

表面活性剂辅助 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 失活催化剂再生及其脱硝性能研究

马莨嘉¹,董程¹,高珊¹,王兵²,韩丽娜³,张志华⁴,秦红伟⁴,张清海⁴,王建成^{1,2*}

- (1.太原理工大学环境与生态学院,山西太原030600;
2.太原理工大学化学与化工学院,省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,
山西太原030024; 3.太原理工大学材料科学与工程学院,山西太原030024;
4.山西格盟国际普丽环境工程股份有限公司,山西太原030024)

摘要:针对燃煤电厂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 脱硝催化剂因硫酸氢铵、飞灰沉积及碱金属中毒而失活,研究了其再生方法。在清洗失活催化剂后,于含钒浸渍液中添加表面活性剂(CTAB,TEP-90,SEA-10)以改善钒负载。其中,添加0.04% CTAB效果最佳,使再生催化剂脱硝活性提升约10%,在350℃下NO转化率达95%。CTAB与溶液中 V^{5+} 及催化剂载体相互作用最强,使催化剂钒含量增至4.475 mg/L,显著提高了活性组分中 V^{5+} 比例及表面活性氧含量,增强了低温可还原性,从而提升脱硝性能。

关键词:氮氧化物脱除;选择性催化还原;失活;再生;表面活性剂

中图分类号:X701.71

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)09-0125-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.023

Surfactant-assisted regeneration of deactivated $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst and study on denitrification performance of regenerated catalyst

MA Min-jia¹, DONG Cheng¹, GAO Shan¹, WANG Bing², HAN Li-na³, ZHANG Zhi-hua⁴,
QIN Hong-wei⁴, ZHANG Qing-hai⁴, WANG Jian-cheng^{1,2*}

- (1.College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030600, China;
2.State Key Laboratory of Clean and Efficient Utilization of Coal-based Energy, College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
3.College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
4.Shanxi Gemeng Puli Environmental Engineering Co., Ltd., Taiyuan 030024, China)

Abstract:In the light of the deactivation of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ DeNOx catalysts in coal-fired power plants caused by ammonium bisulfate deposition, fly ash accumulation, and alkali metal poisoning, this study explores a regeneration method.The deactivated catalyst is washed and then impregnated with a vanadium-containing solution modified with different surfactant (CTAB,TEP-90,SEA-10) to enhance vanadium loading.The addition of 0.04% CTAB yields the optimal results, improving the DeNOx activity of regenerated catalyst by approximately 10% and achieving a NO conversion rate of 95% at 350℃.CTAB exhibits the strongest interaction with V^{5+} ions in the solution and the support of the catalyst,increasing the vanadium content in the catalyst to 4.475 mg/L.This elevates significantly the proportion of V^{5+} species within the active components and the content of surface active oxygen in the catalyst while enhancing the catalyst's low-temperature reducibility,thereby boosting DeNOx performance.

Key words:nitrogen oxides removal; selective catalytic reduction; deactivation; regeneration; surfactant

氮氧化物(NO_x)包括一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2),是主要的大气污染物,会对自然环境及人类社会环境造成危害,它能与大气中的降水形成酸雨^[1],也会与大气中的一些碳氢化合物接触后生成新的二次污染物,如臭氧和光化学烟雾^[2],此外,还会加剧温室效应。选择性催化还原(selective catalytic reduction,SCR)技术是去除大气中氮氧化

物的有效技术之一。通过向烟气中喷入氨气(NH_3)(或者可以分解产生 NH_3 的前驱体),在富氧气氛下和催化剂的作用下选择性的将 NO_x 还原为 N_2 。由于其反应温度适中、装置简单、运行可靠,因此被广泛地运用于各类工厂中^[3]。高效稳定的催化剂是这项技术的关键。目前,治理高温柴油车尾气所用的催化剂主要为Cu-SSZ-13分子筛催化剂,而治理

收稿日期:2024-12-25;修回日期:2025-07-03

基金项目:山西省重点研发项目(202202090301012);山西省科技创新人才团队(202204051002025)

作者简介:马莨嘉(1999-),男,硕士生,研究方向为固废资源化利用,18851769185@163.com;王建成(1978-),男,博士,教授,研究方向为煤转化过程中污染控制和固废资源化利用研究,通讯联系人,wangjiancheng@tyut.edu.cn。

燃煤烟气和其他固定源烟气的催化剂主要为 $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$, 该催化剂在 300~400℃ 范围内表现出 100% 的 NO_x 转化率和优异的 N_2 选择性^[4-5]。近年来,随着环保部门对低温工业锅炉中 NO_x 的排放限值日趋严格, $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$ 催化剂的用量迅速攀升。然而, $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$ 也存在一定的缺陷,燃煤烟气中含有一定量的二氧化硫(SO_2),在该催化剂上极易转化为 SO_3 ,进而与 NH_3 和水蒸气反应生成 NH_4HSO_4 或 $(NH_4)_2SO_4$,这两种物质在 400℃ 以下呈液态溶胶状,附着在催化剂表面造成催化剂失活^[6-10]。烟气中的碱金属易与催化剂表面 Brønsted 酸性位反应,导致催化剂酸性下降,进而引起孔径收缩、比表面积下降,并削弱其热稳定性,最终导致催化剂失活。烟气中的痕量重金属和颗粒物也会导致催化剂中毒失活,长期运行的催化剂还会发生结构坍塌、积灰堵塞和高温烧结^[11-12]。此外,由于失活的 SCR 催化剂对环境的危害及其在运行过程中吸附各种重金属,因此在国内已被列入危险固体废物清单^[13]。预计 2025 年我国 $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$ 总产量将达到 48 万 t,废催化剂累积量将超过 80 万 t,因此亟需发展废催化剂再生技术,实现废催化剂的循环利用。

废弃催化剂的再生分为前期清洗处理和后期活性组分补充两部分。一般的清洗方法包括水洗、酸洗和碱洗等。水洗是用超纯水清洗,可去除废催化剂表面的飞灰^[14]。酸洗是用硫酸、硝酸、柠檬酸等对催化剂进行清洗,可去除废催化剂表面的碱金属和其他杂质^[15-16];碱洗主要采用氢氧化钠清洗,可有效去除废催化剂表面的硫酸盐^[17];酸碱联合清洗法是先进行碱洗再进行酸洗^[18],目的是去除碱洗过程中引入的少量碱金属。但无论是酸洗、碱洗或是酸碱联合清洗,都会在一定程度上造成催化剂机械强度的下降,最终导致催化剂上活性组分 V 的流失,因此清洗后,对催化剂活性组分 V 的补充十分必要^[19-20]。工业上一般将清洗后的催化剂直接浸渍到含钒溶液中,将 V^{5+} 负载于载体上,经过焙烧后形成 V_2O_5 。但是这种方法容易导致催化剂表面 V_2O_5 团聚,导致活性组分的分布不均匀,且浪费含钒溶液。最近的研究表明,催化剂表面低聚态的 VO_x 物种具有更优异的脱硝活性^[21]。在补充活性组分过程中,控制负载量,实现活性组分的均匀分散,不仅可节约含钒溶液,还可提高催化剂性能。

表面活性剂是一种能使液体-液体间、液体-气体间、液体-固体间的表面张力或界面张力显著降

低的化合物。由于其亲水性基团和疏水性基团的存在,在不同溶液中表现出不同性质^[22-24],易于附着在固体表面,可改变水的润湿性和表面张力^[25],有利于目标物质的附着。有研究表明^[26-27],经过表面活性剂改性的催化剂载体可有效提高活性成分在水相中的分散性,减少团聚^[28-30],提高催化性能。

本文选取燃煤电厂失活的蜂窝式块状催化剂,将其酸洗后在含钒溶液中分别加入 3 种表面活性剂,通过饱和吸附曲线、表面张力曲线和脱硝效率确定最佳的表面活性剂种类和浓度。利用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散特征 X 射线光谱(EDS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、X 射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外吸收光谱(FT-IR)等手段分析催化剂的表面结构和活性组分的分散性,揭示催化剂的微观反应机制。本文的研究工作为废催化剂的循环再生和钒钨钛催化剂表面 V 物种的调控提供了新方法。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

燃煤电厂失活的蜂窝状整体式催化剂由山西格盟国际普丽环境有限公司提供,各实验样品均取自催化剂模块中心部位。样品结构为 2×2 孔,质量为 3.0 g,外形尺寸为 15 mm×15 mm×20 mm。表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 90%),双棕榈羧乙基羟乙基甲基硫酸甲酯铵盐(TEP-90, 90%)和聚氧乙烯醚(SEA-10, 90%),草酸($H_2C_2O_4$, 99%),偏钒酸铵(NH_4VO_3 , 99%),氢氟酸(HF, 40%),硝酸(HNO_3 , 99.7%),以上药品均购自国药集团,去离子水(DIW)由实验室自制。 O_2 (99.999%)、 N_2 (99.999%)、 NH_3 (2%)、 NO (2%)、 H_2 (90%)、 He (99.999%)购自太原安旭特种气体有限公司。

超声清洗仪(KQ-500DE)购自昆山市超声仪器有限公司,马弗炉(VULCAN3-550)购自托普仪器有限公司,烟气分析仪(Kane 9506)购自北京承天示优科技有限公司,质量流量控制器购自北京七星华创电子股份有限公司,程序控温仪(AI-708P)购自厦门宇电自动化有限公司。SEM(JSM-6010Plus)与能量色散特征 X 射线光谱仪(EDX-7000)均购自日本电子株式会社,傅里叶变换红外吸收光谱仪(Spectrum 3)购自美国赛默飞世尔科技公司,X 射线光电子能谱仪(ESCALAB Xi+)购自美国赛默飞世尔科技公司,电感耦合等离子体发射光谱仪(AVIO 200)购自美国珀金埃尔默科技公司,化学吸

附仪(AutoChem 2920)购自美国麦克仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂饱和吸水量的测定

将烘干的催化剂分散在 DIW 中,在室温下静置 24 h,称重测量其饱和吸水量。测量 3 次取平均值,结果为 0.41 g。

1.2.2 表面活性剂的饱和吸附量和表面张力测试

将 3 种表面活性剂分别配制成质量分数为 0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%、0.06% 的溶液,用等体积的上述溶液浸渍块状催化剂,得到不同质量分数溶液下催化剂的饱和吸附量,绘制饱和吸附量曲线。测量表面活性剂溶液的表面张力,绘制表面张力曲线。

1.2.3 催化剂的制备方法

将失活的块状催化剂置于超声清洗机中水洗 30 min,取出后用 DIW 漂洗,随后用 0.05 mol/L 的硫酸溶液酸洗 30 min,再用 DIW 漂洗,完成清洗步骤。

称取偏钒酸铵 0.552 g、无水草酸 0.85 g,于 50 mL 的 DIW 中水浴搅拌加热 2 h,制备得到含钒草酸氧钒活性补充液。根据饱和吸附量曲线和表面张力曲线计算表面活性剂临界胶束浓度,将 3 种表面活性剂溶液与草酸氧钒活性补充液混合。取 4 块清洗后的块状催化剂置于混合溶液中,并在超声清洗机中处理 30 min。取出后用 DIW 漂洗,转移至烘箱中,在 105℃ 下干燥 12 h,再置于 400℃ 马弗炉中煅烧 2 h,即得到产物催化剂,分别命名为 R-VWTi-CTAB、R-VWTi-SEA-10、R-VWTi-TEP-90 及对照组 R-VWTi(未被表面活性剂改性的再生催化剂)。失活催化剂命名为 W-VWTi。

1.2.4 催化剂活性的评价方法

失活和再生催化剂的 NH_3 -SCR 脱硝活性评价在固定床上进行,如图 1 所示。测试系统由质量流量计、气体混合罐、预热炉、加热炉、烟气分析仪等附件组成。将干燥焙烧后的催化剂置于石英管加热炉内。实验中模拟烟气气氛为 500 $\mu\text{L/L}$ 的 NH_3 、500 $\mu\text{L/L}$ 的 NO 、5% (体积分数) O_2 ,以 N_2 为载气,利用质量流量计控制各气体组分的流量,气体空速为 6 666 h^{-1} 。测试温度的范围为 200~400℃,每间隔 50℃ 测试一次反应器出口气体组成。脱硝反应转化率 η 通过公式计算:

$$\eta(\%) = \frac{([\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}})}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\%$$

式中, $[\text{NO}]_{\text{in}}$ 和 $[\text{NO}]_{\text{out}}$ 分别为反应器进口和出口处 NO 的浓度, $\mu\text{L/L}$ 。

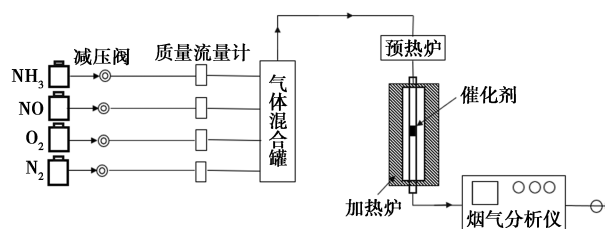


图 1 SCR 脱硝活性评价装置示意图

1.2.5 催化剂的表征方法

采用 SEM 观察催化剂表面的微观形貌,测试前用 Pt 靶溅射 30 s,以提高样品的导电性。工作电压为 5 kV,工作距离为 10 mm,采用 EDS 测试催化剂表面的元素组成和分布。采用 FT-IR 分析催化剂表面的官能团,该光谱仪检测器为 LN-MCT,测试范围为 400~4 000 cm^{-1} ,光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。利用 XPS 分析催化剂表面 V 和 O 元素的化学态,通过污染碳的 1s 谱(284.8 eV)对样品进行荷电校正。利用 ICP-OES 测试催化剂中元素的含量。测试前,取 0.05 g 样品,溶解于 3 mL HF(40%) 和 5 mL HNO_3 (99.7%) 的混合溶液中,在 180℃ 烘箱中消解 1.5 h,之后将 V 标准溶液的浓度分别稀释为 2、10、20、30、40 mg/L。采用化学吸附仪测得催化剂的 H_2 程序升温还原曲线(H_2 -TPR),每次测量时取 0.05 g 催化剂样品,在 150℃ 的高纯 He 气中脱气处理 1 h,冷却到 50℃ 后,将气氛切换成体积分数为 10% 的 H_2/He 混合物,吹扫 0.5 h,待基线稳定,以 10℃/min 的升温速率加热到 800℃。

2 实验结果与讨论

2.1 表面活性剂的饱和吸附量和表面张力测试

图 2 为催化剂浸渍不同质量分数和不同类型表面活性剂的饱和吸附曲线图。由图可以看出溶液质量分数从 0.01% 增长到 0.05%,CTAB 溶液在催化剂上的饱和吸附量由 0.38 g 增长到 0.53 g 时,达到最大值,增长曲线斜率为 3.5。当溶液浓度继续增长到 0.06% 时,饱和吸附量降至 0.51 g,衰减曲线斜率为 2。同样的当溶液质量分数从 0.01% 增长到 0.05% 时,SEA-10 溶液在催化剂上的饱和吸附量增长到 0.44 g,增长曲线斜率为 1,当溶液质量分数继续增长到 0.06% 时,饱和吸附量降至 0.42 g,衰减曲线斜率为 1。而溶液质量分数从 0.01% 增长到 0.04% 时,TEP-90 溶液在催化剂上的饱和吸附量增长至 0.41 g,当溶液浓度继续增长至 0.06% 时,饱和吸附量降至 0.38 g。随着溶液质量分数升高,不同

表面活性剂的饱和吸附量先线性增大达到极值,然后线性下降,这是因为表面活性剂分子在溶液中达到临界胶束浓度(CMC)^[31]时,会与疏水性基团结合,形成胶束。在 CMC 下,表面活性剂分子具有最大的饱和吸附量,理论上可以最大程度的吸附 V⁵⁺,使再生催化剂有最高的活性组分负载量。

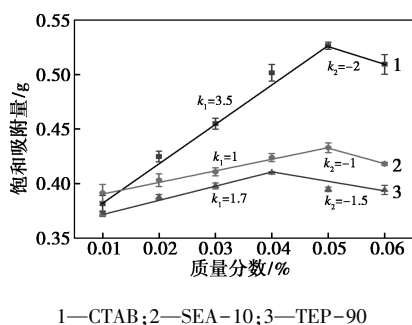


图 2 不同质量分数、不同种类表面活性剂饱和吸附曲线

图 3 为表面活性剂溶液的表面张力随溶液浓度变化的曲线图。当溶液浓度从 0.01% 增加到 0.04% 时,3 种表面活性剂溶液的表面张力单调递减,在浓度为 0.04% 时,3 种表面活性剂溶液的表面张力均达到极小值,SEA-10 和 TEP-90 溶液的极值接近,均为 70.8 mN/m 左右,CTAB 溶液的极值最小,为 70.3 mN/m 左右。继续增大溶液的浓度,CTAB 和 TEP-90 溶液的表面张力小幅增长,而 SEA-10 溶液的表面张力增长幅度较大,可恢复至 71.0 mN/m。这是因为当表面活性剂浓度较低时,其亲水性基团指向水相,疏水性基团指向气相,形成定向均匀的单分子膜^[32]。此时,表面活性剂-空气界面取代了水-空气界面。使溶液的表面能降低,从而降低表面张力。随着浓度逐渐升高,溶液表面聚集的表面活性剂分子越多,表面张力越降低,直至溶液表面被表面活性剂分子覆盖,即达到溶液的 CMC 值,此时表面张力降至最小。表面张力减小,

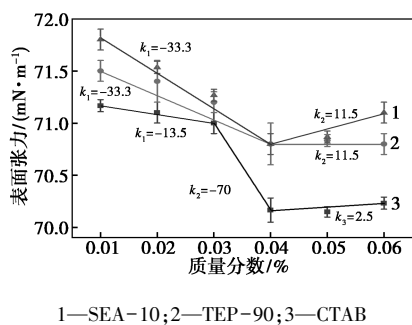


图 3 表面活性剂溶液的表面张力随质量分数变化的趋势图

其吸附能力增加。当溶液浓度为 0.04% 时,溶液的吸附能力最大,所能吸附的活性组分最多,因此选择 0.04% 作为后续实验的标准浓度。

2.2 催化剂的脱硝活性测试

图 4 为失活催化剂和再生催化剂 SCR 脱硝反应的 NO 转化率随温度变化的趋势图,其中再生催化剂用添加了不同表面活性剂的含钒溶液进行浸渍处理。在 200~300℃ 范围内,未添加表面活性剂和添加 CTAB 的再生催化剂的脱硝活性均优于失活催化剂,其中经 CTAB 改性的再生催化剂性能最佳。而 TEP-90 改性的催化剂的 NO 转化率较于失活催化剂未有明显提高,SEA-10 改性催化剂的 NO 转化率相较于失活催化剂有一定程度的下降,其幅度最大可达 10%。在 300~400℃ 范围内,TEP-90 处理的催化剂的 NO 转化率较于失活催化剂有提高,最高达到 10%。SEA-10 处理的催化剂在 350℃ 的 NO 转化率与失活催化剂相近,在 400℃ 的 NO 转化率比失活催化剂高出 10%。未经表面活性剂处理的催化剂在 300~400℃ 范围内的脱硝活性较于失活催化剂提高程度不高。CTAB 处理的催化剂的 NO 转化率比失活催化剂高 10%~20%,其中,该催化剂在 350℃ 时,NO 转化率最高,为 95%。作为非离子表面活性剂 SEA-10 在溶液中不发生解离,与 V⁵⁺ 作用较弱,对再生催化剂的负载量和分散度影响不大,甚至抑制活性组分与载体间的相互作用,因此催化剂性能较差。而 CTAB 作为阳离子表面活性剂,可促进 V⁵⁺ 在载体上的负载和分散,因而提高催化剂活性。

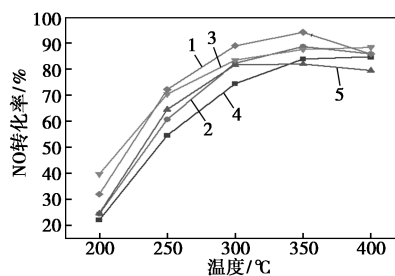
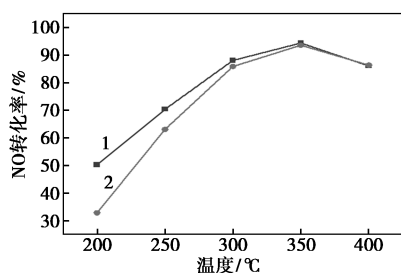


图 4 各催化剂的 NO 转化率随温度变化曲线图

图 5 为清洗再生处理(表面活性剂 CTAB 改性)后的催化剂在反应气氛中加入 10% 的水蒸气前后 NO 转化率随温度变化的趋势图。在 200~300℃ 范围内,通入水蒸气后,催化剂的 NO 转化率下降明显,下降程度最高可达 20%。在 300~400℃ 范围内,通入水蒸气前后,催化剂活性没有明显区别。水蒸

气在低温段引起的催化剂活性下降,主要是因为 H_2O 分子与反应物分子的竞争吸附所致。在 V_2O_5 催化剂上的 SCR 反应遵循 Eley-Rideal (E-R) 机理^[33],即吸附态的 NH_3 与气相中 NO 发生反应,生成 H_2O 和 N_2 。 H_2O 在低温导致催化剂活性衰减,而在高温区几乎无影响,说明 H_2O 对反应的影响主要是吸附在 NH_3 分子上,阻碍 NO 分子与 NH_3 反应。当温度较高时, H_2O 在 NH_3 上脱附,阻碍作用消失,因此对活性几乎没有影响。由此可说明经 CTAB 改性后催化剂不仅脱硝活性良好还具有一定抗水能力。

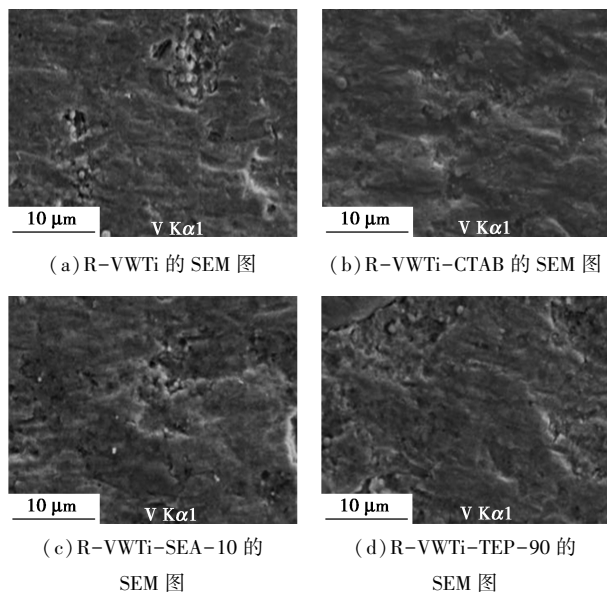


1—R-VWTi-CTAB; 2—R-VWTi-CTAB+10% H_2O

图5 水蒸气处理前后催化剂的 NO 转化率随温度变化曲线图

2.3 催化剂的结构分析

图6为再生催化剂的SEM照片和元素分布映射图。未添加表面活性剂和分别添加3种表面活性剂的再生催化剂均为紧密堆积在载体上的纳米级颗粒。未添加表面活性剂时,催化剂的活性组分存在较大的空隙,分布不均匀,且存在较多的团聚体。经过表面活性剂改性后,催化剂的活性组分均分布较均匀,团聚现象减弱,其中,由CTAB改性后的催化

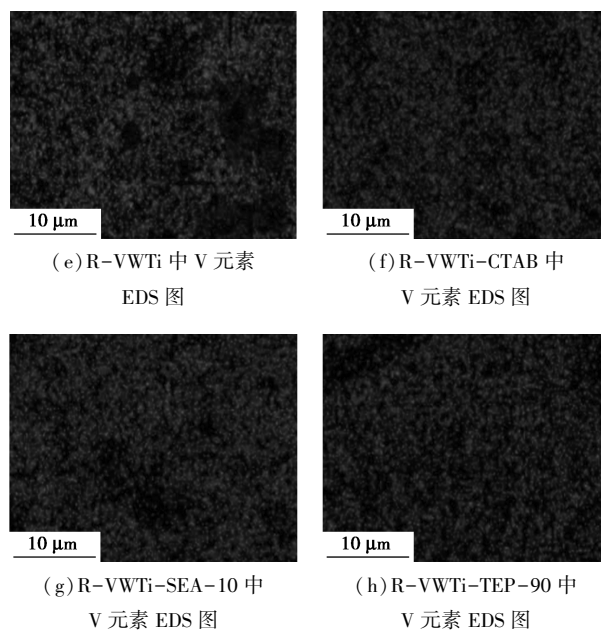


(a) R-VWTi 的 SEM 图

(b) R-VWTi-CTAB 的 SEM 图

(c) R-VWTi-SEA-10 的 SEM 图

(d) R-VWTi-TEP-90 的 SEM 图



(e) R-VWTi 中 V 元素 EDS 图

(f) R-VWTi-CTAB 中 V 元素 EDS 图

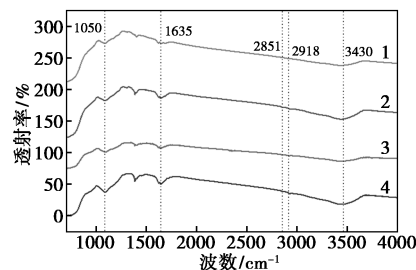
(g) R-VWTi-SEA-10 中 V 元素 EDS 图

(h) R-VWTi-TEP-90 中 V 元素 EDS 图

图6 再生催化剂的 SEM 照片和相应的元素 EDS 图

剂,其表面上活性组分分散性最均匀,促进反应物分子在催化剂表面的吸附、传递和表面反应,从而加速化学反应,提高脱硝性能。

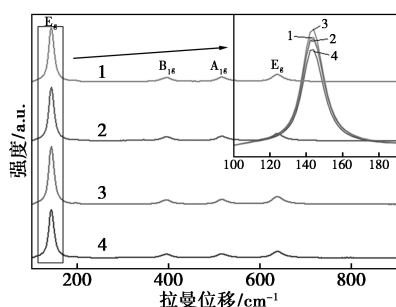
图7为再生催化剂的 FT-IR 光谱, 1050 cm^{-1} 处的吸收峰归属为催化剂表面的 $V^{5+}=O$ 的伸缩振动, 1635 cm^{-1} 和 3430 cm^{-1} 两处则分别为 $H=O=H$ 的弯曲振动和 $-OH$ 的伸缩振动。经表面活性剂 CTAB 和 TEP-90 改性后,其特征峰强度明显增加,说明加入表面活性剂后明显增加了活性组分的负载量。在 2851 cm^{-1} 和 2918 cm^{-1} 处出现两个较小的吸收峰,对应于亚甲基 ($-CH_2-$) 和甲基 ($-CH_3$) 的不对称伸缩振动,这可能是残留在催化剂表面的表面活性剂分子所致。甲基和亚甲基基团在催化剂表面占据一定的空间位置,可能会改变催化剂的整体空间结构从而影响反应物在催化剂表面的吸附和反应路径^[34]。



1—R-VWTi-TEP-90; 2—R-VWTi-SEA-10; 3—R-VWTi; 4—R-VWTi-CTAB

图7 催化剂的红外吸收光谱

图 8 为催化剂样品的拉曼谱图, 396、515 cm^{-1} 和 638 cm^{-1} 处的特征峰归属于锐钛矿型 TiO_2 结构^[35], 说明 4 种催化剂样品均具有清晰的锐钛矿结构。在 145 cm^{-1} 处, O—Ti—O 键的 E_g 弯曲振动强度略有差异。经表面活性剂改性后的催化剂样品强度明显弱于未改性样品, 说明表面活性剂的改性使得催化剂上 V 活性组分掺杂到 TiO_2 中形成固溶体^[36], 且表面活性剂 CTAB 改性后样品强度更弱, 说明其掺杂的 V 活性组分更多, 进而显著提升催化剂的脱硝活性。



1—R-VWTi-TEP-90; 2—R-VWTi-SEA-10; 3—R-VWTi;
4—R-VWTi-CTAB

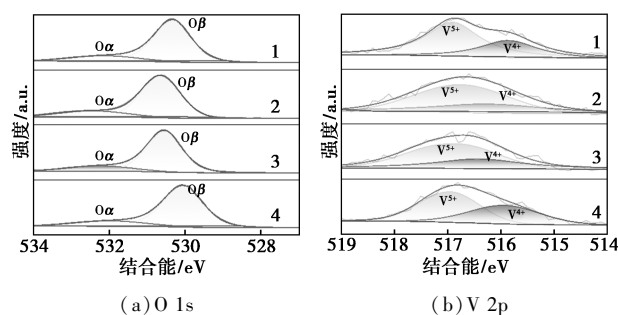
图 8 催化剂的拉曼光谱

表 1 为催化剂中 V 元素的含量。经表面活性剂改性后, V 含量明显提升, CTAB 改性后的催化剂上 V 含量最高, 其次为 TEP-90 和 SEA-10 改性的再生催化剂。SEA-10 改性的再生催化剂虽然 V 含量高于未经表面活性剂改性的催化剂, 但是脱硝活性比未经表面活性剂改性的催化剂差, 这可能是因为该表面活性剂未能改善催化剂上活性组分的分散性, 且残留的表面活性剂分子可能对反应物的吸附和表面反应有抑制作用。TEP-90 改性催化剂的 V 负载量较失活催化剂和未改性催化剂有大幅提升, 但是脱硝活性未见有明显改善。总体而言, CTAB 分子改性的催化剂不仅有优异的脱硝活性, V 负载量也优于未改性催化剂和 SEA-10、TEP-90 改性的催化剂, 说明该催化剂对于 V 基 SCR 催化剂有明显的改善作用。

表 1 催化剂中 V 元素的含量(基于 ICP-OES)

样品名称	V 元素含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
R-VWTi-CTAB	4.475
R-VWTi-TEP-90	4.330
R-VWTi-SEA-10	4.172
R-VWTi	4.081
W-VWTi	3.370

图 9 为不同催化剂的 XPS 谱图, 表 2 为 XPS 谱图中 O_α 、 V^{5+} 比例。V 2p 的 XPS 谱图可拟合为两个特征峰, 即位于 517 eV 的 V^{5+} 和位于 516 eV 的 V^{4+} 。相比于未改性的催化剂, 改性催化剂上 V^{5+} 的比例均有大幅提高, 其中 CTAB 改性催化剂具有最高的 V^{5+} 比例。 V^{5+} 物种相比于 V^{4+} 更易于吸附和活化 NH_3 , 从而降低 SCR 反应的活化能, 提高反应速率。几种催化剂的 O 1s 谱图可拟合为两个特征峰, 分别归属于位于 530.2 eV 的表面晶格氧 (O_β) 和位于 532.0 eV 的表面吸附氧 (O_α), 经过表面活性剂分子改性后, 表面吸附氧的比例明显增加, 经过 CTAB 分子改性的催化剂具有最高的表面活性氧比例。表面活性氧物种的反应活性优于表面晶格氧, 更易于通过质子转移反应将 $\text{NH}_3\cdot$ 活化为 $\text{NH}_2\cdot$, 进而与气相中的 NO 反应。同时表面活性氧在反应过程中被消耗后, 形成氧缺陷, 易于活化气相中的 O_2 , 从而降低总反应的活化能, 提高反应速率^[37]。



1—R-VWTi-CTAB; 2—R-VWTi-TEP-90; 3—R-VWTi-SEA-10;
4—R-VWTi

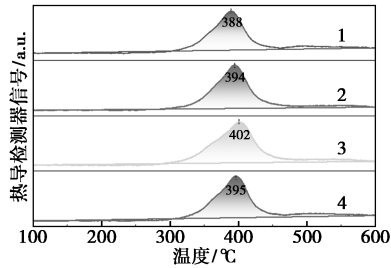
图 9 催化剂的 XPS 谱图

表 2 催化剂 XPS 谱图 O_α 、 V^{5+} 比例表

	R-VWTi-CTAB/%	R-VWTi-TEP-90/%	R-VWTi-SEA-10/%	R-VWTi/%
O 1s	23.3	19.0	18.2	18.0
$\text{O}_\alpha/(\text{O}_\alpha+\text{O}_\beta)$				
V 2p	68.7	66.3	66.1	58.1
$\text{V}^{5+}/(\text{V}^{5+}+\text{V}^{4+})$				

图 10 为几种催化剂的 H_2 -TPR 曲线, 未经表面活性剂改性的催化剂的 H_2 还原峰温度为 395 $^\circ\text{C}$, H_2 还原峰的温度越低, 说明材料的可还原性越强, 对于 SCR 反应越有利。经过 SEA-10 改性的催化剂的 H_2 还原峰温度高于其他再生催化剂, 说明该催化剂的可还原性降低, 不利于 SCR 反应, 这与活性评价结果一致。经过 TEP-90 改性的催化剂的 H_2 还原

峰温度与未改性催化剂基本一致,同样说明该表面活性剂分子改善效果不佳。而经过 CTAB 分子改性的催化剂, H_2 还原峰温度明显降低,说明该表面活性剂分子有效的改善了催化剂的氧化还原能力,有助于 SCR 反应,这与活性评价结果一致。



1—R-VWTi-CTAB; 2—R-VWTi-TEP-90; 3—R-VWTi-SEA-10;
4—R-VWTi

图 10 催化剂的 H_2 -TPR 曲线图

3 结论

本文对燃煤电厂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 失活催化剂的再生进行研究,将失活催化剂清洗过后,在含 V 溶液中添加 3 种表面活性剂分子 (CTAB、TEP-90 和 SEA-10) 改善 V 活性组分在失活催化剂上的浸渍过程,优化出了最佳浸渍工艺,揭示了表面活性剂分子与催化剂的作用机制及对 SCR 反应催化活性的调变机制。

(1) 通过表面张力曲线确定 3 种表面活性剂的 CMC 均为 0.04%, 添加 3 种表面活性剂均可提高活性组分的负载量。

(2) 添加 CTAB 分子可将再生催化剂的脱硝活性改善 10% 左右,在 350°C 下 NO 转化率可达 95%。

(3) CTAB 分子与溶液中的 V^{5+} 和失活催化剂载体有最强的相互作用,使催化剂上 V 的含量达到 4.475 mg/L, 大幅提高活性组分中 V^{5+} 和表面活性氧的比例,提高催化剂的低温可还原性。这些因素均有助于提高再生催化剂的脱硝活性。本研究改进了 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 失活催化剂的再生方法,为活性组分中 V 物种的结构调变提供了新见解。

参考文献

[1] 冀佳蓉. 燃煤电厂催化脱硝技术在我国的应用[J]. 科技与创新, 2014, (4): 1-2.
[2] 许玲, 武增华. 煤燃烧过程中 NO_x 产生机制及影响因素[J]. 环境保护, 1998, (5): 3.
[3] Iwasaki M, Shinjoh H. A comparative study of "standard", "fast" and " NO_2 " SCR reactions over Fe/zeolite catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 390(1): 71-77.

[4] Du Y, Huang Z, Zhang J, et al. Fe_2O_3/HY catalyst: A microporous material with zeolite-type framework achieving highly improved alkali poisoning-resistant performance for selective reduction of NO_x with NH_3 [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(12): 7078-7087.
[5] Lai J K, Wachs I E. A Perspective on the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 by supported $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts [J]. ACS Catalysis, 2018, 8(7): 6537-6551.
[6] 王宝冬, 汪国高, 刘斌, 等. 选择性催化还原脱硝催化剂的失活、失效预防、再生和回收利用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(S1): 133-139.
[7] Hou Y, Cai G, Huang Z, et al. Effect of HCl on V_2O_5/AC catalyst for NO reduction by NH_3 at low temperatures [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 247: 59-65.
[8] Hu W, Gao X, Deng Y, et al. Deactivation mechanism of arsenic and resistance effect of SO_4^{2-} on commercial catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 293: 118-128.
[9] Li X, Li X, Yang R T, et al. The poisoning effects of calcium on $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst for the SCR reaction: Comparison of different forms of calcium [J]. Molecular Catalysis, 2017, 434: 16-24.
[10] Castellino F, Rasmussen S B, Jensen A D, et al. Deactivation of vanadia-based commercial SCR catalysts by polyphosphoric acids [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(1): 110-122.
[11] 王乐乐, 姚燕, 王丽朋, 等. 燃煤电厂废气脱硝催化剂处理利用技术探讨[J]. 华电技术, 2017, 39(9): 67-70, 79.
[12] Peng Y, Li J, Shi W, et al. Design strategies for development of SCR catalyst: Improvement of alkali poisoning resistance and novel regeneration method [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(22): 12623-12629.
[13] Li M, Liu B, Wang X, et al. A promising approach to recover a spent SCR catalyst: Deactivation by arsenic and alkaline metals and catalyst regeneration [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 342: 1-8.
[14] Khodayari R, Odenbrand C U I. Regeneration of commercial $TiO_2-V_2O_5-WO_3$ SCR catalysts used in bio fuel plants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 30(1): 87-99.
[15] Peng Y, Li J, Si W, et al. Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168/169: 195-202.
[16] Qi C, Bao W, Wang L, et al. Study of the $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst synthesized from waste catalyst on selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Catalysts, 2017, 7(4): 110.
[17] Xue Y, Wang Y. Effective industrial regeneration of arsenic poisoning waste selective catalytic reduction catalyst: Contaminants removal and activity recovery [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(34): 34114-34122.
[18] Yu Y, Meng X, Chen J, et al. Deactivation mechanism and feasible regeneration approaches for the used commercial NH_3 -SCR catalysts [J]. Environmental Technology, 2016, 37(7): 828-836.
[19] Tian Y, Yang J, Liu L, et al. Insight into regeneration mechanism

- with sulfuric acid for arsenic poisoned commercial SCR catalyst [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(1): 387–394.
- [20] Wang Y, Ge D, Chen M, *et al.* A dual-functional way for regenerating NH_3 -SCR catalysts while enhancing their poisoning resistance [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 117: 69–73.
- [21] He G, Lian Z, Yu Y, *et al.* Polymeric vanadyl species determine the low-temperature activity of V-based catalysts for the SCR of NO_x with NH_3 [J]. *Science Advances*, 2018, 4(11): eaau4637.
- [22] Zhu K, Ju Y, Xu J, *et al.* Magnetic nanomaterials: Chemical design, synthesis, and potential applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(2): 404–413.
- [23] Lyu X, You X, He M, *et al.* Adsorption and molecular dynamics simulations of nonionic surfactant on the low rank coal surface [J]. *Fuel*, 2018, 211: 529–534.
- [24] Song Q, Zhao H, Jia J, *et al.* Characterization of the products obtained by pyrolysis of oil sludge with steel slag in a continuous pyrolysis-magnetic separation reactor [J]. *Fuel*, 2019, 255: 115711.
- [25] Koca H D, Doganay S, Turgut A, *et al.* Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 1664–1674.
- [26] Yu F, Nie W, Zhou W, *et al.* Performance evaluation of Mn-Ce/cordierite catalyst modified by green surfactant to remove NO_x in underground mines at low temperatures [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106499.
- [27] Lei Z, Yang J, Hao S, *et al.* Application of surfactant-modified cordierite-based catalysts in denitration process [J]. *Fuel*, 2020, 268: 117242.
- [28] Zhang L, Wen X, Kong T, *et al.* Preparation and mechanism research of Ni-Co supported catalyst on hydrogen production from coal pyrolysis [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 9818.
- [29] Trapalis A, Todorova N, Giannakopoulou T, *et al.* TiO_2 /graphene composite photocatalysts for NO_x removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 637–647.
- [30] Bakshi M S. How surfactants control crystal growth of nanomaterials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(2): 1104–1133.
- [31] Gaudin T, Rotureau P, Pezron I, *et al.* Investigating the impact of sugar-based surfactants structure on surface tension at critical micelle concentration with structure-property relationships [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 516: 162–171.
- [32] Yuan M, Nie W, Zhou W, *et al.* Determining the effect of the non-ionic surfactant AEO9 on lignite adsorption and wetting via molecular dynamics (MD) simulation and experiment comparisons [J]. *Fuel*, 2020, 278: 118339.
- [33] Xiang J, Du X, Wan Y, *et al.* Alkali-driven active site shift of fast SCR with NH_3 on V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalyst via a novel Eley-Rideal mechanism [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019.
- [34] Zhang Y, Birman V B. Effects of methyl substituents on the activity and enantioselectivity of homobenzotetramisole-based catalysts in the kinetic resolution of alcohols [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2009, 351(14/15): 2525–2529.
- [35] Gan L, Chen J, Peng Y, *et al.* NO_x Removal over V_2O_5 - WO_3 -TiO₂ prepared by a grinding method: Influence of the precursor on vanadium dispersion [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(1): 150–157.
- [36] Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂ [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1978, 7(6): 321–324.
- [37] Zheng Z, Zhang C, Li J, *et al.* Catalytic oxidation of formaldehyde by MnO_x-decorated anatase TiO₂ {001}: Investigation of the effect of calcination temperature on catalytic activity and reaction mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112578. ■
- (上接第 124 页)
- [13] Liu Z, Su R, Xu F, *et al.* The unique Fe₃Mo₃N structure bestowed efficient Fenton-like performance of the iron-based catalysts: The double enhancement of radicals and nonradicals [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(18): 2311869.
- [14] Jiang L, Chen X, Zhang S, *et al.* Waxberry-like Mo₂C@N doped carbon hierarchical structures for broadband electromagnetic absorptions [J]. *Carbon*, 2024, 229: 119553.
- [15] 薛文娟. 微米零价铁和 MOFs 衍生的含双金属的多孔碳在非均相电芬顿体系中对染料废水的催化降解研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2023.
- [16] Yin T, Wang Y, Zou S, *et al.* Fe/Mo bimetallic synergy system for ultra-highly efficient degradation of Rhodamine B [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 357: 130146.
- [17] Zhou H, Li M, Chen L, *et al.* Degradation of TCH by Fe₃O₄/B₄C catalyzed heterogeneous Fenton oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 995: 174787.
- [18] Tian S, Cai X, Zhou X, *et al.* S vacancies and heterojunction modulated MoS₂/C@Fe₃O₄ towards improved full-spectrum photo-Fenton catalysis: Enhanced interfacial charge transfer and NIR absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155430.
- [19] Liu X, Yan X, Liu W, *et al.* Switching of radical and nonradical pathways through the surface defects of Fe₃O₄/MoO₃S_y in a Fenton-like reaction [J]. *Science Bulletin*, 2023, 68(6): 603–612.
- [20] Wang J, He F, Fang J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by β-FeOOH@Cia-MoS₂ for enhancing degradation of tetracycline: Significant roles of surface functional groups and Fe/Mo redox reactions [J]. *Chemosphere*, 2024, 364: 143152.
- [21] Li W, Zhou D, Jiang H, *et al.* MoO₂ co-catalytic Fe³⁺/periodate for tetracycline degradation: Key role of Fe/Mo cycling and high-valent iron [Fe(IV)] generation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 346: 127509.
- [22] Liu H, Cheng M, Liu Y, *et al.* MoS₂/FeS₂ heterojunction nanocomposites efficiently activating H₂O₂ for pollutant control: Insights into the mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 355: 129659.
- [23] Li M, Li Y W, Yu P F, *et al.* Exploring degradation mechanism of tetracycline via high-effective peroxymonosulfate catalysts of montmorillonite hybridized CoFe composites and safety assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130930. ■