

烟气单质汞催化氧化技术研究进展

李国良, 叶凯航, 耿孟达, 郑 扬, 岳 涛*

(北京科技大学 能源与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 本文综述了近年来单质汞(Hg^0)催化氧化技术的研究进展, 重点介绍了钒基催化剂、贵金属催化剂、过渡金属氧化物催化剂三类 Hg^0 氧化催化剂的研究现状。钒基催化剂汞氧化效率与烟气中 HCl 和 Cl_2 浓度密切相关; 以 Au 、 Ag 、 Pt 、 Ru 、 Pd 等元素作为核心活性位点的贵金属催化剂由于其对汞原子的选择性亲和力, 是具有应用前景的 Hg^0 氧化催化剂; 过渡金属氧化物 (Cu 、 Mn 、 Fe 、 Mo 、 Ag 、 Pd 、 Cr 等) 表现出较好的中低温 Hg^0 氧化催化剂能力。大多数催化剂在一定温度下均具有很高的 Hg^0 氧化效率, 但烟气中的 NH_3 和 SO_2 严重抑制了催化剂活性, 分别从 $94.7\% \pm 3.9\%$ 和 $83.9\% \pm 4.8\%$ 降至 $66.8\% \pm 16.8\%$ 和 $57.1\% \pm 7.5\%$ 。在复杂的烟气条件下, 单一氧化位点的金属氧化物不适合作为 Hg^0 氧化催化剂, 采用多组分金属氧化物耦合建立多活性反应区域, 有效分析烟气中的 SO_2 、 NO 、 NH_3 和 Hg^0 吸附反应区域, 是设计构建 NO 、 Hg^0 等多污染物协同控制催化剂的关键。本文同时讨论了高效 Hg^0 氧化催化剂未来面临的挑战。

关键词: 催化剂; 汞氧化; 贵金属; 过渡金属

中图分类号: X701

文献标识码: A

Research progress on catalytic oxidation technologies of gaseous elemental mercury in flue gases

LI Guoliang, YE Kaihang, GENG Mengda, ZHENG Yang, YUE Tao *

(School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Mercury catalytic oxidation technologies in recent studies are summarized in this study to highlight the present research development and future perspective of catalysts. The mercury oxidation catalysts are classified into V-based catalyst, noble metal catalyst and transition metal oxides catalyst. The mercury oxidation efficiency (MOE) of V-based catalyst strongly depends on HCl and Cl_2 concentrations in the flue gas. The noble metal catalyst (e.g., Au , Ag , Pt , Ru and Pd -based) is a promising mercury oxidation catalyst because of its strong affinity toward mercury atom. The transition metal oxides (Cu , Mn , Fe , Mo , Ag , Pd , Cr , etc.) has also been used to develop low and middle temperature catalysts for Hg^0 oxidation. Most of these catalysts have very high mercury oxidation efficiencies at a certain temperature, but NH_3 and SO_2 in the flue gas seriously suppress the catalyst activity from $94.7\% \pm 3.9\%$ and $83.9\% \pm 4.8\%$ to $66.8\% \pm 16.8\%$ and $57.1\% \pm 7.5\%$, respectively. It is concluded that pure metal oxides serving as single oxidation site would not be suitable mercury oxidation catalysts in the complex flue gas environment. The multicomponent metallic oxide catalysts generate more species oxidation reaction sites for NO reduction and Hg^0 , which promotes the possibility of NO and Hg^0 synergic removal. This work also proposes the future challenge of highly efficient Hg^0 oxidation catalyst.

Keywords: Catalysts; Mercury oxidation; Noble metal; Transition metal

收稿日期: 2023-04-13

DOI: 10.20078/j.eep.20230504

基金项目: 国家自然科学基金 (NO.52200121)

作者简介: 李国良 (1987—) 男, 河北石家庄人, 副教授, 主要从事烟气工业烟气多污染物协同治理、碳减排技术开发、重金属监测与物质流方向研究。E-mail: liguoliang@ustb.edu.cn

通讯作者: 岳 涛 (1980—), 男, 陕西宝鸡人, 教授, 主要从事烟气多污染物协同脱除和大气重金属污染防治方向研究。E-mail: yuetao@ustb.edu.cn

汞,俗称水银,化学符号为 Hg,是一种常温下可以以气态和液态形式存在重金属。汞在烟气中主要存在三种形态:气态元素汞(Hg^0)、气态氧化汞(Hg^{2+})和颗粒态汞(Hg_p)。在大气环境中汞主要以 Hg^0 形态存在,它可以在大气中停留数月甚至一年时间,可以随气流传输到远离排放源的地区,导致环境中汞浓度的增加,并对健康和经济造成不可估量的损害^[1-3]。因此,汞及其化合物作为全球性污染物受到研究人员的广泛关注。

2001年起,联合国环境规划署(United Nations Environment Programme, UNEP)发表了《全球汞评估报告》(Global Mercury Assessment),对全球汞排放情况做了详细评估^[4]。为了在全球范围内有效减少汞的释放、使用和排放,减少汞及其化合物损害生态环境和人类健康,国际社会于2013年编写了具有法律约束力的汞文书,生成《关于汞的水俣公约》,该公约于2017年8月16日生效。公约要求各缔约方控制并于施行时减少大气汞排放。根

据联合国环境规划署(UNEP)的汞排放数据,全球主要国家的汞排放达到1431 t,化石燃料燃烧占49.9%^[5-7]。我国是全球大气汞排放量最大的国家,2017年,我国大气汞人为排放量为444 t,大约占全球大气汞排放量的30%,所以我国汞控制排放对全球汞减排具有重要意义^[8]。因此,我国大气汞排放控制也得到全球的广泛关注,面临巨大的履约压力。

汞化合物在燃烧过程中完全转化为 Hg^0 ,随着温度的降低,部分 Hg^0 转化为 Hg^{2+} 和 Hg_p ^[9]。汞的化学形态对空气污染控制装置(APCDs)的脱除效率具有显著影响。湿法烟气脱硫(WFGD)可以捕获 Hg^{2+} ,静电除尘器(ESP)、布袋除尘器(FF)等除尘器可基本去除 Hg_p 污染物。由于高挥发性和低水溶性, Hg^0 是最难捕获的化学形态^[10]。以燃煤电厂为例,目前燃煤电厂的污控措施基本都具有选择性催化还原催化剂(Selective Catalytic Reduction, SCR)或是选择性非催化还原脱硝措施,布袋除尘或是电除尘设备, WFGD 以及湿式电除尘,如图1所示。

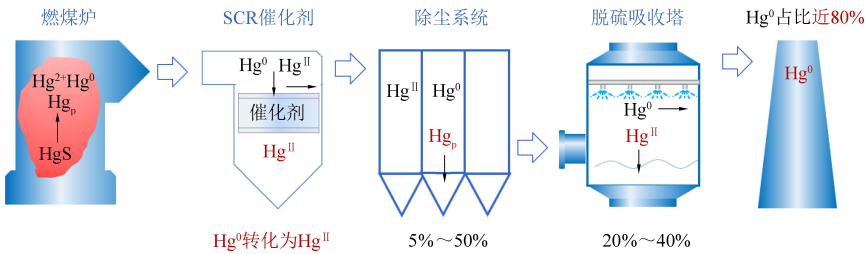


图1 燃煤电厂污控设备流程图

Fig. 1 The flow diagram of air pollution control systems in a coal-fired power plant

随着我国对 NO_x 和 SO_2 控制加严,燃煤工业锅炉和水泥行业也逐渐增加脱硝设备和湿法脱硫设备。在此污控条件下,我国计划采用多种污控设施协同控制的方法降低烟气中汞排放^[6]。烟气中,99%以上 Hg_p 可以被除尘设备脱除,80%以上 Hg^{2+} 可以被湿法脱硫设备脱除,但是 Hg^0 很难被污控设备直接捕获下来^[11-12]。在燃煤烟气中, Hg^0 大约占到了烟气 Hg^T 的20%左右,在褐煤等低品位煤炭烟气中, Hg^0 可以占总汞排放的比例高达80%以上^[13]。因此, Hg^0 的去除是解决燃煤烟气汞排放的关键问题。通过催化剂将 Hg^0 转化为 Hg^{2+} ,再通过脱硫设备捕获 Hg^{2+} ,从而依靠现有设备协同控制有效地减少 Hg^0 排放是控制汞排放的理想技术途径。因此,目前协同技术关键步骤是制备高效 Hg^0 氧化催化剂。

综上所述,随着我国重金属污染防治的重大

需求和《关于汞的水俣公约》行动计划的逐步推进,我国未来可能通过采用催化氧化和湿法脱硫协同控制燃煤烟气汞排放。 Hg^0 催化氧化是该协同控制技术的关键步骤。目前, Hg^0 氧化催化剂可以归为三个大类:钒基脱硝催化剂、贵金属氧化物催化剂和过渡金属氧化物催化剂^[11, 14-21]。

1 烟气汞催化氧化技术

1.1 钒基催化剂对 Hg^0 的氧化研究

钒基催化剂是选择性催化还原技术中用于将氮氧化物(NO_x)还原为氮氧化物(N_2)的催化剂。钒基催化剂氧化汞的机理尚不完全清楚^[22-23]。一般认为,SCR催化剂对 NO_x 还原和对 Hg^0 氧化分别在两个区域进行。如图2所示,钒基催化剂一般包括富氨区和贫氨区。 NO_x 一般在富氨区还原,由于 NH_3 可以与 Hg^0 竞争活性位点, Hg^0 在该区域

的氧化受到抑制。在 NH_3 贫氨区, NH_3 含量因与 NO 反应而减少, 该段为 Hg^0 主要氧化位置。

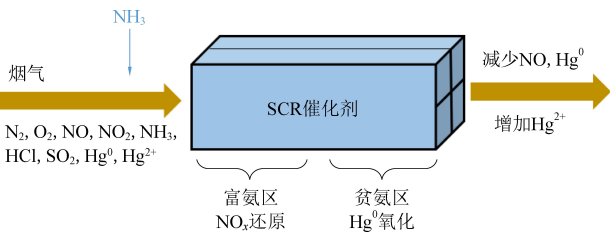
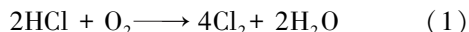


图 2 SCR 催化剂汞氧化过程示意图^[14]

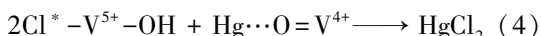
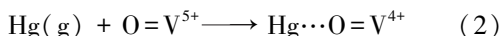
Fig. 2 Mercury oxidation mechanism of SCR catalysts^[14]

SCR 催化剂主要是以钒氧化物 (V_2O_5) 作为活性物质, 钒基催化剂表面的活性氧作为化学氧化位点吸附并氧化 Hg^0 为 Hg^{2+} ^[24]。研究表明, 烟气中的 HCl 对 Hg^0 的氧化性能起到关键作用。He^[25] 使用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂对 Hg^0 进行催化氧化测试, HCl 添加使催化剂对 Hg^0 的氧化效率达到 65%。 HCl 对 Hg^0 氧化的促进机理主要包括两种机制: 迪肯制氯 (the Deacon process) 和表面活性氯。

(1) 迪肯反应指 HCl 在催化剂表面与 O_2 反应形成 Cl_2 和 H_2O ^[26], 反应机制如下式所示:



(2) 烟气中的 HCl 也可以吸附在催化剂表面活性位点 $\text{V}=\text{O}$, 生成了具有强氧化性的活性氯 (Cl^*), Cl^* 作为活性位点与 Hg^0 反应, 使之被氧化成氯化汞, 具体反应机制如下^[23]:



在实际烟气中, SCR 反应中 NH_3 会强烈抑制 Hg^0 发生竞争吸附与氧化, 由于 NH_3 浓度远远高于 Hg^0 浓度, 从而严重抑 Hg^0 的催化氧化效率, 这是商业钒基催化剂汞氧化性能面临的重要问题。另外, 商业催化剂汞氧化严重依赖 HCl 形成的活性位点, 我国煤炭中 Cl 含量相对较低。商业 SCR 催化剂对 Hg^0 的催化氧化具有一定的活性, 但是这种活性严重依赖 HCl 形成的 Cl_2 或活性 Cl , 因而随着烟气组分和运行条件不同而表现出较大差异。同时, V_2O_5 作为单一活性位点难以同时满足 NO 还原和 Hg^0 氧化的要求。因此, 大量研究采用 Mn 、 Ru 、 Ag 、 Ce 等元素改性 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$, 构建双活性反应中心, 促进催化剂 NO 还原与 Hg^0 氧化协同反应。

如图 3 所示, 段钰锋团队采用 Mn 改性 VWTi

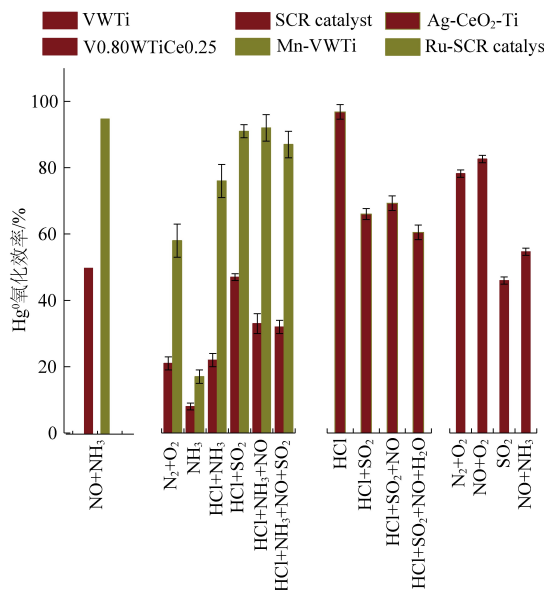


图 3 改性 SCR 催化剂的汞氧化性能^[27-34]

Fig. 3 Hg^0 oxidation efficiency of modified SCR catalysts^[27-34]

催化剂, Mn 元素的引入显著提高 VWTi 催化剂低温 ($120\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$) Hg^0 氧化效率从 $65.0\% \pm 16.7\%$ 到 $98.0\% \pm 1.1\%$, 但是在 SO_2 和 H_2O 条件下, Mn-VWTi 的 Hg^0 氧化被严重抑制。晏乃强^[27-28] 团队采用 Ru 、 Ag 、 Ir 等贵金属元素作为活性剂掺杂脱硝催化剂, 良好的催化活性可以使 Hg^0 完全转化为 Hg^{2+} , 同时将 NH_3 直接氧化为氮气, 从而避免 NH_3 对 Hg^0 氧化抑制作用, 但是 NH_3 单独存在条件下依然严重抑制催化剂的 Hg^0 氧化性能。李彩亭团队^[11] 采用 CeO_2 改性 SCR 催化剂使其 Hg^0 氧化效率从 42.6% 提升到 88.9%, 并且探究了各种烟气组分对 $\text{V}0.80\text{WTiCe}0.25$ 催化剂的催化效果影响, SO_2 和 NH_3 降低催化剂的氧化效果到 41.8% ~ 49.7%, NO 促进了催化剂的 Hg^0 氧化效率达到 75.1%。因此, 双活性位点的构建促进了钒基催化剂的 Hg^0 氧化效率, 同时 SO_2 、 NH_3 等烟气组分的抑制作用依然存在, 未来需要进一步提高催化剂的抗硫抗氨性能。

1.2 贵金属氧化物对 Hg^0 的氧化研究

贵金属 (Au 、 Ag 、 Pd 、 Pt 等) 对可以选择性吸附 Hg^0 , 形成固态合金, 因此在贵金属催化剂对 Hg^0 氧化应用方面具有良好的前景^[16, 28, 35-39]。Presto^[40] 在中试条件下探究了 Au 、 Pd 和 Pt 贵金属的催化剂以及烟气组分影响, 结果表明: Pd 和 Pt 基催化剂随着时间推移对 Hg^0 氧化效率明显下降, 而 Au 基催化剂保持了良好 Hg^0 氧化性能。 Pd

和 Pt 基催化剂失活归咎于长时间的 O₂ 环境暴露使 Pd 和 Pt 原子转化为氧化物,在 HCl 缺失的条件下,Hg⁰无法进一步转化为 Hg²⁺。Jason^[40-43]采用一次浸渍、二次浸渍和喷涂方法制备了各种 Au/TiO₂,喷涂法制备催化剂因负载量高和脉冲过程中损失量少表现出最佳催化效果,Hg⁰氧化效率达到 40%~60%。在燃煤电厂烟气治理示范过程中,半年运行时间使 Au 基催化剂氧化效率从 80% 降到 77%,一年运行后降到 57%。研究表明:Au 基催化剂的活性下降并不是因为 SO₂ 中毒,而是由于飞灰堆积对活性 Au 原子的覆盖。Hamoon^[44]发现 Au 原子对 Hg⁰吸附性能主要依赖于 Au 原子簇的电荷、空穴以及其他原子掺杂相关,相较于 Au 阳离子而言,Hg⁰原子更容易吸附于 Au 原子位置,证明 Au 与 Hg⁰原子良好的相容和成键性能。

Ag 同样对 Hg⁰具有良好的吸附能力,通常被认为是 Hg⁰氧化和捕获的潜在活性成分^[29, 45-53]。Sun^[49]利用超声波和化学还原方法还原形成了 15 nm 纳米银颗粒。纳米银颗粒作为 Ag/4A 沸石表面的活性位点,与气态 Hg⁰反应生成非晶态银汞合金。吸附的 Hg⁰从银晶格外边界转移到银粒子内部消失,说明 Hg⁰先在表面与纳米级银发生反应,然后逐渐渗透到银粒子内部。Zhao^[47]研究了掺杂 Ag 纳米颗粒的贵金属有机骨架材料 UiO-66 在烟气中去除 Hg⁰。结果表明:在低温条件下,Hg⁰脱除主要依赖于银汞合金形成,在高温条件下,Hg⁰脱除主要依靠活性氧氧化。Pummarin 利用 DFT 计算研究了 Hg⁰吸附机理,发现银沉积 TiO₂ 复合材料 (-0.64~-0.38 eV) 对 Hg⁰的吸附相对较孤立银团簇 (-0.37~0.30 eV) 和纯 TiO₂ (-0.20~0.18 eV) 更强,促使电子从 Hg⁰转移到沉积的银团簇和 TiO₂ 上。瞿赞^[29, 52-53]引入 Ag 提高 Mo-TiO₂、V₂O₅-TiO₂ 和 CeO₂-TiO₂ 催化剂 Hg⁰氧化性能的机理。一方面,在低温条件下,银原子 (Ag⁰) 是 Ag-Hg⁰ 汞齐化过程中银元素的主要存在形式,混合后的 Hg⁰ 与吸附的 HCl 相互作用,形成 HgCl₂; 高温条件下,活性氯原子与气态 Hg⁰ 发生反应,形成 HgCl₂; 另一方面,Ag 改善了 V 和 Ce 元素的价态,削弱了 V=O、Ce-O 和 Mo-O 的强度,降低了表面氧解吸的活化能值。

柴立元团队探究了在高浓度 (10 000 ppm) SO₂ 有色烟气条件下 Pd/CuCl₂/γ-Al₂O₃ 催化剂对 Hg⁰ 的氧化性能,结果表明在 HCl 存在条件下,催化剂对 Hg⁰ 氧化效率高达 87%,表现出良好的抗

硫性^[54]。Stephen 用铂、钯硝酸溶液作为改性剂浸渍 Al₂O₃,形成烟气 Hg⁰ 吸附剂 Pt/Al₂O₃ 和 Pd/Al₂O₃。Pt 和 Pd 在 204~371 °C 范围内对气体 Hg⁰ 有良好的吸附,汞吸附量随金属负载量的增加而成比例增加。Hg⁰ 吸附在 Pd/Al₂O₃ 上生成了固体 Pd-Hg 汞齐化合物。Albert^[40-41] 研究了在不同 HCl 和 O₂ 浓度下,质量分数 1% 的 Au、Pd 和 Pt 负载在 2 mm 氧化铝珠上的汞氧化能力。实验结果表明,Pd、Pt 基催化剂的反应速率和催化活性随时间的推移而逐渐降低,而 Au 基催化剂的催化活性在整个实验时间内保持较高。这种失活行为归因于 Pt 和 Pd 氧化物的 O₂ 消耗导致缺乏 Hg⁰ 氧化的氧化剂。

贵金属 (Ru 和 Ir) 对催化剂的氧化活性和抗 SO₂/NH₃ 性能均有促进作用。晏乃强团队^[28] 发现钌 (Ru) 改性 SCR 催化剂在低 HCl 浓度下对 Hg⁰ 氧化具有较高的催化活性,Ru 改性明显提高了 Hg⁰ 化和 NH₃ 氧化能力。此外,Hg⁰ 的氧化主要依赖于活性氯 (Cl*),而不是 Cl₂,SO₂ 抑制氯原子结合形成 Cl₂,但对 Cl* 的生成影响很小。晏乃强团队^[28] 采用溶胶-凝胶法和浸渍法改性 IrO₂。溶胶-凝胶法促使 IrO₂ 在催化剂表面分散性更好,因此表现出改性效果更高。一方面,IrO₂ 改性增加了化学吸附氧的补充;另一方面,IrO₂ 促进 Cl 原子结合形成 Cl₂ 和 HCl 生成活性 Cl*,Cl₂ 和 Cl* 分别与气相中的 Hg⁰ 反应提高催化剂表面吸附态汞 (Hg_{ad})。这两种机制的主要区别在于吸附的 Hg⁰ 和 HCl 是否首先被活性物质氧化。同时,IrO₂ 的掺杂对两种氧化过程都有促进作用。

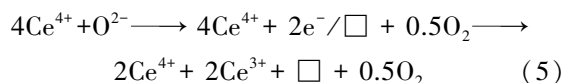
综上所述,贵金属催化剂由于特有 Hg⁰ 亲和性,在低温条件下形成汞齐化合,可以作为 Hg⁰ 氧化的第一步,达到一定的抗 SO₂ 和抗 NH₃ 效果;高温条件下,贵金属催化剂依然依靠活性氧或活化氯达到 Hg⁰ 氧化的效果。尽管贵金属氧化物对 Hg⁰ 具有良好的催化活性,但是其高昂的价格使催化剂造价过高,成为其在实际中广泛应用的重要障碍。

1.3 过渡金属氧化物对 Hg⁰ 的氧化研究

过渡金属 (如 Cu、Mn、Fe) 氧化物因为具有价格低廉、活性高的特点而被广泛用来催化氧化烟气中的 Hg⁰。图 4 系统分析了 Fe、Mn、Ce 和 Co 基催化剂的汞氧化性能。Xu^[55] 利用 HZSM-5 分子筛和 Fe 作为载体和活性剂制备出了用于汞氧化的 Fe/HZSM-5 催化剂,汞氧化实验结果表明 275 °C

左右具有最高的氧化效率,几乎达到 100%,说明催化剂具有很高的催化氧化 Hg^0 活性。但是,这种材料容易与烟气中 SO_2 发生反应,形成中毒。Yang 探究了 CuMn/Ti 催化剂对 Hg^0 的氧化效果,结果表明在 SCR 环境条件下催化剂汞氧化效率达到了 95% 以上,但是 SO_2 的出现使催化剂氧化效率降低到 40% 以下^[56],这种材料也面临同样的问题:催化剂与 SO_2 发生反应产生硫酸盐化合物占据活性氧,抑制 Hg^0 吸附与氧化,产生 SO_2 中毒现象。Wen 等发现 NO 明显提高 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的汞氧化性^[57]。 NO 和 O_2 出现提高 Co 基催化剂的汞氧化性,200~1 000 ppm NO 使汞氧化效率从 95% 上升到 98%^[58]。但是相反的结果也有报告,Li 等^[59]发现通过添加 HCl 促进 Deacon 反应,提高了催化剂汞氧化效率,但是 NO 在无氧条件下由于竞争作用,抑制了 Hg^0 的氧化。这是因为无氧条件下 NO 无法转化为汞氧化位点 NO_2 ^[55, 60-61]。综上所述, Cu 、 Mn 和 Fe 等过渡金属氧化物在低温窗口对 Hg^0 有很强的催化氧化活性,但是这种活泼的金属氧化物同样容易与 SO_2

和氧空穴、不饱和电子空穴、活性氧等活性位点,这些活性位点较高的氧化还原性能促进了催化氧化反应的发生^[67]。研究表明铈氧化物 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 氧化还原电对产生活性空穴和活性氧的过程如下^[67]:



式(5)中“ \square ”代表活性氧空穴和电子空穴。铈氧化物表面的活性氧可以作为 Hg^0 氧化反应活性位点,电子空穴可以吸收传递电子,促进 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转移,氧空穴可以促进氧原子传递和活性氧的补充,这些特点均有利于 Hg^0 氧化反应的进行^[24]。

铈氧化物表现出良好的烟气脱硝活性,可以作为 V 元素的理想替代活性剂^[68-69],但是高低温度下 SO_2 和 H_2O 对催化剂影响差异比较大,350 $^\circ\text{C}$ 以上时, SO_2 和 H_2O 对催化剂的活性影响不大,这可能是高温条件下 SO_2 和 H_2O 吸附性能较低;低于 300 $^\circ\text{C}$ 时, SO_2 和 H_2O 对催化剂的活性抑制作用显著,并且停止添加后,催化剂活性仍然不能恢复,说明 Ce 基催化剂的抗硫抗水性还有待于进一步提高^[68]。 CeO_2 催化剂也被广泛用于 Hg^0 的催化氧化并在特定温度窗口表现出良好的活性^[57, 70-72]。Wen 等研究了 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 Hg^0 的催化氧化,结果显示催化剂表明在 150~430 $^\circ\text{C}$ 区间 Hg^0 氧化效率约为 65%~85%^[57]。

近些年来,研究发现 Ce 氧化物对 Hg^0 具有良好的催化氧化能力^[73-74]。Wang 等研究了 Ce-Mn/Ti 催化剂对 Hg^0 的氧化性能,结果表明催化剂在 250 $^\circ\text{C}$ 对 Hg^0 氧化效率超过 90%,同时具有良好的脱硝表现,但是较窄的反应温度窗口和较差的抗硫性限制了其应用^[73]。He 等利用溶胶-凝胶法制得 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-PILCs}$ 催化剂,实验发现 Ce 含量 15% 时催化剂汞氧化效率最高, HCl 通过 Deacon 反应将 Hg^0 氧化为氯化汞^[75]。

W 氧化物 (WO_3) 被认为是 SCR 催化剂最为有效的促进剂。钨氧化物加入有利于提高 SCR 催化剂表面酸性,提高对 NH_3 吸附能力,有利于拓宽催化剂反应温度窗口;同时 WO_3 可以降低氨和 SO_2 的氧化以及提高抗 K 性; WO_3 的重要作用是提高 B-酸位点的酸性、强度和密度,从而提高氨的吸附和反应^[76]。另外, WO_3 可以促进 Ce 的还原,稳定 Ce 氧化性,从而有利于提高 Ce-SCR 催化剂的脱硝活性。鉴于 Ce 和 W 氧化物的良好活性,

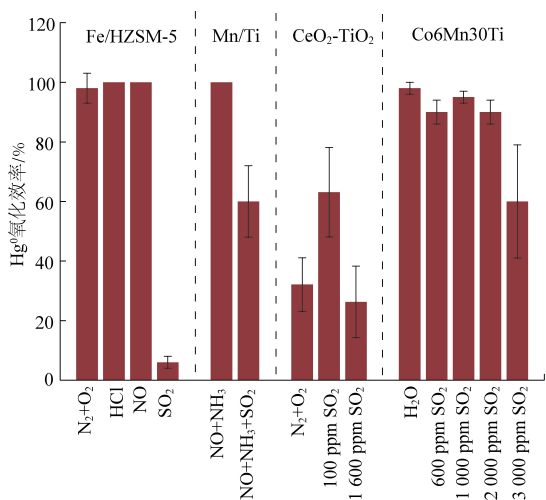


图 4 过渡金属氧化物催化剂汞氧化性能^[52, 55, 58, 62-63]

Fig. 4 Hg^0 oxidation efficiency of transition metal oxides catalysts^[52, 55, 58, 62-63]

发生反应而中毒,并且在中高温度窗口氧化活性较差。

铈氧化物具有良好的催化氧化活性和多种价态变化受到了催化领域的广泛关注^[64-66]。研究发现,由于铈氧化物中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 氧化还原电对可以通过吸氧放氧自由变换,所以铈氧化物具有较高的氧化还原活性和活性氧储存性能^[66]。在铈基催化剂表面通过吸氧放氧过程形成了大量不饱

已有研究将两者优点结合,利用 Ce-W 共氧化物促进 Hg^0 的氧化,结果表明在 HCl 存在条件下 CeO_2-WO_3/Ti 催化剂在 200~400 °C 温度窗口范围内对 Hg^0 的氧化效率高于 90% 以上,但是抗水性较差,8% H_2O 添加使催化剂氧化效率下降到 60%~80%,并且 CeO_2-WO_3/Ti 催化剂汞氧化活性过分地依赖 HCl^[70-71]。因此,尽管铈钨催化剂具有良好的活性,但是铈钨钛催化剂较差抗水性以及对 HCl 的依赖性,造成铈钨催化剂在 HCl 缺失条件下的氧化活性和抗水性还有待于进一步改善。

因此,过渡金属氧化物催化剂以其种类多样、化学性质活泼等优点可以满足于低温条件下对 Hg^0 催化氧化的要求。但是由于过渡金属催化剂活泼的化学性质导致催化剂对 SO_2 和 NH_3 具有较好的吸附性,造成催化剂抗 SO_2 和抗 NH_3 性能较差。

综上所述,本研究在总结 V 基催化剂、贵金属催化剂和过渡金属催化剂的基础之上,总结 Hg^0

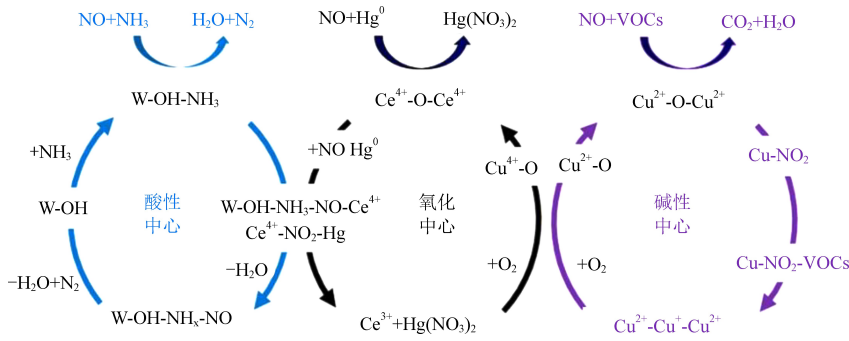


图 5 多污染协同净化催化剂设计策略

Fig. 5 Design strategy of multi-pollutants synergy purification catalyst

2 烟气组分相互影响机理

2.1 常规污染物影响

不同烟气组分(HCl 、 NO 、 SO_2 、 H_2O 等)对汞催化氧化的影响也是学者研究的重点^[55, 77]。烟气组分、浓度、运行条件等因素都可能导致催化氧化汞氧化效果差异,因此不能忽视烟气条件对催化剂氧化 Hg^0 的影响^[24]。张军营团队^[59, 78]详细地研究了 CeO_2/TiO_2 型催化剂在各种烟气组分对 Hg^0 的催化氧化性能。结果表明: $Ce1.5Ti$ 催化剂在 250 °C 时 Hg^0 氧化效率达到 95%;烟气中 HCl 对 Hg^0 氧化效率提高起到重要作用,主要通过迪肯制氯反应将 Hg^0 转化为 Hg^{2+} ;由于竞争吸附,烟气 NO 会轻微的抑制 Hg^0 催化氧化。但是相反的结论也有报道,Wen 等发现 NO 的出现明显提高了 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂汞氧化效率^[57]。常化振

催化氧化研究存在的难点包括三点:(1) NH_3 与 Hg^0 竞争活性位点,单一位点无法满足脱硝和 Hg^0 氧化协同催化;(2) SO_2 、 H_2O 会与 Lewis 酸位点反应,导致催化剂活性位点失活,造成 Hg^0 氧化活性降低;(3) 构建 Hg^0 催化活性位点,提高金属氧化物吸氧放氧循环能力,增加 Lewis 酸位点数量,提高催化剂协同脱除 Hg^0 能力。如图 5 所示,本研究认为未来研究关注在多活性位点的构建,分离不同污染物的吸附反应区域,降低污染之间竞争和干扰。 Cu 、 Fe 等金属氧化物可以作为强碱性活性位点, W 、 Mo 等金属氧化物可以作为酸性活性位点,贵金属元素和 Ce 、 V 等元素可以作为 Hg^0 吸附和氧化中心。通过结构优化和酸碱调控构建酸性中心、碱性中心以及氧化中心,使碱性气体(NH_3)、酸性气体(NO 、 SO_2 、 HCl 等)以及 Hg^0 等污染物分别吸附在酸性中心、碱性中心以及氧化还原中心,减少竞争吸附造成的催化剂失活,达到协同催化脱除 NO 和 Hg^0 多种污染物的效果。

团队^[79]采用不同 pH 沉淀溶液制备 VMo/Ti 和 $CeMoO_x$ 催化剂,形成强碱性、中强碱和弱碱性活性位研究催化剂协同脱硝脱汞反应和中毒机制。结果表明: HCl 优先与强碱性活性位反应,造成 NO 、 NH_3 的 SCR 反应失活,但是促进了 Hg^0 氧化为 $HgCl_2$; NH_3 与 Hg^0 竞争活性位,造成 Hg^0 氧化效率下降,研究结果建议平衡催化剂表面酸碱性有利于促进 Hg^0 氧化效率。 H_2O 对 Hg^0 氧化抑制作用主要发生在低温条件下,水分子在催化剂表面形成水膜,阻碍了 Hg^0 向催化剂表面活性位点的迁移^[29];中高温条件下, H_2O 对 Hg^0 氧化抑制作用相对较小^[80]。

SO_2 是影响 Ce 基催化剂的重要因素^[81]。当 SO_2 浓度低于 400 ppm 时, CeO_2/TiO_2 催化表面可以将 SO_2 氧化为 SO_3 ,进一步将 Hg^0 氧化成 $HgSO_4$,从而促进 Hg^0 氧化效率;当 SO_2 浓度上升到 1 000

ppm 时, Hg^0 氧化效率急剧下降, 这是因为高浓度的硫化物与 Hg^0 发生强烈的竞争吸附, SO_2 在催化剂表面占据 CeO_2 , 形成大量硫酸盐, 导致活性位点永久失活, 致使 Hg^0 不能接触到活性位点, 从而使氧化反应难以进行^[59, 82-83]。

Senior^[84] 采用一个动力学模型, 用于测试燃煤电厂通过 SCR 催化剂 Hg^0 氧化效率, 该模型考虑了多孔 SCR 催化剂内部的扩散以及 NH_3 和 Hg^0 对催化剂活性位的竞争, 对 8 种不同的钒基催化剂均有较好的拟合效果。拟合结果表明, HCl 对汞氧化具有促进作用, 而 NH_3 对汞氧化有相反作用。Kamata^[85] 也指出, 当 HCl 浓度增加到 4.5 ppm 时, $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ 催化剂的汞氧化效率从 80% 提高到 100%, 而当 NH_3/NO 比例增加到 1.0 时, 汞氧化效率降低到零。沈伯雄团队^[60-61] 系统探究了 NO 和 NH_3 对 $6\text{Ce}6\text{MnTiP}$ 催化剂的汞氧化活性的影响。结果表明, 由于 NH_3 与 Hg^0 的竞争吸附, NO 和 NH_3 的共存抑制了催化剂对汞的吸附。

本研究总结了 NO 、 HCl 、 SO_2 、 NH_3 、 H_2O 等烟气组分对 V 基催化剂、贵金属催化剂和过渡金属催化剂的 Hg^0 氧化性能影响机制^[27-34, 52, 55, 58, 60-63, 79]。 NO 和 HCl 主要表现为促进催化剂 Hg^0 氧化效率, NO 和 HCl 在催化剂吸附位点形成 $-\text{NO}_2$ 、 Cl^* 、 Cl_2 等官能团, 促进 Hg^0 氧化为 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 HgCl_2 ^[55, 60-61]。如图 6 所示, 我们总结了关于 SO_2 和 NH_3 影响的研究文献^[27-34, 55, 60, 61], 结果表明: 不含 SO_2 的烟气 Hg^0 氧化效率为 $94.7\% \pm 3.9\%$, 但添加 SO_2 之后, Hg^0 氧化效率下降到 $66.8\% \pm 16.8\%$; 不含 NH_3 的烟气 Hg^0 氧化效率为 $83.9\% \pm 4.8\%$, 但添加 NH_3 之后, Hg^0 氧化效率下降到 $57.1\% \pm 7.5\%$ 。 SO_2 和催化剂活性位点形成硫酸盐, 造成活性位点失活, NH_3 与 Hg^0 对活性位点的竞争造成 Hg^0 氧化效率, 因此, SO_2 和 NH_3 为催化剂 Hg^0 性能下降的主要原因。由于 SO_2 和 NH_3 烟气浓度远高于 Hg^0 , 所以 Hg^0 很难在相同活性位点竞争过程中表现出高于 SO_2 和 NH_3 吸附性能。基于以上结论, 有效地分离 SO_2 、 NH_3 和 Hg^0 的吸附反应区域, 降低 SO_2 和 NH_3 对 Hg^0 的竞争作用, 提高催化剂的催化氧化活性, 是提高催化剂对 Hg^0 氧化效率的重要途径。

2.2 非常规污染物影响

目前对于 Hg^0 氧化催化剂烟气组分的影响主

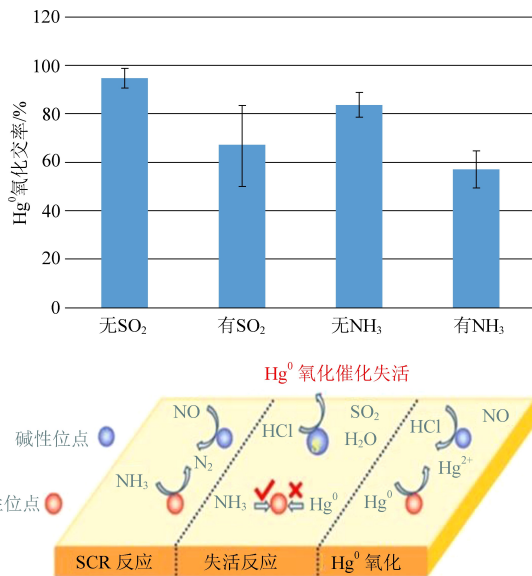


图 6 Hg^0 氧化催化剂中毒失活机理^[27-34, 52, 55, 58, 60-63, 79]
Fig. 6 Poisoning and deactivation mechanism of Hg^0 oxidation catalyst^[27-34, 52, 55, 58, 60-63, 79]

要集中于常规污染物的研究, 而对于非常规污染物(碱金属、碱金属、 CO_2 、二噁英等)的影响研究相对较少。碱金属和碱土金属对催化剂的影响主要集中于 SCR 脱硝反应。张登松团队^[86-87] 系统研究了铈基催化剂碱金属中毒机制, 发现碱金属和活性位点反应形成稳定化合物, 导致催化剂表面酸性下降和活性位失活; 引入 SO_4^{2-} 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 酸性官能团, 使 K 优先与酸性官能团反应, 迁移到晶体内部, 保护了表面 CeO_2 活性。李想^[88] 研究了碱土金属 CaO 对 CeO_2-WO_3 和 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的中毒影响, 发现 CaO 中毒生成 CaWO_4 和 Ce^{4+} , 提高了催化剂表面吸附氧、还原性以及 Lewis 酸位点, 促进 NO_2 的形成, 弥补了催化剂表面酸性下降; 但是催化剂表面 Brønsted 酸位点减少致使 NH_3 吸附能力下降, 由于 CeO_2-WO_3 表面酸性要高于 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 所以 CaO 对 $\text{CeO}_2-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的影响更小^[88]。万奇团队^[70-71] 系统地探究了碱金属和碱土金属对 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 的 Hg^0 氧化能力影响。各种碱金属和碱土金属对催化剂的失活影响顺序为: $\text{K} > \text{Na} \sim \text{Ca} > \text{Mg}$, 并且随着 K 离子负载量增加, 催化剂 Hg^0 氧化能力逐渐下降。通过表征分析发现碱金属和碱土金属负载导致催化剂表面酸性和活性氧含量下降, 主要由于 K 等金属离子与表面活性 Cl^* 、活性氧反应, 形成稳定的 KCl 和 KVO_3 , 造成催化剂 Hg^0 活性位点的失活。

随着双碳目标的推进, 大量锅炉采用富氧燃

烧技术,烟气中 CO_2 浓度显著提高,高浓度条件下 Hg^0 催化氧化同样值得关注。沈伯雄团队^[89-90]系统地研究各种浓度 CO_2 条件下,钒基催化剂对 Hg^0 氧化效率。 CO_2 浓度从 12% 上升到 50% 时,钒基催化 Hg^0 脱除效率略微下降; CO_2 浓度进一步上升到 80%, Hg^0 脱除效率明显上升。这可能是低浓度条件下, CO_2 与 Hg^0 发生竞争吸附; CO_2 高浓度条件下, CO_2 在催化剂表面形成活性位点。进一步研究 CO_2 对催化剂 Hg^0 氧化效率影响发现,80% CO_2 添加明显提高了催化剂 Hg^0 氧化效率,作者认为 CO_2 吸附在 V_2O_5 的活性位点形成 Hg^0 吸附氧化位点— $\text{C}=\text{O}$ 和 COOH ,在 O_2 和 NO 的条件下,吸附态 Hg^0 进一步氧化为 HgO 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 。

二噁英 (PCCD/Fs)、持久性有机污染物 (POPs) 等新型污染物逐渐被国家所重视,如何实现 NO 、VOCs 和汞多污染物协同控制已经成为目前研究的重点。彭悦^[91-95]研究了 HCl 和氯苯共同作用下对 MnCe 和钒基催化剂的中毒影响,结果发现 HCl 对催化剂氧空穴攻击为催化剂失活的主要因素,氯苯在低温条件下不完全氧化产生的焦炭可以在 SCR 催化反应过程中被 NO_2 进一步氧化为 CO_2 和 HCl 。根据以上研究可知, NO_2 和 HCl 的存在可以极大地促进 Hg^0 的氧化,使 Cl 离子以 HgCl_2 的形式存在,减少催化剂中毒,所以 NO 、PCCD/Fs 和 Hg^0 协同催化可能是一种多污染高效协同脱除路径。如图 7 所示,未来催化剂在 NO 、PCCD/Fs 和 Hg^0 协同脱除方面应该构建不同的吸附反应区域,达到 NO 还原与 PCCD/Fs 和 Hg^0 氧化协同发生,减少不同污染物的竞争吸附,促进污染物催化过程中间产物 ($-\text{NO}_2$) 或最终产物 (HCl) 对 Hg^0 氧化效果,最终达到多污染物协同脱除的效果。

3 结论与展望

本文章系统综述了 Hg^0 催化氧化的最新研究进展,着重介绍了催化剂的研究现状和发展前景。将 Hg^0 氧化催化剂分为钒基催化剂、贵金属催化剂和过渡金属氧化物催化剂,对催化剂的优缺点进行了详细的阐述和讨论。钒基催化剂汞氧化能力主要依赖于烟气中 HCl 和 Cl_2 的浓度。贵金属催化剂在酸性气体中对 Hg^0 有选择性吸附,有利于催化剂抗 SO_2 和抗 NH_3 。过渡金属氧化物在中低温下具有良好的 Hg^0 氧化性能,但 NH_3 和 SO_2 严重抑制了催化剂活性。过渡金属氧化物催化剂在

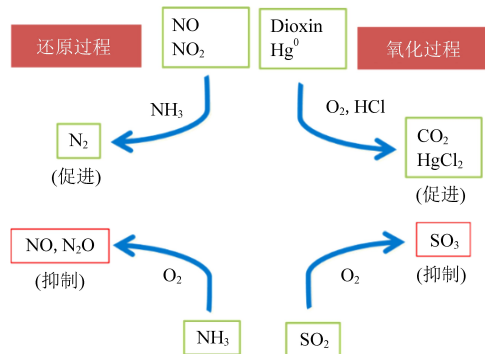


图 7 Hg^0 等多污染物协同催化脱除技术反应机理^[91-95]

Fig. 7 Reaction mechanism of multi-pollutants synergy catalysis removal^[91-95]

低温下的耐 NH_3 和 SO_2 性能是亟待解决的问题。

SO_2 和 NH_3 与气态 Hg^0 竞争活性位点,导致催化剂失活。从目前的研究可以看出,纯金属氧化物作为单一氧化位点并不适合烟气中汞的催化氧化。多种金属氧化物分别为 SO_2 和 Hg^0 提供更多的活性位点。催化剂表面的碱度增强是提高耐氨性能的可行途径。因此,在 SO_2 和 NH_3 存在下,通过多种金属组合和碱酸性质的调整,进一步提高 Hg^0 氧化催化剂抗硫抗氨性。此外,在 SO_2 和 NH_3 存在下,贵金属 (Au 、 Pt 、 Pd 和 Ag) 对 Hg^0 有很好的选择性吸附能力,贵金属可以吸附汞作为 Hg^0 氧化的第一步。

现有的汞氧化催化剂反应温度窗一般在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。在目前的研究中,高效的低温汞氧化催化剂尚不多见。低温催化剂可以放置在除尘设备之后,从而降低 NH_3 的负面影响,因此,低温汞氧化催化剂是一项重要的研究内容。低温催化剂可以吸附氧化 Hg^0 生成 HgO ,但低温脱附 HgO 是一个关键问题。因此,未来研究方向应是降低脱附能和反应温度。

参考文献 (References):

- [1] United Nations Environment Programme (UNEP). Sources, emissions, releases and environmental transport[R]. Geneva: United Nations Environment Programme, 2002.
- [2] United Nations Environment Programme (UNEP). The global atmospheric mercury assessment: Sources, emissions and transport [R]. Geneva: United Nations Environment Programme, 2008.
- [3] XING Mengmeng, SUN Qian, ZENG Chun, et al. Modulating Cu^+ distribution on the surface of Ce-doped CuO composite oxides for SO_2 -resistant NH_3 -selective catalytic reduction of NO [J]. RSC Advances, 2017, 7(31): 18830-18837.
- [4] United Nations Environment Programme (UNEP). Minamata-

- vention on mercury[R]. Kumamoto: United Nations Environment Programme, 2013.
- [5] PANDE Ashwini, NIPHADKAR Prashant, PANDARE Kiran, et al. Acid modified H-USY zeolite for efficient catalytic transformation of fructose to 5-Hydroxymethyl furfural (Biofuel precursor) in methyl isobutyl ketone-water biphasic system[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(3): 3783-3791.
- [6] WU Qingru, WANG Shuxiao, LIU Kaiyun, et al. Emission-limit-oriented strategy to control atmospheric mercury emissions in coal-fired power plants toward the Implementation of the minamata convention[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11087-11093.
- [7] WU Qingru, LI Guoliang, WANG Shuxiao, et al. Mitigation options of atmospheric Hg emissions in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12368-12375
- [8] WU Qingru, WANG Shuxiao, LI Guoliang, et al. Temporal trend and spatial distribution of speciated atmospheric mercury emissions in China during 1978-2014[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(24): 13428-13435.
- [9] PRESTO Albert A, GRANITE Evan J. Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(18): 5601-5609.
- [10] WU Qingru, LI Guoliang, WANG Shuxiao, et al. Mitigation options of atmospheric Hg emissions in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12368-12375.
- [11] ZHAO Lingkui, LI Caiting, ZHANG Jie, 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(1): 361-369.
- [12] LIU Zhouyang, LI Xin, LEE Joo Youp, et al. Oxidation of elemental mercury vapor over γ -Al₂O₃ supported CuCl₂ catalyst for mercury emissions control[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 275(1): 1-7.
- [13] GUO Xin, ZHENG Chuguang, XU Minghou. Characterization of mercury emissions from a coal-fired power plant[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(2): 898-902.
- [14] DRANGA Beatrice Andreea, LAZAR Liliana, KOESER Heinz. Oxidation catalysts for elemental mercury in Flue Gases—A review[J]. *Catalysts*, 2012, 2(4): 139-170.
- [15] SENFTLE Thomas P, VAN Duijn Adri C T, JANIK Michael J. Methane activation at the Pd/CeO₂ interface[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 327-332.
- [16] YAN Naiqiang, CHEN Wanmiao, CHEN Jie, et al. Significance of RuO₂ modified SCR catalyst for elemental mercury oxidation in coal-fired flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5725-5730.
- [17] CHEN Chuanmin, JIA Wenbo, LIU Songtao, et al. Simultaneous NO removal and Hg⁰ oxidation over CuO doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts in simulated coal-fired flue gas[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(6): 7025-7034.
- [18] USBERTI Nicola, ALCOVE Clave Silvia, NASH Michael, et al. Kinetics of Hg oxidation over a V₂O₅/MoO₃/TiO₂ catalyst: Experimental and modelling study under DeNO_x inactive conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193(3): 121-132.
- [19] LI Hailong, WU Chang Yu, LI Ying, et al. Superior activity of MnO_x-CeO₂/TiO₂ catalyst for catalytic oxidation of elemental mercury at low flue gas temperatures[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111-112(3): 381-388.
- [20] LIU Dongjing, ZHOU Weiguang, WU Jiang. Effect of Ce and La on the activity of CuO/ZSM-5 and MnO_x/ZSM-5 composites for elemental mercury removal at low temperature[J]. *Fuel*, 2017, 194(3): 115-122.
- [21] SUN Shujuan, ZHANG Dongsheng, LI Chunyu, et al. Density functional theory study of mercury adsorption and oxidation on CuO(111) surface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258(6): 128-135.
- [22] ZHAO Bo, LIU Xiao Wei, ZHOU Zi Jian, et al. Mercury oxidized by V₂O₅-MoO₃/TiO₂ under multiple components flue gas: An actual coal-fired power plant test and a laboratory experiment[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 134(6): 198-204.
- [23] LIU Ruihui, XU Wenqing, LI Tong, et al. Mechanism of Hg(0) oxidation in the presence of HCl over a commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalyst[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2015, 36(4): 76-83.
- [24] GAO Yanshan, ZHANG Zhang, WU Jingwen, et al. A critical review on the heterogeneous catalytic oxidation of elemental mercury in flue gases[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19): 10813-10823.
- [25] HE Sheng, ZHOU Jinsong, ZHU Yanqun, et al. Mercury oxidation over a vanadia-based selective catalytic reduction catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1): 253-259.
- [26] XU Liwen, WANG Chizhong, CHANG Huazhen, et al. New insight into SO₂ poisoning and regeneration of CeO₂-WO₃/TiO₂ and V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for low-temperature NH₃-SCR[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 7064-7071.
- [27] CHEN Wanmiao, MA Yongpeng, YAN Naiqiang, et al. The co-benefit of elemental mercury oxidation and slip ammonia abatement with SCR-Plus catalysts[J]. *Fuel*, 2014, 133(4): 263-269.
- [28] CHEN Wanmiao, PEI Yang, HUANG Wenjun, et al. Novel effective catalyst for elemental mercury removal from coal-fired flue gas and the mechanism investigation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2564-2572.
- [29] ZHAO Songjian, QU Zan, YAN Naiqiang, et al. The performance and mechanism of Ag-doped CeO₂/TiO₂ catalysts in the catalytic oxidation of gaseous elemental mercury[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(5): 2985-2993.
- [30] YAN Naiqiang, CHEN Wanmiao, CHEN Jie, et al. Significance of RuO₂ modified SCR catalyst for elemental mercury oxidation in coal-fired flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5725-5730.
- [31] CHEN Chuanmin, JIA Wenbo, LIU Songtao, et al. Catalytic

- oxidation of elemental mercury over CuO modified commercial SCR catalyst [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(10) : 3903–3910.
- [32] CHEN Wanmiao, MA Yongpeng, QU Zan, et al. Mechanism of the selective catalytic oxidation of slip ammonia over Ru-modified Ce-Zr complexes determined by in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(20) : 12199–12205.
- [33] GAO Yansha, ZHANG Zhang, WU Jingwen, et al. A critical review on the heterogeneous catalytic oxidation of elemental mercury in flue gases[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19) : 10813–10823.
- [34] ZHAO Songjian, MA Yongpeng, QU Zan, et al. The performance of Ag doped $V_2O_5 - TiO_2$ catalyst on the catalytic oxidation of gaseous elemental mercury[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(11) : 4036–4044.
- [35] DRANGA Beatrice Andreea, LAZAR Liliana, KOESER Heinz. Oxidation catalysts for elemental mercury in flue gases—A review[J]. *Catalysts*, 2012, 2(1) : 139–170.
- [36] ZHAO Songjian, QU Zan, YAN Naiqiang, et al. Ag-modified AgI-TiO₂ as an excellent and durable catalyst for catalytic oxidation of elemental mercury [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(39) : 30841–30850.
- [37] KHAMDAHSAG Pummarin, KHEMTHONG Pongtanawat, SITTHISUWANNAKUL Kannika, et al. Insights into binding mechanism of silver/titanium dioxide composites for enhanced elemental mercury capture[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 215(1) : 1–10.
- [38] CAI Ji, SHEN Boxiong, LI Zhuo, et al. Removal of elemental mercury by clays impregnated with KI and KBr[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241(6) : 19–27.
- [39] YANG Shu, LIU Cao, LIU Zhilou, et al. High catalytic activity and SO₂-poisoning resistance of Pd/CuCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst for elemental mercury oxidation[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 105(1) : 1–5.
- [40] PRESTO Albert A, GRANITE Evan J. Noble metal catalysts for mercury oxidation in flue gas[J]. *Platinum Metals Review*, 2008, 52: 144–154.
- [41] HRDLICKA Jason, ASEAMES Wayne, SMANN Michael D. et al. Mercury oxidation in flue gas using gold and palladium catalysts on fabric filters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24) : 6677–6682.
- [42] BLYTHE G, MILLER C, FREEMAN B, et al. Pilot testing of mercury oxidation catalysts for upstream of Wet FGD systems [R]. Austin: Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 2002.
- [43] BLYTHE Gary, PARADIS Jennifer. Full-scale testing of a mercury oxidation catalyst upstream of a Wet FGD System[R]. Austin: Electric Power Environmental Protection, 2010 1–110.
- [44] SHAMOON Ahmad Siddiqui, NADIR Bouarissa, TABISH Rasheed, et al. Quantum chemical study of the interaction of elemental Hg with small neutral, anionic and cationic Aun (n = 1–6) cluster[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(3) : 995–1002
- [45] ZHANG Dingyuan, LIU Huawei, WANG Juan, et al. Turning fulvic acid into silver loaded carbon nanosheet as a regenerable sorbent for complete Hg⁰ removal in H₂S containing natural gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379(12) : 122265–122274.
- [46] ZHANG Huawei, SUN Huamin, ZHANG Dingyuan, et al. Nano confinement of Ag nanoparticles inside mesoporous channels of MCM-41 molecule sieve as a regenerable and H₂O resistance sorbent for Hg⁰ removal in natural gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361(1) : 139–147.
- [47] ZHAO Songjian, CHEN Dongyao, XU Haomiao, et al. Combined effects of Ag and UiO-66 for removal of elemental mercury from flue gas[J]. *Chemosphere*, 2018, 197(1) : 65–72.
- [48] ZHANG Anchao, LI Chengwei, XING Weibo, et al. Photocatalytic activity and characterization of AgCl/Ag composite for Hg⁰ removal under fluorescent light irradiation [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2018, 13(2) : 1–11.
- [49] SUN Huamin, ZHAO Shulong, MA Yaguang, et al. Effective and regenerable Ag/4A zeolite nanocomposite for Hg⁰ removal from natural gas[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 762(1) : 520–527.
- [50] ZHAO Songjian, XU Haomiao, MEI Jian, et al. Ag-Mo modified SCR catalyst for a co-beneficial oxidation of elemental mercury at wide temperature range[J]. *Fuel*, 2017, 200(1) : 236–243.
- [51] SHIRKHANLOO Hamid, OSANLOO Mahmood, GHAZAGHI Mehri, et al. Validation of a new and cost-effective method for mercury vapor removal based on silver nanoparticles coating on micro glassy balls[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2017, 8(2) : 359–365.
- [52] ZHAO Songjian, LI Zhen, QU Zan, et al. Co-benefit of Ag and Mo for the catalytic oxidation of elemental mercury [J]. *Fuel*, 2015, 158: 891–897.
- [53] ZHAO Songjian, MA Yongpeng, QU Zan, et al. The performance of Ag doped $V_2O_5 - TiO_2$ catalyst on the catalytic oxidation of gaseous elemental mercury [J]. *Catalysis Science Technology*, 2014, 4(11) : 4036–4044.
- [54] LIU Yangxian, LIU Ziyang, WANG Yan, et al. Simultaneous absorption of SO₂ and NO from flue gas using ultrasound / Fe²⁺/heat co-activated persulfate system[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2018, 342(1) : 326–334.
- [55] XU Wenqing, TONG Li, QI Hao, et al. Effect of flue gas components on Hg⁰ oxidation over Fe/HZSM-5 catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(1) : 146–152.
- [56] YANG Zequn, LI Hailong, LIU Xi, et al. Promotional effect of CuO loading on the catalytic activity and SO₂ resistance of MnO_x/TiO₂ catalyst for simultaneous NO reduction and Hg⁰ oxidation[J]. *Fuel*, 2018, 227(5) : 79–88.

- [57] WEN Xiaoyu, LI Caiting, FAN Xiaopeng, et al. Experimental study of gaseous elemental mercury removal with $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 2939–2944.
- [58] ZHANG Anchao, ZHENG Wenwen, SONG Jun, et al. Cobalt manganese oxides modified titania catalysts for oxidation of elemental mercury at low flue gas temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236(1): 29–38.
- [59] LI Hailong, WU Changyu, LI Ying, et al. $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalysts for catalytic oxidation of elemental mercury in low-rank coal combustion flue Gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7394–7400.
- [60] HE Chuan, SHEN Boxiong, CHI Guilong, et al. Elemental mercury removal by $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-PILCs}$ under simulated coal-fired flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 300: 1–8.
- [61] HE Chuan, SHEN Boxiong, LI Fukuan. Effects of flue gas components on removal of elemental mercury over $\text{Ce-MnO}_x/\text{Ti-PILCs}$ [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2016, 304(1): 10–17.
- [62] YANG Shijian, GUO Yongfu, YAN Naiqiang, et al. Elemental mercury capture from flue gas by magnetic Mn-Fe spinel: Effect of chemical heterogeneity [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(16): 9650–9656.
- [63] LI Hailong, WU Changyu, LI Ying, et al. Impact of SO_2 on elemental mercury oxidation over $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219(1): 319–326.
- [64] CAN Fabien, BERLAND Sébastien, ROYER Sébastien, et al. Composition-dependent performance of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mixed-oxide-supported WO_3 catalysts for the NO_x storage reduction-selective catalytic reduction coupled process [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(6): 1120–1132.
- [65] TADA Shohei, SHIMIZU Teruyuki, KAMEYAMA Hiromichi, et al. Ni/CeO_2 catalysts with high CO_2 methanation activity and high CH_4 selectivity at low temperatures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(7): 5527–5531.
- [66] 万奇. V/Ce 负载型催化剂脱除燃煤电厂烟气中元素汞的研究 [D]. 北京:清华大学, 2011:77–89.
WAN Qi, Removal of elemental mercury over V/Ce loaded catalysts in the flue gas of coal-fired power plants [D]. Beijing: Tsinghua University, 2011: 77–89.
- [67] LIU Xiangwen, ZHOU Kebin, WANG Lei, et al. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(9): 3140–3141.
- [68] GAO Xiang, JIANG Ye, ZHONG Yi, et al. The activity and characterization of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2010, 174(1–3): 734–739.
- [69] GAO Xiang, JIANG Ye, FU Yincheng, et al. Preparation and characterization of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(5): 465–469.
- [70] WAN Qi, DUAN Lei, HE Kebin, et al. Removal of gaseous elemental mercury over a $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite in simulated coal-fired flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(2–3): 512–517.
- [71] WAN Qi, DUAN Lei, LI Junhua, et al. Deactivation performance and mechanism of alkali (earth) metals on $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for oxidation of gaseous elemental mercury in simulated coal-fired flue gas [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 189–195.
- [72] LI Hailong, WU Changyu, LI Ying, et al. $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalysts for catalytic oxidation of elemental mercury in low-rank coal combustion flue gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7394–7400.
- [73] WANG Yinyin, SHEN Boxiong, HE Chuan, et al. Simultaneous removal of NO and Hg^0 from flue gas over Mn-Ce/Ti-PILCs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(15): 9355–9363.
- [74] JAMPAIAH Deshetti, TUR Katie M, VENKATASWAMY Perala, et al. Catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury over nanostructured $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ catalyst [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(38): 30331–30341.
- [75] HE Chuan, SHEN Boxiong, CHI Guilong, et al. Elemental mercury removal by $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-PILCs}$ under simulated coal-fired flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 300(1): 1–8.
- [76] MICHALOW Mauke Katarzyna A, LU Ye, KOWALSKI Kazimierz, et al. Flame-made $\text{WO}_3/\text{CeO}_x\text{-TiO}_2$ catalysts for selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(10): 5657–5672.
- [77] YUAN Yuan, ZHANG Junying, LI Hailong, et al. Simultaneous removal of SO_2 , NO and mercury using $\text{TiO}_2\text{-aluminum silicate}$ fiber by photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192(1): 21–28.
- [78] 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, 2011:53–99.
LI Hailong. Catalytic oxidation of elemental mercury over novel SCR catalysts [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011:53–99.
- [79] CHANG Huazhen, WU Qingru, ZHANG Tao, et al. Design strategies for $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$ catalysts for DeNO_x and $\text{Hg}(0)$ oxidation in the presence of HCl: The significance of the surface acid-base properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12388–12394.
- [80] LIU Jian, GUO Ruitang, GUAN Zhenzhen, et al. Simultaneous removal of NO and Hg^0 over Nb-Modified MnTiO_x catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(2): 835–843.
- [81] VENNESTRØM Peter R, KATERINOPOULOU Anna, TIRUV-ALAM Ramchandra R, et al. Migration of Cu ions in SAPO-34 and its impact on selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(9): 2158–2161.
- [82] CHANG Huazhen, LI Junhua, SU Wenkang, et al. A novel mechanism for poisoning of metal oxide SCR catalysts: Base-

- acid explanation correlated with redox properties[J]. *Chemical Communication*, 2014, 50(70): 10031–10034.
- [83] YANG Yang, XU Wwnqing, WANG Jian, et al. New insight into simultaneous removal of NO and Hg⁰ on CeO₂ modified V₂O₅/TiO₂ catalyst: A new modification strategy[J]. *Fuel*, 2019, 249(1): 178–187.
- [84] SENIOR Constance L. Oxidation of mercury across selective catalytic reduction catalysts in coal-fired power plants[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, 56(1): 23–31.
- [85] KAMATA Hiroyuki, UENO Shun ichiro, NAITO Toshiyuki, et al. Mercury oxidation over the V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial SCR catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(21): 8136–8141.
- [86] FENG Chong, WANG Penglu, WANG Fuli, et al. Alkali-resistant catalytic reduction of NO_x via naturally coupling active and poisoning sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(16): 11255–11264.
- [87] CAI Sixiang, XU Tuoyu, WANG Penglu, et al. Self-protected CeO₂ - SnO₂ @ SO₄ -/TiO₂ catalysts with extraordinary resistance to alkali and heavy metals for NO_x reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12752–12760.
- [88] LI Xiang, LI Xiansheng, LI Junhua, et al. High calcium resistance of CeO₂-WO₃ SCR catalysts: Structure investigation and deactivation analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317(1): 70–79.
- [89] WANG Fumei, LI Guoliang, SHEN Boxiong, et al. Mercury removal over the vanadia-titania catalyst in CO₂-enriched conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263(356)–363.
- [90] WANG Fumei, SHEN Boxiong, YANG Jiancheng, et al. Review of mercury formation and capture from CO₂-Enriched oxy-fuel combustion flue gas [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1053–1064.
- [91] GALLASTEGI Villa M, ARANZABAL A, BOUKHA Z, et al. Role of surface vanadium oxide coverage support on titania for the simultaneous removal of o-dichlorobenzene and NO_x from waste incinerator flue gas [J]. *Catalysis Today*, 2015, 254(1): 2–11.
- [92] FINOCCHIO Elisabetta, RAMIS Gianguido, BUSCA Guido. A study on catalytic combustion of chlorobenzenes[J]. *Catalysis Today*, 2011, 169(1): 3–9.
- [93] LARRUBIA M Angeles, BUSCA Guido. An FT-IR study of the conversion of 2-chloropropane, o-dichlorobenzene and dibenzofuran on V₂O₅-MoO₃-TiO₂ SCR-DeNO_x catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39(4): 343–352.
- [94] SONG Zijian, PENG Yue, ZHAO Xiaoguang, et al. Roles of Ru on the V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for the simultaneous purification of NO_x and chlorobenzene: A dechlorination promoter and a redox Inductor [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(18): 11505–11517.
- [95] SONG Zijian, YU Shixuan, LIU Hao, et al. Carbon/chlorinate deposition on MnO_x-CeO₂ catalyst in chlorobenzene combustion: The effect of SCR flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433(1): 133552–133560.