

# 面向低温工况的高分子脱硝剂改性策略及其抗中毒性能提升

顾家辉

浙江祖辉环境科技有限公司 浙江 杭州 310000

**【摘要】**：低温烟气脱硝技术在钢铁、焦化、垃圾焚烧等行业尾气治理中应用价值重要，高分子脱硝剂因脱硝效率高、二次污染低、适配性强等优势成低温脱硝研究热点。但低温工况低反应活性以及烟气中酸性介质和重金属离子引发的中毒失效问题，制约其实际应用效果与寿命。本文基于多学科理论，以理论分析与逻辑推演为核心，剖析低温工况对高分子脱硝剂反应性能影响机制，明确中毒失效核心路径，构建多元改性策略体系，探讨改性方法对脱硝剂低温活性与抗中毒性能的提升机理，建构构效关系。研究表明，分子链结构修饰等改性手段可提升其低温反应活性等性能，保障在复杂低温烟气环境稳定运行。本文研究为高分子脱硝剂优化设计与工程应用提供理论支撑，也为低温烟气脱硝材料研发提供新思路。

**【关键词】**：低温工况；高分子脱硝剂；改性策略；抗中毒性能；构效关系

DOI:10.12417/2705-0998.26.03.031

## 1 引言

工业窑炉排放烟气温度多在 120-300℃，属典型低温烟气。此类烟气中的氮氧化物是大气污染等的核心污染物之一。随着环保法规趋严，低温烟气脱硝技术成尾气治理关键。与传统高温脱硝技术比，低温脱硝技术无需额外加热，能耗低、投资小、适配性广，更符合节能减排需求。

高分子脱硝剂是低温脱硝技术核心材料，通过活性基团与氮氧化物还原反应脱硝。与无机脱硝剂比，它活性基团密度高、反应选择性强、不易产生二次污染，低温应用潜力良好。但在实际环境中，它面临两大瓶颈：一是低温下分子运动与活性降低，脱硝效率下降；二是烟气中酸性介质和重金属离子易使脱硝剂中毒失效，缩短使用寿命。

目前，高分子脱硝剂研究多聚焦活性组分优化或脱硝效率提升，缺乏对反应和中毒机制的系统研究；现有改性方法多针对单一问题，难兼顾低温活性与抗中毒性能；改性策略与分子结构、反应性能的构效关系不明，方案缺乏针对性，难适配复杂低温环境。

本文基于化学和反应理论，分析低温对脱硝剂性能的影响，探究中毒机制，构建多元协同改性策略体系，阐明改性作用机理与适配场景，建立改性与性能的内在关联。通过理论推演为优化设计提供指导，推动低温脱硝技术应用，助力大气污染防治。

## 2 低温工况特性及高分子脱硝剂作用机制

### 2.1 低温烟气工况核心特性

工业低温烟气工况特性复杂，其温度、组分、湿度共同影响高分子脱硝剂反应性能与服役寿命。温度在 120-300℃ 的低温区间，使分子热运动减缓，降低脱硝剂活性基团与氮氧化物碰撞频率，抑制化学键断裂与形成，导致脱硝效率下降；且易使烟气中水分凝结成酸性水雾，加剧对脱硝剂侵蚀。组分上，低温烟气含大量干扰组分，如酸性介质、重金属离子与粉尘颗粒，

分别会中和活性基团、钝化活性位点、阻碍接触并加剧失效。湿度方面，低温烟气相对湿度高，水分稀释活性基团浓度，促进酸性介质溶解扩散，加速脱硝剂分子链水解降解。此外，烟气中氧气含量、流速等参数也影响脱硝反应，氧气过量会氧化活性基团，烟气流速过快会缩短反应接触时间。

### 2.2 高分子脱硝剂的基本结构与脱硝机制

高分子脱硝剂由高分子骨架与活性基团组成，高分子骨架提供承载基体，决定物理化学稳定性；活性基团是反应核心，包括氨基等碱性基团，可与氮氧化物选择性还原。常用高分子骨架材料有聚丙烯酰胺等，有良好水溶性或分散性，能适应温度变化与介质侵蚀。活性基团连接在骨架上，其密度等决定脱硝性能，调控种类与含量可优化选择性与反应速率。高分子脱硝剂低温脱硝机制为选择性非催化还原反应，活性基团先吸附氮氧化物形成过渡态化合物，再分解将氮元素还原为氮气，产物排放或被捕获，无需催化剂，适配低温环境。

### 2.3 低温工况对脱硝剂性能的核心影响

低温工况影响高分子脱硝剂反应活性、结构稳定性与服役寿命。反应活性上，低温使活性基团反应动力学速率下降，过渡态化合物形成效率降低，反应活化能不足，脱硝效率下降；且吸附杂质组分，影响反应选择性。结构稳定性方面，低温与水分协同使高分子骨架结晶化，活性基团暴露程度降低；酸性介质侵蚀使高分子骨架化学键断裂，分子链降解，分散性变差。服役寿命方面，低温工况下杂质组分积累和介质侵蚀具有持续性，活性基团钝化损耗、高分子骨架降解均不可逆。随服役时间延长，脱硝剂有效活性位点减少，脱硝效率衰减，低于设定阈值时需补充新剂，导致成本上升。此外，低温下反应产物附着积累会加速其失效，缩短服役寿命。

## 3 高分子脱硝剂中毒失效机理分析

### 3.1 酸性介质引发的中毒机制

酸性介质是导致高分子脱硝剂中毒失效的主因之一，烟气

中二氧化硫、氯化氢等酸性物质通过中和、取代与水解反应使脱硝剂中毒。中和反应中，酸性介质的氢离子与脱硝剂活性基团碱性基团中和，形成无活性铵盐，使活性位点永久失活，此为中毒主要路径，反应快且不可逆。取代反应发生在高分子骨架与酸性介质间，酸性介质阴离子取代与活性基团相连化学键，使活性基团脱落成小分子胺类，降低活性基团含量、可能造成二次污染，还破坏高分子骨架结构。水解反应在水分存在时，酸性介质催化高分子骨架化学键水解断裂，使活性基团流失，速率受温度、湿度和酸性介质浓度影响，低温虽慢但会破坏结构稳定性。

### 3.2 重金属离子引发的中毒机制

烟气中汞、铅、砷等重金属离子通过化学吸附、络合反应与催化氧化使高分子脱硝剂中毒。化学吸附中，重金属离子吸附脱硝剂活性基团孤对电子，形成复合物覆盖活性位点，降低还原能力，使脱硝反应速率下降。络合反应发生于重金属离子与高分子骨架、活性基团间，重金属离子与杂原子形成配位键，使高分子链交联团聚，降低活性基团暴露和有效活性位点数量，导致脱硝效率衰减。催化氧化方面，部分重金属离子催化氧气与脱硝剂活性基团氧化，加速活性基团损耗，还催化氮氧化物氧化成高价态，降低去除效率。

### 3.3 多重因素协同中毒效应

实际低温烟气环境中，高分子脱硝剂中毒是酸性介质、重金属离子、粉尘颗粒与低温环境协同作用的结果，各因素相互促进。酸性介质与重金属离子协同作用明显，酸性介质增加重金属离子浓度，促进络合反应；重金属离子改变脱硝剂电子结构，加速中和与水解反应。粉尘颗粒与酸性介质、重金属离子协同体现为物理覆盖与化学催化叠加，粉尘吸附后覆盖脱硝剂表面，阻碍接触、持续侵蚀，且金属氧化物成分加速活性基团损耗与分子链降解。低温环境为协同中毒提供条件，降低脱硝反应速率，减弱脱硝剂结构稳定性，使其更易受侵蚀和吸附。抗能力降低加剧中毒失效。多重因素协同作用使高分子脱硝剂中毒机制更复杂，失效速率明显高于单一因素作用时。

## 4 面向低温工况的高分子脱硝剂改性策略

### 4.1 分子链结构改性策略

分子链结构改性是提升高分子脱硝剂低温活性与结构稳定性的核心手段，通过分子链修饰、交联改性与支化改性实现。分子链修饰通过在高分子骨架引入功能性侧链，优化亲疏水性等，常用接枝、磺化、烷基化改性。接枝改性通过自由基聚合接枝单体，增加活性基团密度与分布均匀性，减少低温结晶包裹；磺化改性引入磺酸基团，调节酸碱度，增强缓冲能力，提升分散性；烷基化改性引入烷基侧链，降低结晶度，增强疏水性，但要控制侧链长度与含量。交联改性构建交联键形成三维网状结构，增强刚性与稳定性，固定活性基团位置，常用环氧、

醛类化合物作交联剂，调控交联密度。支化改性改变拓扑结构构建支化链，增加比表面积与活性基团暴露，减少缠结，降低结晶化趋势，通过可控聚合精准调控。

### 4.2 活性组分掺杂改性策略

活性组分掺杂改性通过引入功能性活性组分，优化活性基团反应活性与抗中毒能力，包括金属氧化物掺杂、稀土元素掺杂与协同活性组分掺杂。金属氧化物掺杂选用二氧化钛等，降低反应活化能，吸附酸性介质，通过物理混合或化学键复合，要控制掺杂量。稀土元素掺杂选用镧、铈等，促进电子传递，与酸性介质等形成稳定化合物，通过配位反应结合。协同活性组分掺杂复合两种及以上活性组分，利用协同效应提升性能，如金属氧化物与稀土元素复合，或引入小分子胺类。

### 4.3 界面防护改性策略

界面防护改性通过在高分子脱硝剂表面构建防护层，隔离烟气中酸性介质、重金属离子与粉尘颗粒，减少中毒失效，主要有包覆改性、成膜改性与表面接枝防护层三种方式。

包覆改性选用聚四氟乙烯等耐腐蚀、透气的高分子材料，通过物理包覆或化学接枝在脱硝剂颗粒表面形成防护膜，允许氮氧化物与活性基团接触，阻挡杂质侵蚀吸附。物理包覆操作简单，可用乳液聚合等工艺，但防护膜与脱硝剂结合力弱，低温易脱落；化学接枝通过化学键连接，结合力强、稳定性好，但需控制反应条件。防护膜厚度要精准调控，过厚降低脱硝效率，过薄无法隔离杂质。

成膜改性通过调控脱硝剂分散状态与反应条件，使高分子链在烟气中形成均匀薄膜，可增强接触面积、提升低温活性，减少杂质与活性基团接触。可通过优化分子量等实现，薄膜需有柔韧性与耐腐蚀性，适应低温烟气环境。

表面接枝防护层通过在脱硝剂表面接枝氟基等功能性基团构建防护层，改变表面化学性质与界面能，减少杂质吸附，增强疏水性。不影响活性基团反应活性，能提升抗中毒性能与结构稳定性。

## 5 改性策略对脱硝剂抗中毒性能的提升机理

### 5.1 分子链改性的抗中毒机理

分子链结构改性从根源上提升脱硝剂抗中毒能力，优化高分子骨架结构特性与活性基团状态。分子链修饰引入的功能性侧链，通过空间位阻与电荷屏蔽效应，减少酸性介质和重金属离子对活性基团的攻击，如烷基侧链形成空间屏障、磺酸基团电荷排斥及缓冲。交联改性形成三维网状结构，增强骨架稳定性，减少水解和分子链降解，固定活性基团位置，提升抗团聚能力。支化改性构建支化型分子链，增加活性基团暴露与分布均匀性，缓解脱硝效率衰减，分散吸附位点，实现中毒均匀化。

## 5.2 活性组分掺杂的抗中毒机理

活性组分掺杂通过协同作用提升抗中毒性能与低温活性。金属氧化物掺杂有吸附缓冲和催化调控作用，其表面羟基和酸性位点吸附杂质，催化酸性介质转化。稀土元素掺杂通过电子转移与络合稳定作用，与重金属离子络合，调节活性基团电子云密度。协同活性组分掺杂形成全方位抗中毒体系，不同组分针对不同中毒因素，还能优化反应路径。

## 5.3 界面防护改性的抗中毒机理

界面防护改性通过构建物理屏障和优化表面性质直接防护脱硝剂，包括物理隔离、表面改性和选择性渗透。包覆与成膜改性形成的防护膜阻挡杂质，允许氮氧化物渗透。表面接枝防护层改变表面化学性质，降低吸附能力，如氟基、硅基增强疏水性，氨基甲酸酯基实现动态防护。界面防护改性还可优化脱硝剂表面电荷性质可增强对氮氧化物的选择性吸附，减少杂质组分竞争吸附。防护层电荷性质可调控至与氮氧化物分子匹配，增强吸附能力，同时与酸性介质、重金属离子形成电荷排斥，减少竞争吸附，提升脱硝反应选择性，在有杂质组分时仍能维持较高脱硝效率。

# 6 理论案例参考与性能验证分析

## 6.1 理论案例设计与改性方案

选取某焦化厂低温(180-220℃)烟气处理场景为案例，该场景烟气含氮氧化物、二氧化硫等组分及微量重金属离子与粉尘颗粒。传统高分子脱硝剂运行30天后，脱硝效率从85%降至60%以下，出现中毒失效现象。基于改性策略，对传统聚乙烯亚胺型高分子脱硝剂进行多元协同改性，以验证其对低温活性与抗中毒性能的提升效果。

改性方案采用“分子链交联+稀土元素掺杂+界面包覆”协同策略：分子链交联用环氧氯丙烷作交联剂，构建三维网状结构增强稳定性；稀土元素掺杂选用铈元素，提升抗重金属中毒与低温反应活性；界面包覆用聚偏氟乙烯，形成防护膜隔离酸

性介质与粉尘颗粒。同时优化活性基团，增加氨基密度提升低温活性，形成改性体系。改性后脱硝剂目标为：低温脱硝效率维持在80%以上，抗中毒能力提升，服役寿命延长至90天以上，适配工况。

## 6.2 改性后脱硝剂性能提升效果分析

改性后脱硝剂在焦化厂低温烟气中运行90天，低温活性与抗中毒性能显著提升。脱硝效率上，初期达88%，较传统提升3个百分点；90天后仍维持在81%，仅降7个百分点，而传统降25个百分点，延缓了衰减，提升稳定性。

抗中毒性能方面，酸性介质中毒防护效果好，运行90天后活性基团保留率达75%，较传统提升40个百分点；抗重金属中毒能力增强，表面重金属吸附量降低60%以上。

结构稳定性上，无沉淀分层，分子量稳定，分散性好，交联与包覆增强了结构稳定性。能耗与成本上，添加量与传统相当，服役寿命延长至3倍，降低更换频率与运维成本，有工程应用价值。

该案例表明，“分子链改性+活性组分掺杂+界面防护”协同策略可提升脱硝剂性能，延长寿命，适配复杂工况，为工业低温烟气脱硝提供可行方案。

## 7 结论

研究表明，低温反应活性低与杂质中毒是高分子脱硝剂应用的核心瓶颈，酸性介质与重金属离子导致活性基团损耗与结构降解。本研究构建“分子链-活性组分-界面防护”多元协同改性体系：分子链改性优化结构分布，增强稳定性；活性组分掺杂降低活化能，提升低温活性；界面防护构建屏障隔离杂质。该策略形成全方位抗中毒机制，显著提升脱硝剂低温效率与寿命，理论验证适配复杂工况。研究成果为脱硝剂设计提供新思路，后续需结合工业应用优化参数，探索新组分与工艺，强化经济可行性；同时研究长期性能与环境风险，推动技术规模化应用，为大气污染治理提供支撑。

## 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<sub>x</sub> 特性[J].化工进展,2023,42(9):4939-4946.
- [2] 张茂润,孙伟如,马天麟,等.Mo 改性 MnCe/SiC 低温 SCR 脱硝催化剂抗 SO<sub>2</sub> 中毒性能[J].化工进展.2025,44(3).
- [3] 李军,潘磊,王际童,等.球形活性炭负载 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 和三聚氰胺的低温脱硝行为研究[J].无机材料学报,2016,31(11):1205-1211.
- [4] 李军,殷迪,马成,等.球状活性炭负载 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 和尿素的低温无氨脱硝行为研究[J].燃料化学学报,2018,46(6):725-732.
- [5] 安忠义,嵇玉群,陈昌和.煅烧温度对 Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂催化 NO 氧化活性的影响[J].燃料化学学报.2014,(3).