

钢铁烧结机 SCR 脱硝催化剂抗铅中毒性能提升研究

刘雁宾¹, 孔振华¹, 祁永胜¹, 张志迪¹, 杨 勇¹, 周 梅^{2*}, 李 含²

(1. 国家能源集团河南电力有限公司, 河南 郑州 450000; 2. 国能龙源催化剂江苏有限公司, 江苏 无锡 214000)

摘 要: 采用浸渍法制备粉体催化剂, 研究了 Mo、Ce 掺杂对 V-W/Ti 催化剂抗铅中毒性能的提升作用。借助 BET、XPS、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 等表征手段分析了催化剂的理化性质。结果表明, Mo、Ce 掺杂能够提高催化剂的低温还原能力, 为催化剂提供额外的酸性位点, 减少铅毒化给催化剂孔结构、氧空位带来的负面影响, V-W-MoCe/Ti-Pb 经高浓度铅毒化后, 在 150 ~ 400 °C 反应区间依旧具有较好的低温脱硝活性和较宽的温度窗口, 250 ~ 400 °C NO_x 转化率大于 90%。活性衰减率为 20% 时, V-W-MoCe/Ti 系成型催化剂的铅毒化耐受性较 V-W/Ti 系提升 5.7 倍, 在含铅等重金属特征烟气脱硝工况中具有重要的应用推广意义。

关键词: 钢铁烧结烟气; 铅毒化; 脱硝; 抗中毒

中图分类号: X506

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)03-0134-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.03.015

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on improving lead poisoning resistance of SCR catalysts for iron-steel sintering machines

LIU Yanbin¹, KONG Zhenhua¹, QI Yongsheng¹, ZHANG Zhidi¹, YANG Yong¹,
ZHOU Mei^{2*}, LI Han²

(1. State Energy Group Henan Electric Power Co., Ltd., Zhengzhou, 450000, Henan, China; 2. China Energy Longyuan Catalyst Jiangsu Co., Ltd., Wuxi 214000, Jiangsu, China)

Abstract: Powder catalysts were synthesized via the impregnation method to investigate the effect of Mo and Ce doping on improving the lead poisoning resistance of V-W/Ti catalysts. The physicochemical properties of the catalysts were characterized using BET, XPS, H₂-TPR, and NH₃-TPD. The results showed that doping with Mo and Ce enhanced the low-temperature reducibility of the catalysts, provide additional acid sites, and alleviated the detrimental effects of lead poisoning on the pore structure and oxygen vacancies. After exposure to high concentrations of lead, the V-W-MoCe/Ti-Pb catalyst still maintained excellent low-temperature denitration activity and a broad operating temperature window between 150–400 °C. Specifically, the NO_x conversion exceeded 90% in the range of 250–400 °C. When the decay of activity reached 20%, the lead poisoning tolerance of the molded V-W-MoCe/Ti catalyst was 5.7 times higher than that of the V-W/Ti catalyst. These findings provide valuable insights for the application and promotion of such catalysts in denitrating flue gases containing lead and other heavy metals.

Key words: iron-steel sintering flue gas; lead poisoning; denitration; poisoning resistance

收稿日期: 2025-09-22; 修回日期: 2025-12-12; 接受日期: 2025-12-29

基金项目: 国电科技环保集团股份有限公司项目 (KH-2023-03)。

作者简介: 刘雁宾, 1968 年出生, 男, 河南郑州人, 高级工程师, 主要从事火电机组节能改造、灵活性改造、供热改造、节能减排等方面工作, E-mail: 12000095@ceic.com; *通信作者: 周梅, 1995 年出生, 女, 安徽蚌埠人, 硕士, 助理工程师, 主要从事大气污染治理等相关工作, E-mail: 1769715712@qq.com。

0 引言

氮氧化物(NO_x)是主要的大气污染物之一,其排放易导致光化学烟雾和酸降雨,对人体健康和环境造成严重损害^[1]。钢铁行业污染物排放量大,成分复杂,其烧结工序氮氧化物排放最为严重^[2]。当前,钢铁行业脱硝技术还处于起步阶段,主要通过借鉴火电行业烟气脱硝技术来控制氮氧化物排放,已有不少钢铁行业的烧结机采用选择性催化还原技术(SCR)进行脱硝。

我国钢铁烧结烟气排放特点为:烟温低且波动大;烟气成分复杂,除 NO_x 、 SO_2 、粉尘外,还含有二噁英及重金属等成分^[3]。传统 SCR 脱硝催化剂为钒钨钛系($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$)催化剂,研究表明,烟气中的硫、砷、重金属 Pb、碱性物质等^[4-6]与 NO 、 NH_3 反应物竞争吸附,覆盖催化剂活性位或与之反应,影响催化剂使用活性,加速催化剂的失活。GAO 和 WU 等^[7-8]研究发现 Pb 物种的引入会导致 SCR 脱硝催化剂酸位点减少和物理结构破坏,从而造成催化剂中毒失活。KONG 等^[9]发现随着 Pb 含量的增加,催化剂脱硝活性和 NH_3 吸附能力显著降低,失活的主要原因是致毒物质在酸性位点的竞争性吸附。脱硝烟气中铅的含量和赋存形态受燃料类型和生产工艺等多因素影响,主要存在形态有氧化物、氯化物、硫化物及铅单质等,其中以 PbO 对催化剂的影响较为突出,已有研究表明 PbO 对钒钨钛催化剂活性的影响介于碱金属 Na_2O 和 K_2O 之间^[10]。综上,提升钒钨钛催化剂抗铅中毒能力对于延长钢铁烧结机工况催化剂使用寿命具有重要意义。

添加活性助剂是提升催化剂抗中毒能力的有效手段之一。稀土金属 Ce 具有高储氧能力和优良氧化还原性能^[11],常用作低温活性助剂和抗碱金属中毒助剂引入 SCR 脱硝催化剂中。黄力等^[12]对 V-Mo/Ti 催化剂进行了 Ce 改性,研究发现,与 V-Mo-K/Ti 催化剂相比,Ce 改性后的 V-Mo-Ce-K/Ti 催化剂的失活率明显降低,Ce 的添加有效减轻了碱金属 K 对催化剂孔结构、比表面积及酸性位的毒化影响。过渡金属元素 Mo 化学性质较为稳定,作为助剂常见于 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂中,Mo 元素主要以 Mo^{5+} 和 Mo^{6+} 的形式存在,不同价态之间的转化有利于催化剂的脱硝活性的提高^[13]。LIETTI 等^[14]研究发现 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 比 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 和 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂表现出更高的反应活性,表明 V 和 Mo 之间有协同作用,且 Mo 除了发挥“结构”功能外,还充当“化学”促进剂。DING 等^[15]研究发现向 Ce-Zr 复合氧化物

催化剂中添加一定量的 Mo 元素可抑制 CeO_2 颗粒的生长,提高催化剂的氧化还原能力和表面酸性,具有更强的 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 耐受性。当前脱硝领域,Ce、Mo 等过渡金属元素作为活性助剂多用于低温及抗碱、抗硫性能提升研究,用于提高钒钨钛脱硝催化剂抗铅中毒性能提升的研究报道较少。

以 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂为对照组,研究了 Ce 掺杂、Mo 掺杂及 Ce、Mo 共掺杂对脱硝催化剂理化性质及抗铅中毒性能的影响。通过粉体试验选定抗铅中毒能力最佳配方,以选定配方为主要活性组分指导蜂窝式成型催化剂制备,并通过模拟铅毒化试验验证了成型催化剂的铅耐受性。

1 试验部分

1.1 催化剂制备

粉体催化剂制备:以 V-W-MoCe/Ti 催化剂为例,采用分步浸渍法制备粉体催化剂。 V_2O_5 的负载量为 1.5%(质量分数)(以催化剂总质量为基准,下同), WO_3 负载量为 3.0%, MoO_3 和 CeO_2 的负载量均为 2.0%,所制样品称为新鲜催化剂。通过浸渍将 PbO 负载于新鲜催化剂上,为排除其他元素对毒化结果的干扰,选择 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体,将新鲜催化剂浸入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,然后经干燥、煅烧制备得到铅中毒催化剂,铅中毒催化剂中铅负载量为 1.5%(以 PbO 计)。

成型催化剂制备:根据选定粉体催化剂配方开展成型样品制备,采用混炼机将钛白粉、活性组分前驱体溶液/氧化物混合均匀,并加入一定量的脱模剂、粘结剂、润滑剂、造孔剂、结构增强剂等辅料充分混炼,调节其水分、pH 值、塑性,得到一定性能的催化剂泥料;然后将催化剂泥料采用液压挤出机、挤出模具挤出成催化剂坯体,再经干燥、煅烧工序制得蜂窝式成型催化剂。

1.2 催化剂表征

催化剂比表面积分析选用的是美国 Quantachrome 公司生产的比表面积分析仪;氢气程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)试验在 ChemiSorb 2720 TPx 化学吸附仪上进行,以明确催化剂的氧化还原能力;使用美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 化学吸附仪进行了氨气程序升温脱附($\text{NH}_3\text{-TPD}$)试验,以评价催化剂表面酸性位的强度和数量;XPS 测试采用 VG Scientific 公司的 ESCALab 220i-XL 电子能谱仪。

1.3 催化剂活性评价

粉体催化剂活性评价:在微型固定床反应器中

进行粉体催化剂的脱硝活性测试,所用反应器为直径 8 mm 的石英管。填装催化剂前,在反应管内放入石英棉,确保催化剂和热电偶之间的接触。以 200 mg(颗粒粒度为 425 ~ 600 μm)的粉体催化剂进行活性测试,气体总流量为 320 mL/min,体积空速(GHSV)为 48 000 h^{-1} ,模拟烟气中 NO 的含量为 500×10^{-6} , NH_3 含量为 500×10^{-6} , O_2 含量为 2%, H_2O 为 10%, N_2 为平衡气。通过烟气分析仪(testo 350)对进出口 NO_x 浓度进行测定,以 50 $^{\circ}\text{C}$ 为一个节点进行程序升温,测定催化剂在 150 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 区间内的脱硝效率,每个温度点稳定 20 min 再进行检测,脱除效率用公式(1)计算。

$$\text{脱硝效率}\eta(\%) = \frac{(A-B)}{A} \times 100 \quad (1)$$

式中: A 为反应炉入口气体中 NO_x 的浓度, B 为反应炉出口气体中 NO_x 的浓度。

成型催化剂活性评价:蜂窝式成型催化剂的脱硝活性在适配于成型催化剂规格的大型固定床反应器中进行评价。截取长度为 300 mm(截面长度为 25 mm $\times$ 25 mm)的蜂窝式成型催化剂为待测样,如图 1 所示。将催化剂样品两端缠绕耐高温陶瓷纤维棉后装入反应器,并将催化剂两端空隙处用陶瓷纤维棉密封严实。 NO/N_2 、 NH_3/N_2 、 O_2 和 N_2 经质量流量计控制后混合,得到模拟烟气,组成为 0.02% NO 、0.02% NH_3 和 2% O_2 , N_2 为平衡气,10% 的 H_2O 通过调节注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化的方式引入,GHSV 约为 21 300 h^{-1} 。活性评价温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,程序升温到目标温度后等待 40 min,反应稳定后使用烟气分析仪对出口 NO_x 浓度进行测定,催化剂对 NO_x 的脱除效果由公式(2)计算。

$$\text{活性}K = -v_A \times \ln(1 - \eta) \quad (2)$$

$$v_A = \frac{Q}{VA_p} \quad (3)$$

式中:活性 K 为体现催化反应系统传质和化学反应速率的综合性特征值,单位为 m/h ; v_A 为面速度数值,单位为 m/h , η 为催化剂的脱硝效率的数值,%; Q 为标准状态下烟气流量,单位为 m^3/h , V 为催化剂体积的数值,单位为 m^3 , A_p 为催化剂几何比表面积数值,单位为 m^2/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂理化性质

表 1 列出了几组催化剂铅毒化前后的比表面积和孔结构检测数据,可以看到,随着 Mo、Ce 的掺杂,

V-W-Mo/Ti 及 V-W-Ce/Ti 两组催化剂的比表面积和孔容较 V-W/Ti 催化剂反而略有下降,出现这种趋势是由于钼、铈氧化物的引入导致 TiO_2 载体的部分微孔被堵塞。黄力^[16]和 JEONG^[17]等在做脱硝催化剂掺杂改性研究时也出现类似现象。V-W-MoCe/Ti 催化剂并未出现上述趋势,Mo、Ce 共掺杂后,其比表面积和孔容增加,平均孔径减少,说明 Mo 和 Ce 的相互作用能够抑制钼、铈氧化物颗粒的生长。与 V-W/Ti 催化剂相比,V-W/Ti-Pb 催化剂比表面积和孔容显著减小,表明铅毒化会堵塞 V-W/Ti 催化剂的孔隙结构,减少催化剂的比表面积,这一现象与王殿二等人^[18]的研究结论一致。与 V-W/Ti-Pb 催化剂相比,V-W-Mo/Ti-Pb 催化剂和 V-W-Ce/Ti-Pb 催化剂的比表面积和孔容相对较高,表明 Mo、Ce 掺杂能够降低铅对催化剂孔结构的影响。Mo、Ce 共掺杂的 V-W-MoCe/Ti-Pb 催化剂经铅毒化后依旧维持良好的孔隙结构,比表面积和孔容略高于未毒化 V-W/Ti 催化剂。

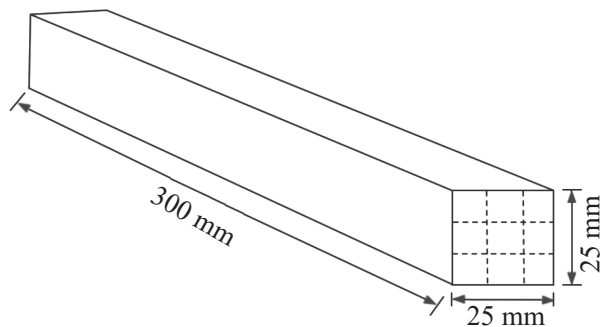


图 1 活性测试规格催化剂示意

Fig. 1 Schematic of catalyst for activity test specifications

表 1 不同催化剂的孔结构分析数据

Table 1 Pore structure data of different catalysts

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size / (nm)
V-W/Ti	83.1	0.369	10.6
V-W-Mo/Ti	82.3	0.362	11.1
V-W-Ce/Ti	81.7	0.355	11.1
V-W-MoCe/Ti	84.2	0.376	10.5
V-W/Ti-Pb	66.7	0.284	12.8
V-W-Mo/Ti-Pb	71.3	0.312	12.5
V-W-Ce/Ti-Pb	74.5	0.340	11.8
V-W-MoCe/Ti-Pb	83.7	0.392	10.8

通过 XPS 测试对催化剂的表面元素价态及其相对含量进行了检测,图 2 为不同催化剂的 O 1s 和 V 2p 谱图,具体 XPS 分析数据见表 2。如图 2(a)所示,O 1s 轨道经分峰拟合后在结合能 530.0 ~ 530.2 eV 和 531.6 ~ 531.9 eV 处出现了两组特征峰,分别归属于晶格氧(O_β)和化学吸附氧(O_α)^[19]。化学吸附氧是一种活性氧^[20],通常由物理吸附氧(O_2)在

催化剂活性位点上发生化学解离而形成(如 O^- 、 O_2^- 等),相比于晶格氧,化学吸附氧具有更高的移动性和反应活性,其不饱和化学键的存在可以促进催化剂与反应物之间的相互作用,有利于“快速 SCR”反应的进行。从表 2 数据可以看到,V-W/Ti 催化剂经铅毒化后,催化剂 V-W/Ti-Pb 中 $O_a/(O_a+O_b)$ 比例,

即化学吸附氧(O_a)的含量显著减少,这可能是铅物种占据了催化剂表面的氧空位。在对 V-W/Ti 催化剂进行 Mo、Ce 掺杂改性后,相较于 V-W/Ti-Pb 催化剂,V-W-Mo/Ti-Pb、V-W-Ce/Ti-Pb 及 V-W-MoCe/Ti-Pb 催化剂中 $O_a/(O_a+O_b)$ 比例增加,证明 Mo、Ce 的引入减缓了铅毒化带来的氧空位损耗。

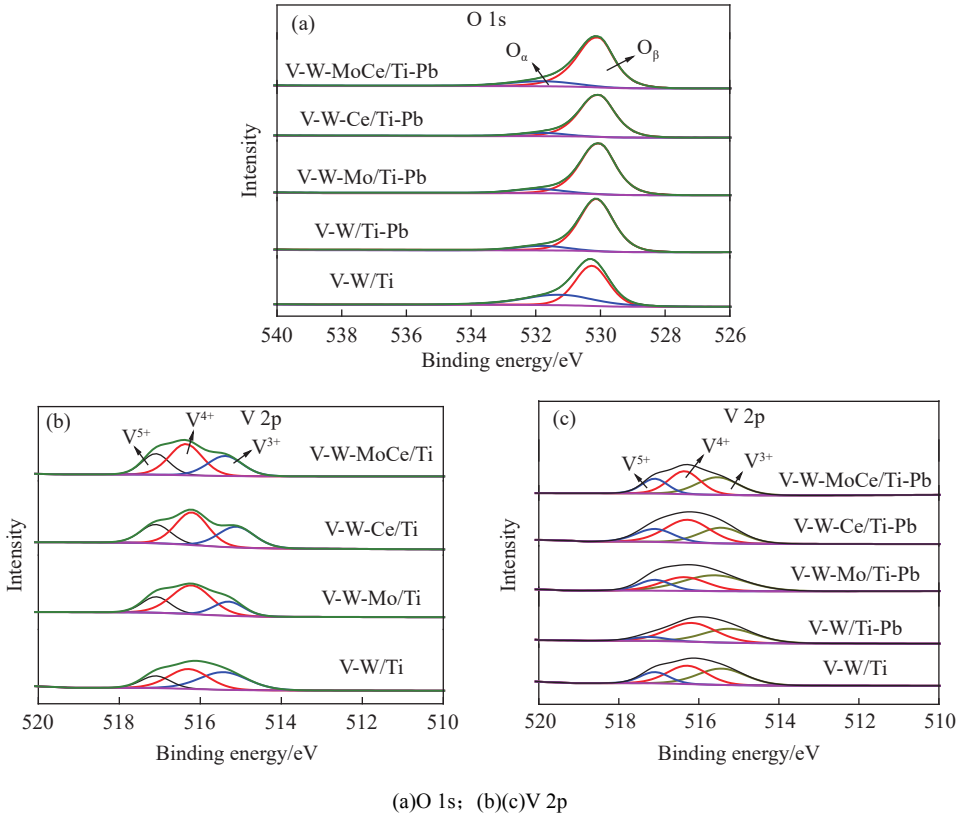


图 2 不同催化剂的 XPS 谱图
Fig. 2 XPS spectra of different catalysts

表 2 不同催化剂的 XPS 分析数据
Table 2 XPS analysis data of different catalysts

Sample	$O_a/(O_a+O_b)$	$V^{5+}/(V^{5+}+V^{4+}+V^{3+})$
V-W/Ti	0.24	0.18
V-W-Mo/Ti		0.22
V-W-Ce/Ti		0.24
V-W-MoCe/Ti		0.25
V-W/Ti-Pb	0.10	0.08
V-W-Mo/Ti-Pb	0.15	0.18
V-W-Ce/Ti-Pb	0.17	0.22
V-W-MoCe/Ti-Pb	0.19	0.25

图 2(b)(c)分别为不同配方新鲜催化剂和 V-W/Ti 催化剂与不同配方铅中毒催化剂的 V 2p 轨道的 XPS 谱图,位于结合能 517.1、516.4 eV 和 515.4 eV 处的特征峰分别对应于 V^{5+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 物种。结合表 2 数据可知,随着 Mo、Ce 的引入,催化剂中 $V^{5+}/(V^{5+}+V^{4+}+V^{3+})$ 的比例增加,特别是 Ce 掺杂的 V-W-Ce/Ti 和 V-W-MoCe/Ti 两组催化剂中 V^{5+} 数量最多,这可能是由于变价金属 Ce 和 Mo 促进了不同价

态 V 物种之间的转化。V-W/Ti 催化剂经铅毒化后, $V^{5+}/(V^{5+}+V^{4+}+V^{3+})$ 的比例由 0.18 降至 0.08,说明铅会与催化剂活性钒物种结合,导致 V^{5+} 数量减少。相较于 V-W/Ti-Pb 催化剂,Mo、Ce 掺杂的几组铅中毒催化剂中 $V^{5+}/(V^{5+}+V^{4+}+V^{3+})$ 的比例也出现了下降趋势,但下降幅度较缓。可以推断,Mo、Ce 的存在能够抑制铅与活性钒物种的结合。值得注意的是,V-W-Ce/Ti-Pb 和 V-W-MoCe/Ti-Pb 催化剂中 V^{5+} 占比甚至高于新鲜未毒化的 V-W/Ti 催化剂。在 V-W-MoCe/Ti-Pb 中,除 V^{5+} 的比例高之外,还有着较高含量的 V^{3+} 物种,钒物种越分散,低价钒越多,其还原温度越低,而较高的比表面积有利于活性组分的分散^[21],这也与 BET 和下文 H_2 -TPR 检测结果相符。

借助 H_2 -TPR 测试对几组催化剂的还原性能进行评价,结果见图 3。V-W/Ti 催化剂在 429 °C 出现的特征峰是由 VO_x 和 WO_x 的还原峰叠加产生

的^[16]。V-W/Ti-Pb 催化剂出现两处特征峰,其中位于 455 °C 出现的特征峰归属于 V^{5+} 的还原,526 °C 处的还原峰对应于 $W^{6+} \rightarrow W^{4+}$ ^[22],两处还原峰较未毒化催化剂均向高温区移动,表明铅毒化使得钒氧物种、钨氧物种的还原难度增加。V-W-Mo/Ti-Pb 催化剂在 431 °C 和 530 °C 出现的两处特征峰分别归属于 V^{5+} 、 Mo^{6+} 的还原和 $W^{6+} \rightarrow W^{4+}$ 的还原峰,低温段还原峰的还原温度较 V-W/Ti-Pb 催化剂降低,可能是 V-Mo 相互作用促进了 V 物种的还原。

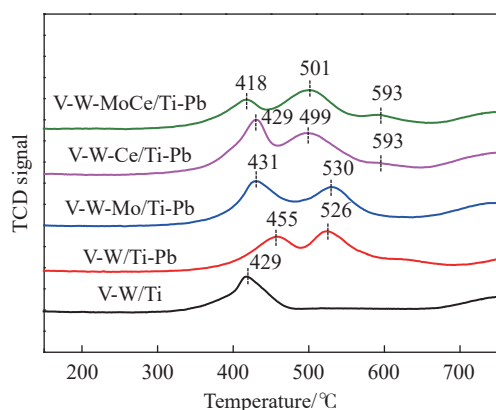


图3 不同催化剂的 H_2 -TPR 谱图
Fig. 3 H_2 -TPR profiles of different catalysts

在 V-W-Ce/Ti-Pb 和 V-W-MoCe/Ti-Pb 催化剂中均有三处还原峰出现,分别归属于 V^{5+} 、 Mo^{6+} 及 $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的还原(418 °C), V^{5+} 、 Mo^{6+} 及 $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的还原(429 °C), $W^{6+} \rightarrow W^{4+}$ (499 °C、501 °C)及 CeO_2 上活性氧(593 °C)的还原^[18,23]。Mo、Ce 掺杂后, V^{5+} 、 W^{6+} 的还原峰温度较 V-W/Ti-Pb 催化剂均向低温段移动, V-W-MoCe/Ti-Pb 催化剂的低温还原温度最低,表明 Mo、Ce 共掺杂后产生一定协同作用,能够共同促进钒氧物种和钨氧物种的还原。

图4为不同催化剂的 NH_3 -TPD 谱图。如图所示,200~450 °C、450~600 °C 及 600~800 °C 范围出现 NH_3 的脱附峰分别对应于催化剂的中弱酸位、中强酸位及强酸位^[5,23-24]。与 V-W/Ti 催化剂相比, V-W/Ti-Pb 催化剂中仅在 400 °C 左右出现了 NH_3 脱附峰,经铅毒化后,催化剂的中强酸性位和强酸性位严重损失。随着 Mo、Ce 的掺杂,铅毒化催化剂的中强酸性位和强酸性位数量和强度均显著增加,表明 Mo 和 Ce 的添加为催化剂提供了额外的酸性位点,这些酸性位点的存在能够在一定程度上抵消铅占据酸性位带来的活性损失。此外,与 Mo、Ce 单掺杂催化剂相比, Mo、Ce 共掺杂催化剂 V-W-MoCe/Ti-Pb 在中弱酸位、中强酸位和强酸位均出现了 NH_3 脱附峰,具有更多的酸性位数量和更高的强度,更有利于 NH_3 -SCR 反应的进行^[25]。

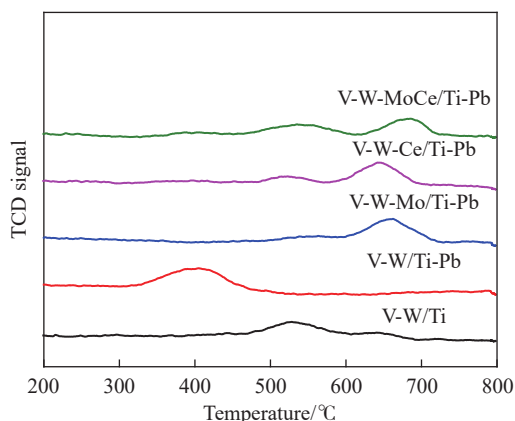


图4 不同催化剂的 NH_3 -TPD 谱图
Fig. 4 NH_3 -TPD profiles of different catalysts

2.2 催化活性评价

图5为新鲜 V-W/Ti 催化剂及几组不同配方铅毒化催化剂在 150~400 °C 的脱硝活性。由图5可知,新鲜 V-W/Ti 催化剂在 350~400 °C 温度范围内脱硝效率大于 90%,于 350 °C 时达到最佳脱硝活性,NO 转化率为 97.1%,后继续提高反应温度活性略有下降,这种失活是由于随着反应温度升到高温区, NH_3 氧化等副反应随之增加^[26]。质量分数为 1.5% 的铅毒化后, V-W/Ti-Pb 催化剂脱硝效率显著下降,活性最高点 NO 转化率仅有 70% 左右。同 V-W/Ti-Pb 催化剂相比, Mo、Ce 掺杂后的 V-W-Mo/Ti-Pb 及 V-W-Ce/Ti-Pb 催化剂经同浓度铅毒化后脱硝活性下降幅度减缓,这与前文对几组催化剂理化性质的表征分析结论一致。值得注意的是, Mo、Ce 共掺杂催化剂 V-W-MoCe/Ti-Pb 经高浓度铅毒化后,整体脱硝活性在 150~400 °C 反应区间内均高于未毒化的 V-W/Ti 催化剂,且 NO 转化率在 150 °C 即可达到 70% 以上,具有较好的低温脱硝活性和较宽的温度窗口,脱硝效率大于 90% 的反应温度窗口由 350~400 °C 拓宽至 250~400 °C。结合表征结果分析,这可能是因为 Mo、Ce 共掺杂后彼此存在一定协同作用,共同促进了脱硝反应体系的价态循环,不仅减少了铅对催化剂孔结构的负面影响,降低了氧空位损耗,同时提高了催化剂的低温还原能力,为催化剂提供额外的酸性位点。

以铅耐受性能最佳的粉体催化剂配方(即 V-W-MoCe/Ti)为主要活性成分指导蜂窝式成型催化剂制备,制得成型催化剂样品命名为 XK1.0。为进一步评价 XK1.0 催化剂的铅毒化耐受性能,选取同钒钨含量生产成品,该产品取自国能龙源催化剂 1105 项目,命名为 1105-VWTi。

选择硝酸铅($Pb(NO_3)_2$)作为模型毒化物,毒化物浓度按照 $1\,000 \times 10^{-6}$ 、 $2\,000 \times 10^{-6}$ 、 $5\,000 \times 10^{-6}$ 、

$10\,000\times 10^{-6}$ 、 $15\,000\times 10^{-6}$ 和 $20\,000\times 10^{-6}$ (浸渍液铅元素质量浓度) 6 个梯度设计。通过浸渍的方式对切成活性测试规格的 XK1.0 和 1105-VWTi 催化剂进行可控毒化 (催化剂样品编号按 “XK1.0/1105-VWTi+浓度” 的方式), 毒化试验条件保持一致, 对毒化后的催化剂进行活性评价及铅含量检测 (以 ICP 检测结果计), 具体检测数据见表 3。

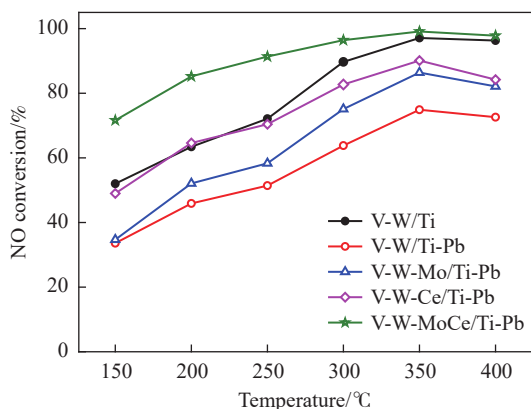


图 5 不同粉体催化剂的脱硝效率
Fig. 5 Denitration activity of different catalysts

表 3 1105-VWTi 和 XK1.0 催化剂的铅毒化样检测数据
Table 3 Analysis data of 1105-VWTi and XK1.0 catalysts-poisoned

Sample	Pb content ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Catalytic activity $K/(\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$	Activity degradation/%
1105-VWTi-original sample	0	43.17	0
1105-VWTi-1000	935	34.51	20.06
1105-VWTi-2000	1 624	29.96	30.60
1105-VWTi-5000	4 050	26.43	38.78
1105-VWTi-10000	9 455	16.66	61.41
1105-VWTi-15000	14 329	15.88	63.22
1105-VWTi-20000	18 675	15.36	64.42
XK1.0-original sample	0	54.73	0
XK1.0-1000	592	52.98	3.20
XK1.0-2000	1 061	51.28	6.31
XK1.0-5000	3 214	48.17	11.98
XK1.0-10000	4 782	44.46	18.77
XK1.0-15000	10 209	36.55	33.22
XK1.0-20000	16 743	32.52	40.58

图 6 为 1105-VWTi 和 XK1.0 催化剂的铅毒化耐受性能示意, 从图 6 中可以看出, 同浓度梯度铅浸渍液浸渍毒化后, XK1.0 催化剂中沉积的 Pb 含量明显少于 1105-VWTi, 可能与 Mo、Ce 保护原来与铅作用的活性位有关。随着催化剂中 Pb 含量的增加,

两组催化剂的活性均逐渐下降, 活性衰减率呈现先急速衰减后逐渐平缓的趋势, 与 1105-VWTi 相比, XK1.0 催化剂活性衰减相对平缓。当活性衰减率达 20% 时, 1105-VWTi 和 XK1.0 催化剂中 Pb 含量分别为 927 mg/L 和 5 290 mg/L, XK1.0 催化剂的铅毒化耐受性较 1105-VWTi 提升 5.7 倍。

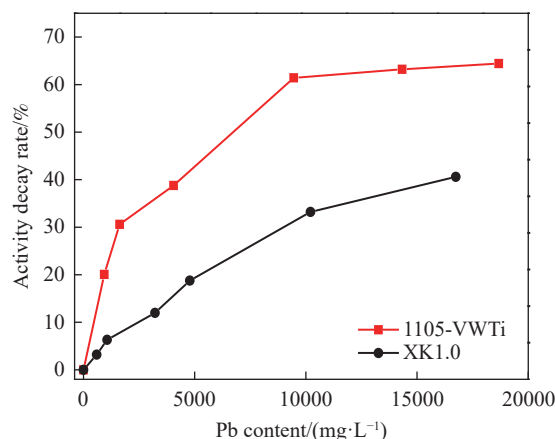


图 6 1105-VWTi 和 XK1.0 催化剂的铅毒化耐受性能
Fig. 6 Lead poisoning tolerance performance of 1105-VWTi and XK1.0 catalysts

3 结论

1) 铅毒化会造成 V-W/Ti 催化剂的孔隙结构堵塞, 比表面积降低, 同时还会带来催化剂氧空位损耗、活性钒数量减少、还原性能及酸性显著下降等负面影响, 铅中毒催化剂脱硝活性衰减严重;

2) 向 V-W/Ti 催化剂中引入 Mo、Ce 活性助剂能够减缓铅对催化剂孔结构、氧空位带来的负面影响, 还能够提高催化剂的低温还原能力, 为催化剂提供额外的酸性位点;

3) V-W-MoCe/Ti-Pb 经高浓度铅毒化后, 整体脱硝活性在 150 ~ 400 °C 反应区间内均高于未毒化的 V-W/Ti 催化剂, 具有较好的低温脱硝活性和较宽的温度窗口, 脱硝效率大于 90% 的反应温度窗口由 350 ~ 400 °C 拓宽至 250 ~ 400 °C;

4) 当活性衰减率为 20% 时, V-W-MoCe/Ti 系成型催化剂的铅毒化耐受性较 V-W/Ti 系提升了 5.7 倍, 更适用于含铅等重金属特征烟气脱硝工况。

参考文献

- [1] FINLAYSON-PITTS B J, PITTS J N. Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles[J]. Science, 1997, 276(5315): 1045-1051.
- [2] WANG W, SONG J, LIU L Q, et al. Discussion on desulfurization and denitrification technology of sintering flue gas[J].

- Energy Conservation & Environmental Protection, 2020(8): 58-60.
(王伟, 宋静, 刘璐琦, 等. 烧结烟气脱硫脱硝技术探讨[J]. 节能与环保, 2020(8): 58-60.)
- [3] WANG C Z, GU T, ZHANG Z L, *et al.* Emission characteristics of multi-pollutants from iron-steel sintering and coking flue gas and application status of purification technology[J]. Contemporary Chemical Industry, 2025, 54(1): 172-179.
(王成志, 顾甜, 张忠良, 等. 钢铁烧结、焦化烟气多污染物排放特征与净化技术应用现状[J]. 当代化工, 2025, 54(1): 172-179.)
- [4] ZHOU J L, MA Z R, LI G, *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.
(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.)
- [5] WANG B, WANG M X, HAN L N, *et al.* Improved activity and SO₂ resistance by Sm-modulated redox of MnCeSmTiO_x mesoporous amorphous oxides for low-temperature NH₃-SCR of NO[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(16): 9034-9045.
- [6] PENG Y, WANG D, LI B, *et al.* Impacts of Pb and SO₂ poisoning on CeO₂-WO₃/TiO₂-SiO₂ SCR catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(20): 11943-11949.
- [7] JIANG Y, GAO X, ZHANG Y X, *et al.* Effects of PbCl₂ on selective catalytic reduction of NO with NH₃ over vanadia-based catalysts[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274: 270-278.
- [8] WU Y, ZHOU X, ZHOU J, *et al.* A comprehensive review of the heavy metal issues regarding commercial vanadium-titanium-based SCR catalyst[J]. Science of The Total Environment, 2023, 857: 159712.
- [9] KONG M, ZHANG H D, WANG Y C, *et al.* Deactivation mechanisms of MnO_x-CeO₂/Ti-bearing blast furnace slag low-temperature SCR catalyst by PbO and PbCl₂[J]. Molecular Catalysis, 2022, 521: 112209.
- [10] CHEN J P, YANG R T. Mechanism of poisoning of the V₂O₅/TiO₂ catalyst for the reduction of NO by NH₃[J]. Journal of Catalysis, 1990, 125(2): 411-420.
- [11] 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.
(汤雨萱, 王凯欣, 王雨禾, 等. 脱硝催化剂碱(土)金属中毒机制及抗中毒方法研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, 38(4): 88-100.)
- [12] HUANG L, YUE Y W, ZONG Y H, *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.
(黄力, 岳彦伟, 纵宇浩, 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.)
- [13] XU J. Study on NH₃-SCR denitration performance and mechanism of magnetic rare earth tailings catalyst modified by Mo-Ce[D]. Inner Mongolia: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2023.
(许杰. Mo-Ce修饰磁选稀土尾矿催化剂NH₃-SCR性能及脱硝机理研究[D]. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2023.)
- [14] LIETTI L, NOVA I, RAMIS G, *et al.* Characterization and reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ de-NO_x SCR catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1999, 187(2): 419-435.
- [15] DING S P, LIU F D, SHI X Y, *et al.* Significant promotion effect of Mo additive on a novel Ce-Zr mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(18): 9497-9506.
- [16] HUANG L, WANG H, ZONG Y H, *et al.* Influence of yttrium addition on denitrification performance of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(3): 162-166.
(黄力, 王虎, 纵宇浩, 等. Y改性对V₂O₅-MoO₃/TiO₂催化剂脱硝性能的影响[J]. 现代化工, 2020, 40(3): 162-166.)
- [17] JEONG Y E, KUMAR P A, HA H P, *et al.* Effect of hydrothermal aging on NO_x reduction performance for Sb-V-CeO₂/TiO₂ catalyst[J]. Research on Chemical Intermediates, 2018, 44(11): 6803-6829.
- [18] WANG D E, LI G B, LI C, *et al.* Commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for heavy metal (Pb, Cu, Zn) poisoning mechanism[J]. Journal of Molecular Catalysis (CHINA), 2019, 33(6): 508-523.
(王殿二, 李国波, 李超, 等. 商业V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂重金属(Pb、Cu、Zn)中毒机理研究[J]. 分子催化, 2019, 33(6): 508-523.)
- [19] FEI Y F, ZHONG Z P, ZHOU J W, *et al.* Ce(SO₄)₂ modification of V-W/Ti catalyst for improve its resistance to alkaline-earth metal poisoning[J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(4): 153-159.
(费亦凡, 仲兆平, 周峻伍, 等. Ce(SO₄)₂改性对V-W/Ti催化剂抗碱土中毒性能提升的影响[J]. 现代化工, 2025, 45(4): 153-159.)

- [15] TAKATOSHI A, HAJIMU K, TOSHIO F. Electron probe microanalysis study on processes of low-temperature oxidation of titanomagnetite[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1984, 76: 177-192. .
- [16] TANG J, CHU M S, FENG C, *et al.* Phases transition and consolidation mechanism of high chromium vanadium-titanium magnetite pellet by oxidation process[J]. High Temperature Materials and Processes, 2016, 35(7): 699-710.
- [17] CHEN X L, HUANG Y S, FAN X H, *et al.* Oxidation roasting behavior and consolidation characteristics of vanadium-titanium magnetite pellets[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(2): 359-366.
(陈许玲, 黄云松, 范晓慧, 等. 钒钛磁铁矿球团氧化焙烧行为和固结特性[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2016, 47(2): 359-366.)
- [18] LIU J S, XING Z X, CHENG G J, *et al.* Oxidation behavior of low-grade vanadiferous titanomagnetite concentrate with high titanium[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2023, 30: 1945-1958.
- [19] CHEN B, WEN J, JIANG T, *et al.* Phase evolution behavior and oxidation induration mechanism of high-chromium vanadium-titanium magnetite flux pellets[J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2022, 53: 178-189.
- [20] HAN G H, JIANG T, ZHANG Y B, *et al.* High-temperature oxidation behavior of vanadium,titanium-bearing magnetite pellet[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2011, 18(8): 14-19.
- [21] PAN F, ZHU Q S, DU Z, *et al.* Oxidation kinetics, structural changes and element migration during oxidation process of vanadium-titanium magnetite ore[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2016, 23(11): 1160-1167.
- [22] XU C B, ZHANG Y M, LIU T, *et al.* Process mineralogy of a vanadium-titanium magnetite in western Liaoning[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018, (3): 1-5, 45.
(许承宝, 张一敏, 刘涛, 等. 辽西某钒钛磁铁矿工艺矿物学研究[J]. 有色金属 (选矿部分), 2018, (3): 1-5, 41.)
- [23] WEN B L, ZHANG X P, LI J X, *et al.* Preparation of fluxed pellets from fine-grained iron concentrate[J]. Iron and Steel, 2023, 58(10): 23-33.
(温宝良, 张晓萍, 李家新, 等. 细粒级铁精矿制备熔剂性球团[J]. 钢铁, 2023, 58(10): 23-33.)

编辑 邓淑惠

(上接第 140 页)

- [20] YAO J, LIU S G, LIN W S, *et al.* Study on performance of Ce-Cr-Ni/TiO₂ catalysts in CO-SCR[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(5): 123-127.
(姚佳, 刘少光, 林文松, 等. Ce-Cr-Ni/TiO₂ 催化剂的 CO-SCR 性能研究[J]. 现代化工, 2019, 39(5): 123-127.)
- [21] STANMORE B R. The formation of dioxins in combustion systems[J]. Combustion and Flame, 2004, 136(3): 398-427.
- [22] PENG Y, SI W Z, LI X, *et al.* Comparison of MoO₃ and WO₃ on arsenic poisoning V₂O₅/TiO₂ catalyst: DRIFTS and DFT study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 692-698.
- [23] CHNEG J, LU H L, SONG L Y, *et al.* Study on catalytic performance of NH₃-SCR on Sm-doped V-Mo-TiO₂ catalyst[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths : 1-20.
(程杰, 卢辉丽, 宋丽云, 等. 钐掺杂 V-Mo-TiO₂ 催化剂 NH₃-SCR 催化性能研究[J]. 中国稀土学报: 1-20.)
- [24] CHENG J, XU R N, SONG L Y, *et al.* Unveiling the role of microwave induction on V₂O₅@AC catalysts with enhanced activity for low temperature NH₃-SCR reaction: an experimental and DFT study[J]. Environmental Science: Nano, 2023, 10(5): 1313-1328.
- [25] LI Y Y, ZHANG Z P, ZHAO X Y, *et al.* Effects of Nb-modified CeVO₄ to form surface Ce-O-Nb bonds on improving low-temperature NH₃-SCR deNO_x activity and resistance to SO₂ & H₂O[J]. Fuel, 2023, 331: 125799.
- [26] SHI Z W, PENG Q G, E J Q, *et al.* Mechanism, performance and modification methods for NH₃-SCR catalysts: A review[J]. Fuel, 2023, 331: 125885.

编辑 唐肖