

# 燃煤电厂 SCR 催化剂的失活及再生实验研究

张萼松<sup>1</sup>, 于洁<sup>1,\*</sup>, 王乐乐<sup>1,2</sup>, 王贲<sup>1</sup>, 孙路石<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;  
2. 西安热工研究院有限公司苏州分公司, 江苏 苏州 215153)

**摘要:** 对某燃煤电站脱硝系统已运行 24000 h 的 SCR 催化剂进行活性测试, 利用 XRD、BET、XRF、FT-IR 和 XPS 等表征手段分析发现, 催化剂出现微、中孔堵塞及活性物质氧化等问题, 导致催化剂失活。采用水洗和酸洗方法清除催化剂孔道中的堵塞物, 发现水洗能还原部分 V 物质而酸洗能恢复催化剂表面的活性位并均匀负载具有提高活性位酸性作用的硫物种。对水洗后的催化剂进行 SO<sub>2</sub> 硫化处理, 发现相比酸洗 Brønsted 和 Lewis 酸性位强度提高的同时 Lewis 酸性位密度也提高。再生处理后, 酸洗在 250 °C 以上活性恢复到新鲜催化剂水平, 450 °C 硫化催化剂活性在 380 °C 达到新鲜催化剂活性的 104.6%。

**关键词:** SCR 催化剂; 脱硝; 失活; 再生; 硫化

中图分类号: O643.36<sup>+</sup>2, TQ032.4 文献标识码: A

## Deactivation and regeneration of commercial SCR catalysts used in coal fired power plant

ZHANG E-song<sup>1</sup>, YU Jie<sup>1,\*</sup>, WANG Le-le<sup>1,2</sup>, WANG Ben<sup>1</sup>, SUN Lu-shi<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;  
2. Xi'an Thermal Power Research Institute Co. Ltd., Suzhou branch, Suzhou 215153, China)

**Abstract:** The activity of SCR catalyst used in a coal-fired power plant for 24000 h was tested. With the help of XRD, BET, XRF, FT-IR and XPS, it is found that the catalyst has some problems such as micropore and mesopore plugging and the oxidation of active substances, which leads to the deactivation of the catalyst. Water washing and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> washing were used to remove plugs in the pores of the catalyst. The result shows that water washing can resume part of vanadium species and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> washing can renew the active sites on the surface of catalyst and uniformly load the sulfur species which can increase the acidity of active site. The SO<sub>2</sub> sulphation treatment was performed on the catalyst after water washing. It is indicated that the Brønsted acid and the Lewis acid sites have higher strength and the Lewis acid has higher density than that by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> washing. After the regeneration treatment, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> washed catalyst activity is restored to the level of fresh catalyst above 250 °C. And the activity of SO<sub>2</sub> sulphation catalyst at 450 °C reaches 104.6% of the fresh catalyst activity at 380 °C.

**Key words:** SCR catalysts; denitrification; deactivation; regeneration; sulphation

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是主要的大气污染物之一,火力发电厂煤炭燃烧释放的氮氧化物占中国氮氧化物排放的 57%<sup>[1]</sup>。选择性催化还原(selective catalyst reduction, SCR)是火电厂运用最广泛的烟气脱硝技术<sup>[2]</sup>。目前,广泛运用于 SCR 烟气脱硝过程中的催化剂是 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub><sup>[3]</sup>。由于催化剂运行条件恶劣,会发生烧结、堵塞、腐蚀、中毒等现象导致催化剂失活。催化剂的再生是指利用化学或者物理措施,使失活催化剂重新恢复其活性的过程。SCR 催化剂再生技术不仅可以提高锅炉运行的经济性,而且可以减少失效催化剂中有毒物质的排放。主要再生方式有水洗再生、热再生、热还原再生、酸液再生、SO<sub>2</sub> 硫化热再生、活性盐溶液活化再生<sup>[4]</sup>,

根据催化剂的失活原因采用不同的再生方式。

中国燃煤电厂的 SCR 催化剂失活的主要原因是微孔堵塞、碱金属中毒、长时间高温运行后载体 TiO<sub>2</sub> 的烧结等<sup>[5]</sup>。除烧结外,其他失活原因均可再生<sup>[6]</sup>,酸洗和水洗后硫化再生都可以达到较好的再生效果<sup>[4, 7]</sup>。Li 等<sup>[8]</sup>通过水洗和酸洗处理实验室模拟 Ca 中毒催化剂,发现酸洗由于在催化剂表面添加硫物种导致再生效果比水洗好。该结论与之前的研究相一致<sup>[9-11]</sup>。另外,水洗后硫化处理也有助于催化剂表面形成新的硫物种。Tanabe 等<sup>[12]</sup>研究发现,硫化后引入的 S 原子可能产生超强酸或者 Brønsted 酸性位。而 Lietti 等<sup>[13]</sup>指出,对于硫化后的 V-Ti-W 催化剂, NH<sub>3</sub> 可以吸附在 W-位、Ti-位和

S-位。Khodayari 等<sup>[14]</sup>通过研究发现,水洗后硫化催化剂比酸洗催化剂再生效果更好,原因是提供了更多的硫酸基团,但没有对比不同温度下硫化的再生效果。所以水洗后硫化也是一种高效的恢复失活催化剂活性的方式。

关于中国实际电厂运行条件下 SCR 催化剂失活的研究报道较少。沈家铨等<sup>[15]</sup>研究发现,酸洗有效去除催化剂表面的杂质元素,提高酸性位数目。张沛等<sup>[16]</sup>研究发现,酸洗再生能有效脱除催化剂表面的碱金属,并有利于催化剂表面酸性强度增加。唐昊等<sup>[3]</sup>通过酸洗、还原酸浸和活性组分负载等步骤有效清除废弃催化剂表面的高聚态钒物种,在恢复失活催化剂活性的同时有效控制  $\text{SO}_2$  氧化率。可以看出中国研究者普遍采用酸洗再生方式恢复催化剂活性,缺少对硫化方式的研究。所以研究采用水洗后硫化再生方式处理中国燃煤电厂失活催化剂的再生效果并与酸洗做对比分析具有重要意义。

本研究通过对某电厂运行 24000 h 的失活催化剂进行性能检测和活性测试,分析其失活原因,针对失活原因分别进行超声波水洗、酸洗处理以及超声波水洗后不同温度条件下的  $\text{SO}_2$  硫化处理,研究不同再生方式对催化剂活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的性质与制备

实验样品取自某发电厂 600 MW 燃煤机组锅炉 SCR 脱硝失活催化剂。通过观察图 1 中对失活催化剂外观的观察可以看出发现,失活催化剂单元有少数孔道受堵存在堵塞现象,占总孔道数的 1.23%,并有少数孔壁被磨损变薄。在活性测试之前,将催化剂在 105 °C 条件下干燥 2 h。



图 1 失活催化剂

Figure 1 Deactivated catalysts

### 1.2 催化剂活性测试

催化剂活性测试实验台架见图 2。催化剂活性

测试温度为 200–400 °C,每 50 °C 取一个实验温度点。模拟烟气组分为:  $\text{NO}$  (0.045%)、 $\text{NH}_3$  (0.045%)、 $\text{O}_2$  (5%) 和  $\text{N}_2$  (平衡气)。烟气流量为 4.35 L/min,空速为 1418  $\text{h}^{-1}$ 。原料气及尾气中的  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ ) 与  $\text{O}_2$  的浓度采用德国 ecom-J2KN 型烟气分析仪检测。

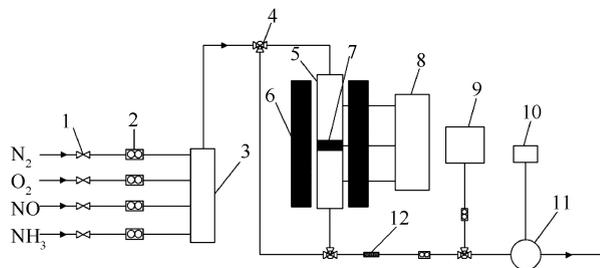


图 2 实验台架示意图

Figure 2 System for SCR de- $\text{NO}_x$

- 1: pressure regulating valve; 2: mass flow meter;  
3: mixed gas cylinders; 4: three-way valve;  
5: square reactor; 6: heating furnace; 7: catalysts;  
8: thermocouple; 9: flue gas analyzer;

- 10: frequency converter; 11: vacuum pump; 12: drying tube

### 1.3 再生实验

超声波水洗是指在超声波条件下采用高纯水清洗失活催化剂 30 min。酸洗是指采用 0.5 mol/L 稀硫酸清洗催化剂 30 min。酸洗和水洗后的催化剂在 105 °C 下烘干 12 h 后,在 400 °C 下煅烧 2 h。 $\text{SO}_2$  硫化处理是将超声波水洗后的催化剂在  $\text{SO}_2$  (0.13%) 和  $\text{O}_2$  (5%) 气氛下,进行不同温度硫化 (350、400 和 450 °C),反应时间为 2 h。

### 1.4 催化剂的表征

比表面积分析仪 (ASAP2020 型)用于分析催化剂比表面积和孔径结构;XRD (X'Pert PRO 型)用于分析催化剂的晶体结构;XRF (PANalyticalAxios 型)用于分析催化剂元素组成及各元素含量;FT-IR (Vector22 FT-IR)用于分析催化剂组成的晶相结构和微观基团;XPS (XSAM800)用于分析催化剂活性成分价态的变化; $\text{NH}_3$ -TPD (ChemiSorb 2720)用于分析催化剂的  $\text{NH}_3$  吸附性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂失活机理分析

为研究催化剂失活原因,采用不同分析手段对催化剂孔道堵塞情况、活性物质氧化流失团聚、化学中毒情况和热烧结情况等进行分析。

#### 2.1.1 BET 表征

通过 BET 测试对比失活前后催化剂的比表面

积和孔隙结构,具体见图 3。由图 3 可知,催化剂失活后比表面积降低 8.9%,比孔容降低 1.3%,平均孔径增大 7.8%,说明催化剂孔道出现堵塞。由图 3 还可知,在孔径 < 20 nm 时,失活催化剂比新鲜催化剂孔体积小,表明失活催化剂同时存在明显的微孔及介孔堵塞。催化剂出现孔道堵塞时,活性位被  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  和  $\text{CaSO}_4$  等物质覆盖,使催化剂脱硝效率下降。

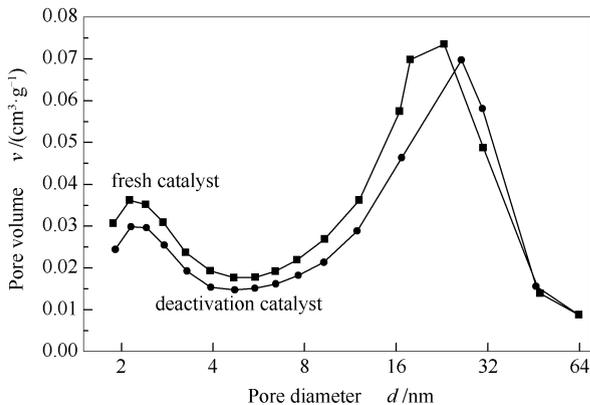


图 3 新鲜和失活催化剂的孔径分布

Figure 3 Pore size distribution of fresh and deactivated catalysts

### 2.1.2 XRD 表征

图 4 为催化剂失活前后的 XRD 谱图。由图 4 可知,两种催化剂的衍射峰位基本重合,失活催化剂中的载体  $\text{TiO}_2$  未出现金红石态,说明催化剂未发生高温烧结现象。同时谱图中没有发现  $\text{WO}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  衍射峰,说明  $\text{WO}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  仍然以无定形态或者高度分散在催化剂的表面。

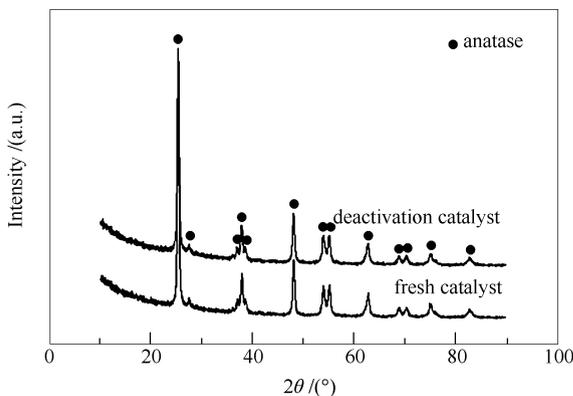


图 4 新鲜和失活催化剂的 XRD 谱图

Figure 4 XRD patterns of fresh and deactivated catalysts

### 2.1.3 XRF 表征

表 1 为失活前后催化剂的 XRF 分析结果。由表 1 可知,使用后的催化剂载体 Ti 的含量从

87.35% 降低到 77.89%, Si 的含量从 3.50% 增加到 10.55%, Al 的含量从 0.83% 增加到 1.31%。这进一步表明催化剂孔径中存在沉积的飞灰,其成分主要为 Si 和 Al,覆盖在活性物质表面使烟气与活性位不能充分接触。S 和 Ca 含量增加则是由于烟气中的  $\text{SO}_2$  被催化氧化后与烟气中的 CaO 等金属氧化物反应生成硫酸盐,从而覆盖在催化剂表面及孔道中造成催化剂堵塞<sup>[17]</sup>。同时,烟气中生成的硫酸氢铵具有黏性,易沉积在催化剂孔道和表面,影响 SCR 反应物和产物的扩散,覆盖活性位,并增加积灰的可能性<sup>[18]</sup>。活性成分 V、活性助剂 W 的相对含量降低小于 0.2%,考虑飞灰沉积的影响,其绝对含量基本不变。碱金属 K 元素含量的上升,而该物质会使催化剂表面活性位产生中毒<sup>[19]</sup>。但由于 K 元素含量较少,不是本研究催化剂失活的主要原因。Fe 元素含量升高,该物质会一定程度上提高催化剂的活性<sup>[20]</sup>。

表 1 失活前后催化剂的 XRF 分析

Table 1 Chemical composition of the catalysts

Element	Fresh catalyst w/%	Deactivated catalyst w/%
Ti	87.35	77.89
V	1.61	1.51
W	4.84	4.64
Si	3.50	10.55
S	1.01	2.00
Al	0.83	1.31
Fe	0.15	0.24
K	0.09	0.14
Ca	0.62	1.71

### 2.1.4 FT-IR 表征

FT-IR 分析能够检测催化剂表面特征官能团,从而获得失活前后催化剂表面物质的演化特性。图 5 为失活前后催化剂 FT-IR 分析结果,其中,  $1050\text{ cm}^{-1}$  代表催化剂表面的  $\text{V}=\text{O}$  键,  $1120\text{ cm}^{-1}$  代表  $\text{S}=\text{O}$  键。对于新鲜催化剂表面的  $\text{V}_2\text{O}_5$  近似单层分布,  $\text{V}=\text{O}$  键基团的红外吸收峰很微弱,峰值不明显<sup>[21]</sup>。但失活催化剂中  $\text{V}=\text{O}$  键强度增加,表明失活催化剂中的 V 可能存在团聚的现象。但 XRD 分析并未发现  $\text{V}_2\text{O}_5$  的衍射峰,表明团聚现象并不严重。  $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{O}-\text{H}$  键属于催化剂表面的 Brønsted 酸性位<sup>[8]</sup>,催化剂 Brønsted 酸性位减弱,催化剂活性降低。  $\text{S}=\text{O}$  键的吸收峰同样有所增强,这进一步表明失活催化剂表面存在沉积硫酸盐。

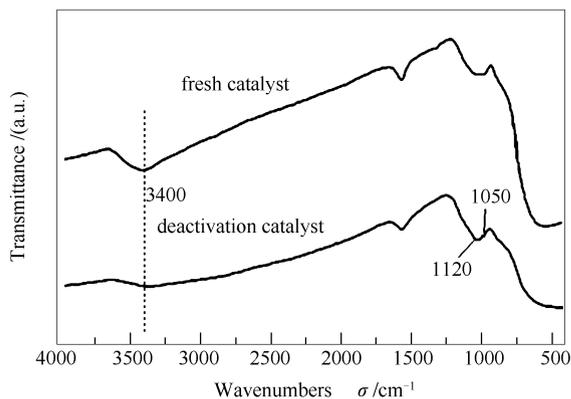


图5 傅里叶红外光谱谱图

Figure 5 FT-IR spectra of the catalysts

### 2.1.5 XPS 表征

图6分别为失活前后催化剂V 2p<sub>3/2</sub>的XPS能谱结果。V<sup>4+</sup>和V<sup>5+</sup>的结合能分别是516.15和

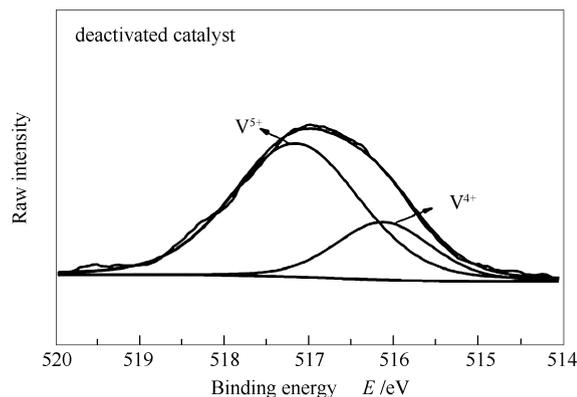
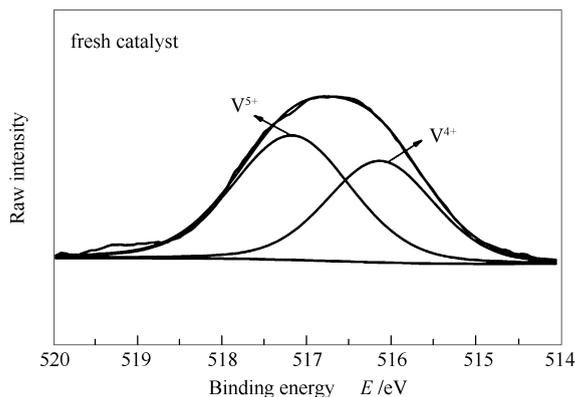


图6 V 2p 的 XPS 谱图

Figure 6 V 2p spectra of the catalysts

## 2.2 催化剂的再生和活性测试

当催化剂未出现烧结失活时,均可通过再生恢复活性。水洗和酸洗都可以将催化剂表面可溶解性的盐类、颗粒物和附着物去除<sup>[7]</sup>。相比搅拌水洗和浸渍水洗,超声波水洗的再生效果最佳<sup>[24]</sup>。同时中国研究者对水洗后硫化再生方式研究较少。故本研究通过超声波水洗、酸洗和水洗后硫化三种方式对失活催化剂进行再生处理。通过活性测试实验,得到失活前后及三种方式再生后的催化剂效率曲线,并通过表征再生前后催化剂分析再生催化剂活性恢复的原因。

### 2.2.1 再生曲线

图7为新鲜、失活、水洗及酸洗后的催化剂在不同温度下的效率曲线。由图7可知,相比新鲜催化剂,失活催化剂在各温度下脱硝效率均显著下降,最高活性温度变低。水洗与酸洗后催化剂效率提高,且酸洗效果更佳。水洗与酸洗后催化剂的效率曲线

517.30 eV。由图6可知,相比新鲜催化剂,失活催化剂的V<sup>4+</sup>数量有所减少,而V<sup>5+</sup>的含量则相应增加。这是因为长时间运行后,催化剂表面的V<sup>4+</sup>被氧化成V<sup>5+</sup><sup>[12]</sup>。V<sup>4+</sup>和V<sup>5+</sup>分别代表V-OH和V=O<sup>[22]</sup>,V-OH是催化剂表面的Brønsted酸性位,这与FT-IR的结果可以相互验证。E-R催化循环机理过程中,V<sup>5+</sup>=0→V<sup>4+</sup>-OH的还原速率比V<sup>4+</sup>-OH→V<sup>5+</sup>=0的氧化速率快,所以催化过程中V<sup>4+</sup>-OH→V<sup>5+</sup>=0成为控速步骤<sup>[23]</sup>。所以当失活催化剂表面V<sup>4+</sup>-OH含量降低时,其氧化速率降低,催化剂反应活性降低。

综上,本研究所讨论SCR催化剂失活主要原因是微、介孔堵塞及活性物质氧化,次要原因为碱金属中毒,可能存在活性物质团聚,排除催化剂烧结的可能。

具有相似性,均呈现低温段恢复效果差,中温段恢复效果明显,与新鲜和失活催化剂相反,在400℃效率都出现提升现象。

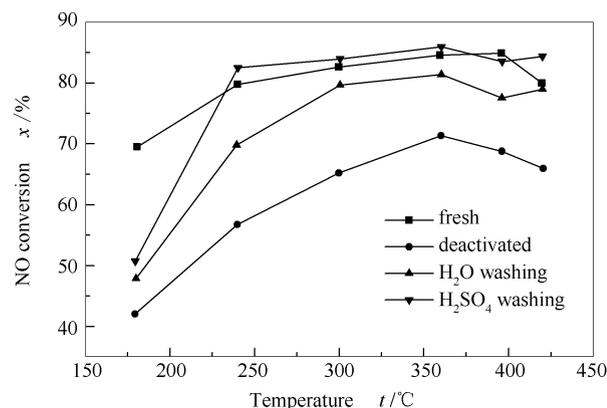


图7 水洗和酸洗催化剂的活性评价

Figure 7 NO conversion of water and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> washed catalysts

(space velocity 1418 h<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>/NO=1.0)

失活催化剂经过水洗后,再经过不同温度硫化后的效率曲线见图 8。由图 8 可知,随着硫化温度的提高,相应催化剂反应效率提高。在温度为 200 °C 时,三种催化剂效率都接近失活催化剂效率。在温度为 200–250 °C 时,三种硫化方式的脱硝效率相差不大。但随着温度的升高,硫化温度越高的催化剂效果越好,450 °C 硫化后催化剂的脱硝效率最高,在 380 °C 脱硝效率达到了新鲜催化剂的 104.6%。三种催化剂在 400 °C 以上时,脱硝效率都出现下降。

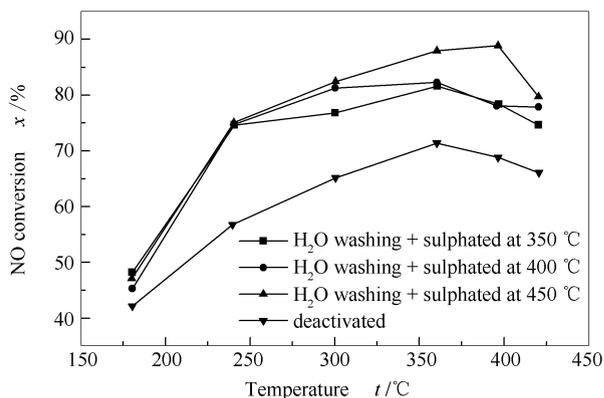


图 8 不同温度硫化催化剂的活性评价  
Figure 8 NO conversion of catalysts sulphated at different temperatures (space velocity 1418 h<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>/NO=1.0)

2.2.2 再生前后催化剂的表征

图 9 为几种再生方式处理后催化剂的傅里叶红外光谱谱图。

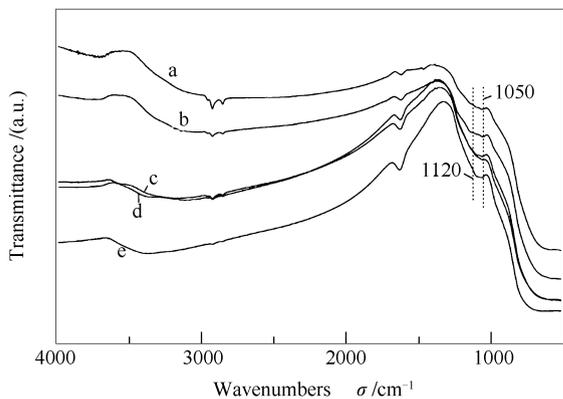


图 9 不同方式再生后催化剂的傅里叶红外光谱谱图  
Figure 9 FT-IR spectra of catalysts after regeneration in different ways

- a: water washing; b: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> washing;
- c: water washing + sulphated at 350 °C;
- d: water washing + sulphated at 400 °C;
- e: water washing + sulphated at 450 °C

与图 4 结果对比可知,水洗和酸洗(曲线 a、b)后的催化剂不仅在 1050 cm<sup>-1</sup>(对应 V=O 键)处减弱,并且 1120 cm<sup>-1</sup>(对应 S=O 键)处同样减弱,这表明水洗和酸洗不仅清洗了失活催化剂表面的硫酸盐,同时导致活性物质 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 流失。相比其他再生方式,水洗后 450 °C 硫化后的 S=O 键峰位明显增强。3200–3700 cm<sup>-1</sup> 处的 O–H 键属于催化剂表面的 Brønsted 酸性位,在曲线 c、d、e 中,硫化温度越高,Brønsted 酸性位逐渐增强。

图 10 为新旧催化剂以及经过水洗和稀硫酸清洗后催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图。由图 10 可知,对于新鲜催化剂(曲线 a),存在三个主要的脱附峰。较小的脱附峰(100 °C)对应于 NH<sub>3</sub> 的物理吸附或在较弱酸性位的脱附,较强的脱附峰(165 °C)对应于 NH<sub>3</sub> 在中强酸性位的脱附,416 °C 附近出现了一个较弱且以肩峰形式的高温峰,对应于强酸性位上氨气的脱附。失活后催化剂弱酸性位的酸强度和密度都没有改变,但是中强酸和强酸的密度降低。水洗后,中强酸位峰基本消失,但是强酸脱附峰向更高温度移动,说明强酸性位的强度增加。酸洗增加了中强酸性位和强酸性位密度,且强酸性位的脱附峰中心从 416 °C 增大到 439 °C,表明酸洗还增强了强酸性位的强度。

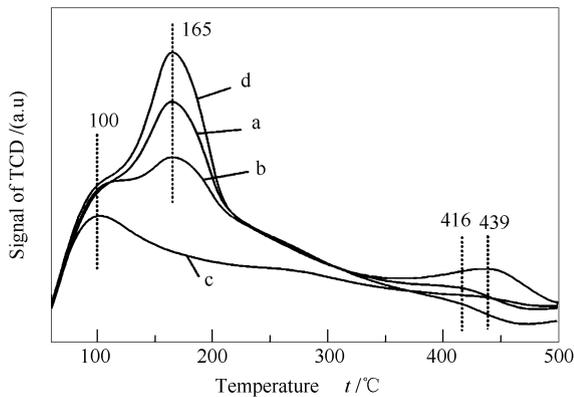


图 10 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图  
Figure 10 NH<sub>3</sub>-TPD patterns of several catalysts  
a: fresh; b: deactivated; c: water washing; d: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> washing

图 11 为经过不同温度硫化后催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图。由图 11 可知,三种催化剂在弱酸性位的脱附峰强度基本相同,表明其酸强度基本相同,但酸位点密度随着硫化温度升高而降低。对于中等强度酸性位,不同温度硫化后的催化剂中强度酸性位介于 309–357 °C,均明显高于新鲜和失活催化剂的中强酸脱附峰(165 °C)且随着硫化温度升高,中强

酸酸性位密度增加。对于强酸性位,不同温度硫化后的催化剂的酸强度和酸位点密度基本相同,硫化后的催化剂的强酸性位峰位位于 431–445 °C,接近于酸洗后强酸的脱附峰(439 °C)。相比于其他两种硫化方式,450 °C 硫化能够形成较多的中强酸位点,可以提高催化剂活性。比较超声波水洗后的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图可知,三种硫化方式均在 500 °C 处出现了一个小峰位,这是因为硫化生成的硫物种所吸附的铵盐在高温时发生了热分解。

为进一步分析不同再生方式对催化剂的影响,对再生处理后的催化剂样品分别进行 XPS 分析,结果见表 2。由表 2 可知,与失活催化剂相比,超声波水洗、 $\text{SO}_2$  硫化后活性物质钒的含量略有减少,酸洗后钒的含量明显降低,表面酸洗会洗去 40% 的钒,这是由于  $\text{V}_2\text{O}_5$  会与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  发生反应生成易溶于水的  $\text{VOSO}_4$ <sup>[25]</sup>;超声波水洗后硫的含量几乎减少了一半,水洗后硫化使催化剂上硫的含量提高,且催化剂上增加的硫的含量随硫化温度的升高增加,而酸洗后催化剂上硫的含量增加,超过硫化后催化剂上硫的含量。除酸洗外,其他再生方式处理失活催化剂后,催化剂中的  $\text{V}^{4+}$  含量均有所增加,相应的  $\text{V}^{5+}$

的含量有所减少。由于水可以使催化剂表面羟基化,增加  $\text{V-OH}$  含量<sup>[26]</sup>,所以超声波水洗再生和硫化热再生  $\text{V}^{4+}$  含量增加,催化剂的酸性增强。酸洗处理后催化剂中的  $\text{V}^{4+}$  以  $\text{VOSO}_4$  的形式流失导致  $\text{V}^{4+}$  的降低,但是硫的含量明显提高。

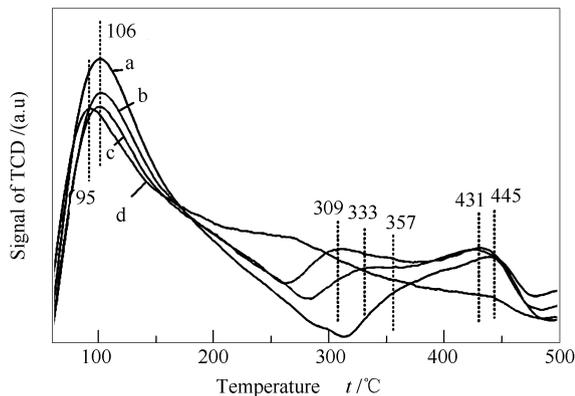


图 11 不同温度硫化后催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图

Figure 11  $\text{NH}_3$ -TPD patterns of catalysts sulphated at different temperatures

- a: water washing+sulphated at 350 °C;  
 b: water washing+sulphated at 400 °C;  
 c: water washing+sulphated at 450 °C;  
 d: water washing

表 2 催化剂的 XPS 分析

Table 2 XPS analysis of catalyst sample

	Fresh	Deactivated	Water washing	$\text{H}_2\text{SO}_4$ washing	S350	S400	S450
$\text{V}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	2.47	2.36	2.32	1.41	2.21	2.31	2.22
$\text{S}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	2.24	4.75	2.35	6.17	2.96	3.11	4.42
$\text{V}^{5+}/\%$	57.3	75.5	64.2	76.1	56.2	68.5	64.9
$\text{V}^{4+}/\%$	42.7	24.5	35.8	23.9	43.8	31.5	35.1

### 2.3 不同再生方法的比较

水洗洗掉了堵塞微孔的硫酸盐和微量的钒物质,并还原了一部分催化剂中被氧化的 V 物质,恢复了部分  $\text{V-OH}$  酸性位。根据文献<sup>[27]</sup>可知,中强酸性酸位上 165 °C 对应的脱附峰是 Brønsted 酸性位上所吸附氨气的脱附峰,强酸性位对应的是 Lewis 酸性位所吸附氨气的吸附峰。水洗后 Brønsted 酸性位上的氨气脱附峰明显减弱,说明失活催化剂表面吸附的  $\text{NH}_3$  不仅仅吸附在  $\text{V-OH}$  上,催化剂表面的硫酸盐也对  $\text{NH}_3$  的吸附有较强的促进作用。但由于活性物质被积灰覆盖,该部分吸附  $\text{NH}_3$  不能接触到催化剂活性物质,无法参与脱硝反应。所以水洗催化剂活性高于失活后催化剂的活性,略低于新鲜催化剂的活性,由于  $\text{V}^{4+}$  含量比新鲜催化剂低,其低温活性恢复较差。

酸洗在洗掉硫酸盐的同时洗去 40% 的钒,无还原作用,但能在催化剂表面均匀负载大量硫物种。红外光谱峰没有看到新酸性位,说明硫物种增加了 Brønsted 酸密度,还增强了 Lewis 酸强度和密度。这是因为硫物种减少了  $\text{V}_2\text{O}_5$  在催化剂表面的有效负载面积,促进 V 形成更高活性的聚合态钒的同时,还能作为新的  $\text{NH}_3$  吸附位<sup>[28]</sup>。所以相比水洗,酸洗催化剂在反应温度高于 250 °C 时,活性即恢复到新鲜催化剂的水平。另外,酸洗不可避免地会对催化剂的结构和机械强度造成破坏<sup>[12]</sup>,而水洗对 V 的溶解减少,对催化剂的结构破坏也小,但是水洗不能达到酸洗的再生效果。

硫化后,催化剂 V 含量基本不变,同时能在催化剂表面均匀负载硫物种。由于硫含量的增加,硫化后三种酸性位的酸性都增强,所以其脱硝效率在

整个实验温度范围都比水洗高。相比酸洗,由于硫物种含量少,硫化的 Brønsted 酸性位密度低,所以硫化催化剂的低温脱硝效率比酸洗低。在高温下通入  $\text{SO}_2$  的过程中,催化剂表面逐渐形成硫酸盐类物质,最终形成比酸洗更稳定的硫酸盐基团<sup>[29]</sup>。同时相比酸洗,V 流失更少使得其聚合态钒物种生成量更多。以上两个原因使得硫化方式催化剂 Brønsted 酸性位强度、Lewis 酸性位密度和强度都比酸洗高,其在高温段脱硝效率高。在反应中新增加的硫物种在 400 °C 不稳定造成三种催化剂在 400 °C 时脱硝效率均有下降<sup>[29]</sup>。

在三种硫化方式中,随着硫化温度的升高,硫物种含量增高。450 °C 硫化后催化剂硫物种含量最高,导致其 Brønsted 和 Lewis 酸性位密度均比其他两种方式高,所以其在高温段脱硝效率最高。

### 3 结 论

本研究所讨论 SCR 催化剂失活主要原因是微、介孔堵塞及活性物质氧化,次要原因为碱金属中毒,可能存在活性物质团聚,排除催化剂烧结的可能。

超声波水洗和稀硫酸清洗可以洗去堵塞催化剂孔径的大部分的铵盐和  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  等物质,解决催化剂孔径堵塞问题。超声波水洗可以还原部分被氧化的 V 物质,酸洗没有还原作用同时会洗去 40% V 物种。

酸洗和硫化都可以在催化剂表面均匀负载硫物种,硫物种对催化剂酸性位有很强促进作用。但硫物种热稳定性较差,硫化产生的硫物种比酸洗更稳定。

酸洗和 450 °C 硫化两种再生方式负载的硫含量较多,再生效果好。酸洗在 250 °C 以上活性恢复到新鲜催化剂水平,450 °C 硫化催化剂活性在 380 °C 达到新鲜催化剂活性的 104.6%。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 中国环境统计年报. 2015[M]. 中国环境出版社, 2016.  
(Ministry of environmental protection of People's Republic of China. China Environmental Statistics Annual Report. 2015[M]. China Environmental Press, 2016.)
- [2] XIE X, LU J, HUMS E, HUANG Q, LU Z. Study on the deactivation of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  selective catalytic reduction catalysts through transient kinetics[J]. Energy Fuels, 2015, 29(6): 3890–3896.
- [3] 唐昊, 陆强, 杨江毅, 李慧, 李文艳, 杨勇平. 废弃 SCR 催化剂的循环再利用及表征分析研究[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(2): 233–242.  
(TANG Hao, LU Qiang, YANG Jiang-yi, LI Hui, LI Wen-yan, YANG Yong-ping. Research on recycling and characterization analysis of the waste SCR catalyst[J]. J Fuel Chem Technol, 2018, 46(2): 233–242.)
- [4] 吴卫红, 吴华, 罗佳, 蒋啸. SCR 烟气脱硝催化剂再生研究进展[J]. 应用化工, 2013, 42(7): 1304–1307.  
(WU Wei-hong, WU Hua, LUO Jia, JIANG Xiao. Research progress on the regeneration of SCR catalysts for flue gas denitrification[J]. Appl Chem Ind, 2013, 42(7): 1304–1307.)
- [5] 于艳科, 何焜, 陈进生, 孟小然. 电厂烟气脱硝催化剂  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  失活机理研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(11): 1359–1365.  
(YU Yan-ke, HE Chi, CHEN Jin-sheng, MENG Xiao-ran. Deactivation mechanism of de  $\text{NO}_x$  catalyst ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ) used in coal fired power plant[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, 40(11): 1359–1365.)
- [6] LEE J B, KIM S K, DONG W K, KIM K H, CHUN S N, HUR K B, SANG M J. Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration in washing solution on regeneration of commercial selective catalytic reduction catalyst[J]. Korean J Chem Eng, 2012, 29(2): 270–276.
- [7] 李如冰, 吴玉锋, 章启军, 陈希, 刘彬. 关于商用 SCR( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ) 催化剂的再生和回收研究概述[J]. 现代化工, 2017, (3): 29–33.  
(LI Ru-bing, WU Yu-feng, ZHANG Qi-jun, CHEN Xi, LIU Bin. A comprehensive review of the regeneration and recovery of commercial SCR catalyst ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ )[J]. Mod Chem Ind, 2017, (3): 29–33.)
- [8] LI J, TANG X, GAO F, YI H, ZHAO S. Studies on the calcium poisoning and regeneration of commercial De- $\text{NO}_x$  SCR catalyst[J]. Chem Pap, 2017, 71(10): 1921–1928.
- [9] 喻小伟, 周瑜, 刘帅, 宋超. SCR 脱硝催化剂失活原因分析及再生处理[J]. 热力发电, 2014, 43(2): 109–113.  
(YU Xiao-wei, ZHOU Yu, LIU Shuai, SONG Chao. Reason analysis for deactivation of commercial SCR de- $\text{NO}_x$  catalyst and its regeneration [J]. Therm Power Gener, 2014, 43(2): 109–113.)
- [10] GAO F, TANG X, YI H, ZHAO S, ZHANG T, LI D, MA D. The poisoning and regeneration effect of alkali metals deposited over commercial  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts on SCR of NO by  $\text{NH}_3$ [J]. Sci Bull, 2014, 59(31): 3966.
- [11] 高风雨, 唐晓龙, 易红宏, 赵顺征, 李东, 马玓, 张佟佟. 商用 SCR 催化剂的钠中毒及再生[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(6): 2382–2390.  
(GAO Feng-yu, TANG Xiao-long, YI Hong-hong, ZHAO Shun-zheng, LI Dong, MA Ding, ZHANG Tong-tong. Sodium poisoning mechanism and regeneration of commercial De- $\text{NO}_x$  SCR catalysts[J]. J Cent South Univ Technol, 2015, 46(6): 2382–2390.)
- [12] TANABE K, MISONO M, ONO Y, HATTORI H. New solid acids and bases: Their catalytic properties[J]. Stud Surf Sci Catal, 1989, 51: 1–365.
- [13] LIETTI L, RAMIS G, BERTI F, TOLEDO G, ROBBA D, BUSCA G, FORZATTI P. Chemical, structural and mechanistic aspects on  $\text{NO}_x$  SCR over commercial and model oxide catalysts[J]. Catal Today, 1998, 42(1/2): 101–116.

- [14] KHODAYARI R, ODENBRAND C U I. Regeneration of commercial  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  SCR catalysts used in bio fuel plants[J]. Appl Catal B: Environ, 2001, **30**(1/2): 87-99.
- [15] 沈家铨, 张建华, 邹宜金, 于艳科, 陈进生, 王金秀, 江长水. 波纹板式 SCR 催化剂失活机理及再生研究[J]. 电力科技与环保, 2016, (3): 8-11.  
(SHEN Jia-quan, ZHANG Jian-hua, ZOU Yi-jin, YU Yan-ke, CHEN Jin-sheng, WANG Jin-xiu, JIANG Chang-shui. Mechanism of deactivation and regeneration for corrugated type SCR catalysts[J]. Electron Power Environ Protect, 2016, (3): 8-11.)
- [16] 张沛, 吴思明, 方拓拓, 陈艳萍, 施耀, 何奕. 660MW 燃煤电厂商用 SCR 催化剂的失活与再生[J]. 高校化学工程学报, 2017, **31**(5): 1186-1192.  
(ZHANG Pei, WU Si-ming, FANG Tuo-tuo, CHEN Yan-ping, SHI Yao, HE Yi. Deactivation and regeneration of commercial SCR catalysts used in a 660 MW coal-fired power plant[J]. J Chem Eng Chin Univ, 2017, **31**(5): 1186-1192.)
- [17] NICOSIA D, CZEKAJ I, KRÖCHER O. Chemical deactivation of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution; Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, **77**(3/4): 228-236.
- [18] 张道军, 马子然, 孙琦, 徐文强, 李永龙, 王宝冬, 竹涛, 林德海, 季广辉, 马静. 硫酸氢铵在钒基选择性催化还原催化剂表面的生成、作用及防治[J]. 化工进展, 2018, (7): 2635-2643.  
(ZHANG Dao-jun, MA Zi-ran, SUN Qi, XU Wen-qiang, LI Yong-long, WANG Bao-dong, ZHU Tao, LIN De-hai, JI Guang-hui, MA Jing. Formation mechanism, effects and prevention of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  formed on the surface of  $\text{V}_2\text{O}_5$  based catalysts[J]. Chem Ind Eng Prog, 2018, (7): 2635-2643.)
- [19] KLING Å, ANDERSSON C, MYRINGER Å, ESKILSSON D, JÄRÅS S G. Alkali deactivation of high-dust SCR catalysts used for  $\text{NO}_x$  reduction exposed to flue gas from 100 MW-scale biofuel and peat fired boilers; Influence of flue gas composition[J]. Appl Catal B: Environ, 2007, **69**(3/4): 240-251.
- [20] LIU F, ASAKURA K, HE H, SHAN W, SHI X, ZHANG C. Influence of sulfation on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ [J]. Appl Catal B: Environ, 2011, **103**(3): 369-377.
- [21] SHANG X, HU G, CHI H, ZHAO J, ZHANG F, XU Y, ZHANG Y, LI J, CHEN J. Regeneration of full-scale commercial honeycomb monolith catalyst ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ) used in coal-fired power plant[J]. J Ind Eng Chem, 2012, **18**(1): 513-519.
- [22] CHEN L, LI J, GE M. Promotional effect of Ce-doped  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  with low vanadium loadings for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$ [J]. J Phys Chem C, 2009, **113**(50): 21177-21184.
- [23] 段瑞瑞.  $V \sim (4+)/V \sim (5+)$  比值调变影响因素及其  $V \sim (4+)$  和  $V \sim (5+)$  转化的氧化还原速率与 SCR 脱硝活性[D]. 哈尔滨: 工程大学, 2014.  
(DUAN Rui-rui. Influence on modulation of the  $V4+/5+$  ratio and rate of  $V4+$  and  $V5+$  redox and SCR De $\text{NO}_x$  activity[D]. Harbin: Engineering University, 2014.)
- [24] 程华. SCR 烟气脱硝催化剂失活原因与再生技术的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.  
(CHENG Hua. Study of the deactivation causes and the regeneration methods for commercial  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  SCR catalyst[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.)
- [25] 马建蓉, 黄张根, 刘振宇, 郭士杰. 再生方法对  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$  催化剂同时脱硫脱硝活性的影响[J]. 催化学报, 2005, **26**(6): 463-469.  
(MA Jian-rong, HUANG Zhang-gen, LIU Zhen-yu, GUO Shi-jie. Effect of regeneration method on activity for simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{nO}$  over  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$  catalyst-sorbent[J]. Chin J Catal, 2005, **26**(6): 463-469.)
- [26] 姜焯, 高翔, 吴卫红, 张涌新. 选择性催化还原脱硝催化剂失活研究综述[J]. 中国电机工程学报, 2013, **33**(14): 18-31.  
(JIANG Ye, GAO Xiang, WU Wei-hong, ZHANG Yong-xin. Review of the deactivation of selective catalytic reduction De $\text{NO}_x$  catalysts[J]. Proc CSEE, 2013, **33**(14): 18-31.)
- [27] PENG Y, LI J, SHI W, XU J, HAO J. Design strategies for development of SCR catalyst: Improvement of alkali poisoning resistance and novel regeneration method[J]. Environ Sci Technol, 2012, **46**(22): 12623.
- [28] BUSCA G, LIETTI L, RAMIS G, BERTI F. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ammonia over oxide catalysts: A review[J]. Appl Catal B: Environ, 1998, **18**(1/2): 1-36.
- [29] KHODAYARI R, ODENBRAND C U I. Regeneration of commercial SCR catalysts by washing and sulphation; Effect of sulphate groups on the activity[J]. Appl Catal B: Environ, 2001, **33**(4): 277-291.