

# 失活钒基催化剂再生-改性用于低负荷烟气脱硝

尚 达<sup>1,2</sup>, 李宝宽<sup>1</sup>  
(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 中国能源建设集团 科技发展有限公司, 天津 300012)

**摘 要:** 基于电厂失活催化剂,采用物相分析、化学组分测试、比表面积测量表征手段确定导致  $V_2O_5/TiO_2$  失活的原因为  $As_2O_3$ 、碱金属中毒,而失活催化剂晶型结构没有发生改变且具有高的比表面积.采用 0.01 mol/L 的  $H_2C_2O_4$  溶液和 0.015 mol/L 的  $NH_3 \cdot H_2O$  溶液对催化剂进行洗涤再生处理可将催化剂表面  $SO_3$ 、 $As_2O_3$ 、 $K_2O$  和  $Na_2O$  质量分数分别降至 0.09%、0.05%、0.02% 和 0.01%,重新负载 1.5% 质量分数  $V_2O_5$  后催化剂活性得以恢复.负载 3% 质量分数  $CuO$  后催化剂表现出好的低温催化活性,220℃、250℃、280℃ 和 310℃ 下  $V_2O_5-CuO/TiO_2$  的  $NO_x$  转化率分别为 62.4%、82.2%、90.8% 和 95.5%.

**关 键 词:** 失活;再生;改性;低负荷;钒基催化剂

中图分类号: TK 16      文献标志码: A      文章编号: 1005-3026(2019)06-0908-05

## Regeneration-Modification of Deactivated $V_2O_5$ -based Catalyst Used for Low Load Condition Denitration

SHANG Da<sup>1,2</sup>, LI Bao-kuan<sup>1</sup>  
(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Science and Technology Development Co., Ltd., China Energy Engineering Group, Tianjin 300012, China. Corresponding author: LI Bao-kuan, E-mail: libk@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** The power plant based deactivated catalyst was characterized by XRD, XRF and BET and the cause of deactivation was determined as  $As_2O_3$ , alkali metal poisoning. However, the crystal structure of the deactivated catalyst did not change and had a high specific surface area.  $H_2C_2O_4$  (0.01 mol/L) and  $NH_3 \cdot H_2O$  (0.015 mol/L) was applied to regenerate the catalyst, and the content of  $SO_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $K_2O$  and  $Na_2O$  on the surface of the catalyst could be reduced to 0.09 wt.%, 0.05 wt.%, 0.02 wt.% and 0.01 wt.%, respectively. The activity of the catalyst could be recovered after the reloading of 1.5%  $V_2O_5$ . After loading 3 wt.%  $CuO$ , the catalyst showed good catalytic activity at low temperatures. The  $NO_x$  conversion rate of  $V_2O_5-CuO/TiO_2$  at 220, 250, 280 and 310℃ was 62.4%, 82.2%, 90.8% and 95.5%, respectively.

**Key words:** deactivation; regeneration; modification; low load;  $V_2O_5$ -based catalyst

自 2011 年起我国  $NO_x$  ( $NO$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O$ ) 排放总量逐渐递减,但 2016 年排放量仍约为 1 000 万 t,减排压力巨大,目前普遍采用的 SCR 脱硝催化剂的工作温度窗口为 300~400℃,使用温度限制了脱硝装置只能布置在省煤器后、除尘装置前,由于烟尘、碱金属、重金属元素普遍存在于燃煤烟气中,且烟气温度、流量的时常波动导致催化剂易发生磨损、堵塞、烧结、失活等现象<sup>[1-3]</sup>.随着我国装机容量增加,失活钒钛催化剂量逐年增多,对失活催化剂的处理迫在眉睫.失活钒基催化剂的再生成为研究热点,Khodayari 等采用水洗和稀硫酸硫化处理失活催化剂,经处理后催化剂的  $NO_x$  转化率可恢复到新鲜催化剂的 90% 以上<sup>[4]</sup>;Peng 等分析了 K 和 As 对钒钛催化剂失活的作用机制,提出了  $H_2SO_4$  清洗去除碱金属,  $H_2O_2$  清洗去除砷的再生方案,基本恢复了催化剂的脱硝活性<sup>[5]</sup>;段竞芳等使用 0.5 mol/L 的  $H_2SO_4$  和 0.01 mol/L 的 HF 对失活催化剂进行清

洗再生,恢复了催化剂的脱硝活性<sup>[6]</sup>;Yu 等针对硫酸盐沉积失活催化剂采用 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液洗涤再生处理,再生后的催化剂在 380 ℃ 的相对活性从 0.14 提高到 0.74<sup>[7]</sup>.

此外,由于燃煤电厂负荷波动大,当锅炉处于低负荷运行时进入 SCR 装置的烟气温度往往小于 300 ℃ (260 ~ 290 ℃),此时催化剂的脱硝活性显著下降甚至退出运行,排烟中 NO<sub>x</sub> 浓度增加, NH<sub>3</sub> 逃逸率升高. 针对该问题可通过提升烟温加以解决,但会增加设备的成本,并造成能源的浪费,因而拓宽催化剂的使用温度窗口为最直接、有效的方法. 目前开发的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂,在 200 ~ 350 ℃ 区间内具有很高的脱硝活性; Cu - Co, Cu - Cr, Cu - Co - Gd, Mn - Fe, Mn - Ce, Cu - Fe 等复合催化剂在 100 ~ 200 ℃ 温度下具有高的 NO<sub>x</sub> 转化率<sup>[8-9]</sup>. 通过对催化剂进行掺杂和改性处理可使得催化剂具有好的低温脱硝活性.

基于失活催化剂处理以及低负荷运行脱硝分析,本文提出了利用失活的钒钛催化剂为载体,再生－改性处理后用于宽负荷锅炉烟气脱硝的思路,开发的新型催化剂可拓宽脱硝反应温度区间,同时解决了失活钒基催化剂处理难题.

### 1 催化剂失活原因分析

本文选取国内某电厂失活的商用蜂窝钒基催化剂作为原材料,该催化剂运行超过 30 000 h,脱硝效率降至 50% 以下. 针对该失活催化剂首先通过气扫的方式清除催化剂表面灰尘,利用物相分析、化学组成测试、比表面积测量等表征手段,确定催化剂失活原因.

表 1 失活催化剂的化学成分(质量分数)								%
Table 1 Chemical compositions of deactivated catalyst(mass fraction)								
TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
88.22	4.25	3.48	1.06	0.82	0.59	0.57	0.45	0.16
K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	
0.12	0.10	0.09	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	

失活催化剂具有高的 BET 比表面积,为 145.55 m<sup>2</sup>/g,BJH 孔容为 0.58 cm<sup>3</sup>/g,BJH 平均孔径值为 16.5 nm,说明催化剂失活的原因不是高温烧结,高的比表面积是催化剂具备高的脱硝活性的前提,失活催化剂具有再生的潜力. 综上所述,催化剂失活的原因主要是 As,S,Na,K 元素中毒导致的化学活性降低.

图 1 为失活 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图谱,失活催化剂在 25.2°,37.0°,37.9°,38.8°,48.1°,53.9°,55.2°,62.8°,68.9°,70.5°,82.9°处出现特征衍射峰,经分析均为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,但是衍射图谱中未发现碱金属氧化物、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、活性组分以及硫酸盐的特征衍射峰,表明这些组分在载体 TiO<sub>2</sub> 的表面高度分散<sup>[10]</sup>,同时表明催化剂没有因失活而影响载体 TiO<sub>2</sub> 的催化结构,催化剂具有再生的潜力.

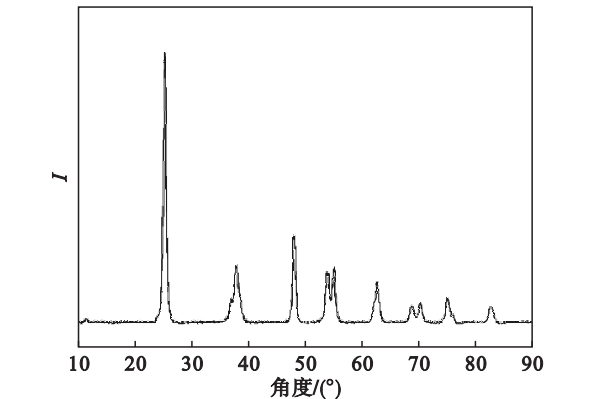


图 1 失活催化剂的 XRD 衍射图谱  
Fig. 1 XRD pattern of deactivated catalyst

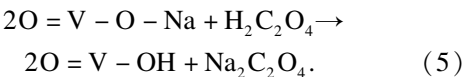
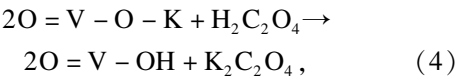
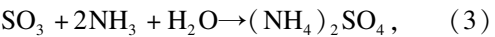
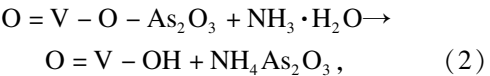
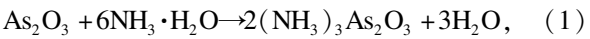
对失活催化剂的 XRF 化学成分分析结果如表 1 所示,失活催化剂中活性组分主要为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub>,但活性组分钒的质量分数仅为 0.57%;SO<sub>3</sub> 含量较高,原因在于燃煤中含有硫,在燃烧过程中生成的 SO<sub>3</sub> 积聚在催化剂的表面;As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高,As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会与活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 反应生成 V<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>,使催化剂表面酸性位减少,催化活性降低<sup>[11]</sup>;Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 的含量均较高,Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 与催化剂表面的 Brønsted 酸(V - OH)发生吸附或反应,造成 NH<sub>3</sub> 的吸附位减少,催化剂脱硝效率降低<sup>[12]</sup>.

## 2 实验材料和实验方法

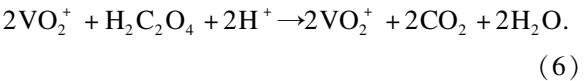
### 2.1 再生和改性催化剂的制备

水洗、酸洗和碱洗为失活催化剂的常用再生方法,但是采用强酸(稀硫酸)和强碱(氢氧化钠)进行再生,容易导致催化剂活性组分溶出以及碱

金属离子的引入<sup>[11]</sup>. 本文采用 0.01 mol/L 的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 0.015 mol/L 的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 弱酸、弱碱溶液先后对催化剂进行洗涤再生处理,以清除催化剂表面的中毒元素,其中 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对催化剂表面碱金属元素进行清除,NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 对 As 元素和 SO<sub>3</sub> 进行清除,再生机制如下:



此外,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在酸性环境下会转变为 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>,与草酸发生反应:



针对失活催化剂活性组分 V 含量低的问题,使用 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 溶液等体积浸渍的方法对催化剂负载活性成分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 质量分数至 1.5%,浸渍温度控制为 60 ℃;样品干燥之后使用Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液等体积浸渍方法对催化剂进行 CuO 复合,催化剂中 CuO 质量分数分别为 1%、2%、3% 和 4%;将再生改性催化剂在干燥箱 105 ℃下干燥 24 h,在 400 ℃马弗炉中煅烧12 h,之后进行研磨和筛分得到颗粒直径为 180 ~ 250 μm 的样品.

2.2 再生和改性催化剂的表征

表 2 为再生和改性后催化剂的 XRF 分析结果,对催化剂进行再生处理可将催化剂表面 SO<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,K<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>O 质量分数分别降至 0.09%, 0.05%,0.02% 和 0.01%;由于选用 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为弱

酸,且浓度低,活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 质量分数仅降低 0.01%,由于改性样品增加了活性组分 CuO 以及 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量,导致 WO<sub>3</sub> 以及 MoO<sub>3</sub> 的相对含量降低.

失活和改性样品的 XRD 分析如图 2 所示,再生和改性后催化剂的 XRD 图谱与失活样品相似,也只呈现出锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,说明再生 - 改性过程并没有改变催化剂的晶型结构,重新负载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 以及 CuO 的衍射峰没有呈现,负载的活性组分也是在催化剂表面高度分散.

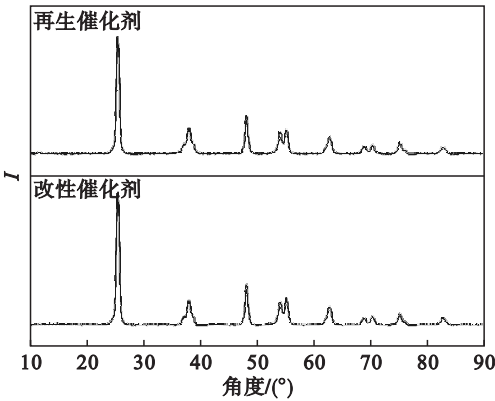


图 2 再生、改性催化剂的 XRD 衍射图谱  
Fig. 2 XRD patterns of regenerated and modified catalysts

表 3 为失活、再生和改性后催化剂的比表面积、孔容和平均孔径值,再生和改性后催化剂的比表面积分别为 134.23 和 128.15 m<sup>2</sup>/g,相比于失活催化剂比表面积分别减少了 7.78% 和 11.95%,原因在于负载的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 CuO 的活性相可以渗透到惰性载体(TiO<sub>2</sub>)的孔中,使孔道变窄.但是再生和改性后催化剂仍具有大的比表面积,而大的比表面积有利于脱硝过程中 O<sub>2</sub>,NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> 的吸附,有利于脱硝反应进行<sup>[13]</sup>.

表 3 失活、再生和改性后催化剂的比表面积、孔容和平均孔径值  
Table 3 Specific surface area, pore volume and average pore diameter of the catalyst after deactivation, regeneration and modification

样品	S <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>BJH</sub> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	D <sub>BJH</sub> /nm
失活	145.55	0.58	15.8
再生	134.23	0.55	16.2
改性	128.15	0.50	15.9

2.3 实验方法

在搭建的固定床反应平台上进行失活、再生和改性催化剂的脱硝性能测试,反应器内径为 12 mm,长度为 400 mm,在距离反应器底部 1/3 处设有 20 mm 高的石英棉起样品支撑作用.实验

表 2 再生和改性催化剂的化学成分(质量分数)			
Table 2 Chemical compositions of regenerated and modified catalysts( mass fraction)			%
化学组分		再生催化剂	改性催化剂
活性组分	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0. 56	1. 51
	WO <sub>3</sub>	4. 25	4. 01
	MoO <sub>3</sub>	0. 07	0. 05
	CuO	—	2. 06
碱金属	Na <sub>2</sub> O	0. 02	0. 01
	K <sub>2</sub> O	0. 02	0. 02
S	SO <sub>3</sub>	0. 01	0. 09
As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 05	0. 05
P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0. 01	0. 01
惰性载体	TiO <sub>2</sub>	89. 95	85. 48

过程中通过质量流量控制器分别控制  $\text{NO}_x$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{O}_2$  的体积分数为  $370 \times 10^{-6}$ 、 $370 \times 10^{-6}$  和 3%，平衡气体为 Ar，体积空速为  $20\,000\text{ h}^{-1}$ ，固定流量的 4 种气体首先进入混气罐中混合均匀；混合气经预热炉预热到  $150\text{ }^\circ\text{C}$  后进入脱硝反应器中反应。采用 gasmet-dx4000 红外烟气分析仪在线检测产气中  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  浓度。 $\text{NO}_x$  转化率为

$$\text{NO}_x \text{ 转化率} = \frac{([\text{NO}_{x\text{in}}] - [\text{NO}_{x\text{out}}])}{[\text{NO}_{x\text{in}}]} \times 100\% .$$

式中： $\text{NO}_x$  为  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  之和； $[\text{NO}_{x\text{in}}]$  和  $[\text{NO}_{x\text{out}}]$  分别为进、出反应器的  $\text{NO}_x$  体积分数。

### 3 再生和改性催化剂脱硝活性研究

图 3 为不同温度下失活、再生和重新负载钒后催化剂的  $\text{NO}_x$  转化率，失活样品和酸洗-碱洗样品的脱硝活性均随温度的升高而增大，但温度为  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时失活样品的  $\text{NO}_x$  转化率仅为 37.57%，在反应温度窗口内，催化剂表现出较低的脱硝活性，催化剂失活现象严重；酸洗-碱洗后的样品，虽然  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、碱金属、 $\text{SO}_3$  的含量明显减少，但是由于活动组分钒含量较低，催化剂脱硝活性较低， $400\text{ }^\circ\text{C}$  时也仅为 75.57%；重新负载活性组分钒之后的催化剂在  $310 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  温度区间内脱硝活性保持 90% 以上，但是在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以下，催化剂的脱硝活性较低，不能满足锅炉低负荷运行烟气脱硝的要求。

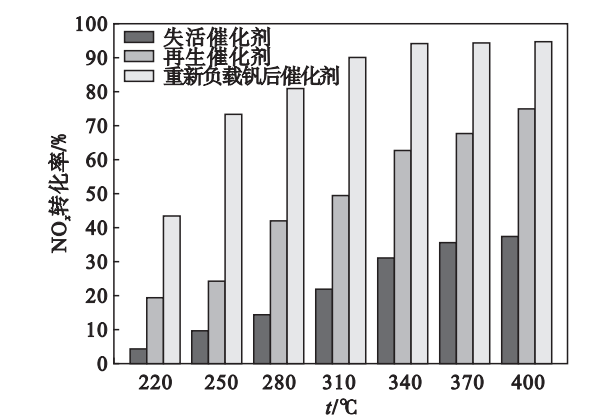


图 3 失活、酸洗-碱洗及重新负载钒后  $\text{NO}_x$  转化率  
Fig. 3  $\text{NO}_x$  conversion of deactivation, pickling-alkali washing and reloading vanadium catalysts

图 4 为分别负载质量分数 1%、2%、3% 和 4% CuO 后改性催化剂在不同温度下的脱硝活性，不同 CuO 负载量下的催化剂  $\text{NO}_x$  转化率表现出较大差异，当 CuO 负载量为 1% 时， $130 \sim 370\text{ }^\circ\text{C}$  温度区间内催化剂均具有低的  $\text{NO}_x$  转化率，仅为 10% 左右；当 CuO 负载量为 2% 时，

$300\text{ }^\circ\text{C}$  以下低温脱硝活性变化不明显， $300\text{ }^\circ\text{C}$  以上脱硝活性低于没有负载 CuO 的催化剂，可能原因在于 CuO 覆盖了催化剂表面的 Brønsted 酸 ( $\text{V}-\text{OH}$ ) 点位，导致  $\text{NH}_3$  的吸附位减少，催化剂  $\text{NO}_x$  转化率降低；当 CuO 负载量为 3% 时，催化剂具有最高的  $\text{NO}_x$  转化率， $220, 250, 280, 310\text{ }^\circ\text{C}$  下  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{CuO}/\text{TiO}_2$  的  $\text{NO}_x$  转化率为 62.4%，82.2%，90.8% 和 95.5%，相比于没有负载 CuO 的催化剂  $\text{NO}_x$  转化率分别增加了 42.8%，12.1%，11.9%，5.7%，表现出好的低温催化活性；当 CuO 负载量为 4% 时， $310\text{ }^\circ\text{C}$  以下改性催化剂也表现出较好的低温催化活性，相比于未改性催化剂， $250\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{NO}_x$  转化率提高了 5.87%，这是因为当催化剂表面 CuO 增加时，作为  $\text{O}_2$  活性中心的  $\text{Cu}^{2+}$  数目增加，氧化 NO 的能力增强，从而促进脱硝反应进行。但是当 CuO 的负载量增大到 4% 时，催化剂表面的主要活性组分  $\text{V}_2\text{O}_5$  被覆盖，导致催化活性降低， $300\text{ }^\circ\text{C}$  之后不同 CuO 负载量的改性催化剂反应活性基本平稳，说明温度不是影响  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{CuO}/\text{TiO}_2$  催化剂脱硝活性的关键，原因在于中低温下  $\text{O}_2$  活化中心的数目已达到最优值。综上所述，CuO 是  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂具备低温氧化 NO 的关键，但 CuO 的添加比例不宜过大，以免造成其他活性组分的覆盖而使协同催化机制减弱。

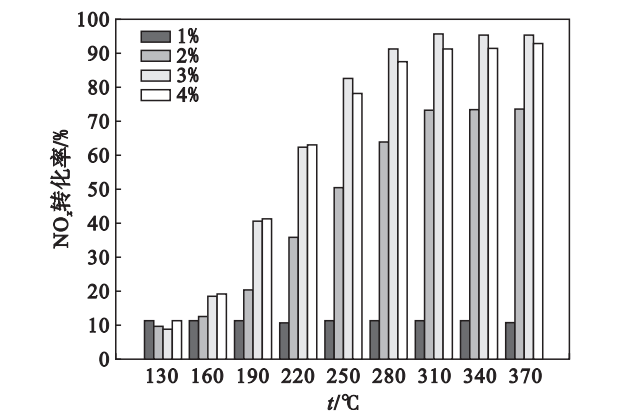


图 4 不同氧化铜负载量的催化剂  $\text{NO}_x$  转化率  
Fig. 4  $\text{NO}_x$  conversion of catalysts with different CuO loading

### 4 结    论

通过对电厂失活  $\text{V}_2\text{O}_5$  催化剂的表征分析，确定  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、碱金属中毒为钒钛催化剂失去活性的主要原因，通过  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $0.01\text{ mol/L}$ ) 和  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $0.015\text{ mol/L}$ ) 再生后催化剂表面  $\text{SO}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  质量分数分别降至



