

钾盐对V₂O₅/TiO₂催化剂NH₃选择性催化还原NO反应的影响

姜焯, 高翔, 杜学森, 毛剑宏, 骆仲泱, 岑可法
(能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

Effects of Potassium Salts on Selective Catalytic Reduction of NO With NH₃ Over V₂O₅/TiO₂ Catalysts

JIANG Ye, GAO Xiang, DU Xue-sen, MAO Jian-hong, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa
(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: Potassium is present in the form of potassium salts, potassium sulphate and potassium chloride, in the flue gas generated by firing the Chinese coal and biomass, respectively. The effects of potassium salts on the selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V₂O₅/TiO₂ catalysts were studied with static nitrogen physical absorption, temperature-programmed surface reaction (TPSR), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and activity measurements. The results show that potassium salts deactivate the V₂O₅/TiO₂ catalysts. And the stable temperature window of NO removal gradually narrows with increasing sediment of potassium salts on the catalysts and eventually disappears when the molar ratio of K to V reaches 3.0. The potassium salts doped on the catalysts markedly reduce the number of active sites on their surfaces but not change their reactivity significantly. The main reason of the catalyst deactivation is that K preferentially coordinates to Brønsted acid sites on the catalysts' surfaces and neutralizes the acidity of them, as a result, the adsorbed NH₃ decreases.

KEY WORDS: selective catalytic reduction; nitrogen oxide; potassium salt; V₂O₅/TiO₂ catalyst; activity

摘要: 钾在中国燃煤和生物质烟气中以钾盐——硫酸钾和氯化钾的形式存在。文中采用静态N₂物理吸附、程序升温表面反应(temperature-programmed surface reaction, TPSR)、

傅里叶变换红外(Fourier transform infrared, FT-IR)光谱和催化活性评价的方法,研究了钾盐对V₂O₅/TiO₂催化剂上NH₃选择性催化还原NO反应的影响。结果表明,钾盐使V₂O₅/TiO₂催化剂活性降低。随着钾盐在催化剂上负载量的增加,稳定的NO脱除温度窗口逐渐变窄,当K与V物质的量之比达到3.0时,该窗口消失。钾盐的掺入使催化剂表面活性位数量明显减少,但是并没有显著改变催化剂的反应性。催化剂失活的主要原因是K优先配位在催化剂表面的Brønsted酸性位上,中和了Brønsted酸性位酸性,使Brønsted酸性位上吸附的氨减少。

关键词: 选择性催化还原; 氮氧化物; 钾盐; V₂O₅/TiO₂催化剂; 活性

0 引言

氮氧化物(NO_x)是世界各国公认的主要大气污染物之一。NH₃选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)烟气脱硝技术是迄今为止脱除烟气中NO_x最有效的方法^[1-4],目前已广泛应用于欧、美、日等发达国家,在我国的应用尚属起步阶段。催化剂是SCR烟气脱硝技术的核心,其寿命是影响SCR过程经济性的重要因素。碱金属钾是引起SCR催化剂失活的重要毒物之一^[5-7]。在高温燃烧环境下,燃料中的钾及相关无机元素可能在炉膛中形成熔渣或进入气相^[8],以亚微米级气溶胶颗粒的形式^[9]与SCR催化剂表面接触并沉积,使得催化剂的活性逐渐降低。

煤种是影响煤中钾的含量、赋存状态和迁移的主要因素之一。不同国家和地区的煤在原始植物、成煤过程和地质环境上存在的差异,导致钾在煤中的含量和存在形态的差异^[10]。根据作者对浙江、内

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50776079); 国家 863 高技术基金项目(2007AA061802); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-06-0513); 浙江省重大科技专项重点项目(2006C13074); 浙江省优先主题计划项目(2007C03004)。

Project supported by National Natural Science Foundation of China (50776079); The National High Technology Research and Development of China(863 Programme)(2007AA061802).

蒙古、北京等14个省、自治区和直辖市的26个电厂燃煤中钾含量的测定结果,并结合文献[11-14]中的数据,得到中国煤中钾的含量 $w(K)$ 介于0.03%~1.41%之间。在煤的燃烧温度下,煤中以硅铝酸盐的形式存在的钾熔点很高,不易分解或挥发,最终留在灰渣中。煤中以其他形式存在的钾,其释放和迁移会受到煤中氯、硫、钙等含量和分布的影响。中国煤中钾的释放受氯的影响很小,因为大多数中国煤中氯含量不高。约90%的中国煤属“特低氯煤”, $w(Cl)$ 小于0.05%;其余属“低氯煤”, $w(Cl)$ 小于0.15%^[15]。钙硫比($[Ca]/[S]$)也会影响气相KCl的生成。随着 $[Ca]/[S]$ 的增加,气态KCl的量增加^[16]。因为中国煤含硫量普遍较高,这就决定了中国燃煤烟气中钾在亚微米级气溶胶颗粒上存在的形式主要为 K_2SO_4 。SCR烟气脱硝技术除了应用在燃煤电厂外,还被应用于燃用生物质或生物质与煤混烧的电厂中^[7]。廖翠屏等人^[17]对我国12个农业生物质和林业生物质种类27个样品中钾的含量进行了测定,发现 $w(K)$ 在0.08%~2.77%之间变化。生物质中的钾倾向于在燃烧过程中进入挥发相。氯是碱金属析出的载体,钾主要以KCl的形式析出^[8]。

各国学者就钾对SCR催化剂活性的影响进行了研究,但是主要集中在氧化钾^[5,18-21],而氧化钾并非实际烟气中与SCR催化剂发生作用的钾化合物。Benson等人^[6]在燃用亚烟煤和褐煤的锅炉、Kling等人^[7]在燃用生物质和泥煤的锅炉、Zheng等人^[22]在燃用生物质的热电联产电厂研究了钾的氯化物或硫酸盐对商业SCR催化剂的影响,发现钾盐会引起催化剂的活性降低。当SCR催化剂上K与V物质的量之比为0.3~0.5时,能够引起催化剂严重失活^[22]。在我国,关于钾盐对SCR催化剂影响的研究还鲜有报道。

因此,本文以钾在中国燃煤和生物质烟气中的存在形式——硫酸钾和氯化钾为研究对象,采用静态 N_2 物理吸附、程序升温表面反应、傅里叶变换红外光谱和催化活性评价的方法,就钾盐对 V_2O_5/TiO_2 催化剂 NH_3 选择性催化还原NO的影响进行研究,旨在发现钾盐对 V_2O_5/TiO_2 催化剂的影响规律及作用机制,这对降低催化剂活性衰减速率、延长催化剂使用寿命、降低火电厂脱硝成本、促进烟气脱硝技术的推广应用具有重要的现实意义,为SCR的运行提供理论指导依据。

1 试验部分

1.1 催化剂的制备

试验中所用的 TiO_2 是法国Millennium Inorganic Chemicals Inc.生产的DT-51纳米级锐钛矿 TiO_2 ,作为SCR催化剂的载体。制备催化剂前将 TiO_2 载体在110℃空气气氛下处理4h以除水。 V_2O_5/TiO_2 催化剂的制备采用等体积浸渍法。称取一定量的 TiO_2 ,按照 TiO_2 的吸水率加入前驱体水溶液等体积浸渍。催化剂前驱体水溶液为一定量的偏钒酸铵(NH_4VO_3)和草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)的热溶液, NH_4VO_3 与 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 物质的量之比为1:2, V_2O_5 在催化剂中的含量由相应的催化剂前驱体水溶液中 NH_4VO_3 的浓度来调节和确定。然后超声震荡30min,室温静置24h,空气气氛中110℃干燥12h,空气气氛中500℃焙烧4h,得到 V_2O_5/TiO_2 催化剂。试验中催化剂活性组分 V_2O_5 与载体 TiO_2 的质量比为1:100,将该配比的 V_2O_5/TiO_2 催化剂记作V1/Ti。

KCl和 K_2SO_4 采用浸渍法掺入催化剂。将KCl或 K_2SO_4 配制成一定浓度的水溶液,等体积浸渍于V1/Ti上。为使KCl和 K_2SO_4 均匀分布在催化剂的孔体积中,在 0.8×10^5 Pa真空度条件下浸渍1h,然后在空气气氛中110℃干燥12h。掺入KCl的V1/Ti记作 KC_xV1/Ti ,掺入 K_2SO_4 的V1/Ti记作 KS_xV1/Ti ,其中 x 表示催化剂上K与V物质量之比。

尽管采用浸渍法负载在催化剂上的KCl或 K_2SO_4 的状态不同于真实烟气中KCl或 K_2SO_4 亚微米级气溶胶颗粒,但是由于催化剂上存在从烟气中吸附的水,使得两者对催化剂的影响是相似的^[23]。固态KCl或 K_2SO_4 亚微米级气溶胶颗粒与水蒸汽作用使得KCl或 K_2SO_4 的状态与浸渍法在催化剂上形成的状态相似。

1.2 催化剂活性测试

催化剂的SCR活性测试在固定床石英管式反应器中进行,试验流程见图1。反应器内径为8mm,长度为450mm。反应器采用电加热,温度由插入催化剂床层的K型热电偶测量,并由可编程温度控制仪控制。在催化剂上铺有一层石英棉,用惰性填充物(玻璃珠)填满反应器其余空间以起到预热气体的作用。模拟烟气和反应气体通过 NO/N_2 、 NH_3/N_2 、 O_2 和 N_2 钢瓶气来配制,由杭州新世纪混合气体有限公司提供,各气体的流量由质量流量计控制。模拟烟气中的水蒸气通过调节微量注射泵的注射量

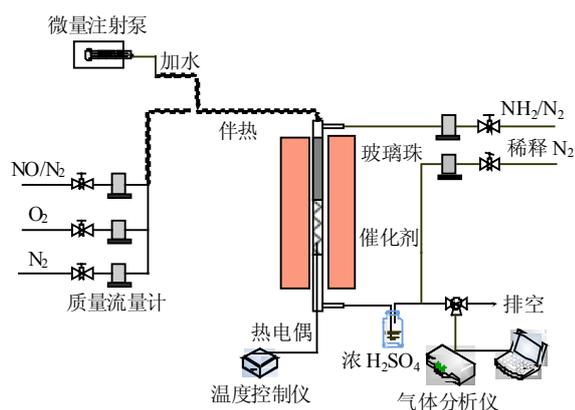


图 1 SCR 反应和分析系统简图

Fig. 1 Diagram of the SCR reaction and analysis system

将去离子水注入加热管路汽化来实现。

模拟烟气和反应气体组成以及活性测试条件如表 1 所示。模拟烟气及反应后气体成分采用德国 Rosemount 公司制造的 NGA2000 多组分气体分析仪进行分析。为了防止 SCR 反应后逃逸的 NH₃ 对气体分析仪中各测量模块的影响，气体在进入气体分析仪分析之前经浓硫酸洗涤以除去 NH₃。

表 1 催化剂 SCR 活性测试的标准反应条件

Tab. 1 Standard conditions used for SCR activity measurements

$\varphi(\text{NO})/\%$	$\varphi(\text{NH}_3)/\%$	$\varphi(\text{O}_2)/\%$	$\varphi(\text{H}_2\text{O})/\%$
0.1	0.1	3	10
催化剂装填量/mL	总流量/(mL/min)	空速/h ⁻¹	温度/℃
2	500	15 000	200~450

注：N₂ 为平衡气。

NO 的转化率 X_{NO} 定义为

$$X_{\text{NO}} = (C_i - C_o) \times 100\% / C_i$$

式中 C_i 、 C_o 分别表示 SCR 反应器进出口 NO 的浓度。试验测试过程中催化剂在 200~450℃ 的温度范围内 N₂O 生成量均小于 10 μL/L。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 催化剂表面物理结构分析

催化剂的表面物理结构测定采用静态 N₂ 物理吸附法在 Autosorb-1-C 全自动物理/化学吸附分析仪 (美国 Quantachrome Instruments Inc. 制造) 上完成, 吸附温度为 77 K。所有样品测试前, 在 350℃ 的条件下脱气 4 h。催化剂的比表面积通过 BET 方法计算, 孔径和孔容采用 BJH 方程通过 N₂ 吸附等温线的脱附曲线计算。

1.3.2 程序升温表面反应

为研究钾盐对的 V1/Ti 作用机理, 采用 TPSR 研究新鲜的 V1/Ti 与掺入钾盐的 V1/Ti 上的吸附 NH₃ 与 NO 的反应情况。将 1.5 g 催化剂置于 $\varphi(\text{O}_2) =$

20%(N₂ 为平衡气) 的气氛中从常温升高至 500℃, 预氧化 30 min。然后在 N₂ 气氛中处理 30 min 以除去催化剂中的水分, 之后将温度降至 35℃。催化剂在该温度下, 在 $\varphi(\text{NH}_3) = 2\%$ (N₂ 为平衡气) 的气氛中吸附 30 min, 然后用 N₂ 吹扫 30 min 以去除物理吸附的 NH₃。向反应器通入混合气 ($\varphi(\text{NO}) = 0.1\%$, $\varphi(\text{O}_2) = 3\%$, $\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 10\%$, N₂ 为平衡气), 保持气体总流速为 500 mL/min, 反应温度由 35℃ 升高至 500℃, 升温速率为 15℃/min, 之后温度一直保持在 500℃, 直到反应器出口 NO 浓度达到入口值。在 TPSR 过程中, 采用 SIEMENS 公司制造的 ULTRMAT23 气体分析仪连续监测反应器出口 NO 的浓度。

1.3.3 傅里叶变换红外分析

催化剂的红外光谱表征在 NICOLET NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 分辨率为 4 cm⁻¹, 光谱范围为 4 000~400 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。催化剂样品与 KBr 粉末混合、研磨和压片, 两者的质量比为 1:100。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表面物理结构性质

表 2 列出了催化剂表面物理结构性质的测定结果。可以看出, 掺入钾盐的 V1/Ti 的比表面积较新鲜催化剂为小, 但是变化范围不大。这表明 V1/Ti 的失活或者由钾盐导致的催化剂微孔堵塞而引起, 或者由钾盐对催化剂活性位的化学作用而引起。

表 2 催化剂的结构性质

Tab. 2 Textural properties of the catalysts

催化剂样品	x	K 质量分数/%	比表面积/(m ² /g)	总孔容/(cm ³ /g)	平均孔径/Å
V1/Ti	—	—	70.46	0.313 9	178.2
KC _x V1/Ti	0.1	0.08	68.00	0.347 0	204.1
	0.2	0.16	66.90	0.331 9	190.9
	1.0	0.79	67.02	0.354 3	211.4
	2.0	1.61	66.69	0.375 7	225.3
KS _x V1/Ti	3.0	2.38	66.53	0.298 4	179.4
	0.1	0.10	67.53	0.391 8	232.1
	0.2	0.20	63.18	0.376 7	238.5
	1.0	0.92	67.02	0.357 4	213.3
	2.0	1.96	63.03	0.359 7	228.3
3.0	2.76	64.77	0.289 9	179.1	

对于掺入钾盐的 V1/Ti, 总孔容和平均孔径的波动表明催化剂的总孔容和平均孔径与钾盐在 V1/Ti 上的覆盖率并不存在相关性。

2.2 钾盐对 V1/Ti 活性的影响

2.2.1 温度对 V1/Ti 活性的影响

催化剂样品的活性是在消除传质和传热影响

的条件下进行测量的。图2为不同负载量的钾盐对V1/Ti活性随温度的变化曲线。从中可以看出,随着温度的升高,V1/Ti的NO转化率逐渐升高。在300~400℃的温度窗口内,新鲜的V1/Ti保持较高的NO转化率,NO转化率为98.9%左右。随着V1/Ti上钾盐负载量的增加,稳定的NO脱除温度窗口逐渐变窄,当[K]/[V]达到3.0时,该窗口消失,NO转化率曲线变得平坦。这表明进一步中毒对反应速率没有影响,中毒已接近饱和^[24]。

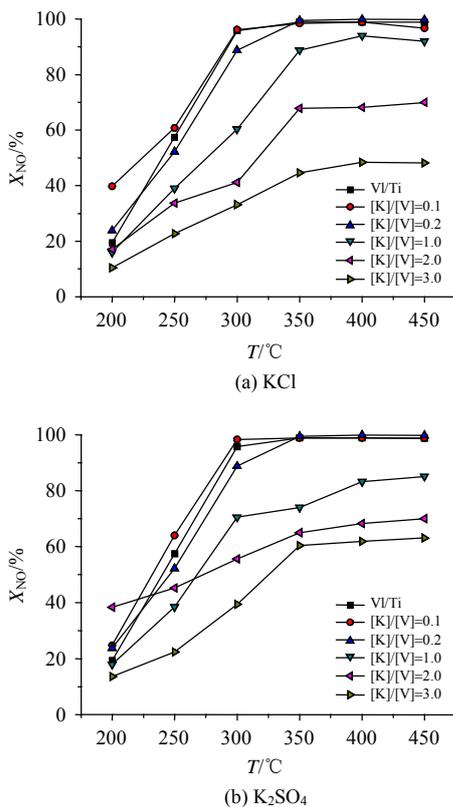


图2 钾盐负载量对V1/Ti催化剂NO转化率的影响
Fig. 2 Temperature dependence of NO conversion for V1/Ti catalysts with various loadings of potassium salts

2.2.2 钾盐负载量对V1/Ti活性的影响

从图2可以看出,随着V1/Ti上钾盐负载量的增加,其活性逐渐降低。当[K]/[V]为3.0时,即K在V1/Ti上的负载量达到2.5%左右时,在350℃下KCl和K₂SO₄分别使V1/Ti的NO转化率从98.9%下降到44.6%和60.4%。

图3为300℃时V1/Ti活性随钾盐负载量的变化曲线。显然,NO转化率随着V1/Ti上K物质质量的增加而近似线性降低。这表明:K与活性组分V₂O₅之间存在对应关系,K优先配位在催化剂表面的V活性位上,KCl或K₂SO₄与催化剂表面之间的化学作用引起NO转化率的降低。

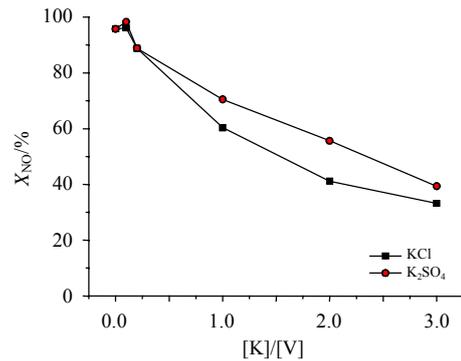


图3 300℃时钾盐负载量对V1/Ti催化剂NO转化率的影响
Fig. 3 Effect of the loadings of potassium salts on NO conversion over V1/Ti catalysts at 300 °C

2.3 钾盐对V1/Ti表面吸附NH₃的影响

通过程序升温表面反应试验,对新鲜的V1/Ti与掺入钾盐的V1/Ti上吸附NH₃与气态NO的反应性进行了研究,结果如图4所示。由于NH₃与NO反应的化学计量比为1,所以吸附NH₃与NO的反应量可以用NO的消耗量来表示。对于新鲜的V1/Ti,NO的催化还原开始于150℃附近,在320℃达到最大。当温度达到390℃时,NO浓度升高至入口时的浓度,表明此时催化剂表面的吸附NH₃耗尽。对于掺入钾盐的V1/Ti,NO的消耗量较新鲜V1/Ti减少,即化学吸附NH₃的量较新鲜V1/Ti为少,但是NO转化最大值的位置仍在320℃,并没有受到钾盐的影响。催化剂上活性位的数量和反应性分别与NO转化率和NO消耗的阈值温度有关^[20]。由此可见,钾盐的掺入使催化剂上活性位数量明显减少,但是并没有显著改变催化剂的反应性。

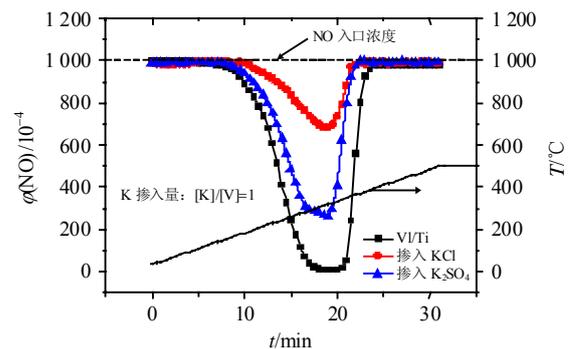
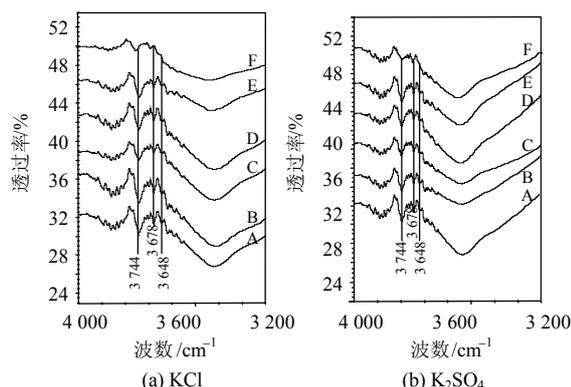
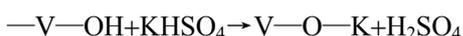
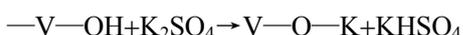
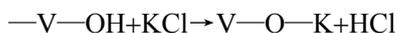


图4 NO与不同催化剂上的吸附NH₃的程序升温表面反应
Fig. 4 TPSR between NO and NH₃ adsorbed on various catalysts

2.4 钾盐对V1/Ti的作用机制

SCR反应与Brønsted酸性位上吸附的氨物种有直接关系,Brønsted酸性位是SCR反应重要的活性位。Gasior等人^[25]提出SCR反应得以进行是由于NH₃吸附在Brønsted酸性位上。Kamata等人^[26]认为

NH_3 以 NH_4^+ 的形式吸附在Brønsted酸性位上, NH_4^+ 被邻近的 $V=O$ 活化后, 与气态NO反应生成 N_2 和 H_2O 。Topsøe等人^[27-28]提出 NH_3 吸附在Brønsted酸性位上是SCR反应进行的第一步。因此, 采用傅里叶变换红外对掺入不同含量钾盐V1/Ti表面上的官能团进行分析研究, 结果如图5所示。Topsøe等人^[27]对不同 V_2O_5 含量的 V_2O_5/TiO_2 催化剂样品及载体 TiO_2 上的OH光谱进行了研究, 认为 3642 cm^{-1} 吸收峰对应于 $V-OH$, 即Brønsted酸性位。未掺入钾盐的新鲜催化剂上在 3746 和 3676 cm^{-1} 处的谱带被认为是 TiO_2 上的OH^[29], 即 $Ti-OH$ 。因此, 图5中的 3648 cm^{-1} 处的谱带可归属于 $V-OH$, 3744 和 3678 cm^{-1} 处的谱带归属于 $Ti-OH$ 。随着V1/Ti上KCl或 K_2SO_4 负载量的增加, $V-OH$ 吸收峰强度逐渐降低。当 $[K]/[V]$ 为3.0时, $V-OH$ 吸收峰完全消失。这表明: 加入V1/Ti的K配位在 $V-OH$ 上, 形成 $V-O-K$, 降低了Brønsted酸性位化学吸附 NH_3 的能力。同时, $Ti-OH$ 谱带的强度也随着钾盐含量的增加而减弱。当 $[K]/[V]$ 为3.0时, 3678 cm^{-1} 处的谱带完全消失, 3744 cm^{-1} 处的谱带强度降为最低。这表明: 加入V1/Ti的K优先配位在 $V-OH$ 上, 然后配位在 $Ti-OH$ 上。这与图3得到的结论相符合。故钾盐与催化剂表面之间的化学作用可以用以下反应表示^[30]:



A—V1/Ti; B— $[K]/[V]=0.1$; C— $[K]/[V]=0.2$; D— $[K]/[V]=1.0$;
E— $[K]/[V]=2.0$; F— $[K]/[V]=3.0$ 。

图5 不同含量钾盐 V1/Ti 催化剂的 FT-IR 光谱
Fig.5 FT-IR spectra of the V1/Ti catalysts doped different amounts of potassium salts

3 结论

在中国燃煤和燃用生物质或生物质与煤混烧的锅炉烟气中, 以亚微米级气溶胶颗粒的形式存在

的碱金属钾分别主要由硫酸钾和氯化钾组成。烟气中钾盐气溶胶颗粒与SCR催化剂表面接触并沉积, 使 V_2O_5/TiO_2 催化剂活性逐渐降低。随着钾盐在催化剂上负载量的增加, 稳定的NO脱除温度窗口逐渐变窄, 直至消失。钾盐的掺入使催化剂表面活性位数量明显减少, 但是并没有显著改变催化剂的反应性。催化剂失活的主要原因是K优先配位在催化剂表面的Brønsted酸性位上, 中和了Brønsted酸性位酸性, 使Brønsted酸性位吸附的氨减少。

参考文献

- [1] 吴碧君, 刘晓勤, 肖萍, 等. Mn-Fe/TiO₂低温NH₃选择性还原NO催化活性及其反应机制[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(17): 51-56.
Wu Bijun, Liu Xiaoqin, Xiao Ping, et al. Catalytic performance and mechanism of Mn-Fe/TiO₂ for low-temperature selective reduction of NO with NH₃[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(17): 51-56(in Chinese).
- [2] 朱崇兵, 金保升, 李锋, 等. 蜂窝状V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂脱硝性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(29): 45-50.
Zhu Chongbing, Jin Baosheng, Li Feng, et al. Study on DeNO_x performance of honeycomb V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(29): 45-50(in Chinese).
- [3] 赵清森, 孙路石, 向军, 等. CuO/γ-Al₂O₃和CuO-CeO₂-Na₂O/γ-Al₂O₃催化吸附剂的脱硝性能[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(8): 52-57.
Zhao Qingsen, Sun Lushi, Xiang Jun, et al. Selective catalytic reduction of NO over CuO/γ-Al₂O₃ and CuO-CeO₂-Na₂O/γ-Al₂O₃ catalysts[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(8): 52-57(in Chinese).
- [4] 吴碧君, 刘晓勤, 肖萍, 等. TiO₂负载的二元金属氧化物催化剂低温NH₃选择性还原NO_x的研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(23): 75-80.
Wu Bijun, Liu Xiaoqin, Xiao Ping, et al. Binary metal oxides supported on TiO₂ for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(23): 75-80 (in Chinese).
- [5] 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.
- [6] Benson S A, Laumb J D, Crocker C R, et al. SCR catalyst performance in flue gases derived from subbituminous and lignite coals[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(5): 577-613.
- [7] Kling Å, Andersson C, Myringer Å, et al. Alkali deactivation of high-dust SCR catalysts used for NO_x reduction exposed to flue gas from 100 MW-scale biofuel and peat fired boilers: Influence of flue gas composition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 69(3-4): 240-251.
- [8] 余春江. 生物质热解机理和工程应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2000.
Yu Chunjiang. Research on mechanism and engineering application of biomass pyrolysis[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2000(in Chinese).
- [9] Larsson A C, Einvall J, Andersson A, et al. Targeting by comparison

- with laboratory experiments the SCR catalyst deactivation process by potassium and zinc salts in large-scale biomass combustion boiler[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(4): 1398-1405.
- [10] 张军, 汉春利, 刘坤磊, 等. 煤中碱金属及其在燃烧中的行为[J]. *热能动力工程*, 1999, 14(2): 83-85.
Zhang Jun, Han Chunli, Liu Kunlei, et al. Various forms of alkali metal in coal and its behavior during coal combustion[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*, 1999, 14(2): 83-85(in Chinese)
- [11] 杨瑞琰. 山东煤矿样中微量元素的分布[J]. *现代仪器*, 2007, 13(6): 21-24.
Yang Ruiying. Content distribution of trace elements in sample of coal ore[J]. *Modern Instrument*, 2007, 13(6): 21-24(in Chinese).
- [12] 曹志德. 安洛勘探区煤中常量元素赋存特征分析[J]. *贵州地质*, 2006, 23(1): 62-65.
Cao Zhide. Analysis on occurrence attributes of macroelements in the coal of the Anluo exploration area[J]. *Guizhou Geology*, 2006, 23(1): 62-65(in Chinese).
- [13] 代世峰, 任德贻, 唐跃刚. 煤中常量元素的赋存特征与研究意义[J]. *煤田地质与勘探*, 2005, 33(2): 1-5.
Dai Shifeng, Ren Deyi, Tang Yuegang. Modes of occurrence of major elements in coal and their study significance[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2005, 33(2): 1-5(in Chinese).
- [14] 李小明, 曹代勇, 占文峰. 北淮阳地区不同变形-变质煤的元素分布及其影响因素[J]. *煤田地质与勘探*, 2006, 34(6): 1-3.
Li Xiaoming, Cao Daiyong, Zhan Wenfeng. Elements distribution and effecting factors of high rank coals of different deformational-metamorphic types in Beihuaiyang area[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2006, 34(6): 1-3(in Chinese).
- [15] 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素[M]. 北京: 商务印书馆, 2004: 99-107.
- [16] 李勇, 肖军. 燃煤过程中碱金属赋存迁移规律及相关研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2005, 11(1): 39-44.
Li Yong, Xiao Jun. The occurrence and migration mechanism of alkali metal during coal fired process and research progress[J]. *Clean Coal Technology*, 2005, 11(1): 39-44(in Chinese).
- [17] 廖翠萍, 颜涌捷, 吴创之. 生物质中元素分布特征的聚类分析研究[J]. *煤炭转化*, 2004, 27(1): 89-95.
Liao Cuiping, Yan Yongjie, Wu Chuangzhi. Study on the cluster analysis of the elemental distribution in biomass[J]. *Coal Conversion*, 2004, 27(1): 89-95(in Chinese).
- [18] Kustov A L, Rasmussen S B, Fehrmann R, et al. Activity and deactivation of sulphated TiO₂-and ZnO₂-based V, Cu, and Fe oxide catalysts for NO abatement in alkali containing flue gases[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 76(1-2): 9-14.
- [19] Lisi L, Lasorella G, Malloggi S, et al. Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on commercial SCR catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 50(4): 251-258.
- [20] Lietti L, Forzatti P, Ramis G, et al. Potassium doping of vanadia/titania de-NO_xing catalysts: Surface characterization and reactivity study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1993, 3(1): 13-35.
- [21] Khodayari R, Takahashi K, Odenbrand C U I. The role of K₂O in the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial selective catalytic reduction catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 139(2-3): 189-198.
- [22] Zheng Y, Jensen A D, Johnsson J E. Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 60(3-4): 253-264.
- [23] Zhang X, Huang Z, Liu Z. Effect of KCl on selective catalytic reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅/AC catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(5): 842-846.
- [24] Khodayari R, Odenbrand C U I. Deactivating effects of lead on the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over a V₂O₅/WO₃/TiO₂ catalyst for waste incineration applications [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37(4): 1196-1202.
- [25] Gasior M, Haber J, Machej T, et al. Mechanism of the reaction NO+NH₃ on V₂O₅ catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1988, 43(3): 259-402.
- [26] Kamata H, Takahashi K, Odenbrand C U I. Kinetic of the selective reduction of NO with NH₃ over a V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial SCR catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 185(1): 106-113.
- [27] Topsøe N Y, Topsøe H, Dumesic J A. Vanadia/Titania catalysts for selective catalytic reduction(SCR) of nitric oxide by ammonia. I. Combined temperature programmed in situ FTIR and on-line mass spectroscopy studies[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 151(1): 226-240.
- [28] Topsøe N Y, Dumesic J A, Topsøe H. Vanadia/Titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. II. Studies of active sites and formulation of catalytic cycles[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 151(1): 241-252.
- [29] Khodayari R, Odenbrand C U I. Regeneration of commercial SCR catalysts by washing and sulphation: effect of sulphate groups on the activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 33(4): 277-291.
- [30] Zheng Y, Jensen A D, Johnsson J E. Laboratory investigation of selective catalytic reduction catalysts: Deactivation by potassium compounds and catalyst regeneration[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(4): 941-947.



姜焜

收稿日期: 2008-05-05

作者简介:

姜焜(1979—), 女, 山西朔州人, 博士研究生, 从事烟气脱硝技术的研究, yjiang@zju.edu.cn;

高翔(1968—), 男, 浙江杭州人, 教授, 博士生导师, 从事能源清洁利用、大气污染控制技术的研究、应用和产业化, 本文通讯作者, xgao@cmee.

zju.edu.cn

(责任编辑 车德竞)