₂ [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2008, 79(2): 101-107.
- [44]Wang H Q, Wang J, Wu Z B, et al. NO catalytic oxidation behaviors over CoOx/TiO₂ catalysts synthesized by sol-gel method [J]. Catalysis Letters, 2010, 134(3): 295-302.
- [45]Li L D, Shen Q, Cheng J, et al. Catalytic oxidation of NO over TiO₂ supported platinum clusters. II: Mechanism study by in situ FTIR spectra [J]. Catalysis Today, 2010, 158(3-4): 361-369.
- [46]Qi G S, Yang R T. Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe/ZSM-5 catalysts [J]. Applied Catalysis A-General, 2005, 287(1): 25-33.
- [47]赵秀阁,王辉,肖文德,等. SO₂ 对 Co₃O₄/ Al₂O₃ 选择性催化氧化 NO 的影响 [J]. 催化学报, 2000, 21(3): 239-242.
- [48]Jazaer D, Magnus S, Erik F. The effect of metal oxide additives (WO₃, MoO₃, V₂O₅, Ga₂O₃) on the oxidation of NO and SO₂ over Pt/ Al₂O₃ and Pt/BaO/ Al₂O₃ catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 209(1/2): 215-225.

(向内)声屏障在高度为 8 m 时,插入损失量为 9.2 dB(A),站外噪声均达标(不考虑背景噪声值),与直立型声屏障相比,声屏障高度降低了 0.1 m,有利于节约投资。这是由于向内倾斜的声屏障有利于声波沿着折臂向外传播,扩大声波扩散范围,同时在折臂处结构突变而引起的声能损失,导致绕射声能减小,但是当高度继续增加,各声屏障均能使站外噪声达标,此时高度增加的优势大于形状改变。而折板型(向外)增加了声波扩散空间,缩小了声屏障后阴影区的范围,降低了插入损失量。总体来说,不同结构型式的声屏障降噪效果变化趋势一致,其中折板型(向内)性能最优,但具体的最优方案需要在后续研究中进一步深化。

3.4 声屏障表面材料

对于主变侧声屏障,其设置高度通常比防火墙高,考虑变电站安全运行和维护等因素,常采用轻质兼具防火功能的材料。根据 Marjan Gandoman 等的研究结论^[11],相对于变电站传统的混凝土防火墙,采用新型橡胶聚合混凝土等材料作声屏障可大幅度改善其隔声量和降噪系数,增加声传播损失。此外,若在声屏障边缘增设吸声材料,则可以进一步降低绕射声能强度,插入损失可提高 0.3~6.4 dB(A)^[10]。因此在实际应用中,应根据变电站条件、降噪要求、安全运行、操作维护等因素,选择最优的声屏障材料组合形式。

4 结论

综上所述,本文利用 Cadna/A 软件对某 500kV 变电站声屏障方案进行了优化研究,可得出如下结论:

声屏障距声源越近,其插入损失越大,站外最大超标距离也越小,在变电站条件许可的情况下,

应尽可能在靠近声源处设置声屏障。

随着声屏障高度的增加,插入损失量也逐渐增大,同时超标范围不断缩小,当声屏障高度达到 8.1 m 时,站外噪声均达标。

对于不同型式的声屏障,应优先选用折板型(向内),有利于降低声屏障高度。

声屏障宜选择轻质兼具防火功能的吸声材料,进一步增强降噪效果。

声屏障设置需结合变电站布置条件、安全运行、操作维护等因素,并从设置位置、高度、形状以及材料等方面进行综合分析。

参考文献

- [1]林旗力,唐蕾,施华彪,等. 500 kV 变电站噪声控制措施比较研究[J]. 电力科技与环保, 2013, 29(6): 4-6.
- [2]张红霞,史玉柱,梁汉桥,等. 500 kV 变电站噪声影响及防治措施[J]. 电力科技与环保, 2012, 28(4): 50-51.
- [3] FLASH T, HOGAN H. The coordination of arm movements: an experimentally confirmed mathematical model[J]. The Journal of Neuroscience, 1985, 5(7): 1688-1703.
- [4]刘培杰,孙海涛,王红卫. 噪声模拟软件 Cadna/A 在交通噪声预测评价中的应用. 噪声控制, 2008, 32(7): 64-67.
- [5]郭天兰,王洪峰,肖旭亮. 220 kV 变电站噪声水平分析及控制措施[J]. 山西电力, 2011(2): 7-10.
- [6]兰碧海,孟超. 变电站电晕噪声的治理措施[J]. 山西电力, 2012, 增刊(2): 44-47.
- [7]马大猷. 噪声与振动控制工程手册[M]. 北京:机械工业出版社, 2002.
- [8]陈江龙. 基于模态分析的汽轮机叶片有限元拓扑结构优化[J]. 电站系统工程, 2005, 21(1): 49-53.
- [9]HJ/T 90-2004. 《声屏障声学设计和测量规范》(S).
- [10]周信,肖新标,何宾,等. 高速铁路声屏障插入损失影响因素及规律[J]. 西南交通大学学报, 2014, 49(6): 1024-1031.
- [11] Marjan Gandoman, Mehrdad Kokabi. Sound barrier properties of sustainable waste rubber /geopolymer concretes [J]. Iran Polym, 2015 (24): 105-112.
- [49]罗晶,童志权,黄妍,等. H₂O 和 SO₂ 对 Cr-Ce/TiO₂ 催化氧化 NO 性能的影响[J]. 环境科学学报, 2010, 30(5): 1023-1029.
- [50]姜烨,高翔,吴卫红. H₂O 和 SO₂ 对 V₂O₅/TiO₂ 催化剂选择性催化还原烟气脱硝性能的影响[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(20): 28-33
- [51]Bond G C, Tahir S F. Influence of phosphorus and potassium additives on the properties of vanadia/titania catalysts [J]. Catalysis Today. 1991, 10(3): 393-395.
- [52]Busca G, Cavani F, Centi G, et al. Nature and mechanism of formation of vanadyl pyrophosphate: active phase in n-butane selective oxidation[J]. Journal Catalysis, 1986, 99: 400-414.
- [53]Melánová K, Beneš, Vlček M, et al. Preparation and characterization of vanadyl phosphates modified with two trivalent metal cations[J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(6): 895-903.
- [54]Jia Y, Du D Q, Bai J C, Ding J, Zhong Q, Ding X L. Characterization and activity of N doped TiO₂ supported VPO catalysts for NO oxidation[J]. Atmospheric Pollution Research, 2015, 6(2): 184-190.
- [55]李小海,张舒乐,贾勇,等. H₂O 和 SO₂ 对 Ce(1)Mn(3)Ti 催化剂催化氧化 NO 性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(4): 866-871.

(上接第 6 页)