节能环保与综合利用

烧结烟气$V_2O_5-WO_3/TiO_2$催化剂失活及再生

钱立新[a]，杨 涛[a]，龙红明[a,b]，丁 龙[a]，余正伟[a]
（安徽工业大学 a. 冶金工程学院；b. 冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室，安徽 马鞍山 243002）

摘 要： 通过实验室模拟烧结烟气脱硝、脱二噁英催化剂Na_2SO_4和K_2SO_4中毒（以氯苯作为二噁英的模拟物）现象，并利用水洗方式对中毒后的催化剂进行再生。通过BET、NH_3-TPD和H_2-TPR等方法对催化剂表面的理化性能进行分析。结果表明：负载Na_2SO_4和K_2SO_4会造成催化剂不同程度地失活；水洗再生可以恢复催化剂的脱硝活性至新鲜催化剂的96%以上，但对催化降解氯苯活性恢复有限。此外，水洗可以有效地去除催化剂表面的Na、K离子，恢复催化剂的比表面积、酸性位点数量以及表面物种还原性。

关键词： 催化剂；NO；二噁英；中毒；再生
中图分类号： TF046.4；O643.36+1；X701　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1000-8764(2020)04-0071-06
doi： 10.13403/j.sjqt.2020.04.058

Deactivation and regeneration of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts in the sintering flue gas

Qian Lixin[a], Yang Tao[a], Long Hongming[a,b], Ding Long[a], Yu Zhengwei[a]
(*a. School of Metallurgical Engineering; b. Anhui Province Key Laboratory of Metallurgy Engineering & Resources Recycling, Anhui University of Technology, Ma'anshan* 243002, *Anhui*)

Abstract The sintering flue gas denitrification and dioxin removal catalyst Na_2SO_4 and K_2SO_4 poisoning are simulated in the lab by taking Chlorobenzene as a simulant of dioxins, and the regeneration on the poisoned catalysts is carried out by water. In addition, the physical and chemical properties of all catalysts are analyzed by methods such BET, NH_3-TPD, H_2-TPR, etc. The results show that loading Na_2SO_4 and K_2SO_4 could cause different deactivation of the catalysts. Simultaneously, the regeneration by water could restore the denitration activity of the catalysts up to more than 96% of the fresh catalyst, while the recovery of catalytic degradation chlorobenzene activity is limited. Furthermore, the Na/K ions on the catalyst surface could be removed effectively by water, while and the specific surface area, the number of acidic sites, and the reducibility of surface species of the catalysts could be also restored.

Key words catalyst; NO; dioxins; poisoning; regeneration

铁矿烧结过程会产生大量污染物，包括SO_2、CO_2、NO_x、粉尘、挥发性有机污染物、二噁英类持久性有机污染物等[1-2]。近几年，随着我国钢铁行业推进实施烟气污染物超低排放[3]，针对烧结烟气特点，研究者开发了多种污染物减排技术，包括源头控制、过程减排和末端治理等。源头控制是以通过优化燃料结构、从源头减少污染物生成前驱物等实现污染物控制[4]；过程减排是指在烧结原料中添加尿素[5-6]、碳酰肼[7]、硫脲[8]等，实现多污染物协同减排；末端治理包括烟气循环技术[9-10]、活性炭吸附减排[11]、选择性催化还原（SCR）减

收稿日期：2020-04-09
基金项目：国家自然科学基金资助面上项目（51674002）；国家自然科学基金资助青年项目（51704009）；中国国家留学基金委资助项目（201908340086）
作者简介：钱立新（1992—），男，博士研究生，主要从事烧结过程污染物减排方向的研究。
通讯作者：龙红明（1979—），男，教授，博士生导师，主要从事冶金过程节能与减排及固废资源综合利用方向的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

排等。在工业应用案例中，太钢利用活性炭干法脱硫、脱硝同步脱除二噁英，污染物脱除效率分别达到98%、50%和94%以上[12-13]；宝钢四烧等采用了商用V_2O_5–WO_3/TiO_2(VWTi)催化剂进行烧结烟气NO_x减排，可降低NO_x质量浓度至小于50 mg/m^3，减排率达85%以上[14]。台湾中钢选用VWTi催化剂对烧结烟气污染物进行减排，脱硝、脱二噁英的效率均可以达到80%以上[15]。然而，由于烧结烟气成分复杂、烟气量大、粉尘质量浓度高且含有大量碱(土)金属和重金属[16]，催化剂的中毒失活已成为不可避免的问题。目前，针对烧结烟气特点，探讨碱金属中毒对VWTi催化剂同时脱硝、脱二噁英活性影响及中毒催化剂再生性能的研究报道相对较少。

本研究选用烧结烟气商用VWTi催化剂，模拟Na_2SO_4和K_2SO_4对其毒性作用，并采用水洗方法对催化剂进行再生，结合脱硝、脱二噁英活性测试和表征手段，对催化剂的中毒机理进行探讨，并揭示水洗再生对催化剂表面性能的影响，为VWTi催化剂在烧结烟气中的应用提供参考。

1 实验方法及装置

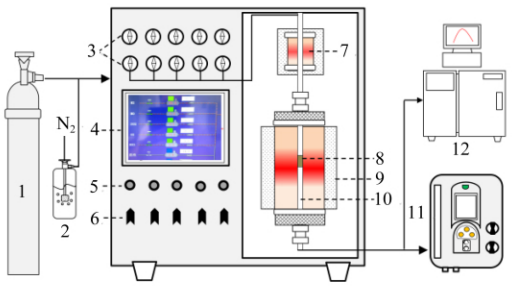
1.1 中毒催化剂制备及再生处理

选用商用蜂窝状V_2O_5–WO_3/TiO_2(VWTi)催化剂为原料(取自国内某钢铁企业烧结厂)，对新鲜催化剂进行研磨筛分，制取粒度小于0.25 mm的样品烘干备用。以Na_2SO_4和K_2SO_4为中毒前驱物，采用湿式浸渍法在新鲜催化剂表面负载质量分数为2%的Na_2SO_4和K_2SO_4，具体步骤：称取10 g新鲜催化剂样品和0.2 g中毒前驱物，将其按照固液比为1∶10溶于去离子水中，搅拌5 min后放置于70 ℃水浴中加热4 h，待液体被蒸干后将样品放置于105 ℃的烘箱中干燥12 h，最后在500 ℃马弗炉中煅烧5 h，制备得到失活催化剂样品，分别记为NaS和KS。

采用水洗方法对失活催化剂样品进行再生处理，称取一定量的NaS和KS催化剂样品，按照固液比为1∶20放入去离子水中洗涤，洗涤时间为30 min，搅拌速度为500 r/min，温度为25 ℃，洗涤结束后对再生催化剂样品进行过滤，并在105 ℃干燥箱中进行干燥12 h，经水洗后的催化剂样品分别记为NaS–W、KS–W。

1.2 催化活性评价

将新鲜、中毒和再生催化剂样品压制成小饼，然后破碎，制取粒度为0.25～0.38 mm的颗粒，进行样品活性检测。采用固定床反应器进行配气模拟烧结烟气特性，研究新鲜、中毒和再生催化剂的同时脱除NO和二噁英活性。根据以往研究经验，在实验阶段通常采用化学结构与二噁英相近的氯苯(CB)作为二噁英模拟物，用于模拟二噁英进行催化活性检测[17]，因此，试验选用CB作为二噁英替代物。入口混合气体的体积分数：v(NO)=0.03%、v(NH_3)=0.03%、v(CO)=0.5%、v(O_2)=16%、v(CB)=0.01%。气体总流量为160 mL/min，N_2作为平衡气体，CB采用N_2鼓泡方式通入混合气体中。实验前调整设定气体，并将0.2 g催化剂样品装填到石英管中，温度测量在150～450 ℃之间，温度间隔为50 ℃，当温度升高至设定值时，系统温度稳定20 min后，收集出口气体15 min，并采用便携式烟气分析仪(RBR，德国ECOM J2KN)检测NO_x质量浓度，采用气相色谱仪GC－9860在线分析CB质量浓度。催化反应装置示意如图1所示。



1—气体；2—CB发生器；3—压力表；4—控制面板；5—流量控制阀；6—进气阀；7—预热炉；8—催化剂；9—加热炉；10—石英管；11—烟气分析仪；12—气相色谱仪。

图1 催化剂活性测试反应装置

1.3 催化剂活性及再生效果评价

通过NO_x转化率(%)计算不同催化剂的SCR脱硝活性，计算公式：

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\varepsilon = \frac{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out}}{[NO_x]_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：ε 为 NO_x 转化率，%；$[NO_x]_{in}$ 为进气口烟气中 NO_x 的质量浓度，mg/Nm^3；$[NO_x]_{out}$ 为反应后出口烟气中 NO_x 的质量浓度，mg/Nm^3。

通过 CB 转化率(%)计算不同催化剂的催化降解 CB 活性，计算公式：

$$\eta = \frac{CB_{in} - CB_{out}}{CB_{in}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：η 为 CB 转化率，%；CB_{in} 和 CB_{out} 分别为反应器进、出口的 CB 质量浓度，mg/Nm^3。

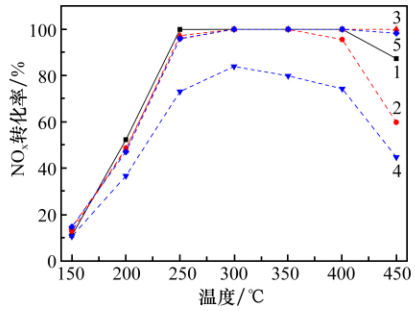
1.4　样品表征

采用 X 射线荧光光谱分析仪(美国，ARLAdvant' X Intellipower™ 3600)测定催化剂样品各元素质量分数；采用 BET 比表面分析仪(美国，ASAP－2020)测定催化剂样品的比表面积及孔结构；NH_3 程序升温解吸(NH_3-TPD)和 H_2 程序升温还原(H_2-TPR)检测分别在 N－3000 双通道色谱工作站设备上进行，用于测定催化剂的表面酸性和表面物种还原性能。

2　结果与讨论

2.1　催化剂脱硝、脱二噁英活性

对新鲜、中毒和水洗催化剂样品在 150～450 ℃温度范围内的 SCR 脱硝活性进行测定，结果如图 2 所示。由图 2 可知：新鲜催化剂具有良好的脱硝活性和较宽的活性温度窗口，在 250～400 ℃时脱硝活性保持大于 99%；负载 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 后，催化剂 SCR 脱硝活性呈现不同的降低趋势，总体表现为高温活性降低趋势大于低温活性；NaS 样品在 150～350 ℃时脱硝活性降低趋势较小，脱硝活性与新鲜催化剂基本相同，400～450 ℃时活性有所降低，特别是 450 ℃时脱硝效率由新鲜催化剂的 87.3% 降低到 59.7%；KS 样品脱硝活性降低较为显著，最高脱硝效率为 83.9%(300 ℃)，450 ℃时脱硝效率降低到了 44.8%；中毒催化剂水洗后 SCR 脱硝活性均可以恢复到新鲜催化剂水平，250 ℃时活性可以恢复到新鲜催化剂活性的 96% 以上，300～400 ℃时活性能恢复到接近 100%。值得说明的是，与新鲜催化剂相比，所有中毒催化剂的水洗样品在 450 ℃时活性均有较大幅度提升，脱硝活性达到 98.3% 以上，超过了新鲜催化剂在该温度点的脱硝活性(87.3%)。



1—新鲜催化剂；2—NaS；3—NaS-W；4—KS；5—KS-W。

图 2　水洗再生前、后催化剂的脱硝活性

对水洗前、后催化剂的元素组成进行 XRF 分析，结果如表 1 所示。由表 1 可知，水洗处理可以有效地去除负载在催化剂表面的碱金属离子，同时活性组分 V 和 W 没有明显地降低。此外，由于 SO_4^{2-} 离子属于可溶性酸根离子，水洗处理同样能够去除 SO_4^{2-} 离子。然而，水洗处理也降低了催化剂中原有的 S 质量分数，其值由新鲜催化剂的 0.84% 分别降低到 0.32%(NaS-W)和 0.32%(KS-W)，催化剂中原有的 S 经水洗后质量分数降低，可能是新鲜催化剂中含 S 物质部分为可溶性硫酸盐，水洗后这部分硫酸盐溶于水中被去除，造成水洗后样品中 S 质量分数低于新鲜催化剂水平。前人研究表明[18]，SO_4^{2-} 离子负载在催化剂表面，一方面可以为 NO 反应提供一些新的活性位点，这也是引入 Na_2SO_4 后，催化剂 SCR 活性降低较小的原因之一；另一方面 SO_4^{2-} 离子可以与 NH_3 发生副反应形成硫酸氨盐，堵塞催化剂的空隙，SCR 催化剂通常具有一定的活性“窗口”，催化剂中毒后，450 ℃时脱硝活性降低明显，可能是硫酸氨盐堵塞孔隙对高温活性影响更大。此外，水洗催化剂样品在 450 ℃时脱硝活性较新鲜催化剂有所提升，也可以证明 SO_4^{2-} 离子的去除抑制了 SO_4^{2-} 离子与 NH_3 反应生成硫酸氨盐，从而水洗催化剂在 450 ℃时具有较高的活性。

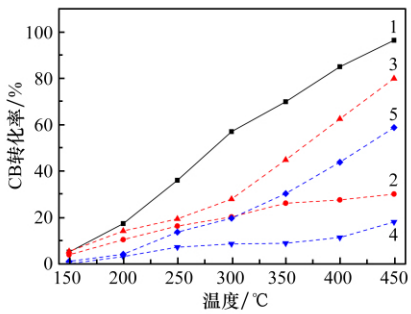
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 中毒催化剂水洗前、后的 XRF 分析结果

（质量分数） %

化学元素	新鲜催化剂	NaS	NaS-W	KS	KS-W
Ti	42.43	42.52	44.14	42.36	44.15
Si	6.11	5.66	5.89	5.69	5.91
Al	2.00	1.88	1.91	1.85	1.89
W	2.11	2.10	2.15	2.03	2.16
S	0.84	1.03	0.32	1.06	0.32
V	1.08	1.09	1.12	1.08	1.13
Ca	1.37	1.33	1.25	1.32	1.20
K	0.17	0.13	0.084	0.94	0.27
Na	0.17	0.63	0.12	0.18	0.01

在 150～450 ℃温度范围内，新鲜、中毒和水洗催化剂样品的 CB 降解活性检测结果如图 3 所示。由图 3 可知：新鲜催化剂的 CB 降解活性随温度升高而升高，负载 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 使得 CB 降解活性明显降低，与 SCR 脱硝活性变化趋势相同，K_2SO_4 中毒对 CB 降解活性影响大于 Na_2SO_4 中毒。300 ℃时，NaS 和 KS 样品的 CB 降解效率分别为 20.3% 和 8.6%，仅为新鲜催化剂的 35.0% 和 15.1%，说明 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 中毒使催化剂对 CB 降解几乎失活。水洗再生后，所有催化剂样品的催化降解 CB 能力有一定程度的恢复，NaS-W 样品活性恢复值高于 KS-W 样品，结合表 1 的 XRF 结果可以看出，其原因可能是水洗对 Na^+ 离子的去除能力强于对 K^+ 离子的去除能力。此外，两种中毒催化剂水洗再生后，高温活性恢复能力普遍高于低温活性恢复能力。然而，中毒催化剂样品水洗再生后的催化降解 CB 活性均难以恢复到新鲜催化剂样品的水平。



1—新鲜催化剂；2—NaS；3—NaS-W；4—KS；5—KS-W。

图 3 水洗再生前、后催化剂的催化降解 CB 活性

2.2 催化剂比表面积和孔结构

新鲜、中毒和水洗催化剂样品的 N_2 物理吸附－脱附等温线如图 4 所示。由图 4 可知，所有催化剂均表现出相似的等温线，属于典型的 IV 型等温线，并具有 H1 滞后环，且滞后环结束位置均在相对压力为 0.75 左右，但失活催化剂的吸附量较新鲜催化剂有微弱降低趋势；经过水洗后，催化剂样品的吸附量有明显回升。水洗前、后催化剂样品比表面积和孔结构参数变化情况如表 2 所示。由表 2 可知，Na_2SO_4 和 K_2SO_4 负载在催化剂表面会造成比表面积和总孔体积呈现变小趋势，K_2SO_4 负载造成的影响大于 Na_2SO_4 负载。然而，这些变化都是非常微弱的。前人研究表明[19]，催化剂比表面积、总孔体积和平均粒度的微弱变化不足以引起其活性的显著降低，因此，比表面积及孔结构的微弱变化并不是导致催化剂失活的主要原因。水洗后的催化剂样品比表面积和总孔体积均有不同程度的提高，甚至高于新鲜催化剂的值，这可能与催化剂中 SO_4^{2-} 离子被去除有关。同时，这也是水洗催化剂样品脱硝活性恢复的原因之一，这也可以解释水洗催化剂样品在450 ℃时

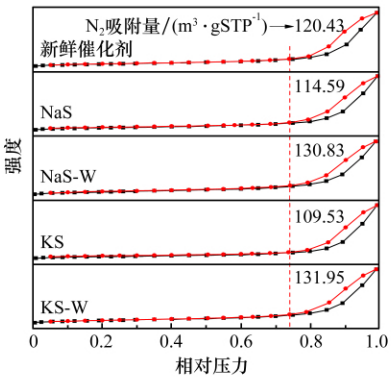


图 4 催化剂样品的 N_2 物理吸附－脱附等温线

表 2 不同催化剂比表面积和孔结构参数

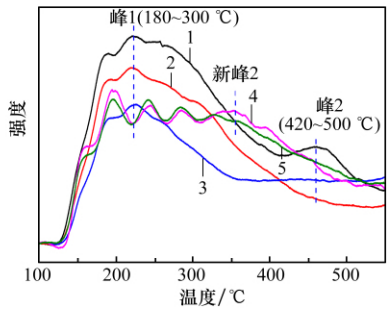
样品	比表面积 /($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔体积 /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径 /nm
新鲜催化剂	38.25	0.185	19.85
NaS	36.65	0.177	19.34
NaS-W	47.48	0.202	17.05
KS	31.80	0.169	21.31
KS-W	45.49	0.204	17.95

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的脱硝活性高于新鲜催化剂在该温度点活性的现象。

2.3　NH_3-TPD 结果

为了进一步研究 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 对催化剂的中毒及再生机理，对新鲜、中毒和再生的催化剂样品进行 NH_3 程序升温解吸检测实验，以考察催化剂表面酸性位点的变化情况，结果如图 5 所示。由图 5 可知，新鲜催化剂在 100 ~ 550 ℃的温度范围内出现了两个 NH_3 脱附峰，峰 1 位于 180 ~ 300 ℃处，峰 2 位于 420 ~ 500 ℃处，分别对应弱(BrØnsted 酸位)和强(Lewis 酸位) NH_3 结合位点。研究表明，催化剂表面 BrØnsted 酸位和 Lewis 酸位的数量及稳定性会直接影响其 SCR 脱硝反应和催化降解 CB 活性[18]。催化剂中毒后，其 BrØnsted 酸位的 NH_3 脱附峰形状均与新鲜催化剂 NH_3 脱附峰相似，但 NH_3 脱附峰面积明显减小，说明中毒催化剂样品的 NH_3 吸附能力较新鲜催化剂明显减弱。然而，相比之下，Lewis 酸位的 NH_3 脱附峰几乎消失，说明Na_2SO_4和K_2SO_4中毒对 Lewis 酸位的中毒影响更大。中毒催化剂经过水洗后，Lewis 酸位的 NH_3 脱附峰有所恢复，且该脱附峰位置向低温方向偏移。对于 BrØnsted 酸位的脱附峰未能恢复到新鲜催化剂水平，其原因可能是水洗去除了催化剂中原有的 SO_4^{2-} 离子，而 SO_4^{2-} 离子可以提供一些活性位点以增强 NH_3 吸附性能[18]。



1—新鲜催化剂；2—NaS；3—KS；4—NaS-W；5—KS-W。

图 5　催化剂的 NH_3-TPD 图谱

2.4　H_2-TPR 结果

研究表明，不仅表面酸性位点对催化剂活性有重要作用，V 元素的氧化还原能力也被认为是 SCR 反应和 CB 催化氧化的另一个关键特性[20]。因此，对催化剂样品进行 H_2 程序升温还原，测量表面物种的还原性，结果如图 6 所示。由图 6 可知，新鲜催化剂在 200 ~ 700 ℃之间检测到了 1 个还原峰，该还原峰属于 V^{5+} 被还原为 V^{3+} 的峰[20]。催化剂样品负载 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 后，还原峰明显向高温方向偏移，与新鲜催化剂相比，KS 样品的 H_2 还原峰温度偏移量最大，还原峰位置由新鲜催化剂的 472 ℃，升高到了 540 ℃，表明催化剂中 V 的活性降低，这可能是由于 Na、K 与催化剂中的 V 相互作用，与表面氧中心形成强的键合，改变了催化剂上活性位点周围的氧环境，导致表面元素的还原性下降，而且毒化能力与金属碱性强弱成正比[21]。水洗后的催化剂样品还原峰位置较新鲜催化剂向低温方向偏移，说明催化剂中 V 的还原性有所恢复，这可以解释催化剂水洗再生后脱硝活性有较好的恢复。但是再生样品的还原峰大小较新鲜催化剂明显减小，说明中毒催化剂水洗再生后，表面活性物质 V 的还原性还是受到了影响，但这一影响不能仅仅通过还原峰出现的温度位置来解释，需要进行进一步的研究，这也能解释再生后催化剂降解 CB 的活性未能较好恢复的现象。

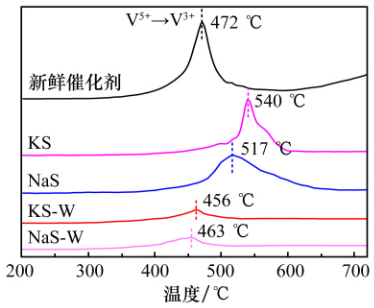


图 6　催化剂的 H_2-TPR 图谱

3　结　论

(1) 负载 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 在催化剂表面对其脱硝和催化降解 CB 能力均有失活作用，K_2SO_4 的失活作用明显高于 Na_2SO_4。水洗可以恢复催化剂的脱硝活性至新鲜催化剂的 96% 以上，但对催化降解 CB 能力恢复有限。

(2) 负载碱金属硫酸盐可以导致催化剂比表面积和孔结构发生微弱变化，并对催化剂的表面酸性位点的数量和稳定性产生影响，Na、K 对催化剂 Lewis 酸性位点降低作用高于对

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

BrØnsted 酸性位点，水洗再生可以恢复 Lewis 酸性位点对 NH_3 的吸附能力。

(3) 负载 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 会造成催化剂表面活性物质 V 的还原性降低，水洗可以恢复 V 的还原性，但还原峰面积明显减小，这可能是催化剂降解 CB 活性未能较好恢复的原因。

参考文献

[1] Qian L X, Chun T J, Long H M, et al. Emission reduction research and development of PCDD/Fs in the iron ore sintering [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018(117): 82 - 91.

[2] 周茂军，张代华. 宝钢烧结烟气超低排放技术应用及分析 [J]. 烧结球团，2019，44(3)：58 - 63.

[3] 纪光辉. 烧结烟气超低排放技术应用及展望 [J]. 烧结球团，2018，43(2)：59 - 63.

[4] 钱立新，龙红明，吴雪健，等. 铁矿石烧结过程中的二噁英检测方法研究 [J]. 环境污染与防治，2016，38(6)：34 - 38.

[5] 龙红明，李家新，王平，等. 尿素对减少铁矿烧结过程二恶英排放的作用机理 [J]. 过程工程学报，2010，10(5)：944 - 949.

[6] Long H, Wu X, Chun T, et al. Mechanism of Selective Desulphurization in Iron Ore Sintering Process by Adding Urea [J]. High Temperature Materials and Processes, 2017, 36(2): 183 - 188.

[7] 谈琰，戴帆，李咸伟，等. 碳酰肼对烧结过程二噁英生成的抑制作用 [J]. 环境污染与防治，2012(5)：48 - 53.

[8] Zhang Y D, Buekens A, Liu L N, et al. Suppression of chlorinated aromatics by nitrogen and sulphur inhibitors in iron ore sintering [J]. Chemosphere, 2016(155): 300 - 307.

[9] 李惠莹，王浩，金保昇. 浅谈烟气循环烧结工艺的发展现状及趋势 [J]. 烧结球团，2018，43(1)：61 - 65.

[10] 潘文，焦光武，高新洲，等. 烧结大烟道烟气循环利用合理的循环烧结面积控制研究 [J]. 烧结球团，2016，41(4)：49 - 53.

[11] Long H, Shi Q, Zhang H, et al. Application status and comparison of dioxin removal technologies for iron ore sintering process [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2018, 25(4): 357 - 365.

[12] 李强. 太钢烧结烟气二恶英减排技术应用及分析 [J]. 环境工程，2013，31(4)：93 - 96.

[13] 李国喜，王红斌. 太钢烧结烟气活性炭净化工艺的选择及应用 [C]//2013 年全国烧结烟气综合治理技术研讨会. 大同：中国金属学会，2013.

[14] 赵利明，陈海波. SCR 烟气脱硝技术在宝钢股份 4# 烧结机的应用 [J]. 烧结球团，2018，43(6)：29 - 33.

[15] 孟庆立，李昭祥，杨其伟，等. 台湾中钢 SCR 触媒在烧结场脱硝与脱二噁英中的应用 [J]. 武汉大学学报(工学版)，2012，45(6)：751 - 756.

[16] 朱德庆，石玥，潘建，等. 含锌杂料球团金属化烧结实验研究 [J]. 钢铁研究学报，2018，30(11)：866 - 873.

[17] Yan M, Li X D, Chen T, et al. Effect of temperature and oxygen on the formation of chlorobenzene as the indicator of PCDD/Fs [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(10): 1 637 - 1 642.

[18] Kong M, Liu Q C, 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.

[19] 高凤雨，唐晓龙，易红宏，等. 商用 SCR 催化剂的钠中毒及再生 [J]. 中南大学学报(自然科学版)，2015，46(6)：2 382 - 2 390.

[20] Chen L, Li J H, Ge M F. The poisoning effect of alkali metals doping over nano V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts on selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(2 - 3): 531 - 537.

[21] 熊丽仙，沈伯雄，杨晓燕，等. 纳米负载型 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂碱及碱土金属中毒 [J]. 环境化学，2010，29(4)：690 - 695.

(上接第 64 页)

[5] Meaders R C, Macpherson A R. Technical design of autogenousmills [J]. Mining Engineering, 1964(16): 81 - 83.

[6] Vermeulen L A. The lifting action of lifter bars in rotary mills [J]. Journal of The South African Institute of Mining & Metallurgy, 1985, 85(2): 51 - 63.

[7] 郑培，宋文绯，胡雄. 斗轮堆取料机塌料工况下挖掘阻力的 EDEM 仿真 [J]. 烧结球团，2019，44(6)：50 - 54.

[8] Tsuji Y, Tanaka T, Ishida T. Lagrangiannumerical simulation of plug flow of cohesionless particles in a horizonalpipe [J]. Powder Technology, 1992, 71(3): 239 - 250.

[9] Sakaguchi H, Ozaki E, Igarashi T. Plugging of the flow of granular materials during the discharge from a silo [J]. International Journal of Modern Physics B, 1993, 7(9 - 10): 1 949 - 1 963.

[10] Hertz H. On the contact of elastic solids [J]. Journal Für Die Rne und Angewandte Mathematik (Crelles Journal), 1981(92): 156 - 171.

[11] Mindlin R D, Deresiewicz H. Elastic spheres in contact under varying oblique forces [J]. J. Aappl. Mech., 1953, 20(3): 327 - 344.

[12] 李同清. 球磨机矿磨介质动力学行为研究 [D]. 徐州：中国矿业大学，2018.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net