

文章编号: 0253-2409(2015)05-0628-07

## 改性 SCR 催化剂对 $\text{Hg}^0$ 催化氧化性能的研究

赵莉, 何青松, 李琳, 陆强, 董长青, 杨勇平

(华北电力大学 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京 102206)

**摘要:** 采用一系列金属氧化物对商用 SCR 催化剂进行掺杂改性, 筛选出最优 Ce 掺杂 SCR 催化剂, 模拟实际烟气组分, 考察了 Ce 改性催化剂对烟气中  $\text{Hg}^0$  氧化的影响。实验结果表明, Ce 掺杂比例适当可显著提高其催化活性, Ce 最佳负载量为 9% 时,  $\text{Hg}^0$  的催化氧化效率比未掺杂 SCR 催化剂提高近 40%, BET 和 XRD 也显示,  $\text{CeO}_2$  在催化剂表面分散程度较好, 未出现聚集现象。烟气工况对  $\text{Hg}^0$  的催化氧化具有重要影响, 其中, 烟气组分 HCl 显著促进了 Ce 改性催化剂对  $\text{Hg}^0$  的氧化, 在一定温度范围内,  $\text{Hg}^0$  的氧化效率随着温度升高而增加, 在最佳空速、温度和烟气组分浓度时,  $\text{Hg}^0$  的催化氧化效率可达 95.11%。此外, 掺杂  $\text{CeO}_2$  之后 SCR 催化剂的脱硝性能并未受到影响。

**关键词:** 改性 SCR 催化剂;  $\text{Hg}^0$ ; 催化氧化技术

**中图分类号:** X51 **文献标识码:** A

## Research on the catalytic oxidation of $\text{Hg}^0$ by modified SCR catalysts

ZHAO Li, HE Qing-song, LI Lin, LU Qiang, DONG Chang-qing, YANG Yong-ping

(National Engineering Laboratory for Biomass Power

Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract:** A series of metal oxides were employed to modify the commercial SCR catalyst, and the Ce modified SCR catalyst was selected and then subjected to detailed catalytic oxidation of  $\text{Hg}^0$  by using the simulated flue gas. The results indicated that the catalytic activity of the catalyst was increased remarkably after the Ce modification, and the highest catalytic oxidation of  $\text{Hg}^0$  was obtained from the modified SCR catalyst with 9% Ce loading, being 40% higher than that of the non-modified SCR catalyst. The BET and XRD analysis indicated that the surface area of the 1% ~ 9% Ce modified SCR catalyst was no significant change compared with the non-modified SCR catalyst, and the  $\text{CeO}_2$  was well dispersed on the catalyst surface, without any aggregation. The flue gas condition had great effects on the  $\text{Hg}^0$  conversion. The catalytic oxidation of  $\text{Hg}^0$  would be significantly increased by HCl, and also increased as the increasing of the temperature in a certain range. The highest catalytic oxidation efficiency reached 95.11% at the optimal space velocity, temperature and flue gas components. In addition, the  $\text{CeO}_2$  doping did not affect the denitration efficiency of the SCR catalyst.

**Key words:** modified SCR catalyst;  $\text{Hg}^0$ ; catalytic oxidation

煤在中国能源结构中一直占主导地位, 其中, 一半以上的煤直接为燃煤电厂所用。中国煤中汞的平均含量约为 0.2 mg/kg, 显著高于世界范围内煤的平均含汞量 0.13 mg/kg<sup>[1]</sup>, 这使得中国燃煤电厂汞污染控制面临更严峻的考验。2011 年 7 月, 环保部发布的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223—2011) 规定, 从 2015 年 1 月 1 日起, 燃煤锅炉汞及其化合物的排放量低于 0.03 mg/m<sup>3</sup><sup>[2]</sup>。因此, 降低火电厂汞排放量是继除尘、脱硫、脱硝后又一更加严格的环保要求。

燃煤电厂烟气中汞主要以单质汞 ( $\text{Hg}^0$ )、氧化态汞 ( $\text{Hg}^{2+}$ )、颗粒态汞 ( $\text{Hg}^p$ ) 3 种形式存在, 其中, 单质汞占烟气中总汞含量的 70% 以上<sup>[3]</sup>。  $\text{Hg}^p$  可以

通过除尘器除去,  $\text{Hg}^{2+}$  易溶于水可被湿法洗涤系统所捕获而脱除,  $\text{Hg}^0$  由于易挥发、不易溶于水而难以被现有污染物控制设备去除<sup>[4-6]</sup>。因此, 如何利用现有污染物控制设备将  $\text{Hg}^0$  转化为易脱除的  $\text{Hg}^{2+}$  是当前研究的重点。

选择性催化还原法 (SCR) 是目前世界各国应用最为广泛的烟气脱硝技术, 研究显示, 传统的商业钒钛体系 ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ) SCR 催化剂对烟气中  $\text{Hg}^0$  具有协同催化氧化作用, 可将  $\text{Hg}^0$  氧化为  $\text{Hg}^{2+}$  再通过湿法脱硫设备脱除<sup>[7-11]</sup>。然而, 由于受烟气组分和各种反应条件的影响, 现有 SCR 催化剂对  $\text{Hg}^0$  的氧化效率较低<sup>[12-14]</sup>。目前, 世界各国学者研究了多种新型催化剂用于烟气中汞的催化氧化, 例

收稿日期: 2015-01-08; 修回日期: 2015-03-10。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973 计划, 2015CB251501); 中央高校基本科研业务费 (2014ZD17)。

联系作者: 赵莉 (1969-), 女, 博士, 副教授, 主要从事燃煤污染物控制技术研究, E-mail: zhaoli9533@163.com。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

如,  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$  [15,16]、 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [17]、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  [18,19]、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  [20]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  [21,22]、 $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  [23]等催化剂均获得了较高的汞脱除效率,但是这些SCR脱硝催化剂组分不同于传统V-W/T脱硝催化剂,其实际应用于烟气脱硝具有较大的不确定性。由于传统商用钒钛体系SCR催化剂的高效性、稳定性以及经济可行性,其用于电厂烟气脱硝已有20多年的历史。因此,研究在不改变现有商用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 组分的基础上,添加多种氧化物为第二助剂,以增强SCR催化剂对汞的催化氧化性能。研究从多种氧化物改性的催化剂中筛选出最优SCR催化剂,优化其负载量,并在模拟烟气实验台上考察了烟气组分、温度、空速等因素对其氧化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

实验中改性SCR催化剂均采用浸渍法制备,在商用钒钛催化剂( $1\text{V}_2\text{O}_5\text{-}9\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 质量分数为1%,  $\text{WO}_3$ 质量分数为9%)基础上,以相应金属硝酸盐( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )为催化剂第二助剂前驱物。制备过程为:将水溶性金属硝酸盐溶液与偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )、偏钨酸铵( $3(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 7\text{WO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )溶液混合后超声浸渍于锐钛矿型二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )载体4 h,于110℃干燥12 h,并在550℃空气氛围中焙烧4 h后,过20~40目筛研磨筛分,制得5Ni/ $1\text{V}_2\text{O}_5\text{-}9\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (5% Ni/SCR)、5Mn/ $1\text{V}_2\text{O}_5\text{-}9\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (5% Mn/SCR)、5Cu/ $1\text{V}_2\text{O}_5\text{-}9\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (5% Cu/SCR)、5Fe/ $1\text{V}_2\text{O}_5\text{-}9\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (5% Fe/SCR)、Ce/ $1\text{V}_2\text{O}_5\text{-}9\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (Ce/SCR)等一系列不同金属氧化物掺杂的SCR脱硝催化剂,其中,掺Ce的质量比分别为1%、5%、9%、13%。

### 1.2 实验装置

模拟实验装置示意图见图1,主要由模拟气体钢瓶、汞蒸气发生器、催化氧化反应器、在线测汞仪、尾气处理等部分构成。在实验中,将汞渗透管置于恒温水浴中,通入恒定流量的高纯 $\text{N}_2$ 作为载气,流量由质量流量计精确控制,其中,HCl浓度同样以质量流量计精确控制。各组份气体模拟实际电厂中的浓度进行配比,总流量为0.25 L/min;在汞蒸气经过的管路,均加装伴热带以防汞蒸气冷凝吸附。实验中,模拟烟气在混合气罐中混合均匀后,进入管式

炉与汞蒸气混合,实验利用GMA3212(上海北裕分析仪器有限公司)在线检测烟气中单质汞浓度。

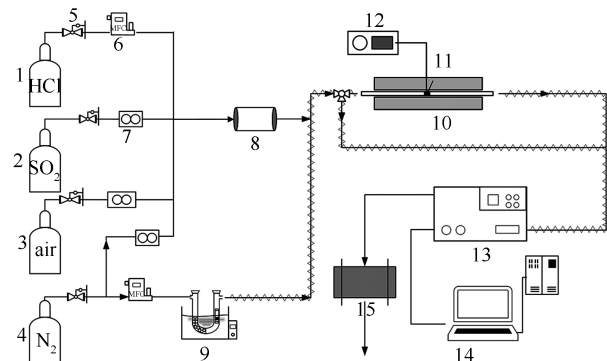


图1 模拟实验台装置示意图

Figure 1 Schematic of the simulated device

- 1~4: gas cylinders; 5: valve; 6: mass flowcontroller; 7: volume flowcontroller; 8: gas mixer; 9: mercury generator; 10: heat insulator; 11: reactor; 12: thermostat; 13: realtime mercury analyzer; 14: computer; 15: exhaust absorbing device

### 1.3 催化剂的表征

利用Autosorb-iQ型物理吸附仪(Quantachrome公司),在77 K下进行催化剂比表面积和孔径分布的测定,催化剂的晶型结构由Rotaflex型X射线衍射仪(Rigaku公司)进行测定,采用Cu的 $K\alpha$ 射线( $\lambda=0.15406\text{ nm}$ )激发,10°~80°扫描。

### 1.4 实验方法

称取0.200 g催化剂粉末置于石英管中,并用石英棉在两端固定。连接好管路,通入模拟烟气(典型烟气工况:温度350℃,187  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{Hg}^0$ , 7.5  $\text{mg}/\text{m}^3$  HCl, 827  $\text{mg}/\text{m}^3$   $\text{SO}_2$ , 5%  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ 平衡气,空速20000  $\text{h}^{-1}$ ,总流量保持0.25 L),待管式炉升温至350℃后,开始调整测汞仪,仪器稳定之后,打开水浴锅(温度设定为85℃),待出口 $\text{Hg}^0$ 稳定之后检测汞的浓度, $\text{Hg}^0$ 的氧化效率计算公式如下:

$$\eta = \frac{\text{Hg}_{\text{in}}^0 - \text{Hg}_{\text{out}}^0}{\text{Hg}_{\text{in}}^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\text{Hg}_{\text{in}}^0$ 、 $\text{Hg}_{\text{out}}^0$ 分别为石英管入、出口单质汞浓度。在实验中, $\text{Hg}^0$ 的初始浓度始终为187  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。所测数据均是在 $\text{Hg}^0$ 浓度保持恒定之后进行记录,即吸附达到平衡,入口与出口的差值可认为因氧化而减少的量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属氧化物改性SCR催化剂的筛选

图2为掺杂不同金属元素SCR催化剂对 $\text{Hg}^0$

催化氧化的影响。由图2可知,在4种不同烟气氛围条件下,实验考察了未掺杂SCR、5% Ni/SCR、5% Mn/SCR、5% Cu/SCR、5% Fe/SCR、5% Ce/SCR催化剂对汞催化氧化效率的影响。结果表明,在烟气组分HCl和SO<sub>2</sub>共存条件下,掺杂金属Ni、Mn、Cu、Fe、Ce均不同程度提高了SCR催化对Hg<sup>0</sup>的催化氧化作用,其中,掺杂Ce和Cu的效果最好,其分别比未掺杂SCR催化剂提高了近40%和25%。实验结果还可看出,烟气组分HCl对Hg<sup>0</sup>的氧化存在明显促进作用,实验中各种金属掺杂的SCR催化剂,在烟气组分存在HCl的条件下,Hg<sup>0</sup>的脱除效率比无HCl条件下高出4~6倍,可见HCl是对Hg<sup>0</sup>氧化起重要影响作用的烟气组分;除Ce掺杂催化剂外,烟气组分SO<sub>2</sub>存在对Hg<sup>0</sup>的氧化略有抑制,特别是Ni掺杂催化剂在无HCl存在时,SO<sub>2</sub>明显抑制了其Hg<sup>0</sup>的氧化,对Ce掺杂催化剂SO<sub>2</sub>未表现出抑制作用。推测其原因可能是由于Ce可以在氧化和还原条件下实现CeO<sub>2</sub>与Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间转换,形成Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>氧化还原对,其具有强大的储氧能力<sup>[24]</sup>。Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>氧化还原对在转换过程中可以产生一些具有高反应活性的氧空位及体相氧,增强了催化剂与烟气中Hg<sup>0</sup>、HCl等的化学吸附作用,使催化剂上HCl转化为活性中间物质,从而提高了氧化率,同时,Ce的加入降低了SO<sub>2</sub>与Hg<sup>0</sup>的竞争吸附,使催化剂保持良好的抗SO<sub>2</sub>中毒性能<sup>[25,26]</sup>。根据以上实验结果,研究选择Ce作为掺杂元素并对其进行优化。

表1 催化剂的比表面积和孔结构

Table 1 Specific surface area and pore structure of the catalysts

Catalyst	Specific surface area $A/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume $v/(cm^3 \cdot g^{-1})$	Average pore diameter $d/nm$
SCR	72.09	0.42	23.39
1% Ce/SCR	71.68	0.41	22.84
5% Ce/SCR	71.23	0.40	22.28
9% Ce/SCR	70.61	0.40	23.33
13% Ce/SCR	67.67	0.36	17.89

图3为未掺杂SCR催化剂和Ce掺杂SCR催化剂的XRD谱图,由图3可知,不同Ce负载量催化剂的XRD谱图均表现为明显的锐钛矿相TiO<sub>2</sub>峰值,而无金红石相TiO<sub>2</sub>衍射峰。活性组分CeO<sub>2</sub>在1%~9%的负载量下未检测到明显晶峰,其在催化剂表面分散程度较好。随着Ce含量增加至13%,在28.38°时检测到CeO<sub>2</sub>晶峰,说明活性组分Ce的掺杂量并非越高越好,在较高掺杂量下会出现CeO<sub>2</sub>晶簇在SCR催化剂表面的聚集,降低其比表面积,进一步会导致堵塞而使孔径减小,13% Ce/SCR催

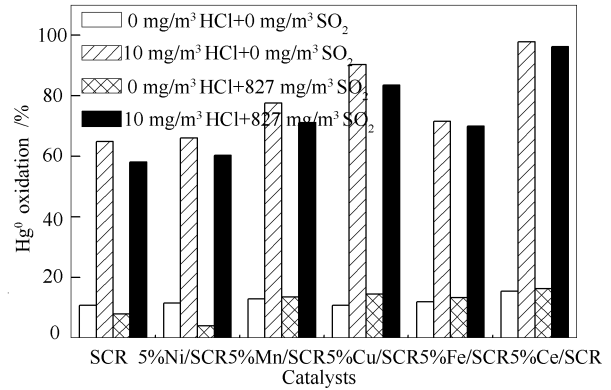


图2 掺杂不同金属元素SCR催化剂对Hg<sup>0</sup>催化氧化的影响

Figure 2 Effect of different doping metallic elements on the mercury catalytic oxidation experimental conditions; reaction temperatures 350 °C, 5% O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> as balance gas, GHSV = 20 000 h<sup>-1</sup>

## 2.2 催化剂的微观表征

不同Ce掺杂比例的改性SCR催化剂的比表面积、孔容和平均孔径测定结果见表1。由表1可知,1%~9% Ce/SCR掺杂催化剂的比表面积与未掺杂SCR催化剂相比并未出现明显变化,也未引起孔容和平均孔径的显著变化;但随着Ce掺杂比例的进一步升高,13% Ce/SCR掺杂催化剂的比表面积比未掺杂催化剂略有缩小,且引起平均孔径比未掺杂催化剂缩小23.5%,这是由于在较大负载量条件下,在催化剂表面形成了晶相的CeO<sub>2</sub>所致。

催化剂的BET数据也证明了这一点。实验同时在各组成催化剂中未检测到WO<sub>3</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的晶峰,说明两者在SCR催化剂中组成比例合适,分散程度较高。

## 2.3 催化剂负载量的影响

在空速为2×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>,反应温度为350 °C的实验条件下,图4为不同负载量的Ce掺杂SCR催化剂(SCR、1% Ce/SCR、5% Ce/SCR、9% Ce/SCR、13% Ce/SCR)对Hg<sup>0</sup>的催化氧化效率。

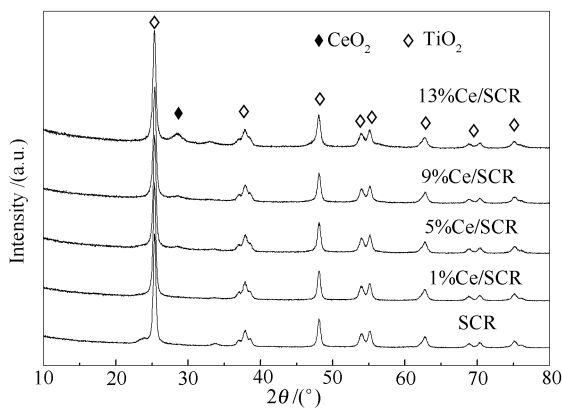


图3 不同负载量 Ce/SCR 催化剂的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of different Ce loaded catalysts

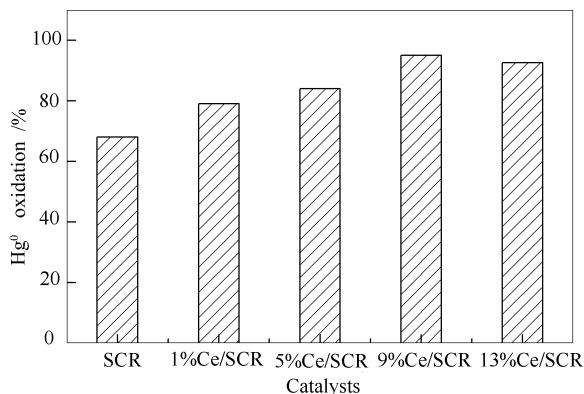
图4 不同负载量 Ce/SCR 催化剂对 Hg<sup>0</sup>催化氧化率的影响

Figure 4 Effect of Ce loaded on the mercury catalytic oxidation

experimental conditions; reaction temperatures 350 °C, 7.5 mg/m<sup>3</sup> HCl, 827 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> as balance gas, GHSV=20 000 h<sup>-1</sup>

由图4可知,在Ce含量低于9%时,随着Ce含量的增加,Hg<sup>0</sup>氧化效率随之增加,在Ce含量为9%时,氧化效率达到95.11%,但Ce含量继续增加至13%时,氧化效率则略有降低,为92.66%。推测其原因可能是由于Ce含量较低时,其均匀分布在载体上,当负载量超过一定浓度后,Ce就会在催化剂上团聚并结晶,使有效Ce含量减少,这一结论与BET和XRD表征的结果是一致的,即Ce掺杂改性SCR催化剂存在最佳负载量。综合各因素,研究选择9%Ce/SCR来考察烟气组分、烟气温度等因素对其影响。

#### 2.4 烟气组分及HCl对Hg<sup>0</sup>氧化效率的影响

图5考察了无SCR催化剂,各烟气组分在均相条件下对Hg<sup>0</sup>的影响。实验在温度为350 °C、总流量保持不变的条件下,向含Hg<sup>0</sup>的氮气气流中的“a”、“b”、“c”3点依次添加5% O<sub>2</sub>、827 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>、

7.5 mg/m<sup>3</sup> HCl。结果表明,在整个实验过程中Hg<sup>0</sup>的浓度没有发生明显变化,说明各烟气组分在无催化剂条件下,对Hg<sup>0</sup>没有氧化效果。

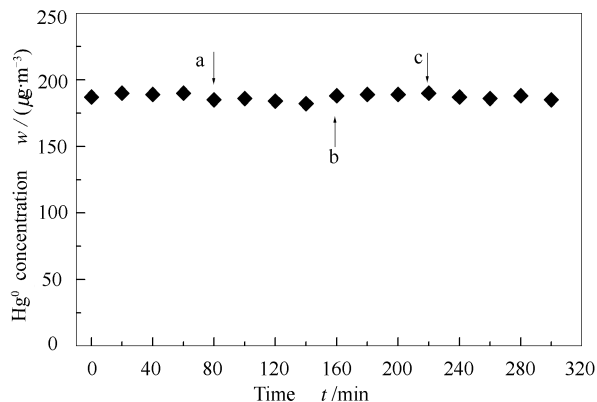
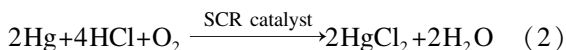
图5 无催化剂下烟气组分对Hg<sup>0</sup>氧化的影响

Figure 5 Effect of gas composition on the mercury oxidation without SCR catalyst

图6(a)给出了O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、HCl等烟气组分单独存在或共存条件下,9%Ce/SCR催化剂对Hg<sup>0</sup>催化氧化的影响。由图6(a)可知,在O<sub>2</sub>和SO<sub>2</sub>分别存在条件下,催化剂对Hg<sup>0</sup>的催化氧化率均极低,分别为5.47%、3.46%。当两者共存时,氧化率略有提高,为12.38%,在此条件下向其中添加10 mg/m<sup>3</sup> HCl,氧化效率可达91.34%。由此可推断,HCl对汞的催化氧化有极大的促进作用,这可能是由于HCl不存在时,Hg<sup>0</sup>可被O<sub>2</sub>或晶格氧氧化,但其反应能垒很高,反应很难发生<sup>[27]</sup>,故在此烟气条件下Hg<sup>0</sup>氧化率极低。图6(b)考察了不同HCl浓度对汞的氧化率影响,实验结果表明,随着HCl浓度的增加,Hg<sup>0</sup>的氧化效率逐渐增加,这也说明HCl的存在与否对Hg<sup>0</sup>的氧化反应起着至关重要的作用。世界各国许多研究<sup>[28-30]</sup>表明,HCl可显著促进Hg<sup>0</sup>氧化,即浓度越高Hg<sup>0</sup>的氧化效率越高,尽管HCl促进汞氧化机理<sup>[31-33]</sup>有不同的解释,但得到普遍认同的是,Hg<sup>0</sup>在SCR催化剂表面发生如下反应而被氧化为二价汞<sup>[34]</sup>:



#### 2.5 温度的影响

图7为不同温度下9%Ce/SCR催化剂对HCl的催化氧化效率。由图7可知,在烟气温度低于380 °C时,随着温度的提高,氧化效率随之增加,在380 °C时,氧化效率为86.59%,但当温度继续提高至410 °C时,氧化效率则略有降低至79.38%。目前,对于SCR汞形态转化反应的研究认为其反应机

理主要分为 Deacon processes<sup>[32]</sup>、Langmuir-Hinshelwood model<sup>[33]</sup>、Eley-Rideal model<sup>[34]</sup> 3种, 尽管3种反应机理对 Hg<sup>0</sup>的氧化有不同的反应历程, 但3种反应机理均表明, Hg<sup>0</sup>在 SCR 催化剂表面吸附不是简单的物理吸附, 而是化学吸附, 在一定温

度范围内, 随着温度的提高, 能够达到反应所需活化能的分子数目增加, 催化剂对 Hg<sup>0</sup>的化学吸附得到增强, Hg<sup>0</sup>的氧化转化率增加, 但温度超过一定值后, Hg<sup>0</sup>的脱附作用增强, 其氧化效率降低<sup>[35]</sup>。

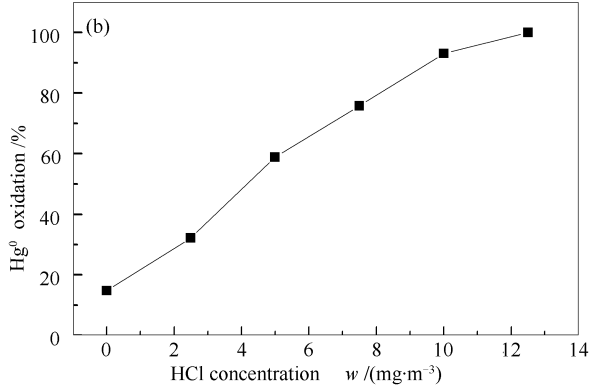
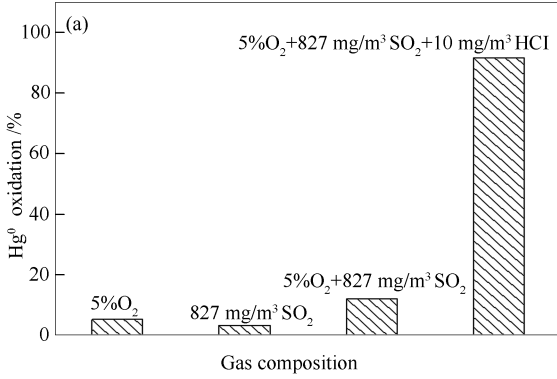


图6 烟气组分及 HCl 对 Hg<sup>0</sup>催化氧化效率的影响

Figure 6 Effect of gas composition and HCl on the mercury catalytic oxidation

experimental conditions; (a): reaction temperatures 350 °C, N<sub>2</sub> as balance gas, GHSV=20 000 h<sup>-1</sup>;

(b): reaction temperatures 350 °C, 0 ~ 12.5 mg/m<sup>3</sup> HCl, 827 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> as balance gas, GHSV=20 000 h<sup>-1</sup>

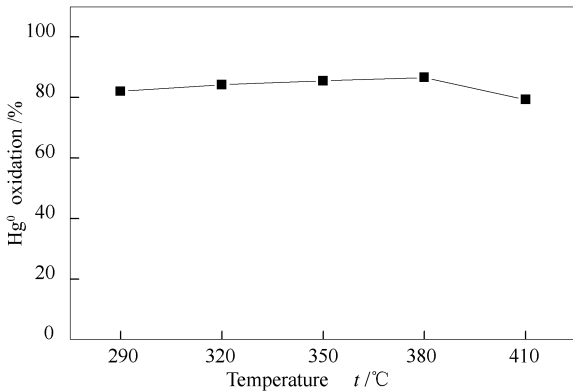


图7 不同温度对 Hg<sup>0</sup>催化氧化效率的影响

Figure 7 Effect of reaction temperature on the mercury catalytic oxidation

experimental conditions: 7.5 mg/m<sup>3</sup> HCl, 827 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> as balance gas, GHSV=20 000 h<sup>-1</sup>

### 2.6 空速的影响

空速是单位时间单位体积催化剂所处理的原料量, 其反应了烟气在催化剂上的停留时间, 图8为不同空速下, 9% Ce/SCR 催化剂对 Hg<sup>0</sup>的催化氧化率。由图8可以看出, 随着空速的增加, 催化剂对汞的催化氧化效率降低, 在空速较低, 如空速为 1×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>时, Hg<sup>0</sup>的氧化效率可达 100%。由于催化剂对汞的催化氧化反应是一个非均相催化氧化反应, 其反应物, 包括烟气组分 (HCl、SO<sub>2</sub>或 Hg<sup>0</sup>) 需要吸附到催化剂表面活性中心反应才能进行, 当空速

增加时, 烟气与催化剂有效接触时间变短, 吸附到催化剂上反应物的浓度降低, 导致了 Hg<sup>0</sup>氧化效率降低。SCR 技术在燃煤电站实际运行过程中空速变化是比较小的, 因此, 依靠降低空速增加 Hg<sup>0</sup>氧化效率并不可行, 只有增加催化剂表面活性中心的数量及加强其对 Hg<sup>0</sup>的吸附能力才是增强单质汞转化的有效途径。

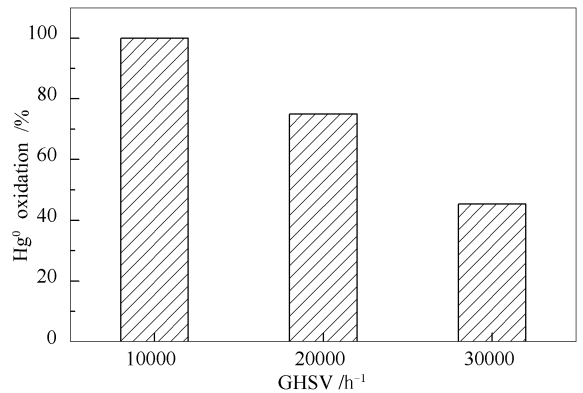


图8 不同空速对 Hg<sup>0</sup>催化氧化效率的影响

Figure 8 Effect of space velocity on the mercury catalytic oxidation

experimental conditions: reaction temperatures 350 °C, 7.5 mg/m<sup>3</sup> HCl, 827 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> as balance gas

### 2.7 掺 Ce 改性 SCR 催化剂对脱硝效率的影响

利用现有 SCR 脱硝设备和工艺对燃煤烟气进

行汞脱除的前提条件是保证脱硝效率不能受到影响。因此,实验在NO初始浓度为503 mg/m<sup>3</sup>、温度为350 ℃、空速为1.19×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>,保持SO<sub>2</sub>浓度为733 mg/m<sup>3</sup>、NH<sub>3</sub>浓度为292 mg/m<sup>3</sup>、3.4% O<sub>2</sub>浓度条件下,考察了不同比例Ce掺杂改性SCR催化剂对脱硝效率的影响。实验结果表明,未掺杂SCR催化剂,在实验中的脱硝效率为97.5%,掺杂CeO<sub>2</sub>之后的1% Ce/SCR、5% Ce/SCR、9% Ce/SCR和13% Ce/SCR催化剂的脱硝效率有一定的升高,分别为98.1%、98.5%、99.5%和99.4%。由此可知,掺杂CeO<sub>2</sub>之后的SCR催化剂对Hg<sup>0</sup>催化氧化能力提升的同时,脱硝效率并未受到负面影响。

### 3 结论

实验考察了不同金属氧化物掺杂的SCR脱硝催化剂对烟气Hg<sup>0</sup>催化氧化的影响,结果表明,Ce

掺杂SCR脱硝催化剂对烟气Hg<sup>0</sup>的催化氧化效果显著;BET和XRD分析显示,Ce掺杂比例适当可提高改性SCR催化剂的催化活性,不会引起催化剂比表面积、孔径等物理特征发生显著变化,但Ce掺杂比例较高时,会出现CeO<sub>2</sub>晶簇在SCR催化剂表面聚集现象,进而降低其催化活性。研究中Ce含量为9%时,Hg<sup>0</sup>的催化氧化效率达到最大值,比未掺杂SCR催化剂对Hg<sup>0</sup>的氧化率提高近40%。

烟气组分HCl的存在与Hg<sup>0</sup>的氧化效率成正相关,在HCl、O<sub>2</sub>和Ce掺杂SCR催化剂共同作用下,Hg<sup>0</sup>在催化剂表面被氧化为Hg<sup>2+</sup>;在温度低于380℃范围内,随着烟气温度的提高,Ce掺杂改性SCR脱硝催化剂对Hg<sup>0</sup>的氧化效率增强;此外,降低空速也易于Hg<sup>0</sup>的催化氧化,同时掺杂CeO<sub>2</sub>之后SCR催化剂的脱硝性能并未受到影响。

### 参考文献

- [1] 蒋靖坤,郝吉明,吴焯,STREETS D G,段雷,田贺忠.中国燃煤汞排放清单的初步建立[J].环境科学,2005,26(2):34-39.  
(JIANG Jing-kun, HAO Ji-ming, WU Ye, STREETS D G, DUAN Lei, TIAN He-zhong. Development of mercury emission inventory from coal combustion in China[J]. Environ Sci, 2005, 26(2): 34-39.)
- [2] GB13223—2011,火电厂大气污染物排放标准[S].  
(GB13223—2011, Emission standard of air pollutants for thermal power plants[S].)
- [3] SENIOR C L, HELBLE J J, SAROFIM A F. Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion sources[J]. Fuel Process Technol, 2000, 65-66: 263-288.
- [4] PUDASAINEE D, LEE S H, KIM J H, JANG H N, CHO S J, SEO Y C. Oxidation, reemission and mass distribution of mercury in bituminous coal-fired power plants with SCR, CS-ESP and wet FGD[J]. Fuel, 2012, 93: 312-318.
- [5] WILCOX J E, RUPP S C, YING D H, LIM A S, NEGREIRA A, KIRCHOFER A, FENG F, LEE K. Mercury adsorption and oxidation in coal combustion and gasification processes[J]. Int J Coal Geol, 2012, 90-91: 4-20.
- [6] PAVLISH J H, SONDRER E A, MANN M D, OLSON E S, GALBREATH K C, LAUDAL D L, BENSON S A. Status review of mercury control options for coal-fired power plants[J]. Fuel Process Technol, 2003, 82(2/3): 89-165.
- [7] PUDASAINEE D, LEE S J, LEE S H, KIM J H, JANG H N, CHO S J, SEO Y C. Effect of selective catalytic reactor on oxidation and enhanced removal of mercury in coal-fired power plants[J]. Fuel, 2010, 89(4): 804-809.
- [8] YANG J, YANG Q, SUN J, LIU Q, ZHAO D, GAO W, LIU L. Effects of mercury oxidation on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst properties in NH<sub>3</sub>-SCR process[J]. Catal Commun, 2015, 59: 78-82.
- [9] LEE W J, BAE G N. Removal of elemental mercury (Hg(O)) by nanosized V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(5): 1522-1527.
- [10] 钟雨萍,曹晏,李文英,潘伟平,谢克昌.燃煤电厂污染控制单元对汞释放的控制作用[J].燃料化学学报,2010,38(6):641-646.  
(ZHONG Li-ping, CAO Yan, LI Wen-ying, PAN Wei-ping, XIE Ke-chang. Effect of the existing air pollutant control devices on mercury emission in coal-fired power plants[J]. J Fuel Chem Technol, 2010, 38(6): 641-646.)
- [11] 李建荣,何焱,商雪松,陈进生,喻小伟,姚沉君.SCR脱硝催化剂对烟气中零价汞的氧化效率研究[J].燃料化学学报,2012,40(2):241-246.  
(LI Jian-rong, HE Chi, SHANG Xue-song, CHEN Jin-sheng, YU Xiao-wei, YAO Yuan-jun. Oxidation efficiency of elemental mercury in flue gas by SCR De-NO<sub>x</sub> catalysts[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, 40(2): 241-246.)
- [12] 殷立宝,褚玉群,徐齐胜,朱振武,杜雯,安忠义.中国燃煤电厂汞排放规律[J].中国电机工程学报,2013,33(29):1-10.  
(YIN Li-bao, ZHUO Yu-qun, XU Qi-sheng, ZHU Zhen-wu, DU Wen, AN Zhong-yi. Mercury emission from coal-fired power plants in China[J]. Proc Chin Soc Electrical Eng, 2013, 33(29): 1-10.)
- [13] 许月阳,薛建明,王宏亮,李兵,管一明,刘璐.燃煤烟气常规污染物净化设施协同控制汞的研究[J].中国电机工程学报,2014,34(23):3924-3931.  
(XU Yue-yang, XUE Jian-ming, WANG Hong-liang, LI Bing, GUAN Yi-ming, LIU Jun. Research on mercury collaborative control by conventional pollutants purification facilities of coal-fired power plants[J]. Proc Chin Soc Electrical Eng, 2014, 34(23): 3924-3931.)
- [14] STRAUBE S, HAHN T, KOESER H. Adsorption and oxidation of mercury in tail-end SCR-DeNO<sub>x</sub> plants-Bench scale investigations and speciation experiments[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 79(3): 286-295.
- [15] LI H L, WU C Y, LI Y, ZHANG J Y. Superior activity of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for catalytic oxidation of elemental mercury at low flue gas temperatures[J]. Appl Catal B: Environ, 2012, 111: 381-388.

- [16] JI L, SREEKANTH P M, SMIRNIOTIS P G, THIEL S W, PINTO N G. Manganese oxide/titania materials for removal of  $\text{NO}_x$  and elemental mercury from flue gas[J]. *Energy Fuels*, 2008, **22**(4): 2299-2306.
- [17] 王鹏鹰, 苏胜, 向军, 曹蕃, 尤默, 胡松, 孙路石, 张良平. 低温 SCR 催化剂脱硝脱汞实验研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2014, **20**(5): 423-427.  
(WANG Peng-ying, SU Sheng, XIANG Jun, CAO Fan, YOU Mo, HU Song, SUN Lu-shi, ZHANG Liang-ping. Experimental study on NO reduction and  $\text{Hg}^0$  oxidation over low temperature SCR[J]. *Catal Combust Sci Technol*, 2014, **20**(5): 423-427.)
- [18] LI Y, MURPHY P D, WU C Y, POWERS K W, BONZONGO J C. Development of silica/vanadia/titania catalysts for removal of elemental mercury from coal-combustion flue gas[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(14): 5304-5309.
- [19] LI H L, WU C Y, LI Y, ZHANG J Y. Oxidation and capture of elemental mercury over  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts in simulated low-rank coal combustion flue gas[J]. *Chem Eng J*, 2011, **169**(1-3): 186-93.
- [20] KAMATA H, UENO S-I, SATO N, NAITO T. Mercury oxidation by hydrochloric acid over  $\text{TiO}_2$  supported metal oxide catalysts in coal combustion flue gas[J]. *Fuel Process Technol*, 2009, **90**(7/8): 947-951.
- [21] TAN Z, SU S, QIU J, KONG F, WANG Z, HAO F, XIANG J. Preparation and characterization of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  composite and its effect on elemental mercury removal[J]. *Chem Eng J*, 2012, **195-196**: 218-225.
- [22] GALBREATH K C, ZYGARLICHE C J, TIBBETTS J E, SCHULZ R L, DUNHAM G E. Effects of  $\text{NO}_x$ ,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and HCl on mercury transformations in a 7-kW coal combustion system[J]. *Fuel Process Technol*, 2005, **86**(4): 429-448.
- [23] YAMAGUCHI A, AKIHO H, ITO S. Mercury oxidation by copper oxides in combustion flue gases[J]. *Powder Technol*, 2008, **180**(1/2): 222-226.
- [24] LI H L, WU C Y, LI Y, ZHANG J Y.  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  catalysts for catalytic oxidation of elemental mercury in low-rank coal combustion flue gas [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, **45**(17): 7394-7400.
- [25] NOLAN M. Molecular adsorption on the Doped (110) ceria surface[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(6): 2425-2432.
- [26] 束韞, 张凡, 王洪昌, 朱金伟.  $\text{SO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 对 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ /堇青石催化剂选择催化还原 $\text{NO}_x$ 性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2014, **42**(9): 1111-1118.  
(SHU Yun, ZHANG Fan, WANG Hong-chang, ZHU Jin-wei. Influence of  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  over  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ /cordierite catalyst[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2014, **42**(9): 1111-1118.)
- [27] GAO W, LIU Q, WU C Y, LI H, LI Y, YANG J, WU G. Kinetics of mercury oxidation in the presence of hydrochloric acid and oxygen over a commercial SCR catalyst[J]. *Chem Eng J*, 2013, **220**: 53-60.
- [28] CAO Y, CHEN B, WU J, CUI H, SMITH J, CHEN C K, CHU P, PAN W P. Study of mercury oxidation by a selective catalytic reduction catalyst in a pilot-scale slipstream reactor at a utility boiler burning bituminous coal[J]. *Energy Fuels*, 2007, **21**(1): 145-156.
- [29] LEE C W, SRIVASTAVA R K, GHORISHI S B, KARWOWSKI J, HASTINGS T W, HIRSCHI J C. Pilot-scale study of the effect of selective catalytic reduction catalyst on mercury speciation in Illinois and Powder River Basin coal combustion flue gases[J]. *J Air Waste Manage Assoc*, 2006, **56**(5): 643-649.
- [30] PUDASAINEE D, LEE S J, LEE S H, KIM J H, JANG H N, CHO S J, SEO Y C. Effect of selective catalytic reactor on oxidation and enhanced removal of mercury in coal-fired power plants[J]. *Fuel*, 2010, **89**(4): 804-809.
- [31] PRESTO A A, GRANITE E J. Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(18): 5601-5609.
- [32] EOM Y, JEON S, NGO T, KIM J, LEE T. Heterogeneous mercury reaction on a selective catalytic reduction (SCR) catalyst[J]. *Catal Lett*, 2008, **121**: 219-225.
- [33] KAMATA H, UENO S I, NAITO T, YUKIMURA A. Mercury oxidation over the  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$  commercial SCR catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**: 8136-8141.
- [34] KAMATA H, UENO S I, NAITO T, YUKIMURA A. Mercury oxidation by hydrochloric acid over a  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  catalyst[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(14): 2441-2444.
- [35] RALLO M, HEIDEL B, BRECHTEL K, MAROTO-VALER M M. Effect of SCR operation variables on mercury speciation[J]. *Chem Eng J*, 2012, **198-199**: 87-94.