

## 试验研究

## 含砷 SCR 脱硝催化剂再生处理实验研究

赵博<sup>1</sup>,李浙飞<sup>1</sup>,周卫可<sup>1</sup>,杨荣荣<sup>2</sup>

(1.浙江德创环保科技股份有限公司,浙江绍兴 312000; 2.浙江德升新能源科技有限公司,浙江绍兴 312000)

**摘要:**通过空气清灰、筛分、碱浸、酸洗、活性组分补充等方式对砷中毒的 SCR 脱硝催化剂进行再生处理。采用 BET、XRD、XRF、ICP 等检测方法对再生催化剂进行了表征,对再生后催化剂的脱硝性能进行测试并与新鲜催化剂对比。结果表明:再生催化剂的砷去除率可达 99%,脱硝效率在 150 °C~450 °C 范围内与新鲜催化剂脱硝效率基本一致;中毒和再生均不改变催化剂的载体结构,经再生后其活性组分负载均匀。

**关键词:**含砷;SCR 催化剂;再生

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2019)02-0025-04

## EXPERIMENTAL STUDY ON REGENERATION OF ARSENIC-CONTAINING SCR DENITRATION CATALYST

ZHAO Bo<sup>1</sup>, LI Zhe-fei<sup>1</sup>, ZHOU Wei-ke<sup>1</sup>, YANG Rong-rong<sup>2</sup>

(1.Zhejiang Tuna Environmental Science &amp; Technology Co., Ltd., Shaoxing 312000, China;

2.Zhejiang Desheng New Energy Technology Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** Arsenic poisoned SCR denitration catalyst was regenerated by air cleaning, sieving, alkali leaching, pickling and active component replenishment. The regenerated catalyst was characterized by BET, XRD, XRF, ICP, etc. The denitration performance of the regenerated catalyst was tested and compared with fresh catalyst. The results showed that the arsenic removal rate of regenerated catalyst could reach 99%. The activity of regenerated catalyst was almost the same as that of fresh catalyst in the temperature range of 150 °C~450 °C. The characterization results showed that poisoning and regeneration did not change the carrier structure of the catalyst, and the active components were loaded evenly after regeneration.

**Key words:** Arsenic-Containing; SCR Catalyst; Regeneration.

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是世界各国公认的主要大气污染物,是形成酸雨、破坏臭氧层、形成光化学烟雾、影响生态环境和全球变暖的主要因子之一。目前 NO<sub>x</sub> 的排放控制技术较为成熟,其中选择性催化还原(SCR)技术以其布置方式灵活、脱硝效率高优势成为了主流的脱硝技术,其核心在于 SCR 催化剂<sup>[1]</sup>。随着运行时间的增加,催化剂会逐渐失活<sup>[2]</sup>,对失活催化剂进行再生处理,每年可以

节省大量资金,同时有助于避免环境污染<sup>[3]</sup>。

砷及其化合物是导致催化剂失活的主要原因之一<sup>[4]</sup>,大量学者进行了砷中毒机理的研究,其中主要包括了物理作用和化学作用。物理作用认为<sup>[5-6]</sup>,当 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 沉积在催化剂表面时会被氧化形成固相的 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,并在催化剂表面形成一个不具有催化剂活性的砷饱和层,同时阻碍了反应气体的扩散。此外,除了物理作用,大量研究表明,催化剂砷中毒对催化剂的活性组分、活性位和酸性位产生影响<sup>[7-8]</sup>。对于电厂砷中毒再生一般采用湿法清洗

收稿日期:2018-11-16

第一作者简介:赵博(1970-)男,山东淄博人,高级工程师。

和氢还原再生,但是由于氢还原再生会产生可挥发的剧毒性  $H_2As$ ,同时  $H_2$  还原过程存在着很大的危险性,故不适合于工业大规模应用<sup>[9-10]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 中毒 SCR 催化剂样品

实验室应用的废弃 SCR 催化剂来自内蒙古某火电厂。该火电厂运行过程发现催化剂脱硝活性不能满足性能要求,对催化剂进行检测发现存在严重砷中毒现象。

### 1.2 再生实验

将运送到厂的蜂窝式 SCR 催化剂进行吹灰处理,经研磨,筛分,得 100~200 目催化剂粉末备用,记为 CHJ-1。

采用酸/碱介质对废弃催化剂粉末进行再生处理。首先将催化剂用碱液处理除去毒物砷,处理过程中不断搅拌保证催化剂中砷能够充分溶出,但这一过程需要控制碱浓度和溶出时间,否则会使后期酸洗除钠过程难度增大;然后采用酸洗除钠,除去碱金属毒物并恢复催化剂的表面酸性位点。其具体实验条件见表 1,实验装置见图 1。

表 1 催化剂酸/碱介质清洗条件

处理方式	碱浸(NaOH)	酸洗(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
浓度(mol/L)	1.0	0.1
温度(°C)	80	25
时间(h)	2	1

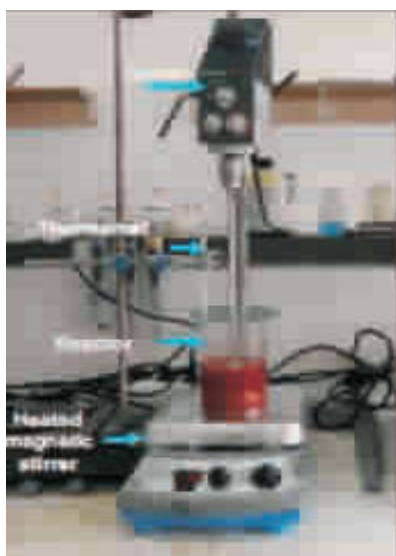


图 1 催化剂清洗实验装置

经酸/碱介质处理后的催化剂在经过超声辅助浸渍法补充活性组分钒后,60 °C 下干燥 12 h,并于马弗炉内 500 °C 下焙烧 3 h,得再生后催化剂,记为 CHJ-2。催化剂具体再生实验技术路线如图 2 所示。

### 1.3 新鲜催化剂制备

根据催化剂再生后成分分析指标采用整体成型挤出法制备催化剂,经研磨,筛分得 100~200 目新鲜催化剂粉末,记为 CHJ-3。

### 1.4 催化剂活性测试

催化剂活性评价在固定床反应器进行,实验采用钢瓶气模拟烟气组分,进口 NO 浓度为 500 ppm,氨氮摩尔比为 1,氧含量 5%,SO<sub>2</sub> 浓度 200 ppm, H<sub>2</sub>O 体积分数 10%,氮气作为平衡气,反应温度窗口为 150 °C~450 °C。具体实验装置如图 3 所示。催化剂脱硝效率按照以下公式计算:

$$\eta = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100\%$$

式中,  $C_{in}$ 、 $C_{out}$  分别为 NO 进出口浓度,  $\eta$  为 NO 去除效率。

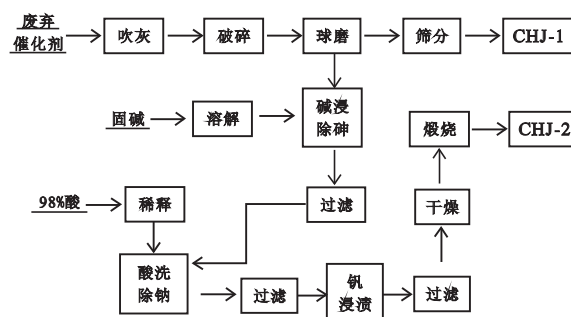


图 2 含砷催化剂再生实验技术路线

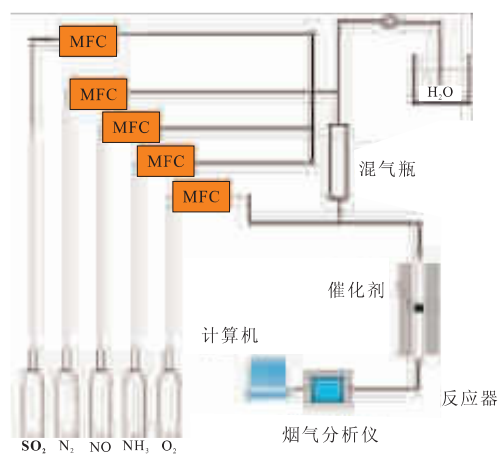


图 3 催化剂活性评价装置

### 1.5 催化剂表征

对再生前后催化剂进行表征分析,利用 3H-2 000 PS2 比表面积及孔径分析仪对催化剂进行比表面积和孔径分析;运用日本理学的 supermini 型 X 射线荧光光谱仪进行催化剂成分分析;利用 TD-3 500 X 射线衍射仪对催化剂进行晶型分析;运用美国 PEICP Optima 8 000 光谱仪对物质中含有的微量元素进行痕量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂形貌分析

将催化剂研磨后对比再生前后其表观形貌如图 4 所示。



图 4 三组催化剂样品对比

### 2.2 催化剂表征

#### 2.2.1 BET 表征

分别应用比表面积及孔径分析仪对新鲜催化剂和再生前、后催化剂进行了 BET 表征,得三组催化剂样品比表面积、孔径、孔容如表 2 所示。

表 2 不同样品的比表面积

样品名称	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	平均孔径 (nm)	孔容 (ml/g)
CHJ-1	48.79	18.23	0.2886
CHJ-2	57.99	15.59	0.3082
CHJ-3	60.36	14.73	0.3127

由表 2 可知,中毒催化剂比表面积降低,平均孔径增大,孔容降低,说明催化剂中毒后部分中孔或微孔发生堵塞,导致其平均孔径虽然增大,比表面积和孔容却出现降低的情况。经再生后催化剂比表面积和孔容均增大,说明通过实验所述再生手段,使堵塞催化剂的部分物质溶出,更加有利于催化剂活性得以表达。有资料显示<sup>[11]</sup>,碱性体系中,可以促使含砷催化剂中 V-O-As 和 Ti-O-As 键解离,除去催化剂表面的 As。对比再生催化剂和新鲜催化剂发现,再生催化剂比表面积恢复至新鲜催化剂的 96%,可为催化剂脱硝反应提供足

够空间。

#### 2.2.2 XRD 表征

对三组样品进行晶型分析,结果如图 5 所示。

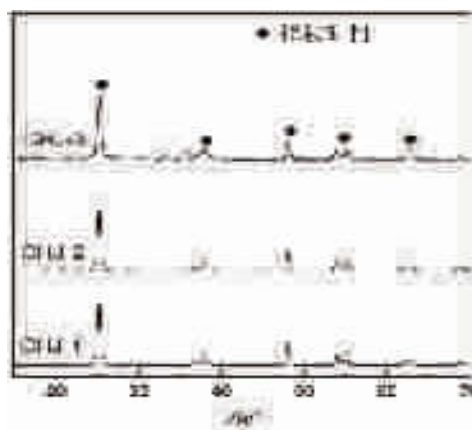


图 5 三组催化剂样品 XRD 衍射图

由图 5 可知,三组样品的载体结构均为锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>,催化剂砷中毒和再生过程均不会使催化剂载体结构向金红石相转变。有文献表明<sup>[12]</sup>,锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>更有利于催化剂活性得表达。催化剂砷中毒不改变其载体结构,这一现象表明,中毒催化剂仍具有新鲜催化剂载体的性质,保证了催化剂活性表达的基础。同时三组样品均未发现明显的活性组分钒氧化物的衍射峰,通过 XRF 成分分析发现,经再生后的催化剂,活性组分钒被重新负载,结合两者,可以认为催化剂的活性组分以无定形态均匀的分散在催化剂表面,未发生团聚现象。

#### 2.2.3 XRF 分析

表 3 不同样品 XRF 分析单位:%

样品	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
CHJ-1	88.664	0.453	4.845	0.202	2.834	0.659
碱/酸洗后	93.917	0.030	2.780	0.163	2.835	0.069
CHJ-2	90.470	0.675	2.715	0.155	3.500	0.215
CHJ-3	89.954	0.607	4.673	0.162	3.418	0.535

利用 X 射线荧光光谱仪对三组催化剂样品进行成分分析,结果如表 3 所示,同时对酸碱液清洗过的样品进行成分分析发现,活性组分钒、钨分别为 0.030% 和 2.780%。由此可知,在清洗使毒物溶出的过程中,催化剂中作为主要活性组分的钒几乎全部流失,无钒催化剂不能满足催化剂的活性要求<sup>[13]</sup>,故而采用超声辅助浸渍法使活性组分重新负载,通过样品 CHJ-2 的成分分析可以发

现,活性组分钒被重新负载。

### 2.2.4 ICP 分析

表 4 不同样品 ICP 分析单位:ppm

样品	As	Fe	Na	K	Al	Ca
CHJ-1	12670	372	771	432	9059	10650
碱/酸洗后	246	366	370	132	3560	4223
CHJ-2	107	347	354	142	3569	4260
CHJ-3	-	245	268	157	10950	9857

运用美国 PEICP Optima 8 000 光谱仪进行了微量元素痕量分析,检测结果如表 4 所示。由表中数据可知,经再生后催化剂,除砷率可达 99%,实验采用再生方法具有很好的除砷效果。此外,结合 XRF 分析数据可以发现在催化剂清洗再生过程中,除了毒物砷被去除外,催化剂表面  $\text{SO}_3$  明显降低,催化剂碱洗除砷的过程,同时也是有效去除  $\text{SO}_3$  的手段。

### 2.3 催化剂脱硝性能对比

实验分别对三组催化剂样品进行了活性测试分析,结果如图 6 所示。

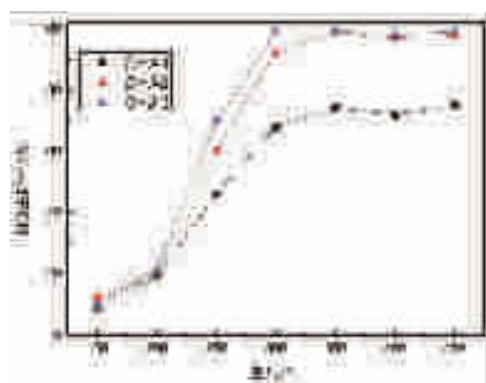


图 6 催化剂样品脱硝效率

由图 6 可知,在低温区间内,三组样品 NO 去除率几乎保持一致。随着温度的升高,尤其在 200 °C~300 °C 范围内,三组样品脱硝效率都迅速上升,相较于另外两样品,中毒催化剂脱硝效率降低。结合相关文献<sup>[4]</sup>,砷中毒后催化剂氧化性大幅提高且温度区间向低温段移动,在 350 °C~460 °C 之间使得更多氨气及  $\text{SO}_2$  会被氧化,由于反应中的还原性氨被消耗,氨氮摩尔比变小,导致脱硝率降低。经再生催化剂在该温度区间内与新鲜催化剂脱硝效率差值在 10% 左右。温度达 350 °C 之后,三组催化剂脱硝效率几乎保持不变,经再生后的催化剂活性可以与新鲜催化剂保持一致,说明经再生后的催化剂具有较高的催化剂活性,证明了该再

生方法理论上的可行性。

## 3 结论

以内蒙古某电厂失活的含砷蜂窝式 SCR 催化剂为研究对象,对失活、再生催化剂进行性能评价,得到以下结论:含砷催化剂经碱浸除砷、酸洗除钠、活性组分溶液超声浸渍,得再生催化剂活性 350 °C 可达 99%;催化剂表征结果显示,中毒和再生均不改变催化剂载体结构,再生后催化剂活性组分负载均匀,砷去除率可达 99%。实验中应用的再生方法,其技术路线是切实可行的,为含砷催化剂再利用提供了参考。

## 参考文献

- [1]朱德林,汪国瑜,兰鹏.烟气脱硝工艺技术综述[J].泸天化科技,2017(03):147-151.
- [2]Krocher O, Elsener M. 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: I. Catalytic studies [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 77(3/4): 215-227.
- [3]崔力文.  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  SCR 催化剂再生试验研究[D]. 浙江大学, 2012.
- [4]云端,宋蕾,姚强.  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  SCR 催化剂的失活机理及分析[J].煤炭转化,2009,32(1):91-96.
- [5]Kong M, Liu Q C, Wang X Q, et al. Performance impact and poisoning mechanism of arsenic over commercial  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  SCR catalyst[J]. Catalysis Communication,2015,72:121-126.
- [6]孙克勤,钟秦,于爱华.SCR 催化剂的砷中毒研究[J].中国环保产业,2008,1:40-42.
- [7]沈伯雄,熊丽仙,刘亭.负载型  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂砷中毒研究[J].燃料化学学报,2011, 39(11):856-859.
- [8]Peng Y, Li J H, Si W Z, et al. Insight into deactivation of commercial SCR catalyst by arsenic: An experiment and DFT study[J]. Environmental Science & Technology,2014,48:13895-13900.
- [9]黄力,纵宇浩,王虎,等.砷中毒平板式脱硝催化剂的氢还原再生[J].绿色科技,2016,16:58-59.
- [10]Li X, Li J, Peng Y, et al. Mechanism of arsenic poisoning on SCR catalyst of CeW/Ti and its novel efficient regeneration method with hydrogen [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016,184: 246-257.
- [11]王舜.活性炭负载二氧化钛催化剂的制备及光电催化性能的研究[D].南京:南京航空航天大学,2012.
- [12]崔爱莉,欧伦宇,王斌焯,等.废弃 V-W/Ti 脱硝催化剂碱体系络合除 As 工艺方法[J].中国科技论文,2018,13(6):611-614.
- [13]鄢旭宏.钒钨钛脱硝催化剂的制备及其性能研究[D].重庆大学, 2012.
- [14]王平,钱利科,姚友工.燃煤电厂砷中毒 SCR 脱硝催化剂再生技术研究[J].四川理工学院学报(自然科学版),2016,29(5):9-13.