DOI: 10.19666/j.rlfd.202508039

基于构型差异的 SCR 脱硝催化剂碱金属中毒失活机制研究

杨宇航[1]，唐喜英[2]，鲍 强[1]，李恭斌[2]，曹 剑[2]，王乐乐[1]，何 川[1]，刘 健[1]，王思源[1]
（1. 西安热工研究院有限公司，陕西 西安 710054；
2. 华能甘肃能源开发有限公司范坪分公司，甘肃 兰州 730060）

［摘 要］【目的】随着新疆高碱煤掺烧的普及，蜂窝式与板式催化剂的抗碱中毒性能差异及机制仍缺乏系统研究。现有工作多基于实验室单一碱金属盐模拟，而实际飞灰为复杂混合物，模拟条件与实际高碱煤烟气存在显著差异，导致研究成果工程指导价值有限。【方法】采用电厂实际飞灰，在实验室固定床反应器上模拟典型烟气工况，对比蜂窝式与板式 SCR 催化剂在新鲜及服役后的物理、化学性能变化。结合比表面积测定、NH_3-TPD 表面酸性分析、XPS 钒价态表征等手段，系统研究两种催化剂的中毒失活行为。【结果】板式催化剂在极端高碱工况下虽更易烧结失活，体相扩散失活难以通过物理/温和化学再生恢复，但其脱硝效率衰减速率低于蜂窝式催化剂，在相同碱负荷下，蜂窝式催化剂的脱硝活性在 4 800 h 内下降达 29.5%，而板式催化剂仅下降 24.6%。蜂窝式催化剂的钒价态循环更易被碱金属阻断，抑制依赖于 NO→NO_2 转化的“快速 SCR 路径”，且其布朗斯特酸性位点更易被碱金属中和。【结论】因此，在高碱煤掺烧的工业场景中板式催化剂是实现长效脱硝的优选方案。

［关 键 词］SCR；脱硝催化剂；碱金属；失活机制；飞灰

［引用本文格式］杨宇航，唐喜英，鲍强，等. 基于构型差异的 SCR 脱硝催化剂碱金属中毒失活机制研究[J]. 热力发电，2026，55(6)：184-192. YANG Yuhang, TANG Xiying, BAO Qiang, et al. Study on the mechanism of alkali metal poisoning and deactivation of SCR denitrification catalysts based on configuration differences[J]. Thermal Power Generation, 2026, 55(6): 184-192.

Study on the mechanism of alkali metal poisoning and deactivation of SCR denitrification catalysts based on configuration differences

YANG Yuhang[1], TANG Xiying[2], BAO Qiang[1], LI Gongbin[2], CAO Jian[2], WANG Lele[1], HE Chuan[1], LIU Jian[1], WANG Siyuan[1]
(1. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;
2. Huaneng Gansu Energy Development Co., Ltd. Fanping Branch, Lanzhou 730060, China)

Abstract: [Objective] With the popularization of co-combustion of high-alkali coal in Xinjiang, systematic studies on the difference and mechanism of alkali metal poisoning resistance between honeycomb and plate SCR catalysts remain insufficient. Most existing researches are based on the simulation of single alkali metal salts in the laboratory, whereas actual fly ash constitutes a complex mixture. The significant discrepancy between simulated conditions and real flue gas from high-alkali coal combustion results in limited engineering guidance value of relevant research findings. [Methods] In this work, actual fly ash from power plants was adopted, and typical flue gas conditions were simulated in a laboratory fixed-bed reactor. The physical and chemical property changes of fresh and aged honeycomb and plate SCR catalysts were compared. Combined with specific surface area measurement, NH_3-TPD

收 稿 日 期：2025-08-18 修 回 日 期：2025-10-29 接 受 日 期：2025-11-05
基 金 项 目：中国华能集团有限公司总部科技项目（HNKJ23-HF59）
Supported by: Science and Technology Project of China Huaneng Group Co., Ltd. (HNKJ23-HF59)
第一作者简介：杨宇航（1999），男，硕士，主要研究方向为脱硝催化剂性能优化、CO_2 矿化利用等技术，22127077@zju.edu.cn。
通信作者简介：王乐乐（1985），男，博士，高级工程师，主要研究方向为脱硝催化剂性能检测及评估、CO_2 捕集与利用等技术，wanglele003@163.com。

analysis of surface acidity, XPS characterization of vanadium valence states and other techniques, the deactivation behaviors of the two catalysts upon alkali metal poisoning were systematically investigated. [Results] Although plate catalysts are more susceptible to sintering deactivation under extreme high-alkali conditions, and bulk diffusion deactivation is difficult to recover via physical or mild chemical regeneration, their denitrification efficiency decays more slowly than that of honeycomb catalysts. At the same alkali loading, the denitrification activity of honeycomb catalysts decreased by 29.5% within 4 800 hours, while that of plate catalysts only dropped by 24.6%. The vanadium valence cycle of honeycomb catalysts is more easily interrupted by alkali metals, which suppresses the “fast SCR pathway” relying on $NO \rightarrow NO_2$ conversion. Moreover, their Brønsted acid sites are more prone to neutralization by alkali metals. [Conclusion] Therefore, plate catalysts are the preferred choice for long-term denitrification in industrial scenarios involving co-combustion of high-alkali coal.
Key words: SCR; denitration catalyst; alkali metal; deactivation mechanism; fly ash

随着环保法规日益严格，对电厂氮氧化物（NO_x）排放控制已成为大气污染治理的关键环节。选择性催化还原（selective catalytic reduction，SCR）技术凭借其高效、稳定的脱硝性能，成为当前控制 NO_x 排放的主流技术。SCR 技术核心在于催化剂，通常为钒钛体系，其中蜂窝式和板式催化剂因其各自的结构优势，如低压降、高比表面积、易安装等，在工业应用中占据主导地位，常见商用蜂窝式催化剂为 V-Ti-W 体系，常见板式催化剂为 V-Ti-Mo 体系。燃烧过程中产生的飞灰含有大量可溶性碱金属盐及碱金属氧化物，极易吸附并扩散至催化剂表面及内部[1]。飞灰会中和催化剂关键的 Brønsted（布朗斯特）酸性位点和 Lewis（路易斯）酸性位点，影响 NH_3 吸附活化，物理覆盖 V_2O_5 等活性组分，堵塞催化剂孔道，并可能促进活性钒物种的转化或烧结[2]。这些作用共同导致催化剂中毒失活，表现为脱硝效率显著下降，氨逃逸量增加，催化剂寿命大幅缩短，增加了催化剂更换成本，严重制约了能源的清洁高效利用。因此，深入探究高碱金属含量的飞灰对 SCR 催化剂的中毒失活机理，特别是厘清其对蜂窝式与板式催化剂影响机制的共性与差异，对于开发抗碱中毒催化剂、优化 SCR 系统在高碱飞灰场景下的运行策略、延长催化剂寿命、降低脱硝成本，具有重要的科学意义和工程应用价值[3]。

目前，针对燃烧过程产生的实际飞灰对催化剂的影响，以及蜂窝式与板式 2 种主流催化剂构型在抗碱中毒性能上的差异和机制的研究明显不足。大量研究是基于实验室模拟的单一碱金属盐[4]（如 K_2SO_4）中毒，而实际飞灰是复杂的混合物，包含多种碱金属、碱土金属、重金属、未燃尽碳、灰分颗粒等。实验室模拟条件与实际高碱煤掺烧烟气存在较大差距，导致实验结果对工程应用的指导意义受限。此外，蜂窝式和板式催化剂在活性成分含量、比表面积、机械强度、几何结构等方面存在显著差异。这些结构特性差异如何影响碱金属/飞灰在催化剂内部的扩散、沉积行为，进而影响失活速率和失活模式，尚缺乏系统性的对比研究和机制探讨。现有文献多集中于单一蜂窝式构型的研究[5]。对于相同的碱金属/飞灰暴露条件，蜂窝式和板式催化剂在微观结构演变、化学状态变化、活性位点失活顺序等方面的具体差异及失活机制，缺乏深入地对比分析[6]，对于碱金属中毒的催化剂再生后性能恢复情况也缺少系统对比。

本研究聚焦于电厂实际生产过程中产生的飞灰，系统对比其对蜂窝式与板式 SCR 催化剂中毒失活的影响，并对碱金属中毒的催化剂做了再生实验；结合该催化剂失活原因，制定了催化剂再生流程。该结论可为我国大规模高碱煤资源的安全、高效、清洁利用提供关键技术支持，为燃煤电厂，尤其是部分燃用高碱煤的电厂科学选型催化剂、优化运行参数、制定有效的催化剂防护与再生策略提供理论依据。

1 实验内容

1.1 电厂运行情况

生物质掺烧电厂的飞灰中含有大量的钾、钠等碱金属。本文以吉林省某掺烧秸秆类生物质电厂锅炉脱硝反应器为研究对象，SCR 脱硝催化剂选用商用蜂窝式和板式催化剂样品，蜂窝式和板式催化剂均由催化剂生产厂家根据锅炉运行条件设计。该生物质发电厂的核心技术源自丹麦 BWE 公司，以秸秆为主要燃料。电厂额定装机容量为 30 MW，配套设计蒸发量为 130 t/h 的振动炉排锅炉。锅炉采用自然循环方式，单锅筒、单炉膛设计，排渣方式为固态排渣，全钢结构，并采用底部支撑设计。使用烟气再循环加固态四效 Quadri De NO_x 脱硝组合工艺进行烟气脱硝，使烟气中 NO_x 达标，设备年利用小时数以 6 000 h 计，燃料年耗量以每年 16 800 吨，

自当年 4 月机组启动后，全年服役约 4 800 h。从脱硝反应器内催化剂顶部堵塞处取飞灰样品，飞灰成分见表 1。

表 1 锅炉燃烧飞灰组分
Tab.1 Compositions of the fly ash from boiler combustion

项目	燃料灰样	预除尘灰样
$w(SiO_2)$/%	63.48	50.24
$w(Al_2O_3)$/%	6.75	30.22
$w(Fe_2O_3)$/%	2.79	4.23
$w(MgO)$/%	6.90	1.23
$w(CaO)$/%	3.32	7.07
$w(TiO_2)$/%	0.39	1.03
$w(SO_3)$/%	1.15	0.65
$w(P_2O_5)$/%	1.76	0.09
$w(K_2O)$/%	9.22	2.95
$w(Na_2O)$/%	0.99	1.65

1.2 催化剂活性评价方法

催化剂中毒前、后的脱硝活性定量评估在图 1 中专用测试平台上完成。该平台集成了气体制备、配气与混合、气体预热、反应器及切换阀门组、控制与检测、以及废气处理等核心功能单元。此系统能够高度还原实际 SCR 脱硝装置中的烟气环境，精准模拟关键运行参数，包括空速、温度、以及烟气中的 NO、SO_2、SO_3、NH_3、水蒸气和 O_2 质量分数等。所模拟烟气组分参照表 2 实际烟气成分数据，温度为 380 ℃。

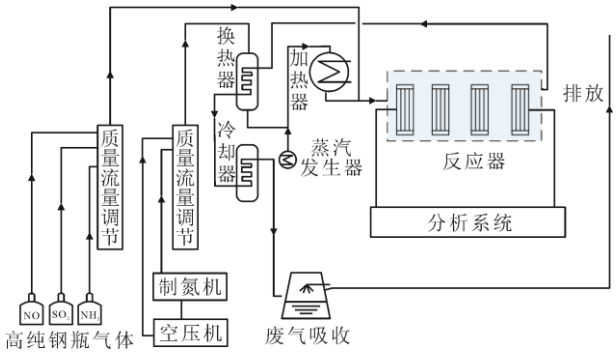


图 1 催化剂活性评价测试平台示意
Fig.1 Schematic diagram of the catalyst activity evaluation setup

表 2 模拟烟气参数
Tab.2 Parameters of the simulated flue gas

项目	数值
CO_2 质量分数	0.201 5
SO_2 质量分数	0.000 4
N_2 质量分数	0.650 6
H_2O 质量分数	0.088 0
O_2 质量分数	0.048 4
标准工况湿烟气密度/(kg·m^{-3})	1.30
过量空气系数	1.32

该实验平台配备了高精度气体质量流量控制器，用于精确调节模拟烟气的总体流量以及各组分气体的质量浓度，具体配置参见图 1。为保障反应温度恒定，反应器外壳及连接管路均包裹了电伴热系统，还配备了专用蒸汽发生器，可向模拟烟气中定量引入所需水蒸气。测试前，先将未经使用的新鲜催化剂置于反应器中，持续通入模拟烟气进行 36 h 的“老化”预处理。此外，当烟气工况（如组分或参数）发生变化时，需待系统稳定运行至少 1 h 后，方可开始采集数据。

1.3 表征方法

运用多种表征技术（如比表面积测试 BET、扫描电子显微镜 SEM、X 射线衍射 XRD、X 射线光电子能谱 XPS、氢气程序升温还原 H_2-TPR、氨气程序升温脱附 NH_3-TPD 等）对中毒前后催化剂的物理结构、表面形貌、元素分布、化学状态、氧化还原性能等进行深入分析。烟气中 NO 和 O_2 的质量浓度使用 Thermo 公司 42i 和 43i 型号烟气分析仪进行监测。NO 质量分数采用非色散红外法测量，其分析仪量程为 0~1 000 μL/L，精度≤±1%；O_2 的测量则采用顺磁法。烟气在进入分析仪前均进行了过滤与除湿处理。样品的物理化学性质表征则借助以下设备完成：比表面积与孔隙结构在美国康塔公司的 2000e 型分析仪上测定；微观形貌采用日立 SU8010 场发射扫描电子显微镜观察；表面元素化学态通过 Thermo Kalpha X 射线光电子能谱仪分析；表面酸性位点利用麦克 AutoChem1 II 2920 化学吸附分析仪，通过程序升温脱附方法进行探究；元素组成采用 Thermo PX9 X 射线荧光光谱仪测定。NO_x 质量浓度计算采用以下公式：

$$C_{NO_x} = C_{NO} \times 2.05 \times \frac{21-6}{21-C_{O_2}} \tag{1}$$

式中：C_{NO_x} 为干烟气在标况下、6%含氧量时的 NO_x 质量浓度，mg/m^3；C_{NO} 为实测干烟气中 NO 体积分数，μL/L；C_{O_2} 为实测干烟气中氧体积分数，%；2.05 为换算系数。

NO_x 脱除率采用以下公式计算：

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \tag{2}$$

式中：η为脱硝效率，%；C_1 为反应器入口，换算为干基、6%含氧量时的 NO_x 质量浓度，mg/m^3；C_2 为反应器出口，换算为干基、6%含氧量时 NO_x 质量浓度，mg/m^3；按照以下公式计算催化剂活性 K。

$$K = -\mathrm{AV} \times \ln(1-\eta) \quad (3)$$

式中：K 为催化剂的活性，m/h；AV 为面速度，即烟气流量与催化剂单元体的总几何表面积之比，m/h。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的活性测试

通常新催化剂活性中的 60%~70%为基本活性，剩余的 30%~40%称为有效活性。在催化剂的运行过程中会逐渐失去有效活性，表现为在保证脱硝效率的前提下氨逃逸逐渐升高，当最终无法满足运行要求时，即被判断为失活。在设计参数和氨氮摩尔比为 1.0 的测试条件下，检测单层催化剂。蜂窝式、板式催化剂样品活性检测及计算结果见表 3。

表 3 活性检测结果
Tab.3 Catalyst activity test results

项目	蜂窝		板式	
	新鲜	在役	新鲜	在役
面速度/(m^3 ($h\ m^{-2}$)$^{-1}$)	29.6	34.0	55.6	55.7
氨氮摩尔比	1.01	1.01	1.01	1.01
入口 NO_x 质量浓度/(mg m^{-3})	543	544	543	548
出口 NO_x 质量浓度/(mg m^{-3})	148	244	245	301
活性/($m\ h^{-1}$)	38.6	27.2	44.3	33.4

经过一定时间的运行后，催化剂活性明显降低，仅服役 4 800 h 蜂窝式催化剂的活性就下降了 29.5%，板式催化剂的活性下降了 24.6%，下降率远高于非燃用高碱煤的燃煤机组。燃煤机组 SCR 脱硝催化剂每年服役 8 000 h 后，活性约下降 10%。活性降低与物理失活和化学失活均有关联。

2.2 催化剂的成分变化

通过 XRF 测试分析催化剂样品的元素组成变化，是判断催化剂失活方式最直接的依据之一[7]。表 4 显示了蜂窝式和板式催化剂的元素组成变化。2 种构型的催化剂都出现了明显的活性组分（钨、钒、钼）损失，同时大量的钾、钠等碱金属成分黏附在催化剂表面，这些复合因素造成了催化剂活性的下降。钙等碱土金属以及砷等微量元素造成催化剂活性降低的元素变化幅度较小，可以判断该锅炉 SCR 脱硝系统的催化剂失活方式主要是碱金属中毒。

2.3 催化剂的表面结构变化

目前，普遍认为碱金属主要通过以下途径导致 SCR 脱硝催化剂失活：1）碱金属化合物沉积在催化剂表面覆盖活性位点，堵塞微孔和介孔通道，阻碍气相反应物的扩散和吸附，或者是新形成的低熔点、低活性的钒酸盐烧结、团聚在催化剂表面[8-9]；2）碱金属离子与催化剂表面的布朗斯特酸位点和路易斯酸位点发生强相互作用，中和其酸性，降低 NH_3的吸附活化能力，或者是碱金属削弱催化剂表面的氧化还原循环能力，影响 NO 氧化为 NO_2 的反应路径，即“快速 SCR”路径[10-11]。

表 4 催化剂服役前后的成分　　单位：w%
Tab.4 Compositions of the catalysts before and after service

项目	新鲜蜂窝	在役蜂窝	新鲜板式	在役板式
TiO_2	84.79	83.92	86.36	80.36
WO_3	4.86	4.24	—	—
V_2O_5	0.89	0.80	1.61	1.16
MoO_3	—	—	3.85	3.29
SO_3	0.52	0.58	0.57	1.52
SiO_2	1.49	1.87	2.91	3.69
Al_2O_3	0.25	0.31	0.84	1.08
Fe_2O_3	0.06	0.04	0.54	1.76
MgO	0.10	0.16	0.18	1.09
CaO	0.85	0.81	0.88	0.87
P_2O_5	0.15	0.18	—	0.08
Nb_2O_5	—	0.04	—	—
K_2O	—	0.74	—	0.83
Na_2O	—	0.43	—	0.63
As_2O_3	—	—	—	—

图 2 为蜂窝式与板式催化剂服役前后的扫描电镜图。从图 2 可见，相比于图 2a)中所示蜂窝式催化剂表面均匀的颗粒，服役 4 800 h 后图 2b)中蜂窝式催化剂表面出现了明显的团聚现象（红色虚线标记）。类似地，如图 2c)与图 2d)中所示，图 2d)中板式催化剂服役后表面也明显出现了板结、团聚现象。催化剂表面颗粒的板结、团聚显示出微观比表面积的下降，即飞灰颗粒造成微孔和介孔通道堵塞，阻碍了气相反应物的扩散和吸附。

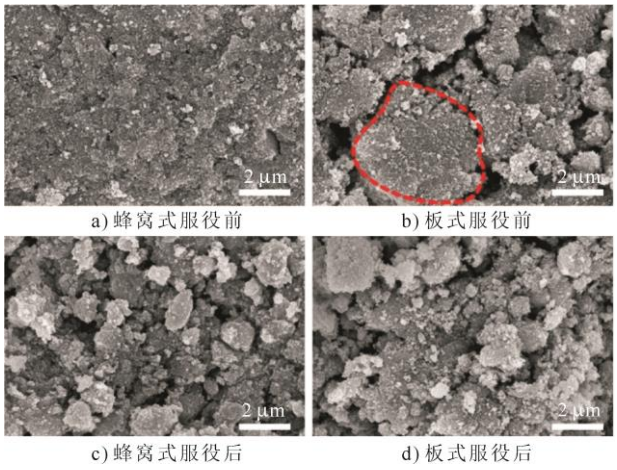


图 2 蜂窝式与板式催化剂服役前后的扫描电镜图
Fig.2 SEMs of the honeycomb and plate catalysts

表 5 为催化剂服役前后比表面积。由表 5 可见，服役 4 800 h 后，蜂窝式催化剂的比表面积下降了 12.4%，板式催化剂的下降了 19.9%。板式催化剂比表面积下降的更明显，碱金属对板式催化剂表面结构影响更大。

表 5 催化剂服役前后比表面积

Tab.5 Specific surface areas of the catalysts before and after service

项目	蜂窝		板式	
	新鲜	在役	新鲜	在役
微观比表面积/(m^2 g^{-1})	54.0	47.3	65.9	52.8

图 3 为催化剂服役前后的射线衍射 XRD 结果。根据 XRD 结果，蜂窝和板式催化剂服役前后均显示出以锐钛矿型 TiO_2 为主要晶体物相的衍射峰，没有出现 W、V、Mo 等元素金属氧化物的衍射峰。这说明活性组分主要载体都为锐钛矿型 TiO_2，活性组分钒、钨、钼等元素以无定形的形式分散在 TiO_2 载体表面，或低于仪器检测限。另外，在役板式催化剂样品出现了代表金红石型 TiO_2 的衍射峰，说明在板式催化剂服役期间，一部分锐钛矿型 TiO_2 在高温环境下转变成了金红石型 TiO_2[12]。进一步研究 TiO_2 载体晶粒尺寸发现，蜂窝式催化剂在服役前后，晶粒尺寸由 18.6 nm 增大到 19.0 nm；板式催化剂在服役前后，晶粒尺寸由 18.1 nm 增大到 20.7 nm。显然，板式催化剂表面发生了比蜂窝式催化剂更严重的烧结现象，这一结果很好地吻合了 BET 测试结果，即板式催化剂微观比表面积下降幅度更大，TiO_2 晶型的改变更易导致晶粒尺寸的增大，宏观上表现为催化剂表面出现烧结导致比表面积下降[13-14]。催化剂在服役期间会由于多种因素导致烧结，板式催化剂相比于蜂窝式催化剂烧结现象更为严重。

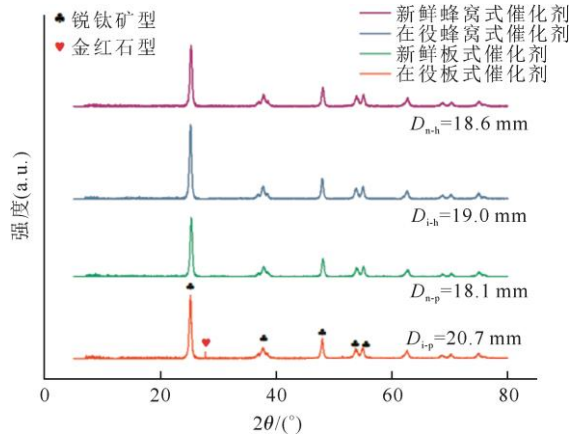


图 3 催化剂服役前后的 XRD

Fig.3 XRD patterns of the catalysts before and after service

K^+/Na^+离子吸附在表面后，可以沿着 TiO_2 载体表面迁移，甚至通过晶格扩散进入 TiO_2 体相，破坏催化剂的整体结构稳定性。这种失活是体相扩散失活，是由于催化剂颗粒结构与内部发生了显著不良变化，从而造成更严重、更不可逆的失活现象。这种失活影响范围广，破坏程度深，再生极其困难，是造成催化剂永久性失活或寿命终结的主要原因之一[15]。另外，也说明板式催化剂中 V-Ti-Mo 结构更容易受到碱金属影响，不利于催化剂通过稀酸清洗这种较为温和的再生的方式提效[16-17]。这一结果也在催化剂样品的 XPS 谱图，即图 4 中被证实。Ti 2p 光谱中显示出 2 个不同的峰，分别位于 459 eV 和 464.6 eV 附近，代表了 TiO_2 中的 Ti^{4+}物种。图 4c)与图 4d)显示在役板式催化剂样品的峰位置明显向低结合能位置偏移，说明晶格结构发生更大改变。这一变化是不可逆变化，这部分损失的活性将极难通过常规的物理清洗或稀酸清洗等温和化学再生方式来恢复，效果有限且成本极高[18-19]。

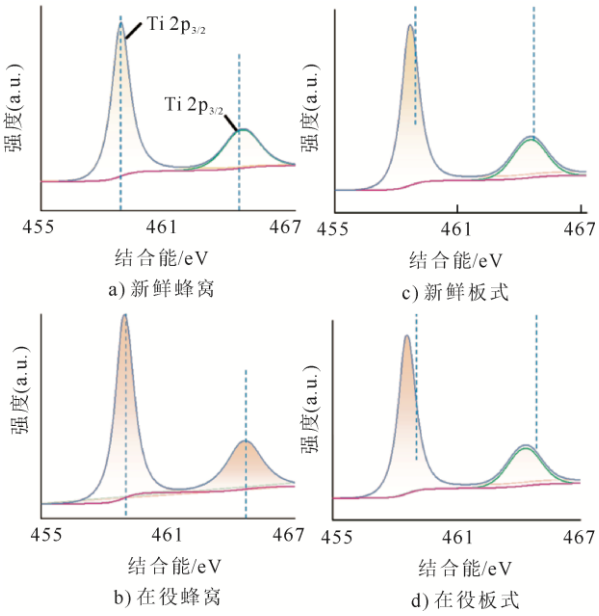


图 4 催化剂服役前后 Ti 2p 的 XPS 谱图

Fig.4 Ti 2p peaks shown in XPS spectra of the catalysts before and after service

2.4 催化剂的氧化还原能力变化

在确定了不同构型的 SCR 脱硝催化剂的物理失活方式的不同之后，继续探究其化学失活的方式是否存在不同，具体分析手段为表征其氧化还原能力与表面酸性位点。图 5 为采用 H_2-TPR 程序升温还原技术表征催化剂服役前后氧化还原能力的结果。新鲜蜂窝式催化剂在 420 ℃与 570 ℃左右出现耗氢峰，说明发生了 V^{5+}转化为 V^{4+}与 V^{3+}的还原

过程。在高碱环境下服役后，420 ℃左右的耗氢峰完全消失，表面活性氧物种被碱金属稳定；570 ℃左右的耗氢峰向高温方向偏移，意味着碱金属已经扩散至载体深层，导致钒物种还原受阻，氧化还原能力被削弱。碱金属中毒导致催化剂的还原性能变弱，促进了催化剂的失活。新鲜板式催化剂在 480 ℃左右出现耗氢峰，在高碱环境下服役后耗氢峰也向高温方向出现了明显偏移。

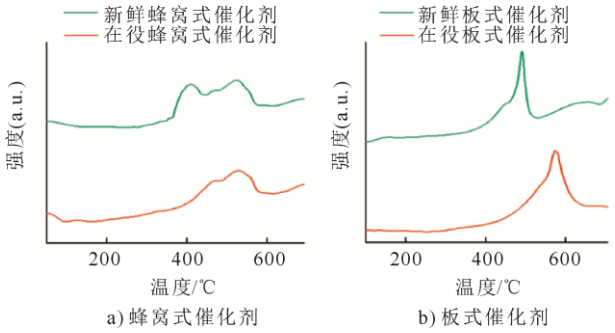


图 5 催化剂服役前后的 H_2-TPR 谱图

Fig.5 H_2-TPR spectra of the catalysts before and after service

考虑到常规 SCR 脱硝催化剂的运行温度一般在 370~420 ℃，蜂窝式催化剂还原能力可能在该温度区间变弱，碱金属对表面 V=O 活性位点及钒价态循环出现深度抑制。而在这一温度区间内，板式催化剂的还原能力基本稳定，其抗碱中毒稳定性更优。蜂窝式催化剂 420 ℃峰的消失表明其氧化还原循环能力在运行温度窗口完全丧失。火电机组 SCR 脱硝催化剂在高碱环境下服役，蜂窝式催化剂更容易因还原能力减弱导致脱硝活性下降[20]。

2.5 催化剂的表面酸性变化

通过程序升温脱附 NH_3-TPD 分析技术研究了催化剂在高碱环境下服役前后的表面酸性位点变化情况。图 6 为催化剂服役前后的 NH_3-TPD 谱图。图 6 中蜂窝式与平板式催化剂都有 2 个明显的脱附区间：从 100 ℃持续到 400 ℃较宽的脱附峰对应布朗斯特酸位点，500 ℃持续到 700 ℃对应的脱附峰对应路易斯酸性位点，布朗斯特酸位点为催化剂表面主要的活性酸位点，其具有较高的催化活性[21-23]。

2 种构型的催化剂中毒后其布朗斯特酸性位点上的 NH_3 脱附量均有所下降，说明催化剂中毒后其布朗斯特酸性位点上的酸量和强度受到一定的减弱，从而影响催化剂活性。这是因为碱金属会与布朗斯特酸性位点上的 V-OH 反应，生成 V-O-K 或 V-O-Na，使催化剂表面 NH_3 的吸附量下降，最终降低了催化剂活性。从常规 SCR 脱硝催化剂运行温度 370~420 ℃的峰面积可以看出，蜂窝式催化剂相比于板式催化剂服役前后的 NH_3 脱附量下降较大，布朗斯特酸性位点数量明显下降，导致活性大幅下降。

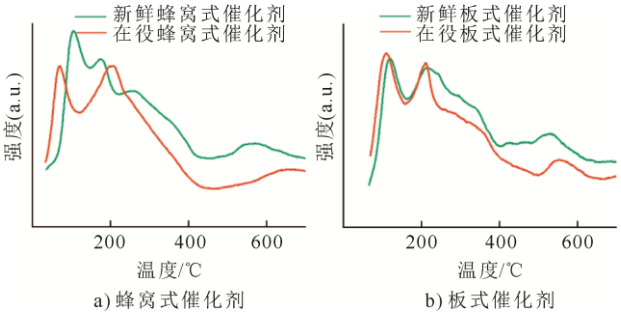


图 6 催化剂服役前后的 NH_3-TPD 谱图

Fig.6 NH_3-TPD spectra of the catalysts before and after service

2.6 催化剂的元素赋存形态

蜂窝式催化剂的脱硝活性主要来自于钒元素和钨元素，板式催化剂的脱硝活性来自于钒元素和钼元素。为了揭示催化剂活性成分 V_2O_5、WO_3 以及 MoO_3 的变化，利用 XPS 分析方法对 V 2p、O 1s、W 4f 和 Mo 3d 进行表征分析。图 7 展示了催化剂的 V 2p 精细光谱。在结合能 513.1~514.7 eV、515.6~516.1 eV 和 516.4~517.4 eV 处观测到 3 个特征峰，分别归属于代表 V^{3+}、V^{4+}、V^{5+}的氧化物。提高 V^{4+}/V^{n+}比值可增加酸性位点数量，降低表观活化能，并促进 V^{4+}与 V^{5+}间电子转移。一般而言，SCR 催化剂的脱硝活性与 V^{4+}/V^{n+}比值呈正相关，但过高的比值反而损害活性，导致低价态的 V^{3+}、V^{4+}与高价态 V^{5+}之间的电子转移失衡。适宜的 V^{4+}/V^{5+}比值则有助于通过 E-R 机理维持 NH_3-SCR 反应平衡及脱硝效率。

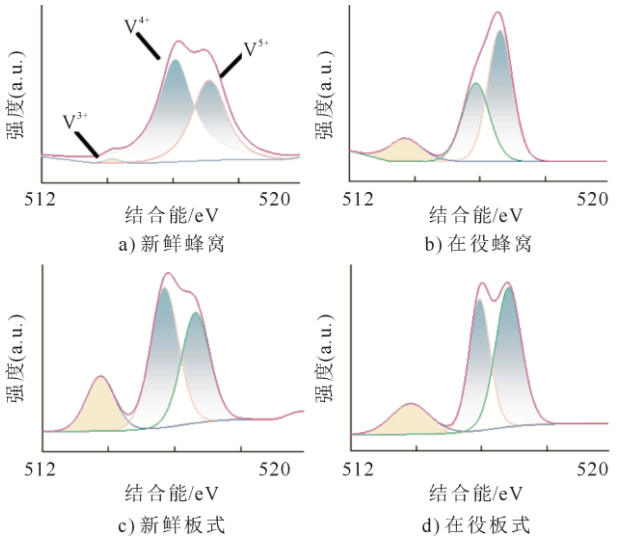


图 7 催化剂服役前后的 V 2p 的 XPS 谱图

Fig.7 V 2p peaks shown in XPS spectra of the catalysts before and after service

图 7a)与图 7b)为蜂窝式催化剂在服役前后钒物种的价态变化情况。可以看出，V^{4+}/V^{n+}的比值出现了明显的下降，钒物种的氧化还原能力减弱。图 7c)与图 7d)中板式催化剂的 V^{4+}/V^{n+}比值则变化较小，说明钒物种的氧化还原能力减弱程度较小。此外，从图 7b)中可以明显观察到代表 V^{3+}的特征峰面积增大，意味着部分 V^{5+}不可逆还原为低活性 V^{3+}，导致氧化能力降低。这一结果也与 H_2-TPR 结果一致，表明碱金属中毒对蜂窝式催化剂氧化还原能力的损害较板式催化剂更为严重。

为了进一步了解催化剂表面活性成分的价态变化，在图 8 中显示催化剂服役前后的 O 1s 的 XPS 谱[24]。O 1s 峰被拟合成 2 个峰，分别是位于 529.4~530.0 eV 的晶格氧 O^{β} 和位于 531.3~531.9 eV 的化学活性氧 O^{α}（化学活性氧 O^{α} 包括表面吸附氧 $O^{\alpha'}$ 和羟基）。其中，化学活性氧 O^{α} 是催化氧化还原反应中最活跃的物种，可活化反应物，促进 NO 氧化为 NO_2，实现“快速 SCR”路径[25]。V^{4+}/V^{n+}比值与 $O^{\alpha'}/(O^{\alpha}+O^{\beta})$比值虽无绝对线性关系，但通常呈现正相关趋势。服役后，蜂窝与板式催化剂的晶格氧积分面积均有所增加，表明新含氧化合物的生成（如低活性 V^{3+}氧化物，或 H^+/羟基结合形成的化学吸附水），无论其具体组成，这类新含氧化合物的形成均可能导致催化剂逐渐失活。

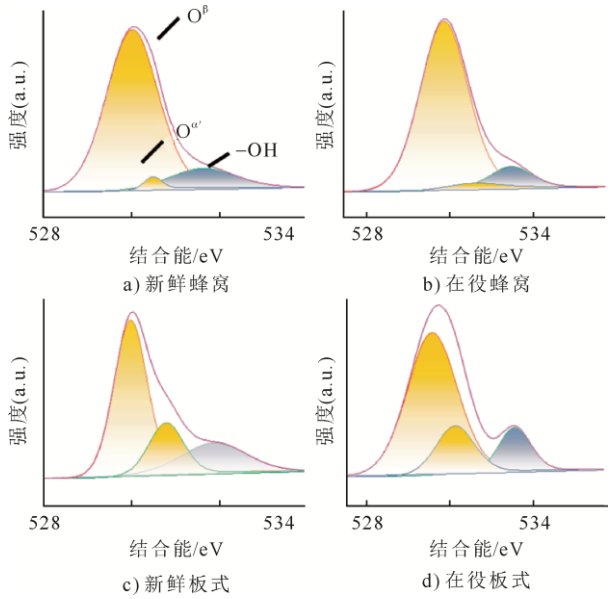


图 8 催化剂服役前后的 O 1s 的 XPS 谱图
Fig.8 O 1s peaks shown in XPS spectra of the catalysts before and after service

图 9 为催化剂服役前后的 W 4f 与 Mo 3d 的 XPS 谱图。由图 9a)、图 9b)可见，蜂窝式催化剂服役前后 35.7 eV 和 37.5 eV 附近的结合能分别对应于 W^{6+} $4f_{7/2}$ 和 W^{6+} $4f_{5/2}$。W^{6+}的存在可以改善 V^{4+}和 V^{5+}之间的电子转移，并有利于提高钒物种的氧化还原能力。高碱环境下服役后蜂窝式催化剂样品的 W 4f 谱仍然与新鲜样品相似，以 W^{6+}峰为主，价态变化很小，碱金属不会导致 W^{6+}部分还原。W^{6+}的存在还可以提高锐钛矿型 TiO_2 的热稳定性，有效防止蜂窝式催化剂中锐钛矿型 TiO_2 向金红石相转变。由图 9c)、图 9d)[26]可见，板式催化剂 Mo 元素价态在高碱环境下较为稳定，主要保持为 Mo^{6+}，未观测到生成 Mo^{5+}或 Mo^{4+}，实际飞灰中的碱金属同样也不会导致 Mo^{6+}部分还原。考虑到板式催化剂比表面积下滑较蜂窝式催化剂更为严重，说明 Mo 元素在提高锐钛矿型 TiO_2 的热稳定性方面弱于 W 元素。未来也可以通过引入稀土元素、探索 TiO_2 与其他酸性氧化物复合载体、优化介孔结构等方式来提高 SCR 脱硝催化剂的抗碱金属能力。

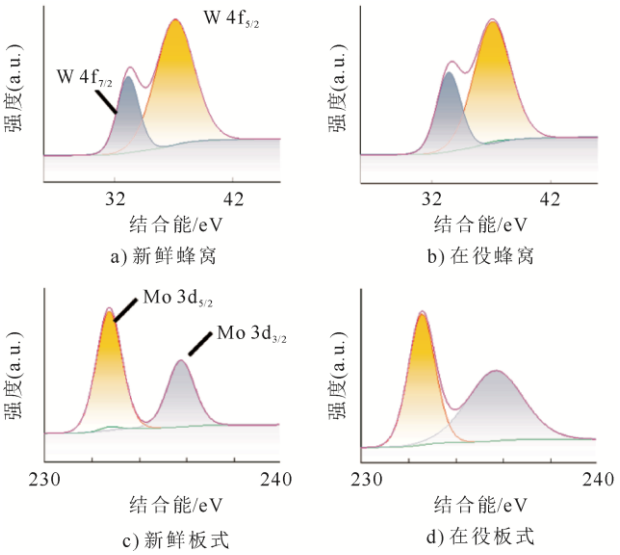


图 9 催化剂服役前后的 W 4f 与 Mo 3d 的 XPS 谱图
Fig.9 W 4f and Mo 3d peaks shown in XPS spectra of the catalysts before and after service

2.7 催化剂的再生实验情况

催化剂性能下降主要由孔道物理堵塞、微孔遮蔽以及化学中毒引起，造成失活的因素可通过再生恢复。需要注意的是，平板式催化剂的磨损强度已达到 137.7 mg/100 r，虽具备一定的再生条件，但需要对再生强度加以控制，防止磨损强度进一步升高。再生工艺如下：1）针对烟气流道的堵塞及浮灰，以 0.3 MPa 的压缩空气吹扫；2）针对化学中毒进行酸洗，蜂窝式催化剂采用质量分数 1%的稀硫酸溶

液，在 60 ℃下低压喷淋 3 h，喷淋结束使用去离子水冲洗，板式催化剂采用质量分数 0.2%的稀草酸溶液在相同条件下喷淋并冲洗；3）蜂窝式催化剂以偏钒酸铵溶于草酸中进行浸渍，板式催化剂以钼酸铵溶于草酸中进行浸渍；4）浸渍后的催化剂在 100 ℃的环境下干燥，再将再生催化剂在 400 ℃下焙烧 2 h。测试再生后蜂窝式和板式催化剂的元素组成、活性与磨损强度，元素组成测试结果见表 6。

表 6 催化剂再生后的成分　　单位：*w*%

Tab.6 Composition of the catalyst after regeneration

项目	再生蜂窝基体	再生蜂窝表面	再生板式
TiO_2	85.33	84.88	86.86
WO_3	4.81	4.78	—
V_2O_5	0.92	0.91	1.68
MoO_3	—	—	3.01
SO_3	0.42	0.40	0.29
SiO_2	1.57	1.63	2.52
Al_2O_3	0.26	0.28	0.73
Fe_2O_3	0.04	0.04	0.21
MgO	0.17	0.14	0.85
CaO	0.83	0.89	0.02
P_2O_5	0.04	0.04	—
Nb_2O_5	—	—	—
K_2O	—	—	0.02
Na_2O	0.42	0.40	—
As_2O_3	—	—	0.29

蜂窝式和板式催化剂再生后活性基本恢复，但再生后的板式催化剂磨损强度为 129.8 mg/100 r，催化剂的磨损强度虽未发生进一步升高，但仍处于较高数值，经过更长时间的运行，平板式催化剂可能有更高数值的磨损强度，即有严重的磨损，不利于长期使用。由于板式催化剂再生进行酸洗时需要防止洗剂与基材反应，无法使用稀硫酸，因此成本更高。相比而言，蜂窝式催化剂再生后各项指标与新鲜催化剂区别不大，更适合再生。

3 结　论

本文以实际飞灰为研究介质，采用多种表征手段，结合实验室活性评价实验，系统探究两种构型的催化剂在高碱金属飞灰工况下的中毒失活机理、脱硝效率衰减规律，同时通过物理清洗、温和化学再生等工艺，对比分析两种催化剂的再生效果及再生后性能稳定性，兼顾催化剂结构特性与电厂实际运行需求开展系统研究，得到以下结论。

1）板式催化剂相比于蜂窝式催化剂，在极端高碱金属飞灰工况下，更容易发生烧结现象造成体相扩散失活，且板式催化剂因此失去的活性将难以通过物理清洗和温和化学再生的方式恢复。

2）在高碱飞灰环境中，板式催化剂相较于蜂窝式催化剂表现出更缓慢的脱硝效率衰减速率。长期运行测试显示，在相同碱负荷下，蜂窝式催化剂的脱硝活性在 4 800 h 内下降达 29.5%，而板式催化剂仅下降 24.6%。板式催化剂再生后磨损强度仍然较高，不适合进行再生。

3）蜂窝式催化剂的钒价态循环更容易被碱金属阻断抑制 NO 氧化为 NO_2 的“快速 SCR 路径”，蜂窝式催化剂的布朗斯特酸性位点更容易被碱金属中和，造成碱金属中毒，在燃用高碱煤的工业场景中，板式催化剂是实现长效脱硝的优先选择。

[参 考 文 献]

[1] MARBERGER A, ELSENER M, NUGUID G, et al. Thermal activation and aging of a V_2O_5/WO_3-TiO_2 catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH_3[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 573: 64-72.

[2] 侯健. 碱/碱土金属对燃煤电厂 SCR 脱硝催化剂活性影响研究[J]. 山东化工, 2024, 53(20): 261-265.
HOU Jian. Study on effect of alkali/alkaline earth metals on activity of SCR deNO_x catalysts in coal-fired power plants[J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(20): 261-265.

[3] 曹俊. 垃圾焚烧烟气多组份对 V_2O_5-WO_3/TiO_2 脱硝催化剂作用机制研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2023: 1.
CAO Jun. Research on the mechanism of action of multiple components in waste incineration flue gas on V_2O_5-WO_3/TiO_2 denitration catalyst[D]. Chongqing: Chongqing University, 2023: 1.

[4] KONG M, LIU Q, ZHOU J, et al. Effect of different potassium species on the deactivation of V_2O_5-WO_3/TiO_2 SCR catalyst: Comparison of K_2SO_4, KCl and K_2O[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 637-643.

[5] CHEN H, SHI Y, LIU X, et al. Numerical investigation of honeycomb channel design: effect of rounded corners on selective catalytic reduction of NO[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 285: 119588.

[6] ALI Z, LU Q, IQBAL T, et al. Poisoning effects of lead species on the V_2O_5-WO_3/TiO_2 type NH_3-selective catalytic reduction catalyst[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2019, 14(3): e2309.

[7] 亢科科, 姚小江, 骆雯, 等. 铈基脱硝催化剂的抗碱金属性能研究进展[J]. 当代化工进展, 2020(2): 31-33.
KANG Keke, YAO Xiaojiang, LUO Wen, et al. Research progress on the alkali metal resistance of the ceria-based denitration catalysts[J]. Modern Chemical Research, 2020(2): 31-33.

[8] LIU J, WANG C, HOU X, et al. Extraction of W, V, and As from spent SCR catalyst by alkali pressure leaching and the pressure leaching mechanism[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 347: 119107.

[9] LI S, HUANG W, XU H, et al. Alkali-induced deactivation mechanism of V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalyst during

selective catalytic reduction of NO by NH_3 in aluminum hydrate calcining flue gas[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 270: 1-11.
[10] 黄力, 岳彦伟, 纵浩宇, 等. Ce 对 V-Mo/Ti 脱硝催化剂抗 K 中毒性能的影响研究[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(5): 52-58.
HUANG Li, YUE Yanwei, ZONG Haoyu, et al. Investigation of the effect of Ce on the K resistance of V-Mo/Ti de-NO_x catalyst[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(5): 52-58.
[11] WANG Y, MA Y, ZHAO Y, et al. Study on the improvement of ultra-low temperature performance and adsorption mechanism of Mn and Ce based denitrification catalysts by "NO_2 SCR"[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2025, 53(1): 138-151.
[12] DAUKSTA E, MEDVIDS A, ONUFRIJEVS P, et al. Laser-induced crystalline phase transition from rutile to anatase of niobium doped TiO_2[J]. Current Applied Physics, 2019, 19(3): 351-355.
[13] 杜学森. 钛基 SCR 脱硝催化剂中毒失活及抗中毒机理的实验和分子模拟研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 1.
DU Xuesen. An experimental and theoretical study on the anti-poisoning of the titania-based SCR catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 1.
[14] CHEN H J, WANG R, YANG Y L, et al. Environmentally-friendly harvesting TiO_2 nanospheres and V_2O_5 microrods from spent selective catalytic reduction catalysts[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2021, 31(6): 858-864.
[15] 周佳丽, 马子然, 李歌, 等. 燃煤耦合可再生燃料电厂抗中毒脱硝催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(12): 6286-6300.
ZHOU Jiali, MA Ziran, LI Ge, et al. Research progress on anti-poisoning of SCR catalysts in flue gas of coal and renewable fuel co-fired power plant[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(12): 6286-6300.
[16] TANG Y X, WANG K X, WANG Y H, et al. Recent advances in the research on the poisoning mechanisms and anti-poisoning methods of alkali earth metal for denitrification catalysts[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(4): 88-100.
[17] LIU S, JI P, YE D, et al. Regeneration of potassium poisoned catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2019, 19(3): 649-656.
[18] BAI X, SHANG X, WAN H, et al. Sustainable recycling of titanium from TiO_2 in spent SCR denitration catalyst via molten salt electrolysis[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 58: 557-563.
[19] ASWATHAPPA S, DAI L, SAHAYA S, et al. Size-dependent anatase to rutile phase transition under acoustic shocked conditions: a case study of TiO_2 bulk and nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2025, 681: 161501.
[20] LI G, SHEN K, WU P, et al. SO_2 Poisoning mechanism of the multi-active center catalyst for chlorobenzene and NO_x synergistic degradation at dry and humid environments[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(19): 13186-13197.
[21] 张鑫丰. 低温低钒脱硝催化剂及其动力学研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2024: 1.
ZHANG Xinfeng. Experimental and kinetic study of low content vanadium catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH_3 at low-temperature[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2024: 1.
[22] PENG H, GUO R, LIN H. Influence of alkali earth metals on Ce/TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3[C]. E3S Web of Conferences. 2020. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202019404012.
[23] GUAN B, CHEN J, GUO J, et al. Study on effect and mechanism of alkaline earth metal poisoning on Cu/SSZ-13 catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(25): 9662-9672.
[24] HOU L, LI J, WANG T, et al. Study on denitration performance and mechanism of SCR of NO with NH_3 of rare earth tailings catalyst modified by Ce for at low temperature[J]. Research on Chemical Intermediates, 2025, 51(2): 743-762.
[25] 文朝璐. 废弃 SCR 脱硝催化剂结构性质的演变及再生影响机制[D]. 太原: 山西大学, 2024: 1.
WEN Zhaolu. Evolution of structural properties and regeneration impact mechanism of spent SCR denitrification catalyst[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2024: 1.
[26] 杨慕紫, 周逸凡, 佘峰权, 等. 利用光电子能谱研究半导体界面能级结构[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(5): 464-473.
YANG Muzi, ZHOU Yifan, SHE Fengquan, et al. Study of semiconductor interface energy level structure by photoelectron spectroscopy[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(5): 464-473.

（责任编辑 杨嘉蕾）

广告目次

《热力发电》第五届编委会.....封三
《热力发电》订阅宣传页.....后彩插 1
隔而固（青岛）振动控制有限公司.....后彩插 2