研究文论

DOI：10.11949/0438-1157.

生活垃圾焚烧烟气工业锰铈催化剂脱硝机制研究

范红照[1]，郭倩楠[1]，康敏[2]，李长明[2]，余剑[2]，王超[2]，焦显峰[1*]

（[1]深圳能源环保股份有限公司，广东 深圳 518000；[2]中国科学院过程工程研究所，北京 100190）

摘要： 生活垃圾焚烧烟气工况（超低温、高水汽、低硫）氮氧化物稳定高效脱除是当前烟气净化领域研究重点和难点。本文研究以商业$MnCeO_x$复合氧化物颗粒催化剂为研究对象，探索超低温、高水汽和低SO_2对催化剂性能、结构变化和反应过程的影响规律，评估商业$MnCeO_x$催化剂应用于垃圾焚烧烟气脱硝净化理论与技术可行性。性能测试结果表明，尽管高水汽（30 vol.%）显著抑制$MnCeO_x$催化剂超低温活性，但低空速（< 10000 H^{-1}）、高水汽工况下，催化剂仍能满足垃圾焚烧超低温脱硝效率（130-160℃，> 90%）应用要求；水汽对催化剂活性抑制是可逆的，在290 mg/m^3低硫短时暴露后催化剂仅小部分活性位硫中毒，而高硫（1430 mg/m^3）条件下不可逆硫酸盐化导致大部分活性位硫中毒。BET、XRD、TPR、XPS等结构表征发现催化剂容易与SO_2反应而硫酸盐化，堵塞催化剂孔道，表面积快速下降，还原温度显著提高，Mn^{4+}/Mn^{3+}活性位价态循环受阻，致使催化剂活性不可逆衰减；耐水/耐硫测试后催化剂由鳞片状形貌转变为颗粒状，而且晶型更完整，比表面积下降。原位红外进一步表明该工业锰铈催化剂SCR反应过程符合L-H机理，但水汽和硫致使催化剂表面发生羟基化和硫酸盐化，增强了氨的吸附，但显著削弱了NO的化学吸附作用，是SCR反应速率降低和脱硝效率下降的主要原因。本文工作结果表明，锰基催化剂在垃圾焚烧工况下仍需强化催化剂结构稳定性，特别是耐硫稳定性，以满足长期稳定运行技术要求。

关键词： 垃圾焚烧；烟气净化；极端工况；抗水抗硫；结构与机制

中图分类号： O643.36；X701.2　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-12

Denitrification mechanism of industrial manganese-cerium catalyst for domestic waste incineration flue gas

FAN Hongzhao[1], GUO Qiannan[1], KANG Min[2], LI Changming[2], YU Jian[2], JIAO Xianfeng[2]

([1]*Shenzhen Energy Environmental Protection Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong*, 518000, *China*; [2]*Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100190, *China*)

Abstract: The stable and efficient removal of nitrogen oxides from municipal solid waste incineration flue gas under ultra-low temperature, high moisture, and low SO_2 conditions is a critical focus and challenge in the field of flue gas purification. This study examines a commercial $MnCeO_x$ mixed oxide granular catalyst to assess the effects of ultra-low temperature, elevated water vapor, and low SO_2 concentration on catalyst performance, structural evolution, and reaction mechanisms. The objective is to evaluate the theoretical and technical feasibility of employing this catalyst for denitrification and purification of waste incineration flue gas. Performance tests show that high water vapor content (30 vol.%) significantly suppresses the ultra-low-temperature activity of the $MnCeO_x$ catalyst. However, at

收稿日期： 2026-03-11　　**修回日期：** 2026-04-03

通信作者： 焦显峰(1970—)，男，本科，正高级工程师，jiaoxianfeng@sec.com.cn

第一作者： 范红照(1970—)，男，本科，工程师，fanhongzhao@sec.com.cn

引用本文： 范红照, 郭倩楠, 康敏, 李长明, 余剑, 王超, 焦显峰. 生活垃圾焚烧烟气工业锰铈催化剂脱硝机制研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-12

Citation: FAN Hongzhao, GUO Qiannan, KANG Min, LI Changming, YU Jian, JIAO Xianfeng. Denitrification mechanism of industrial manganese-cerium catalyst for domestic waste incineration flue gas[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-12

low space velocity (< 10000 H^{-1}) and high-water vapor content, the catalyst still achieves over 90% denitrification efficiency in the 130-160 ℃ range, meeting the requirements for waste incineration applications. The water-induced activity suppression is reversible; after brief exposure to 290 mg/m^3 low-sulfur sulfur, only a small portion of the active sites in the catalyst suffered sulfur poisoning, whereas under high-sulfur (1430 mg/m^3) conditions, irreversible sulfation caused sulfur poisoning in the majority of the active sites. Structural characterizations, including BET, XRD, TPR, and XPS, indicate that the catalyst readily reacts with SO_2, leading to sulfation, pore blockage, a rapid decrease in surface area, an increase in reduction temperature, and disruption of the Mn^{4+}/Mn^{3+} redox cycle, ultimately causing an irreversible loss of catalytic activity. Following water and sulfur resistance tests, the catalyst morphology changed from flake-like to granular, accompanied by enhanced crystallinity and a decreased specific surface area. *In situ* DRIFTS suggests that the $MnCeO_x$ catalyst follows the L-H mechanism. Nevertheless, water vapor and SO_2 cause surface hydroxylation and sulfation, which promote NH_3 adsorption while suppressing NO chemisorption, thus accounting for the decreased SCR activity. Moreover, the present results highlight that the sulfur resistance and overall structural stability of Mn-based catalysts remain insufficient for prolonged use in waste incineration flue gas.

Keywords: Waste incineration; Flue gas purification; Extreme conditions; Sulfur/water resistant; Structure and mechanism

引 言

焚烧发电是当前国内外垃圾减量化、资源化、无害化最有效处置方式。近十年以来，我们垃圾焚烧发电发展迅猛，目前已建成投产的垃圾焚烧发电项目400余座，建设中的项目约300余座[1, 2]。到2025年，预计我国县市生活垃圾的焚烧总量将达到2.64亿吨，约占清运量的60%[3, 4]。部分焚烧及烟气处理技术已处于国际领先水平。但是垃圾焚烧释放的SO_2、NO_x、VOCs（含二噁英）、粉尘（含重金属）等烟气污染物危害很大，而且垃圾焚烧厂通常选址于市郊，与居民区非常近或与居民区毗邻，必须严格控制焚烧烟气污染物排放。目前国内垃圾焚烧厂主要采用的烟气净化工艺路线为“SNCR+半干法脱酸+活性炭喷射+干法脱酸+袋式除尘”，基本能够有效控制烟气污染物排放浓度[2, 3]。随着国家和地方垃圾焚烧烟气污染物排放监管趋严，鉴于SNCR受限的脱硝效率，垃圾焚烧烟气净化逐步升级到“SNCR/PNCR+半干法脱酸+干法脱酸+活性炭吸附+布袋除尘器+SCR脱硝”组合工艺，以有效控制垃圾焚烧烟气NO_x至80 mg/Nm^3乃至50 mg/Nm^3以下。该工艺SCR脱硝装置布置在布袋除尘器之后。布袋除尘器出口温度为140-150℃，现有SCR脱硝实际温度是180-230℃，烟气进入SCR脱硝系统之前需要再次加热，能耗大，运行成本高昂。如何实现垃圾焚烧超低温工况NO_x稳定高效脱除依然是制约垃圾焚烧发电烟气超低净化瓶颈技术。

脱酸和除尘后的垃圾焚烧末端烟气工况典型特征是超低温（120-160℃）、高水汽含量（25-30 vol.%）、低NO_x含量（<300 mg/Nm^3），低含量SO_2（10-30 mg/Nm^3）。脱硝催化剂需在超低温、高水汽工况下具有优秀的脱硝活性和一定的耐硫稳定性，需攻克脱硝催化剂超低温高活性、高耐水性、耐硫稳定性三个关键科学与技术问题[5-7]。大量研究尝试突破钒基催化剂超低温活性，锰基催化剂超低温耐水/硫性，或开发分子筛、MOFs等新型低温/超低温脱硝催化材料[8, 9]。但从目前研究进展来看，钒系催化剂在160℃以下超低温活性普遍较差，但耐硫稳定性好；锰系催化剂在120-160℃温度范围内具有优异的超低温活性、但耐水/硫稳定性尚待提升；分子筛多用于移动源脱硝，MOFs耐水稳定性受限。从反应机理上来看，$V^{5+/4+}$变价难于$Mn^{4+/3+}$，限制了钒基催化剂活性[10]；VO_x与MnO_x相比更难硫酸盐化，因此VO_x具有更高的耐硫稳定性[11]；高水含量烟气均对钒系和锰系超低温活性存在显著抑制作用，但水对活性的抑制作用是可逆的，不会对催化剂的结构产生不可逆的破坏性[12]。综合当前低温/超低温脱硝催化剂研究进展，锰基脱硝催化剂依然是最有望应用于垃圾焚烧烟气工况超低温脱硝催化剂材料。

目前工业锰基催化剂主要包括浸渍/涂覆型蜂窝体催化剂和整体挤出型颗粒体催化剂。与浸渍/涂覆型蜂窝体锰基催化剂相比，整体挤出型颗粒体

催化剂MnO_x有效成分含量更高，具有更高的超低温脱硝活性和硫耐受性。特别地，本团队所开发的工业MnO_x颗粒体催化剂已成功应用于超低温（130–160℃）和无硫冷热电三联供天然气燃烧烟气脱硝净化，并表现出优秀的超低温脱硝活性[13, 14]。并进一步通过铈掺杂制备$MnCeO_x$复合氧化物催化剂，强化锰基催化剂的结构稳定性。铈的掺杂在一定程度上可有效阻止恶劣环境下锰催化剂发生由无定形状态转变为结晶态、比表面积降低以及化学吸附氧减少及表面活性位被覆盖等结构变化，改善了催化剂结构的热稳定性与水热稳定性[15]。因此，本工作通过铈掺杂策略尝试制备$MnCeO_x$复合氧化物催化剂，以提升锰基催化剂的结构稳定性。重点探索了该$MnCeO_x$颗粒体催化剂在垃圾焚烧典型工况（超低温、高水汽、低硫）下的应用可行性与技术潜力，系统研究了其在工业烟气条件下的脱硝性能、结构演变规律及反应机制，旨在为锰基催化剂在垃圾焚烧场景中的工业化应用提供关键基础理论支撑。

1 试验部分

1.1 样品

本实验采用工业制备的$MnCeO_x$复合氧化物催化剂颗粒样品，开展本文相关研究。

1.2 催化剂表征

样品的晶体结构通过X射线衍射仪（XRD，日本Rigaku SmartLab）进行分析，使用Cu靶K_α作为衍射源，测试工作电压45 KV，电流20 mA，对衍射角范围5–90°进行连续扫描。样品的比表面积、孔径和孔体积通过Brunauer–Emmett–Teller（BET，北京PhysiChem iPore 400）方法进行分析，实验前样品在真空脱气站中200℃预处理6小时。样品的表面形貌、元素组成及含量通过热场发射扫描电子显微镜及能谱分析（SEM–EDS，日本Oxford JSM–7800 prime）在15.0 KV的加速电压下获得扫描电镜图像。样品的表面酸性和还原性通过氨气程序升温脱附（NH_3–TPD）和氢气程序升温还原（H_2–TPR，化学吸附仪，北京Builder PCA–1200）进行检测。X射线光电子能谱（XPS，美国Thermo scientific K–Alpha）用于检测样品表面的元素组成并确定各元素的化学价态，催化剂测试的所有数据都取C 1s结合能为284.8 eV进行了校正。原位漫反射红外傅里叶变换光谱（*In situ* DRIFTS）实验用于检测催化剂脱硝反应过程变化。原位DRIFTS光谱使用配备液氮冷却MCT检测器的Nicolet IS50光谱仪连续收集。在试验中，将10 mg粉末催化剂置于反应池中心的样品架上。测试前，先在400℃的N_2气流（100 mL/min）下吹扫催化剂1小时。测试条件为类似工业烟气的模拟气氛，总气体流量保持恒定为100 mL/min，光谱采集通过每60秒记录一次扫描，扫描范围为600–4000 cm^{-1}，扫描速度为10 kHz。

1.3 催化剂评价

将工业催化剂破碎和筛分，取1 g粒径为30–50目的催化剂置于固定床石英反应器（内径=28 mm）中，测试其脱硝性能。模拟气体的组成为：NH_3 = 1160 mg/m^3，NO = 1160 mg/m^3，O_2 = 6 vol.%，SO_2使用时依据不同使用条件通290 mg/m^3或1430 mg/m^3，H_2O含量30 vol.%，N_2为平衡气体，气体总流量为370 mL/min，空速为22200 H^{-1}。每种模拟烟气的流量均由质量流量计精确控制。采用傅里叶变换红外光谱仪（Gasmet DX4000，芬兰）持续监测催化反应前后烟气中氮氧化物的浓度。在反应系统达到稳定状态后，记录出口处NO_x的气体浓度。催化剂的NO转化率和N_2选择性参照以下公式计算：

$$NO_x\ conversion\,(\%) = \frac{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out}}{[NO_x]_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$N_2\ selectivity\,(\%) = \left(1 - \frac{2[N_2O]_{out}}{\left([NO_x]_{in} - [NO_x]_{out}\right) + \left([NH_3]_{in} - [NH_3]_{out}\right)}\right) \times 100 \quad (2)$$

公式中各气体下标“in”和“out”分别对应相应进口处气体和出口处气体的浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 生活垃圾焚烧烟气工况工业锰铈催化剂脱硝行为规律

图1分别考察了锰铈工业催化剂在垃圾焚烧烟气超低温、高水和高硫工况脱硝行为。在30%高水工况下催化剂运行24 h，锰铈催化剂活性快速降低至45%后，基本保持稳定，而且结束水汽通入后，催化剂活性基本恢复（图1a）。该结果与水汽对催化剂可逆影响报道相一致，高水汽只抑制催化剂活性，但不影响催化剂的稳定运行[12, 16]。采用高浓度硫加速硫中毒策略开展实验，结果表明：当模拟烟

气同时引入20%水汽和290 mg/m³或1430 mg/m³ SO_2之后，催化剂活性快速下降，接着逐步衰减。低硫情况下，运行24 h之后，脱硝效率从70.97%逐步衰减至60.76%，停止通入SO_2和H_2O后，脱硝效率恢复至99.7%；高硫工况（1430 mg/m³ SO_2），运行24 h之后，脱硝效率从51.77%逐步衰减至23.96%，而且结束通水、硫之后，催化剂脱硝活性仅恢复至48.1%，出现了不可逆失活。（图1b）。结合后续BET和XRD实验结果表明，脱硝催化剂在高含硫工况下，会生成金属硫酸盐类物质，导致催化剂出现快速且不可逆失活[17]。

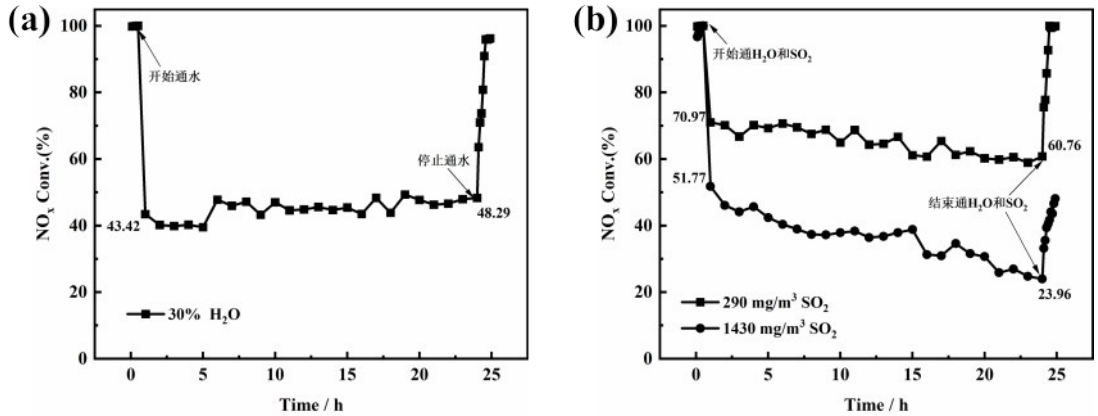


图1（a）　140℃下30%水含量抗水稳定性测试；（b）140℃下20%水含量抗硫稳定性测试

Fig.1　Water resistance stability test at 140 ℃ with 30% water content, (b) Sulfur resistance stability test at 140 ℃ with 20% water content

为进一步探索锰铈工业催化剂在垃圾焚烧工况应用可行性，图2展示了锰铈催化剂在模拟高水、微硫的垃圾焚烧工况长周期运行结果。从图中可以看出，高水汽含量（30%）、微硫（22 mg/m³，接近实际垃圾焚烧脱酸后SO_2浓度水平）、低NO_x（300 mg/m³）、低空速（5000 H^{-1}）工况下，在前50 h之内，除了加水干扰时间区域之外，催化剂基本能够保持接近100%的脱硝效率。但50 h之后，催化剂脱硝效率依然呈现衰减迹象。基于图1水和硫对锰铈催化剂研究结果，水汽几乎不会影响催化剂稳定性，但硫会导致锰铈催化剂严重失活[16]。在微硫工况下锰基催化剂的丰富活性位点使得催化剂在经过50 h耐硫测试后，催化剂失活现象不明显，依旧保持高活性。但长时间运行之后随着催化剂表面活性位逐步硫酸盐化，锰铈催化剂亦开始表现出逐步失活的趋势。50 h的实验室模拟工业条件下的评价数据尚不足以直接外推工业使用寿命，但其衰减趋势对于理解催化剂的长期稳定性具有重要参考价值。

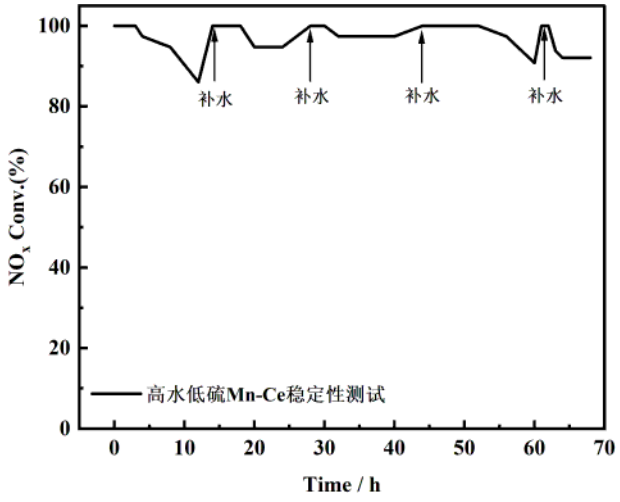


图2　模拟高水、微硫的垃圾焚烧工况长周期运行结果（备注：水汽是通过控制水罐温度，由氮气鼓泡带入，水罐水减少后需切断装置补水，该操作过程会对脱硝效率造成短暂干扰。）

Fig. 2　Results from long-term operation under simulated waste incineration conditions with high water vapor and trace sulfur (note: water vapor was introduced by bubbling nitrogen gas through a temperature-controlled water tank; when water in the tank was depleted, the system had to be interrupted for refilling, which caused brief disturbances to denitrification efficiency).

2.2　催化剂结构演变表征

本部分分别对原始锰铈催化剂样品及其耐水、耐硫后样品结构做进一步研究。图3和表1展示了不同状态催化剂的BET表征结果。原始催化剂和反应后催化剂均具有IV型吸脱附曲线特征且具有

回滞环，表明其典型的介孔催化材料特征（图3a）[17]。催化剂孔隙曲线直观展示了其孔径分布特征，催化剂孔隙集中分布于2–10 nm和20–60 nm范围（图3b）。而且从表1可以看出，对于高水汽工况稳定性测试后样品，催化剂比表面积从137.03 m^2/g衰减至102.84 m^2/g（降低约25%），而孔体积略增加（2.6%），孔半径增大（36.2%），说明高水汽可能对小孔引起影响，但整体孔隙结构基本不变。相对于水对孔隙结构不明显的影响。SO_2对于催化剂孔隙结构的影响相对显著，当SO_2浓度290 mg/m^3时，催化剂比表面积下降约23%，但未影响介孔结构，即硫酸盐还未明显覆盖孔隙。但高硫（1430 mg/m^3）测试后，催化剂比表面积由从137.03 m^2/g衰减至42.69 m^2/g（降低68.8%），孔容由0.39 cm^3/g降低至0.18 cm^3/g(降低53.8%)。耐硫测试后样品孔隙结构显著变化，有可能是由于硫酸盐（硫铵或硫酸锰）在催化剂孔隙积累所致[18]。该结果表明高水汽工况仅略微降低了锰铈催化剂比表面积，但能维持孔隙结构和孔容变化；但硫酸盐可能大量沉积在催化剂孔隙内造成堵孔，导致比表面积和孔容的大幅下降。该催化剂比表面积和孔隙变化表征结果与3.1部分催化剂耐水不耐硫测试结果相吻合。

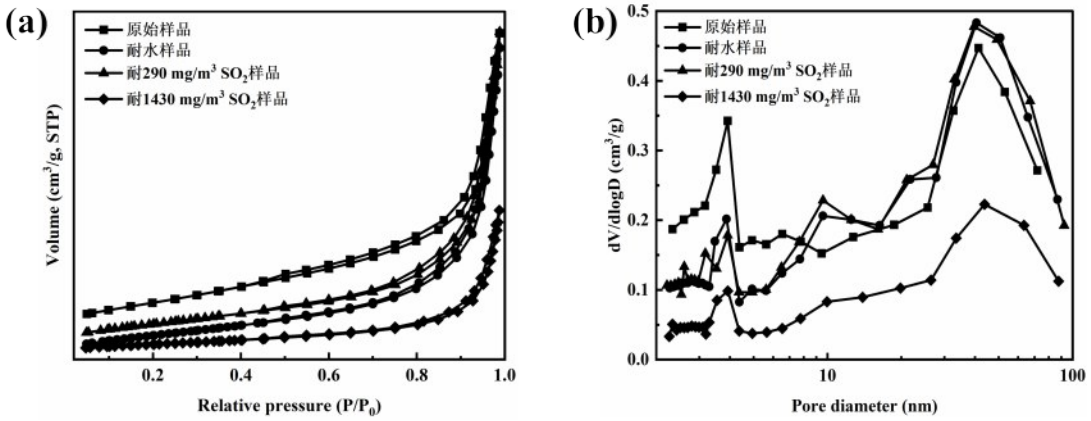


图3（a） 原始样品和稳定性测试后样品吸脱附曲线；（b）原始样品和稳定性测试后样品平均孔径分布曲线

Fig.3 (a) Adsorption-desorption curves of the original sample and the sample after stability test, (b) Average pore size distribution curves of the original sample and the sample after stability test

表1 原始样品和稳定性测试后样品比表面积（m^2/g）、孔体积（cm^3/g）和平均孔半径（nm）

Table 1 Specific surface area (m^2/g), pore volume (cm^3/g) and average pore radius (nm) of the original sample and the sample after stability test

	原始样品	耐水性样品	290 mg/m^3 耐硫样品	1430 mg/m^3 耐硫样品
比表面积（m^2/g）	137.03	102.84	105.48	42.69
孔体积（cm^3/g）	0.39	0.40	0.41	0.18
平均孔半径（nm）	5.75	7.83	7.77	8.68

图4是工业锰铈催化剂耐水耐硫反应前后XRD图谱。原始工业催化剂晶体衍射峰不明显，主要物质呈无定型形态，在28.90°和33.17°衍射峰主要归属于CeO_2，以及在36.24°出现Mn_3O_4的微弱衍射峰。但经过耐硫耐水稳定性测试之后，在36.24°、38.82°和60.04°的Mn_3O_4衍射峰信号显著增强，且对应的28.90°和33.17°的CeO_2的衍射峰信号也有增强。290 mg/m^3 SO_2测试后催化剂也呈现增强的CeO_2和Mn_3O_4衍射峰信号，且未出现硫酸盐衍射峰信号，而高硫（1430 mg/m^3）稳定测试后的样品，Mn_3O_4和CeO_2衍射峰信号均变弱，而且在14.72°、27.41°出现了$(NH_4)_2SO_4$的衍射峰，在32.57°出现了可归属于$MnSO_4$的衍射峰信号。由上述结果可以推断，该工业锰铈催化剂$MnCeO_x$主要为无定型状态，结构呈亚稳态，该结构状态在长时间反应条件下逐步转化为晶态的Mn_3O_4和CeO_2。结合催化剂性能和BET数据，高水汽条件导致晶粒生长或结晶度提高；SO_2（290 mg/m^3）条件下可能以ABS和表面硫酸盐覆盖为主，而在SO_2（1430 mg/m^3）条件下，Mn_3O_4逐步被硫侵蚀，产生金属硫酸盐类物质[19]，形成硫酸盐晶相，

催化剂脱硝活性受到一定程度的影响。并且在150℃超低温、高水汽和含硫的条件下，可能更倾向于生成亚硫酸盐而非硫酸盐。

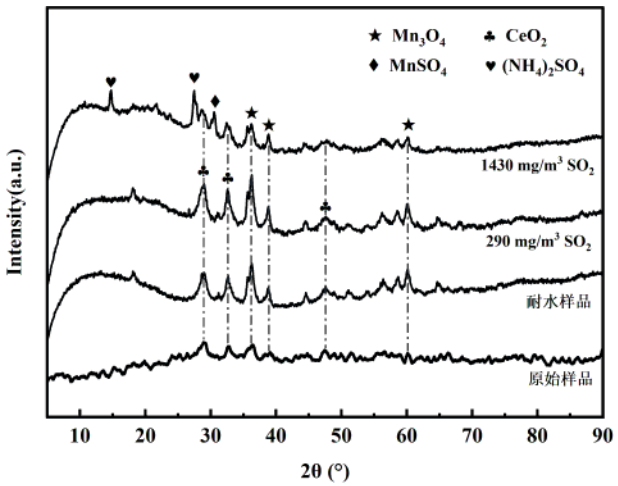


图4　原始样品和稳定性测试后样品的XRD图谱曲线

Fig.4　XRD spectra curves of the original sample and the sample after stability test

工业锰铈催化剂耐水耐硫反应前后形貌变化SEM电镜如图5所示。新鲜样品呈鳞片状，但耐水稳定测试之后催化剂开始从鳞片状向球形颗粒状转变。耐硫测试后（特别是高硫，1430 mg/m³），鳞片状形貌发生显著改变，主要呈现为球状颗粒（图5a-d）。该形貌变化与图4展示的XRD耐硫耐水测试后催化剂由无定型向晶体转变结果一致。SEM-EDS能谱（图5e, f）及其表2半定量数据，表面在高硫工况下，硫元素在催化剂表面的快速积累，进一步证明催化剂的硫酸盐化。结合前述催化剂稳定性、BET和XRD等结果，该工业锰铈催化剂形貌结构容易受水和硫影响，从鳞片状逐步转变为球状颗粒，从无定型转为晶态，催化剂硫酸盐化，比表面积下降，导致催化剂在高水含硫工况下脱硝效率逐步衰减。

采用H_2-TPR和NH_3-TPD研究催化剂耐硫水反应前后的氧化还原性和酸性变化，分别如图6(a)和6(b)所示。图6(a)结果表明，原始样品在300℃左右具有较强的低温还原性，282℃、319℃和382℃具有三个还原峰，可分别对应MnO_2→Mn_2O_3/Mn_3O_4→MnO的还原过程[14, 20]。耐水稳定性测试之后，还原峰的位置略微向高温区移动了约23℃，是由于晶态MnO_x比缺陷丰富无定型态更难于还原的缘故。可能因为活性物种数量降低，越难还原。对于290 mg/m³耐硫测试后样品，除MnO_x在282℃、319℃和382℃的还原峰外，在521℃处出现了一个可能归属于硫酸盐还原的新还原峰，低温MnO_x较难被还原。对于1430 mg/m³耐硫测试后样品，归属于MnO_x在282℃、319℃和382℃的还原峰显著变弱，但在500℃-700℃出现了强高温还原峰，说明MnO_x被大量转化为难于还原的硫酸盐类物质从而氧化还原能力明显降低。如图6(b)NH_3脱附峰拟合曲线所示，原始和耐水测试样品的酸性总体较弱，耐硫样品（1430 mg/m³）在370℃出现了显著增强的氨脱附信号峰。耐硫测试之后，催化剂大量硫酸盐化，增加了催化剂表面酸性位数量，或者表面沉积的硫酸氢铵类物质本身也会在300-400℃分解释放氨气，导致了强烈了氨脱附信号峰[21]。催化剂脱硝反应过程由酸活性位和氧化还原活性位（Mn^{4+}/Mn^{3+}）耦合协助实现SCR反应过程，尽管催化剂硫酸盐化之后显著增强了氨吸附，但是活性组分MnO_x的硫酸盐化则阻断了Mn^{4+}/Mn^{3+}活性位低温氧化还原过程，致使该锰铈工业催化剂较弱的耐硫稳定性。

图7是工业锰铈催化剂及其耐水（30% H_2O，24 h）、耐硫（1430 mg/m³，24 h）样品的Mn、O的XPS价态分析。对于Mn元素，650-657 eV和627-647 eV结合能分别归属于Mn $2p^{1/2}$和Mn $2p^{3/2}$信号峰[22, 23]。催化剂中锰元素都以Mn^{2+}（640.4 eV）、Mn^{3+}（641.7 eV）和Mn^{4+}（644.8 eV）存在，而且低价Mn^{3+}信号显著强于Mn^{4+}，原始样品呈现Mn复合价态，主要以低价态形式存在。高水汽测试对催化剂的Mn价态影响不大。但耐硫测试之后，锰元素价态向低结合能方向移动，进一步证实催化剂活性组分MnO_x的硫酸盐化。

对于O元素，532.3 eV和529.8 eV结合能分别归属于非晶态化学吸附氧（O_α）和晶体晶格氧（O_β）的O 1s信号峰[24, 25]。与原始样品相比，耐水后样品晶格氧相对数量显著增强，与XRD和SEM表征所观察到的催化剂耐水后晶态化趋势结果一致。但是耐硫稳定性测试之后，晶格氧比例显著降低，该结果与XRD耐硫测试后晶体衍射峰信号变弱相一致。推测耐硫测试过程中，催化剂硫酸盐化，逐步侵蚀晶态的MnO_x，转变为尚未晶化的硫酸盐类物质，导致吸附态O_α数量显著增加。图8进一步对比了新鲜样品和1430 mg/m³耐硫后样品的S元素的XPS结果。可以看出经过耐硫测试后S 2p的峰主要存在于168.6 eV主要归属于硫酸盐物种（SO_4^{2-}）。结合耐硫后O 1s中晶格氧显著降低的变化趋势，表明催化

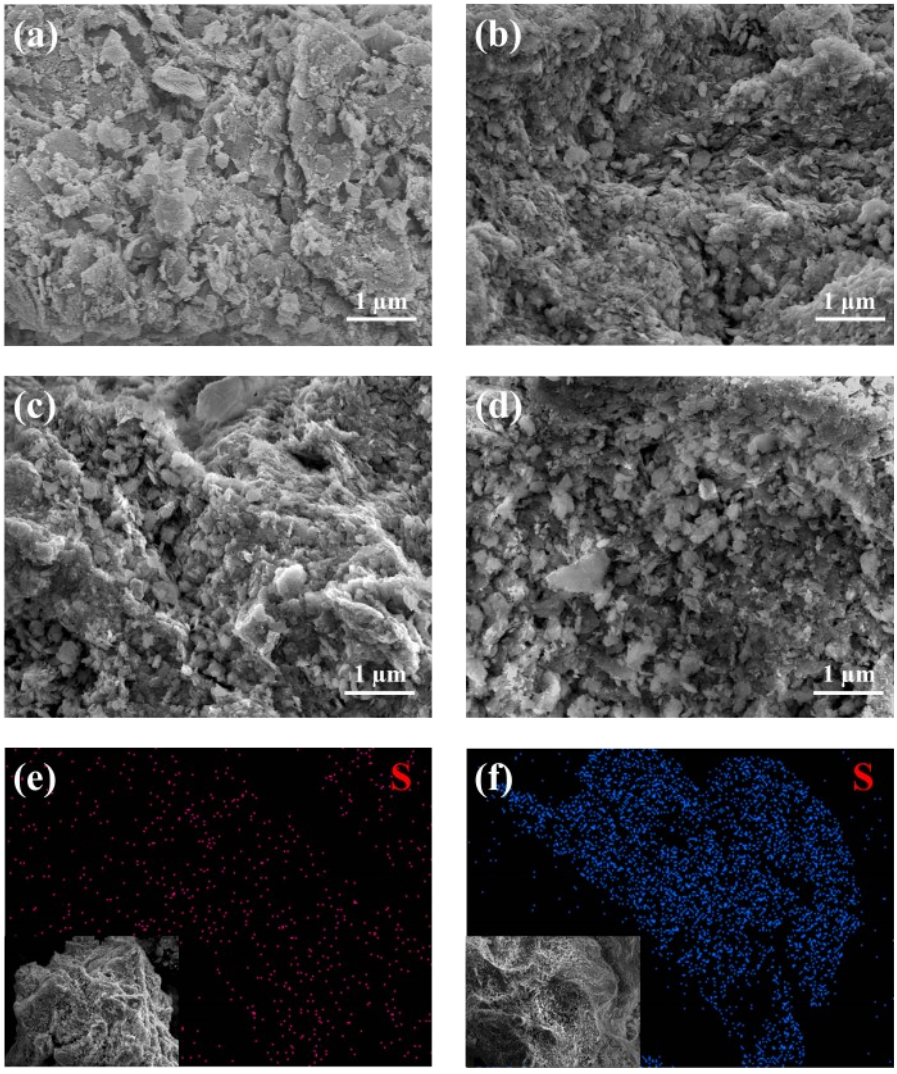


图5(a) 原始样品SEM图谱;(b)耐水稳定性测试后样品SEM图谱;(c)290 mg/m³耐硫稳定性测试后样品SEM图谱;(d)1430 mg/m³耐硫稳定性测试后样品SEM图谱;(e)290 mg/m³耐硫稳定性测试后样品S元素含量EDS能谱;(f)1430 mg/m³耐硫稳定性测试后样品S元素含量EDS能谱

Fig.5 (a) SEM image of the original sample, (b) SEM image of the sample after water resistance stability test, (c) SEM image of the sample after 290 mg/m³ sulfur resistance stability test, (d) SEM image of the sample after 1430 mg/m³ sulfur resistance stability test, (e) EDS energy spectrum of the S element content of the sample after 290 mg/m³ sulfur resistance stability test, (f) EDS energy spectrum of the S element content of the sample after 1430 mg/m³ sulfur resistance stability test

表2 原始样品、耐水样品耐硫测试后(290 mg/m³和1430 mg/m³)样品主要元素含量

Table 2 Main element contents of the original samples and the water-resistant samples after sulfur resistance tests (290 mg/m³ and 1430 mg/m³)

样品	元素原子百分比(%)		
	Mn	O	S
原始样品	26.38	48.17	0
耐水样品	24.48	51.23	0
290 mg/m³耐硫样品	23.13	39.39	0.08
1430 mg/m³耐硫样品	12.65	34.47	5.9

剂中的活性氧主要与硫反应生成了硫酸盐,覆盖催化剂表面并堵塞催化剂孔道,使得催化剂严重失活,性能下降。

综合XPS数据,高水汽主要影响孔道结构而不会对Mn活性位价态结构产生明显的影响,但该工业催化剂本身结构的不稳定性致使在高水汽反应条件下催化剂晶体结构变好。但在含硫工况下,SO_2对催化剂MnO_x逐步侵蚀而硫酸盐化,部分高活性Mn^{4+}转变为相对惰性的Mn^{2+}($MnSO_4$),导致催化剂脱硝效率逐步下降。而且通常认为化学吸附氧O_α是SCR反应过程高活性O媒介,尽管耐硫后催化剂O_α

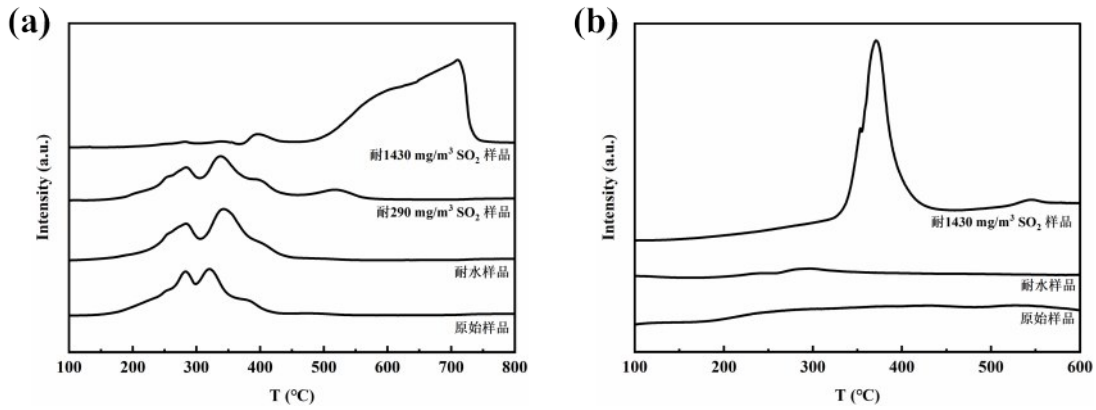


图6(a)　原始样品和稳定性测试后样品 H_2-TPR，(b)原始样品和稳定性测试后样品 NH_3-TPD

Fig.6　(a) H_2-TPR of the original sample and the sample after stability test, (b) NH_3-TPD of the original sample and the sample after stability test

数量显著增加，但其主要为无定型态硫酸盐所贡献，硫酸根(SO_4^{2-})中氧元素极为稳定，难以作为高活性氧媒介，而且催化剂表面硫酸盐还造成活性组分 MnO_x 的覆盖，难以发挥 MnO_x 中活性氧的媒介作用，致使催化剂耐硫过程活性衰减。

2.3　水汽和 SO_2 对催化剂脱硝反应过程的影响

图9深入研究水汽和 SO_2 对催化剂结构、反应气吸附和反应过程的影响。水汽通入后，在3430 cm^{-1} 附近出现了显著增强的羟基振动峰，可归属于吸附态的水分子或催化剂羟基化后的羟基振动峰，表明催化剂表面对水汽分子有极强吸附力[24]；当 SO_2 通入后，在1245 cm^{-1} 和1105 cm^{-1} 附近处出现了可以归属于硫酸盐或亚硫酸盐的红外信号，进一步证实工业锰铈催化剂容易与 SO_2 发生反应并产生硫酸盐类物质(图9a)[26, 27]。上述结果可发现，水汽和硫均能在反应工况下与催化剂表面发生强烈的吸附或反应，致使表面羟基化或硫酸盐化，显著改变了催化剂表面状态，进而影响SCR过程吸附和反应过程。

图9b展示了水汽和硫预先吸附对SCR反应组分氨吸附的影响。在1600 cm^{-1} 左右信号是典型的吸附氨或铵盐红外信号(NH_3 在L酸位点上吸附)[24]。与原始干燥催化剂相比，水汽存在工况下，显著促进了氨的吸附信号峰，即在3000-3300cm^{-1} 区域增强，可能是形成的 NH^{4+}(B酸位点)。水和氨气分子都是极性分子，根据相似相容原理，水汽在催化剂表面大量吸附之后，协同增加了氨气的吸附。对于预硫化处理后的催化剂，NH_3 在1600 cm^{-1} 左右吸附信号也略有增强。SO_2 是酸性气体，催化剂吸附 SO_2 或硫酸盐化之后，表面酸性增强，进而增强了氨的吸附。该结果表明，水汽和硫存在的情况下，均能增加催化剂对氨的吸附能力。

对于氮氧化物的吸附(图8c)，原始催化剂在1090和1550 cm^{-1} 处呈现出两个典型的亚硝酸盐和硝酸盐信号，表明催化剂自身对NO具有较强的化学吸附作用[28-30]。但通入水汽后，NO仅在1630 cm^{-1} 展现出弱的物理吸附信号，说明水汽的存在与NO存在竞争吸附效应，削弱了NO的化学吸附作用。特别地，催化剂硫化之后，NO的吸附信号极弱，几乎丧失了对NO的吸附能力。该结果表明水汽与NO竞争吸附削弱了其化学吸附能力，而且催化剂硫酸盐化之后几乎尚失NO的吸附能力。

图9d进一步展示了水汽和硫对催化剂SCR反应过程的影响。对于无水汽、无硫洁净模拟烟气工况下，通入 NO + O_2 之后，在1620 cm^{-1} 处预吸附的 NH_3 信号消失，同时在1090和1550 cm^{-1} 处出现典型的NO化学吸附信号(亚硝酸盐和硝酸盐)。在水汽的存在下，在1620 cm^{-1} 处预吸附的 NH_3 信号同样消失，但在1625 cm^{-1} 出现了可归属于NO物理吸附的宽峰。但对于硫化后催化剂，在1620 cm^{-1} 处仍然残留弱的 NH_3 吸附信号峰，表明硫的存在极大减缓了SCR反应速率。

基于图9模拟烟气水汽和硫对催化剂结构、反应气吸附和反应过程的影响规律结果，水汽可能导致催化剂表面羟基化，而 SO_2 则与活性组分 MnO_x 发生反应生成硫酸锰。水汽所致表面羟基化及其本身在催化剂表面的吸附作用，增加了氨的吸附能力，但削弱了NO化学吸附能力；但 SO_2 所致的活性组分硫酸盐化虽然对氨吸附影响不大，但致使催化剂几乎丧失了对NO的吸附作用。而且，水汽和 SO_2 所致的催化剂弱的NO吸附作用，则直接减缓SCR

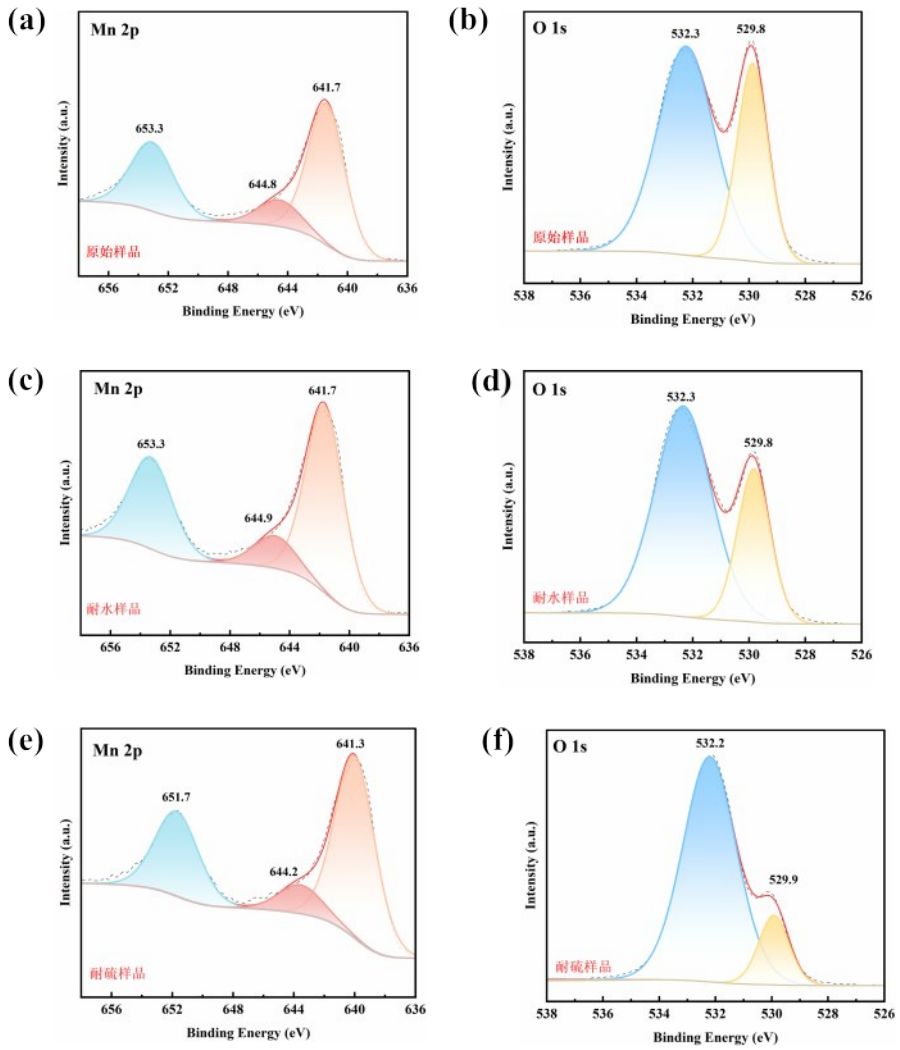


图7(a) 原始样品Mn 2p;(b)原始样品O 1s;(c)耐水稳定性测试后样品Mn 2p;(d)耐水稳定性测试后样品O 1s;(e)1430 mg/m^{3}耐硫稳定性测试后样品Mn 2p;(f)1430 mg/m^3 耐硫稳定性测试后样品O 1s

Fig.7 (a) Mn 2p and (b) O 1s spectra of the pristine sample; (c) Mn 2p and (d) O 1s spectra of the sample after the water resistance test; (e) Mn 2p and (f) O 1s spectra of the sample after the sulfur resistance test conducted with 1430 mg/m^3 of sulfur.

反应速率。SCR反应公认机理通常认为是经历NH_3和NO共吸附与反应的L-H机理,或经历吸附态NH_3与气相NO反应的E-R机理[28, 30]。结合本试验原位红外结果,在无水汽和无硫工况下,该工业锰铈催化剂NH_3和NO共吸附催化剂表面,经历L-H机理完成SCR反应过程。但在水汽和SO_2存在的工况下,特别是催化剂硫酸盐化之后,催化剂对NO吸附严重削弱,导致SCR反应速率降低和脱硝效率下降。

3 结 论

本文研究了工业$MnCeO_x$复合氧化物催化剂在垃圾焚烧烟气极端工况(超低温、高水汽、高硫)下的催化行为,重点揭示了高水汽和SO_2对催化剂性能、结构演变及反应过程的影响规律。主要结论如下:

(1)超低温(130~150℃)工况下,高水汽工况(~30%)工况显著抑制锰铈催化剂脱硝活性,温度越低抑制作用越强,可降低脱硝效率达30~40个百分点;但空速是调节高水汽工况下脱硝效率重要工程运行参数,在10000 H^{-1}以下低空速、高水工况下,催化剂脱硝效率(>90%)仍能达到垃圾焚烧烟气净化要求;水汽对催化剂活性抑制是可逆的,但SO_2容易致使催化剂不可逆缓慢失活,微硫工况下催化剂失活速率显著下降。

(2)锰铈催化剂在长时间耐水和耐硫测试之后,MnO_x结晶度变好,比表面积下降,催化剂颗粒形

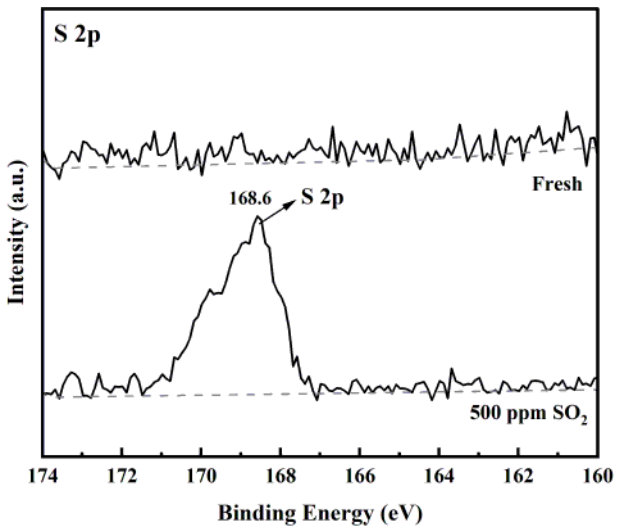


图8 新鲜样品和1430 mg/m^{3}耐硫稳定性测试后样品S 2p

Fig 8 S 2p spectra of the fresh sample and the sample after 1430 mg/m^3 sulfur stability tests

貌从鳞片状逐步转化颗粒状。特别是耐硫测试后，催化剂发生硫酸盐化，致使催化剂孔道堵塞，表面积快速下降，还原温度显著提高，Mn^{4+}/Mn^{3+}活性位价态循环受阻，致使催化剂活性不可逆衰减。

(3)原位红外研究结果表明，该工业锰铈催化剂SCR反应过程符合L-H机理，但水汽和硫致使催化剂表面发生羟基化和硫酸盐化，尽管增强了氨的吸附，但显著削弱了NO的化学吸附作用，导致SCR反应速率降低和脱硝效率下降。

综上，锰基催化剂在垃圾焚烧工况下表现出一定的应用潜力，但其结构稳定性，尤其是耐硫稳定性，仍需进一步增强，后续需在真实烟气条件下开展更长期的验证试验。本文研究为锰基催化剂在垃圾焚烧烟气净化领域的应用提供了基础理论支撑。

符号及缩写说明

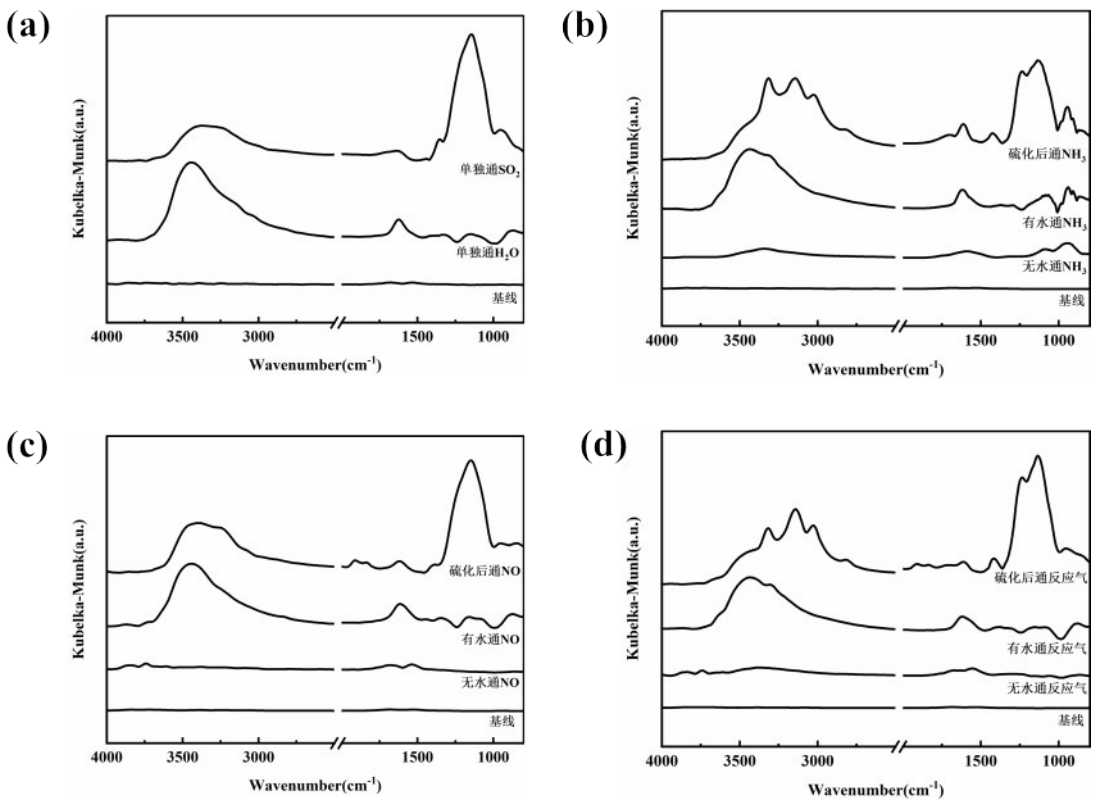


图9(a) 原始样品通水(10 vol.%)、通硫(290 mg/m^3)曲线；(b)NH_3吸附曲线；(c)NO吸附曲线；(d)NO+O_2反应

Fig.9 (a) Curve of water injection (10 vol.%) and sulfur injection (290 mg/m^3) in the original sample; (b) NH_3 adsorption curve; (c) NO adsorption curve; (d) Reaction of NO + O_2

BET	比表面积测试法
In situ DRIFTS	原位漫反射红外傅里叶变换光谱
L-H	Langmuir-Hinshelwood机理
MCT	高性能红外光电探测器
MOFs	金属有机框架材料
PNCR	高分子选择性非催化还原(脱硝技术)
SCR	选择性催化还原(脱硝技术)
SEM-EDS	扫描电子显微镜-能谱仪
SNCR	选择性非催化还原(脱硝技术)
TPD	程序升温脱附
TPR	程序升温还原
VOCs	挥发性有机化合物
XPS	X射线光电子能谱
XRD	X射线衍射

参考文献

[1] Guo Q N, Zhao M H, Fan H Z, et al. Low-temperature NH_3-SCR technology for industrial application of waste incineration: an overview of research progress [J]. Catalysts, 2024, **14**(11).

[2] 陈建军, 龙吉生, 陈琳, 等. 垃圾焚烧烟气多污染物一体化净化技术现状和发展趋势[J]. 环境工程, 2024, **42**(9): 211-21.
Chen J J, Long J S, Chen L, et al. Status and development trend of integrated technology for multi-pollutant control in waste incineration flue gas[J]. Environmental engineering, **42**(9): 211-21.

[3] 滕叶. 超低排放趋势下垃圾焚烧发电厂烟气净化工艺探讨[J]. 资源节约与环保, 2024, (3): 34-8+59.
Teng Y. Discussion on flue gas purification processes for waste incineration power plants under the ultra-low emission trend[J]. Resources economization & environmental protection, (3): 34-8+59.

[4] 李晓杰, 洪晓玲, 和润楠, 等. 垃圾焚烧烟气超低排放技术路线与协同脱除[J]. 应用化工, 2024, **53**(2): 499-504+10.
Li X J, Hong X L, He R N, et al. Waste incineration flue gas ultra-low emission technical route and collaborative removal[J]. Applied chemical industry, **53**(2): 499-504+10.

[5] 郁苏俊. 低温脱硝催化剂失活原因分析及资源化利用进展[J]. 工业催化, 2025, **33**(10): 9-14.
Yu S J. Analysis of deactivation reasons for low-temperature denitrification catalysts and progress of inactivated catalysts in resource utilization[J]. Industrial catalysis, **33**(10): 9-14.

[6] 安冬琦, 程倩妮, 宋旺, 等. 超低温脱硝催化剂的抗水/硫/硝铵中毒研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, **38**(4): 123-35.
An D Q, Cheng Q N, Song W, et al. Research advances in anti-water/sulfur/ammonium nitrate poisoning of ultra-low temperature denitrification catalysts[J]. Energy environmental protection, **38**(4): 123-35.

[7] 张梦岩, 官贞珍, 袁一帆, 等. 低温NH_3-SCR脱硝催化剂抗水抗硫策略及研究进展[J]. 现代化工, 2023, **43**(4): 54-9.
Zhang M Y, Guan Z Z, Yuan Y F, et al. Strategy and research progress on H_2O/SO_2 resistance of low temperature NH_3-SCR $DeNO_x$ catalysts[J]. Modern chemical industry, **43**(4): 54-9.

[8] Pu Y J, Xie X Y, Jiang W J, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over zeolite catalysts: A review [J]. Chinese Chemical Letters, 2020, **31**(10): 2549-55.

[9] Lian Z H, Li Y J, Shan W P, et al. Recent progress on improving low-temperature activity of vanadia-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia [J]. Catalysts, 2020, **10**(12).

[10] Zhang K Y, Luo N, Huang Z S, et al. Recent advances in low-temperature NH_3-SCR of NO_x over Ce-based catalysts: Performance optimizations, reaction mechanisms and anti-poisoning countermeasures [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476.

[11] Zhang Z Q, Li J T, Tian J, et al. The effects of Mn-based catalysts on the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature: A review [J]. Fuel Processing Technology, 2022, 230.

[12] R Lee G, J Deka D, G Rapp K, et al. Water effects on NH_3-SCR over Cu-based small-pore zeolite catalysts: A review [J]. Applied Catalysis A: General, 2025, 706.

[13] Li C M, Zhang X L, Li Y J, et al. The simultaneous removal of NO and SO_2 over MnO_2 material via the multi-stage fluidized bed process at low temperatures [J]. Fuel, 2023, 334.

[14] 张霄玲, 鲍佳宁, 李运甲, 等. 工业MnO_x颗粒催化剂的制备及其低温脱硝应用研究[J]. 化工学报, 2020, **71**(11): 5169-77.
Zhang X L, Bao J N, Li Y J, et al. Preparation and industrial application of MnO_x particle catalyst for low temperature denitration[J]. CIESC Journal, **71**(11): 5169-77.

[15] 张霄玲. 低温锰系催化剂制备及烟气脱硫脱硝性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2020.
Zhang X L. Synthesis of manganese based catalyst for desulfurization and denitrification from low-temperature flue gas [D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences.)

[16] Tang J G, Wang X T, Li H J, et al. The resistance of SO_2 and H_2O of Mn-based catalysts for NO_x selective catalytic reduction with ammonia: recent advances and perspectives [J]. Acs Omega, 2023, **8**(8): 7262-78.

[17] Xu G Y, Guo X L, Cheng X X, et al. A review of Mn-based catalysts for low-temperature NH_3-SCR: NO_x removal and H_2O/SO_2 resistance [J]. Nanoscale, 2021, **13**(15): 7052-80.

[18] Lin H F, Zhao S Y, Li J T, et al. The effect of SO_2 on the structural evolution of a supported $Mn_2V_2O_7$ catalyst and its $DeNO_x$ performance [J]. Catalysis Science & Technology, 2021, **11**(16): 5598-605.

[19] Hong Z Y, Cheng H D, Xie Y M, et al. Recent advances in sulfur-resistant $DeNO_x$ catalysts for stationary source emissions: a state-of-the-art review [J]. Catalysis Today, 2025, 459.

[20] 李昉啸, 刘金浩, 王瑞婷, 等. 锰基低温选择性脱硝催化剂研究进展[J]. 电力科技与环保, 2025, **41**(3): 383-92.
Li F X, Liu J H, Wang R T, et al. Research progress of manganese-based low-temperature SCR denitrification catalysts [J]. Electric power technology and environmental protection, **41**(3): 383-92.

[21] Chen Q L, Guo R T, Wang Q S, et al. The catalytic performance of $Mn/TiWO_x$ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Fuel, 2016, **181**: 852-8.

[22] 田超, 张晓望, 任英杰, 等. 低温SCR脱硝催化剂抗硫抗水性研究进展[J]. 电力科技与环保, 2019, **35**(5): 16-9.

Tian C, Zhang X W, Ren Y J, et al. Research on low temperature SCR denitration catalysts and their sulfur and water resistance[J]. Electric power technology and environmental protection, **35**(5): 16-9.

[23] 吕晓纬, 万亚锋, 刘波, 等. 锰前驱体对负载型氧化锰催化剂脱硝性能的影响[J]. 工业催化, 2014, **22**(12): 953-7.
Lv X W, Wan Y F, Liu B, et al. Effects of Mn precursors on performance of supported Mn/Al_2O_3 catalystsfor selective catalytic reduction of NO[J]. Idustrial catalysis, **22**(12): 953-7.

[24] Ren S, Li X D, He C, et al. Surface tailoring on bifunctional CuO_x/MnO_2 catalyst to promote the selective catalytic reduction of NO with NH_3 and oxidation of CO with O_2 [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 346.

[25] Zhang X L, Hu X R, Liu S W, et al. MnO_x-pillared rectorite prepared by in situ deposition as efficient catalysts for low-temperature NH_3-SCR: The influences of manganese (II) precursors [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, **10**(2).

[26] Wang J W, Xie H, Shu D B, et al. The promotion of NH_3-SCR performance and its mechanism on Sm modified birnessite [J]. Fuel, 2024, 356.

[27] Li Y, Li Y P, Wan Y, et al. Structure-performance relationships of MnO_2 nanocatalyst for the low-temperature SCR removal of NO_x under ammonia [J]. RSC advances, 2016, **6**(60): 54926-37.

[28] Chen L, Ren S, Chen T, et al. Low-temperature NH_3-SCR performance and in situ DRIFTS study on zeolite X-supported different crystal phases of MnO_2 catalysts [J]. Catalysts, 2023, **13**(4).

[29] Li S, Zheng Z Q, Zhao Z C, et al. CeO_2 nanoparticle-loaded MnO_2 nanoflowers for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperatures [J]. Molecules, 2022, **27**(15).

[30] Li C M, Zeng H, Liu P L, et al. The recycle of red mud as excellent SCR catalyst for removal of NO_x [J]. RSC advances, 2017, **7**(84): 53622-30.