

Study on Performance of TiO₂/ZSM-5 for Photocatalytic Flue Gas Desulfurization

Ce Gao*, Chunhu Li#, Liang Wang, Chengzhen Zhang

Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Engineering Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong
Email: #lichunhu@ouc.edu.cn

Received: Apr. 21st, 2019; accepted: May 6th, 2019; published: May 13th, 2019

Abstract

In this paper, TiO₂ was loaded on ZSM-5 by Sol-Gel method. The catalyst was characterized by XRD characterization. The results show that the crystal structure of TiO₂ in the catalyst is mainly in the anatase form. The NO_x photocatalytic desulfurization activity of TiO₂/ZSM-5 was investigated using a gas-solid photocatalytic reactor. The results show that ZSM-5 loaded TiO₂ has good photocatalytic activity for NO_x, and the Denitration rate can be improved and the desulfurization rate can be achieved 81%.

Keywords

TiO₂, Photocatalytic Denitrification, ZSM-5, Sol-Gel

TiO₂/ZSM-5光催化剂烟气脱硝研究

高 策*, 李春虎#, 王 亮, 张程真

中国海洋大学化学化工学院, 教育部海洋化学理论与工程技术重点实验室, 山东 青岛
Email: #lichunhu@ouc.edu.cn

收稿日期: 2019年4月21日; 录用日期: 2019年5月6日; 发布日期: 2019年5月13日

摘 要

本文采用Sol-Gel法制备TiO₂/ZSM-5光催化剂。采用XRD等方法对催化剂进行了表征, 结果表明催化剂中TiO₂主要以锐钛矿形式存在。使用气固光催化反应器考察了TiO₂/ZSM-5的NO光催化脱硝活性, 结果

*第一作者。

#通讯作者。

表明负载TiO₂的ZSM-5对NO具有良好的光催化活性，脱硝率可达81%。

关键词

TiO₂, 光催化脱硝, ZSM-5, Sol-Gel

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

随着工业生产的发展和机动车辆的增加，氮氧化物(NO_x)的排放量逐年上升。排放物形成的酸雨对建筑物造成了极大的腐蚀，也给自然环境和人类生活带来严重危害[1] [2]。现阶段我国锅炉大气污染物排放标准仍为 GB13271-2014，燃煤锅炉 NO_x 排放标准为 300 mg/m³，但在国标的基础之上，各地根据实际情况制定了适合本地发展的锅炉大气污染物排放标准，以山东省为例，最新排放标准生效时间为 2020 年 1 月 1 日，标准中将地区划分为一般地区、重点地区及核心地区，并针对该划分制定了不同排放标准，核心地区 NO_x 排放标准最为严格，最高浓度仅为 50 mg/m³，表 1 为山东省最新锅炉大气污染物排放标准(数据来自国家锅炉废气排放标准 GB13271-2014)。

Table 1. Emission standards for atmospheric boilers (mg/m³)

表 1. 大气锅炉污染物排放标准(mg/m³)

地区	颗粒物	SO ₂	NO _x
一般地区	30	200	200
重点地区	20	50	100
核心地区	10	35	50

金属氧化物、钙钛矿型复合氧化物以及分子筛等因其具有晶格缺陷丰富和高比表面积的特点，在光催化降解污染物领域具有较高应用前景。TiO₂ 凭借其性质稳定、成本低、无毒以及寿命长等特点，在光催化领域一直备受关注[3] [4]。本实验室孙圣楠[5]以活性半焦为载体，通过金属和非金属渗杂提高了 TiO₂ 催化剂光催化氧化脱硝性能，探究出最优掺杂比例为当 Ti:Cu = 10:1、Ti:Fe = 15:1、Ti:Ce = 2:1、Ti:Bi = 20:1、Ti:B = 20:1，此时脱硝率达 80%。袁国峰[6]在陶瓷上负载 TiO₂，将光催化与海水喷淋相结合，在反应器内实现光催化脱硫脱硝与海水吸收一体化，脱除率达到 100%。紫外光照射($\lambda < 387.5$ nm) TiO₂ 产生光生电子和空穴，其中电子由价带跃迁至导带，并在价带上留下空穴[7]。因为 TiO₂ 具有光生载流子复合率高等缺点，限制了其工业化应用，因此，如何降低 TiO₂ 空穴电子复合率，增强其光催化效率为目前 TiO₂ 光催化技术领域的热点问题。1972 年美国 Mobil 公司研发微孔分子筛，其中最具有代表性的即为 ZSM-5 分子筛(后续简称为 ZSM-5)。由于 ZSM-5 孔道对 NO 有很好的分子吸附匹配性能且吸附量大，Zhang [8]等曾用 ZSM-5 吸附分离 NO。Yasunori Yokomichi [9]等用掺杂改性后的 ZSM-5 进行 NO 催化降解，并对其降解机理进行了探究。同时，ZSM-5 费米能级低于 TiO₂，这促使激发后电子由 TiO₂ 向 ZSM-5 转移，降低电子空穴复合率[10] [11]。为此，本研究试图利用 ZSM-5 的孔道对惰性 NO 分子的良好吸附-储存功能与光催化剂 TiO₂ 结合，以期达到更高效的光催化烟气脱硝目的。为此

目的, 本文设计了以 ZSM-5 为载体, 通过 Sol-Gel 法制备了负载 TiO_2 的 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 光催化剂, 并考察了其光催化烟气脱硝的性能。

2. 实验部分

2.1. 光催化剂的制备

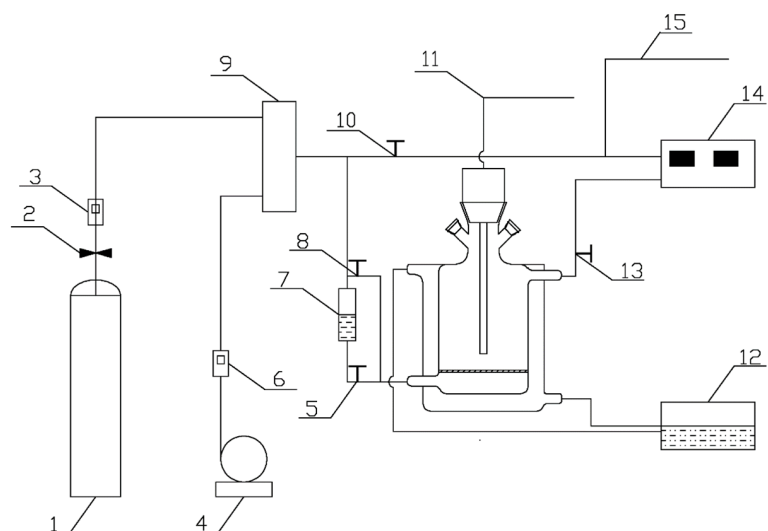
ZSM-5 由天津元力化工有限公司提供, $\text{Si}/\text{Al} = 40$ 。采用 Sol-Gel 法, 将 ZSM-5 用去离子水洗涤, 烘干待用。将适量钛酸四丁脂加入无水乙醇中并搅拌记为 A 溶液。将适量醋酸加入无水乙醇中记为 B 溶液。将 A 溶液缓慢加入 B 溶液中, 得到均匀、透明的溶胶, 将溶胶静置陈化得到 TiO_2 凝胶。将制备的 TiO_2 凝胶加至待用的 ZSM-5 中, 浸渍后烘干、焙烧得到负载 TiO_2 的 ZSM-5 催化剂, 记作 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 。

2.2. 光催化剂表征

本文 XRD 表征检测使用 Cu-K α X 射线衍射仪, 工作环境为: 电压 40 KV, 电流 44 mA; 检测时 XRD 的扫描范围为: $5 \leq 2\theta \leq 65$; X 射线波长为: $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ 。

2.3. 光催化剂评价

如图 1 所示, 光催化反应器为双层结构, 内径为 75 mm, 外径为 125 mm, 高为 250 mm, 内部容积为 7.95 L。反应器内层装填催化剂、UV 灯, 外层水浴控温。UV 灯下端至反应器底部空间以惰性物玻璃珠($\Phi 8 \text{ mm}$)填充, 填充物上方装填 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 。 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 堆积体积为 0.1 L, 惰性物填充体积为 0.49 L。实验装置气密性用肥皂泡法检测, 实验温度通过水浴控制, 实际温度由温度检测仪实时检测。实验载气为空气, 水蒸气由蒸汽发生器 7 产生, 通过阀门 5、8 控制引入光催化反应器。 NO_x 浓度由烟气分析仪(3022, 青岛崂山应用技术研究所)实时检测。本实验紫外光源为 H 400~185 nm 紫外灯, 紫外灯供应商为广东星普节能有限公司。紫外灯光电转化效率非 100%, 部分电能转化为热能散失。实验前均先通模拟烟气, 使反应器出口浓度与入口浓度一致, 此时催化剂吸附饱和, 随后进行光催化实验。



1. NO 储气瓶; 2. 减压阀; 3,6. 转子流量计; 4. 空气泵; 5,8,10,13. 阀门; 7. 蒸汽发生器; 9. 缓冲罐; 11. UV 灯电源; 12. 控温水槽; 14. 烟气分析仪; 15. 测温器

Figure 1. Reaction device and flow chart

图 1. 反应装置及流程图

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 2 为 TiO₂/ZSM-5 XRD 谱图。可以看出样品在衍射角为 25.3°、48.0°、55.0° 出现锐钛矿晶型 TiO₂ 特征峰, 根据 JADE 软件衍射卡比对, 三个衍射角分别对应锐钛矿晶型 TiO₂ 的(101)、(200)、(201)晶面。证明通过 Sol-Gel 法成功在 ZSM-5 上负载了 TiO₂, 且 TiO₂ 表现为光电转化效率较高的锐钛矿晶型。但谱图中的 TiO₂ 特征峰强度较弱, 分析原因为 TiO₂ 负载量少, 且晶体特征弱所致。可以计算 TiO₂ 分子直径大于 ZSM-5 孔道, 因此 TiO₂ 难以进入 ZSM-5 孔道内部, 其负载方式主要为镶嵌在 ZSM-5 分子筛上。

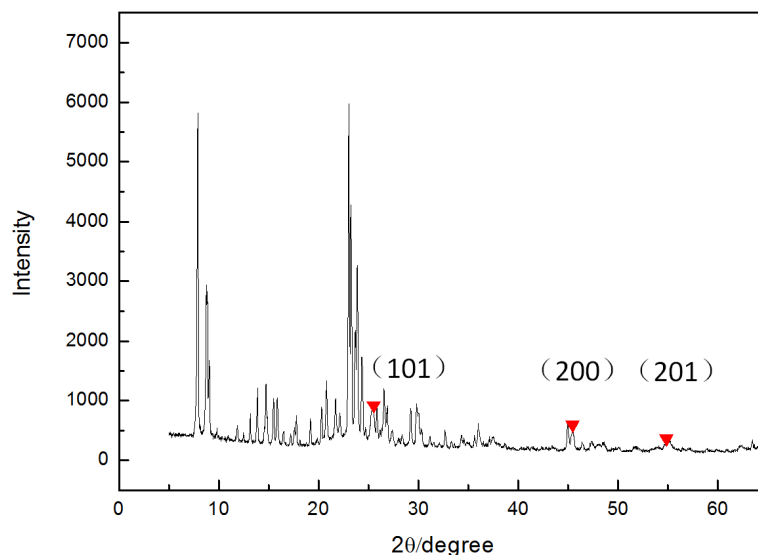


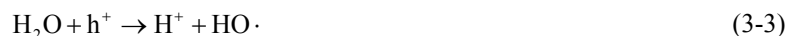
Figure 2. XRD pattern of TiO₂/ZSM-5 photocatalyst

图 2. TiO₂/ZSM-5 光催化剂的 XRD 谱图

3.2. NO_x 脱除光催化脉冲实验

实验条件: 温度为 70℃, 催化剂填充量 80 g, NO_x 浓度为 435 mg/m³, 混合配平气为空气(后续无特殊说明则均为空气), 水蒸气含量 8%, 空速为 1000 h⁻¹。

如图 3 所示, 开灯后 NO 浓度急剧下降, 这是因为开灯后光子激发二氧化钛(TiO₂)价带的电子跃迁至导带, 并产生空穴。而电子和空穴可以与 O₂ 和 H₂O 反应生成羟基自由基(HO·)和超氧自由基(O₂·), 而产生的羟基自由基和超氧自由基将与 NO 反应。反应式如下:



关灯后催化效果急剧下降。这是因为无光照情况下, TiO₂/ZSM-5 无法产生光生电子与空穴, 光催化反应无法正常进行。

3.3. 温度对光催化脱除 NO 的影响

实验条件: 催化剂装填量为 80 g, 有水蒸气组含量为 8%, NO 浓度区间为 405~445 mg/m³, 空速为 1000 h⁻¹。

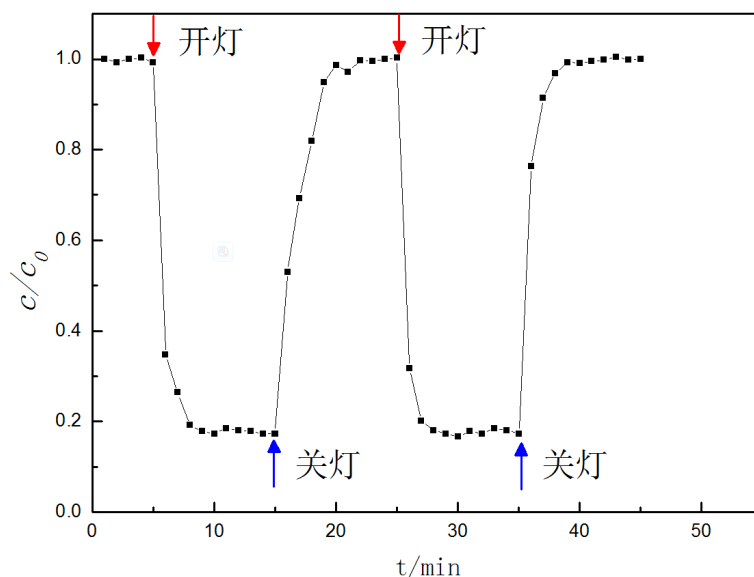


Figure 3. Photocatalytic degradation of NO by TiO₂/ZSM-5

图 3. TiO₂/ZSM-5 光催化降解 NO 脉冲实验图

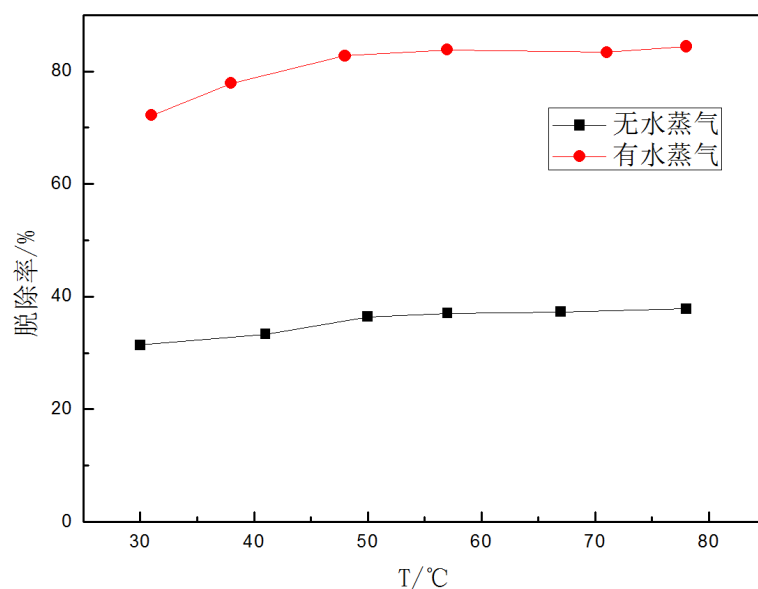


Figure 4. Photocatalytic degradation of NO by TiO₂/ZSM-5

图 4. 温度对 TiO₂/ZSM-5 光催化降解 NO 影响图

图 4 为不同温度下光催化效率变化图。实验结果表明，有水条件下脱除率比无水条件下高约 40%。分析原因有两点：第一，在 185 nm 紫外灯下会光解 O₂ 形成 O₃，O₃ 对 254 nm 波长紫外光具有强烈吸收作用，其摩尔消光系数高达 3 kL (mol·cm⁻¹) [12]，因此气相中 O₃ 浓度过高将导致催化剂单位时间接收光子数量降低，进而抑制光催化作用，有水条件下 O₃ 溶于水消除了此抑制作用；在气相中 O₃ 可直接降解生成 O₂，导致其利用率低，但在液相中降解将生成氧化活性物质，大大提高了其有效利用率，从而提高了 NO 脱除效率。第二，H₂O 可捕获光生电子生成氧化活性物质(超氧自由基、羟基自由基)氧化 NO，进而提高脱除效率。在实验条件下，光催化对 NO 脱除率在低温区间内(30℃~50℃)受温度影响较大，随着温升高，无水、有水条件下脱除率分别升高了 5%、9%。有水蒸气条件下光催化脱除率提高更大，这是

因为水的饱和蒸气压随着反应温度升高而升高, 随着温度升高, 反应器中气态水含量增高, 羟基自由基($\text{OH}\cdot$)产率升高(如式 3-3)。这促进了有羟基自由基参与的基元反应的进行(如: $\text{NO} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{HNO}_2$)。而温度高于 50°C 后升高温度对 NO 脱除率基本无变化。

3.4. 空速对光催化脱除 NO 的影响

实验条件: 催化剂装填量为 80 g, 气体流量为 2 L/min, 水蒸气含量为 8%, NO 浓度区间为 405~445 mg/m^3 , 温度为 70°C 。

表 2 汇总了不同空速下的 NO 初始浓度。图 5 中随着空速增高, NO 脱除效率明显降低。在空速为 500 h^{-1} , NO 催化降解率仍可达 93%, 当空速增大至 1250 h^{-1} 时, 空速仅为 81.5%。这是因为随着空速的增加, 气体在反应器内停留时间迅速减少, 并且单位体积内氧化活性物质(如: 超氧自由基、羟基自由基)浓度降低, 导致 NO 降解率降低。

Table 2. Initial NO concentration table at different airspeeds

表 2. 不同空速下 NO 初始浓度表

空速/ h^{-1}	初始 NO 浓度/ mg/m^3
500	423
750	473
1000	427
1250	432

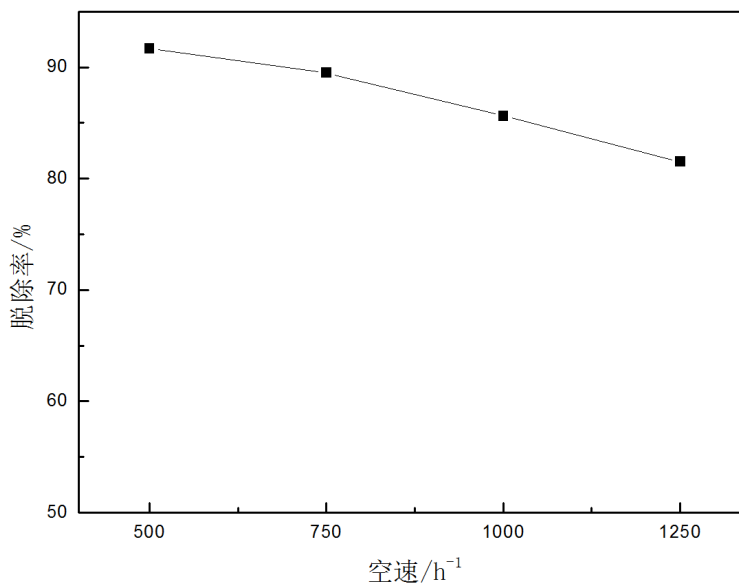


Figure 5. Effect of space velocity on photocatalytic removal

图 5. 空速对光催化脱除影响图

3.5. 光催化动力学分析

对实验数据进行动力学分析, 通过改变实验空速从而改变停留时间, 获得了出口 NO 浓度随停留时间的变化图。记 $a = c_A/c_{A0}$ (c_A 为出口气体浓度, c_{A0} 为入口气体浓度), 分别以 a 、 $\ln a$ 、 $1/a$ 、 $1/a^2$ 为纵坐标, 停留时间 t 为横坐标作图, 并进行线性拟合结果如图 6 所示。

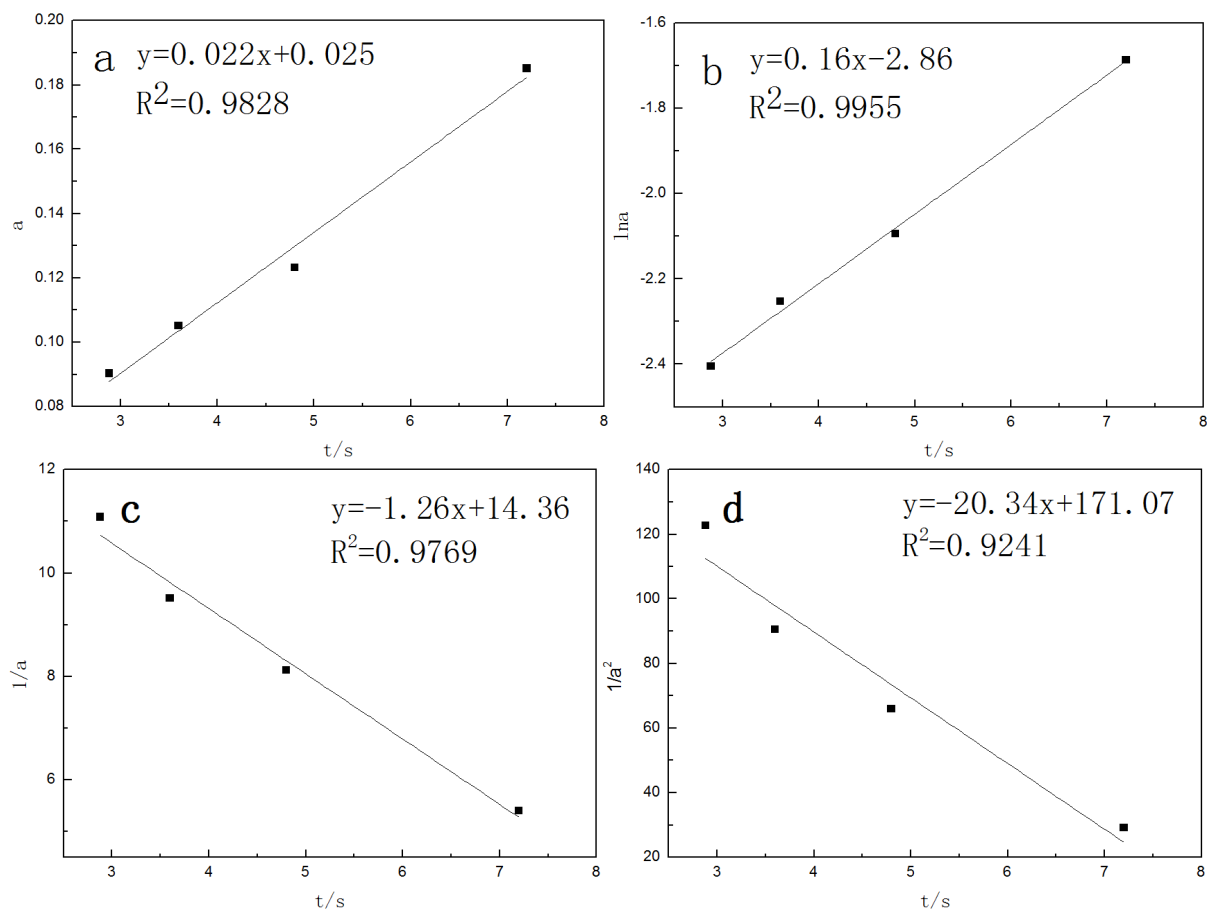


Figure 6. a, $\ln a$, $1/a$, $1/a^2$ and time diagram
图 6. a、 $\ln a$ 、 $1/a$ 、 $1/a^2$ 与时间关系图

在图 6 中, 图 a、图 b、图 c 和图 d 分别为零级、一级、二级和三级动力学拟合图。从图中可以看出, 一级动力学拟合度最高($R^2 = 0.9955$), 由此可以证明本实验中光催化脱除 NO 动力学特征符合一级动力学, 即反应速率与污染物浓度成正比。

4. 结论

- 1) 由 XRD 谱图可以看出, 通过 Sol-Gel 法在 ZSM-5 上成功负载了 TiO_2 , 且 TiO_2 表现为光催化效率较高的锐钛矿晶型。
- 2) 制备的 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 催化剂具有较高的光催化脱硝活性, 在本实验 1000 h^{-1} 空速、 70°C 条件下 NO 脱除率可达 85%。
- 3) 在 50°C 以下随温度升高脱除率逐渐升高, 在高温区间内($50^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$), 升高温度对脱除率影响不大, 有水蒸气条件下脱除率提升较大为 9%。
- 4) 在本实验最佳条件下, 光催化降解 NO 符合一级动力学特征, 即反应速率与 NO 浓度成正比。

基金项目

本论文得到了燃煤锅炉烟气光催化与 H_2O_2 氧化脱硝中试技术与开发(17-3-3-71-nsh)、燃煤锅炉烟气光催化与 H_2O_2 氧化脱硝中试技术与开发(20173702021476)以及高浓度有机废水吸附剂(活性焦)生产工艺开发(20170093)项目的资助与支持。

参考文献

- [1] Lin, C.Y. and Pan, J.Y. (2001) The Effects of Sodium Sulfate on the Emissions Characteristics of an Emulsified Marine Diesel Oil-Fired Furnace. *Ocean Engineering*, **28**, 347-360. [https://doi.org/10.1016/S0029-8018\(00\)00006-8](https://doi.org/10.1016/S0029-8018(00)00006-8)
- [2] Linak, W.P. and Wendt, J.O.L. (1993) Toxic Metal Emissions from Incineration: Mechanism and Control. *Progress in Energy and Combustion Science*, **19**, 145-185. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(93\)90014-6](https://doi.org/10.1016/0360-1285(93)90014-6)
- [3] 徐燕峰, 王剑波, 张晓龙, 等. 稀土掺杂 TiO₂ 光催化还原 CO₂[J]. 工业催化, 2012, 20(10): 35-38.
- [4] 焦玉荣, 弓莹, 刘玲娜, 等. 硅藻土负载 TiO₂ 光催化剂的制备及其应用[J]. 工业催化, 2017, 25(9): 31-34.
- [5] 孙圣楠. 金属与非金属改性 TiO₂/ASC 光催化剂的制备与 NO 氧化表面光电子行为研究[D]: [博士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [6] 袁国峰. 舰船烟气光催化氧化协同海水吸收脱硝脱硝技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2016.
- [7] Nakata, K. and Fujishima, A. (2012) TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13**, 169-189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- [8] Zhang, Z., Atkinson, J.D., Jiang, B., *et al.* (2015) NO Oxidation by Microporous Zeolites: Isolating the Impact of Pore Structure to Predict NO Conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, **163**, 573-583. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.044>
- [9] Yasunori, Y. (1996) Fundamental Study on the NO_x Direct Decomposition Catalysis. *Catalysis Today*, **29**, 155-160. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00252-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00252-9)
- [10] 伍艳辉, 傅晓廷, 占志恒. TiO₂/ZSM-5 复合光催化剂降解多环芳烃(PAHs)废水[J]. 环境科学与技术, 2015, 28(2): 151-157.
- [11] 唐旺, 丁静, 杨建平, 等. ZSM-5 型分子筛对二氧化氮的动态吸附性能[J]. 无机盐工业, 2009, 41(8): 21-23.
- [12] 谭桂霞, 陈焯璞, 徐晓萍. 臭氧在气态和水溶液中的分解规律[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2005(5): 510-512.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjcet@hanspub.org