

张武英, 黄碧纯, 周广英, 等. 2009 低温等离子体改性对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 低温选择性催化还原 NO 的影响 [J]. 环境科学学报, 29(10): 2025–2032
 Zhang W Y, Huang B C, Zhou G Y, et al. 2009. Effect of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ catalysts modified by non-thermal plasma on the selective catalytic reduction of NO at low temperature [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(10): 2025–2032

低温等离子体改性对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 低温选择性催化还原 NO 的影响

张武英¹, 黄碧纯^{1*}, 周广英^{1,2}, 叶代启¹

¹ 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006

² 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510630

收稿日期: 2009-02-12 修回日期: 2009-05-16 录用日期: 2009-08-03

摘要: 利用 N_2 低温等离子体对过量溶液浸渍法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ (活性炭纤维) 催化剂进行了改性, 运用 BET 比表面积、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射光谱 (XRD) 和傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 对催化剂进行表征。同时, 对催化剂的 NH_3 选择性催化还原 (SCR) NO 的催化性能进行了研究。结果表明, 活性组分最佳负载量的质量分数为 10.3%; N_2 等离子体改性最优改性电压为 6kV, 改性时间为 3min。随着反应温度的升高, 空白 ACF 上 NO 转化率先升高再下降, 而催化剂上 NO 转化率呈上升趋势。在 NO 体积分数 1000×10^{-6} 、 NH_3 体积分数 1000×10^{-6} 、 O_2 体积分数 5%、空速 10040h^{-1} 和反应温度 240℃ 的条件下, 催化剂 3% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 和 10.3% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 经 N_2 等离子体改性后, 其 NO 转化率 (相对于未改性的) 分别提高了 16.43% 和 6.84%。 N_2 等离子体改性催化剂提高了活性组分在 ACF 上的分散度, 增加了 ACF 表面的含氮官能团, 从而提高了催化剂的 SCR 低温活性。

关键词: 氮氧化物; 低温选择性催化还原 (SCR); $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$; 低温等离子体改性

文章编号: 0253-2468(2009)10-2025-08 中图分类号: X701.2 文献标识码: A

Effect of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ catalysts modified by non-thermal plasma on the selective catalytic reduction of NO at low temperature

ZHANG Wuying¹, HUANG Bichun^{1*}, ZHOU Guangying^{1,2}, YE Daiqi¹

¹ College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006

² College of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510630

Received 12 February 2009; received in revised form 16 May 2009; accepted 3 August 2009

Abstract A series of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ (activated carbon fiber) catalysts were prepared by excess solution impregnation and then modified with a non-thermal N_2 plasma at atmospheric pressure in a self-made wire-plate dielectric barrier discharge (DBD) apparatus. The relationship between the catalytic performance and the structure of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ catalysts was explored using BET surface area measurement, scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The catalytic activity for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 in O_2 at temperatures between 120°C and 240°C was studied. The optimal catalyst preparation conditions were active component (Fe_2O_3) loading of 10.3% followed by non-thermal N_2 plasma treatment at 6 kV for 3 min. The NO conversion on blank ACF initially increased between 120°C and 150°C and then decreased above 150°C, while the NO conversion on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ catalysts continued to increase. Under the reaction conditions of NO volume fraction 1000×10^{-6} , NH_3 volume fraction 1000×10^{-6} , O_2 5%, GHSV (gas hourly space velocity) = 10040h^{-1} and reaction temperature 240°C, the NO conversion on 3% and 10.3% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ modified with the N_2 plasma increased by 16.43% and 6.84%, respectively. After N_2 plasma treatment, the catalytic activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ was enhanced because of an increased number of nitrogen-containing functional groups on ACF and improved dispersion of the active component (Fe_2O_3).

Keywords nitrogen oxide; low-temperature selective catalytic reduction (SCR); $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$; non-thermal plasma modification

基金项目: 污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室资助项目; 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室

Supported by the Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-Remediation of Guangdong Regular Higher Education Institutions and the Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, China

作者简介: 张武英 (1983—), 女, E-mail wuyingzhang@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail cebhuang@scut.edu.cn

Biography: ZHANG Wuying (1983—), female, E-mail wuyingzhang@126.com; * Corresponding author, E-mail cebhuang@scut.edu.cn

1 引言 (Introduction)

氨选择性催化还原 ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) 氮氧化物是目前国内外最有效、应用最广泛的烟气脱硝技术。但是,目前商用的催化剂,如 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ (Koebel *et al.*, 2000), 在 300~400℃ 工作温度范围内才会有很高的 NO 转化率,且在此温度范围烟气中含有高浓度的颗粒和其它气态污染物 (如 SO_2 , As)。而在实际应用中,为避免粉尘的影响和催化剂硫中毒,脱硝装置一般安装在除尘器和脱硫工序以后,这时烟气温度一般在 150℃ 左右。若仍采用传统的商用催化剂则需增设烟气再加热装置以获得高脱硝效率,这势必导致系统能耗大幅度增加。因此,研究开发低温高效、性能稳定的催化剂成为烟气脱硝技术的一大热点 (Koebel *et al.*, 2002; 刘炜等, 2006; 唐晓龙等, 2007)。

以活性焦、活性碳 (AC)、碳纳米管 (CNT) 和活性炭纤维 (ACF) 等作为载体的碳基催化剂因具有很高的低温 SCR 活性和抗 SO_2 毒化作用而备受关注 (Huang *et al.*, 2002; 2003; Valdes-Solis *et al.*, 2003; Huang *et al.*, 2007; 黄张根等, 2001)。作为一种新型碳材料, ACF 有优越的孔结构特性 (许绿丝等, 2006), 高比表面积和独特的微孔结构。以 ACF 作为载体制得的高分散催化体系, 能提高催化剂的活性, 降低反应温度, 对高效脱除氮氧化物具有广阔的应用前景。制备催化剂前, 需要对载体 ACF 进行表面改性以增加活性组分的负载量和分散度。目前, 使用较多的 ACF 表面改性方法有氧化还原法、微波射线法和等离子体法 (黄华存等, 2006)。氧化还原法是用强氧化剂或还原剂对 ACF 表面进行氧化还原处理。有国内外学者以硝酸氧化处理的 ACF 为载体负载活性组分, 制备得具有低温 (< 250℃) 高 SCR 活性的负载型催化剂 (Muniz *et al.*, 2000; Marb n *et al.*, 2001 a; 2001b; 沈伯雄等, 2006; 2007 a; 2007b; 韦正乐等, 2008)。然而, 硝酸处理后 ACF 的表面积和孔隙率下降, 严重破坏 ACF 的表面结构; 且改性过程中排放二氧化氮会污染环境。

低温等离子体主要是通过气体放电产生的, 产生低温等离子体的放电形式主要有电晕放电、辉光放电和介质阻挡放电 (DBD) 等 (胡建杭等, 2007)。而低温等离子体对 ACF 表面的作用主要有表面杂质清除、表面刻蚀、表面交联和形成具有新化学结

构的表面等, 改性只发生在表面层, 不影响基体固有的性能, 改性前后 ACF 的表面结构参数并未发生显著的变化, 是一种能对 ACF 表面物理化学性质进行改性的新颖的方法 (Huang *et al.*, 2008)。Wen 等 (2006) 用等离子体-化学气相沉积法在氨气气氛下改性碳纤维的结果表明, 改性改变了碳纤维的微孔结构, 而且在碳纤维表面生成 N—H 键的官能团和化学键。Boudou 等 (2003) 用 O_2 等离子体对沥青基 (pitch-based) 各向同性碳纤维进行改性的结果发现, 在较温和的 O_2 等离子体气氛下, 改性不仅增强碳纤维表面的粗糙度, 增大其比表面积, 而且提高碳纤维外表面的含氧官能团和羧基等化学基团的数量。Huang 等 (2008) 研究了 O_2 等离子体改性 ACF 再负载活性组分对氨选择性催化还原 NO 的影响, 发现改性可增加羧基和羟基等表面基团, 提高活性组分在 ACF 表面的分散度, 进而增加催化剂去除氮氧化物的活性。目前, 有关低温等离子体改性催化剂及改性参数对 SCR 催化活性的影响报道较少。鉴于此, 本试验在 ACF 上先负载活性组分 Fe_2O_3 再用 N_2 低温等离子体改性, 着重考察活性组分负载量、改性电压、改性时间和反应温度对催化剂活性的影响, 为高效低温 SCR 脱硝催化剂的改性提供初步的理论依据。

2 实验部分 (Experimental section)

2.1 催化剂的制备

以黏胶基活性炭纤维 (VACF, 江苏南通苏通碳纤维有限公司) 为载体, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心) 为活性组分前躯体, 用过量溶液浸渍法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 催化剂。制备方法如下: 称取已剪裁好的 VACF (尺寸: 18cm × 6.5cm) 放入平底搪瓷托盘中, 每克 VACF 加入 50mL 的硝酸铁溶液; 盖上托盘在室内静置 12h 去除剩余溶液在室内自然晾干, 在 65℃ 和 110℃ 下干燥 6h 和 12h, 然后在程序升温马弗炉中 N_2 气氛 (流量 $100\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 保护下 450℃ 焙烧 5h, 制得的催化剂记为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ 。

2.2 催化剂的等离子体改性

催化剂改性装置采用自制的线板式单介质阻挡放电反应器 (DBD) (Huang *et al.*, 2007), 介质材料为环氧树脂板, 放电电极为厚度 1mm 的发泡镍, 放电间距 8mm, 介质板厚度 0.7mm, 改性气氛 N_2 (气体流量 $62\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 纯度 99.999%), 等离子体

改性后的催化剂记为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ (6kV, 3min), 即改性电压为 6kV, 改性时间为 3min

2.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在内径 12mm 的石英玻璃固定床反应器上进行, 催化剂填充高度 20mm, 催化剂用量 200mg 模拟烟气用 Ar (平衡气, 99.999%)、 O_2 (99.999%)、 NH_3 (5% NH_3 /95% Ar)、 NO (10% NO /90% Ar) 混合而成, 混合气中各组分流量通过质量流量控制器 MFC (北京七星华创) 调节. 混合气中 NO 体积分数为 1000×10^{-6} , NH_3 体积分数为 1000×10^{-6} , O_2 体积分数为 5%, 总流量为 $0.378 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 空速 10040 h^{-1} . 混合气进入反应器中, 催化剂在最低反应温度下进行反应物的预吸附, 待吸附平衡后开始活性测试, 确保 NO 体积分数的降低是催化反应的结果而不受吸附的影响. 反应器进、出口 NO 的体积分数由 NO_x 烟气分析仪 (TH-990S, 武汉天虹智能仪表厂) 测得, 每个工况均在系统稳定运行 1h 后开始记录数据. NO 转化率按下式计算:

$$\eta_{\text{NO}} = \frac{(C_{\text{in}} - C_{\text{out}})}{C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η_{NO} 为 NO 转化率; C_{in} 为反应器进口处 NO 体积分数; C_{out} 为反应器出口处 NO 体积分数.

2.4 催化剂的表征

催化剂活性组分的负载量 (质量分数) 由日立 Z-2000 塞曼原子吸收分光光度仪 (AAS) 检测得到.

BET 比表面积采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型全自动比表面积及微孔孔隙分析仪测定. 仪器主要性能: 最小比表面积分析为 $0.0005 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径分析范围为 $0.35 \sim 5000 \text{ nm}$ (N_2

吸附), 微孔区段分辨率为 0.02 nm , 孔体积最小检测 $0.0001 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 样品量 $0.1 \sim 0.3 \text{ g}$ 在 300°C 下抽真空预处理 9h 以 N_2 为吸附质, 于 77 K 进行测定.

扫描电子显微镜 (SEM) 采用德国 LEO 公司的 LEO 1530 VP 型扫描电子显微镜观察催化剂颗粒微观形貌, 主要技术参数为: 分辨率为 1 nm (20 kV), 放大倍数 (Mag) 为 $20 \sim 90000\times$ 加速电压为 $0.1 \sim 30 \text{ kV}$.

X 射线衍射 (XRD) 测试在 D/max-III A 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司) 上进行, 主要参数为: Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线 (波长 0.15406 nm), 管电压 40 kV , 管电流 30 mA , 2θ 扫描范围为 $5 \sim 90^\circ$ (步宽 0.02°).

傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 测试在德国 Bruker 的 VECTOR 33 型傅立叶变换红外光谱仪上进行, 采用 KBr 压片制样, 仪器分辨率 0.3 cm^{-1} , 扫描时间设定 32 s 波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.

3 结果 (Results)

3.1 催化剂的表征

3.1.1 比表面积表征结果 不同样品的 BET 比表面积测试结果见表 1. 由表 1 可知, ACF 是一种以微孔为主、高比表面积的碳材料; 负载质量分数 3.7% Fe_2O_3 后, 催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径均略微增加, 可能是由于活性组分在载体 ACF 外表面高度分散所造成; 当负载质量分数 10.3% Fe_2O_3 后, 催化剂的比表面积和孔体积略微减少, 平均孔径略微增加, 但均属于微孔 ($< 2 \text{ nm}$), 可能是活性组分在载体 ACF 表面有轻微的聚集. 改性前后催化剂比表面积、孔体积和平均孔径变化不明显, 表明 N_2 等离子体改性没有改变材料的表面结构.

表 1 不同样品的比表面积、孔体积和平均孔径

Table 1 The BET surface area, pore volume and average pore diameter of different samples

样品 samples	比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积 $V_t / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径* W_p / nm
空白 ACF	1185.20	0.56	1.898
3.7% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$	1198.00	0.58	1.933
3.7% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ (6kV, 3min)	1195.87	0.57	1.909
10.3% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$	1004.48	0.48	1.905
10.3% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ (6kV, 3min)	1016.23	0.49	1.910

注: * $W_p = 4V/A$, V, A 分别是由 BET 公式计算得到的孔体积和表面积.

3.1.2 SEM 表征结果 不同样品的 SEM 照片如图 1 所示. 由图 1a 和图 1b 可知, 空白 ACF 表面比较光滑, 有细小的微粒或杂质, 还有明显的纵向条纹和微弱的横向纹理. 负载质量分数 10.3% Fe_2O_3 的催

剂表面覆盖一层非常薄的白色物质而看不到 ACF 的横向纹理 (图 1c 和图 1d), 表明了活性组分较均匀地分布在载体 ACF 表面, 但表面有轻微的活性组分聚集现象. 负载质量分数 10.3% Fe_2O_3 的催

化剂经过 N_2 等离子体改性(电压 6kV, 时间 3min)后,发现活性组分在 ACF 表面聚集现象减弱,原本被活性组分覆盖掉的横向纹理也变得清晰(图 1e和图 1f). 以上结果表明, 过量溶液浸渍法制备得负载型催化剂活性组分能较均匀地分布在载体 ACF 表

面, 活性组分分散效果好, 但表面有轻微的活性组分聚集现象. N_2 等离子体改性有助于活性组分在载体 ACF 表面上高度分散, 进而有利于提高催化剂的催化活性.

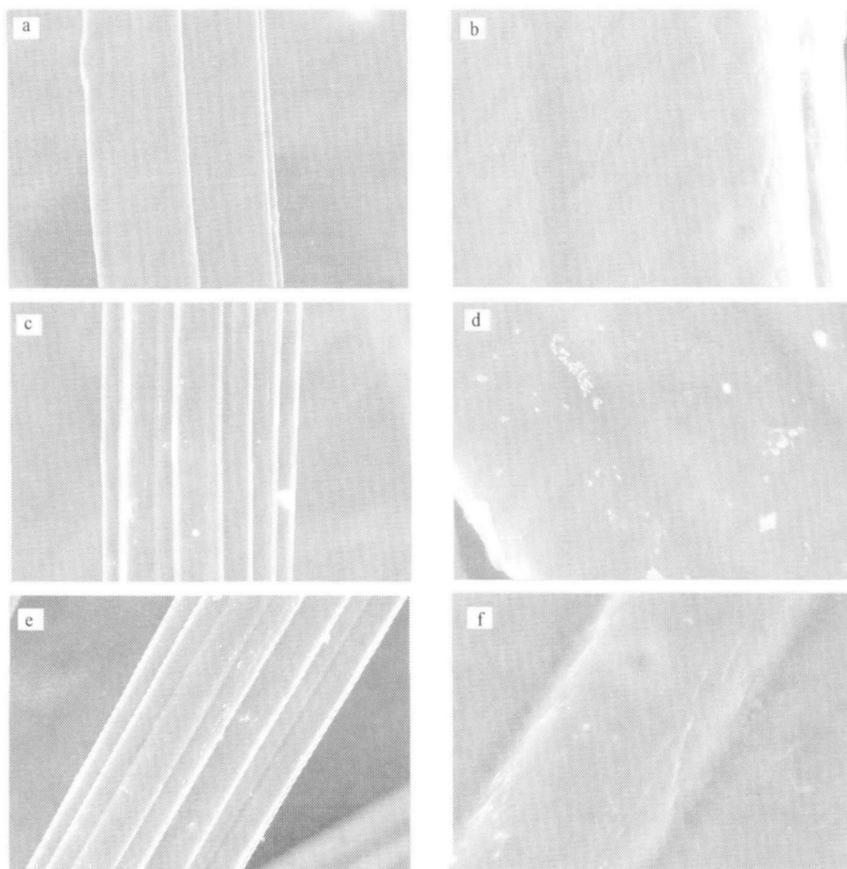


图 1 不同样品的 SEM 图 (a ACF(5000 \times), b ACF(30000 \times), c 10.3% Fe_2O_3 /ACF(5000 \times), d 10.3% Fe_2O_3 /ACF(30000 \times), e 10.3% Fe_2O_3 /ACF(6kV, 3min) (5000 \times), f 10.3% Fe_2O_3 /ACF(6kV, 3min) (30000 \times))

Fig 1 SEM micrographs of different samples

3.1.3 XRD 表征结果 空白 ACF 和不同 Fe_2O_3 负载量催化剂的 XRD 表征结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 在 $2\theta \approx 22 \sim 25^\circ$ 、 43° 出现较强的衍射峰, 这归属于碳材料石墨相的特征衍射峰 (002 和 100) (Gaur *et al.*, 2005). 随着催化剂活性组分 Fe_2O_3 负载量的增加, 峰位置不变, 石墨相的峰值逐渐减弱. 从图 2 中可以看出, 等离子体改性前后催化剂的峰位置和峰值没有改变.

XRD 衍射图没有出现金属氧化物的特征衍射峰, 可能是催化剂活性组分含量低, 活性组分在载体 ACF 表面高度分散, 催化剂表面的金属氧化物呈非晶态等原因所造成 (沈伯雄等, 2007). 而本试验

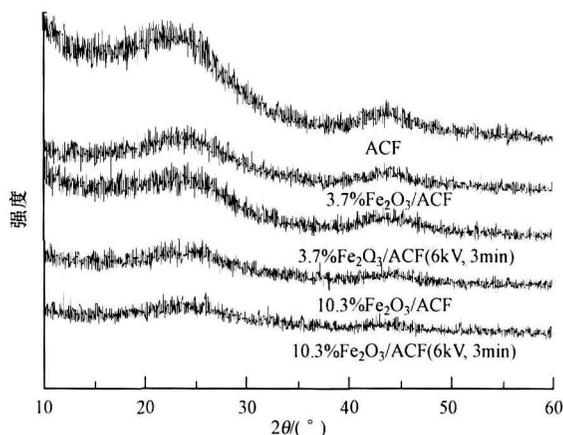


图 2 不同样品的 XRD 衍射图

Fig 2 XRD patterns of different samples

XRD 衍射图中没有出现金属氧化物的特征衍射峰, 主要由于活性组分在载体 ACF 表面高度分散, 这与 SEM 表征结果相吻合。

3.1.4 FT-IR 表征结果 在波数 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围内研究载体和催化剂表面基团的变化, 空白 ACF 和负载质量分数 10.3% Fe_2O_3 催化剂改性前后的傅立叶变换红外光谱图 (FT-IR) 见图 3。空白 ACF 在波数 1108cm^{-1} 大的吸收峰归属于 C—O 单键 (Zhang *et al.*, 2006), 在波数 1385cm^{-1} 和 1624cm^{-1} 附近微弱的吸收峰分别对应氨基化合物 (Zawadzki *et al.*, 2003) 和酮 (Worasuwanarak *et al.*, 2003)。2900~3700 cm^{-1} 是 O—H 和 N—H 的伸缩振动光谱带 (Ryu *et al.*, 2002), 其中, 3000~3600 cm^{-1} 是 O—H 伸缩振动的宽吸收光谱带 (Worasuwanarak *et al.*, 2003)。而在波数 1551cm^{-1} 附近吸收峰在相关文献中 (Zhang *et al.*, 2006; Ryu *et al.*, 2002) 解释模糊, 可能是 O=O 双键与碳基面的共轭 (De la Puente *et al.*, 1997), 也有可能是 C=O 伸缩振动峰。

从图 3 可以看出, 负载质量分数 10.3% Fe_2O_3 的催化剂在波数 1108cm^{-1} 吸收峰消失而出现新的谱带, 经过 N_2 等离子体改性后新的谱带朝低波数方向移动。负载活性组分后, 在波数 1385cm^{-1} 归属于氨基化合物 C—N 的吸收峰有不同程度的增强, 在波数 1551cm^{-1} 附近吸收峰明显增强。同时, 催化剂在谱带 3000~3700 cm^{-1} (O—H 或 N—H) 强度明显减弱, 但催化剂经 N_2 等离子体改性后有所增强。FTIR 结果表明, 负载活性组分后催化剂改变了载体 ACF 表面基团分布, 且形成了新的表面基团; 改性后的催化剂并没有出现新的表面官能团, 但归属于

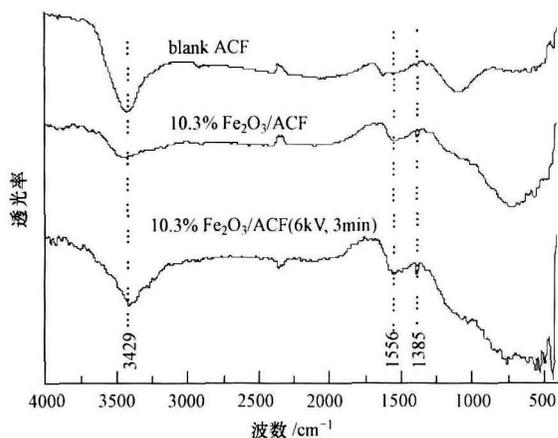


图 3 不同样品的 FTIR 谱图

Fig 3 FTIR spectra of different samples

含氮官能团 (C—N 和 N—H) 的吸收峰增强, 从而有利于提高催化剂的 SCR 活性。

3.2 催化剂的 SCR 活性评价

3.2.1 活性组分负载量的影响 由图 4 可以看出, 空白 ACF 的 NO 转化率很低, 活性组分 Fe_2O_3 的添加可使催化剂的催化活性迅速提高。不同温度条件下, NO 转化率随着 Fe_2O_3 负载量的增加而升高, 在负载量为 10.3% 时, NO 转化率达到最高值 87.3% (240°C); Fe_2O_3 负载量为 10.3%~12.4% 时, NO 转化率随着负载量的增加而逐渐降低。

在活性组分 Fe_2O_3 负载量较低情况下, 如 0~8.9%, 载体 ACF 表面覆盖的 Fe_2O_3 的量较少, 催化剂所提供的表面活性位较少, 故增加 Fe_2O_3 的负载量, 可使表面活性位增加, 催化活性随之提高; 当 Fe_2O_3 负载量为 10.3% 时, 催化剂形成一个高度分散的体系 (由 BET 和 XRD 分析结果可知), 即活性组分均匀地分布在载体 ACF 表面 (图 1c 和图 1d), 因此, NO 转化率达到最高值; 当 Fe_2O_3 负载量高于 10.3% 时, 可能是由于载体 ACF 表面的活性位被覆盖而不利于反应物的物理和化学吸附, 导致催化剂活性下降。

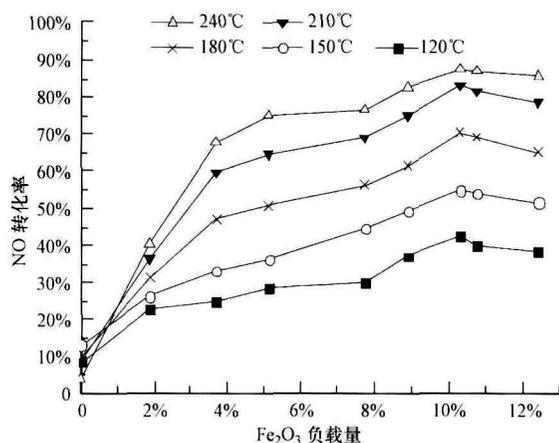


图 4 负载量对 NO 转化率的影响

Fig 4 Effect of Fe_2O_3 loading on NO conversion

3.2.2 改性电压的影响 功率计测量电阻为 $47.5\text{k}\Omega$, N_2 等离子体改性时间均为 3 min, 考察了不同改性电压对催化剂脱除氮氧化物性能的影响, 活性测试结果如图 5 所示。由图 5 可知, 催化剂在经过 N_2 低温等离子体改性 3 min 后, NO 转化率在整个反应温度区间都有所提高。在反应温度为 240°C , 比较了 Fe_2O_3 质量分数为 3.7% 和 10.3% 时催化剂的催化效果, 发现均在改性电压 6kV 下的 NO 转化率提高幅度更为明显。产生这种现象的原因可能是同一

负载量的催化剂,在一定的改性时间下,两端放电电压增大,在低温 N_2 等离子体中被高度激发、不稳定的活性粒子增多,改性效果好.但电压太高时活性粒子密度增高造成活性粒子之间相互碰撞而失活的几率大,改性效果下降.

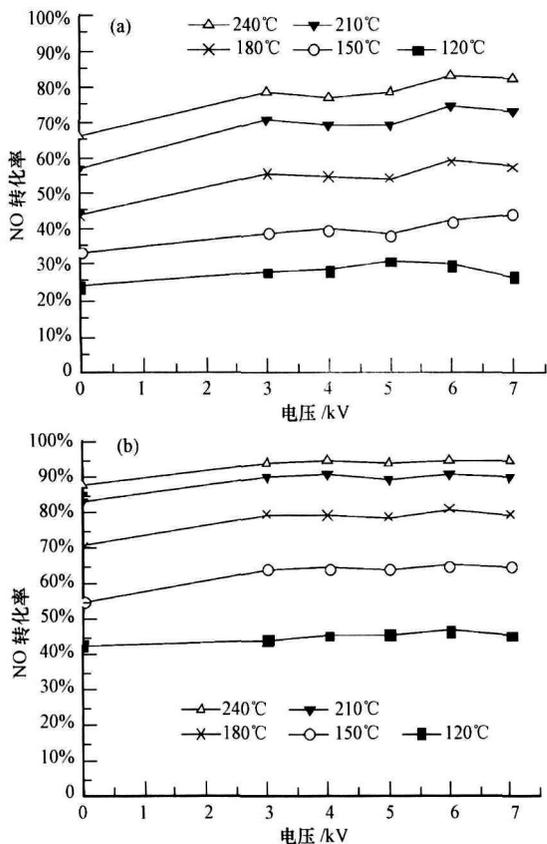


图 5 改性电压对 NO 转化率的影响 (a) 3% Fe_2O_3/ACF , (b) 10% Fe_2O_3/ACF)

Fig. 5 Effect of modification voltage on NO conversion

3.2.3 改性时间的影响 功率计测量电阻为 47.5k Ω , N_2 等离子体改性电压均为 6kV 条件下,考察了改性时间 (分别为 1, 3, 6, 10, 20 和 30min) 对 NO 转化率的影响 (图 6). 由图 6 可知, 等离子体改性提高了 NO 转化率, 改性时间 3min 时, NO 转化率达到最高值. 因此, 3min 为最佳的改性时间. 催化剂 3% Fe_2O_3/ACF 经 N_2 低温等离子体改性 3min 后, NO 转化率比未改性的在反应温度 210 和 240 $^{\circ}C$ 下分别提高了 17.32% 和 16.43%. N_2 等离子体中所含的 N^+ 、 N_2^m (亚稳态)、 N^* 、 N_2^* 等活性粒子在催化剂表面作用, 一部分活性粒子使活性炭纤维表面的大分子解体产生 HCN、 NH_3 等低分子物质, 一部分与催化剂表面的自由基或不饱和基团反应, 以含氮活性基团 ($-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-N-H-$) 的形式结合到大

分子链上 (金郡潮等, 2002). 因此, 同一负载量的催化剂, 在一定的放电电压下, N_2 等离子体产生的活性粒子与催化剂表面的自由基结合可在较短时间内能达到反应平衡.

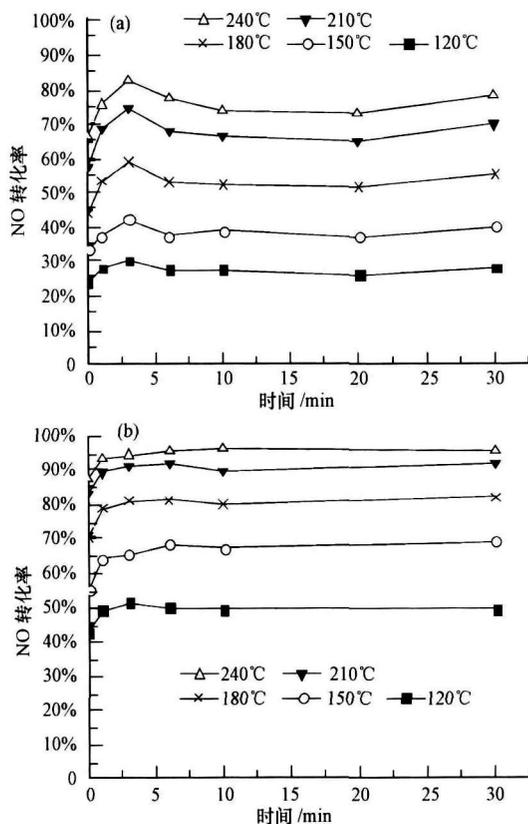


图 6 改性时间对 NO 转化率的影响 (a) 3% Fe_2O_3/ACF , (b) 10% Fe_2O_3/ACF)

Fig. 6 Effect of modification time on NO conversion

3.2.4 反应温度的影响 图 7 为反应温度对空白 ACF 和催化剂 NO 转化率的影响. 在整个反应温度区域, 空白 ACF 的催化活性均很低, 在 150 $^{\circ}C$ 下 NO

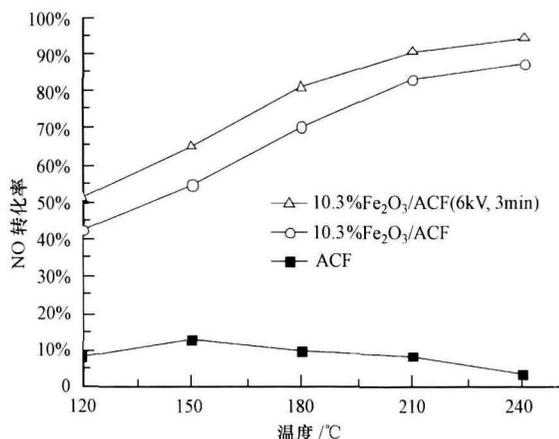


图 7 反应温度对 NO 转化率的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on NO conversion

转化率达到最高值 13.15%。120~150℃之间, NO 体积分数降低主要依赖于 ACF 对 NO 的物理吸附; 150℃以后, 随着反应温度的升高, 物理吸附在 ACF 上的 NO 逐渐脱除, 因此, NO 转化率降低。也可以看出, 反应温度对 NO 转化率有较大的影响。N₂等离子体改性前后, 催化剂的 NO 转化率均随着反应温度的升高而升高。改性后, 催化剂的 NO 转化率均高于未改性催化剂的 NO 转化率。

4 结论 (Conclusions)

1) 在 NO 体积分数 1000×10^{-6} 、NH₃ 体积分数 1000×10^{-6} 、O₂ 体积分数 5% 和空速 10040h⁻¹ 的条件下, Fe₂O₃/ACF 催化剂最佳负载量为 10.3%, 反应温度 240℃时, NO 转化率为 87.3%。随着反应温度的升高, 空白 ACF 的 NO 转化率先升高再降低, 而催化剂的 NO 转化率呈上升趋势。

2) N₂等离子体改性催化剂有助于提高活性组分在载体 ACF 表面的分散度; ACF 表面含有丰富的含氧 (C—O, C=O, O—H)、含氮 (N—H, C—N) 官能团, 而 N₂等离子体改性催化剂进一步增加了 ACF 表面的含氮官能团, 从而提高了催化剂的 SCR 低温活性。但有关等离子体改性催化剂的具体机理尚不明确, 需进一步的探索和研究。

3) N₂等离子体改性能提高催化剂的催化活性, 最佳改性条件为电压 6kV, 时间 3min, 在反应温度 240℃下, Fe₂O₃ 质量分数为 3.7%, Fe₂O₃/ACF 催化剂的 NO 转化率由未改性的 66.36% 增加到改性后的 82.79%, 比未改性时提高了 16.43%; 而 Fe₂O₃ 质量分数为 10.3%, Fe₂O₃/ACF 催化剂的 NO 转化率由 87.3% 增加到 94.14%, 比未改性时提高了 6.84%。

责任作者简介: 黄碧纯, 女, 博士, 副教授 (硕士生导师)。主要从事环境催化材料以及气态污染物催化净化的研究工作。
通讯地址: 广东省广州大学城华南理工大学环境科学与工程学院, 邮编: 510006 E-mail: cebhuang@scut.edu.cn

参考文献 (References):

Boudou J P, Paredes J I, Cuesta A, *et al*. 2003. Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres [J]. *Carbon* 41 (1): 41—56

De la Puente G, Pís J J, Menéndez J A, *et al*. 1997. Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 43(2): 125—138

Gaur V, Shama A, Vema N. 2005. Catalytic oxidation of toluene and

m-xylene by activated carbon fiber impregnated with transition metals [J]. *Carbon* 43(15): 3041—3053

胡建杭, 方志, 章程, 等. 2007. 介质阻挡放电材料表面改性研究进展 [J]. *材料导报*, 21(9): 71—76

Hu J H, Fang Z, Zhang C, *et al*. 2007. Research progress in surface modification of materials using dielectric barrier discharge [J]. *China Material Leader* 21(9): 71—76 (in Chinese)

Huang B C, Huang R, Jin D J, *et al*. 2007. Low temperature SCR of NO with NH₃ over carbon nanotubes supported vanadium oxides [J]. *Catalysis Today*, 126(3-4): 279—283

Huang H C, Ye D Q, Huang B C, *et al*. 2008. Vanadium supported on viscose-based activated carbon fibers modified by oxygen plasma for the SCR of NO [J]. *Catalysis Today*, 139(1-2): 100—108

Huang H C, Ye D Q, Huang B C. 2007. Nitrogen plasma modification of viscose-based activated carbon fibers [J]. *Surface & Coatings Technology*, 201(24): 9533—9540

黄华存, 叶代启, 黄碧纯. 2006. ACF 表面改性及其脱除氮氧化物的研究进展 [J]. *合成纤维工业*, 29(6): 40—43

Huang H C, Ye D Q, Huang B C. 2006. Research progress in ACF surface modification and nitrogen oxide removal [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 29(6): 40—43 (in Chinese)

Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y. 2002. Combined effect of H₂O and SO₂ on V₂O₅/AC catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 39(4): 361—368

Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y, *et al*. 2003. Formation and reaction of ammonium sulfate salts on V₂O₅/AC catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures [J]. *Journal of Catalysis* 214(2): 213—219

黄张根, 朱珍平, 刘振宇, 等. 2001. 活性焦性质对 V₂O₅/AC 催化剂还原 NO_x 的影响 [J]. *煤炭转化*, 24(3): 74—78

Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y, *et al*. 2001. Effect of activated coke property on V₂O₅/AC activity for reduction of NO in flue gas at low temperature [J]. *Coal Conversion* 24(3): 74—78 (in Chinese)

金郡潮, 戴瑾瑾. 2002. 氮等离子体处理羊毛活性染料染色的研究 [J]. *纺织学报*, 23(2): 89—91

Jin Q C, Dai J J. 2002. A study of wool dyeing with nitrogen plasma treated dyestuff [J]. *Journal of Textile Research* 23(2): 89—91 (in Chinese)

Koebel M, Elsener M, Klemann M. 2000. Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines [J]. *Catalysis Today*, 59(3-4): 335—345

Koebel M, Mada G, Elsener M. 2002. Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperature [J]. *Catalysis Today*, 73(3-4): 239—247

刘伟, 童志权, 罗婕. 2006. CeMn/TiO₂ 催化剂选择性催化还原 NO 的低温活性及抗毒化性能 [J]. *环境科学学报*, 26(8): 1240—1245

Liu W, Tong Z Q, Luo J. 2006. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over CeMn/TiO₂ catalyst [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 26(8): 1240—1245 (in Chinese)

Marb n G, Fuentes A B. 2001. Low-temperature SCR of NO_x with NH₃

- over NanexTM rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides Part I. Effect of pre-conditioning of the carbonaceous support [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 34(1): 43–53
- Marb n G, Fuertes A B. 2001 Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over NanexTM rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides Part II. Effect of procedures for impregnation and active phase formation [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 34(1): 55–71
- Muniz J, Marb n G, Fuertes A B. 2000 Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibers [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 27(1): 27–36
- Ryu Z Y, Rong H Q, Zheng J T, *et al*. 2002 Microstructure and chemical analysis of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods [J]. *Carbon* 40(7): 1144–1117
- 沈伯雄, 史展亮, 郭宾彬. 2007 CeO₂/ACFN 和 MnO_x/ACFN 低温选择性催化还原 NO 研究 [J]. *洁净煤技术*, 13(1): 32–35
- Shen B X, Shi Z L, Guo B B, *et al*. 2007 Low-temperature selective catalytic reduction of NO by CeO₂/ACFN and MnO_x/ACFN [J]. *Clean Coal Technology*, 13(1): 32–35 (in Chinese)
- 沈伯雄, 郭宾彬, 史展亮. 2007 CeO₂/ACF 的低温 SCR 烟气脱硝性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 35(1): 125–128
- Shen B X, Guo B B, Shi Z L, *et al*. 2007 Low temperature SCR of NO in flue gas on CeO₂/ACF [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 35(1): 125–128 (in Chinese)
- 沈伯雄, 郭宾彬, 吴春飞. 2006 MnO_x/ACF 低温选择性催化还原烟气中的 NO [J]. *环境污染与治理*, 28(11): 801–804
- Shen B X, Guo B B, Wu C F, *et al*. 2006 Low temperature selective catalytic reduction of NO by MnO_x/ACF [J]. *Environmental Pollution and Control* 28(11): 801–804 (in Chinese)
- 唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 等. 2007. 低温条件下 Nano-MnO_x 上 NH₃ 选择性催化还原 NO [J]. *环境科学*, 28(2): 289–294
- Tang X L, Hao J M, Xu W G, *et al*. 2007 Nano-MnO_x catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH₃ in low-temperature [J]. *Environmental Science*, 28(2): 289–294 (in Chinese)
- Vakles-Solis T, Marb n G, Fuertes A B. 2003 Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over carbon-ceramic supported catalysts [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 46(2): 261–271
- 韦正乐, 黄碧纯, 黄华存, 等. 2008 CeO₂/ACFN 低温选择性催化还原烟气中的 NO [J]. *化工进展*, 27(3): 412–416
- Wei Z L, Huang B C, Huang H C, *et al*. 2008. Low-temperature selective catalytic reduction of NO on CeO₂/ACFN [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* 27(3): 412–416 (in Chinese)
- Wen H C, Yang K H, Ou K L, *et al*. 2006. Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers [J]. *Surface & Coatings Technology*, 200(10): 3166–3169
- Woraswannarak N, Habri S, Nakagawa H, *et al*. 2003 Effect of oxidation pre-treatment at 220 to 270°C on the carbonization and activation behavior of phenolic resin fiber [J]. *Carbon*, 41(5): 933–944
- 许绿丝, 曾汉才, 郭嘉. 2006 改性活性炭纤维 (ACF) 低温脱除多种污染物机理的研究现状 [J]. *热力发电*, 12(2): 1–3
- Xu L S, Zeng H C, Guo J. 2006 Research status of modified activated carbon fibers on removing various pollutants at low temperatures [J]. *Thermal Power Generation*, 12(2): 1–3 (in Chinese)
- Zavadzki J, Wisniewski M. 2003. In situ characterization of interaction of ammonia with carbon surface in oxygen atmosphere [J]. *Carbon* 41(12): 2257–2267
- Zhang S J, Yu H Q, Feng H M. 2006 PVA-based activated carbon fibers with lotus root-like axially porous structure [J]. *Carbon*, 44(10): 2059–2068