

脱硝催化剂砷中毒机理及抗中毒性能改进对策研究

秦婷婷

大唐南京环保科技有限公司 江苏 南京 211111

【摘要】：砷中毒导致脱硝催化剂失活，严重影响脱硝工作效率以及催化剂寿命。但是有关脱硝催化剂受到砷污染而中毒的原因已经被研究人员了解，即砷与催化剂表面活性金属形成难以断裂物质所致。此外关于砷中毒机制也提出很多解决砷中毒的方法，比如改变催化剂组成、修饰催化剂表面或是添加抗砷中毒助剂等手段。这些都可以很好地防止砷对催化剂造成伤害并且显著提高催化剂活性和稳定性，在一定程度上可以有效防止由于砷导致脱硝催化剂失效现象发生。

【关键词】：脱硝催化剂；砷中毒；中毒机理；抗中毒性能

DOI:10.12417/2811-0722.26.04.030

引言

脱硝催化剂是重要的工业废气治理手段，在运行一段时间之后，因为受到各种污染物影响，尤其是含有砷等有毒物质的污染，这都会导致催化剂活性降低甚至失效，影响整个脱硝系统的性能。而且砷对催化剂的危害很大，它可以和催化剂表面金属形成不易分解物质，从而使催化剂不能发挥其作用，所以为了解决这个问题有很多科研工作者都在努力提高脱硝催化剂对于砷的抗性，提出了许多方法。通过分析砷中毒机理及其对策，有利于增强脱硝催化剂的可靠性和使用寿命，从而保障脱硝过程在恶劣环境中的正常运行。

1 脱硝催化剂在砷污染环境中的表现

脱硝催化剂在砷污染环境性能受到多种因素的影响，而这些因素中，催化剂本身的成分及表面性质起着决定性的作用。砷是一种有毒有害元素，在高温以及反应条件下，它可以与催化剂表面上的金属元素发生反应，形成砷化物或者难挥发产物等，从而使催化剂的有效活性位点减少同时使催化剂表面积减少进而使得催化剂脱硝的效果变差。此外，由于砷的存在会使得催化剂对氮氧化物（NO_x）的去除率显著降低并且会使催化剂的失活速率增加。而且有研究发现，砷对催化剂的毒害作用是逐渐进行的，即不仅会影响催化剂短期使用时的表现，还会对其长期稳定性和寿命造成影响。

在有砷污染的情况下，催化剂的表现还与所用的催化剂载体有关^[1]。有些载体对砷具有较好的抵抗力，在砷中毒时可以有效阻止砷进入催化剂内部而导致中毒，这是因为这些载体表面有很多吸附位点，减缓了砷中毒的速度；但是也有一些载体对砷没有很好的抵抗能力，在砷中毒时很容易让砷进入催化剂内部导致中毒。而且不同类型脱硝催化剂受到砷影响程度也不同，尤其是钒钨催化剂，砷会与其中的重金属活性位结合而产生强烈的中毒作用，使催化剂活性大幅下降。

随着工业排放量增大，砷污染问题越来越突出，在此环境下使用脱硝催化剂受到很大限制，而脱硝催化剂对耐久性和活性有较高要求，因此研究人员也在不断探索提高催化剂抗砷毒

性的方法。

2 砷中毒的催化剂表面反应机理

砷与催化剂中的活性金属成分（尤其是过渡金属）形成稳定的砷化物或者络合物，导致活性金属表面被覆盖，活性位点被堵塞。钒、钼、钨等金属活性组分与砷反应一般生成稳定的金属砷化物，而这种砷化物一旦生成就不可逆地改变催化剂结构，使得催化剂失去原有催化能力。以钒基催化剂为例，砷的影响非常大，砷与钒结合形成的物质会占据催化剂表面，使催化剂不能正常参加反应，因而大大降低脱硝效率。除了金属一砷反应之外，砷还可以与催化剂表面的氧化物以及载体材料产生相互作用，从而造成中毒。而在一些催化剂上，砷会以吸附的形式存在于载体表面，并形成如砷酸盐之类的产物。这些产物不参加化学反应，但会占据反应活性中心，从而抑制化学反应的发生。另外，砷也会对催化剂表面物种的数量及性质产生影响，进而改变催化剂表面物种的数量和性质。

在较高温度下进行反应时，砷中毒的影响会更为显著。在较高温度下，砷离子更易与催化剂中的金属中心或者氧化物发生反应，形成更难解离、不易挥发的物质^[2]。而催化剂表面氧化物与砷发生反应也会导致催化剂表面活性位点减少。砷对催化剂表面的中毒还会引起催化剂物理性质的变化，使催化剂孔道被堵塞或者表面变得粗糙，从而影响催化剂的使用效果。砷对催化剂表面的毒害不仅仅是化学方面的反应，在一定程度上也会影响催化剂的电子性质，进而降低催化剂在催化过程中的电子传递能力。

3 影响脱硝催化剂抗中毒性能的关键因素

脱硝催化剂的抗中毒性能受到多个因素的影响，关键因素之一是催化剂的组成和结构。催化剂中活性金属的种类和比例直接决定了其对砷等毒性物质的敏感程度。某些金属如钒、钼和钨对砷的耐受性较差，在砷污染环境下，这些金属会与砷发生反应形成不活泼的化合物，进而失去催化活性。通过在催化剂中引入抗砷中毒的元素或者使用合金催化剂，可以在一定程度上提高催化剂的抗中毒性能。添加钼、钨等元素可以增加催化

剂对砷的抗性，从而延长催化剂的使用寿命。

催化剂的表面结构对催化剂抗中毒也有很大影响。催化剂表面的活性位点数量、孔隙率以及表面酸碱性等都对催化剂抗中毒有较大影响。较小孔径和平坦的表面活性位点有利于提高催化剂对有毒物质的吸附能力，进而减缓砷等有毒物质在催化剂上富集的速度。催化剂表面的酸碱性也对砷的吸附和化学过程起到重要作用，合适的酸碱性能够降低砷与催化剂表面金属之间发生反应的可能性，降低砷中毒风险。催化剂支撑剂的选择也决定了催化剂能否有效地抵抗砷中毒。一些载体材料具有较好的耐污染性，可以有效解决砷等有毒物质造成的催化剂中毒问题^[3]。载体材料表面性质、表面能以及孔隙结构影响其对砷的吸附能力，在有砷存在的情况下，载体材料需要有足够强的吸附能力，以吸附这些砷并阻止它们接触到催化剂表面金属成分进行反应，改善载体材料自身的结构和表面性质也可以大幅提高催化剂抗中毒能力。

温度对脱硝催化剂的抗中毒性也起决定性作用，在较高温度下，砷等毒物更易于与催化剂表面发生反应，所以催化剂在较高温度下的稳定性十分重要。催化剂的热稳定性决定了它在高温下能否抵御毒物的侵蚀。选择具有良好耐热性的材料或者采用合理的制备方法都可以有效地提高催化剂在高温下抵抗毒物的能力。催化剂的制备工艺以及添加物也会影响催化剂的抗中毒性。催化剂的制备方式、焙烧方式都会改变催化剂的晶型以及粒径分布，进而影响催化剂的抗中毒能力。适量的添加物可以在一定程度上减轻砷对催化剂的危害，改善催化剂的性质，或者增加催化剂对有害物质的吸附力，从而提高催化剂的抗中毒能力。下图1是不同钾盐存在情况下，砷(As)在钒基催化剂上吸附、反应以及转化路径对比。不同的钾盐对催化剂表面性质有影响，从而导致砷与活性位点结合情况发生变化，进而改变中毒过程。如KCl可以使含有氯中间体产生，改变砷转化路径；又或者K₂SO₄可以生成硫酸盐类物质，影响表面氧转移和活性等。

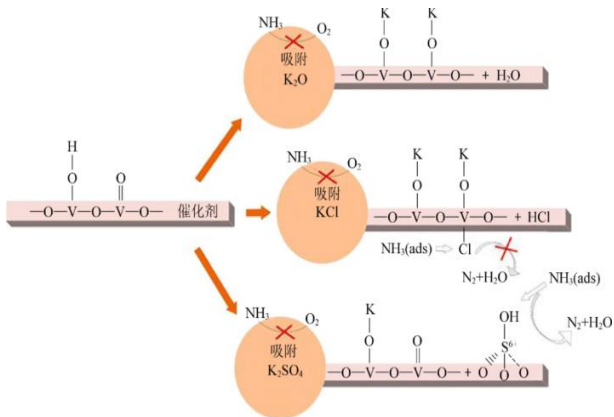


图1 不同助剂作用下钒基脱硝催化剂表面砷中毒反应路径图

4 改进脱硝催化剂抗中毒性能的策略

金属组分是催化剂的重要组成部分，在此基础上加入更不易被毒化的金属例如钼、钨、铝等可使催化剂具有更好的抗砷中毒能力，因为这些金属与砷之间的相互作用很微弱，不会在催化剂表面形成固定砷化物，同时还可以保留催化剂中的活性金属位点，降低砷中毒的可能性；另外合理的金属比例也可以提升催化剂的抗砷中毒能力，改变不同金属的比例会改变催化剂电子性质以及表面性质，进而增强催化剂对砷的抵抗力。

催化剂的表面结构设计同样是提高抗中毒性能的有效策略。催化剂表面活性位点的密度、分布以及孔隙结构都会影响催化剂的抗中毒性能。通过优化催化剂的表面结构，增加表面活性位点的数量和分布均匀性，可以有效减少砷中毒对催化剂活性的影响。具有适当孔隙结构的催化剂能够提供更多的反应空间，从而提高催化剂的吸附能力，减少砷在催化剂表面的积聚。在此基础上，还可以通过调整催化剂表面的酸碱性质，进一步改善其抗中毒性能。适度的酸碱性可以有效减少砷与催化剂表面金属成分的直接反应，减缓中毒过程。

载体材料的选择以及优化也是提高脱硝催化剂抗中毒的一种手段。载体是催化剂的基础，在催化剂中起到支撑的作用，而载体本身的性质也会对整个催化剂产生影响，使用具有良好抗中毒性能的载体，比如高比表面积的铝土矿或碳基材料等作为载体，也能有效增强催化剂抗中毒的能力，因为这类载体既可以较好地吸附As等有害成分，又可以与As发生一定的化学反应形成一种可逆的中毒产物从而防止As在催化剂上大量富集而导致严重的中毒问题；此外对载体进行表面修饰也可以极大地增强催化剂抗中毒能力，如通过表面修饰的方法加入金属氧化物或者利用某些手段增加载体表面亲和力等都能显著提高载体对As的吸附能力，从而进一步减少As对催化剂的影响。

除了组成及结构改性外，催化剂制备方法也是提升催化剂抗中毒能力一种途径。催化剂制备过程以及热处理条件都会对催化剂晶型、粒径及粒度分布造成一定影响，而这又是影响催化剂稳定性和抗中毒性能重要因素^[4]。通过对合成过程进行精准调控，如溶胶-凝胶法、水热法等，可获得较小尺寸但是具有较大比表面积催化剂，有利于增强催化剂抗中毒能力。同时，在热处理中选择合适温度和气氛也能够使催化剂具有较好晶型，避免不必要的副反应发生并且降低粒子团聚程度，从而有利于改善催化剂抗中毒能力。

提高脱硝催化剂抗中毒能力还可以添加一定量抗中毒剂来改善。抗中毒剂是覆盖在催化剂表面一层膜，与砷等有毒成分反应，避免它们与催化剂活性中心接触而导致催化剂中毒速率降低^[5]。一般使用的抗中毒剂是金属或者无机盐，在催化剂表面形成一层防护层，防止砷到达催化剂，对催化剂活性部位起到保护作用。这样不仅可提升催化剂使用寿命，而且还可以让催化剂脱硝效率有所上升。通过调控催化剂中金属含量、比

表面积、载体以及制备工艺等并加入适量抗中毒剂，在较高浓度砷存在的情况下能够使用该类脱硝催化剂并且具有良好抗中毒能力，延长其服务年限并且能够正常使用。如图2所示为NH₃-SCR脱硝催化剂在150-400°C区间内采用不同还原剂(CO或者碳氢化合物C_mH_n)将NO_x转变为无害氮气和氮气。催化剂对NO_x有选择性催化还原从而将其从大气中除去，但催化剂自身承受力决定了该过程是否顺利进行。

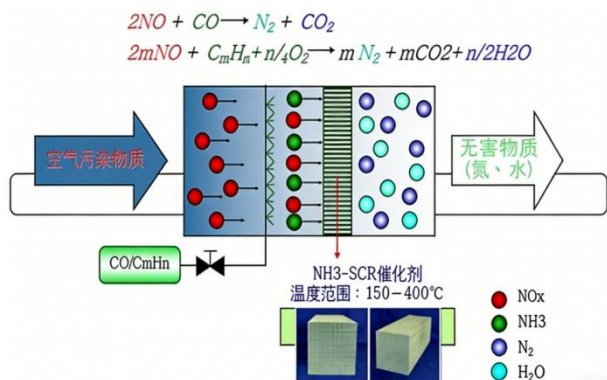


图2 NH₃-SCR脱硝催化剂在不同还原剂作用下的NO_x还原反应图

5 改进策略的效果与实际应用分析

而在实际使用中，通过优化催化剂组成以及采用更好载体之后，催化剂抗氧化性得到提高，在较高温度、较高浓度砷存在情况下，经过表面处理催化剂具有更佳抗氧化能力，可以稳定、有效工作^[6]。催化剂表面活性位点进行优化，让催化剂在

遇到砷等有毒物质时，不会与其表面活性金属产生不利化学作用。这种催化剂在长期运行中几乎没有下降趋势，说明抗氧化措施有效。

选取合适载体并对该载体进行优化可增加催化剂抗毒性能，而在实际生产中使用具有良好耐污性的载体如改性铝土矿或者碳质材料能够显著降低砷等有害物质对于催化剂影响，经过处理后载体不仅能使催化剂使用寿命延长而且可以使催化剂适应不同工况条件要求^[7]。改变载体性质也可使催化剂即使处于较恶劣环境中仍具有较好吸附性能从而降低其被毒化几率有利于提高整个脱硝效率。制备催化剂方式以及所添加物质也会对面催化剂抗毒性能有一定影响。采用合理方法制备催化剂比如用湿法合成催化剂相比其它催化剂拥有更大比表面积因此也就不易被毒化。而在运行过程中添加适量抗毒剂也可以有效防止砷对催化剂造成损害从而使催化剂能够正常运转^[8]。从实验结果表明，添加剂可以在催化剂表面形成一层保护膜以隔绝砷与金属之间相互作用因此大大提高了催化剂寿命。

6 结语

改进脱硝催化剂的抗中毒性能不仅为提升其在砷污染环境下的稳定性和使用寿命提供了有效解决方案，也为实际应用中提高脱硝效率和系统可靠性奠定了基础。通过优化催化剂的金属组分、表面结构和载体材料，以及引入抗中毒剂等措施，显著增强了催化剂的耐污染能力。这些改进策略对工业脱硝技术的可持续发展具有重要意义，为未来脱硝催化剂的优化提供了宝贵的指导。

参考文献:

[1] 肖雨亭,陆金丰.钒钛系脱硝催化剂的砷中毒及应对措施探讨[J].电力科技与环保,2025,41(05):795-802.
 [2] 文朝璐.废弃 SCR 脱硝催化剂结构性质的演变及再生影响机制[D].山西大学,2024.
 [3] 周文波.γ-Fe₂O₃ 脱硝催化剂改性、抗砷中毒及汞氧化的密度泛函理论研究[D].山东大学,2022.
 [4] 李箫玉.燃煤重金属 Cr、As 的转化及其对脱硝催化剂影响机制研究[D].山东大学,2022.
 [5] 王鹏星.钒钛系 SCR 脱硝催化剂中毒及再生技术[J].应用化工,2020,49(S1):245-249.
 [6] 高新宇,徐金辉.煤中砷对 SCR 脱硝催化剂影响分析[J].锅炉制造,2023,(03):26-28.
 [7] 陆强,裴鑫琦,徐明新,等.SCR 脱硝催化剂抗砷中毒改性优化与再生研究进展[J].化工进展,2021,40(05):2365-2374.
 [8] 才博慧,安子静,刘俊言,等.NH₃-SCR 脱硝催化剂抗中毒性能研究进展[J].化学通报,2024,87(11):1301-1308.