



文章栏目: 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202004073

中图分类号 X51; TQ032

文献标识码 A

饶瑞晔, 毛竹简, 郭绍英. 颗粒床过滤/催化反应器协同处理模拟烟气中的气-固相污染物[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1606-1615.

RAO Ruiye, MAO Zhujian, GUO Shaoying. Simultaneous removal of gas-solid phase pollutants in flue gases by granular bed catalytic/filtration reactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1606-1615.

颗粒床过滤/催化反应器协同处理模拟烟气中的气-固相污染物

饶瑞晔^{1,2,3,*}, 毛竹简^{1,2}, 郭绍英^{1,2}

1. 武夷学院生态与资源工程学院, 武夷山 354300

2. 福建省生态产业绿色技术重点实验室(武夷学院), 武夷山 354300

3. 福建省竹材工程技术研究中心(武夷学院), 武夷山 354300

第一作者: 饶瑞晔(1981—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 环境功能材料, 大气污染治理与控制技术。

E-mail: jyrau@wuyiu.edu.cn

*通信作者

摘要 制备了应用于颗粒床过滤/催化反应器中的氧化铜/活性炭催化剂(CuO/AC), 并探究其协同去除模拟烟气中气-固相污染物(如NO、SO₂及飞灰等)的效果。结果表明: 协同催化/过滤NO、SO₂和飞灰的去除效率分别为50%~61%、69%~81%和89%~99%; 当CuO/AC催化剂吸收SO₂转换成CuSO₄-CuO/AC催化剂时, 对NO的还原能力得以提升。利用BET和FESEM/EDS考察了飞灰对协同去除污染物的影响, 发现细颗粒(约为4 μm)会阻塞并减少催化剂表面和孔洞体积, 并轻微降低催化剂对NO和SO₂的去除效率。造成前述现象的原因可能是颗粒床反应器床质的磨损行为提高了催化剂在烟尘环境下的负荷能力。颗粒床过滤/催化反应器具有协同处理气状及粒状污染物的潜力。

关键词 协同去除; 烟尘; 一氧化氮; 二氧化硫; 颗粒床过滤/催化反应器

燃煤火力发电厂是国内电力的基础负载主力, 其烟气排放主要包括粒状污染物及气状污染物2类。粒状污染物主要为飞灰, 气状污染物则分为氮氧化物(NO_x)及硫氧化物(SO₂)2种。各种污染物的排放标准因设备种类及地区性的差异而不同。一般燃煤发电厂550 MW燃烧器锅炉排放的飞灰质量浓度约为1 100~10 000 mg·m⁻³, NO_x质量浓度约为400~600 mg·m⁻³, SO₂质量浓度可达900~3 000 mg·m⁻³[1-4]。目前, 国内外燃煤电厂常见的处理工艺是选择性催化还原设备(selective catalytic reduction, SCR), 实际应用中常常会串联静电除尘器及除硫系统以来保证排放达标, 但往往会增加处理与管理的复杂性。

燃煤电厂烟气控制技术中常见的SCR催化剂是将活性催化相(TiO₂、V₂O₅、Pt等金属)负载于蜂巢式、平板式、柱状式滤材或滤袋等反应器中[5-9]。该领域的研究重点集中在不同活性及抗毒性

收稿日期: 2020-04-14; 录用日期: 2020-08-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51406141); 福建省科技计划区域发展项目(2020H4026); 福建省自然科学基金面上项目(2020J01411, 2020J01413); 武夷学院启动经费(YJ202009)

特性催化剂的制备方法^[10-13]。研究中一般采用模拟的单一气体或少数混合气体，侧重探讨反应机理。反应中高质量浓度颗粒物对催化剂的影响研究并不多见。前述反应器虽然对高灰环境有一定忍受度，但随着操作时间的增加会出现催化剂表面物理失活 (deactivation) 及磨耗 (erosion) 现象^[6]。为减少颗粒物对催化剂活性的影响，可考虑将颗粒床反应器与 SCR 催化剂协同使用，以达到同时处理气状和粒状污染物的目标。

颗粒床除尘设备^[14-18]具有下列优势：1) 高热/质传系数，高气/固、固/固接触面积及连续操作等特点；2) 可避免类似固定床反应器的堵塞现象；3) 相对于蜂窝状反应器，气体流量的变化对污染物与反应器的接触效率较不敏感。因此，本研究结合 CuO/活性炭 (activated carbon, AC) 催化剂对 NO 与 SO₂ 的控制^[19-23] 及颗粒床反应器对飞灰的过滤能力，并通过改变模拟粒状物的粒径、成分，探讨模拟烟气环境下协同工艺的操作参数，以期达到同时去除 NO、SO₂ 及飞灰的目标。

1 材料和方法

1.1 CuO/AC 催化剂制备

1) AC 的制备。选用经高温 (800 °C) 蒸气处理的商业化竹制活性炭 (芝星活性炭有限公司，型号 G840) 为催化剂载体材料。AC 使用前需经研磨及筛分，粒径范围为 840~1 190 μm (16~20 目)；经 30% HNO₃ 溶液预处理 48 h 后以蒸馏水冲洗，至淋洗液呈中性；洗净后的 AC 置于 110 °C 空气中烘干 24 h 备用。

2) CuO/AC 催化剂的制备。用含浸法制备 CuO/AC 催化剂，选择硝酸铜 (Cu(NO₃)₂·3H₂O; J.T. Baker Co., USA) 为前驱物质。将预处理后的 AC 加入前驱物水溶液中 (固液质量比为 1:2)，持续加热、搅拌直至溶液完全蒸发；将半成品置于空气环境中进行干燥 (110 °C、2 h)、锻烧 (400 °C、4 h，加热速率为 10 °C·min⁻¹) 后得到 CuO/AC 催化剂；将催化剂成品装入玻璃瓶中存于防潮箱。根据文献 [15-16, 24]，负载 CuO 的质量分数为 3% 时，催化剂对 NO 和 SO₂ 的催化效果最佳，故本研究制备的催化剂选用 3% CuO/AC 催化剂。

1.2 实验设备、原料及方法

1) 反应设备。设备采用实验室规模的颗粒床过滤/催化反应器 (见图 1)，分 3 个部分：①燃烧系统。以燃烧尿素和硫粉产生的 NO 和 SO₂，并曝入不同组分 (Al₂O₃ 或 SiO₂) 及不同粒径 (4 μm 或 40 μm) 的模拟烟尘。其中，NO 质量浓度为 (458 ± 98) mg·m⁻³，SO₂ 质量浓度为 (1 440 ± 193) mg·m⁻³，飞灰质量浓度为 900~1 400 mg·m⁻³；②颗粒床直径为 5.5 cm，高度为 120 cm，最小流化速度为 0.32 m·s⁻¹，操作流速为 0.51 m·s⁻¹，操作流量为 35 L·min⁻¹；③污染物监测系统。

2) 模拟气体。用称量纸包覆进料按批次每 20 s 投进燃烧室燃烧，产生的烟气流向颗粒床过滤/催化反应设备。人工进料物的元素成分为：称量纸 (C 占 41.25%，H 占 7.18%，O 占 50.03%)，硫粉 (S 占 99.9%)，尿素 (N 占 47.68%，C 占 20.17%，H 占 6.84%，O 占 0.49%)。在颗粒床过滤/催化反应器入口下方约 50 cm 处，用鼓风机高压气化 (鼓风机曝气流量 2~4 L·min⁻¹) 以批次方式将模拟飞灰引入烟道内。曝气间隔为：每 20 s 曝气 1 次，直至实验结束，以维持实验所需烟尘量。

3) 实验方法。将 89 g 催化剂加入反应管中 (静床高约 8 cm)，待温度达设定值后，将模拟烟道气体通入颗粒床过滤/催化反应设备内。反应前后用烟道气体分析仪及粒状物采样装置监测其质量浓度。

1.3 气状物和粒状物的采样分析

反应开始前，先进行 90 min 床质淘失实验，以避免因磨损产生的催化剂小颗粒影响实验结果。采样滤膜为 37 mm 的玻璃纤维滤膜 (Waterman)，滤膜在湿度平衡箱隔夜放置后称重。模拟烟

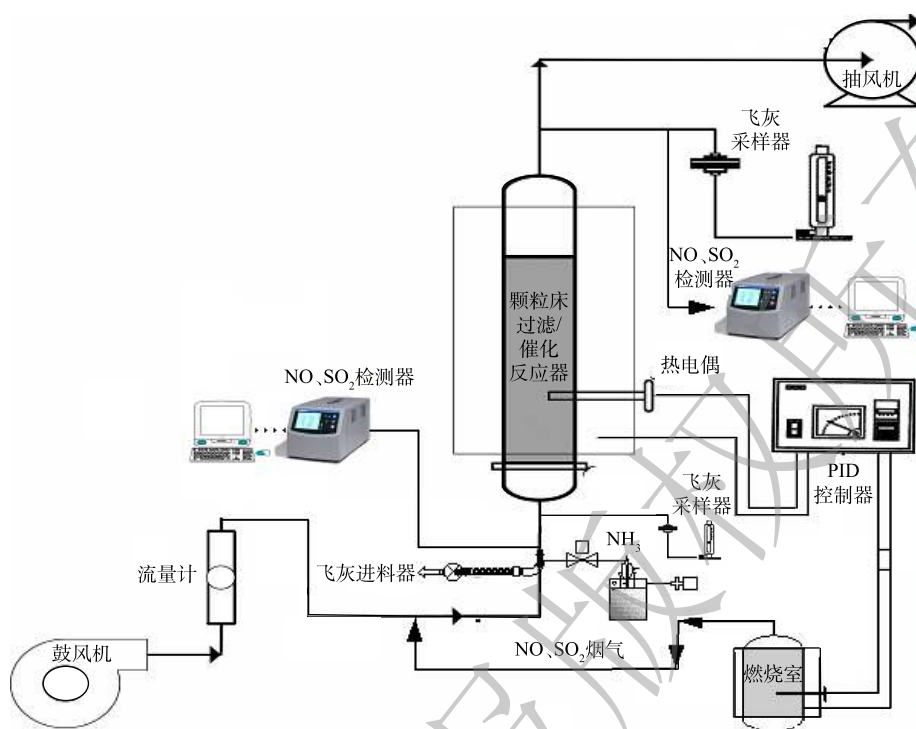


图1 颗粒床过滤/催化反应设备

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

气中的NO和SO₂分析采用Online烟气分析仪(Multi-Gas Online Analyzer, Horiba, PG-250)。每5 s记录反应前后NO和SO₂的质量浓度。

反应进行时,每10 min在颗粒/催化床反应器的进出口处进行1次等速采样,每次采样3 min;采样完成后再过10 min进行下一次采样;依此时间间隔连续采样至试程结束。反应过程中,未进入反应器的飞灰质量都控制在进料飞灰量的10%以内,以保证飞灰进料的稳定性。NO、SO₂和飞灰的去除效率(R)计算式为式(1)。

$$R = [(C_0 - C_f) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_f 分别表示入口及出口污染物的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

1.4 表征特性分析仪器

1) 光射线绕射分析(XRD)。催化剂表面的活性相晶体结构由X光粉末绕射仪(MAC Science, MXP18, Japan)进行分析。分析选用CuK为辐射靶,绕射角度为20°~80°,绕射速率 $4(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2) 比表面积分析(BET)。重复升高或降低系统压力或温度,使催化剂在比表面积分析仪(High Resolution Surface Area and Porosimetry Analyser)中发生循环吸附和脱附,带入总比表面积分析法(Brunauer-Emmett-Teller method, BET)来分析总孔洞体积、比表面积、孔洞形态分析及平均孔洞大小等数据。

3) 催化剂表面形态分析(SEM-EDS)。用扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)观察催化剂的表面形态,X射线能谱分析(EDS)分析催化剂的表面元素。

4) 激光粒度分析仪。使用Topsizer Plus激光粒度分析仪,进行反应后飞灰的粒径分析,测试范围为0.02~2 000 μm ,采用50%的酒精分散液为测试溶液。取5 g样品放入分散液中进行粒径测试。

2 结果与讨论

2.1 不同操作条件对协同去除 NO、SO₂ 及模拟飞灰的影响

不同模拟条件下，颗粒床过滤/催化反应器对 NO、SO₂ 和模拟飞灰的去除效果见图 2。在催化剂 CuO/AC 粒径为 840~1 190 μm、模拟烟气中 NO 和 SO₂ 质量浓度分别为 (438±102) mg·m⁻³ 和 (1 400±322) mg·m⁻³、反应温度为 250 °C 的条件下，系统对 SO₂ 的去除效率随反应时间为 79.5%~71.1%；反应前 15 min，系统对 NO 的去除效率随反应时间为 59.5%~57.4%；当 SO₂ 的吸附量增加时，系统对 NO 的去除效率提升至 63.6%。这是由于催化剂表面在吸收一定量 SO₂ 后产生了 CuSO₄，而 CuSO₄ 对 NO 具有还原能力^[18-22]，可提升表面的布朗斯特和路易斯酸度，以及对还原剂 NH₃ 的吸附能力，相关化学反应见式 (2)~(5)。其中，CuO 催化剂与 SO₂ 的反应见式 (2)~(4)，催化剂上的 NO 还原反应如式 (5) 所示。



当模拟烟气中加入飞灰为粒径 4 μm 和 40 μm 的 Al₂O₃ 时，在反应温度为 250 °C 的条件下，系统对 NO、SO₂ 和 Al₂O₃ 飞灰的处理效果如图 3 所示。该反应条件下，模拟烟气中 NO 质量浓度为 (470±87) mg·m⁻³、SO₂ 质量浓度为 (1 235±239) mg·m⁻³，Al₂O₃ 飞灰质量浓度为 (1 142±225) mg·m⁻³。由图 4 可知，加入 Al₂O₃ 粒径分别为 40 μm 时，系统对飞灰、NO 和 SO₂ 的去除效率较粒径为 4 μm 时

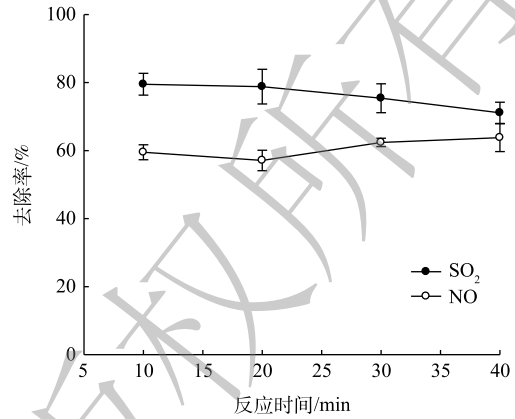


图 2 颗粒床过滤/催化反应器协同去除 NO 及 SO₂ 的效能评估

Fig. 2 Effects of the simultaneous removal of NO and SO₂ by a Granular bed catalytic/filtration reactor

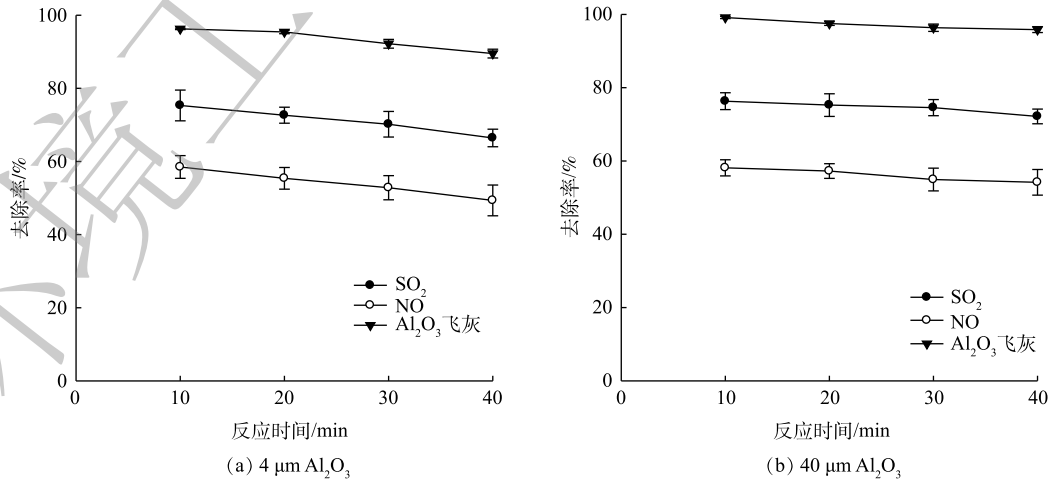


图 3 不同 Al₂O₃ 粒径条件下颗粒床过滤/催化反应器对 Al₂O₃、NO 和 SO₂ 的去除效率

Fig. 3 Effects of simultaneous removal of NO, SO₂ and Al₂O₃ ash by a Granular bed catalytic/filtration reactor under different sizes of Al₂O₃

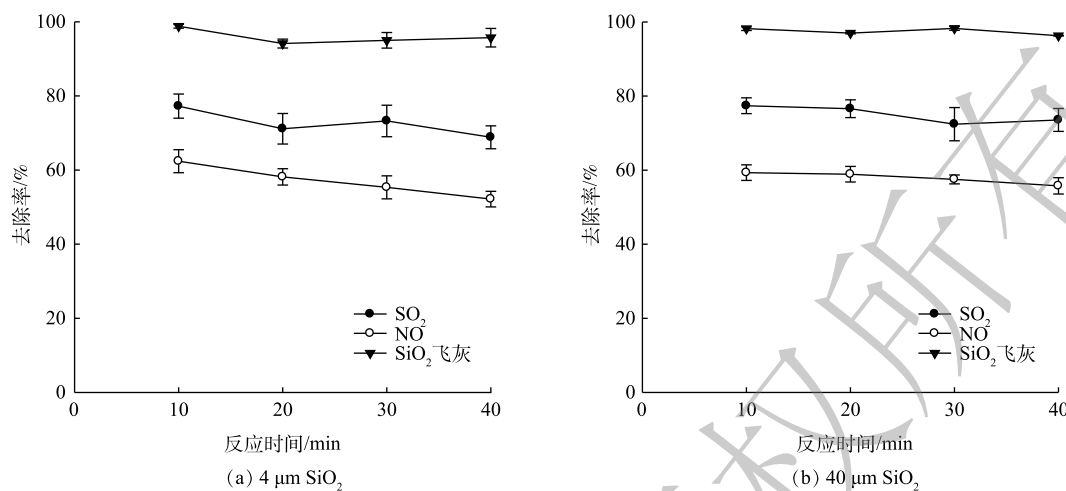


图4 不同 SiO_2 粒径条件下颗粒床过滤/催化反应器对 SiO_2 、NO和 SO_2 的去除效率

Fig. 4 Effects of simultaneous removal of NO, SO_2 and SiO_2 ash by a Granular bed catalytic/filtration reactor under different sizes of SiO_2

要大一点；而随时间变化均为反应时间增加，去除率下降。将模拟烟气中加入的飞灰换成粒径为4和40 μm 的 SiO_2 时，考察反应温度250 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下，系统对NO、 SO_2 和 SiO_2 飞灰的处理效果，结果如图4所示。该反应条件下，模拟烟气中NO质量浓度为 $(427\pm 108)\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 SO_2 质量浓度为 $(1\ 351\pm 285)\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ， SiO_2 飞灰质量浓度为 $(1\ 207\pm 177)\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。图4数据表明，加入的 SiO_2 粒径为40 μm 时系统对飞灰、NO和 SO_2 的去除效率，比粒径为4 μm 相比要高一点；而随时间变化情况也是去除率逐渐下降。

结合文献[15]及以上结果可知，粒径大的飞灰颗粒受到较强的惯性力作用时，去除效率提升明显；在滤除4 μm 的颗粒时，作用机制以扩散作用为主，导致气相污染物的去除效率降低；由于过滤作用，较大的颗粒会截流在床质中。细颗粒(4 μm)的飞灰累积在催化剂表面会造成物理性失活，从而抑制催化剂的去除性能^[25-26]。另外，在此过程中，随着 SO_2 在催化剂表面吸附量的增加，NO转化率并没有明显提升，这可能是由于飞灰在催化剂表面的累积导致；随着反应进一步发生，NO和 SO_2 的去除效率达到平衡而不会明显下降，这是由于床质的磨耗作用使催化剂表面的飞灰被去除，降低了催化剂表面的物理失活的现象。以上现象表明颗粒床过滤/催化反应器对飞灰有较好的耐受能力。

图5为经颗粒床过滤/催化反应器协同去除后，飞灰的粒径分布情况 (particle size distribution, PSD)。其中，图5(a)和(b)为过滤4 μm 粒径飞灰的PSD图。过滤 Al_2O_3 后的PSD图呈现单峰分布，主要分布于1.1~10.2 μm 和67.4~105.1 μm 这2个粒径范围，分别占0.05%和77.5%；过滤 SiO_2 后的PSD图亦呈现单峰分布，主要分布于1.1~11.4 μm 和75.3~117.3 μm 这2个粒径范围，分别占7.8%和60.9%。图5(c)和(d)为过滤40 μm 粒径的PSD图，过滤40 $\mu\text{m}\text{Al}_2\text{O}_3$ 时主要颗粒物粒径分布于75.3~255.0 μm ，占99.7%；而过滤 SiO_2 主要颗粒物粒径分布于67.4~131.1 μm ，占94.1%。上述结果表明，颗粒床过滤/催化反应器后端出口的飞灰主要为床质的磨耗与淘失作用造成，而模拟飞灰几乎都截留在颗粒床内，成为床质一部分。以上结果与文献[22-23]报道的研究结果类似。

2.2 反应前后催化剂表面微观结构分析

图6为协同去除前后CuO/AC催化剂表面的微观结构图。其中，图6(a)为协同去除前CuO/AC催化剂的表面形态，该图显示出CuO活性金属在AC表面具有较好的分散型态，活性晶相粒径为20~100 nm。协同去除后的CuO/AC催化剂表面形态如图6(b)~(e)所示。在滤除 Al_2O_3 飞灰时，拍摄

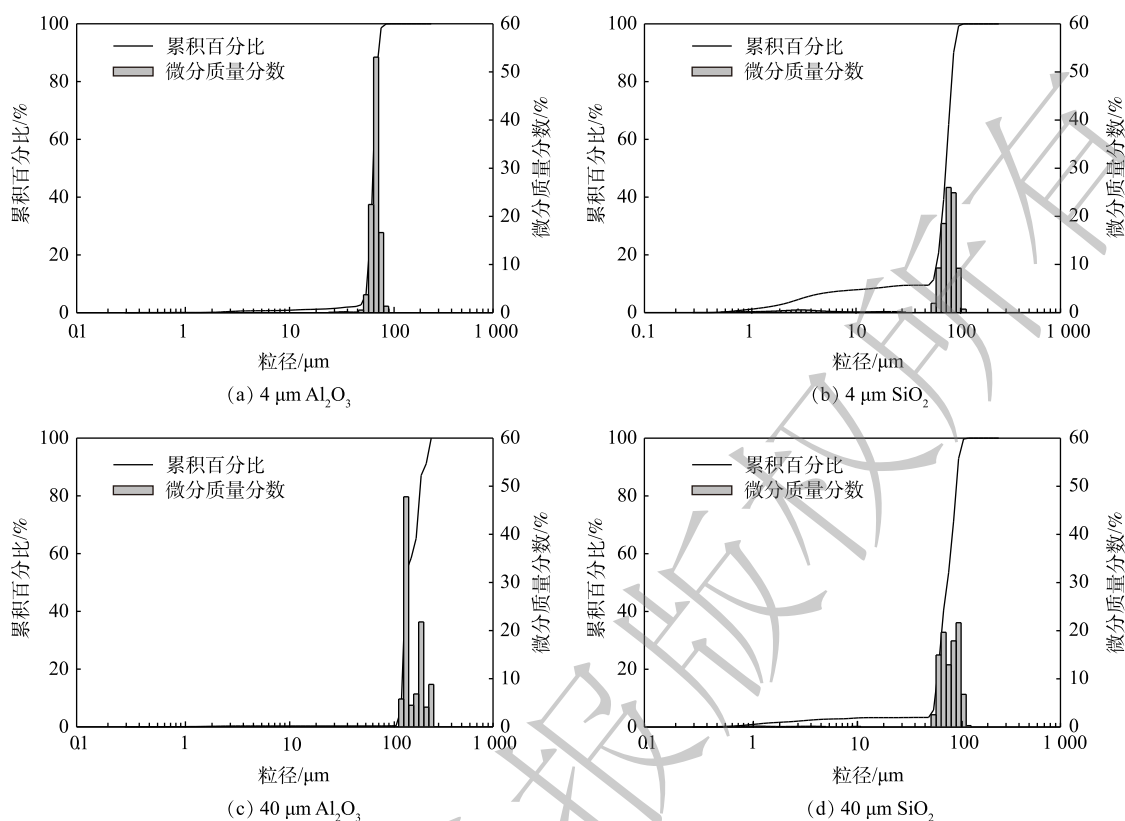


图 5 过滤模拟气体后的飞灰粒径分布情况
Fig. 5 PSD of the fly ash in the simulated flus gases

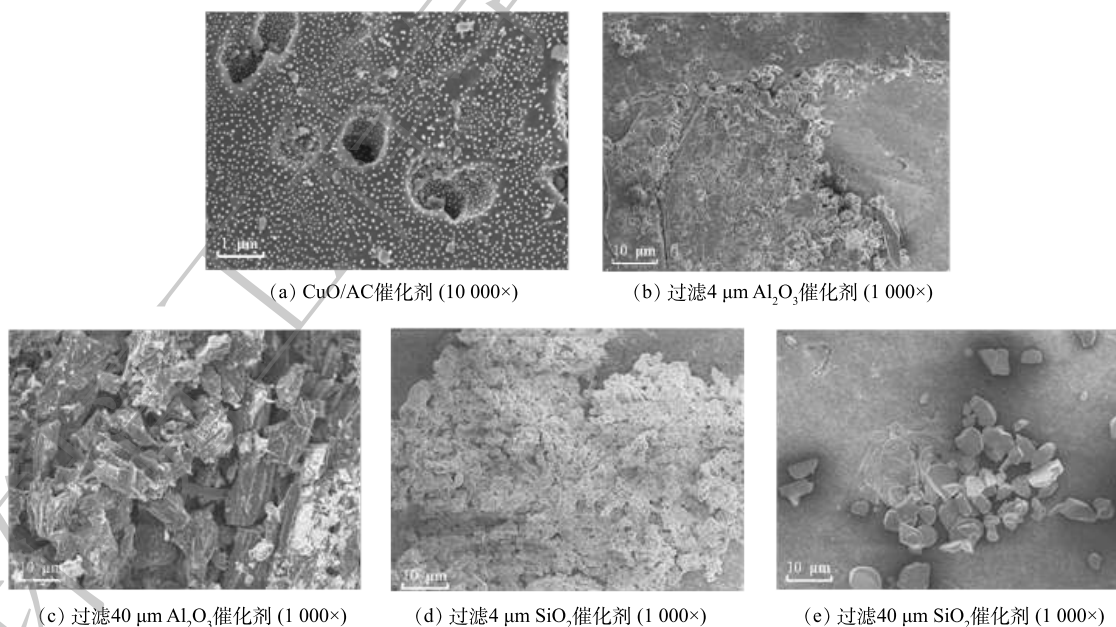


图 6 协同去除前后 CuO/AC 催化剂的 SEM

Fig. 6 FE-SEM images of fresh and reacted catalysts surface

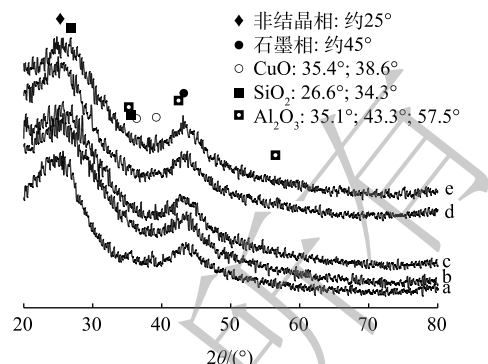
到的微观图均有细微粒存在，而 CuO/AC 催化剂表面颗粒的粒径主要在 4 μm 以下。另外，滤除 SiO₂ 时，同样发现附着于 CuO/AC 催化剂孔洞与表面上的颗粒粒径小于 4 μm，且有明显 SiO₂ 团聚现象并堵塞催化剂孔洞，造成了催化剂活性的降低。这些颗粒除添加的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 模拟飞灰

外,亦有可能是催化剂磨损产生的颗粒。

2.3 反应前后催化剂表面晶相结构与 EDS 分析

图 7 为协同去除前后 CuO/AC 催化剂的晶相结构分析图谱。该图谱表明,协同去除前 CuO/AC 催化剂主要以 CuO 晶相的型态存在 (35.4°(002) 与 38.6°(111))。图 7(b)~(e) 为协同去除后的床质 (CuO/AC 催化剂) 晶相型态。图 7 表明,在滤除 Al₂O₃ 飞灰时,无明显 Al₂O₃ (35.1°、43.3°及 57.5°) 晶相产生,而在滤除 SiO₂ 飞灰时,有微量 SiO₂ 讯号 (26.6°) 产生,所以可推测,催化剂表面小颗粒为 SiO₂ 颗粒或催化剂本身磨损。文献 [27-28] 报道的结果表明,当待测物浓度低于侦测极限 (<3%) 或是分布均匀时, XRD 无法侦测其晶相结构;亦有可能是由于 Al₂O₃ 颗粒已成为床质一部份,因此,催化剂表面的 XRD 图谱并无明显 Al₂O₃ 结晶讯号产生。

图 8 为协同去除前后 CuO/AC 催化剂的 EDS 能谱图。图 8(a) 和 (c) 表明,滤除 SiO₂ 颗粒时,有 Si 的能量讯号存在,表明催化剂表面有 SiO₂ 颗粒附着;此外,由在滤除 Al₂O₃ 飞灰时 (图 8(a) 和 (c)), 也有 Al 的能量显示,这表明催化剂表面有 Al₂O₃ 的存在,可能因为总量小于 3% 而未被在 XDR 分析出。



注:a为协同去除前的催化剂;b为协同去除4 μm Al₂O₃后的催化剂;c为协同去除40 μm Al₂O₃后的催化剂;d为协同去除4 μm SiO₂后的催化剂;e为协同去除40 μm SiO₂后的催化剂。

图 7 XRPD 分析颗粒床协同去除前后 CuO/AC 催化剂表面图谱

Fig. 7 XRPD patterns of fresh and reacted CuO/AC surface by a Granular bed catalytic/filtration reactor

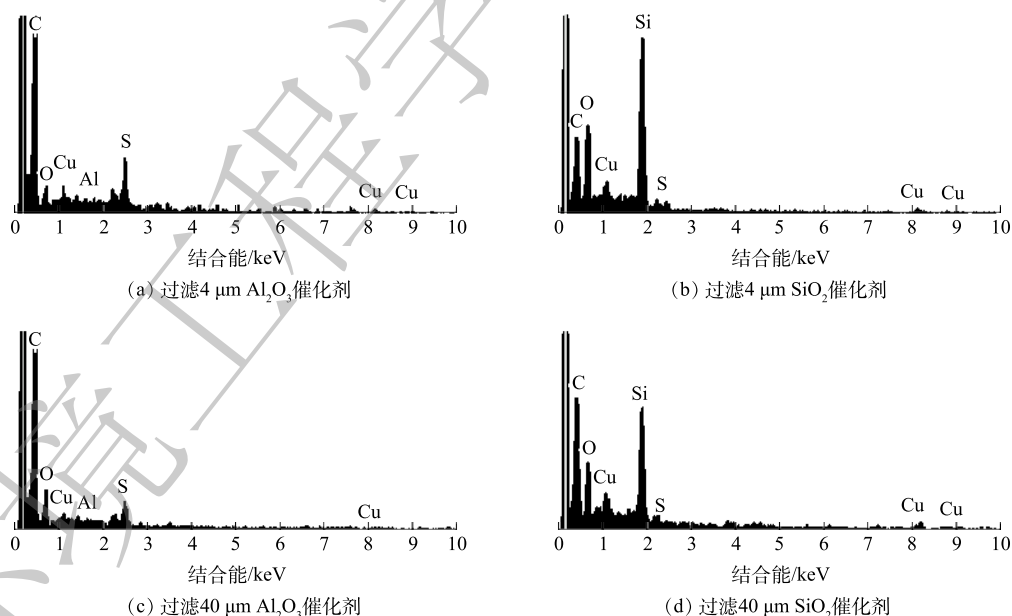


图 8 协同去除后 CuO/AC 催化剂的 EDS 图谱

Fig. 8 EDS images of reacted catalysts

2.4 反应前后 CuO/AC 催化剂的 BET 分析

表 1 为协同去除前后 CuO/AC 催化剂的 BET 分析结果。该结果表明,协同去除后的催化剂的比表面积为 951.3~1 100.8 m²·g⁻¹, 比表面积会随着模拟细微粒 (粒径小于 4 μm) 被过滤而呈现下降趋势,总孔洞体积亦随着过滤细微粒减小。另外,在滤除 Al₂O₃ 颗粒时,催化剂的巨孔及介孔的孔隙

表 1 协同去除前后催化剂的 BET 分析结果

Table 1 Physical characteristics of fresh and reacted CuO/AC catalysts

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	V _{微孔} /(cm ³ ·g ⁻¹)	V _{介孔} /(cm ³ ·g ⁻¹)	V _{巨孔} /(cm ³ ·g ⁻¹)	V _{总孔} /(cm ³ ·g ⁻¹)
CuO/AC	1 044.1	0.485 6	0.103 3	0.006 8	0.595 7
4 μm Al ₂ O ₃	1 022.1	0.522 5	0.072 1	0.007 2	0.601 3
40 μm Al ₂ O ₃	1 100.8	0.528 6	0.075 1	0.007 3	0.611 1
4 μm SiO ₂	951.3	0.448 6	0.066 2	0.006 3	0.521 7
40 μm SiO ₂	1 025.6	0.498 4	0.078 8	0.011 1	0.588 5

并无明显变化。而在滤除 SiO₂ 颗粒时，巨孔及介孔的孔隙被堵塞，致使催化剂表面物理失活，从而降低了对 NO 及 SO₂ 的去除效率。这与图 4 显示的数据及 SEM 结果相符。

3 结论

1) 颗粒床反应器搭配 CuO/AC 催化剂可实现协同处理模拟烟尘中的气-固相污染物。滤除模拟粗颗粒 (40 μm) 时，过滤机理以惯性力作用为主，去除效率可达 98% 以上；当滤除模拟细颗粒 (4 μm) 时，过滤作用以扩散为主，PSD 结果指出出口飞灰以 PM₁₃₁~PM₂₀₄ 为主，显示出颗粒床反应器对模拟颗粒皆具有良好的去除效果。

2) 协同处理系统中，细微粒的 SiO₂ 飞灰较容易堵塞催化剂巨孔及介孔孔隙，导致催化剂表面失活，降低气相污染物去除效率，表明飞灰中 SiO₂ 成分高易导致催化剂物理失活。

3) 随着进一步协同处理反应的进行，NO 和 SO₂ 的去除反应会达到平衡，但去除效率不会明显下降。这是由于床质的磨耗作用使催化剂表面的飞灰被去除，降低了催化剂表面的物理失活的现象。上述现象说明颗粒床过滤/催化反应器对飞灰有较好的耐受能力，具有协同处理烟尘中气-固相污染物的潜力。

参 考 文 献

- [1] RAU J Y, CHEN J C, LIN M D, et al. Removal the coal ash, NO and SO₂ simultaneously by the fluidized-bed catalyst reactor[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(3): 1711-1719.
- [2] 鲁战明, 陈树忠, 国平, 等. 同时脱硫脱硝除尘烟气超低排放改造[J]. 中国科技信息, 2017(15): 66-67.
- [3] 郝正. 低温烟气同时脱硫脱硝除尘技术的应用[J]. 绿色科技, 2018(10): 138-139.
- [4] 许勇毅, 查智明, 赵翠仙. 烟气循环流化床脱硫脱硝工艺技术的特点与现状[J]. 工业安全与环保, 2007, 33(1): 16-17.
- [5] FINO D, RUSSO N, SARACCO G, et al. A multifunctional filter for the simultaneous removal of fly-ash and NO_x from incinerator flue gases[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(21): 5329-5336.
- [6] LEE I Y, KIM D W, LEE J B, et al. A practical scale evaluation of sulfated V₂O₅/TiO₂ catalyst from metatitanic acid for selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 90(3): 267-272.
- [7] NACKEN S, HEIDENREICH S, HACKEL M, et al. Catalytic activation of ceramic filter elements for combined particle separation, NO_x removal and VOC total oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1): 370-376.
- [8] YANG B C, MA S X, CUI R G, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO₂ with H₂O₂ catalyzed by alkali/magnetism-modified fly ash: High efficiency, low cost and catalytic mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359(1): 233-243.
- [9] WANG H, YUAN B, HAO R L, et al. A critical review on the method of simultaneous removal of multi-air-pollutant in flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378(15): 122-155.

- [10] GUO Y, LI Y, ZHU T, et al. Effects of concentration and adsorption product on the adsorption of SO₂ and NO on activated carbon[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(1): 360-366.
- [11] DUAN Y, DUAN L, WANG J, et al. Observation of simultaneously low CO, NO_x and SO₂ emission during oxy-coal combustion in a pressurized fluidized bed[J]. *Fuel*, 2019, 242(15): 347-381.
- [12] HUANG Z J, HOU Y Q, ZHU Z P, et al. Study on the NO reduction by NH₃ on a SO₄²⁻/AC catalyst at low temperature[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 50(5): 83-86.
- [13] SUMATHI S, BHATIA S, LEE K T, et al. Selection of best impregnated palm shell activated carbon (PSAC) for simultaneous removal of SO₂ and NO_x[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/2/3): 1093-1096.
- [14] 颜深, 孙国刚, 孙占朋, 等. 颗粒床过滤除尘技术研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 26(9): 3152-3163.
- [15] LIU K Y, RAU J Y, WEY M Y. The collection of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ particles using a gas-solid fluidized bed[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 102-110.
- [16] 刘鹏, 杨国华, 朱永锋, 等. 双层滤料颗粒床高温除尘器灰斗气固两相流场模拟分析[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(3): 754-760.
- [17] 单向辉, 刘柏谦, 谭培来, 等. 移动颗粒床除尘器的除尘性能[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1698-1706.
- [18] LIU K Y, WEY M Y. Filtration of nano particle by a gas-solid fluidized bed[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1/2): 618-624.
- [19] TSENG H H, WEY M Y. Effects of acid treatments of activated carbon on its physiochemical structure as a support for copper oxide in DeSO₂ reaction catalysts[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(5): 756-766.
- [20] TSENG H H, WEY M Y. Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts[J]. *Carbon*, 2004, 42(11): 2269-2278.
- [21] TSENG H H, WEY M Y, FU C H. Carbon materials as catalyst supports for SO₂ oxidation: Catalytic activity of CuO-AC[J]. *Carbon*, 2003, 41(1): 139-149.
- [22] TSENG H H, WEY M Y, LIANG Y S, et al. Catalytic removal of SO₂, NO and HCl from incineration flue gas over activated carbon-supported metal oxides[J]. *Carbon*, 2003, 41(5): 1079-1085.
- [23] WEY M Y, FU C H, TSENG H H, et al. Catalytic oxidation of SO₂ from incineration flue gas over bimetallic Cu-Ce catalysts supported on pre-oxidized activated carbon[J]. *Fuel*, 2003, 82(18): 2285-2290.
- [24] RAU J Y, TSENG H H, CHIANG B C, et al. Evaluation of SO₂ oxidation and fly ash filtration by an activated carbon fluidized bed reactor: The effects of acid modification, copper addition and operating condition[J]. *Fuel*, 2010, 89(3): 732-742.
- [25] YANG W C, HO T C. *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*, Marcel Dekker[M]. Incorporated, New York, 2003. doi: [10.1201/9780203912744](https://doi.org/10.1201/9780203912744).
- [26] RAU J Y, CHEN J C, WEY M Y, et al. Effects of H₂O and particles on the simultaneous removal of SO₂ and fly ash using a fluidized-bed sorbent/catalyst reactor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(23): 10541-10550.
- [27] LU C Y, WEY M Y, CHEN L. Application of polyol process to prepare AC supported nanocatalyst for VOC oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 325(1): 163-174.
- [28] XU Y, LU G, GUO Y, et al. Effect of pretreatment method of activated carbon on the catalytic reduction of NO by carbon over CuO[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79(3): 262-269.

(责任编辑: 靳炜)

Simultaneous removal of gas-solid phase pollutants in flue gases by granular bed catalytic/filtration reactor

RAO Ruiye^{1,2,3,*}, MAO Zhujian^{1,2}, GUO Shaoying^{1,2}

1. College of Ecology and Resource Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology (Wuyi University), Wuyishan 354300, China

3. Fujian Provincial Bamboo Engineering Technology Reserach Center (Wuyi University), Wuyishan 354300, China

*Corresponding author, E-mail: jyrau@wuyiu.edu.cn

Abstract This study investigated the potential of utilizing a granular bed catalyst/filtration reactor (used CuO/AC catalyst) for simultaneous removal of gas-solid phase pollutants (NO, SO₂, and fly ash) in simulated flue gas. Results showed that the simultaneous catalytic/filtration rates of NO, SO₂, and fly ash was 50%~61%, 69%~81%, and 89%~99%, respectively by granular bed catalytic/filtration reactor. In addition, results also showed increased NO conversion with the formation of CuSO₄-CuO/ AC. BET and FESEM/EDS results showed that fine ash particles (about 4 μm) can obstruct and reduce the catalyst surface area and pores. Because of the erosion, the catalyst with granular bed reactor has high tolerance ability of fly ash. Therefore, the granular bed catalyst reactor has the potential to simultaneous control both gaseous and particulate impurities.

Keywords simultaneous removal; fly ash; NO; SO₂; granular bed filtration/catalytic reactor