Cr改性VPO/TiO_2低温SCR催化剂脱硝及抗硫、抗水性能

韦晋科[1]，陈 阳[1]，黎柳升[1]，郑睿子[2]，春铁军[2]，贾 勇[2]
(1. 广西柳州钢铁集团有限公司，广西 柳州 545002；2. 安徽工业大学 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室，安徽 马鞍山 243032)

摘要： 为了促进钢铁工业烟气脱硝技术发展，本文采用浸渍法制备VPO-PEG-Cr/Ti催化剂，并对其低温脱硝活性、抗硫抗水性能进行测试。活性测试结果表明：当$n(V)/n(P)$(摩尔比)为5，Cr质量分数为2%，活性组分负载量为10%时，催化剂在150～350 ℃温度范围内的脱硝率达98%以上；当反应温度为200 ℃，烟气中含2 600 mg/m^3 SO_2、8%的H_2O时，催化剂的脱硝效率几乎没有下降。结合NH_3-IR分析可知，磷酸和Cr的添加增加了催化剂的表面酸性，抑制了SO_2的吸附及催化转化，PEG和TiO_2增大了VPO催化剂的比表面积，增加了活性位点的暴露量。FT-IR、TG结果表明，通硫通水测试后，在催化剂表面几乎没有硫酸盐沉积，催化剂呈现出良好的抗硫抗水性能。

关键词： 选择性催化还原；催化剂；VPO/TiO_2；PEG；Cr；抗硫抗水性
中图分类号： X701.7；O643.36$^+$1 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2021)06－0008－07
doi： 10.13403/j.sjqt.2021.06.078

Performance of Cr-modified VPO/TiO_2 low-temperature SCR catalyst on denitration and resistance of sulfur and water

WEI Jinke[1], CHEN Yang[1], LI Liusheng[1], ZHENG Ruizi[2], CHUN Tiejun[2], JIA Yong[2]
(1. *Guangxi Liuzhou Steel Group Co., Ltd., Liuzhou* 545002, *Guangxi*, *China*; 2. *Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling of Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan* 243032, *Anhui*, *China*)

Abstract: In order to promote the development of flue gas denitrification technology in the steel industry, an impregnation method is used to prepare VPO-PEG-Cr/Ti catalysts, while their low-temperature denitrification activity and resistance of sulfur and water are tested. The activity test results show that when $n(V)/n(P)$ (molar ratio) is 5, Cr mass fraction is 2%, the amount of active component load is 10%, the denitrification rate of the catalyst reaches more than 98% in the temperature range of 150～350 ℃. When the reaction temperature is 200 ℃ and the flue gas contains 2 600 mg/m^3 SO_2 and 8% H_2O, the denitrification efficiency of the catalyst is hardly decreased. Combined with the NH_3-IR analysis, the addition of phosphoric acid and Cr increases the surface acidity of the catalyst and inhibits the adsorption and catalytic conversion of SO_2, PEG and TiO_2 increase the specific surface area of the VPO catalyst and the exposure of active sites. The FT-IR and TG results show that there is almost no sulfate deposition on the catalyst surface after the through-sulfur and through-water tests, and the catalyst shows good sulfur and water resistance.

Key words: selective catalytic reduction; catalyst; VPO/TiO_2; PEG; Cr; sulfur and water resistance

收稿日期： 2021－05－26；**修回日期：** 2021－07－26
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(51674002)
作者简介： 韦晋科(1984—)，男，工程师，从事工业烟气治理方面的工作。
通讯作者： 贾 勇(1981—)，博士，副教授，从事工业烟气脱硝方面的研究。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氮氧化物(NO_x)是我国主要大气污染物之一[1-2]。目前，燃煤烟气中的 NO_x 普遍采用 SCR 法进行控制，即在催化剂(主要是 V-W/Ti，最佳活性温度为 300 ~ 400 ℃)的作用下，以 NH_3 为还原剂将烟气中的 NO_x 还原成 N_2。焦炉、烧结等工业烟气是除燃煤烟气以外又一主要的 NO_x 排放源，其烟气温度一般低于 250 ℃，因此，商用 V-W/Ti 催化剂并不适用。此外，在燃煤等烟气的治理中，为了达到要求的反应温度，脱硝装置一般布置在锅炉省煤器和空气预热器之间，该区域粉尘质量浓度较高且含有大量 SO_2 和 H_2O，容易发生堵塞导致催化剂中毒而失活[3]，缩短催化剂的使用寿命。若能将脱硝装置布置在除尘器之后，则可以延长催化剂的使用寿命，节约成本。但是，除尘之后烟气温度有所降低，这就需要催化剂在低温下具有较高的脱硝活性。因此，研究开发具有较高活性和抗 SO_2、H_2O 毒化性能的低温脱硝催化剂具有重要的意义。

为了提高催化剂的耐硫性能，QIU 等[4]用硫酸溶液处理 $Mn-Co-Ce/TiO_2/SiO_2$ 催化剂，其活性和抗硫性能明显提高，他们认为酸化后催化剂表面酸度和比表面积的提高是催化活性和抗硫性能上升的主要原因；ROMERO 等[5]采用 NaOH 水热处理 TiO_2 的方法制备 TiO_2(NT)载体，相较于 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂，$V_2O_5-WO_3/NT$ 显示出更高的 NO_x 转化率，他们认为纳米管较强的表面酸度(Brønsted 和 Lewis)是改善催化活性和耐硫性的主要原因。由此可见，表面酸性对催化活性和抗硫性能有很大的影响。另外，SONG 等[6-7]在研究时也发现，载体的酸性位强弱对整体催化剂的抗硫性能有较大的影响。分析原因认为，SO_2 和 H_2O 会和 NH_3、NO 竞争吸附占据活性位点而降低催化剂的活性。因此，可以通过使用大比表面积的载体来提升催化剂的比表面积，使其活性位点总量增多，提高催化剂的脱硝性能和抗硫水毒害能力。JEONG 等[8]通过石墨烯负载钨(WO_3)纳米复合材料制备了具有较大比表面积的催化剂，认为较大的比表面积有利于 NH_3 的吸附和活化，LIU 等[9]采用大比表面积(380.5 m^2/g) TiO_2 作为载体制备 V_2O_5/TiO_2 催化剂，在一定程度上提高了催化剂的抗硫抗水性能。

本文从 SO_2 和 H_2O 的作用机理来考虑提高催化剂的抗硫抗水性能，利用钒基催化剂本身具有的耐硫性，以 VPO 为活性组分，大比表面积的 TiO_2 为载体，利用过渡金属 Cr 元素与大分子表面活性剂 PEG 为助剂来进一步调控催化剂的性能，采用浸渍法制备 $VPO-Cr/TiO_2$ 催化剂，并对该催化剂的结构特性及催化还原 NO_x 和抗硫抗水性能进行系统研究。

1　试验部分

1.1　催化剂制备

采用水相法制备钒磷氧化物(VPO)活性组分：配制浓度为 0.70 mol/L 的草酸溶液，称取一定质量的偏钒酸铵溶于草酸溶液中，在室温下将溶液搅拌 1 h；加入一定量的浓盐酸和质量分数为 85% 的磷酸，继续在室温下搅拌 2 h 至溶液呈现出墨绿色；在 90 ℃温度下水浴 8 h 至出现 VPO 湿凝胶，在 105 ℃温度的干燥箱中干燥 5 h 得到 VPO 干凝胶，最后在 350 ℃温度下煅烧 3 h 后得到 VPO。引入助催化剂，即在 VPO 制备的过程中加入一定量的聚乙二醇(PEG，分子量为 6 000)和硝酸铬，其他步骤完全相同。PEG 随磷酸和盐酸一起加入，然后将硝酸铬预先浸渍在草酸溶液中。

采用浸渍法制备催化剂：称取一定量的 VPO 粉末溶于蒸馏水中，再加入一定量的锐钛矿型 TiO_2；在室温下搅拌 1 h 后 90 ℃水浴 3 h，再在 105 ℃温度下干燥 5 h，最后，在 350 ℃下煅烧 3 h 制得成品催化剂。将该催化剂记为 *M* V(*X*) PO/TiO_2，其中：*M* 代表活性组分占整体催化剂的质量百分比，即负载量；*X* 代表 V 与 P 的摩尔比。如 10 V(5) PO/TiO_2 代表负载量为 10%，V、P 摩尔比为 5。若添加了 PEG 或硝酸铬，则记为 10 V(5) PO/TiO_2 + PEG 或 10 V(5) PO/TiO_2 + Cr。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.2 SCR 活性测试

采用钢瓶气来模拟实际烟气，模拟反应烟气包含 350 mg/m^3 NH_3、610 mg/m^3 NO、8% O_2，使用 N_2 作为平衡气。采用 8 mm 立式固定床净化装置来测试催化剂的活性和抗硫抗水性能，催化剂用量均为 0.5 g。活性测试温度为 180 ~ 350 ℃；抗硫抗水测试时，向石英管通入 500 ~ 2 600 mg/m^3 SO_2，4%~16% 的水蒸气，测试温度为 200 ℃。控制气体总流量为 100 mL/min，反应空速为 15 000 h^{-1}，采用烟气分析仪检测进出口气体中 NO_x 的质量浓度。NO_x 去除效率的计算方法如下。

$$\eta(NO_x) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：$\eta(NO_x)$ 为 NO_x 去除效率，%；C_{in}、C_{out} 分别代表进、出口的 NO_x 质量浓度，mg/m^3。

1.3 催化剂表征

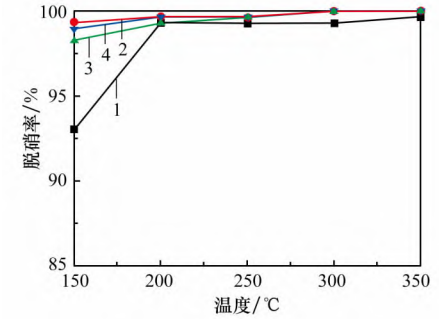
催化剂的比表面积采用低温氮气吸附(BET)法进行测定，分析仪器型号为金埃谱 V-sorb2008 P。热重(TG)分析用来测定催化剂在程序升温过程中的质量变化，采用岛津 DTG-60 H型热重差热分析仪进行测试。测试过程以 N_2 为保护气，最高升温至 950 ℃。催化剂表面的官能团和酸性采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)进行研究，分析设备型号为 MB154S，以 KBr 作为载体，测定波数范围为 50 ~4 000 cm^{-1}。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性测试与分析

2.1.1 活性测试

通过改变 $n(V)/n(P)$、负载量、草酸投加量、煅烧温度等条件，制得不同的催化剂，得到4种最佳催化剂的 NO 去除率如图1所示。由图1可知：在 350 mg/m^3 NH_3、610 mg/m^3 NO、8% O_2、空速为 15 000 h^{-1}的情况下，150 ℃测得的催化剂 NO 去除率均在 93% 以上，200 ~ 350 ℃NO 去除率达到 99% 以上。由此可知：偏钒酸铵与草酸的摩尔比为 1/2，偏钒酸铵与浓盐酸的摩尔比为 1/4，整体煅烧温度均为 350 ℃时，制得的 10 V(5) PO/TiO_2 催化剂具有最高的活性，添加一定量的助催化剂 PEG 和 Cr 元素均会提升其催化活性。



1—10 V(5) PO/TiO_2；2—10 V(5) PO/TiO_2 +0.5% PEG；3—10 V(5) PO/TiO_2 +2% Cr；4—10 V(5) PO/TiO_2 +0.5% PEG +2% Cr。

图1 4种最佳催化剂的 NO 去除率

Fig. 1 NO conversion on four best catalysts

2.1.2 BET 分析

采用低温 N_2 吸附来研究催化剂的比表面积，测试结果如表1所示。从表1可看出：4种催化剂均具有较大的比表面积。Cr 元素的掺杂不会影响比表面积，但 PEG 的加入会增大催化剂的比表面积，这与 BALAGANAPATHI 和 WANG[10-11] 的研究一致。PEG 作为大分子表面活性剂，它的添加有利于活性组分的均匀成核，同时起到造孔的作用。具有多孔疏松结构的活性组分在 TiO_2 上具有更好的分散性，最终使得整体催化剂的比表面积上升。

表1 催化剂的比表面积

Table 1 The specific surface area of the catalyst

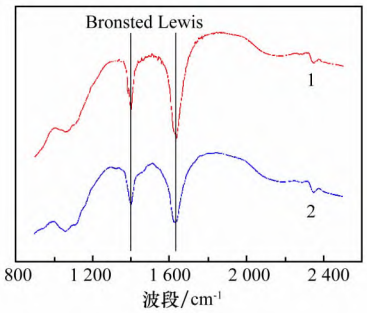
催化剂样品	煅烧温度/℃	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)
10 V(5) PO/TiO_2	350	171
10 V(5) PO/TiO_2 +2% Cr	350	177
10 V(5) PO/TiO_2 +0.5% PEG	350	213
10 V(5) PO/TiO_2 +0.5% PEG +2% Cr	350	217

2.1.3 表面酸性分析

利用 NH_3 吸附红外光谱(NH_3-IR)来表征掺杂 Cr 元素对催化剂表面酸性位的影响，结果如图2所示。由图2可知：每种催化剂在 1 401 cm^{-1}和 1 619 cm^{-1}处都有两个漫反射峰，分别对应 Brønsted 酸性位(V-OH 或 P-OH)上吸附的

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

NH^{4+}和 Lewis 酸性位(V = O)上吸附的配位态 NH_3[12-13]。没有掺杂 Cr 的催化剂 Brønsted 酸性位和 Lewis 酸性位点的数量均较低，这就说明 Cr 元素的掺杂可以明显提高催化剂的表面酸性，Cr 元素的掺杂可以增强表面 P 元素的富集，而 P 元素的高电负性，可以在 V-(O-P)键上产生极化和诱导效应，促使 V^{4+}中心形成较强的 Lewis 酸性位，并且表面较多的 P 元素可以产生更多的 P-OH，会导致 Brønsted 酸性位点的增强；同时，Cr 元素的加入，有利于 V^{5+}相的形成，这可能是催化剂 Lewis 酸性位点增加的另一个原因。PIERINI 等[14]的研究也支持 Cr 元素的掺杂可以有效促进 V^{5+}相的形成和较强的 Lewis 酸性位点的曝露。结合催化剂活性测试分析可知，酸量的增加有利于增加催化剂的脱硝活性。



1—10 V(5) PO/TiO_2 +2% Cr；2—10 V(5) PO/TiO_2。

图 2　催化剂表面 NH_3-IR 图谱

Fig. 2　NH_3-IR profile on the catalyst surface

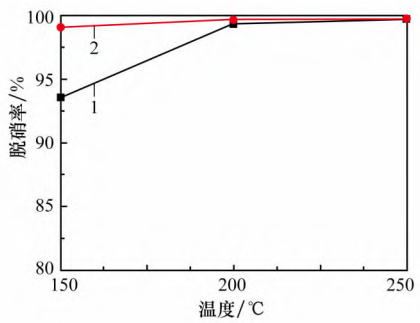
2.2　催化剂抗硫、抗水试验与分析

2.2.1　抗硫酸盐化试验

将上述两种催化剂在 150 ~250 ℃温度下进行 SO_2 和 NO_x 吸附实验：将系统稳定足够长的时间，然后切断所有气体，用 200 mL/min 的 N_2 进行吹扫 1 h，分别测试催化剂在对应温度下的活性，结果如图 3 所示。由图 3 可见，催化剂活性没有受到影响，这说明该催化剂具有良好的抗硫酸盐化性能，其表面没有或只有少量含 V、P 等的硫酸盐物质生成。

2.2.2　抗水试验

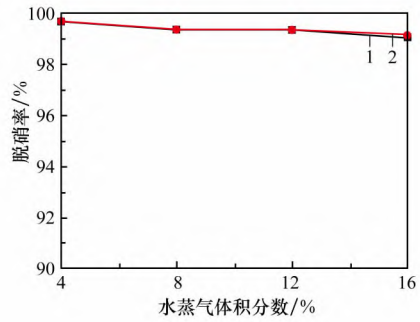
在其他条件不变情况下，控制反应温度为 200 ℃，通过蠕动泵控制水蒸气体积分数为4%~16%，测试催化剂活性，结果如图4所示。由



1—10 V(5) PO/TiO_2；2—10 V(5) PO/TiO_2 + 0.5% PEG +2% Cr。

图 3　抗硫酸盐化后催化剂的活性测试

Fig. 3　Activity test of the anti-sulphate catalyst



1—10 V(5) PO/TiO_2；2—10 V(5) PO/TiO_2 + 0.5% PEG +2% Cr。

图 4　抗水蒸气吸附试验

Fig. 4　Anti-water vapor adsorption test

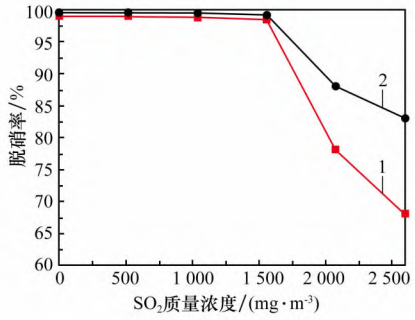
图 4 可以看出，在 4%~16% 水蒸气存在的情况下，催化剂活性几乎没有发生改变，这说明该催化剂具有良好的抗水毒化性能。

2.2.3　同时抗硫、抗水试验

对催化剂进行同时抗硫、抗水试验，测试条件：NO、NH_3 质量浓度分别为 610、350 mg/m^3，含氧量为 8%，平衡气为 N_2，反应空速为 15 000 h^{-1}，反应温度为 200 ℃，水蒸气体积分数为 8% 或 0%，由于一般工业实际烟气中的 SO_2 质量浓度大于 500 mg/m^3[15]，控制 SO_2 进气浓度为 500 ~2 600 mg/m^3，结果如图 5 所示。由图 5 可看出：当 SO_2 质量浓度较低时，催化剂的活性没有变化；当质量浓度大于 1 500 mg/m^3时，催化剂活性开始快速下降，直至通入 2 600 mg/m^3 SO_2 时，活性低于 70%，而添加了 PEG 和 Cr 元素的催化剂只下降到 80%。在水蒸气存在情况下，催化剂的活性降低更多。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

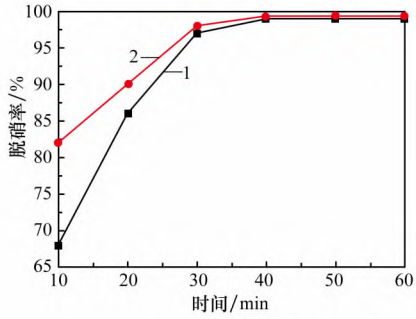
当反应系统稳定后，切断 SO_2 输入，不改变其它气体体积分数。继续试验，结果如图6所示。由图6可知，两种催化剂在30 min后逐渐达到之前的活性，这说明催化剂表面未发生硫酸铵盐的沉积或活性组分硫酸盐化。



1—10 V(5) PO/TiO_2；2—10 V(5) PO/TiO_2 + 0.5% PEG + 2% Cr(8%水蒸气)。

图5 SO_2 质量浓度对 NO_x 转化率的影响

Fig. 5 Effect of SO_2 concentration on NO_x conversion rat



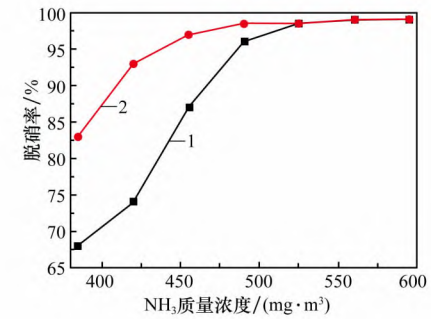
1—10 V(5) PO/TiO_2；2—10 V(5) PO/TiO_2 + 0.5% PEG + 2% Cr。

图6 切断 SO_2 对 NO_x 转化率的影响

Fig. 6 Effect of cutting SO_2 on NO_x conversion Rate

保持其他试验条件不变，采取逐渐增大 NH_3 的进气量来恢复催化剂活性，试验结果如图7所示。由图7可知：随着 NH_3 进气量的上升，催化活性不断上升，当 NH_3 进气量达到560 mg/m^3 时，催化剂可以达到98%以上的催化活性，此时出口仍有较高质量浓度的 SO_2，在水蒸气存在的情况下，则需要更多的 NH_3，这可能是因为水蒸气可以促进 SO_2 与 NH_3 之间的反应。

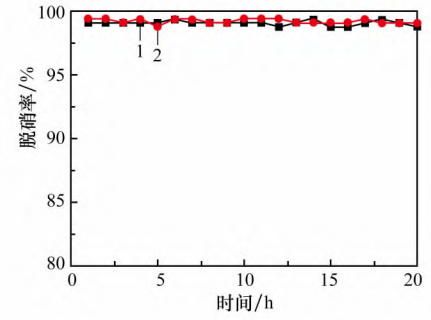
进行催化剂抗硫、抗水的稳定性试验，试验条件：NO质量浓度为610 mg/m^3，NH_3 质量浓度为560 mg/m^3，含 O_2 量为8%，SO_2 质量浓度为2 600 mg/m^3，水蒸气体积分数为8%，平衡气为 N_2，反应空速为15 000 h^{-1}，反应温度为200 ℃。试验结果如图8所示。由图8可以看出，催化剂在20 h内未发生失活，该催化剂具有良好的低温活性和抗硫、抗水性能。



1—10 V(5) PO/TiO_2；2—10 V(5) PO/TiO_2 + 0.5% PEG + 2% Cr(8%水蒸气)。

图7 增大 NH_3 进气量对 NO_x 转化率的影响

Fig. 7 Effect of increasing NH_3 intake rate on NO_x conversion rate



1—10 V(5) PO/TiO_2；2—10 V(5) PO/TiO_2 + 0.5% PEG + 2% Cr。

图8 反应时间对 NO_x 转化率的影响

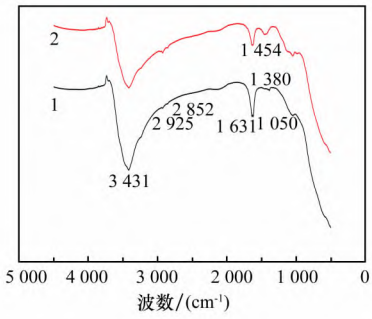
Fig. 8 Effect of reaction time on NO_x conversion rate

2.2.4 FT-IR分析

10 V(5) PO/TiO_2 + 0.5% PEG + 2% Cr 新鲜催化剂和抗硫、抗水试验后的FT-IR图谱如图9所示。由图9可看出：在催化剂表面观察到的几个漫反射特征峰分别为502、1 050、1 380、1 454、1 631、2 852、2 925、3 431 cm^{-1}。其中，在502 cm^{-1} 处的峰属于锐钛矿型 TiO_2 的对称伸缩振动峰[16-17]，1 050 cm^{-1} 处的峰属于 $V^{5+}=O$ 的不对称伸缩振动峰[18-19]，1 380 cm^{-1} 处的峰属于硝酸盐物种的峰[18,20]，1 454 cm^{-1} 处的峰对应于 Brønsted 酸位点上吸附的氨物种[21]，

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 631、3 431 cm^{-1}处的峰属于水中羟基的吸收峰和水分子物理吸附在 TiO_2 表面上的吸收峰[17,19]，2 852 cm^{-1}、2 925 cm^{-1}处的两个峰分别属于亚甲基的对称和不对称伸缩振动峰[22]。在 SO_2 和水蒸气同时存在时，反应前、后催化剂的特征峰没有明显的差异，且在图谱中没有发现 1 140 cm^{-1}处对应的 SO_4^{2-} 的吸收峰[23]，这说明催化剂没有硫酸盐物质的生成和硫酸铵盐的沉积，进一步说明了催化剂具有良好的抗硫抗水性。



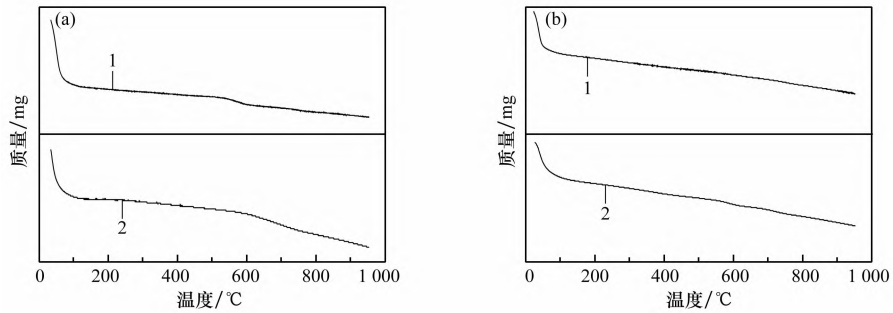
1—10 V(5) PO/TiO_2 +0.5% PEG +2% Cr;
2—10 V(5) PO/TiO_2 +0.5% PEG +2% Cr(抗硫、抗水)。

图 9　10 V(5) PO/TiO_2 +0.5%PEG +2%Cr 反应前、后的 FT-IR 图谱

Fig. 9　FT-IR spectrum of 10 V(5) PO/TiO_2 + 0.5%PEG +2%Cr before and after reaction

2.2.5　热重分析(TG)

热重分析主要用来进一步确认催化剂表面有无硫酸盐物质的生成以及催化剂热分解的状况，结果如图 10 所示。由图 10 可知：在整个温度区域内，催化剂呈现出连续失重态，在 90 ℃附近迅速失重的原因可能是物理吸附的水蒸气或其它气态物质引起的变化；另外，样品在 600～800 ℃也出现较快的失重现象，这与文献[24]类似。分析原因认为，在 600 ℃附近锐钛矿型 TiO_2 开始向金红石态转变，700 ℃时大部分为金红石态 TiO_2，800 ℃时全部为金红石态，因此该温度段较快失重是锐钛矿型 TiO_2 向金红石态转变所引起的。而 200～400 ℃为硫酸铵盐[$(NH_4)_2SO_4$(230 ℃)，NH_4HSO_4(350 ℃)]的分解温度段[25]。从图 10 来看，在该温度段，新鲜的催化剂和抗硫、抗水之后的催化剂的热重均表现出连续下降趋势，均没有明显的加速失重现象，这说明催化剂上没有或者有微量的硫酸铵盐存在。上述研究表明，该催化剂具有良好的抗硫、抗水性能，并且掺杂过后的催化剂在抗硫抗水前后表现出了良好的统一性，曲线相似度更高，这也间接说明掺杂后催化剂的稳定性更高。



(a) 10 V(5) PO/TiO_2; (b) 10 V(5) PO/TiO_2 +0.5% PEG +2% Cr
1—抗硫、抗水前；2—抗硫、抗水后。

图 10　催化剂抗硫、抗水前后 TG 曲线

Fig. 10　TG curve of the catalyst before and after sulfur and water resistance

3　结　论

(1) 活性测试结果表明，最佳制备条件下的 VPO/TiO_2 催化剂在 150 ℃时可以达到 93%以上的催化效率，200 ℃以上可达 99%，PEG 和 Cr 元素的单独和同时掺杂均可以提高催化剂的低温活性。

(2) 掺杂前、后的催化剂本身均难以被硫酸盐化，同时抗硫、抗水试验过程表明：掺杂 PEG 和 Cr 元素后的催化剂抗硫抗水性能更加优异，这与大比表面和表面酸性有关，在 200 ℃、560 mg/m^3 过量氨气，8% 的水蒸气，2 600

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

mg/m³高质量浓度 SO_2 存在的情况下，掺杂前后的催化剂在20 h内仍能保持99%以上的催化效率。

(3) BET、NH_3-IR的表征结果表明，PEG的掺杂可以提高催化剂的比表面积，Cr元素的掺杂可以促进催化剂表面P元素的富集，同时可以促进 V^{5+} 的形成，提高催化剂的表面酸性。

(4) FT-IR、TG表征结果表明，在抗硫、抗水试验结束后，未发现催化剂表面有硫酸铵盐的沉积，进一步说明催化剂抗硫、抗水性能优异。

参考文献:

[1] 陈旺生，张成刚，胡发立，等. 硫酸改性烧结矿催化剂脱硝性能研究[J]. 烧结球团，2019，44(5)：65－69；75.
CHEN Wangsheng，ZHANG Chenggang，HU Fali，et al. Study on denitrification performance of sulphuric acid modified sinter catalyst [J]. Sintering and Pelletizing，2019，44(5)：65－69；75.

[2] 钱立新，杨涛，龙红明，等. 烧结烟气 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂失活及再生[J]. 烧结球团，2020，45(4)：71－76.
QIAN Lixin，Yang Tao，LONG Hongming，et al. Deactivation and regeneration of V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts in sintering flue gas [J]. Sintering and Pelletizing，2020，45(4)：71－76.

[3] 梁磊. 烧结烟气低温SCR脱硝催化剂的制备及试验研究[J]. 烧结球团，2021，46(3)：86－92.
LIANG Lei. Preparation and experimental study of low temperature SCR denitrification catalyst for sintering flue gas [J]. Sintering and Pelletizing，2021，46(3)：86－92.

[4] PEI Lu，RUI Li，YI Xing，et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 by activated coke loaded with FexCoyCezOm: The enhanced activity，mechanism and kinetics [J]. Fuel，2018，233：188－199.

[5] M Aguilar-Romero，R Camposeco，S Castillo，et al. Acidity，surface species，and catalytic activity study on V_2O_5-WO_3/TiO_2 nanotube catalysts for selective NO reduction by NH_3 [J]. Fuel，2017，198：123－133.

[6] SONG Z，PING N，ZHANG Q，et al. The role of surface properties of silicotungstic acid doped CeO_2 for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3: Effect of precipitant [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical，2016，413：15－23.

[7] ZHANG Xuejun，WANG Junkai，SONG Zhongxian，et al. Promotion of surface acidity and surface species of doped Fe and SO_4^{2-} over CeO_2 catalytic for NH_3-SCR reaction [J]. Molecular Catalysis，2019，463：1－7.

[8] JEONG B，YE B，KIM E S，et al. Characteristics of selective catalytic reduction (SCR) catalyst adding graphene-tungsten nanocomposite [J]. Catalysis Communications，2017，93：15－19.

[9] LIU X，LI J，LI X，et al. NH_3 selective catalytic reduction of NO: A large surface TiO_2，support and its promotion of V_2O_5，dispersion on the prepared catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis，2016，37(6)：878－887.

[10] BALAGANAPATHI T，KANIAMUTHAN B，VINOTH S，et al. PEG assisted synthesis of porous TiO_2，using sol-gel processing and its characterization studies [J]. Materials Chemistry & Physics，2017，189：50－55.

[11] WANG C，LI X，XIA F，et al. Effect of V_2O_5-content on electrode catalytic layer morphology and mixed potential ammonia sensor performance [J]. Sensors & Actuators B Chemical，2016，223：658－663.

[12] RASMUSSEN S B，MIKOLAJSKA E，DATURI M，et al. Structural characteristics of an amorphous VPO monolayer on alumina for propane ammoxidation [J]. Catalysis Today，2012，192：96－103.

[13] PIERINI B T，LOMBARDO E A. Structure and properties of Cr promoted VPO catalysts [J]. Materials Chemistry & Physics，2005，92(1)：197－204.

[14] PIERINI B T，LOMBARDO E A. Cr，Mo and W used as VPO promoters in the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride [J]. Catalysis Today，2005，107(44)：323－329.

[15] 肖文德，吴志泉. 二氧化硫脱除与回收[M]. 北京：化学工业出版社，2001.
XIAO Wende，WU Zhiquan. Sulfur dioxide removal and recovery [M]. Beijing：Chemical Industry Press，2001.

[16] MA Z R，WU X D，YA F，et al. Low-temperature SCR activity and SO_2 deactivation mechanism of Ce-modified V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalyst [J]. Progress in Natural Science：Materials International，2015，25(4)：342－352.

[17] PENG F，CAI L F，YU H，et al. Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity [J]. Journal of solid state Chemistry，2008，181(1)：130－136.

[18] GUO X Y，CALVIN B，WILLIAM H，et al. Effects of sulfate species on V_2O_5/TiO_2 SCR catalysts in coal and biomass-fired systems [J]. Applied Catalysis B：Environmental，2009，92(1－2)：30－40.

[19] 盘思伟，程华，韦正乐，等. 钒钛基SCR脱硝催化剂失活原因分析[J]. 热力发电，2014，43(1)：90－95.
PAN Siwei，CHENG Hua，WEI Zhengle，et al. Analysis of deactivation of vanadium-titanium SCR catalyst for denitration [J]. Thermal Power Generation，2014，43(1)：90－95.

(下转第33页)

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

425.
WANG Xiaofang, TONG Huiling, LI Dingkai, et al. Experimental research on the CFB-FGD of semi-dry process in ambient temperature in a demo plant [J]. Power Engineering, 2004(3): 421 – 425.

[13] 宋健斐，王迪，张慧敏，等. 新型半干式旋流脱硫塔内气固两相流的数值模拟研究 [J]. 现代化工，2017，37(2)：184 – 187.
SONG Jianfei, WANG Di, ZHANG Huimin, et al. Simulation of gas-solid two-phase flow in a new-type semi-dry swirling flow desulfurization tower [J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(2): 184 – 187.

[14] 于斌，王爱，孙洪斌，等. 循环流化床半干法脱硫装置烟道流场模拟优化 [J]. 洁净煤技术，2020，26(3)：75 – 81.
YU Bin, WANG Ai, SUN Hongbin, et al. Flue flow field simulation and optimization in CFB semi-dry desulfurization plant [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(3): 75 – 81.

[15] 沈伦，吴国勋，张忠梅，等. 单级多喷嘴 CFB-FGD 技术研究及应用 [J]. 环境工程，2014，32(12)：73 – 75.
SHEN Lun, WU Guoxun, ZHANG Zhongmei, et al. The study and application of single layer and multi-nozzle CFB-FGD technology [J]. Environmental Engineering, 2014, 32(12): 73 – 75.

[16] 李鹏飞，李睿，王广春，等. 烟气脱硫脱硝流化床反应器中喷枪设计的模拟与优化 [J]. 环境工程，2020，38(10)：151 – 155.
LI Pengfei, LI Rui, WANG Guangchun, et al. Simulation and optimization of spray gun design in flue gas desulfurization and denitrification fluidized bed reactor [J]. Environmental Engineering, 2020, 38(10): 151 – 155.

[17] 侯建勇，严厚华. 含高浓度污染物的球团烟气净化技术进展与选择 [J]. 河南冶金，2021，29(1)：6 – 10；48.
HOU Jianyong, YAN Houhua. Progress and selection of pellet flue gas purification technology with high concentration pollutants [J]. Henan Metallurgy, 2021, 29(1): 6 – 10; 48.

(上接第 14 页)

[20] ZANG S M, ZHANG G Z, Qiu W G, et al. Resistance to SO_2 poisoning of V_2O_5/TiO_2-PILC catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [J]. Chinese Journal of catalysis, 2016, 37(6): 888 – 897.

[21] 曲瑞陽，叶栋，胡达清，等. 负载型铈钛 SCR 催化剂反应机理探究 [J]. 应用化工，2017，46(2)：203 – 207.
QU Ruiyang, YE Dong, HU Daqing, et al. Study on reaction mechanism of supported Cerium-Ti SCR catalyst [J]. Journal of Applied Chemistry, 2017, 46(2): 203 – 207.

[22] LI Y X, MA G F, PENG S Q, et al. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(21): 6831 – 6836.

[23] LIANG Quanming, LI Jian, HE Hong, et al. Effects of SO_2 on the low temperature selective catalytic reduction of NO by NH_3 over CeO_2–V_2O_5–WO_3/TiO_2 catalysts [J]. Frontiers of Environmental Science and Engineering, 2017, 11(4): 153 – 159.

[24] 冯云桑，刘少光，陈成武，等. Co-Ce 氧化物对 MnO_x/TiO_2 低温 SCR 脱硝催化剂的影响 [J]. 材料热处理学，2014，35(6)：26 – 33.
FENG Yunsang, LIU Shaoguang, CHEN Chengwu, et al. Effect of Co-Ce Oxide on Low Temperature SCR Catalyst of MnO_x/TiO_2 [J]. Journal of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(6): 26 – 33.

[25] 张萼松. SCR 催化剂表面硫酸氢铵分解机制及催化剂改性研究 [D]. 武汉：华中科技大学，2019.
ZHANG Yusong. Study on decomposition mechanism of ammonium bisulfate on SCR catalyst and modification of catalyst [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.

本刊调价声明

由于纸张及印刷费上涨，《烧结球团》从 2020 年起每本定价调为 25 元，仍为双月刊，全年六期，共 150 元。本刊邮发代号为 42 – 23，请读者到当地邮局订阅。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net