

Ce-Mn/TiO₂ 吸附剂的脱汞性能及抗 SO₂ 特性

吴 响,段钰锋*,姚 婷,李 娜,胡 鹏,韦红旗,任少君 (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:采用浸渍法制备 Mn/TiO₂(MT)、Ce/TiO₂(CT) 和 Ce-Mn/TiO₂(CMT) 脱汞吸附剂,在固定床脱汞实验台上研究吸附剂的脱汞性能。结果表明,吸附温度为 100~200°C 时,3 种吸附剂的脱汞性能均随温度的升高而增强;而在 200~300°C 范围内,脱汞效率均出现不同程度的降低。MT、CT 及 CMT 吸附剂的脱汞效率在 200°C 时达到最高,分别为 91%、58% 和 95%。MT 和 CT 吸附剂的抗 SO₂ 性能较弱,在 N₂+6%O₂+1000×10⁻⁶SO₂ 烟气条件下,30min 内脱汞效率均下降到 50%,而 CMT 吸附剂在 2h 内仍能保持 80%以上的脱汞效率,表明在 MT 中掺杂 Ce 不仅可以提高吸附剂的脱汞性能,还可以增强抗 SO₂ 性能。利用 N₂ 吸附/脱附、X 射线衍射(XRD)、H₂-程序升温还原(H₂-TPR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等方法对吸附剂的物理化学性质进行表征,并对吸附产物进行热重分析(TG)和程序升温脱附实验(TPD),阐明了 CMT 脱汞吸附剂的抗 SO₂ 特性机理。Ce 的掺杂,提高了活性组分在吸附剂表面的分散度及 Mn⁴⁺ 的比例;相比于 MnO₂、CeO₂,可优先与 SO₂ 反应,抑制了 SO₂ 对 Mn⁴⁺ 的毒害作用,从而提高了抗硫性能。

关键词: 锰; 钆; 吸附剂; 脱汞; 抗硫能力

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)06-2336-08

Mercury removal performance and SO₂ resistance of Ce-Mn/TiO₂ sorbent. WU Xiang, DUAN Yu-feng*, YAO Ting, LI Na, HU Peng, WEI Hong-qi, REN Shao-jun (Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control, Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China). *China Environmental Science*, 2019,39(6): 2336~2343

Abstract: Mn/TiO₂(MT), Ce/TiO₂(CT) and Ce-Mn/TiO₂(CMT) sorbents for mercury removal were prepared by the impregnation method. Mercury adsorption experiments were conducted on a fixed-bed reactor. The mercury removal performance of the three sorbents gradually increased with the increase of temperature in the range of 100~200°C. The maximum mercury capture efficiency of 91%, 58% and 95% were observed at 200°C for MT, CT and CMT, respectively. The mercury removal efficiency decreased when the temperature was higher than 200°C. When MT and CT sorbents were exposed in the flue gas with N₂+6%O₂+1000×10⁻⁶SO₂, the decrease of mercury removal efficiency to 50% within 30min was observed, indicating the weak SO₂resistance of MT and CT. However, mercury removal efficiency of more than 80% was maintained by CMT within 2h. It revealed that Ce doping in MT not only improved the mercury removal performance, but also enhanced the SO₂resistance. Physicochemical characteristics of the sorbents were analyzed by N₂adsorption/desorption, X-ray diffraction (XRD), H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The spent sorbents were analyzed by thermogravimetric analysis (TG) and temperature programmed desorption (TPD) experiments. Based on the experimental and characterization results, the mechanism of SO₂resistance of the CMT for mercury removal was interpreted. The doping of Ce improved the dispersion of active components on the sorbent surface and the ratio of Mn⁴⁺, which was favorable for mercury removal; Compared with MnO₂, CeO₂preferentially react with SO₂, which inhibited the toxic effect on Mn⁴⁺, thus improving the SO₂resistance.

Key words: manganese; cerium; sorbent; Hg⁰ removal; SO₂ resistance performance

我国能源结构主要以煤炭为主,燃煤电厂汞排放已成为重要的人为汞污染源^[1]。燃煤烟气中的元素汞(Hg⁰)由于其低溶解度和高挥发性,难以被现有的空气污染物控制装置脱除^[2~4]。目前,活性炭喷射(ACI)被认为是最成熟的烟气汞控制技术^[5],但存在成本高,活性炭利用率低的缺陷,因此,寻求高效廉价脱汞吸附剂成为当前研究的热点^[6~9]。过渡金属氧化物脱汞效率高、价格低廉且制备方法简单,是传统吸附剂的新型替代品^[10]。近年来,国内外学者开发了多种过渡金属氧化物脱汞吸附剂,特别是锰基吸附剂,

如 MnO_x/γ-Al₂O₃^[11]、MnO_x/α-Al₂O₃^[12]、CuO-MnO₂-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃^[13]、Fe-Sn-MnO_x^[14]、Ru-Mn-Ti^[15]以及 Mn/γ-Fe₂O₃^[16]吸附剂。研究表明,锰基吸附剂的吸附性能受烟气中 SO₂ 组分的影响较大^[11~13],针对我国燃煤烟气中含硫量较高的特点,研制并开发具有抗 SO₂ 特性的脱汞吸附剂显得尤为重要。

收稿日期: 2018-11-12

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0201105);国家自然科学基金(51876039,51676041)

* 责任作者, 教授, yfduan@seu.edu.cn

Chen 等^[17]和 Zeng 等^[18]分别制备了 CrO_x-MnO_x-TiO₂ 和 FeMnO_x 脱汞吸附剂,其抗硫性能均较差。谢江坤^[19]通过共沉淀和凝胶-溶胶法制备了 Zr、Ce 和 Sn 改性的锰基复合金属氧化物脱汞吸附剂,其中 Ce 的掺杂对抗 SO₂ 性能的改善最为明显。Wang 等^[20]、李卓峰等^[21]和 Xu 等^[22]分别制备了 MnO_x-CeO₂/γ-Al₂O₃、Ce 改性的 Zr-Mn 和 Ce-MnO_x 脱汞吸附剂,其抗硫性能均有明显提高。Ce 的引入不仅提高了吸附剂的脱汞效率,同时改善了对 SO₂ 的抗性。然而,目前关于锰铈复合金属氧化物吸附剂中 Ce 的脱汞促进作用,及其对 SO₂ 的抗性机理尚缺乏系统的研究。

为探究 Ce 掺杂的锰基脱汞吸附剂的汞吸附机制及抗 SO₂ 特性机理,本文选用具有发达孔隙结构和丰富比表面积的 TiO₂ 作为载体,利用浸渍法制备 Mn/TiO₂(MT)、Ce/TiO₂(CT) 和 Ce-Mn/TiO₂(CMT) 脱汞吸附剂。在固定床反应器上进行汞吸附实验研究,结合表征对吸附剂脱汞前后的物理化学特性进行对比,应用热重分析(TG)及程序升温脱附实验(TPD)分析了 Hg⁰ 的吸附机制及 CMT 吸附剂的抗 SO₂ 特性。

1 实验方法

1.1 吸附剂制备

采用浸渍法制备 CMT 吸附剂:7.9g 纳米级商业 TiO₂(Degussa P25)粉末分散于 100mL 去离子水中,并添加 4.6mL 的 Mn(NO₃)₂ 溶液(国药集团化学试剂有限公司,质量分数为 50%,分析纯)和 8.68g 的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 晶体(国药集团化学试剂有限公司),于室温条件下磁力搅拌 10h,后将其置于 105℃的烘箱

中烘干,并在马弗炉中在 300℃下煅烧 6h,研磨筛分至 60~80 目,存于干燥皿中备用,样品中锰、铈、钛摩尔比为 1:1:5。MT 和 CT 吸附剂的制备方法同上,两样品中锰、钛和铈、钛的摩尔比均为 2:5。

1.2 表征方法

利用 N₂ 吸附/脱附曲线对吸附剂进行比表面积及孔隙结构分析(ASAP-2020M,Micromeritics);吸附剂表面的晶体结构由 XRD-7000S 衍射仪(SHIMADZU Corporation,Japan)分析;氢气程序升温还原(H₂-TPR)实验在程序升温还原测试仪(Catalyst Analyzer BELCAT-B,Japan)上完成;采用 X 射线光电子能谱(XPS)(ESCALAB250XI,Thermo Fisher Scientific)分析吸附剂表面的元素价态,用 C 1s 标准结合能 284.6eV 进行矫正,并采用 XPS Peak 4.1 软件进行分峰拟合;热重分析采用热重分析仪(NETZSCH Thermal Analysis System,Germany)测定。

1.3 固定床实验系统

在小型固定床吸附实验台(图 1)上进行吸附剂脱汞和抗硫性能的实验。脱汞反应器为石英玻璃管,汞浓度采用 VM 3000 梯度分析仪在线测量,当测得旁路汞蒸气浓度在 0.5h 内始终达到稳定后,即可切换至主路进行吸附剂脱汞实验,尾气经活性炭净化处理后排出。实验中初始汞蒸气浓度为 (50±1)μg/m³,模拟烟气组分为 N₂+6%O₂,总流量 1L/min,其中载汞氮气流量 200mL/min,单次实验吸附剂用量 40mg,吸附时间 2h。吸附剂的脱汞效率 η(%) 可用下式计算:

$$\eta(\%) = (C_{in} - C_{out}) / C_{in} \times 100\% \quad (1)$$

式中:C_{in} 和 C_{out} 分别表示反应器入口和出口的 Hg⁰ 浓度。

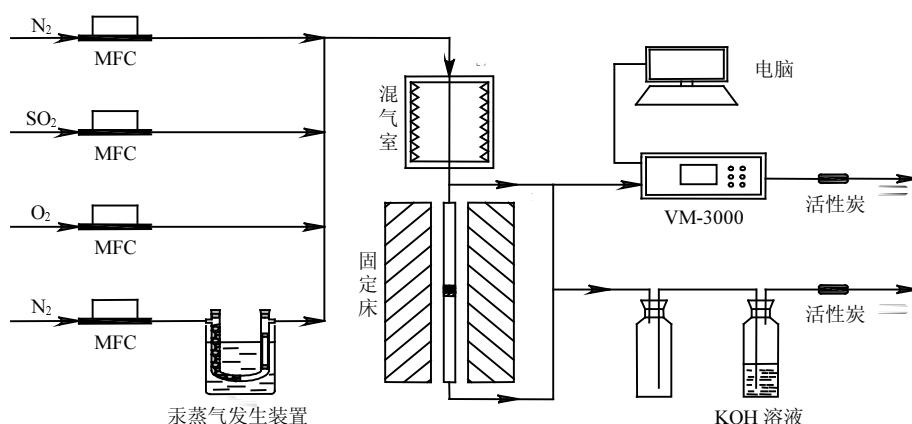


图 1 固定床汞吸附实验装置示意

Fig.1 Fixed-bed reactor system

2 结果与讨论

2.1 吸附剂脱汞性能评价

2.1.1 反应温度对脱汞性能的影响 由图 2 可以看出,在 100~300℃范围内,CMT 吸附剂的脱汞效率始终高于 MT 和 CT.在 100~200℃低温范围内,3 种吸附剂的汞脱除性能均随温度的升高而增强,实验温度为 200℃时,CT、MT 及 CMT 的脱汞效率达到最高,分别为 58%、91% 和 95%;而在 200~300℃范围内,3 种吸附剂的汞脱除率均呈现出不同程度的降低.反应温度小于 200℃时,随着温度的升高, Hg^0 与吸附剂表面活性位有效碰撞的机率及发生反应的可能性增加,继而提高了脱汞效率;然而,温度的继续升高,不利于吸附剂对 Hg^0 的有效物理吸附,进而影响吸附态 Hg^0 的氧化;另外,温度过高也会导致吸附的氧化汞的脱附^[23].

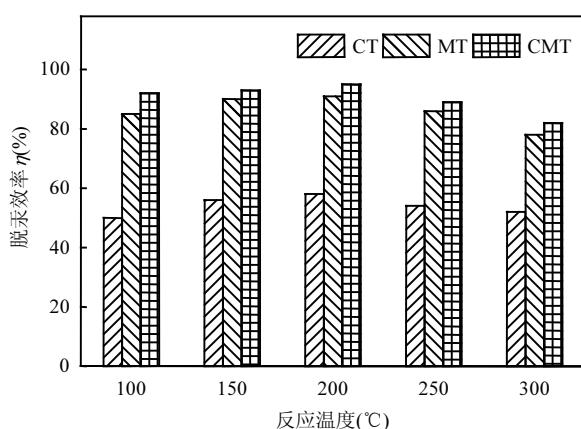


图 2 反应温度对脱汞效率的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on mercury removal efficiency

2.1.2 SO_2 对脱汞性能的影响 150℃时,由图 3 可以看出,气氛中不存在 SO_2 时,3 种吸附剂的脱汞性能较为稳定,且 MT 和 CMT 均保持较高的汞脱除率.当通入 $1000 \times 10^{-6} SO_2$ 后,CT 和 MT 的脱汞效率均持续下降,120min 后分别降至 2% 和 46%.这是由于在 Hg^0 的脱除过程中, SO_2 会与 Hg^0 产生竞争吸附,优先与 CT/MT 中的活性成分 CeO_x/MnO_x 发生反应;此外,生成的硫酸盐会沉积在吸附剂表面占据活性位点,阻碍 Hg^0 与吸附剂的进一步反应,致使脱汞效率下降.MT 脱汞效率下降的趋势较为缓和,而 CT 在通入 SO_2 后脱汞效率下降的幅度较大,受 SO_2 毒化作用的

表现更为明显,说明 SO_2 更易与 CeO_x 反应. SO_2 的引入并未对 CMT 脱汞性能产生明显影响,在 120min 时仍能达到 80% 以上的汞脱除率,说明在 MT 吸附剂中加入 Ce 不仅可以提高脱汞效率,同时增强了吸附剂的抗 SO_2 性能.将此工况下汞吸附实验结束后获得的样品分别记为 MTS、CTS 和 CMTS.

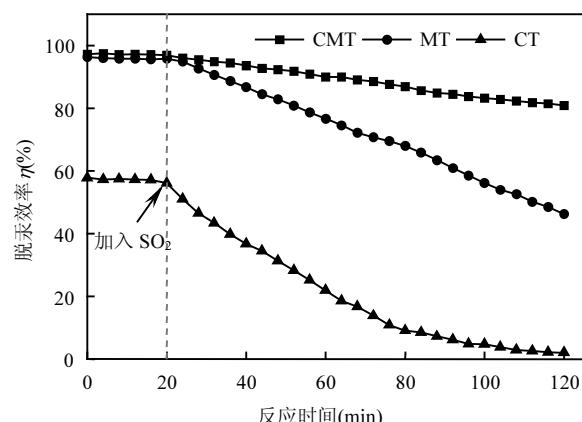


图 3 SO_2 对吸附剂脱汞效率的影响

Fig.3 Effect of SO_2 on mercury removal efficiency

由图 4 可知,在 $N_2+6\%O_2$ 气氛下,CMT 在 2h 内的平均脱汞效率可达 93.6%,当通入 500×10^{-6} 、 1000×10^{-6} 、 1500×10^{-6} 及 $2000 \times 10^{-6} SO_2$ 后,2h 内的平均脱汞效率分别下降到 90.4%、85.3%、82.1% 和 80.1%.虽然随着 SO_2 浓度的升高,脱汞效率呈降低趋势,但吸附剂仍具有较强的脱汞性能,表明 CMT 吸附剂具有良好的抗 SO_2 特性,在较宽的 SO_2 浓度区间内仍能保持较高的脱汞效率.

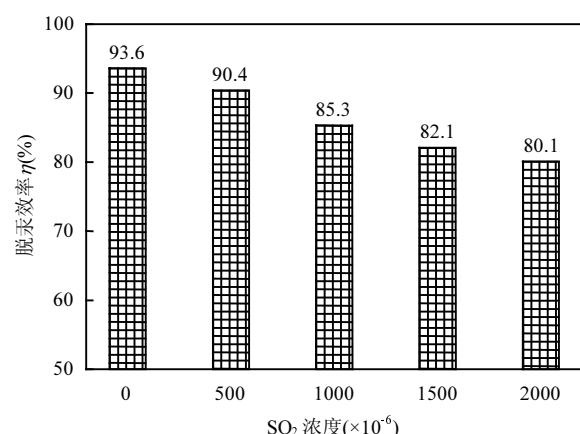


图 4 SO_2 浓度对 CMT 脱汞效率的影响

Fig.4 Effect of SO_2 concentration on mercury removal efficiency of CMT

2.1.3 TPD 实验 如图 5 所示,汞释放的温度区间可分为 2 个部分:200~400 °C 和 500~600 °C. 其中,300 °C 左右的主峰对应 HgO,550 °C 左右的副峰对应 HgSO₄^[24],说明汞在吸附剂表面主要以 HgO 的形式存在,SO₂ 与汞在吸附剂表面反应仅生成微量的 HgSO₄. 由此可推测,SO₂ 在汞吸附过程中的影响主要是对活性组分的硫化,并生成相应的硫酸盐沉积在吸附剂表面,进而降低脱汞效率,这也与图 3 的实验结果一致.

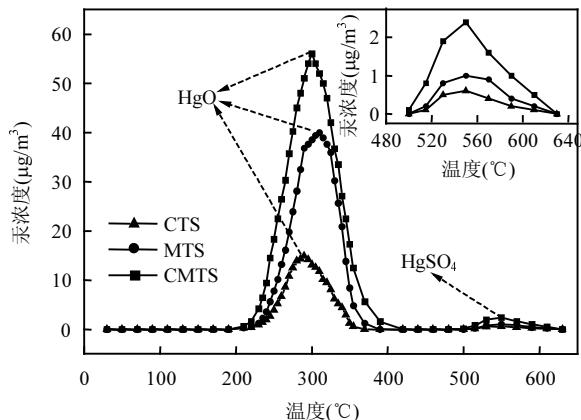


图 5 三种吸附样品的汞脱附曲线

Fig.5 Mercury desorption curves of three sorbents

2.2 吸附剂表征

2.2.1 N₂吸附/脱附分析 由表 1 可知,MT 和 CT 的总孔容积和孔径相对较大, 分别为 0.211, 0.249 cm³/g 和 17.057, 17.451 nm. 经过 Ce 改性后的 CMT 吸附剂的比表面积为 55.116 m²/g, 介于 MT 和 CT 之间, 总孔容积降低为 0.187 cm³/g, 表明 Mn、Ce 金属氧化物已成功负载于 TiO₂ 的孔道表面. 摊杂 Ce 后, 吸附剂的总孔容积和平均孔径减小, 但脱汞效率和抗硫性能却有明显提高, 说明 Ce 摊杂后吸附剂表面的化学成分的变化是其实现汞脱除和抗硫性能提高的主要原因.

表 1 吸附剂孔隙结构参数
Table 1 Sorbents pore structure parameters

吸附剂	总孔容积(cm ³ /g)	平均孔径(nm)	比表面积(m ² /g)
TiO ₂	0.102	17.713	50.384
MT	0.211	17.057	49.472
CT	0.249	17.451	57.074
CMT	0.187	13.552	55.116

2.2.2 XRD 分析 由图 6 可知,TiO₂ 在 3 种吸附剂

中的存在形式均以锐钛矿为主. 对于 MT 吸附剂, 仅观察到微弱的 MnO₂ 特征衍射峰, 这可能是由于锰氧化物在吸附剂表面结晶度较低且以无定形形态为主. CT 吸附剂中出现了明显的 CeO₂ 特征峰, 表明吸附剂中 Ce 的主要活性价态为 Ce⁴⁺. 在摊杂了 Ce 的 CMT 吸附剂中, TiO₂、MnO₂ 和 CeO₂ 的特征衍射峰强度均有不同程度的降低, 表明 3 种物质之间产生了强烈的相互作用, 这种作用产生的原因可能是 Ti⁴⁺ 以及锰原子渗入到 CeO₂ 晶格, 或是 Mn⁴⁺ 进入到 TiO₂ 晶格^[25-27], 使 CMT 上产生了更多的无定形金属氧化物, 增强了它们在吸附剂表面的分散性, 从而更有利子化学反应的进行.

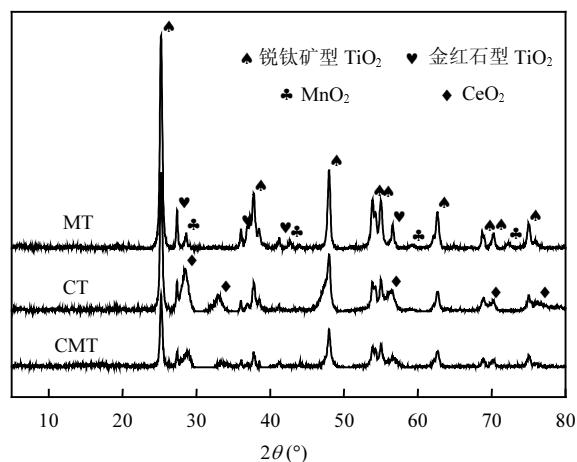


图 6 吸附剂的 XRD 图谱

Fig.6 XRD spectra of sorbents

2.2.3 H₂-TPR 分析 由图 7 可知, MT 在 250~430 °C 范围内出现了 2 个明显的还原峰, 这归属于 MnO₂→Mn₂O₃→MnO 的还原过程^[28]. CT 则出现了 3 个还原峰, 在 362 °C 处的还原峰是由吸附剂表面氧的还原造成的, 归属于化学计量氧化铈(Ce⁴⁺-O-Ce⁴⁺) 和非化学计量氧化铈(Ce³⁺-O-Ce⁴⁺) 中氧的还原过程^[29], 在 570 °C 处出现的还原峰则是由吸附剂内部氧的还原反应造成的, 归属于吸附剂中 TiO₂ 的 Ti⁴⁺ 到 Ti³⁺ 的还原过程, 而在 756 °C 处出现的还原峰则是由吸附剂中结晶态二氧化铈的还原引起的^[30]. 对比 MT 和 CT 的 H₂-TPR 可以看出, 本实验制备的锰氧化物较铈氧化物具有更强的氧化能力, 这也解释了 MT 脱汞性能优于 CT 的原因. 与 MT 相比, CMT 中锰还原峰的温度大幅前移, 说明锰铈之间产生了相互作用, 这也与图 6 的结果相吻合. Ce 的摊杂可以使

MnO_x 更易被还原,因此增强了吸附剂的活性,更有利于汞的氧化,进而提高了脱汞效率.

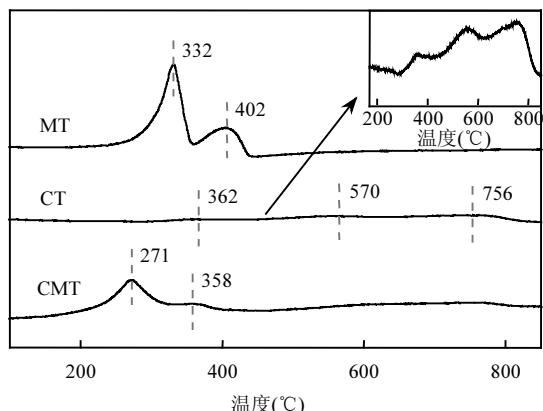


图 7 吸附剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 图谱

Fig.7 $\text{H}_2\text{-TPR}$ spectra of sorbents

2.2.4 XPS 分析 吸附剂表面金属元素的价态和含量与其脱汞和抗硫性能密切相关,采用 XPS 方法对吸附剂进行表征,结果如图 8 所示.并根据吸附剂的 XPS 图谱计算了吸附剂中的表面原子比率,结果如表 2 所示.

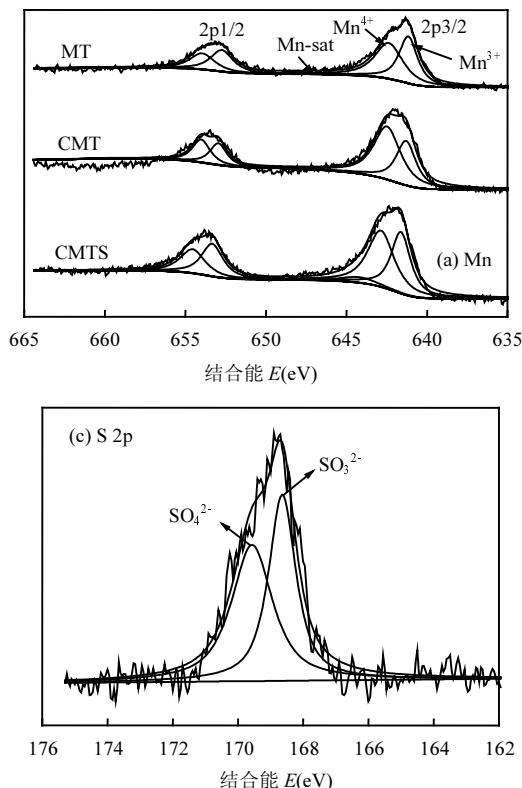


图 8 吸附剂的 XPS 图谱

Fig.8 XPS spectra of sorbents

在 S 2p 谱图(图 8(c))中,结合能 168.5 eV 和

图 8(a)为吸附剂中 Mn 2p 的 XPS 图谱,MT 和 CMT 在 653.2,641.5 eV 附近出现了 Mn 2p1/2 和 Mn 2p3/2 的峰,且在 647 eV 处还出现了 Mn 2p3/2 的卫星峰,表明吸附剂中的锰元素以混合价态存在^[31]且以 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 为主.与 CMT 相比,CMTS 中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比值由 1.263 降低为 0.807,说明在汞吸附实验过程中消耗了 Mn^{4+} .与 MT 相比,CMT 中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比值由 0.877 增至 1.263,说明 Ce 的添加增大了吸附剂表面 Mn^{4+} 的比重,从而更有利 Hg⁰ 的脱除.

图 8(b)中,Ce 3d 可以分为 8 个部分,分别记为 v_1 、 v_2 、 v_3 、 v_4 和 u_1 、 u_2 、 u_3 、 u_4 , u 、 v 分别代表 Ce 3d3/2 和 Ce 3d5/2 电子结合能谱峰.其中 v_3 和 u_3 归属于 Ce^{3+} 特征峰,其余均为 Ce^{4+} 特征峰^[32].由表 2 可得,CT 和 CMT 中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的比值分别为 4.552 和 5.744,说明在吸附剂中 Ce 主要以 Ce^{4+} 的形态存在.CMT 中高比值的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 提高了吸附剂的脱汞性能,在汞脱除过程中, Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 的转化有利于 Hg⁰ 的氧化,因此在汞吸附实验后, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的比值有所降低,由 5.744 下降为 3.795.

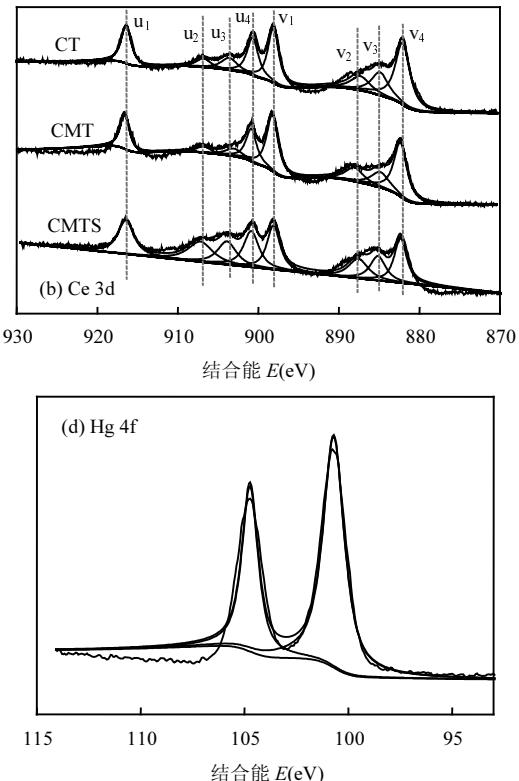


图 8 吸附剂的 XPS 图谱

Fig.8 XPS spectra of sorbents

169.7 eV 处分别对应 SO_4^{2-} 和 SO_3^{2-} 的特征峰^[33],说明

硫元素主要是以硫酸盐以及亚硫酸盐的形式吸附在吸附剂表面,覆盖活性位点,阻碍吸附剂与汞的进一步反应,从而降低脱汞效率。在Hg 4f 谱图(图8(d))中,结合能100.8 eV 和104.8 eV 处则对应HgO^[34],表明在吸附剂表面汞元素主要以HgO 的形态存在,这也与图5 的实验结果一致,同时也说明,吸附剂对汞的脱除主要依赖于化学吸附。

表2 吸附剂表面原子比率
Table 2 Atomic ratios of sorbents

吸附剂	Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺
MT	0.877	-
CT	-	4.552
CMT	1.263	5.744
CMTS	0.807	3.795

注:-为未发现。

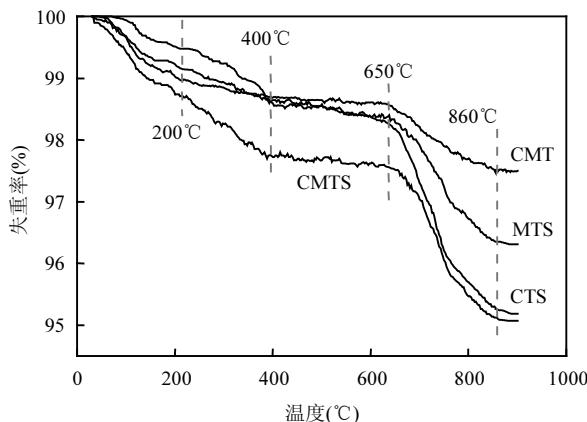


图9 吸附剂的TG曲线
Fig.9 TG curves of sorbents

2.2.5 TG分析 为进一步阐明CMT吸附剂的抗SO₂机理,分别对CMT、MTS、CTS和CMTS吸附剂进行了热重分析测试,测试条件为氮气气氛,升温速率为10°C/min,结果如图9所示。CMT主要有2个失重段,200°C之前的失重归因于吸附剂表面物理吸附水的蒸发^[31],650~860°C的失重是由锐钛矿TiO₂和MnO_x/CeO_x的相变造成的^[35]。与CMT相比,MTS、CTS和CMTS吸附剂在200~400°C的质量损失则归因于Ti(SO₄)₂^[17]和HgO^[24]的分解。CTS、MTS和CMTS在650~860°C的质量损失分别为2.84%、1.93%和2.46%,远高于CMT,说明在吸附剂表面有硫酸盐生成,即MnSO₄^[17]和Ce(SO₄)₂/Ce₂(SO₄)₃^[36],且CTS中硫酸盐的量高于MTS,说明SO₂更易吸附于Ce活性位,这是由于SO₂在CeO₂上的吸附能大

于在MnO₂上的吸附能^[37],由此可推断,SO₂在CMT吸附剂中将优先与CeO_x发生反应,从而阻碍了MnSO₄的生成,抑制了SO₂对Mn⁴⁺的毒害作用。

2.3 抗SO₂特性机理

CMT脱汞吸附剂抗SO₂特性机理如下:Ce的掺杂,提高了活性组分在吸附剂表面的分散度以及Mn⁴⁺/Mn³⁺的比例,增强了吸附剂的氧化还原能力,间接提高了脱汞过程中对SO₂的抗性;由于Ce的引入,CMT吸附剂内部锰与铈之间会产生相互作用,并通过以下反应促进电子的转移^[32]:



在汞脱除过程中所消耗的Mn⁴⁺可通过CeO₂得到补充,Ce⁴⁺又可通过式(3)得到再生,这是CMT吸附剂表现出良好抗硫性能的原因之一;由TG表征结果可知,SO₂优先吸附于CMT中的Ce⁴⁺活性位,因此,相比于MnO₂,SO₂更易与CeO₂发生反应,进而抑制了主活性组分Mn⁴⁺被SO₂硫酸化形成稳定MnSO₄的过程,减轻了对Mn⁴⁺的毒害作用,Ce在CMT中充当了SO₂储藏室的作用,使CMT吸附剂能够在SO₂气氛中保持较长时间的吸附活性。

3 结论

3.1 在100~300°C实验温度下,相比于CT、MT吸附剂,CMT具有更高的脱汞效率,在200°C时,其脱汞效率最高,可达95%。

3.2 SO₂对CT、MT吸附剂的脱汞活性具有强烈的抑制作用。SO₂与Hg⁰在吸附剂表面会产生竞争吸附,优先与活性组分反应,并在其表面生成硫酸盐,覆盖活性位点,阻碍Hg⁰与吸附剂的接触,进而影响脱汞效率。

3.3 CMT吸附剂具有良好的抗硫性能,在较宽的SO₂浓度区间内,仍能保持较高的脱汞效率。Ce的掺杂,提高了活性组分在吸附剂表面的分散度及内部Mn⁴⁺的比例,Ce⁴⁺/Ce³⁺可通过电子的转移促进Mn³⁺向Mn⁴⁺的转化,且由于竞争吸附,相比于MnO₂、CeO₂可优先与SO₂反应,减轻了SO₂对活性组分Mn⁴⁺的毒害作用,从而提高了抗硫性能。

参考文献:

- [1] 吴江,Humphrey M,关昱,等.燃煤烟气污染物脱除技术研究进展

- [J]. 上海电力学院学报, 2018,(3).
- Wu J, Humphroy M, Guan Y, et al. Research progress on removal of pollutants from coal-fired flue gas [J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2018,(3).
- [2] Cao Y, Gao Z Y, Zhu J S, et al. Impacts of halogen additions on mercury oxidation in a slipstream selective catalyst reduction SCR reactor when burning sub-bituminous coal [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42(1):256.
- [3] Granite E J, Myers C R, King W P, et al. Sorbents for mercury capture from fuel gas with application to gasification systems [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006,45(13):4844–4848.
- [4] 赵鹏飞, 郭欣, 郑楚光. 活性炭及氯改性活性炭吸附单质汞的机制研究 [J]. 中国电机工程学报, 2010,30(23):40–44.
Zhao P F, Guo X, Zheng C G. Investigating the mechanism of elemental mercury binding on activated carbon and chlorine-embedded activated carbon [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(23):40–44.
- [5] 朱磊, 李海龙, 赵永椿, 等. 纳米硫化锌吸附脱除单质汞的实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2017,38(1):203–207.
Zhu L, Li H L, Zhao Y C, et al. Experimental study on Hg^0 adsorption by nano-ZnS [J]. Journal of engineering thermophysics, 2017,38(1): 203–207.
- [6] 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.
- [7] 赵鹏飞, 郭欣, 郑楚光. 载银稻壳基吸附剂的制备与表征及其脱除 Hg^0 的实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2012,32(5):61–67.
Zhao P F, Guo X, Zheng C G. Synthesis and characterizations of silver-loaded rice husk ash sorbents and their performance for elemental mercury removal [J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(5):61–67.
- [8] 沈敏强, 吴江, 潘卫国, 等. 新型燃煤烟气汞吸附剂的评价研究 [J]. 上海电力学院学报, 2009,25(6):566–569.
Shen M Q, Wu J, Pan W G, et al. Evaluation study on new sorbents for mercury in coal-fired flue gas [J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2009,25(6):566–569.
- [9] 张星, 李彩亭, 樊小鹏, 等. $CeCl_3$ /活性炭纤维去除模拟烟气中单质汞的实验研究 [J]. 中国环境科学, 2012,32(5):816–821.
Zhang X, Li C T, Fan X P, et al. Experimental research of removing element mercury from simulated flue gas by $CeCl_3$ -loaded activated carbon fiber [J]. China Environmental Science, 2012,32(5):816–821.
- [10] Presto A A, Granite E J. Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas [J]. Environmental Science & Technology, 2006,40(18): 5601–5609.
- [11] Yao T, Duan Y F, Zhu C, et al. Investigation of mercury adsorption and cyclic mercury retention over $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ sorbent [J]. Chemosphere, 2018,202:358–365.
- [12] Li J F, Yan N Q, Qu Z, et al. Catalytic oxidation of elemental mercury over the modified catalyst Mn/alpha-Al₂O₃ at lower temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2010,44(1):426–31.
- [13] Wang P Y, Su S, Xiang J, et al. Catalytic oxidation of Hg^0 by $CuO-MnO_2-Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2013.
- [14] Xu H M, Xie J K, Ma Y P, et al. The cooperation of Fe、Sn in a MnO_x complex sorbent used for capturing elemental mercury [J]. Fuel, 2015,140:803–809.
- [15] Zhang A C, Zhang Z H, Lu H, et al. Effect of promotion with Ru addition on the activity and SO_2 resistance of MnO_x-TiO_2 adsorbent for Hg^0 removal [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015,54(11):2930–2939.
- [16] Yang S J, Guo Y F, Yan N Q, et al. Capture of gaseous elemental mercury from flue gas using a magnetic and sulfur poisoning resistant sorbent $Mn/\gamma-Fe_2O_3$ at lower temperatures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,186(1):508–515.
- [17] Chen G Y, Zhang D, Zhang A C, et al. $CrO_x-MnO_x-TiO_2$ adsorbent with high resistance to SO_2 poisoning for Hg^0 removal at low temperature [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2017:55.
- [18] Zeng X B, Xu Y, Zhang B, et al. Elemental mercury adsorption and regeneration performance of sorbents $FeMnO_x$ enhanced via non-thermal plasma [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,309:503–512.
- [19] 谢江坤. 锰基复合氧化物及其对零价汞的吸附性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
Xie J K. Study of manganese-based binary metal oxides and their capability for gaseous elemental mercury capture [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013.
- [20] Wang P Y, Su S, Xiang J, et al. Catalytic oxidation of $Hg(0)$ by $MnO_x-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ catalyst at low temperatures [J]. Chemosphere, 2014,101:49–54.
- [21] 李卓峰. 含硫烟气中 Ce 改性 $Zr-MnO_x$ 催化剂脱汞性能的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
Li Z F. Study of element mercury removal efficiency over Ce modified $Zr-MnO_x$ in sulfur-containing flue gas [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [22] Xu H M, Ma Y P, Huang W J, et al. Stabilization of mercury over Mn-based oxides: Speciation and reactivity by temperature programmed desorption analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,321: 745–752.
- [23] 许静. Mn_xO_y/Al_2O_3 可再生脱汞吸附剂特性研究 [D]. 南京: 东南大学, 2017.
Xu J. Study on characteristics of Mn_xO_y/Al_2O_3 regenerable mercury adsorbent [D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [24] Rumayor M, Diaz-Somoano M, Lopez-Anton M A, et al. Mercury compounds characterization by thermal desorption [J]. Talanta, 2013,114:318–322.
- [25] Luo M F, Chen J, Chen L S, et al. Structure and redox properties of $Ce_xTi_{1-x}O_2$ solid solution [J]. Chemistry of Materials, 2001,13(1):197–202.
- [26] And G Q, Yang R T. Characterization and FTIR studies of MnO_x-CeO_2 catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. J.phys.chem.b, 2004,108(40):15738–15747.
- [27] Villaseñor J, Reyes P, Pecchi G. Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO_2 supported catalysts [J]. Catalysis Today,

- 2002,76(2):121–131.
- [28] Todorova S, Naydenov A, Kolev H, et al. Mechanism of complete n-hexane oxidation on silica supported cobalt and manganese catalysts [J]. *Applied Catalysis A General*, 2012,413(4):43–51.
- [29] Sang M L, Hong S C. Promotional effect of vanadium on the selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂ over Ce/V/TiO₂ catalyst [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015,163(163):30–39.
- [30] Maqbool M S, Pullur A K, Ha H P. Novel sulfation effect on low-temperature activity enhancement of CeO₂-added Sb-V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 152–153(25):28–37.
- [31] Wu Z B, Jin R B, Wang H Q, et al. Effect of ceria doping on SO₂ resistance of Mn/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. *Catalysis Communications*, 2009,10(6): 935–939.
- [32] Gao F Y, Tang X L, Yi H H, et al. Promotional mechanisms of activity and SO₂ tolerance of Co- or Ni-doped MnO_x-CeO₂ catalysts for SCR of NO_x with NH₃ at low temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,317:20–31.
- [33] Romano E J, Schulz K H. A XPS investigation of SO₂ adsorption on ceria-zirconia mixed-metal oxides [J]. *Applied surface science*, 2005, 246(1–3):262–270.
- [34] Xu H M, Zhang H B, Zhao S J, et al. Elemental mercury (Hg⁰) removal over spinel LiMn₂O₄ from coal-fired flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,299:142–149.
- [35] Li J H, Chen J J, Ke R, et al. Effects of precursors on the surface Mn species and the activities for NO reduction over MnO_x/TiO₂ catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2007,8(12):1896–1900.
- [36] Zhang A C, Xing W B, Zhang Z H, et al. Promotional effect of SO₂ on CeO₂-TiO₂ material for elemental mercury removal at low temperature [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2016,7(5):895–902.
- [37] 张呈祥.Mn-Ce/Al₂O₃ 低温 SCR 脱硝催化剂抗 SO₂ 中毒性能研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2015.
- Zhang C X. Study on SO₂ resistance of Mn-Ce/Al₂O₃ for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x [D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2015.

致谢: 本文中样品表征数据是在南京工业大学材料化学工程国家重点实验室完成的,在此向他(她)们表示衷心的感谢。

作者简介: 吴 响(1994-),男,安徽宿州人,东南大学硕士研究生,主要从事燃煤烟气污染物控制技术研究。