

SCR 气氛下 Ce-W/TiO₂ 催化剂的脱硝协同脱汞特性

耿新泽,段钰锋*,胡 鹏,柳 帅,梁 财 (东南大学能源与环境学院,能源热转换及其过程测控教育部重点实验室,江苏南京 210096)

摘要: 在固定床反应器上研究了反应温度和烟气组分对 Ce-W/TiO₂ (物质的量比 Ce : W=2:1)催化剂脱硝协同脱汞活性的影响.结果表明:反应温度对该催化剂的脱硝脱汞效率影响显著,在 280~400℃温度区间,脱硝效率随温度升高而升高,而脱汞效率在温度为 280℃与 360℃的条件下较高,360℃时兼具最好的脱硝与脱汞效率.在 SCR 气氛中,HCl 对 Hg⁰ 的氧化脱除有极大的促进作用,低浓度的 HCl 也有利于脱硝效率的提高,但 HCl 浓度过高对 NO 的脱除有抑制作用;SO₂ 的存在对脱硝过程可起到促进作用,对 Hg⁰ 的氧化有抑制作用.利用 BET,XRD,SEM,TPD,XRF,NH₃-TPD 等分析手段对反应前后催化剂进行表征,结果表明:Ce-W/TiO₂ 无微孔结构,活性组分 CeO₂ 和 WO₃ 以高度分散的形式分布于载体表面.280℃条件下部分 Hg 以 HgCl₂ 的形式吸附于反应后催化剂表面,随着反应温度的升高催化剂表面吸附态的汞急剧降低.SCR 气氛中的 HCl 与 SO₂ 会影响催化剂表面酸性,同时增加 Cl 和 S 元素含量,进而影响该催化剂的脱硝与脱汞效率.

关键词: Ce-W/TiO₂; Hg⁰ 脱除; 脱硝; 温度; 烟气组分

中图分类号: X701.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)04-1419-08

Characteristics of denitrification and mercury removal of Ce-W/TiO₂ catalysts in SCR atmosphere. GENG Xin-ze, DUAN Yu-feng*, HU Peng, LIU Shuai, LIANG Cai (Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China). *China Environmental Science*, 2019,39(4): 1419~1426

Abstract: The effects of reaction temperature and flue gas composition on the denitrification and mercury removal efficiency of Ce-W/TiO₂ (Ce: W=2:1) catalysts were investigated in a fixed bed reactor. The results showed that the reaction temperature had a significant effect on the denitrification and mercury removal efficiency of Ce-W/TiO₂. In the temperature range of 280~400℃, the denitrification efficiency increased as temperature increased, while the mercury removal efficiency was higher at temperature 280℃ and 360℃, with the best denitrification and mercury removal efficiency at 360℃. In the SCR atmosphere, HCl had a great effect on the oxidative removal of Hg⁰. Low concentration of HCl was also beneficial to the improvement of denitrification efficiency, but excessive HCl concentration had an inhibitory effect on NO removal. The presence of SO₂ could promote the denitrification process and inhibit the oxidation of Hg⁰. The catalysts before and after the reaction were characterized by BET, XRD, SEM, TPD, XRF, NH₃-TPD and other analytical methods. The results showed that Ce-W/TiO₂ had no microporous structure, and the active components CeO₂ and WO₃ were distributed on the surface of the carrier in a highly dispersed form. At 280℃, part of Hg was adsorbed on the surface of the catalyst in the form of HgCl₂. As the reaction temperature increased, the adsorption of mercury on the surface of the catalyst decreased sharply. HCl and SO₂ in SCR atmosphere could affect the acidity of catalyst surface and increase the content of Cl and S, thus, affect the denitrification and mercury removal efficiency of the catalyst.

Key word: Ce-W/TiO₂; Hg⁰ removal; denitrification; temperature; gas component

我国是世界上最大的煤炭生产国与消费国,其中电力行业的煤炭消耗量占总量的 51%,燃煤电站已成为最大的人为汞排放源,是大气中氮氧化物(NO_x)的主要来源^[1].NO_x 是酸雨形成的重要前驱物,对环境造成严重破坏;重金属汞(Hg)是一种有毒物质,可以在生物体内和食物链中永久积累,对人类的健康存在较大威胁^[2].近年来,我国高度重视燃煤烟气中 NO_x 和汞排放的控制并颁布了一系列标准:我国“十三五”规划中规定了 NO_x 的超低排放浓度为 50mg/m³^[3],正在实施的《火电厂大气污染物排放标准(GB 13223—2011)》^[4]首次规定了燃煤电厂汞的

排放限值为 30μg/m³.2015 年 12 月 1 日开始施行的上海环保局《大气污染物综合排放标准(DB31/933-2015)》^[5]规定,自 2017 年 1 月 1 日起,全面执行汞及其化合物排放限值 0.01mg/m³.因此,对燃煤电厂锅炉和工业锅炉进行协同脱汞技术的需求也日趋强烈.

燃煤烟气中汞主要以 3 种形式存在:零价汞

收稿日期: 2018-09-25

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0201105);国家自然科学基金资助项目(51876039,51576044)

* 责任作者, 教授, yfduan@seu.edu.cn

(Hg^0)、二价汞(Hg^{2+})和颗粒态汞(Hg^p),其中,(Hg^0)占烟气中总汞的 70%以上^[6].目前,选择性催化还原法(SCR)是最成熟、应用最广泛的烟气脱硝技术^[8].研究表明^[8-10],SCR 不仅可有效控制 NO_x 的排放,还能将含量高且难以去除的元素汞(Hg^0)氧化成易溶于水的化合态汞(Hg^{2+})^[11],再经后续的湿法烟气脱硫装置(WFGD)去除^[12].

V-Ti-W 催化剂在 170~350°C 温度区间内对汞有良好的氧化效果,烟气中的 NO , HCl 和 O_2 可增强催化剂对汞的氧化能力,而 SO_2 则有抑制作用^[13].对于 Mo-Mn/ TiO_2 催化剂, NH_3 对 Hg^0 的氧化存在抑制作用^[14], HCl 有利于 Hg^0 的氧化,但会阻碍脱硝反应的进行,而 SO_2 对脱硝 Hg^0 氧化均起到抑制作用^[14-15].Ti-Al/Ce 纳米催化剂在同时脱硝脱汞烟气条件下仍然表现出相对较高的脱汞效率, NO 对 Hg^0 氧化能力有轻微抑制作用,而 NH_3 具有明显的抑制作用^[16].CuO/HZSM-5 有较高的联合脱硝和脱汞性能, SO_2 对汞和氮氧化物的脱除有抑制作用^[17].Ce 基催化剂以其优良的脱硝性能、 N_2 选择性低廉的价格和无毒无害等优势在 SCR 的应用上具有很大的潜力^[18-19].Li 等^[9]发现 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 对 Hg^0 有很好的氧化能力, N_2+O_2 气氛下 HCl 或 SO_2 的引入均对 Hg^0 氧化效果有促进作用,但在 SCR 气氛下($\text{NO}+\text{NH}_3$)其脱硝协同 Hg^0 氧化能力研究较少,温度以及烟气组分对 Hg^0 氧化过程影响机理尚不明确.W 元素的引入不仅能够提高 NH_3 -SCR 催化剂的催化活性及 N_2 选择性,还可以提高 SCR 催化剂的抗硫性^[20-21].

本文选用一种 Ce/W-TiO₂ 催化剂(物质的量比 Ce:W=2:1)在模拟 SCR($\text{NO}+\text{NH}_3$)烟气气氛下,研究温度以及 HCl 、 SO_2 对其脱硝效率以及 Hg^0 氧化率特性的影响.

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备 Ce/W-TiO₂ 催化剂:按 5:1 的质量比将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,分析纯)与 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ (国药集团化学试剂有限公司,分析纯)溶于去离子水中并磁力搅拌 20min 配成溶液,再加入对应质量的纳米级商业 TiO₂(Degussa P25)粉末,继续搅拌 4h 使其充分混合,将过滤后所得样品置于 105°C 的烘箱中烘干,然后在

500°C、空气气氛下煅烧 5h.最后将煅烧后的样品研磨、筛分至 80~100 目,存放于干燥箱中备用.

1.2 催化剂表征

催化剂样品的比表面积和孔隙结构采用 ASAP2020M 比表面积及孔容分析仪(美国 Micromeritics 公司)测定;不同反应温度下催化剂的表面晶体结构采用德国 BRUKER 公司的 D8ADVANCE X 射线衍射仪(XRD)测定;不同气氛反应前后催化剂表面化学元素采用型号为 ARL QUANTX 的 X 射线荧光光谱分析仪(XRF)测定;样品表面微观形貌采用日本生产的 S4800 冷场发射扫描电镜(SEM)测定. NH_3 -TPD 采用日本 BEL 公司 BEL-CAT-B 测定,首先在 N_2 气氛下将 50mg 的样品 350°C 预处理 1h,待温度降至 100°C 时通入 NH_3 ,待达到吸附平衡后停止 NH_3 的通入,然后用 N_2 吹扫,除去物理吸附的 NH_3 .最后将 NH_3 吸附饱和的催化剂样品从 150°C 以 10°C/min 的速率程序升温至 650°C.

1.3 固定床实验系统

固定床催化反应实验系统如图 1 所示:主要由配气及流量控制器(MFC)、汞蒸汽发生器、高硼硅管路、预热混气装置、固定床吸附反应装置、温控仪表、汞浓度在线测量仪、傅里叶红外烟气分析仪及尾气净化装置组成.通过汞渗透管(VICI Metronics,美国)产生恒定浓度的汞蒸汽,由高纯 N_2 携带进入高硼硅管路系统,与考察气体(O_2 , NO , NH_3 , HCl , SO_2)和平衡 N_2 充分预热混合后进入固定床反应器发生催化反应.反应后的气体进入 VM-3000 在线测汞仪(Mercury Instrument,德国)测量汞浓度,进入傅里叶红外烟气分析仪分析气体组分,尾气经活性炭净化处理后排出.

固定床穿透实验条件:载汞 N_2 流量 200mL/min,总气量为 2L/min,反应层质量 60mg,高度 3mm,探究温度与烟气组分对该催化剂脱硝协同脱汞效率的影响规律,为保证实验数据的可靠性,每次实验开始前均进行空白床 Hg^0 浓度标定.

实验工况如表 1 所示,烟气主要组分为 5%的 O_2 、 $400 \times 10^{-6} \text{NO}$ 、 $400 \times 10^{-6} \text{NH}_3$,由平衡氮气补足总气量.工况 1~4 的变量为固定床催化温度,分别为 280, 320, 360, 400°C.工况 5~9 为固定床催化温度恒定 360°C 不变, HCl 浓度分别为 0, 10, 20, 30×10^{-6} , 工况 9 为在工况 3 的基础上加入 $600 \times 10^{-6} \text{SO}_2$.各工况入口汞浓度恒定,维持在 83.1~86.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内.

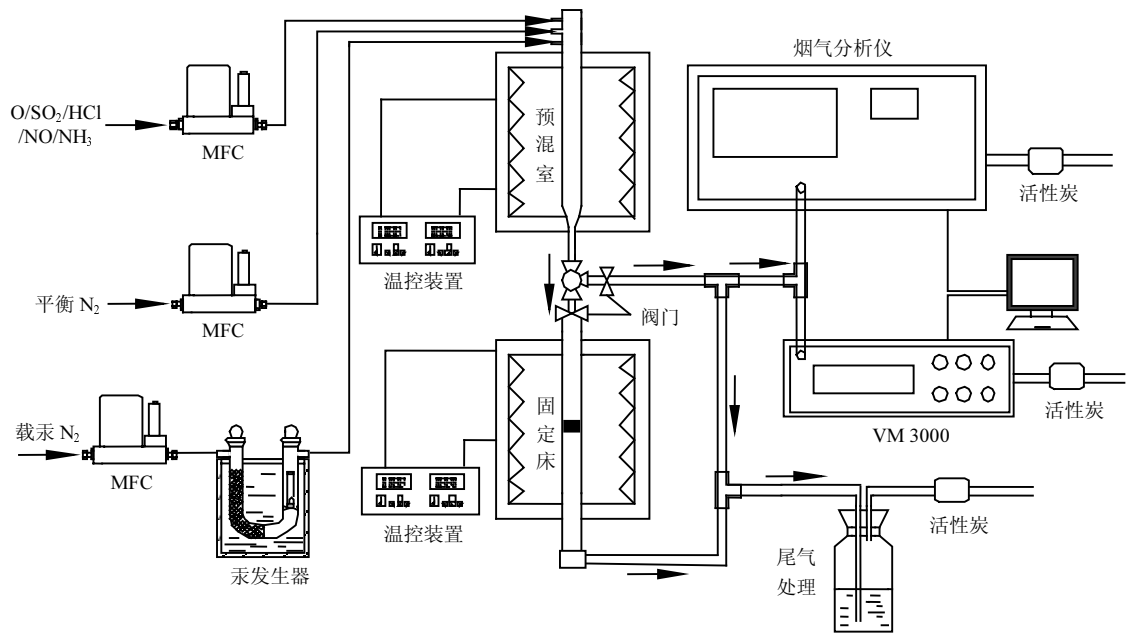


图 1 固定床催化反应实验系统
Fig.1 Fixed bed reactor system

表 1 实验工况

Table 1 Experimental condition

工况	温度 (℃)	入口汞浓度 (μg/m ³)	O ₂ 浓度 (%)	N ₂ 浓度 (%)	NO 浓度 (×10 ⁻⁶)	NH ₃ 浓度 (×10 ⁻⁶)	HCL 浓度 (×10 ⁻⁶)	SO ₂ 浓度 (×10 ⁻⁶)
1	280	86.6	5	94	400	400	3	0
2	320	86.1	5	94	400	400	3	0
3	360	86.2	5	94	400	400	3	0
4	400	85.4	5	94	400	400	3	0
5	360	85.1	5	94	400	400	0	0
6	360	84.5	5	94	400	400	10	0
7	360	83.9	5	94	400	400	20	0
8	360	85.3	5	94	400	400	30	0
9	360	83.1	5	94	400	400	3	600

1.4 程序升温汞脱附装置

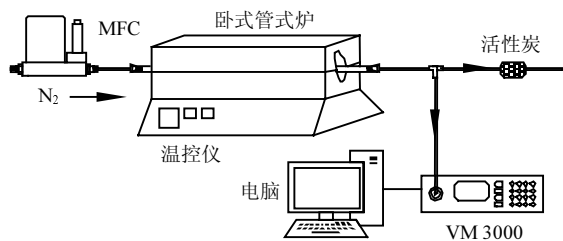


图 2 固定床程序升温汞脱附实验系统
Fig.2 Programmed temperature mercury desorption system

不同反应温度下催化剂汞吸附形态采用固定床程序升温汞脱附装置(TPD)测定(图 2).主要由卧式管式炉、PIC 温控系统和 VM3000 在线测汞仪等组成.实验过程中用氮气作为载气,脱附样品质量为

35mg,总气量 1L/min,热解出的气态 Hg 由氮气携带进入 VM3000 测汞仪,升温速率通过 PIC 控制,设定为 10℃/min.

1.5 催化剂活性评价方法

Ce-W/TiO₂ 的汞脱除能力以及脱硝效果的评价指标分别采用脱汞效率 η_{Hg} 和脱硝效率 η_{NO} 来衡量,计算方法如下式(1)~(2)所示:

$$\eta_{Hg} = \frac{C_{Hg1} - C_{Hg2}}{C_{Hg1}} \times 100\% \tag{1}$$

$$\eta_{NO} = \frac{C_{NO1} - C_{NO2}}{C_{NO1}} \times 100\% \tag{2}$$

式中: C_{Hg1} 为固定床入口汞浓度,μg/m³; C_{Hg2} 为固定床出口汞浓度,μg/m³; C_{NO1} 为固定床入口 NO 浓度,×10⁻⁶; C_{NO2} 为固定床出口 NO 浓度,×10⁻⁶.

2 结果与讨论

2.1 催化剂物化特性

2.1.1 孔隙结构 Ce-W/TiO₂ 催化剂 BET 表征结果为:催化剂比表面积为 78.433m²/g,总孔容积为 0.303cm³/g,平均孔径为 37.343nm,最小孔径为 3.286nm.该催化剂孔隙结构主要由中孔与大孔组成且无微孔存在,吸附能力较弱^[22].

2.1.2 XRD 表征 结果如图 3 所示,催化剂反应前后各样品 XRD 图谱中均能观察到典型的锐钛矿相 TiO₂ 衍射峰,而归属于 CeO₂ 的衍射峰(衍射角 2θ 为 28.7°)和 WO₃ 的衍射峰(衍射角 2θ 为 24.2°)都没有出现.当氧化物含量低于某一阈值时,在催化剂表面呈单层分散状态,高于此阈值后才会出现晶相^[23],说明催化剂的活性组分 CeO₂ 和 WO₃ 在催化剂表面并未发生团聚现象,这也表明 CeO₂ 和 WO₃ 是以高度分散的形式和小于 XRD 检测限而无法检测到的团簇形式存在于载体表面,其单层分布的微观结构良好.反应后催化剂 XRD 图谱的峰型没有发生明显的变化,说明在各个温度下该催化剂担载体的晶型以及活性组分的分布并未被破坏,但是其各峰值明显低于原样,是由于反应后 NH₃、NO、Hg、Cl 等附着于催化剂表面,致使可检测晶型减少导致波峰降低.

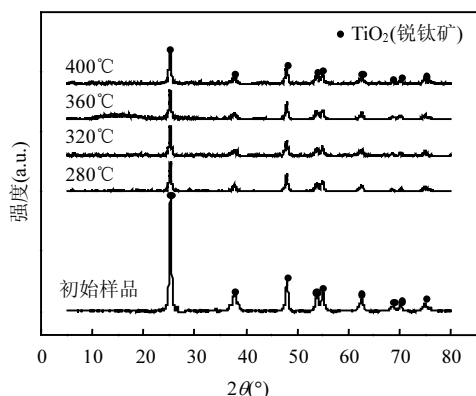


图 3 不同温度下反应前后 XRD 表征图谱

Fig.3 XRD characterization map at different reaction temperatures

2.1.3 微观形貌 Ce-W/TiO₂ 催化剂在不同放大倍率下的 SEM 图像如图 4 所示,在 5μm(×10000) 的放大倍数下,可以观察到催化剂为密实的块状结构.在 2μm(×20000)、1μm(×50000) 的放大倍

数下,可观察到 CeO₂ 和 WO₃ 在催化剂载体表面分布较为均匀,呈绒状小颗粒分散,并未出现大规模团聚,因此 XRD 未检测出 CeO₂ 和 WO₃ 的晶体态矿相结构.

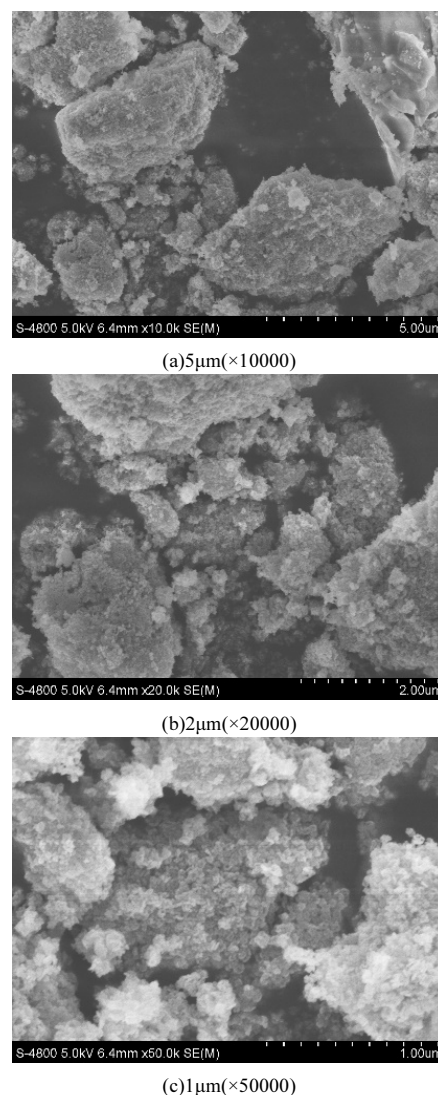


图 4 SEM 显微结构

Fig.4 SEM micrograph

2.1.4 程序升温脱附 表 2 为几种 Hg 标准化化合物的热脱附(TPD)结果^[24].如图 5 所示,280℃反应后样品的脱附曲线在 220℃处有明显的脱附峰,脱附峰的温度区间为 100~300℃,320℃反应后样品的脱附曲线在 200℃左右有微弱的脱附峰,而其余反应温度后样品的脱附曲线均没有明显的脱附峰.由表 3 可知,280℃反应后样品中仍存在较多吸附态的汞,而其他 3 个温度反应后的样品仅存在微量吸附态的汞,并随着反应温度的升高其吸附量降低,不同反应温度后样品中汞的吸附形式均为 HgCl₂.

表 2 标准汞化合物释放峰值温度及温度区间
Table 2 Standard mercury compound release peak temperature and temperature range

汞化合物	峰值温度(℃)	温度区间(℃)
HgCl ₂	210±5	90 ~ 305
Hg ₂ Cl ₂	131±9, 227±5	85 ~ 308
黑色 HgS	216±2, 256±8	170 ~ 310
Hg ₂ SO ₄	323±7	200 ~ 425
红色 HgS	351±5	300 ~ 380
HgO	527±10	460 ~ 550
HgSO ₄	567±15	500 ~ 600

注:数据来源于文献[24].

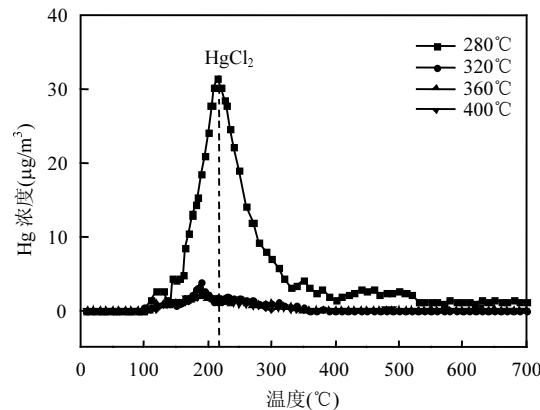


图 5 不同温度反应后催化剂 TPD 曲线
Fig.5 TPD curve of catalyst at different temperature

2.1.5 XRF 表面元素分析 由表 3 可知,初始样品表面 Cl 元素含量为 0.017%,随着模拟烟气中 HCl 浓度的升高,反应后催化剂表面 Cl 元素的含量逐渐升高后趋于稳定,HCl 浓度升高到 10×10^{-6} 后催化剂表面 Cl 元素含量升高为 0.060%,随着 HCl 浓度的继续升高,催化剂表面 Cl 含量略微降低并稳定于 0.056%左右.此外,初始样品表面 S 元素含量为 0.567%,当通入 SO₂ 反应后催化剂表面 S 元素含量增加到 0.869%.

表 3 不同 HCl 浓度反应前后催化剂中 Cl 元素含量(%)
Table 3 Cl element content of catalyst before and after reaction with different HCl concentration(%)

HCl 浓度($\times 10^{-6}$)				
0	3	10	20	30
0.024	0.046	0.060	0.059	0.053

2.1.6 NH₃-TPD 如图 6 所示,原始催化剂在 315, 490℃处有 2 个 NH₃ 脱附峰值,相较原始催化剂,工况 8 反应后 NH₃ 脱附峰面积略微减小,同时 NH₃ 脱附峰值降低为 410℃;而工况 9 反应后 NH₃ 脱附峰面积大

大提高,在 380,520℃有 2 处明显的 NH₃ 脱附峰.说明通入 30×10^{-6} HCl 会减弱催化剂的表面酸性;而通入 600×10^{-6} SO₂ 可以增强催化剂的表面酸性^[25].

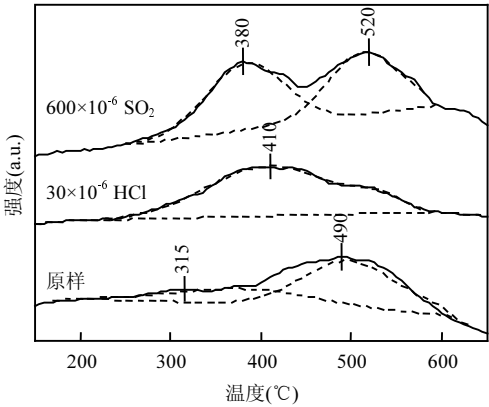


图 6 不同烟气组分反应前后 NH₃-TPD 曲线
Fig.6 NH₃-TPD curve before and after reaction of different gas components
虚线为拟合分峰

2.2 温度对脱硝协同脱汞的影响

在 280~400℃(工况 1~4)的温度区间下 Ce-W/TiO₂ 催化剂的脱硝效率和脱汞效率如图 7 所示,温度对该催化剂脱硝效率影响显著,随着温度的升高脱硝效率由 47%升高至 78%,脱硝反应过程符合 Eley-Rideal 机理并受化学反应步骤控制^[26].温度由 280℃升高至 320℃时脱硝效率的增幅(19%)相较由 320℃到 400℃的增幅(每 40℃的增幅分别为 4%、8%)较大,这是由于 Ce 基催化剂可以促进 NO 转化成 NO₂^[27],在反应温度较低时 NH₃ 与 NO₂ 和 HCl 反应生成 NH₄NO₃ 或 NH₄Cl 占据表面活性位点并堵塞催化剂的孔道使 NH₃ 浓度降低^[20],同时较低的温度 Hg⁰ 更容易吸附于催化剂表面与 SCR 反应竞争活性位点,导致 280℃反应温度下的脱硝效率骤降.王渊^[28]、Xu 等^[19]在模拟烟气气氛下也发现 Ce-Ti 催化剂在 250~400℃温度范围内,催化剂的脱硝效率随温度升高而升高,与本文实验结果有较好的一致性.

温度对脱汞效率的影响较为特殊,由 TPD 结果可知,部分 Hg 以 HgCl₂ 的形式吸附于 280℃反应后的样品表面.温度由 280℃升高至 320℃,反应温度高于 HgCl₂ 脱附温度区间的最高值,吸附的 Hg 发生脱附,Hg 与催化剂表面结合的活性位点减少,抑制了 Hg⁰ 的氧化反应^[29],脱汞效率由 62%降低为 52%;后

随着温度的继续升高,提供了充足的 Hg^0 氧化所需的能量并加快了反应速率,脱汞效率在 360°C 达到最大值 63%;当温度继续升高到 400°C 后,吸附态的 Hg 大量脱附,同时脱硝效率达到最大值,SCR 过程与 Hg^0 竞争吸附催化剂表面的活性位点,脱汞效率降低至最低值(50%).

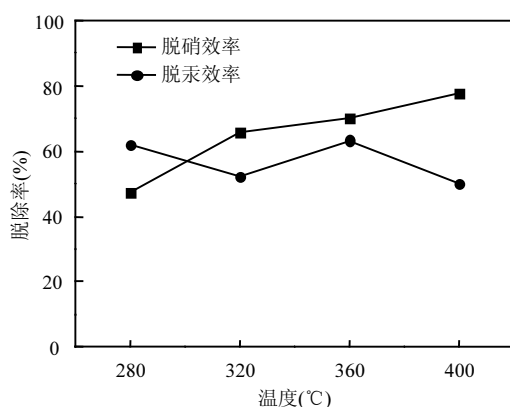


图7 温度对脱硝效率和脱汞效率的影响

Fig.7 Effect of Temp. on NO and Hg removal efficiency

2.3 HCl 对脱硝协同脱汞的影响

由上述分析可知,Ce-W/TiO₂ 催化剂在 360°C 时的脱汞效率(63%)最高,脱硝效率 70%仅次于 400°C 下的 78%,故本文选取 360°C 为基准温度分析模拟烟气中 HCl 浓度以及 SO₂ 对催化剂脱汞效率及脱硝效率的影响(工况 3,5~9).

如图 8 所示,HCl 浓度为 0 时脱硝效率为 61%,随着 HCl 浓度升高至 10×10^{-6} 时脱硝效率达到了最大值(81%).这是由于在弱酸性气体环境下, H^+ 增多可增加催化剂表面的 Brønsted 活性位进而提高脱硝效率^[30].但脱硝效率随着 HCl 浓度的继续升高而降低,由表 4 可知催化剂表面 Cl 元素浓度达到了最高值,同时从图 6 可知, 30×10^{-6} HCl(工况 8)反应后,催化剂表面酸性位点减弱,说明催化剂表面 Cl 元素吸附饱和和与 NH_3 竞争吸附催化剂表面的活性位点,降低 NH_3 的吸附量,同时吸附态的 HCl 会与 NH_3 反应生成铵盐,降低了烟气中 NH_3 的浓度,从而抑制脱硝反应的进行.

模拟烟气气氛下当 HCl 浓度为 0 时脱汞效率仅为 24%,通入 HCl 后脱汞效率迅速增加在 HCl 浓度为 10×10^{-6} 时达到了 93%,随着 HCl 浓度的继续升高脱汞效率稳定于 94%左右(图 8),表明 HCl 对 Hg^0 的

氧化起着非常重要的作用.表 4 显示初始样品表面 Cl 元素含量很低,随着 HCl 浓度的升高,催化剂表面 Cl 元素的含量也逐渐升高,HCl 浓度达到 10×10^{-6} 后催化剂表面 Cl 元素的吸附量达到最高并趋于稳定.由此分析脱汞效率与 Cl 元素在催化剂表面吸附量的趋势相同,可得出 HCl 可提供大量吸附态的 Cl,进而增加 Hg^0 在催化剂表面的吸附量,而 Ce-W/TiO₂ 对 Hg^0 的氧化过程符合 Mars-Maessen 机理^[31],吸附态的 Hg^0 越多氧化效率越好,故 HCl 浓度越高脱汞效率越高.

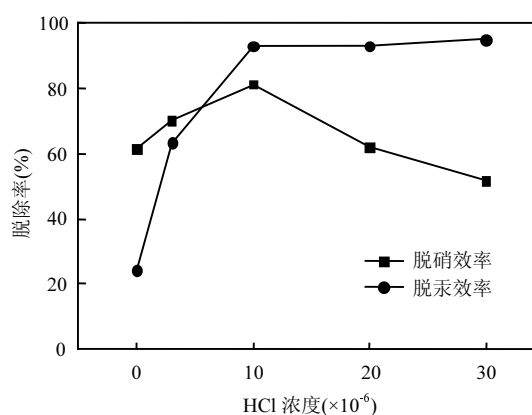
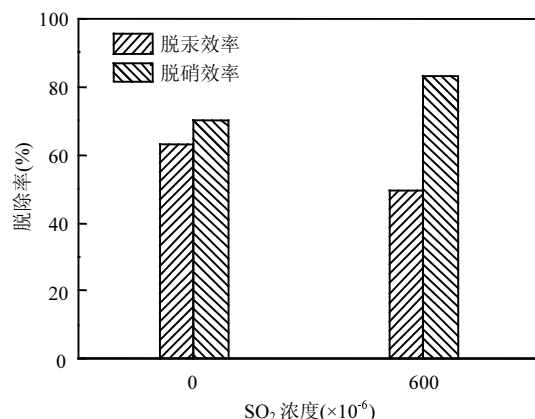


图8 HCl 浓度对脱硝效率以及脱汞效率的影响

Fig.8 Effect of HCl on NO and Hg removal efficiency

2.4 SO₂ 对脱硝协同脱汞的影响

抗硫性是衡量商业催化剂的一项重要指标,在上述模拟烟气气氛下,通过加入 600×10^{-6} SO₂(工况 3,9)来探究 SO₂ 对 Ce-W/TiO₂ 催化剂脱硝脱汞效率的影响.由图 9 可知,通入 SO₂ 后,催化剂的脱汞效率降低,说明 SO₂ 对该催化剂汞的脱除有抑制作用.本文结果与 Li 等^[9]研究 SO₂ 对脱汞反应的影响效果相反,但与王渊^[28]SO₂ 对脱汞效率的影响结果相同.这是由于本文的基准温度与前者的基准温度(200°C)差距较大,而与后者的基准温度(400°C)相近,说明反应温度不同,SO₂ 对催化剂脱汞效率的影响效果也不相同.由 XRF 结果可知通入 SO₂ 后催化剂表面 S 元素由 0.567%增加到 0.869%,推测 SO₂ 与催化剂表面活性组分发生了不可逆中毒反应,进而抑制了 Hg^0 的氧化率.刘海岩^[18]研究证实,在 $275 \sim 400^\circ\text{C}$ 温度区间内 SO₂ 会和 Ce 发生不可逆反应生成 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$,阻碍了 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间的自由转化,导致催化剂的失活.

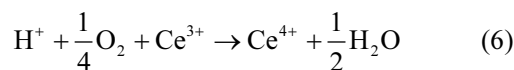
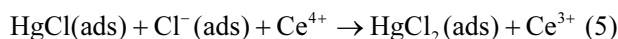
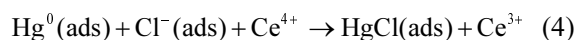
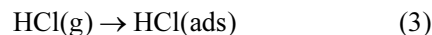
图9 SO₂对脱硝效率以及脱汞效率的影响Fig.9 Effect of SO₂ on NO and Hg removal efficiency

相反,SO₂对该催化剂的脱硝效率有促进作用,通入SO₂后脱硝效率由70%升高到83%,这可能是由于W元素可增加催化剂的表面酸性^[20],由图6可知,通入600×10⁻⁶SO₂后催化剂表面酸性提高,推测催化剂表面可不稳定地吸附SO₂与H₂O共同作用形成弱酸环境,增加了样品表面的Brønsted活性位点,从而提高催化剂表面对NH₃的捕获能力并提升催化剂的氨容量^[30];另一方面SO₂会在催化剂表面形成[SO₄²⁻]等含氧官能团,而含氧官能团增多可吸附更多的NH₃,有利于SCR反应的进行^[32]。

2.5 Hg⁰氧化机理分析

Ce作为催化剂中重要的活性组分,能够在氧化还原环境下表现出较强的储存与释放氧的能力,Ce⁴⁺/Ce³⁺的价态变化有利于Hg⁰的催化反应过程。Granite等^[31]提出的Mars-Maessen机理认为Hg⁰首先吸附在金属氧化物的表面,然后被晶格氧化剂组分(如晶格氧O^{*}与卤族元素等共同作用)所氧化,反应后金属氧化物表面产生的氧空位可由气相的O₂提供的氧原子进行补充或再生,使金属氧化物晶体结构得到还原持续保持其氧化作用。本文基于Mars-Maessen机理以及前人的研究^[9,28,31],得出该催化剂表面汞的吸附和氧化反应过程如式3~8所示,模拟烟气中HCl首先吸附于催化剂表面的活性位点,Hg⁰再与吸附态的Cl相互作用吸附于催化剂表面,催化剂表面Ce⁴⁺向Ce³⁺的价态变化先后将Hg⁰氧化为Hg⁺与Hg²⁺,模拟烟气中的O₂再将Ce³⁺氧化为Ce⁴⁺,最终生成HgCl₂和H₂O,以此循环完成对Hg⁰的氧化脱除。由上述实验结果分析:Ce-W/TiO₂对Hg⁰的脱除作用为先吸附再氧化,在低温时吸附(反

应式3~4)占主导地位,而高温时氧化反应化学能(反应式5~7)占主导地位。



3 结论

3.1 Ce-W/TiO₂催化剂主要由中孔与大孔组成且无微孔存在,活性组分CeO₂和WO₃是以高度分散的形式附着于载体表面,催化剂晶型稳定,不受反应条件的影响。

3.2 280~400℃温度区间内,脱硝效率随温度升高而升高,最高可达78%;Ce-W/TiO₂对Hg⁰的脱除过程为先吸附再氧化,在低温时吸附作用占主导地位,其吸附形式为HgCl₂,而在高温时氧化作用占主导地位。在SCR气氛下,Ce-W/TiO₂SCR催化剂具有良好的脱硝协同脱汞性能,在360℃时兼具最好的脱硝与脱汞效率。

3.3 SCR气氛下HCl浓度越高Ce-W/TiO₂表面Cl元素含量越高,越有利于Hg⁰的氧化脱除,同时较低的HCl浓度也对脱硝效率有促进作用,而HCl高于10×10⁻⁶后催化剂表面酸性减弱,对脱硝效率有抑制作用。通入600×10⁻⁶的SO₂可使Ce-W/TiO₂表面酸性增强,有利于SCR反应的进行;但表面S元素含量增加,对Hg⁰的氧化脱除有抑制作用。

参考文献:

- [1] You C F, Xu X C. Coal combustion and its pollution control in China [J]. Energy, 2010,35(11):4467-4472.
- [2] Wang S, Zhang L, Zhao B, et al. Mitigation potential of mercury emissions from coal-fired power plants in China [J]. Energy & Fuels, 2012,26(8):4635-4642.
- [3] 姚明宇,聂剑平,张立欣,等.燃煤电站锅炉烟气污染物一体化协同治理技术 [J]. 热力发电, 2016,45(3):8-12.
Yao M Y, Nie J P, Zhang L X, et al. Integrative flue-gas pollutants removal technology for coal-fired utility boiler [J]. Thermal Power Generation. 2016,45(3):8-12.
- [4] GB 13223-2011 火电厂大气污染物排放标准 [S].
GB 13223-2011 Emission standard of air pollutants for thermal power plants [S].
- [5] DB31/933-2015 大气污染物综合排放标准 [S].
DB31/933-2015 Air pollutant release standard [S].

- [6] Senior C L, Helble J J, Sarofim A F. Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion sources [J]. Fuel Processing Technology, 2000,65(00):263-288.
- [7] Yamaguchi A, Akiho H, Ito S. Mercury oxidation by copper oxides in combustion flue gases [J]. Powder Technology, 2008,180(1/2):222-226.
- [8] 董晓真.同时脱硝脱汞催化剂研究进展 [J]. 山东化工, 2016,(19):58-59.
- Dong X Z. Research and development of denitrification and demercuration catalysts [J] Shandong Chemical Industry, 2016,(19):58-59.
- [9] Li H, Wu C, 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.
- [10] Benson S A, Laumb J D, Crocker C R. Adsorption of mercury vapor on the surface of activated carbons modified by oxidation or iodization [J]. Fuel Processing Technology, 2005,86(5):577-613.
- [11] 张安超,张洪良,宋 军,等. Mn-Co/MCM-41 吸附剂表征及脱除烟气中单质汞研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(5):1319-1327.
- Zhang A C, Zhang H L, Song J, et al. Characterization and performance of Mn-Co/MCM-41 for elemental mercury removal from simulated flue gas [J]. China Environmental Science, 2015,35(5):1319-1327.
- [12] 高 鹏,向 军,张安超.壳聚糖吸附剂脱除燃煤模拟烟气中汞的试验研究 [J]. 中国环境科学, 2010,30(6):733-737.
- Gao P, Xiang J, Zhang A C. Experiment of macromolecular chitosan adsorbent to remove element mercury in the simulative flue gas of coal combustion [J]. China Environmental Science, 2010,30(6):733-737.
- [13] 王 靓,黄亚继,关正文,等.商用 SCR 催化剂氧化汞性能实验研究 [J]. 环境科学与技术, 2017,42(7):147-151.
- Wang L, Huang Y J, Guan Z W, et al. Experimental study on mercury oxidation efficiencies of commercial SCR catalyst [J]. Environmental Science & Technology, 2017,42(7):147-151.
- [14] 陈亚南.Mo-Mn/TiO₂ 催化剂脱硝脱汞的实验研究 [D]. 南京:东南大学, 2017.
- Chen Y N. Experimental study of denitrification and demercuration by Mo-Mn/TiO₂ catalysts [D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [15] 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.
- Hu P, Duan Y F, Chen Y N, et al. Characteristics of denitrification and mercury removal by Mo-Mn/TiO₂ catalysts [J]. China Environmental Science. 2018,38(2):523-531.
- [16] Zhang J, Li C, Zhao L, et al. A sol-gel Ti-Al-Ce-nanoparticle catalyst for simultaneous removal of NO and Hg⁰ from simulated flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,313:1535-1547.
- [17] Fan X, Li C, Zeng G, et al. The effects of Cu/HZSM-5 on combined removal of Hg⁰ and NO from flue gas [J]. Fuel Processing Technology, 2012,104:325-331.
- [18] 刘海岩.铈基脱硝催化剂的研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2017.
- Liu H Y. Study on Ce-based catalysts for the removal of NO_x [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [19] Xu W, Yu Y, Zhang C, et al. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(6):1453-1457.
- [20] Ma Z, Wu X, Feng Y, et al. Effects of WO₃ doping on stability and N₂O escape of MnO_x-CeO₂ mixed oxides as a low-temperature SCR catalyst [J]. Catalysis Communications, 2015,69:188-192.
- [21] 邱 枫.Ce 基催化剂在烟气低温 NH₃-SCR 中脱硝性能的研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- Qiu F. The study of Ce-based catalysts in low temperature NH₃-SCR DeNO_x [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [22] Zhou Q, Duan Y, Hong Y, et al. Experimental and kinetic studies of gas-phase mercury adsorption by raw and bromine modified activated carbon [J]. Fuel Processing Technology, 2015,134:325-332.
- [23] Xie Y C, Tang Y Q. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports: applications to heterogeneous catalysis [M]//Advances in catalysis. Academic Press, 1990,37:1-43.
- [24] 朱振武.脱硫石膏中有害痕量元素再释放机理研究 [D]. 北京:清华大学, 2017.
- Zhu Z W. Research on the re-emission mechanism of toxic trace elements in FGD gypsum [D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [25] Liu R, Xu Y, Ye F, et al. Influence of transition metal (Fe, Co, and Ag) doping on the MnO_x-CeO₂/Ti-bearing blast furnace slag catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature [J]. New Journal of Chemistry, 2017,41(19):11299-11307.
- [26] Lu P, Li C, Zeng G, et al. Low temperature selective catalytic reduction of NO by activated carbon fiber loading lanthanum oxide and ceria [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010,96(1/2):157-161.
- [27] Wu Z, Jin R, Liu Y, et al. Ceria modified MnO_x/TiO₂ as a superior catalyst for NO reduction with NH₃ at low-temperature [J]. Catalysis Communications. 2008,9(13):2217-2220.
- [28] 王 渊.铈基 SCR 催化剂脱硝脱汞一体化的研究 [D]. 武汉:华中科技大学, 2015.
- Wang Y. Simultaneous removal of NO and mercury over CeO₂-TiO₂ catalysts in SCR [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2015.
- [29] Yan R, Liang D T, Tsen L, et al. Bench-scale experimental evaluation of carbon performance on mercury vapour adsorption [J]. Fuel, 2004, 83(17/18):2401-2409.
- [30] 徐程峙,辜 敏.V₂O₅/AC 中温 SCR 催化剂的制备及其脱硝性能研究 [J]. 炭素技术, 2015,34(4):37-41.
- Xu C Z, Gu M. Study on the preparation and denitrification performance of V₂O₅/AC medium temperature SCR catalyst [J]. Carbon Techniques. 2015,34(4):37-41.
- [31] Granite E J, Pennline H W, Hargis R A. Novel sorbents for mercury removal from flue gas [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000,39(4):1020-1029.
- [32] 朱崇兵,金保升,李 锋,等.SO₂ 氧化对 SCR 法烟气脱硝的影响 [J]. 锅炉技术, 2008,(3):68-72.
- Zhu C B, Jin B S, Li F, et al. Effect of SO₂ oxidation on SCR-DeNO_x [J]. Boiler Technology, 2008,(3):68-72.

作者简介: 耿新泽(1995-),男,山西晋中人,东南大学博士研究生,主要从事燃煤烟气多种污染物治理技术研究.发表论文 2 篇.