



全国中文核心期刊  
中国科技核心期刊

# 环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第 8 卷 第 5 期

Vol.8 No.5

中国科学院  
生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版

5  
2014

## 目 次

### 水 污 染 防 治

新型碳源驯化的 SRB 去除酸性矿山废水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 最佳反应条件 .....	肖丽萍	汪兵兵	魏 芳	裴 格(1705)
粉煤灰砖块对磷酸盐的吸附特性 .....	刘 超	杨永哲	宛 娜(1711)	
木屑黄原酸盐对双离子体系中铜镍的吸附 .....	夏 璐	胡伊旭	张博涵	李国磊(1718)
孔径对微孔曝气充氧性能的影响 .....	庄 健	王洪臣	齐 鲁	刘国华
改进型生物质阴离子交换纤维制备及吸附性能 .....	陈 卓	许 丹	张 敏	夏世斌(1727)
复合改性海泡石同步处理废水中的氮磷 .....	代 娟	刘 洋	熊佰炼	张进忠(1732)
溴酸钾对二茂铁(Fe)非均相 Fenton 效能的影响 .....	王 倩	田森林	宁 平(1739)	
Fenton-超声联合处理金刚烷胺制药废水 .....	樊 杰	曾 萍	张盼月	宋永会
$\text{Vis}/\text{Co-TiO}_2/\text{KHSO}_5$ 体系 Fenton-光催化协同降解苯酚 .....	陈晴空	谢志刚	吉芳英	郭 倩
不同 Ca/P 比下碳酸根对磷酸钙沉淀反应回收磷的影响 .....	赵亚丽	宋永会	钱 锋	程建光
“控源-截污-资源化”模式处理面源污染 .....	汤爱萍	万金保	李 爽(1761)	
藻类吸附剂对六价铬的吸附特性 .....	王 岩	代群威	陈国华	高 超
改性花生壳对 Cd(II) 和 Pb(II) 的吸附机理 .....	雷 娟	易筱筠	杨 琛	卢桂宁
骨炭对 Pb(II) 的吸附特性 .....	张金利	刘大伟	杨 庆(1784)	
吸附剂浓度对 Zn(II) 和 Cd(II) 在高岭土上吸附的影响 .....	郭亚利	严锦根	侯万国(1791)	
US/ $\text{Zn}^0$ 体系降解水中的对硝基苯甲酸 .....	宋亚丽	张光明	常爱敏	王 丽
活性污泥法处理炼油渣废水 .....	阎 辉	张大涌	李志娟	宿新泰
微波活化过硫酸钾深度处理印染废水 .....	赵 琪	赵哲颖	谭德俊	陈泉源(1807)
氧化石墨烯/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米材料固定辣根过氧化物酶及其降解酚类物质 .....	常 青	黄 佳	江国栋	唐和清
5 种植物材料的水解释碳性能及反硝化效率 .....	钟胜强	杨 扬	陶 然	李 丽
氨基修饰介孔分子筛 SBA-15 对水中 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附性能 .....	魏建文	韦真周	廖 雷	赵淞盛
三乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂制备的高吸水树脂对重金属的吸附 .....	李国玉	司马义	努尔拉	(1831)
铁盐絮凝 + MBR 处理钨冶炼含神含氮废水 .....	钟常明	王汝胜	吴昆泽	余夏静(1840)
菖蒲和空心菜在处理微污染河水潜流人工湿地中的应用 .....	黄 磊	张绍博	鲁言言	杜 刚
生物沸石球强化吸附氨氮废水的动力学研究 .....	唐 海	沙俊鹏	赵 翔(1851)	
磁性膨润土的制备、表征及类 Fenton 催化降解橙黄 II .....	王光华	万 栋	李文兵	鲁云洲
含吡啶有机废水物化预处理工艺 .....	徐之寅	刘志英	陆雪梅	徐炎华(1863)
混凝-膜组合工艺处理水产养殖废水 .....	陈 强	黎中宝	陈明岭(1869)	
纳滤工艺去除水中微量内分泌干扰物 .....	沈智育	沈耀良	郭海娟(1877)	
水中柴油污染物的微生物降解及其动力学 .....	闫 雪	夏巧华	姜洪吉	丁金城
河流型水源地源水典型氯化消毒副产物及其前体物的强化去除工艺 .....	黄 辉	孙瑞林	程志鹏	费相琴
填料表面亲水改性对 MBBR 处理船舶生活污水的影响 .....	杨东方	齐 崑	苏荣欣	何志敏(1895)
活性焦对水中汞的吸附性能 .....	李志超	兰华春	武利园	刘会娟
聚甲酰胺酰胺树脂对水中 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附 .....	李青彬	冯云晓	程永华(1906)	
磁性膨胀石墨对甲基橙模拟废水的吸附脱色 .....	丁小惠	王 榕	刘 燕	张延宗
石英砂滤料表面润湿改性 .....	包彩霞	常 青	未碧贵(1915)	
EGSB 反应器处理焦化废水的颗粒污泥反应动力学研究 .....	汪艳霞	董春娟	耿昭宇	翟 伟(1921)
微生物絮凝剂的制备及其对城市污水厂污泥的脱水 .....	张 峰	尹 华	叶锦韶	彭 辉
牡蛎壳生物滤池处理含盐污水中的硝化特性 .....	彭义亮	熊小京	郑天凌	黄凌风(1933)
控氧生物膜系统对微污染水体的脱氮性能 .....	张 华	何闪英(1939)		
4A 沸石分子筛处理中低浓度氨氮废水 .....	桂 花	谭 伟	李 彬	白 梅
			杨 敏	王红斌(1944)

短程硝化处理炼油催化剂废水 .....	赵小晶 胡奇 陈扬 胡威夷 周戈 袁青 高大文(1951)
表面活性剂强化抽出处理含水层中 DNAPL 污染物的去除特征 .....	伍斌 杨宾 李慧颖 杜晓明 杜平 房吉敦 郭观林 李发生(1956)
宝钢焦化废水处理脱氮研究与实践 .....	金学文 李恩超 吕树光 邱兆富 杨帆(1965)
载钴活性焦对 As(V) 的吸附性能与去除效果 .....	周宁 彭先佳(1970)
固定化白腐真菌处理含酚废水 .....	樊鹏跃 崔建国 贾贺(1977)
铁基膨润土对水中磷酸根的吸附热力学及动力学研究 .....	商丹红 包敏(1982)
微生物制剂强化 SBR 处理系统 .....	刘珍 黄瑞敏 何杰财(1987)
颗粒物粒径和有机物分子量对超滤膜污染的影响 .....	王红雨 齐鲁 陈杰 陈清 李圭白(1993)
固定化菌藻微球的制备、表征及其对富营养化湖水的修复 .....	郑佩 陈芳艳 唐玉斌 盛建国 成小锋(1999)
进水碳负荷浓度对垂直潜流式人工湿地中植物根系微生物动态的影响 .....	程璞 张慧 陈健(2006)

## 大气污染防治

PPS 滤布对柴油机排放 PM 的过滤效率 .....	闫妍 孟忠伟 陈鹏 李路(2013)
燃煤工业锅炉 PM <sub>2.5</sub> 排放规律 .....	尹连庆 殷春肖 赵浩宁 徐铮(2020)
优化的甘蔗皮渣吸附居室甲醛 .....	陈莉 窦婵(2025)
改进钒基 SCR 脱硝催化剂的抗碱金属中毒性能 .....	石晓燕 丁世鹏 贺泓 刘汉强 路光杰(2031)
二次活化活性炭纤维吸附回收二氯甲烷 .....	李香燕 赵轩 刘晓光 赵海猛(2035)
泡沫镍负载改性 TiO <sub>2</sub> 降解甲醛 .....	马云飞 陈宗家(2040)
锡冶炼含砷烟尘低温陶瓷固化技术 .....	罗中秋 周元康 张召述 周新涛 夏举佩(2045)

## 固体废物处置

长期保藏对厌氧氨氧化污泥脱氮性能的影响 .....	袁怡 黄勇 李祥 郑宇慧 潘杨 李勇 李大鹏(2051)
pH 值对烧结砖中重金属释放的影响 .....	田梦莹 杨玉飞 黄启飞 张增强 何洁 于泓锦(2057)
超声破解污泥上清液对 A <sup>2</sup> O 工艺脱氮除磷和微生物群落结构的影响 .....	刘亚利 袁一星 李欣 詹技灵 杜茂安 吴晨光(2063)
废旧冰箱拆解聚氨酯泡沫塑料制备 PU/PP 复合材料 .....	兰永辉 方益民 杨文清 吴吉权(2068)
剩余污泥催化剂的制备及其脱色性能 .....	孟冠华 孙曼 刘宝河 张俊(2073)
添加牛粪对蚯蚓处理污泥的影响 .....	姜宇蛟 朱静平(2079)
回转窑式纯氧熔融焚烧垃圾技术研究 .....	何雪鸿 阎维平(2085)
垃圾堆体固有渗透与孔隙度协同演化特征实验研究 .....	易富 许越 刘磊 田宇(2091)
废旧混凝土用作水泥稳定基层的实验研究 .....	杨俊 黎新春 陈峻松 谭渊 胡圣列 钟颂(2097)

## 土壤污染防治

复合纳米材料对土壤重金属离子吸附固化的模拟研究 .....	韩莎莎 柳婧 赵焯 呼丽娟 徐东昱 胡存智 郎文聚 李天杰(2104)
-------------------------------	-------------------------------------

## 环境生物技术

新型微生物菌剂对垃圾渗滤液的除臭效果 .....	徐锐 唐昊 文娅 曹爱新 赵国柱 周传斌(2110)
一株耐铬不动杆菌对十二烷基硫酸钠的降解特性 .....	关向杰 杨海君 黄水娥 贺强礼 狄准(2117)

## 环境监测与评价

毒性微生物传感器的研制及应用 .....	王晓辉 王会玲 白志辉(2124)
百菌清农药残留的 SPE-GC 检测 .....	王天丽 刘天成 李彬 谭伟 杨敏 王红斌(2129)
循环流化床锅炉燃煤技术发电厂生命周期评价 .....	李娇 张芸 邵帅 隋秀文 张晓旭(2133)

## 相关研究

砷离子印迹聚合物的制备及性能评价 .....	宋卓 冯流 张添俞(2141)
生物降解实验中的接种物标准化研究 .....	杨婧 陈晓倩 殷浩文(2146)

## CONTENTS

- Optimum reaction conditions for removing sulfate in acid mine drainage by SRB domesticated with new organic carbon sources** ..... Xiao Liping Wang Bingbing Wei Fang Pei Ge(1705)
- Adsorptive characteristics of fly ash blocks to phosphate** ..... Liu Chao Yang Yongzhe Wan Na(1711)
- Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in dual ion system by sawdust xanthate** ..... Xia Lu Hu Yixi Zhang Bohan Li Guolei(1718)
- Effects of pore diameter on oxygenation performance in fine pore aeration** ..... Zhuang Jian Wang Hongchen Qi Lu Liu Guohua Li Xiaodong Long Haitao(1723)
- Preparation and adsorption properties of improved anion exchange fiber from biomass** ..... Chen Zhuo Xu Dan Zhang Min Xia Shibin(1727)
- Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus in wastewater by composite modified sepiolite** ..... Dai Juan Liu Yang Xiong Bailian Zhang Jinzhong(1732)
- Effect of potassium bromate on efficiency of heterogeneous Fenton catalyzed by ferrocene** ..... Wang Qian Tian Senlin Ning Ping(1739)
- Treatment of wastewater from amantadine production by Fenton-ultrasound process** ..... Fan Jie Zeng Ping Zhang Panyue Song Yonghui Li Dongyi(1744)
- Synergistic effect of Fenton-photocatalysis through degradation of phenol by Vis/ $\text{Co-TiO}_2/\text{KHSO}_5$  reaction system** ..... Chen Qingkong Xie Zhigang Ji Fangying Guo Qian Liu Tingyi Xu Xuan(1749)
- Effect of carbonate on calcium phosphate precipitation at different Ca/P ratios for phosphorus recovery** ..... Zhao Yali Song Yonghui Qian Feng Cheng Jianguang Liang Hui(1755)
- Integrated mode of source controlling-wastewater intercepting-recycling for rural non-point source pollution** ..... Tang Aiping Wan Jinbao Li Shuang(1761)
- Cr (VI) adsorption characteristic of alga adsorbent** ..... Wang Yan Dai Qunwei Chen Guohua Gao Chao Wang Xiannian(1769)
- Adsorption mechanism of modified peanut shell to Cd (II) and Pb (II)** ..... Lei Juan Yi Xiaoyun Yang Chen Lu Guining Dang Zhi(1775)
- Adsorption behaviors of bone char to heavy metal Pb(II)** ..... Zhang Jinli Liu Dawei Yang Qing(1784)
- Effect of sorbent concentration on Zn(II) and Cd(II) adsorption on kaolinite** ..... Guo Yali Yan Jingen Hou Wanguo(1791)
- Degradation of p-nitrobenzoic acid by US/ $\text{Zn}^0$  system** ..... Song Yali Zhang Guangming Chang Aimin Wang Li Zong Dongliang(1797)
- Treatment of refining alkaline residue wastewater by an activated sludge method** ..... Yan Hui Zhang Dayong Li Zhijuan Su Xintai Niu Chunge(1802)
- Tertiary treatment of dyeing wastewater with microwave activated potassium persulfate** ..... Zhao Qi Zhao Zheyang Tan Dejun Chen Quanyuan(1807)
- Immobilization of horseradish peroxidase onto graphene oxide/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles and its use for degradation of phenols** ..... Chang Qing Huang Jia Jiang Guodong Tang Heqing De Lihei(1812)
- Carbon releasing characteristics and denitrification effects of five plant materials** ..... Zhong Shengqiang Yang Yang Tao Ran Li Li Zhang Min Zhao Jiancheng(1817)
- Aqueous Pb(II) removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica SBA-15** ..... Wei Jianwen Wei Zhenzhou Liao Lei Zhao Songsheng Wang Dunqiu(1825)
- Heavy metal adsorption of superabsorbent polymer absorbents using three glycol dimethyl acrylate as crosslinking agent** ..... Li Guoyu Ismayil Nurulla(1831)
- Treatment of tungsten smelting wastewater containing arsenic and ammonia nitrogen by ferric salt flocculation + MBR** ..... Zhong Changming Wang Rusheng Wu Kunze Yu Xiajing(1840)
- Application of *Acorus calamus* and *Ipomoea aquatica* planted in subsurface horizontal flow constructed wetlands purifying slightly polluted river water** ..... Huang Lei Zhang Shaobo Lu Yanyan Du Gang Gao Xu(1845)
- Kinetic study of adsorption enhancement on ammonia nitrogen wastewater by biological zeolite ball** ..... Tang Hai Sha Junpeng Zhao Xiang(1851)
- Synthesis, characterization and Fenton-like degradation for Orange II of magnetic bentonite** ..... Wang Guanghua Wan Dong Li Wenbing Lu Yunzhou Chen Kun(1857)
- Pretreatment process of organic wastewater containing pyridines** ..... Xu Zhiyin Liu Zhiying Lu Xuemei Xu Yanhua(1863)
- Aquacultural wastewater treatment by coagulation-membrane filtration combination process** ..... Chen Qiang Li Zhongbao Chen Mingling(1869)
- Removal of trace endocrine disruptors from polluted water with nanofiltration process** ..... Shen Zhiyu Shen Yaoliang Guo Haijuan(1877)
- Biodegradation and kinetics of diesel pollutants in water** ..... Yan Xue Xia Qiaohua Jiang Hongji Ding Jincheng Lu Jie(1883)
- Enhanced processes for removal of typical chlorinated disinfection by-products and their precursors from river-type water source** ..... Huang Hui Sun Ruilin Cheng Zhipeng Fei Xiangqin Wei Changmei Xu Jiming(1888)
- Effect of carriers' hydrophilicity on treatment of wastewater from ship by moving bed biofilm reactor** ..... Yang Dongfang Qi Wei Su Rongxin He Zhimin(1895)
- Adsorptive behaviors of activated coke towards aquatic mercury** ..... Li Zhichao Lan Huachun Wu Liyuan Liu Huijuan Qu Jihui(1899)
- Adsorption of copper(II) from aqueous by polyazomethineamides** ..... Li Qingbin Feng Yunxiao Cheng Yonghua(1906)
- Decolorization of wastewater containing methyl orange by adsorption of magnetic exfoliated graphite** ..... Ding Xiaohui Wang Rong Liu Yan Zhang Yanzong Deng Shihuai Yang Gang Shen Fei(1911)
- Surface modification of quartz sand filter for wetting property** ..... Bao Caixia Chang Qing Wei Bigui(1915)
- Kinetics research of granules in EGSB reactor treating coking wastewater** ..... Wang Yanxia Dong Chunjuan Geng Zhaoyu Zhai Wei(1921)

- Microbial flocculant preparation and its application in dewatering of sewage treatment plant sludge** ..... Zhang Feng Yin Hua Ye Jinshao Peng Hui Yang Simin Liu Jing(1927)
- Nitrification of saline sewage using oyster shell packing biofilter** ..... Peng Yiliang Xiong Xiaojing Zheng Tianling Huang Lingfeng(1933)
- Nitrogen-removal ability of oxygen controlled biofilm system for micro-polluted water** ..... Zhang Hua He Shanying(1939)
- Removal ammonia-nitrogen from medium-low concentration wastewater by 4A zeolite molecular sieve** ..... Gui Hua Tan Wei Li Bin Bai Mei Yang Min Wang Hongbin(1944)
- Treatment of catalyst wastewater with shortcut nitrification-denitrification in a sequencing batch reactor** ..... Zhao Xiaojing Hu Qi Chen Yang Hu Weiyi Zhou Ge Yuan Qing Gao Dawen(1951)
- Removal characteristic of DNAPL contaminants in surfactant enhanced equifer remediation** ..... Wu Bin Yang Bin Li Huiying Du Xiaoming Du Ping Fang Jidun Guo Guanlin Li Fasheng(1956)
- Research and practice for total nitrogen removal in Baosteel coking wastewater treatment** ..... Jin Xuewen Li Enchao Lü Shuguang Qiu Zhaofu Yang Fan(1965)
- Sorption properties and removal effect of As(V) on activated coke-supported Co** ..... Zhou Ning Peng Xianjia(1970)
- Treatment of phenol-containing wastewater using immobilized white rot fungi** ..... Fan Pengyue Cui Jianguo Jia He(1977)
- Study on kinetics and thermodynamics for phosphate in aqueous solution adsorption onto iron-modified bentonite** ..... Shang Danhong Bao Min(1982)
- Bio-augmentation of SBR with microbial agent** ..... Liu Zhen Huang Ruimin He Jiecai(1987)
- Effects of particle sizes and organics molecular weights on ultrafiltration membrane fouling in drinking water treatment** ..... Wang Hongyu Qi Lu Chen Jie Chen Qing Li Guibai(1993)
- Preparation, characterization of immobilized bacteria-algae microspheres and bioremediation of eutrophic lake water** ..... Zheng Pei Chen Fangyan Tang Yubin Sheng Jianguo Cheng Xiaofeng(1999)
- Effects of influent carbon loading on rhizosphere microbial diversity in vertical subsurface-flow constructed wetland** ..... Cheng Pu Zhang Hui Chen Jian(2006)
- Filtration efficiency of PPS fabric for trapping diesel engine emitted PM** ..... Yan Yan Meng Zhongwei Chen Peng Li Lu(2013)
- Regular pattern of PM<sub>2.5</sub> emission from coal-fired industrial boilers** ..... Yin Lianqing Yin Chunxiao Zhao Haoning Xu Zheng(2020)
- Adsorption of formaldehyde in living room by optimized sugarcane skin** ..... Chen Li Dou Chan(2025)
- Improvement of alkali resistance of vanadium-titanic-based catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>** ..... Shi Xiaoyan Ding Shipeng He Hong Liu Hanqiang Lu Guangjie(2031)
- Secondary activation of activated carbon fiber and its adsorption capability to dichloromethane** ..... Li Xiangyan Zhao Xuan Liu Xiaoguang Zhao Haimeng(2035)
- Photocatalysis of formaldehyde with porous nickel mesh loaded with modified TiO<sub>2</sub>** ..... Ma Yunfei Chen Zhongjia(2040)
- Solidification/stabilization of arsenic-bearing fly ash from a tin refining process with chemically bonded ceramics cement** ..... Luo Zhongqiu Zhou Yuankang Zhang Zhaoshu Zhou Xintao Xia Jupei(2045)
- Influence of long-term preservation on nitrogen removal capabilities of ANAMMOX sludge** ..... Yuan Yi Huang Yong Li Xiang Zhen Yuhui Pan Yang Li Yong Li Dapeng(2051)
- Effects of pH on release of heavy metal in sintered brick** ..... Tian Mengying Yang Yufei Huang Qifei Zhang Zengqiang He Jie Yu Hongjin(2057)
- Effects of ultrasonic-disintegrated sludge supernatant on nutrient removal performances and microbial community structure in A<sup>2</sup>O process** ..... Liu Yali Yuan Yixing Li Xin Zhan Jiling Du Maoan Wu Chenguang(2063)
- PU/PP composite material fabricating from polyurethane foam of scrap refrigerator** ..... Lan Yonghui Fang Yimin Yang Wenqing Wu Jiquan(2068)
- Preparation and decoloring performance of catalyst from excess sludge** ..... Meng Guanhua Sun Man Liu Baohe Zhang Jun(2073)
- Influence of cow dung addition on sewage sludge treatment by earthworms** ..... Jiang Yujiao Zhu Jingping(2079)
- Pure oxygen melting incineration technology of municipal solid waste in rotary kiln** ..... He Xuehong Yan Weiping(2085)
- Experimental study on synergetic characteristics of intrinsic permeability and porosity of landfill piles** ..... Yi Fu Xu Yue Liu Lei Tian Yu(2091)
- Experimental study on waste concrete used as cement stabilized base** ..... Yang Jun Li Xinchun Chen Junsong Tan Yuan Hu Shenglie Zhong Song(2097)
- Simulation study on sorption and fixation of composite nanomaterial to heavy metal ions in soil** ..... Han Shasha Liu Jing Zhao Ye Hu Lijuan Xu Dongyu Hu Cunzhi Yun Wenju Li Tianjie(2104)
- Effect of odor removal from refuse leachate treating by a new microbial agent** ..... Xu Rui Tang Hao Wen Ya Cao Aixin Zhao Guozhu Zhou Chuanbin(2110)
- Degradation characteristics of sodium dodecyl sulfate by a chromium resistant *Acinetobacter* strain** ..... Guan Xiangjie Yang Haijun Huang Shuie He Qiangli Di Zhun(2117)
- Research and application of toxic microbial sensor** ..... Wang Xiaohui Wang Huiling Bai Zhihui(2124)
- Determination of chlorothalonil pesticide residues by SPE-GC** ..... Wang Tianli Liu Tiancheng Li Bin Tan Wei Yang Min Wang Hongbin(2129)
- Life cycle assessment of thermal power plant based on circulating fluidized bed combustion technology** ..... Li Jiao Zhang Yun Shao Shuai Sui Xiuwen Zhang Xiaoxu(2133)
- Synthesis and performance evaluation of As(III)-ion-imprinted polymer** ..... Song Zhuo Feng Liu Zhang Tianyu(2141)
- Study of inoculum standardization for biodegradation test** ..... Yang Jing Chen Xiaoqian Yin Haowen(2146)

# 改进钒基 SCR 脱硝催化剂的抗碱金属中毒性能

石晓燕<sup>1</sup> 丁世鹏<sup>1</sup> 贺泓<sup>1\*</sup> 刘汉强<sup>2</sup> 路光杰<sup>2</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 北京国电龙源环保工程有限公司, 北京 100039)

**摘要** 以锐钛矿型二氧化钛和钨钨粉(5% WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>)为载体,制备了系列钒和钨负载量不同的钒钛催化剂,考察碱金属和碱土金属(钾、钠和钙)对催化剂在氨选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)氮氧化物反应中催化活性的影响。钾、钠和钙对钒钛催化剂的中毒影响大小顺序为钾>钠>钙。提高钒钛催化剂中钒的含量可显著提高催化剂的SCR活性和抗碱金属中毒性能,但高钒负载量(4.5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)造成催化剂氮气选择性明显下降,氧化亚氮生成显著增加。钨的添加有利于提高钒钛催化剂的低温活性和抗碱金属中毒性能,对氮气选择性无明显影响。

**关键词** 钒钛催化剂 选择性催化还原 脱硝 碱金属中毒

中图分类号 X511; TQ426 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)05-2031-04

## Improvement of alkali resistance of vanadium-titanic-based catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>

Shi Xiaoyan<sup>1</sup> Ding Shipeng<sup>1</sup> He Hong<sup>1</sup> Liu Hanqiang<sup>2</sup> Lu Guangjie<sup>2</sup>

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;  
2. Beijing Guodian Longyuan Environmental Engineering Co. Ltd., Beijing 100039, China)

**Abstract** Vanadium-titanic-based catalysts were prepared from the anatase TiO<sub>2</sub> and the anatase-tungsten powder containing 5% WO<sub>3</sub>. The effects of alkali and alkaline earth metals (K, Na and Ca) on the performance of vanadium-titanic-based catalysts in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia (NH<sub>3</sub>-SCR) were studied. The degree of the poisoning effect for the alkali metals was shown as K > Na > Ca. The increase of vanadium loading in the catalyst can improve both the SCR activity and alkali resistance. However, high vanadium loading (4.5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in the catalyst results in significantly decrease of N<sub>2</sub> selectivity and increase in N<sub>2</sub>O production. The increase of tungsten loading can improve the low temperature activity and alkali resistance with little effect on N<sub>2</sub> selectivity.

**Key words** vanadium-titanic-based catalysts; selective catalytic reduction (SCR); deNO<sub>x</sub>; alkali metals poisoning

以NH<sub>3</sub>为还原剂的选择性催化还原技术(NH<sub>3</sub>-SCR)是去除固定源NO<sub>x</sub>和移动源NO<sub>x</sub>最为有效的技术之一。目前工业上应用最广的NH<sub>3</sub>-SCR净化NO<sub>x</sub>催化剂是以锐钛矿型TiO<sub>2</sub>为载体的钒基催化剂(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>(MoO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub>),其中V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为活性组分,WO<sub>3</sub>或MoO<sub>3</sub>的添加可以提高催化剂的催化活性和稳定性<sup>[1,2]</sup>。在钒基催化剂的组成以及钒基催化剂在NH<sub>3</sub>-SCR反应中的催化机理等方面已有大量的研究成果<sup>[3]</sup>。

在燃煤电站脱硝系统中,SCR反应器通常为高灰布置,即SCR反应器置于电除尘等除尘设备之前,省煤器和空气预热器之间,温度窗口介于300~450℃<sup>[4]</sup>。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>在该温度区间表现出优

异的NO<sub>x</sub>净化效率和抗SO<sub>2</sub>中毒性能<sup>[1-3]</sup>。在实际应用中,由于烟气中的飞灰在脱硝催化剂上沉积,飞灰中含有的碱金属K、Na以及碱土金属Ca、Mg等会导致催化剂中毒最终失活,其中K对催化剂的中毒影响最受关注<sup>[4-12]</sup>。Kamata等<sup>[5]</sup>的研究表明,1% K<sub>2</sub>O的添加可导致V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂在250~400℃温度范围的NH<sub>3</sub>-SCR催化活性完全丧失。

基金项目:国家“863”高技术研究发展计划项目(2010AA065003)

收稿日期:2013-04-07; 修订日期:2013-05-06

作者简介:石晓燕(1974~),女,助理研究员,主要从事环境催化研究工作。E-mail: xyshi@rcees.ac.cn

\* 通讯联系人, E-mail: honghe@rcees.ac.cn

在碱金属和碱土金属对脱硝催化剂的中毒影响的现有研究中,多针对某一固定组成的  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂,较少考虑钒和钨负载量对催化剂的碱金属中毒情况的影响。本研究以锐钛矿  $TiO_2$  和作为电厂脱硝催化剂原料的国产钨钒粉为载体,制备了不同钒和钨负载量以及铯替代钨的系列钒基催化剂,研究催化剂组成对其  $NH_3$ -SCR 活性受碱金属中毒影响规律和提高脱硝催化剂抗碱金属中毒的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

本研究所用钒基催化剂采用常规浸渍法制备:以偏钒酸铵、仲钨酸铵为前驱体,按所需负载量配制不同浓度的偏钒酸铵和仲钨酸铵溶液,将商用锐钛矿型  $TiO_2$  粉末浸渍于溶液中,室温搅拌 2 h,经旋转蒸发仪蒸干后,110℃烘干过夜,550℃焙烧 3 h,得到系列  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂。另外采用含 5 wt%  $WO_3$  的钨钒粉 ( $WO_3-TiO_2$ ) 按以上方法制备了系列  $V_2O_5/WO_3-TiO_2$  催化剂。本文中  $TiO_2$  粉末为载体制备的催化剂表示为  $V_xW_yTi$ ; 以钨钒粉为载体制备的催化剂表示为  $V_xWTi$ 。

催化剂的中毒:将以上制备的钒基催化剂粉末浸渍于一定浓度的硝酸钾,硝酸钠,硝酸钙溶液中(粉末/硝酸盐溶液 = 1:2 (g/mL)),在室温条件下密封浸渍 12 h 后,110℃烘干,550℃焙烧 3 h,得到中毒后的钒基催化剂,表示为  $zM/V_xW_yTi$  或  $zM/V_xWTi$ ,  $z$  为碱金属添加质量百分比,  $M$  为碱金属种类。

### 1.2 催化剂表征和评价

$NH_3$ -SCR 活性评价:在活性评价测试中,催化剂筛分为 40 ~ 60 目颗粒。 $NH_3$ -SCR 反应气氛为:0.05%  $NO$ ,0.05%  $NH_3$ ,5%  $O_2$ , $N_2$  为平衡气体,气体总流量为 500 mL/min,空速 GHSV = 100 000  $h^{-1}$ 。 $NO$ 、 $NH_3$ 、 $N_2O$  和  $NO_2$  的浓度由配有 2 m 光程气体池的傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet Nexus 670) 测得。在整个反应过程中,红外光谱上未观察到其他含氮物种存在于气相反应物中,因此  $NH_3$ -SCR 反应中的  $NO_x$  转化率和  $N_2$  选择性用如下公式进行计算:

$$NO_x \text{ 转化率} = \left( 1 - \frac{[NO]_{出口} + [NO_2]_{出口}}{[NO]_{入口} + [NO_2]_{入口}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

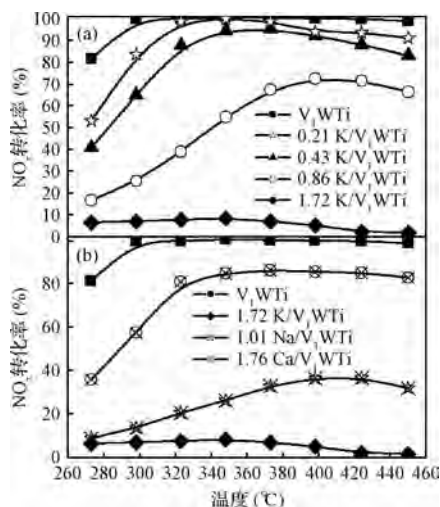
$$N_2 \text{ 选择性} =$$

$$\frac{[NO]_{入口} + [NH_3]_{出口} - [NO_2]_{出口} - 2[N_2O]_{出口}}{[NO]_{入口} + [NH_3]_{入口}} \times 100\% \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱金属种类和添加量对 $V_1WTi$ 催化剂活性的影响

首先考察了碱金属 K 的添加量对钨钒粉为载体制备的  $V_1WTi$  催化剂的 SCR 活性的影响。由图 1(a) 可知,新鲜  $V_1WTi$  在 300 ~ 450℃ 温度区间的  $NO_x$  转化率接近 100%。添加 0.21% 的 K (K/V 摩尔比 = 0.5) 使得催化剂中毒后,其低温活性明显下降。继续增加 K 的添加量,催化剂在整个检测温度区间的活性均下降,添加 0.86% K (K/V 摩尔比 = 2) 的催化剂在整个测试温度区间的  $NO_x$  转化率低于 70%, 添加 1.72% K 的催化剂基本失活。



(a)  $V_1WTi$  催化剂的  $NO_x$  转化率随 K 添加量的变化;

(b)  $V_1WTi$  催化剂在添加相同剂量 K、Na 和 Ca 后的  $NO_x$  转化率

图 1 新鲜和中毒催化剂的活性

Fig. 1 Activity of fresh and poisoned catalysts

图 1(b) 对比了 K、Na 和 Ca 的添加量与  $V_1WTi$  催化剂中 V 的摩尔比为 4 时,对催化剂的 SCR 活性影响大小。碱土金属 Ca 的影响相对碱金属 K、Na 较为温和,在 Ca/V 摩尔比为 4 (1.76%) 的添加量下,催化剂在 320 ~ 450℃ 仍有 80% 左右的  $NO_x$  转化率。而在整个检测温度区间,K 中毒催化剂的  $NO_x$  转化率低于 10%, Na 中毒催化剂约 10% ~ 35%。碱金属造成钒基催化剂中毒的主要原因之一是催化剂表面酸性减少,导致  $NH_3$  的吸附量下降,影响了  $NH_3$  的活化<sup>[4-12]</sup>。Ca 对催化剂的酸性位影响较 K、

Na 小,因此在相同中毒剂量下,其对催化剂活性的毒性较弱<sup>[7,10-12]</sup>。在实际应用中,Ca 引起的主要问题是生成 CaSO<sub>4</sub> 在催化剂表面沉积,覆盖催化剂活性位,造成孔结构堵塞。

### 2.2 钒含量对 K 中毒的影响

碱金属造成钒基催化剂中毒的另一个原因是,由于化学作用或物理覆盖导致催化剂活性组分钒的氧化还原活性降低和活性位丧失,催化剂氧化 NO 为 NO<sub>2</sub> 的活性下降<sup>[7,11,12]</sup>。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 是钒基催化剂的活性组分,提高钒的负载量可提高催化剂的 SCR 活性<sup>[1-3]</sup>。在一定的碱金属中毒剂量下,提高活性组分的负载量,使得也应该可以提高催化剂的碱金属抗中毒性能。图 2 对比了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负载量分别为 1% 和 4.5% 的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (V<sub>1</sub>Ti, V<sub>4.5</sub>Ti) 催化剂,在新鲜时和添加 0.5% K 中毒后的 SCR 活性和 N<sub>2</sub> 选择性。可见,相对于 V<sub>1</sub>Ti 催化剂,V<sub>4.5</sub>Ti 的低温活性明显提高,在 275 ~ 400℃ 的温度范围其 NO<sub>x</sub> 转化率接近 100%,但反应温度高于 400℃ 时,其 NO<sub>x</sub> 转化率有所降低。图 2(b) 数据显示,V<sub>1</sub>Ti 在整个检测温度区间 N<sub>2</sub> 选择性在 95% 以上,而高钒催化剂 V<sub>4.5</sub>Ti 在 SCR 反应中的 N<sub>2</sub> 选择性随着反应温度的升高明显下降,V<sub>4.5</sub>Ti 催化剂在 450℃ 时 N<sub>2</sub> 选择性仅为 77%。在 0.5% K 的中毒剂量下,V<sub>1</sub>Ti 催化剂在整个检测温度区间的活性明显下降,而中毒后的 V<sub>4.5</sub>

Ti 催化剂的活性基本未受影响, N<sub>2</sub> 选择性有所提高。

以上结果表明,增加钒负载量提高了催化剂的活性和抗碱金属中毒能力,但钒含量高的催化剂其 N<sub>2</sub> 选择性低, N<sub>2</sub>O 生成明显。此外, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 具有高 SO<sub>2</sub> 氧化活性,在实际应于固定源脱硝时,需控制钒基催化剂对 SO<sub>2</sub> 转化为 SO<sub>3</sub> 的氧化活性,钒含量一般不宜过高。因此,通过提高钒含量来提高催化剂抗碱金属性能需要综合考虑。针对我国燃煤硫含量较高的情况,国内的脱硝催化剂的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量通常不高于 1%。

### 2.3 钨含量对催化剂活性的影响

由图 3(a) 数据可知,将 WO<sub>3</sub> 作为活性组分负载到 TiO<sub>2</sub> 的 W<sub>5</sub>Ti 和 W<sub>10</sub>Ti,其 SCR 活性较差。而 WO<sub>3</sub> 作为助剂,可显著提高钒钛催化剂的 SCR 活性和稳定性<sup>[2]</sup>。钨的添加改变了催化剂中钒氧化物种的周边环境,钒氧化物与钨氧化物之间的协同效应提高了催化剂的活性<sup>[17]</sup>。如图 3 所示,V<sub>1</sub>Ti、V<sub>1</sub>W<sub>5</sub>Ti 和 V<sub>1</sub>W<sub>10</sub>Ti 催化剂在 275℃ 的活性分别为 20%、70% 和 97%。在检测的反应温度区间,V<sub>1</sub>Ti、V<sub>1</sub>W<sub>5</sub>Ti 和 V<sub>1</sub>W<sub>10</sub>Ti 催化剂的 N<sub>2</sub> 选择性均接近 100%。图 3(b) 对比了在添加 0.5% K 后,不同钨含量的催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率,V<sub>1</sub>W<sub>10</sub>Ti 表现出最优的抗钾中毒的能力,在 325 ~ 425℃ 的 NO<sub>x</sub> 转化率平均

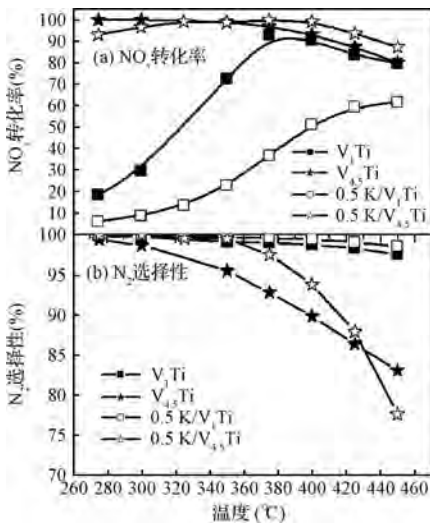


图 2 新鲜和 0.5% K 中毒后不同钒含量 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 NH<sub>3</sub>-SCR 表现  
Fig. 2 NH<sub>3</sub>-SCR performance of fresh and 0.5% K poisoned V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts with different V loading

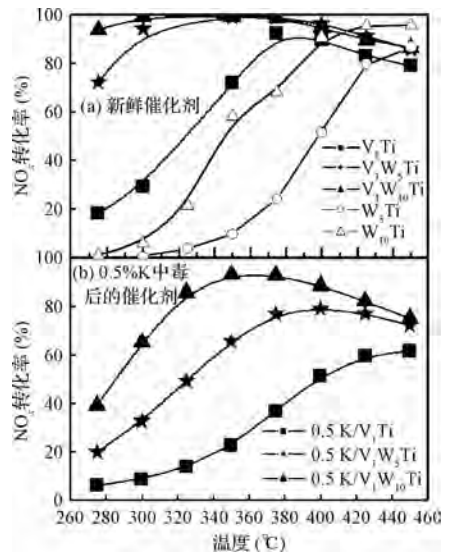


图 3 不同钨含量的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 NO<sub>x</sub> 转化率  
Fig. 3 NO<sub>x</sub> conversion of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> with different tungsten loading



为88%,而 $V_1W_5Ti$ 和 $V_1Ti$ 催化剂在该温度区间, $NO_x$ 转化率平均分别为70%和37%。可见增加钨含量有利于提高催化剂的SCR活性和抗碱金属中毒性能,且对 $N_2$ 选择性无明显影响。

### 3 结论

(1) 碱金属添加造成 $V_1WTi$ 催化剂SCR活性下降,尤其是低温度活性,随着中毒剂量增加,催化剂会完全失活。

(2) 提高钒负载量有利于提高催化剂的抗碱金属中毒性能。但高的钒负载量使得催化剂 $N_2$ 选择性下降, $N_2O$ 的生成增多。

(3) 在相同的钒负载量下,钨负载量的增加提高了催化剂的SCR活性和抗碱金属中毒性能。

### 参考文献

- [1] Madia G., Elsener M., Koebel M., et al. Thermal stability of vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, 39(2):181-190
- [2] Chen J. P., Yang R. T. Role of  $WO_3$  in mixed  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis A: General*, **1992**, 80(1-2):135-148
- [3] 刘福东, 单文坡, 石晓燕, 等. 用于 $NH_3$ 选择性催化还原 $NO_x$ 的钒基催化剂. *化学进展*, **2012**, 24(4):445-455  
Liu Fudong, Shan Wenpo, Shi Xiaoyan, et al. Vanadium-based catalysts for the selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$ . *Progress in Chemistry*, **2012**, 24(4):445-455 (in Chinese)
- [4] 云端, 宋蔷, 姚强.  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  SCR催化剂的失活机理及分析. *煤炭转化*, **2009**, 32(1):91-96  
Yun Duan, Song Qiang, Yao Qiang. Mechanism and analysis of SCR catalyst deactivation. *Coal Conversion*, **2009**, 32(1):91-96 (in Chinese)
- [5] Kamata H., Takahashi K., Ingemar Odenbrand C. U. The role of  $K_2O$  in the selective reduction of  $NO$  with  $NH_3$  over a  $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$  commercial selective catalytic reduction catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, 139(2-3):189-198
- [6] Lietti L., Forzatti P., Ramis G., et al. Potassium doping of vanadia/titania de-Noxing catalysts: Surface characterization and reactivity study. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1993**, 3(1):13-35
- [7] Tang F., Xu B., Shi H., et al. The poisoning effect of  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$  ions doped on the  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts for selective catalytic reduction of  $NO$  by  $NH_3$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, 94(1-2):71-76
- [8] Lisi L., Lasorella G., Malloggi S., et al. Single and combined deactivating effect of alkali metals and HCl on the commercial SCR catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 50(4):251-258
- [9] Klimczak M., Kern P., Heinzlmann T., et al. High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on  $NH_3$ -SCR catalysts-part I:  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, 95(1-2):39-47
- [10] Nicosia D., Elsener M., Kröcher O., et al. Basic investigation of the chemical deactivation of  $V_2O_5/WO_3-TiO_2$  SCR catalysts by potassium, calcium, and phosphate. *Topics in Catalysis*, **2007**, 42-43(1-4):333-336
- [11] Nicosia D., Czekaj I., Kröcher O. Chemical deactivation of  $V_2O_5/WO_3-TiO_2$  SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, 77(3-4):228-236
- [12] Chen L., Li J., Ge M. The poisoning effect of alkali metals doping over  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalysts on selective catalytic reduction of  $NO_x$  by  $NH_3$ . *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 170(2-3):531-537