



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202205121

中图分类号 X511

文献标识码 A

杨子文, 佟莉, 左朋莱, 等. 不同烟气组分对 Cu_2O 改性 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂汞氧化性能的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(9): 2911-2920. [YANG Ziwen, TONG Li, ZUO Penglai, et al. Effect of different flue gas components on mercury oxidation performance of Cu_2O modified $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ De- NO_x catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(9): 2911-2920.]

不同烟气组分对 Cu_2O 改性 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂汞氧化性能的影响

杨子文, 佟莉, 左朋莱, 宁占武, 淡默, 梁全明[✉], 刘洁玉

北京市科学技术研究院城市安全与环境科学研究所, 北京 100054

摘要 为提高传统选择性催化还原 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 催化剂的低温汞氧化效率, 采用 Cu_2O 对钒钛催化剂进行改性, 通过浸渍法制备了系列 $\text{Cu}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 利用固定床反应器研究催化剂在不同烟气组分条件下对单质汞的氧化特性。结果表明, 在 200 °C 时, 2% $\text{Cu}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 Hg^0 氧化率稳定在 99.9%, NO 转化率保持在 90.9%, 具有较好的脱硝协同汞氧化性能。单独的烟气组分如 O_2 、 NO 、 HCl 、 SO_2 均有利于 Hg^0 的氧化, 而 NH_3 和 $\text{NO}+\text{NH}_3$ 会抑制 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} 。随着反应温度升高, Hg^0 氧化率呈现先平稳后降低的趋势, 在 350 °C 时, Hg^0 氧化率仅为 64.1%。比表面积测试法 (BET), X 射线光电子能谱技术 (XPS) 和 H_2 程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 分析表明, Cu_2O 改性后的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 表面 Cu 和 V 存在相互作用, 使催化剂表面产生不饱和化学键和氧空位, 有利于化学吸附氧的增加, 从而促进 Hg^0 的氧化。本研究可为提升 SCR 脱硝催化剂对汞的协同氧化性能提供参考。

关键词 $\text{Cu}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂; 低温选择性催化还原 (SCR); Hg^0 氧化; 烟气组分

汞 (Hg) 是环境中生物毒性很强的金属污染物, 具有持久性、易迁移性和高度的生物富集性等特点^[1]。汞可通过地球化学循环和食物链富集, 给人类和生态环境造成极大危害^[2]。目前, 燃煤电厂排放的汞是最大的人为汞排放源。作为以煤为主的能源消费大国, 我国汞污染较为严重^[3-5], 每年煤炭燃烧向大气中排放 810 t 汞, 占各种人为源汞排放总量的 35%^[6]。2013 年, 《关于汞的水俣公约》规定了汞的长期减排控制措施。我国现行的《火电厂大气污染物排放标准》也对汞的排放控制提出了明确限值^[7], 即自 2015 年起全面执行火电厂汞排放质量浓度不超过 $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的规定。煤炭燃烧产生的汞有单质汞 (Hg^0)、氧化汞 (Hg^{2+}) 和颗粒汞 (Hg^p) 3 种形态。 Hg^{2+} 易溶于水, 故可通过湿法脱硫设备去除^[8]; Hg^p 易吸附在尘粒、飞灰颗粒表面, 可通过除尘装置捕获去除。然而, Hg^0 因具有较高的挥发性 ($2.46\times 10^{-1} \text{ Pa}$, 25 °C) 和较低的水溶性 ($6\times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 25 °C), 极易在大气中通过长距离运输而造成全球性汞污染, 为最难控制的汞形态^[9]。因此, 有效控制 Hg^0 是实现汞污染减排的关键。

催化脱除 Hg^0 是一种行之有效的办法。传统选择性催化还原 (selective catalytic reduction, SCR) 催化剂 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$) 在催化还原 NO_x 的同时, 可将 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} , 并进一步利用后续脱硫装置进行协同脱除, 从而提高设备经济性, 因此被认为是应用前景良好的控制技术^[10-11]。然而, SCR 脱硝系统通常布置在高温、高尘、高酸性气体环境中, 会降低催化剂的使用寿命。

收稿日期: 2022-05-24; 录用日期: 2022-08-03

基金项目: 北京市科学技术研究院北科萌芽计划 (BGS202107); 河北省省级科技计划 (19273706D)

第一作者: 杨子文 (1997—), 男, 硕士研究生, Yangziwen9701@163.com; ✉通信作者: 梁全明 (1989—), 男, 博士, 助理研究员, liangquanming@163.com

命^[12]。由于其较高的工作温度,因而适用于非电行业的中低温催化氧化技术受到关注。目前,中低温钒钛 SCR 催化剂催化氧化 Hg^0 ,易受烟气组分(如 O_2 、 NO 、 NH_3 、 HCl 、 SO_2 、 H_2O)和温度影响^[13-16]。烟气中 O_2 和 NO 可提供活性氧物种,从而促进 Hg^0 的氧化。 NH_3 会与 Hg^0 竞争吸附催化剂活性位点,进而抑制 Hg^0 氧化^[17-20]。然而,烟气中 SO_2 对 Hg^0 氧化的影响机理还存在较大争议。有研究表明, SO_2 对 Hg^0 的氧化表现为促进作用^[21-22]。一方面,在 O_2 存在的情况下,低浓度 SO_2 会氧化生成 SO_3 ,与 Hg^0 反应生成 HgSO_4 ;另一方面, SO_2 吸附在催化剂表面生成硫酸盐,可为 Hg^0 氧化提供活性中心。然而,在某些情况下, SO_2 会与催化剂表面晶格氧反应生成硫酸盐和亚硫酸盐,使得催化剂表面活性氧位点减少,从而抑制 Hg^0 氧化^[23-26]。除此之外,多烟气组分共存时, Hg^0 的脱除机理尚不明确。

现有研究中,Cu 作为活性组分,具有良好的氧化还原性^[27]和抗硫性^[28],添加到催化剂表面可极大地提升 Hg^0 氧化效率。本研究以低温 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂为基础配方、 Cu_2O 为改性组分,采用浸渍法制备 $\text{Cu}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂,通过固定床反应器考察 O_2 、 NO 、 NH_3 、 HCl 、 SO_2 、 H_2O 等烟气组分对 Hg^0 氧化性能的影响;并在此基础上,进一步探讨多烟气组分共存条件下 Hg^0 的脱除机理,以期 SCR 脱硝催化剂协同汞氧化提供参考。

1 研究方法

1.1 催化剂的制备

所用催化剂由质量分数为 3% 的 V_2O_5 、质量分数为 6% MoO_3 、 Cu_2O (质量分数为 0~10%) 和 TiO_2 组成。催化剂的制备步骤:称取定量偏钒酸铵、草酸、磷酸铵、钼酸铵、氧化亚铜和钛白粉溶于 50 mL 去离子水中,恒温水浴搅拌 2 h,所得浆液置于 105 °C 烘箱中 3 h 烘干水分。随后,将样品放入马弗炉中,在 250 °C 空气气氛下焙烧 1 h,之后在 490 °C 下焙烧 3 h,得到 Cu_2O 负载量分别为 0、1%、2%、6%、10% 的 $\text{Cu}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂,将其分别标记为 0CuVMT、1CuVMT、2CuVMT、6CuVMT、10CuVMT。所有样品过 60~80 目 (0.180~0.250 mm) 筛备用。

1.2 催化剂表征

使用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 低氮吸附仪测定催化剂比表面积、孔容和孔径。其中,比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算获得,孔容和孔径采用 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算获得。

使用美国赛默飞世尔生产的 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析,射线光源采用单色化 AlK α 源 (Mono AlK α , 能量为 1486.6 eV)。

H_2 程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 实验在 AutoChem II 2920 型化学吸附仪 (Micromeritics Co.) 上进行。实验步骤如下:取 50 mg 样品 (40~60 目),在纯氧气氛下 400 °C 预处理 30 min;降至室温后用 He 吹扫 15 min;然后通入体积分数为 10% H_2/Ar 混合气,待仪器基线平稳后,以 10 °C·min⁻¹ 速率升温至 600 °C,采用 TCD 检测耗氢量。

1.3 实验装置及活性评价

催化剂性能评价装置主要由模拟烟气、固定床反应装置、汞检测系统和尾气处理 4 部分组成 (见图 1)。其中,模拟烟气包括 Hg^0 、 O_2 、 NO 、 NH_3 、 HCl 、 SO_2 及平衡气 Ar,烟气总流量为 1 L·min⁻¹。气体流量采用质量流量计精确控制。汞蒸气由置于恒温水浴锅中的汞渗透管产生,经载气 Ar 带出。固定床反应器使用内径 4 mm 石英管,中层添加石英砂作为支撑,采用管式电炉控制催化剂层反应温度。进出口 Hg^0 浓度使用测汞仪 (RA-915+、LUMEX、美国) 进行监测,进出口 NO 和 N_2O 体积分数由质谱仪 (DECRA、Hiden Analytical Ltd., 英国) 进行监测, SO_2 体积分数采用 Testo 350 烟气分析仪 (Testo Co., Germany) 检测。实验尾气经净化装置处理后排空。为避免汞蒸气沉积于管壁及水蒸气冷凝,实验管路均使用聚四氟乙烯管连接,并用伴热带加热至 120 °C。

活性评价实验过程:称取 50 mg 催化剂置于石英管内,用石英棉固定两端;使用 Ar 吹扫管路,待基线稳定后,将模拟烟气切换至旁路,检测反应器进口 Hg^0 的初始浓度;15 min 后将模拟烟气切换至反应器,检测出口 Hg^0 浓度。 Hg^0 氧化率 (E_{Hg}) 和 NO 转化率 (E_{NO}) 计算方法见式 (1)~(2)。

$$E_{\text{Hg}} = (1 - [\text{Hg}^0]_{\text{out}} / [\text{Hg}^0]_{\text{in}}) \times 100\% \quad (1)$$

$$E_{\text{NO}} = (1 - [\text{NO}]_{\text{out}} / [\text{NO}]_{\text{in}}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $[\text{Hg}^0]_{\text{in}}$ 和 $[\text{Hg}^0]_{\text{out}}$ 分别为固定床反应器进口和出口 Hg 质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $[\text{NO}]_{\text{in}}$ 和 $[\text{NO}]_{\text{out}}$ 分别表示固定床反应器进口和出口 NO 的体积分数, %。

2 结果与讨论

2.1 脱硝及汞氧化性能评价

不同 Cu₂O 负载量催化剂的 NO 转化率和 Hg⁰ 氧化率见图 2。由于实际工业烟气中 Hg⁰ 质量浓度较低, SCR 净化装置空速为 3 000~8 000 h⁻¹。为缩短 Hg⁰ 和 NO 在模拟烟气中达到反应平衡的时间, 本研究将脱硝实验的空速设置为 30 000 h⁻¹, 汞氧化实验的空速设置为 1 600 000 h⁻¹。图 2 表明, 在 200 °C 时, 不同 Cu₂O 负载量的 CuVMT 催化剂的 NO 转化率表现为: 0CuVMT(94.1%)>1CuVMT(91.2%)>2CuVMT(90.9%)>6CuVMT(88.5%)>10CuVMT(76.7%), 而 Hg⁰ 氧化率表现为: 0CuVMT(64.1%)<1CuVMT(96.1%)<2CuVMT(99.9%)~10CuVMT(99.9%)。与 0CuVMT 和 1CuVMT 催化剂相比, 2CuVMT 催化剂的 NO 转化率分别降低了 3.4% 和 0.32%, 而 N₂O 生成量没有明显提升, 与此同时, Hg⁰ 氧化率分别提升了 35.8% 和 3.8%。当 Cu₂O 负载量超过 2% 之后, NO 转化率继续降低, N₂ 选择性也出现不同程度下降, 而 Hg⁰ 氧化率保持不变。因此, 综合催化剂的 NO 转化率、Hg⁰ 氧化率、N₂ 选择性及制备成本等几方面因素, 最终选定 2CuVMT 催化剂作为脱硝协同汞氧化的最优配方。

2.2 不同烟气组分对 Hg⁰ 氧化的影响

工业烟气组分复杂, 与 Hg⁰ 相比, 各烟气组分在气体浓度及分子偶极等方面占据优势, 会优先与催化材料活性位点发生键合, 进而严重影响 Hg⁰ 的氧化。因此, 有必要深入研究不同烟气组分对 2CuVMT 催化剂脱除 Hg⁰ 性能的影响, 进而阐明复杂组分下 Hg⁰ 的脱除机理, 所有反应时长均为 10 h。

2.2.1 O₂ 体积分数对 2CuVMT 催化剂 Hg⁰ 氧化率的影响

在 200 °C 下, O₂ 体积分数对 2CuVMT 催化剂 Hg⁰ 氧化率的影响见图 3。在无氧条件下, 2CuVMT 催化剂的 Hg⁰ 氧化率仅为 11.3%。此时, Hg⁰ 处于氩气惰性气氛下, 物理吸附态的 Hg⁰ 会与催化剂表面晶格氧结合^[14,29], 生成 HgO。但由于晶格氧含量有限, Hg⁰ 氧化性能不高。当向反应体系通入 2.5% 的 O₂ 后, 催化剂对 Hg⁰ 的氧化性能显著提升, 达到 91.5%。这是由于 O₂ 可再生催化剂表面吸附氧和晶格氧, 生成新的含氧活性位点, 从而促进 Hg⁰ 的氧化^[30]。随着 O₂ 体积分数继续增至 12%, Hg⁰ 氧化率也逐渐增至 99.9%。

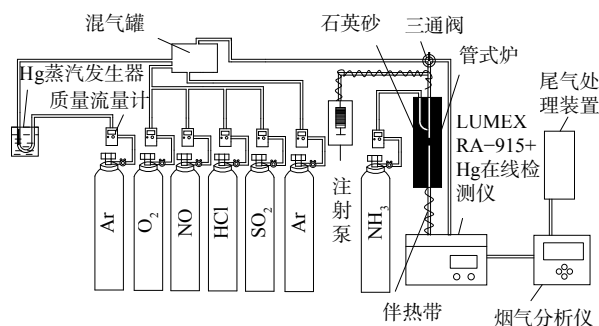
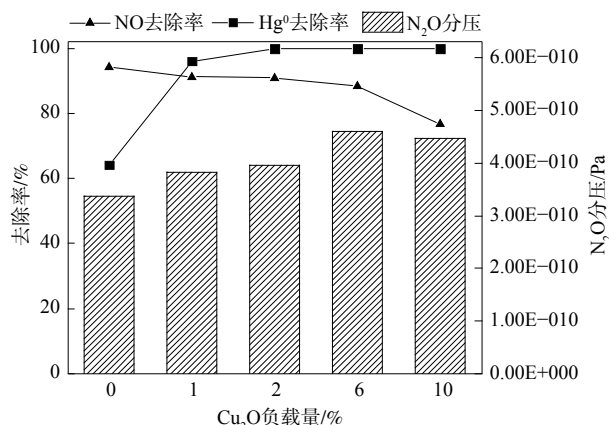


图1 催化剂活性评价装置

Fig. 1 Catalyst activity evaluation device



注: 脱硝性能烟气条件为0.05%NO、0.05%NH₃、0.001%HCl、5%O₂、平衡气Ar, 空速30 000 h⁻¹; 汞氧化性能烟气条件为(105±0.5) μg·m⁻³Hg⁰、0.05%NO、0.05%NH₃、0.001%HCl、5%O₂、平衡气Ar, 空速1 600 000 h⁻¹。

图2 Cu₂O 负载量对 CuVMT 催化剂脱硝协同汞氧化性能的影响

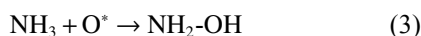
Fig. 2 Effect of Cu₂O loading on denitridication and mercury oxidation performance over CuVMT catalysts

2.2.2 NO体积分数对2CuVMT催化剂Hg⁰氧化率的影响

NO体积分数对2CuVMT催化剂Hg⁰氧化率的影响见图4。当0.0025% NO通入反应体系后, Hg⁰氧化率立即升至99.9%; 当NO体积分数增至0.05%时, Hg⁰氧化率依然稳定在99.9%。这可能是由于吸附态NO与催化剂表面活性氧反应生成具有氧化性的NO⁺、NO₂⁻、NO₂和NO₃⁻等活性中间体, 可将Hg⁰氧化为Hg(NO₃)₂^[14,31], 进而促进了Hg⁰氧化。当反应体系中继续添加5% O₂后, O₂可补充NO消耗掉的催化剂表面晶格氧^[32], 故Hg⁰的氧化率依然保持在99.9%。

2.2.3 NH₃体积分数对2CuVMT催化剂Hg⁰氧化率的影响

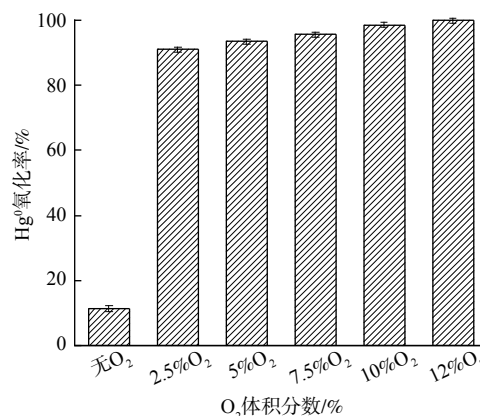
NH₃体积分数对2CuVMT催化剂Hg⁰氧化率的影响见图5。当烟气中加入0.005% NH₃后, Hg⁰氧化率基本降至0。继续增加NH₃体积分数至0.05%时, Hg⁰氧化率依然为0。这表明NH₃对Hg⁰的氧化有强烈抑制作用。NH₃会与Hg⁰发生强烈的竞争吸附^[33], 消耗催化剂表面晶格氧, 从而抑制Hg⁰在催化剂表面发生氧化反应。反应过程如式(3)所示。



为探究SCR气氛条件对Hg⁰氧化率的影响, 在Ar+NH₃的气氛下, 考察向烟气中添加体积分数为5%的O₂, 或添加混合气体(含体积分数为5%的O₂+体积分数为0.05%的NO)对催化剂Hg⁰氧化率的影响。当体积分数为5%的O₂加入烟气中时, 2CuVMT催化剂Hg⁰氧化率显著提升。这说明O₂补充了NH₃消耗的催化剂晶格氧, 并部分抵消了NH₃对Hg⁰氧化的负面影响^[34]。

当NO、NH₃和O₂中的2种或3种组分以

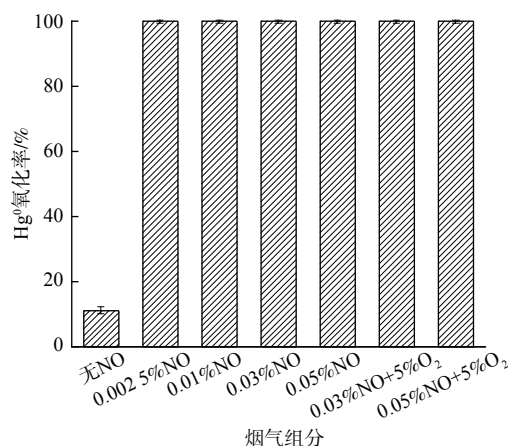
不同体积分数加入烟气时, 各种添加方式下Hg⁰的氧化率表现为: (0.05% NO+5% O₂) > (0.05% NH₃+5% O₂) > (0.05% NO+0.05% NH₃+5% O₂) > (0.05% NO+0.05% NH₃)。当烟气中通入混合气体(0.05% NH₃+0.05% NO)时, Hg⁰氧化率为0。这表明此时NH₃的抑制作用占主导地位, 继续向烟气中加入5% O₂后, Hg⁰氧化率升至57.3%。对比(NH₃+O₂)和(NO+NH₃+O₂)2种混合气体, 反应体系中通入NO后, Hg⁰氧化率反而下降。这表明在此气氛下, 发生了Hg²⁺被还原为Hg⁰的副反应。为探究副反应的发生机制, 在200℃下通入混合气体(10% O₂+105 μg·m⁻³ Hg⁰+Ar)3 h, 使得催化剂表面沉积HgO_x。之后用Ar吹扫, 当Hg⁰质量浓度降为0后(图6中箭头处), 分别在烟气中通入0.05% NO、0.05% NH₃、(0.05% NH₃+0.05% NO)和(0.05% NH₃+0.05% NO+5% O₂)。这表明NH₃和(NO+NH₃)对HgO_x存在还原作用, 并且NO+NH₃的还原性更强, 而加入O₂可在一定程度上抑制HgO_x还原反应。因此, 烟气中通入混合气体(0.05% NH₃+0.05% NO+5% O₂)后, 仅有少量HgO_x被



注: 烟气条件为 (105±0.5) μg·m⁻³ Hg⁰、0~12% O₂、平衡气 Ar、200℃, 空速1 600 000 h⁻¹。

图3 O₂体积分数对2CuVMT催化剂Hg⁰氧化率的影响

Fig. 3 Effect of O₂ volume fraction on Hg⁰ oxidation rate over 2CuVMT catalyst

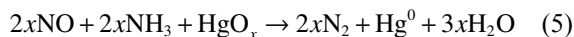
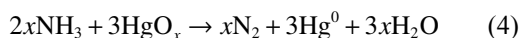


注: 烟气条件为 (105±0.5) μg·m⁻³ Hg⁰、0~0.05% NO、5% O₂ (NO和O₂组分共存时)、平衡气Ar、200℃, 空速1 600 000 h⁻¹。

图4 NO体积分数对2CuVMT催化剂Hg⁰氧化率的影响

Fig. 4 Effect of NO volume fraction on Hg⁰ oxidation rate over 2CuVMT catalyst

还原。反应过程如式(4)~(5)所示。其中, x 为 1 或 1/2。



2.2.4 HCl 体积分数对 2CuVMT 催化剂 Hg⁰ 氧化率的影响

HCl 是影响 Hg⁰ 氧化反应的重要因素^[35]。HCl 的体积分数对 2CuVMT 催化剂 Hg⁰ 氧化率的影响见图 7。当体积分数为 0.000 1% 的 HCl 添加到烟气中时, Hg⁰ 氧化率即可达到 99.9%。随着 HCl 体积分数逐渐增至 0.001% 时, Hg⁰ 氧化率稳定在 99.9%。这表明 HCl 对 Hg⁰ 氧化有明显促进作用。这可能是由于 HCl 在催化剂表面形成化学吸附态的活性 Cl 物种, 可直接将 Hg⁰ 氧化生成 HgCl₂^[36]。

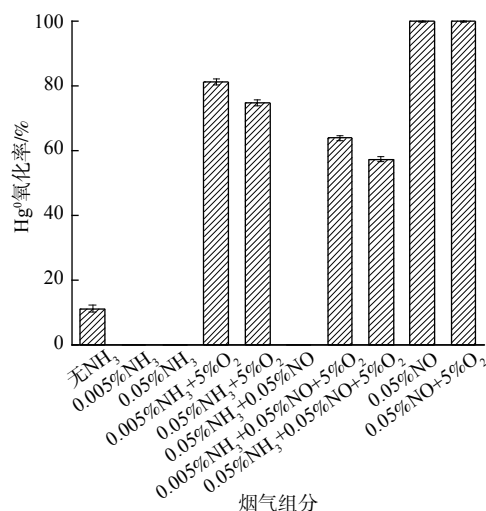
2.2.5 SO₂ 和 H₂O 体积分数对 2CuVMT 催化剂 Hg⁰ 氧化率的影响

SO₂ 和 H₂O 对 2CuVMT 催化剂 Hg⁰ 氧化率的影响见图 8。当烟气中添加 0.001% SO₂ 时, Hg⁰ 氧化率可达到 37.5%。随着 SO₂ 体积分数增至 0.01% 时, Hg⁰ 氧化率提升至 52.1%。这表明 SO₂ 对 Hg⁰ 氧化有一定促进作用。这可能是由于 SO₂ 和 Hg⁰ 在催化剂表面发生竞争吸附的同时, 在晶格氧的作用下, SO₂ 和 O* (晶格氧) 反应生成 SO₃ 和硫酸根, 进而与吸附态 Hg⁰ 反应生成 HgSO₃ 或 HgSO₄^[23-24], 从而有利于 Hg⁰ 的去除。当烟气中同时存在 SO₂ 和 O₂ 时, Hg⁰ 氧化率明显下降, 此时, SO₂ 和 O₂ 反应生成 SO₃, 加快了与催化剂活性组分生成 CuSO₄, 使得催化剂硫酸化, 最终导致催化剂活性位点数量减少、Hg⁰ 氧化率下降^[27-28]。在实际 SCR 工况下, 体系还会含有一定量水分。因此, 考察在烟气中 (SCR 条件: Ar+5% O₂+0.05% NO+0.05% NH₃+0.001%HCl) 加入

H₂O 和 SO₂ 后对 2CuVMT 催化剂 Hg⁰ 氧化率的影响。当烟气中加入体积分数为 5% 的 H₂O 后, Hg⁰ 的氧化效率由 99.9% 降为 97.3%。这是由于 H₂O 和 Hg⁰ 会竞争吸附催化剂表面活性位点, 导致氧化率下降。继续向烟气中添加 0.05% SO₂ 后, 催化剂 Hg⁰ 的氧化效率降至 95.1%。

2.3 反应温度的影响

反应温度是影响催化剂活性的重要因素。不同温度 (150~350 °C) 对 2CuVMT 催化剂 Hg⁰ 氧化率的影响见图 9。随着反应温度的升高, 2CuVMT 催化剂 Hg⁰ 氧化率呈现先平稳后降低的趋势。在 150~250 °C 烟温范围内, Hg⁰ 氧化率保持在 99.9%。然而, 当温度升至 300 °C 时, Hg⁰ 氧化率开始下降; 在 350 °C 时, Hg⁰ 氧化率进一步降至 64.1%。参考文献 [37] 的研究结果, 低温条件有利于 Hg⁰ 吸附在催化剂表面参与氧化反应, 而高温 (≥300 °C) 则不利于 Hg⁰ 在催化剂表面吸附, 会使得参与氧化反应的 Hg⁰ 质量浓度降低, 从而导致 Hg⁰ 的氧化被抑制。



注: 烟气条件为 (105±0.5) μg·m⁻³Hg⁰、0~0.05%NH₃、5%O₂ (NH₃、NO和O₂组分共存时)、0.05%NO (NH₃、NO和O₂组分共存时)、平衡气Ar、200 °C, 空速1 600 000 h⁻¹。

图 5 NH₃ 的体积分数对 2CuVMT 催化剂 Hg⁰ 氧化率的影响

Fig. 5 Effect of NH₃ volume fraction on Hg⁰ oxidation rate over 2CuVMT catalyst

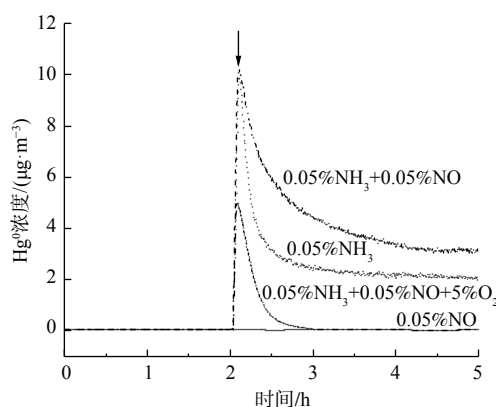
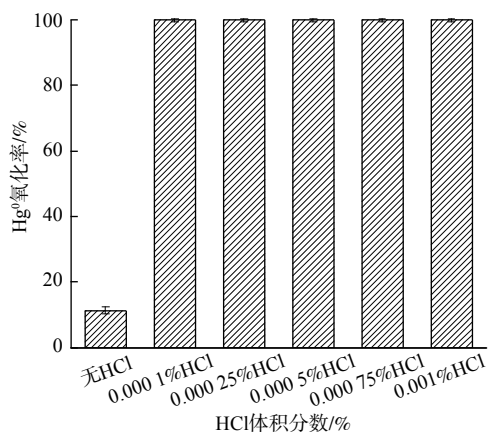


图 6 NO 和 NH₃ 对 HgO_x 的还原

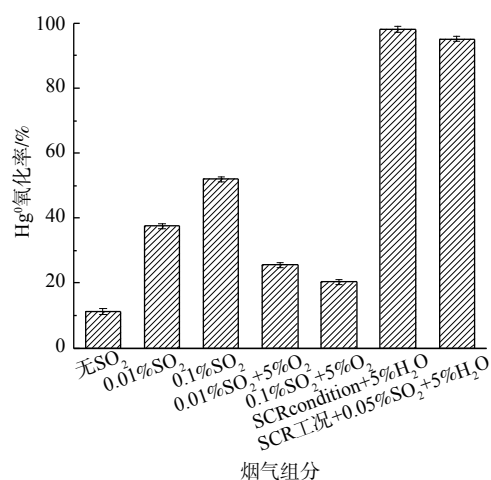
Fig. 6 Reduction of HgO_x by NO and NH₃



注：烟气条件为 $(105 \pm 0.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \text{Hg}^0$ 、0~0.001% HCl、平衡气Ar、200℃，空速1 600 000 h^{-1} 。

图7 HCl 体积分数对2CuVMT 催化剂 Hg^0 氧化率的影响

Fig. 7 Effect of HCl volume fraction on Hg^0 oxidation rate over 2CuVMT catalyst



注：烟气条件为 $(105 \pm 0.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \text{Hg}^0$ 、0~0.1% SO₂、0~5% H₂O、0~5% O₂、平衡气Ar、200℃，空速1 600 000 h^{-1} 。SCR工况为Ar+5% O₂+0.05% NO+0.05% NH₃+0.001% HCl。

图8 SO₂ 和 H₂O 对2CuVMT 催化剂 Hg^0 氧化率的影响

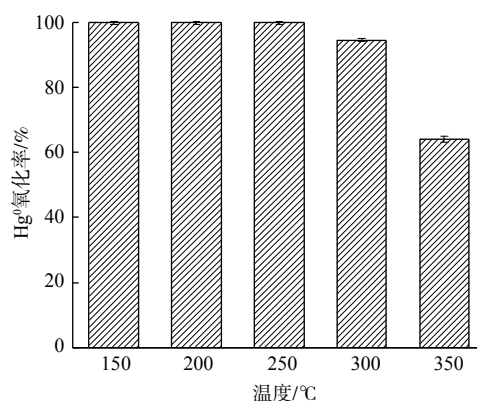
Fig. 8 Effect of SO₂ and H₂O on Hg^0 oxidation rate over 2CuVMT catalyst

2.4 Cu₂O 改性分析

1) BET 分析。0CuVMT 和 2CuVMT 催化剂的比表面积、孔容和介孔平均孔径见表1。在负载 Cu₂O 后，催化剂的比表面积和孔容均呈下降趋势。其中，比表面积由 0CuVMT 的 68.4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 2CuVMT 的 57.3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，孔容由 0.36 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (0CuVMT) 略微降至 0.33 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (2CuVMT)。这表明添加 Cu₂O 会堵塞催化剂部分孔道，导致催化剂比表面积和孔容降低。由于 Cu₂O 堵塞了催化剂微孔，催化剂介孔平均孔径由 0CuVMT 催化剂的 19 nm 增至 2CuVMT 催化剂的 21.3 nm。XU 等^[38]的研究结果表明，CuO/TiO₂ 催化剂的比表面积、孔容、孔径与催化剂活性没有明显相关关系。

2) XPS 表征。为确定催化剂表面 O、Cu 和 V 元素的化学价态，对 CuVMT 催化剂进行了 XPS 光谱分析，测定结果见图 10。不同催化剂反应前后样品的 O 1s XPS 光谱 (图 10 (a)) 显示出 2 种特征峰。其中，结合能为 530~530.3 eV 的特征峰为晶格氧 (O_β)^[39]，而在 532~532.3 eV 的特征峰归属于化学吸附氧 (O_α)^[40]。当负载 2% Cu₂O 后，催化剂表面的化学吸附氧 (O_α) 占比 ($\text{O}_\alpha / (\text{O}_\alpha + \text{O}_\beta)$) 由 31.9% 逐渐升至 36.5%。这表明化学吸附氧对于 Hg^0 的氧化具有更高的活性^[41]。

CuVMT 催化剂样品的 V 2p XPS 光谱 (图 10 (b)) 可分为 516.4 eV 和 517.3 eV 两个峰，分别对应 V⁴⁺ 和 V⁵⁺ 的特征峰^[42-43]。随着 Cu 负载量的增加，催化剂中 V⁵⁺/V⁴⁺ 的比例由 155% (0CuVMT) 降至 117%



注：烟气条件为 $(105 \pm 0.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \text{Hg}^0$ 、0.05% NO、0.05% NH₃、0.001% HCl、5% O₂、平衡气Ar，空速1 600 000 h^{-1} 。

图9 反应温度对2CuVMT 催化剂 Hg^0 氧化率的影响

Fig. 9 Effect of reaction temperature rate on Hg^0 oxidation over 2CuVMT catalyst

表1 CuVMT 催化剂的比表面积及孔道结构

Table 1 Specific surface area and pore structure of CuVMT catalysts

催化剂	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	介孔平均孔径/nm
0CuVMT	68.4	0.36	19.0
2CuVMT	57.3	0.33	21.3

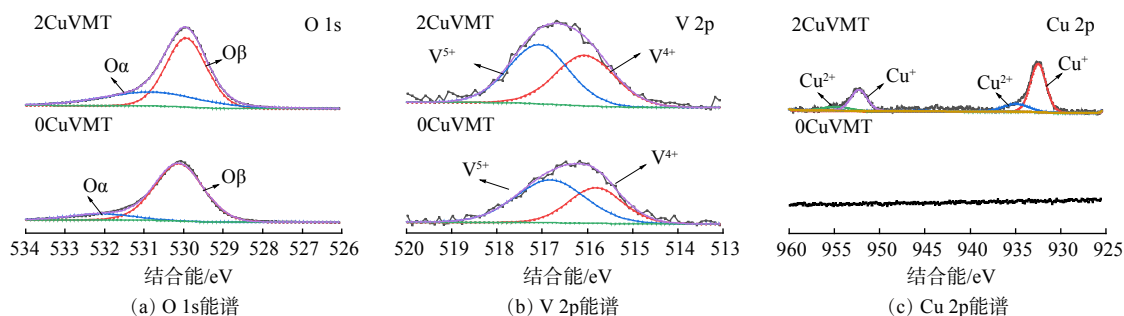


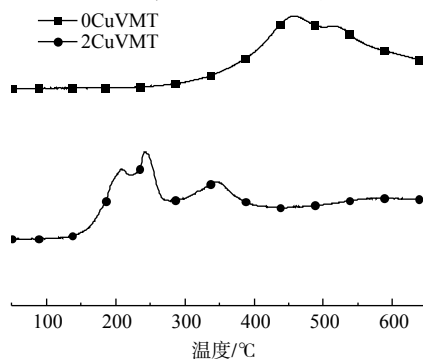
图 10 CuVMT 催化剂 XPS 能谱

Fig. 10 XPS spectra of CuVMT catalysts

(2CuVMT)。这说明 Cu₂O 改性提高了催化剂表面 V⁴⁺ 的含量。这可能是由于 Cu₂O 将部分 V⁵⁺ 还原为了 V⁴⁺。

CuVMT 催化剂反应前后样品的 Cu2p XPS 光谱 (图 10 (c)) 表明, 催化剂表面 Cu 的主要价态为 Cu⁺ 和 Cu²⁺。其中, Cu⁺ 为 Cu 元素主要的存在形态, 其对应的结合能为 932.5eV 和 952.2eV, 而结合能在 935.7eV 和 954.6eV 的特征峰归属于 Cu²⁺[44]。结合 V 2p XPS 结果, Cu₂O 改性使得催化剂表面 V⁴⁺ 增加。这说明在制备过程中催化剂表面的 Cu⁺ 和 V⁵⁺ 确实存在相互作用, 发生反应 V⁵⁺+Cu²⁺↔V⁵⁺+Cu⁺, 使得催化剂表面产生不饱和化学键和氧空位[41], 可有效增加催化剂表面化学吸附氧含量, 与 O 1s XPS 结果相一致。

3) H₂-TPR 表征。为阐明 Cu 改性对催化剂氧化还原性能的影响, 对 CuVMT 催化剂进行了 H₂-TPR 表征分析, 测定结果见图 11。0CuVMT 催化剂在 400~600 °C 出现了 V⁵⁺ 和 V⁴⁺ 的还原峰[45-46]。添加体积分数为 2% 的 Cu₂O 改性后, 催化剂原先 V 物种的还原峰大幅向低温方向偏移, 且在 154~263 °C 和 300~400 °C 出现新的还原峰。其中, 154~263 °C 的峰归属于 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 的还原[47-48], 300~400 °C 的峰为 Cu-O-V 物种的还原[47]。这表明添加 Cu 物种可增强催化剂表面 Cu 与 V 物种的交互作用, 这与 XPS 结果相一致。总体来看, Cu 改性后催化剂的还原峰整体向低温区迁移, H₂ 的消耗量由 0.036 mmol·g⁻¹ (0CuVMT) 增至 0.054 mmol·g⁻¹ (2CuVMT), 使得催化剂的氧化还原性能提高。

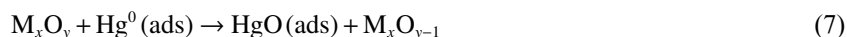
图 11 CuVMT 催化剂 H₂-TPR 谱图Fig. 11 H₂-TPR spectra of CuVMT catalysts

2.5 不同烟气组分对 CuVMT 催化剂氧化 Hg⁰ 机理分析

基于上述研究结果, 本研究中 Hg⁰ 的脱除过程主要分为吸附和催化氧化 2 个阶段。在吸附阶段, 气态 Hg⁰ 物理吸附在催化剂表面, 反应过程如式 (6) 所示。Ads 表示物质的吸附态。

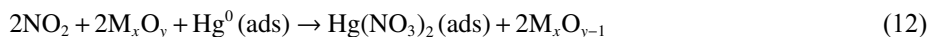


Hg⁰(ads) 与催化剂活性组分 (CuO_x、V₂O₅) 中的晶格氧发生反应, 生成 HgO(ads)。与此同时, 催化剂表面形成可由氧气补充的氧空位, 反应过程如式 (7)~(8) 所示 (M 表示 Cu 或 V)。

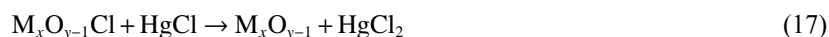
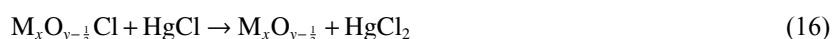


当反应体系中通入 NO 时, NO 可与催化剂晶格氧反应生成 NO₂ 等具有氧化性的活性中间产物, 从而促进 Hg⁰ 的氧化。反应过程如式 (9)~(12) 所示。

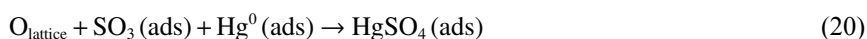




当 HCl 通入反应体系时, HCl 与催化剂活性组分反应生成活性 Cl 物种, 进而与催化剂表面吸附态的 $Hg^0(ads)$ 反应, 生成 $HgCl_2$ 。反应过程如式 (13)~(17) 所示。



当反应体系中存在 SO_2 时, SO_2 可与晶格氧反应生成 SO_3 , 进而在催化剂表面与 $Hg^0(ads)$ 发生催化氧化反应, 生成 $HgSO_4$ 。反应过程如式 (18)~(20) 所示。



3 结论

1) 通过对传统 V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 催化剂掺杂 Cu_2O 改性, 提高了催化剂在低温条件下 Hg^0 的氧化率, Cu_2O 负载量为 2% 时, 催化剂具有较好的脱硝协同氧化 Hg^0 性能。

2) 不同烟气组分对 Hg^0 氧化率的影响分析发现, O_2 、 NO 、 HCl 、 SO_2 对 Hg^0 的氧化具有促进作用, 而 NH_3 会消耗催化剂表面晶格氧, 从而抑制 Hg^0 的氧化。在多组分烟气条件下, Hg^0 氧化率表现为 $E_{NO+O_2} > E_{NH_3+O_2} > E_{NO+NH_3+O_2} > E_{NO+NH_3}$ 。在 NH_3 和 $(NO+NH_3)$ 两种气氛下, 会将 HgO_x 还原为 Hg^0 , 使得 Hg^0 氧化率降低。

3) 随着温度由 150 °C 升至 250 °C, Hg^0 氧化率一直维持在 99.9%, 进一步升温至 350 °C, Hg^0 氧化率则大幅下降。

4) 结合 BET、XPS 和 H_2 -TPR 分析, 经过 Cu_2O 改性后部分催化剂表面微孔被堵塞, 催化剂表面存在 Cu 和 V 的相互作用, 使得催化剂表面产生不饱和化学键和氧空位, 有效提升催化剂表面化学吸附氧含量和低温氧化还原性能, 促进 Hg^0 氧化。此时催化剂表面的氧化反应遵循 Mars-Maessen 机理, 即 Hg^0 优先吸附在催化剂表面与晶格氧发生反应。

参考文献

- [1] HU Y A, CHENG H F. Control of mercury emissions from stationary coal combustion sources in China: current status and recommendations[J]. Environmental Pollution, 2016, 218: 1209-1221.
- [2] GOLDING G R, KELLY C A, SPARLING R, et al. Evaluation of mercury toxicity as a predictor of mercury bioavailability[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(16): 5685-5692.
- [3] CHIU C H, KUO T H, CHANG T C, et al. Multipollutant removal of $Hg^0/SO_2/NO$ from simulated coal-combustion flue gases using metal oxide/mesoporous SiO_2 composites[J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 170: 60-68.
- [4] 左朋莱, 王晨龙, 佟莉, 等. 小型燃煤机组烟气重金属排放特征研究[J]. 环境科学研究, 2020, 33(11): 2599-2604.
- [5] 魏忠秋, 刁永发, 姚跃辉. 活性焦配方型吸附剂脱除模拟烟气中 Hg^0 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 1003-1008.
- [6] STREETS D G, HAO J M, WU Y, et al. Anthropogenic mercury emissions in China[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(40): 7789-7806.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 火电厂大气污染物排放标准: GB 13223—2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.

- [8] 鹿存房, 刘清才, 全学军. 利用污泥脱除燃煤电厂烟气中的汞[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10): 5559-5564.
- [9] 黄永健. 大气气溶胶汞污染研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2002.
- [10] ESWARAN S, STENGER H G. Understanding mercury conversion in selective catalytic reduction (SCR) catalysts[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(6): 2328-2334.
- [11] SCHWÄMMLE T, BERTSCHE F, HARTUNG A, et al. Influence of geometrical parameters of honeycomb commercial SCR-DeNO_x-catalysts on DeNO_x-activity, mercury oxidation and SO₂/SO₃-conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222: 274-281.
- [12] 陈进生. 火电厂烟气脱硝技术: 选择性催化还原法[M]. 北京: 中国电力出版社, 2008.
- [13] WAN Q, YAO Q, DUAN L, et al. Comparison of elemental mercury oxidation across vanadium and cerium based catalysts in coal combustion flue gas: catalytic performances and particulate matter effects[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2981-2987.
- [14] ZHAO L K, LI C T, ZHANG J, et al. Promotional effect of CeO₂ modified support on V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for elemental mercury oxidation in simulated coal-fired flue gas[J]. *Fuel*, 2015, 153: 361-369.
- [15] MEI J, SUN P X, XIAO X, et al. Influence mechanism of the compositions in coal-fired flue gas on Hg⁰ oxidation over commercial SCR catalyst[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 75: 130-137.
- [16] 陶莉, 张旭楠, 李彩亭, 等. 选择性催化还原催化剂氧化脱除烟气中单质汞[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 2925-2932.
- [17] STOLLE R, KOESER H, GUTBERLET H. Oxidation and reduction of mercury by SCR DeNO_x catalysts under flue gas conditions in coal fired power plants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 486-497.
- [18] LI Y, MURPHY P D, WU C Y, et al. Development of silica/vanadia/titania catalysts for removal of elemental mercury from coal-combustion flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5304-5309.
- [19] YANG J, YANG Q, SUN J, et al. Effects of mercury oxidation on V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst properties in NH₃-SCR process[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59: 78-82.
- [20] BERETTA A, USBERTI N, LIETTI L, et al. Modeling of the SCR reactor for coal-fired power plants: impact of NH₃ inhibition on Hg⁰ oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257: 170-183.
- [21] YANG B, LI Z, HUANG Q, et al. Synergetic removal of elemental mercury and NO over TiCe_{0.25}Sn_{0.25}O_x catalysts from flue gas: performance and mechanism study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 990-1002.
- [22] CHIU C H, HSI H C, LIN H P, et al. Effects of properties of manganese oxide-impregnated catalysts and flue gas condition on multipollutant control of Hg⁰ and NO[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 291: 1-8.
- [23] SUN X M, WU J, TIAN F G, et al. Synergistic effect of surface defect and interface heterostructure on TiO₂/BiOIO₃ photocatalytic oxide gas-phase mercury[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 103: 247-258.
- [24] WANG T, YANG Y H, WANG J W, et al. Preadsorbed SO₂ inhibits oxygen atom activity for mercury adsorption on Cu/Mn doped CeO₂(110) surface[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(4): 4734-4744.
- [25] 宗晨曦, 纪蕾朋, 陈奎续, 等. Cu/SAPO-34对模拟烟气中零价汞的脱除性能[J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1691-1701.
- [26] 范红兵, 刁永发, 李攀, 等. 烟气成分对负载V₂O₅-WO₃/TiO₂聚苯硫醚纤维脱除烟气中Hg⁰的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2957-2962.
- [27] YAMAGUCHI A, AKIHO H, ITO S. Mercury oxidation by copper oxides in combustion flue gases[J]. *Powder Technology*, 2008, 180(1/2): 222-226.
- [28] LIU Y, WANG Y J, WANG H Q, et al. Catalytic oxidation of gas-phase mercury over Co/TiO₂ catalysts prepared by Sol-gel method[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(14): 1291-1294.
- [29] ZHAO L K, LI C T, WANG Y, et al. Simultaneous removal of elemental mercury and NO from simulated flue gas using a CeO₂ modified V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(15): 6076-6086.
- [30] ZHANG X N, LI C T, ZHAO L K, et al. Simultaneous removal of elemental mercury and NO from flue gas by V₂O₅-CeO₂/TiO₂ catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 392-400.
- [31] 李海龙. 新型SCR催化剂对汞的催化氧化机制研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [32] SHEN M Q, LI C X, WANG J Q, et al. New insight into the promotion effect of Cu doped V₂O₅/WO₃-TiO₂ for low temperature NH₃-SCR performance[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(44): 35155-35165.
- [33] LI H L, ZHAO J X, ZHANG W L, et al. NH₃ inhibits mercury oxidation over low-temperature MnO_x/TiO₂ SCR catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 176: 124-130.
- [34] LI H L, WU S K, WU C Y, et al. SCR atmosphere induced reduction of oxidized mercury over CuO-CeO₂/TiO₂ catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(12): 7373-7379.
- [35] SENIOR C L, SAROFIM A F, ZENG T F, et al. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 63(2/3): 197-213.
- [36] ZHAO L K, LI C T, ZHANG X N, et al. A review on oxidation of elemental mercury from coal-fired flue gas with selective catalytic reduction catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(7): 3459-3472.
- [37] 胡鹏, 段钰锋, 陈亚南, 等. Mo-Mn/TiO₂催化剂的协同脱硝脱汞特性[J]. 中国环境科学, 2018, 38(2): 523-531.
- [38] XU W Q, WANG H R, ZHOU X, et al. CuO/TiO₂ catalysts for gas-phase Hg⁰ catalytic oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243: 380-385.
- [39] LI H L, WU C Y, LI Y, et al. CeO₂-TiO₂ catalysts for catalytic oxidation of elemental mercury in low-rank coal combustion flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7394-7400.
- [40] HUANG W J, XU H M, QU Z, et al. Significance of Fe₂O₃ modified SCR catalyst for gas-phase elemental mercury oxidation in coal-fired flue gas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 149: 23-28.
- [41] CHI G L, SHEN B X, YU R R, et al. Simultaneous removal of NO and Hg⁰ over Ce-Cu modified V₂O₅/TiO₂ based commercial SCR

- catalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 330: 83-92.
- [42] HE S, ZHOU J S, ZHU Y Q, et al. Mercury oxidation over a vanadia-based selective catalytic reduction catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1): 253-259.
- [43] ZHAO L K, LI C T, LI S H, et al. Simultaneous removal of elemental mercury and NO in simulated flue gas over V_2O_5/ZrO_2-CeO_2 catalyst[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2016, 198: 420-430.
- [44] ZHANG Q L, XU L S, NING P, et al. Surface characterization studies of $CuO-CeO_2-ZrO_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 955-961.
- [45] LEE S. M, HONG S. C. Promotional effect of vanadium on the selective catalytic oxidation of NH_3 to N_2 over $Ce/V/TiO_2$ catalyst[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2015, 163: 30-39.
- [46] ZHAO X, HUANG L, LI H, et al. Highly dispersed V_2O_5/TiO_2 modified with transition metals (Cu, Fe, Mn, Co) as efficient catalysts for the selective reduction of NO with NH_3 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(11): 1886-1899.
- [47] DONG L, ZHANG L, SUN C, et al. Study of the properties of $CuO/VO_x/Ti_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ catalysts and their activities in NO+CO reaction[J]. *Acs Catalysis*, 2011, 1(5): 468-480.
- [48] CHEN B, XU R, ZHANG R, et al. Economical way to synthesize SSZ-13 with abundant ion-exchanged Cu^+ for an extraordinary performance in selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by ammonia[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13909-13916.
- (责任编辑: 靳炜)

Effect of different flue gas components on mercury oxidation performance of Cu_2O modified $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ De- NO_x catalyst

YANG Ziwen, TONG Li, ZUO Penglai, NING Zhanwu, DAN Mo, LIANG Quanming*, LIU Jieyu

Institute of Urban Safety and Environmental Science, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100054, China

*Corresponding author, E-mail: liangquanming@163.com

Abstract To improve the mercury oxidation efficiency over conventional traditional Selective Catalytic Reduction (SCR)catalysts at low temperatures, the vanadium-titanium catalysts were modified by Cu_2O . A series of $Cu_2O-V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalysts were prepared by the impregnation method. The effects of different flue gas components on the oxidation of mercury over the catalysts were investigated by using a fixed-bed reactor. The results suggested that the Hg^0 oxidation efficiency was stabilized at 99.9% and the NO conversion efficiency was maintained at 90.9% over 2% $Cu_2O-V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalyst at 200 °C, which showed a good performance of synergistic De- NO_x and mercury oxidation. The individual flue gas components, such as O_2 , NO, HCl, and SO_2 were conducive to the oxidation of Hg^0 , while NH_3 and the coexistence of NO and NH_3 inhibited the oxidation of Hg^0 to Hg^{2+} . With the increase of reaction temperature, the Hg^0 oxidation efficiency presented a trend of stability and then decrease. The oxidation rate was only 64.1% when the reaction temperature reached 350 °C. Specific surface area testing (Brunauer-Emmett-Teller, BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and H_2 temperature programmed reduction (H_2 -TPR) analysis demonstrated that when loaded with Cu_2O , the interaction between Cu and V existed over the $Cu_2O-V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalyst surface produced unsaturated chemical bonds and oxygen vacancies on the surface of the catalyst, which was conducive to the increase of chemisorbed oxygen, thus promoting the oxidation of Hg^0 . This study can provide a reference for improving the co-oxidation performance of SCR denitrification catalyst for mercury.

Keywords $Cu_2O-V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalyst; low temperature selective catalytic reduction (SCR); Hg^0 oxidation; flue gas components