

高分子脱硝剂中活性组分的原位生成机制与脱硝效能关系研究

顾家辉

浙江祖辉环境科技有限公司 浙江 杭州 310000

【摘要】：高分子脱硝剂因活性基团密度高、二次污染低、适配性广等优势，在低温烟气脱硝领域重要，其脱硝效能核心取决于活性组分。活性组分原位生成技术可解决传统掺杂法问题，优化脱硝剂性能。本文基于多学科理论，剖析高分子脱硝剂典型活性组分原位生成路径与调控机制，探究演变特征，阐释构效关系并建立关联模型。研究表明，精准调控原位生成条件可优化活性组分，提升反应性能，强化脱硝效能与稳定性。本文研究为高分子脱硝剂设计优化及低温烟气脱硝材料创新提供支撑与新思路。

【关键词】：高分子脱硝剂；活性组分；原位生成机制；脱硝效能；构效关系

DOI:10.12417/3083-5526.26.01.014

1 引言

工业窑炉低温烟气中的氮氧化物是大气污染治理的重点。高分子脱硝剂因无需高温催化、投资成本低等优势，广泛应用于多行业烟气治理。传统脱硝剂采用物理掺杂或预合成复合方式引入活性组分，存在结合力弱、分布不均、界面相容性差等问题，制约脱硝效能。

活性组分原位生成技术通过在高分子基体内自发形成活性位点，实现与基体的化学键合及均匀分散，可显著提升脱硝效能与稳定性。然而，该技术目前缺乏系统研究，生成机制不明，调控规律不清，构效关系未建立，阻碍工程应用。

本文基于高分子化学与催化反应原理，系统研究有机、无机及复合活性组分的原位生成机制，分析高分子基体结构与反应条件对生成过程的影响规律，探究活性组分特性与脱硝效能的构效关系，提出精准调控策略。研究成果将为高性能脱硝剂设计提供理论指导，推动低温烟气脱硝技术发展，助力大气污染防治。

2 高分子脱硝剂中活性组分的类型及原位生成基础

2.1 典型活性组分的类别与核心特性

高分子脱硝剂活性组分分有机活性基团与无机活性颗粒两大类，协同决定脱硝效能。有机活性基团是脱硝核心，含氨基等碱性基团，还原能力强，能与氮氧化物反应。氨基孤对电子密度高、选择性强应用最广。无机活性颗粒多为金属氧化物等，不直接参与反应，通过催化降低活化能、加速反应，还能增强抗中毒与稳定性。稀土氧化物应用潜力好。部分复合活性组分兼具高反应与高催化性能，原位生成技术可优化其协同催化效果。

2.2 原位生成的核心原理与反应类型

原位生成利用高分子基体或前驱体，在热等条件下自发形成活性位点并与基体结合。需满足两个条件：提供能量和化学环境，与基体稳定键合。原位生成反应分四类：缩合、氧化还原、配位、聚合。反应进程和产物特性可由温度等参数调控，合理调控可满足脱硝需求。

2.3 高分子基体对原位生成的影响机制

高分子基体作为原位生成载体，其结构特性决定活性组分生成与性能。化学结构中，功能性基团提供锚定位点并具差异化催化作用；物理性质上，溶解性、分散性与孔隙结构调控前驱体扩散，决定活性组分分布。均质基体促进体相均匀生成，多孔结构增加反应位点，强化烟气接触。

基体机械性能保障结构稳定性，抵抗烟气冲刷与温度波动。聚集态结构方面，高结晶度阻碍前驱体扩散并包裹活性组分，降低暴露程度；适度分子链缠结则平衡反应活性与结构稳定性，确保活性位点有效暴露。

精准调控高分子基体的化学组成、物理形态与聚集结构，可优化原位生成动力学过程，协同提升活性组分分布均匀性、结合稳定性与界面反应活性，系统性增强脱硝效能。基体结构-活性组分-脱硝性能的构效关系为高性能脱硝剂设计提供关键理论指导，对开发高效低温脱硝材料具有重要应用价值。

3 活性组分的原位生成机制与调控规律

3.1 有机活性基团的原位生成机制

有机活性基团原位生成主要通过缩合、加成与水解反应实现。缩合反应应用最广泛，如氨基原位生成通过含氧基或氧酰胺基前驱体与高分子基体中的羟基、氨基发生亲核加成-消除反应，形成稳定 C-N 键。加成反应在分子不饱和键上引入活性侧链，如双键亲电加成引入胺基，反应条件温和且分布均匀。水解反应适用于含酯基、酰胺基体系，可控水解生成氨基或羧基，前者参与脱硝，后者增强结合能力。

生成效率受反应条件与基体结构调控：适度升温加速反应但过高会导致活性基团氧化；pH 值影响体系亲核性，碱性环境利于碱性基团生成；基体功能基团密度越高，越有利于活性基团均匀分布与稳定结合。

3.2 无机活性颗粒的原位生成机制

无机活性颗粒主要通过氧化还原与配位反应原位生成。氧化还原反应中，金属离子前驱体被高分子基体或还原剂还原为低价态，再在氧化环境中形成金属氧化物，颗粒尺寸与形貌由

反应速率和基体约束调控。典型如氧化铈生成：铈离子与基体氨基、羟基络合限制扩散，调控 pH 与温度促使水解氧化，形成纳米级均匀分散颗粒。配位反应则通过金属离子与基体杂原子形成稳定配位化合物，生成高结合强度的活性位点。

核心调控因素包括：前驱体浓度(过低生成不足，过高易团聚)、温度(加速反应但过高降低活性)、体系酸碱度(碱性环境促进水解氧化)及基体结构(配位基团密度与种类决定分散状态)。

3.3 复合活性组分的前驱体原位协同生成机制

复合活性组分原位协同生成在单一反应体系同时生成有机基团与无机颗粒，形成协同体系。分为同步和分步两类机制：

同步反应中，两类组分生成反应同时进行且相互促进。如含氨基基体中加入金属离子与含氧基前驱体，同时发生缩合反应生成有机氨基和配位-氧化反应生成金属氧化物。氨基增强金属离子络合稳定性，无机颗粒催化缩合反应，二者通过化学键形成复合活性位点。

分步反应先生成一类组分，再以其为模板生成另一类。如先生成氨基，再以其为配位位点引导金属离子形成配位化合物，精准调控生成顺序与比例，优化协同效果。

协同生成需精准调控反应条件匹配性，确保反应进程协调，同时优化基体结构为活性组分提供锚定位点，强化有机-无机界面化学键合，提升稳定性与协同催化能力。

4 原位生成活性组分特性与脱硝效能的构效关系

4.1 活性组分分布与结构特性

分布状态是脱硝效能的核心决定因素。原位生成技术实现活性组分在基体中均匀分散，纳米级尺寸提供更大比表面积，增加活性位点数量，避免团聚导致的效率下降。活性组分形貌与晶体结构直接影响反应性能，晶体缺陷增加活性位点；表面弱碱性增强对氮氧化物吸附，疏水性减少水分侵蚀，共同提升脱硝选择性与抗干扰能力。

4.2 活性组分结合强度与稳定性

结合强度决定脱硝剂服役寿命。原位生成的活性组分通过化学键合或配位作用与基体紧密结合，强度远高于物理掺杂，有效抵抗烟气冲刷与温度波动。化学键合促进电子转移，强化催化作用；结合不足会导致活性组分脱落，降低效率并造成二次污染。合理调控反应条件可平衡高活性与长期稳定性。

4.3 复合活性组分协同机制

有机-无机复合活性组分通过协同作用显著提升脱硝效能。合理比例是关键：有机组分过量导致催化位点不足，无机组分过量则覆盖有机活性位点。紧密的化学键合界面促进电子快速转移，形成良性循环—无机颗粒降低反应活化能，有机基团提供稳定锚定位点。在稀土氧化物-氨基体系中，稀土元素促进电子传递并增强氨基抗氧化能力，使脱硝效率与稳定性同步提

升，适应复杂烟气环境。

5 原位生成条件的优化策略与效能强化路径

5.1 前驱体体系的优化选择

前驱体的类型、纯度与浓度是原位生成条件优化核心，决定活性组分生成效率、结构特性与脱硝效能。前驱体选择遵循三原则：具高反应活性，能在温和条件与高分子基体反应生成目标活性组分；不含有害杂质，避免影响脱硝或造成污染；与高分子基体相容性好，确保均匀分散。

有机活性基团前驱体选含氧基、异氰酸酯基等化合物，生成活性基团稳定性好；无机活性颗粒前驱体多选用金属盐，如硝酸盐等，其中硝酸盐应用最广；稀土元素前驱体选稀土硝酸盐、氧化物，配位能力强。

前驱体浓度要根据目标活性组分密度与反应效率优化，过低生成量不足，过高易引发过度反应。通过预实验确定适宜范围，结合监测精准调控；也可采用复合体系，发挥协同作用。

5.2 反应条件的精准调控

温度、pH 值、反应时间、反应氛围是调控原位生成与活性组分特性的关键条件，需根据活性组分类型与生成机制优化。温度调控要兼顾反应速率与活性组分稳定性，不同反应适宜温度不同，需实验确定最佳温度。

pH 值影响反应选择性与产物结构，碱性环境利于碱性有机活性基团生成与无机氧化物颗粒形成，酸性环境适用于部分水解反应。根据需求添加缓冲剂维持稳定。

反应时间根据反应进程优化，过短生成不完全，过长引发过度反应。通过监测确定反应终点，精准控制时间。反应氛围方面，氧化还原反应调控氧气含量，易氧化基团生成在惰气保护下进行。

5.3 高分子基体的结构改性优化

对高分子基体进行结构改性，可增加功能性锚定位点、优化聚集态结构，为活性组分原位生成提供更好环境，强化特性与脱硝效能。化学改性通过接枝、共聚引入功能性基团，增加锚定位点，提升分布性与结合强度，如聚丙烯酰胺氨基接枝改性。

物理改性通过交联、发泡优化聚集态结构与孔隙特征，交联增强稳定性，调控分子链缠结程度；发泡形成多孔结构，增加比表面积。促进前驱体渗透与扩散，引导活性组分在孔隙表面生成，提升活性位点暴露程度与烟气接触效率。此外，可复合不同类型高分子基体，构建多元基体体系，结合各类基体结构优势，为活性组分原位生成提供更优条件。如将水溶性聚乙烯亚胺与多孔聚丙烯复合形成复合基体，前者提供氨基锚定位点，后者提供稳定多孔结构，协同促进活性组分均匀生成与高效暴露，强化脱硝效能。

6 理论案例参考与效能验证分析

6.1 理论案例设计与原位生成方案

选取垃圾焚烧厂 150-200°C 低温烟气处理场景, 烟气含氮氧化物、微量二氧化硫与重金属离子, 要求脱硝效率 $\geq 85\%$ 且抗中毒能力良好。传统聚乙烯亚胺脱硝剂运行 45 天后, 脱硝效率从 86% 降至 62%, 原因是活性组分团聚脱落与中毒失效。基于原位生成技术, 设计“有机氨基-氧化铈复合活性组分原位协同生成”方案改性聚乙烯亚胺基体。

方案以聚乙烯亚胺为高分子基体, 氰基乙酸乙酯为有机前驱体, 硝酸铈为无机前驱体, 通过同步反应生成复合活性组分。优化反应条件: 85°C、pH 9.0、反应 3 小时、氮气保护, 前驱体与基体摩尔比 1:0.3, 同时轻度交联改性基体以增加锚定位点密度。反应中, 氰基乙酸乙酯与氨基缩合生成氨基活性基团, 硝酸铈经配位-氧化生成纳米氧化铈颗粒, 二者键合形成复合活性位点。

改性目标为脱硝效率 $\geq 85\%$, 服役寿命 ≥ 90 天, 显著提升抗二氧化硫与重金属中毒能力。

6.2 脱硝效能与稳定性提升效果分析

改性脱硝剂在垃圾焚烧厂低温烟气环境连续运行 90 天, 脱硝效能显著提升。初期脱硝效率达 89%, 90 天后仍保持 86%, 仅降 3 个百分点, 而传统脱硝剂同期降 24 个百分点, 说明原位生成技术有效维持长期稳定性。

活性组分特性分析显示, 氨基均匀分布, 氧化铈纳米级分散且与基体结合紧密。运行 90 天后, 活性组分保留率达 82%, 较传统脱硝剂提高 45 个百分点, 证实了分布均匀性与结合强

度得到优化。

抗干扰性能上, 氧化铈优先吸附二氧化硫, 稀土元素与重金属形成稳定络合物保护活性位点。90 天后, 改性脱硝剂活性基团损耗率仅 18%, 而传统脱硝剂达 65%。结构稳定性方面, 交联改性基体无明显降解, 机械强度良好。

经济性评估表明, 改性脱硝剂制备成本与传统相当, 但服役寿命延长至 2 倍, 大幅降低更换频率与运维成本。该案例证实, 原位生成复合活性组分与优化调控策略可显著提升高分子脱硝剂综合性能, 适配工业复杂低温烟气工况, 有重要工程应用价值。

7 结论

本文系统研究高分子脱硝剂活性组分原位生成机制与脱硝效能构效关系。研究表明: 传统活性组分引入法存在分散不均、结合不牢等问题, 而原位生成技术通过化学键合可实现活性组分均匀分布与稳定结合, 是脱硝剂高性能化的有效途径。

有机、无机与复合活性组分分别通过缩合/加成/水解反应、氧化还原/配位反应、同步/分步反应机制原位生成。高分子基体功能性基团提供锚定位点, 反应条件调控活性组分分布状态、结合强度与结构形态, 直接影响脱硝效能。

理论案例验证表明, “有机氨基-氧化铈复合活性组分”原位协同生成可显著提升脱硝剂低温性能与抗中毒能力, 90 天后脱硝效率仍保持 86%, 较传统脱硝剂提高 24 个百分点。该研究为低温脱硝材料设计提供理论支撑, 后续需结合工业场景优化工艺参数, 探索结构演变规律, 推动原位生成技术规模化应用, 为大气污染治理提供高效技术保障。

参考文献:

- [1] 朱传强, 茹晋波, 孙亭亭, 等. 固体高分子脱硝剂选择性非催化还原 NO_x 特性[J]. 化工进展, 2023, 42(9): 4939-4946.
- [2] 刘子龙, 冯建喜. 德国洪堡 PyroRedox 脱硝技术的应用与环保效能分析[J]. 清洗世界, 2025, 41(5): 74-76.
- [3] 许源, 陶汉中, 张栋玮. 基于混合氧化剂的液相氧化法同时脱硫脱硝效能的优化[J]. 环境工程, 2019, 37(3): 113-117, 74.
- [4] 马莒嘉, 董程, 高珊, 等. 表面活性剂辅助 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 失活催化剂再生及其脱硝性能研究[J]. 现代化工, 2025, 45(9): 125-132.