

粉末压片法烟气脱硝催化剂的二次成分分析

XRF-002

摘要: 脱硝催化剂有多种,目前在烟气脱硝催化剂中使用最多的是金属氧化物类催化剂,最主要的是 V_2O_5 (WO_3) 金属氧化物体系,通常以 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 BaO 等作为载体。按照 DL/T1286-2013 要求,其中的主量元素 Ti、V、W、Mo、Ba 等应使用 X 射线荧光光谱法进行分析。分析方法可以是玻璃融片法、也可以是粉末压片法。从方便易用的角度出发,本文介绍了压片法脱硝催化剂的 X 射线荧光光谱分析。该方法具有良好的精密度与准确度,测定结果准确快速,可满足日常分析需求。

关键词: X 射线荧光 烟气脱硝 催化剂 快速

现在火电厂使用最多的是选择性催化还原技术 (SCR) (selective catalytic reduction)。SCR 是目前最成熟的烟气脱硝技术,它是一种炉后脱硝方法,是利用还原剂 (NH_3 , 尿素) 在金属催化剂作用下,选择性地与 NO_x 反应生成 N_2 和 H_2O , 而不是被 O_2 氧化,故称为“选择性”。

SCR 的催化剂的主要有三类,第一类是 Pt-Rh 和 Pd 等贵金属类催化剂,通常以氧化铝等整体式陶瓷作为载体,其对 SCR 反应有较高的活性且反应温度较低,缺点是对 NH_3 有一定的氧化作用、成本较高。第二类是金属氧化物类催化剂,主要包括 V_2O_5 (WO_3)、 Fe_2O_3 、 CuO 、 $CrOx$ 、 $MnOx$ 、 MgO 、 MoO_3 、 NiO 等金属氧化物或其联合作用的混合物。通常以 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、活性炭 (AC) 等作为载体,且这些载体主要作用是提供具有大比表面积的微孔结构。第三类是沸石分子筛型,主要采用离子交换方法制成的金属离子交换沸石。这一类催化剂的特点是具有活性的温度区间较高,最高可以达到 $600^\circ C$ 。

目前最常用的催化剂为 $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$ 系列 (TiO_2 作为主要载体、 V_2O_5 为主要活性成分)。以 WO_3 、 MoO_3 为抗氧化、抗毒化辅助成份。制成蜂窝式、



图 1 烟气脱硝催化剂

板式或波纹式三种类型。该法脱硝效率高,价格相对较低廉,广泛应用在国内外工程中,成为火电厂烟气脱硝的主流技术。

按照 DL/T1286-2013 要求,其中的主量元素 Ti、V、W、Mo、Ba 等应使用 X 射线荧光光谱法进行分析。分析方法可以是玻璃融片法、也可以是粉末压片法。从方便易用的角度出发,本文介绍了压片法脱硝催化剂的 X 射线荧光光谱分析,分析了 Ti、V、W、Si、S、Ca、K、Na、Mg 等元素。该方法测定准确快速,可以满足日常分析应用。本文也对 GB/T31590-2015 《烟气脱硝催化剂化学成分分析方法》的压片法所存在的问题进行了较详细的讨论。

实验部分

1.1 仪器

XRF-1800 波长色散 X- 荧光光谱仪 (日本岛津);

MP-40 粉末压样机 (北京众和)

震动粉碎机 (北京众和)。

测量条件见表 1。

表 1 仪器测量条件

| 组分 | 测量谱线 | 晶体 | 检测器 | 电压 (kV) | 电流 (mA) | 积分时间 (s) | PHA-L | PHA-H | Angle(°) |
|--------------------------------|------|-----|-----|---------|---------|----------|-------|-------|----------|
| TiO ₂ | TiKa | LiF | SC | 40 | 20 | 20 | 15 | 100 | 86.10 |
| V ₂ O ₅ | VKa | LiF | SC | 40 | 70 | 20 | 25 | 80 | 69.18 |
| WO ₃ | WLa | LiF | SC | 40 | 70 | 20 | 20 | 80 | 43.02 |
| NbO | NbKa | LiF | SC | 40 | 70 | 40 | 20 | 80 | 21.40 |
| ZrO ₂ | ZrKa | LiF | SC | 40 | 70 | 40 | 20 | 80 | 22.58 |
| CaO | CaKa | LiF | FPC | 40 | 70 | 40 | 20 | 80 | 113.10 |
| K ₂ O | KKa | LiF | FPC | 40 | 70 | 40 | 20 | 80 | 136.69 |
| SO ₃ | SKa | Ge | FPC | 40 | 70 | 40 | 20 | 80 | 110.67 |
| P ₂ O ₅ | PKa | Ge | FPC | 40 | 70 | 40 | 20 | 80 | 140.90 |
| Al ₂ O ₃ | AlKa | PET | FPC | 40 | 70 | 40 | 20 | 85 | 108.80 |
| SiO ₂ | SiKa | PET | FPC | 40 | 70 | 40 | 20 | 80 | 144.58 |
| MgO | MgKa | TAP | FPC | 40 | 70 | 40 | 20 | 75 | 45.17 |
| Na ₂ O | NaKa | TAP | FPC | 40 | 70 | 40 | 20 | 75 | 55.10 |

1.2 定性分析

为了了解样品中各个元素的情况以及各谱线的相互关系，特进行全谱扫描。

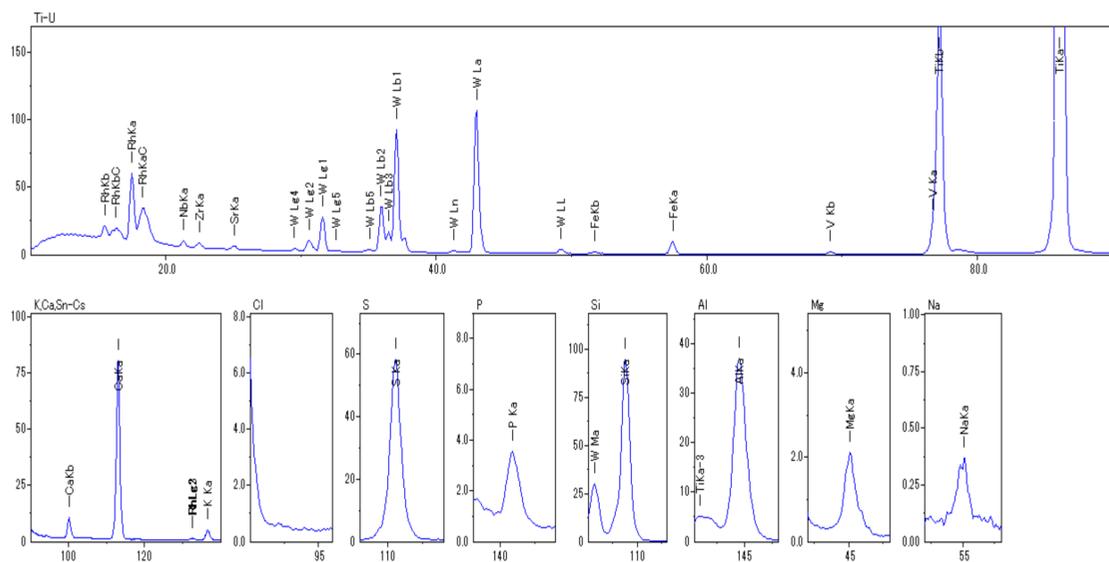


图 2 样品全谱扫描分析图

1.3 校准样的获得

由于压片法分析牵涉到颗粒效应和矿物效应，所以简单的按照 GB/T31590-2015 的压片法制取样片是不合适的，本文选择在生产实际中，取各个不同条件下产出的实际样品，经过粉碎、烘干、碾磨，获得粒径小于 74 μ m (200 目) 的均匀粉末样品。

1.4 校准曲线的制作

取上述样品 10 个，用准确化学分析方法进行定值，用于建立校准曲线。定值结果如表 2:

| | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | W ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ | ZrO ₂ | CaO | SO ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO |
|-----|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-----------------|------------------|--------------------------------|-------|
| 1# | 83.73 | 0.613 | 4.671 | 0.033 | 0.047 | 1.049 | 1.192 | 5.931 | 1.896 | 0.313 |
| 2# | 82.325 | 0.66 | 4.439 | 0.009 | 0.022 | 1.415 | 1.101 | 6.882 | 1.889 | 0.372 |
| 3# | 83.15 | 0.719 | 4.619 | 0.009 | 0.019 | 1.206 | 0.795 | 6.449 | 1.866 | 0.384 |
| 4# | 83.456 | 0.752 | 4.479 | 0.062 | 0.016 | 1.213 | 1.167 | 6.269 | 1.716 | 0.358 |
| 5# | 84.164 | 0.803 | 4.573 | 0.021 | 0.016 | 1.12 | 0.95 | 5.982 | 1.604 | 0.36 |
| 6# | 83.342 | 0.904 | 4.521 | 0.015 | 0.018 | 1.369 | 0.891 | 6.224 | 1.749 | 0.36 |
| 7# | 82.99 | 1.025 | 4.508 | 0.014 | 0.021 | 1.237 | 1.066 | 6.538 | 1.777 | 0.416 |
| 8# | 86.603 | 1.185 | 4.279 | 0.029 | 0.069 | 1.003 | 0.895 | 4.305 | 1.266 | 0.247 |
| 9# | 85.921 | 1.241 | 4.554 | 0.016 | 0.027 | 1.064 | 0.86 | 4.534 | 1.324 | 0.26 |
| 10# | 85.748 | 1.334 | 4.451 | 0.016 | 0.026 | 1.149 | 0.778 | 4.579 | 1.281 | 0.262 |

表 2 校准样品化学测定值

1.2 试样及校准样品的制备

取 1.2 中制备好的粉末 3-5g，用塑料环或硼酸镶边方法，在压样机上用 25-30MPa 的压力进行压样。保持压力时间 15s，确保样品平整光洁无裂纹，样品厚度不低于 3mm。使用时选择向下的光洁面，样面请勿污染。

■ 结果讨论

2.1 共存元素和重叠校正

当试样中共存元素含量梯度不太大时，共存元素对分析结果影响可以忽略。但是，试样中 Ti 元素受其它元素测定影响明显。因此考虑采用 L-T 法对 Ti 进行共存元素吸收 - 增强校正，Ti 元素对 V 元素进行重叠校正。其他元素不做校正。校正公式如下：

$$W_i = X_i (1 + D_j W_j) - L_j W_j$$

注：W_i 为校正后元素含量；X_i 为校正前元素含量；d_j 为校正系数，L_j 重叠校正系数；W_j 为共存元素 j 的含量。

2.2 曲线线性范围

考虑到脱硝催化剂分析中重点关注元素为 Ti、W、V、Nb、Ca、S、Al、Si 等，着重考虑了这些元素的含量范围，其他元素则适当兼顾，校准曲线的元素含量适用范围见表 3。

表 3 校准曲线适用范围

| 化合物 | 线性范围 (%) |
|--------------------------------|-----------|
| TiO ₂ | 82 ~ 86 |
| V ₂ O ₅ | 0.6 ~ 1.3 |
| WO ₃ | 4.2 ~ 4.7 |
| CaO | 1 ~ 1.4 |
| SiO ₂ | 4.5 ~ 7 |
| Al ₂ O ₃ | 1.2 ~ 1.9 |
| MgO | 0.2 ~ 0.5 |
| SO ₃ | 0.8~1.2 |

2.3 标准样品分析结果比对

按照国标 GB/T31590-2015 要求，平行测试结果相对误差不大于 0.6%。数据列于表 4，可以看到主要元素均符合标准要求。

表 4 分析结果重复性 (%)

| Sample | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | WO ₃ | NbO | ZrO ₂ | CaO | SO ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO |
|----------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------|------------------|-------|-----------------|------------------|--------------------------------|-------|
| 0103-1 | 85.985 | 1.340 | 4.498 | 0.016 | 0.023 | 1.198 | 0.871 | 4.594 | 1.241 | 0.267 |
| 0103-2 | 85.881 | 1.330 | 4.449 | 0.017 | 0.026 | 1.176 | 0.886 | 4.601 | 1.248 | 0.264 |
| 平均值 | 85.933 | 1.335 | 4.474 | 0.016 | 0.025 | 1.187 | 0.878 | 4.598 | 1.244 | 0.265 |
| 相对偏差 (%) | 0.06 | 0.39 | 0.55 | -0.30 | -5.26 | 0.91 | -0.83 | -0.08 | -0.25 | 0.51 |

2.4 国标中存在问题的讨论

国标 GB/T31590-2015 中的 5.4.2.2.1 中，直接将各种氧化物烘干混合后用于配制校准样，没有考虑实际生产过程中，加热烧制时物相的变化而引起的矿物效应。直接以氧化物粉末配制的校准样品，没有考虑与实际样品不相符带来的矿物效应，分析时将产生误差，建议从实际生产中取样进行定值作为校准样。

国标中的表 3、表 4 列出了配制校准样的配比含量，其中每个元素的含量变化趋势都是同步的，即随着校准样品编号的增加，各元素含量同步增加或降低。这种方式不符合标准样品的配置要求，尤其当样品中元素相互间有吸收 - 增强、重叠影响时更需要关注元素含量的变化趋势。本例中，V、Ti 两者之间就存在这种关系（图 3），Ti 的 Kb 线与 V 的 Ka 线重叠，当以 Vka 为分析线时，

如果两元素同步变化，则无法使用 dj 或者 L-T 方程进行校准（同比变化方程无解）。

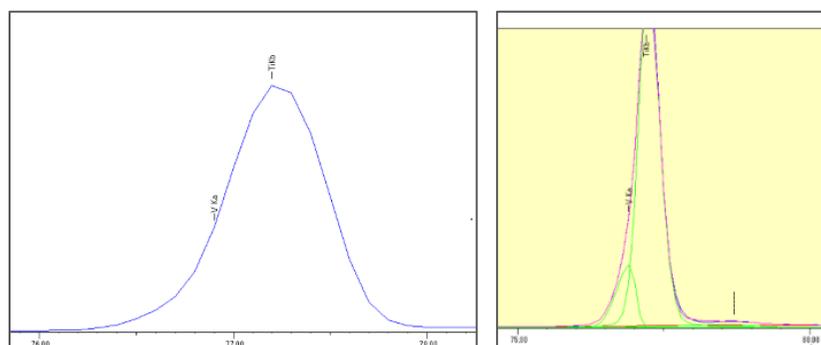


图 3 TiKb 对 VKa 的重叠影响

结论

本方法采用压片法进行相关工艺下材料的分析，校准物取自生产工艺中，与实际生产样品有较好的一致性，矿物效应相对小，基体一致，对于控制生产线生产质量是一种比较好的选择。

GB/T31590-2015 中压片法中校准样片含量的配制有待商榷。