

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析 徐彬,张泽锋,李艳伟,秦鑫,缪青,沈艳(1911)

南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响 于兴娜,马佳,朱彬,王红磊,严殊祺,夏航(1919)

南京北郊冬季霾天 PM_{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究 周瑶瑶,马嫣,郑军,崔芬萍,王荔(1926)

京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系 李梦,唐贵谦,黄俊,刘子锐,安俊琳,王跃思(1935)

长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征 莫梓伟,牛贺,陆思华,邵敏,勾斌(1944)

贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析 朱兆洲,李军,王志如(1952)

北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征 薛亦峰,闫静,田贺忠,熊程程,李敬东,吴晓清,王玮,朱家昕(1959)

北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征 胡月琪,马召辉,冯亚君,王琛,陈圆圆,何明(1966)

燃煤电厂湿烟筒降雨成因分析 欧阳丽华,庄焯,刘科伟,陈振宇,顾鹏(1975)

Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究 谭增强,牛国平,陈晓文,安振(1983)

办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露 李岫雯,曹辉,倪宏刚(1989)

森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳 黄柯,刘刚,周丽敏,李久海,徐慧,吴丹,洪蕾,陈惠雨,杨伟宗(1998)

北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能 王兵,王晓燕,牛香,张维康,汪金松(2005)

气相中乙酸乙酯光解的光子效率:波长和催化剂的影响 方雪慧,赵洁,舒莉,高永,叶招莲(2010)

长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析 刘洋洋,沈芳,李秀珍(2019)

深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征 刘宝林,张鸿,谢刘伟,刘国卿,王艳萍,王鑫璇,李静,董炜华(2028)

杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义 李静,朱广伟,朱梦圆,龚志军,许海,杨桂军(2038)

小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价 黄莹,李永霞,高甫威,徐民民,孙博,王宁,杨健(2046)

调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应 万由鹏,尹魁浩,彭盛华(2054)

三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系 张磊,蔚建军,付莉,周川, Douglas G. Haffner(2061)

藻华聚集的环境效应:对漂浮植物水葫芦光合作用的影响 包先明,顾东祥,吴婷婷,石祖良,刘国锋,韩士群,周庆(2070)

巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究 李超,王丹,杨金燕,王燕,丁士明(2077)

贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征 肖时珍,蓝家程,袁道先,王云,杨龙,敖向红(2085)

长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义 李广,章新平,张立峰,王跃峰,邓晓军,杨柳,雷超桂(2094)

元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征 张小娟,宋维峰,吴锦奎,王卓娟(2102)

植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究 黄俊杰,沈庆然,李田(2109)

Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究 丁春生,马海龙,傅洋洋,赵世督,李东兵(2116)

三维花状结构 α-FeOOH 协同 H₂O₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠 许俊鸽,李云琴,黄华山,苑宝玲,崔浩杰,付明来(2122)

UV/H₂O₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素 冯欣欣,杜尔登,郭迎庆,李华杰,刘翔,周方(2129)

钼掺杂 TiO₂ 光催化降解全氟辛酸 刘晴,喻泽斌,张睿涵,李明洁,陈颖,王莉,匡瑜,张搏,朱有慧(2138)

低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7 吴朋,吴军,高士祥,孙成,蒋正方(2147)

纳米 Fe₃O₄/CeO₂-H₂O₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解 孙正男,杨琦,纪冬丽,郑琳(2154)

流变相法制备包覆型 CMC-Fe⁰ 及降解水中 TCE 的研究 樊文井,成岳,余淑贞,范小丰(2161)

Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究 祁文智,王凡,王辉,施钦,逢磊,卞兆勇(2168)

锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制 肖少丹,刘露,姜理英,陈建孟(2175)

铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性 郑雯婧,林建伟,詹艳慧,王虹(2185)

聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附 张奕奕,廖运文,高和军,王忠志,帅超(2195)

大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径 杨敏,李亚明,魏源送,吕鑑,郁达伟,刘吉宝,樊耀波(2203)

污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究 孙衍卿,孙震,张景来(2210)

不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征 张海芹,王翻翻,李月寒,陈重军,沈耀良(2216)

基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素 贾瑞来,魏源送,刘吉宝(2222)

蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究 雍佳君,成小英(2232)

不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析 王润芳,王琴,张红,齐嵘(2239)

石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应 王佳楠,石妍云,郑力燕,王喆,蔡章,刘杰(2245)

Shewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化 司友斌,孙林,王卉(2252)

根表铁氧化物胶膜对水稻吸收镉沙星的影响 马微,鲍艳宇(2259)

不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响 禄兴丽,廖允成(2266)

城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化 李晓燕,张舒婷(2274)

中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染特征 李彬,吴山,梁金明,梁文立,陈桂贤,李拥军,杨国义(2283)

经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟 张云惠,刘伟健,程芳芳,熊冠男,杨笑寒,王歆,陶澍,邢宝山,刘文新(2292)

生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响 陈威,胡学玉,陆海楠(2300)

改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用 曾炜铨,宋波,袁立竹,黄宇妃,伏凤艳(2306)

蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制 曾燕君,周志军,赵秋香(2314)

焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价 杨阳,蔡怡敏,白艳莹,陈卫平,杨秀超(2320)

《环境科学》征订启事(1965) 《环境科学》征稿简则(2115) 信息(1925, 2076, 2084, 2146)

Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究

谭增强¹, 牛国平¹, 陈晓文², 安振¹

(1. 西安热工研究院有限公司, 西安 710032; 2. 青海黄河上游水电开发有限公司西宁发电分公司, 西宁 810007)

摘要: 采用浸渍法在分子筛载体上负载活性锰、铈组分得到一种复合催化剂, 在小型实验台架上考察了催化剂的脱汞性能, 并对改性前后的样品进行 XPS 表征以研究制备的催化剂的活性组分的变化。结果表明负载锰、铈组分的催化剂在 300 ~ 450℃ 内有较高的氧化单质汞的能力, 特别是在 450℃ 时单质汞的氧化效率仍保持在 80% 以上。催化剂具有较多的利于单质汞氧化的官能团, 其主要靠化学吸附脱汞。烟气中的 SO₂ 与 NO 对单质汞的氧化有一定的抑制作用。

关键词: 汞; 催化剂; 锰; 铈; 氧化

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-1983-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.010

Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve

TAN Zeng-qiang¹, NIU Guo-ping¹, CHEN Xiao-wen², AN Zhen¹

(1. Xi'an Thermal Power Research Institute, Xi'an 710032, China; 2. Qinghai Huanghe Hydropower Development Co., Ltd., Xining 810007, China)

Abstract: The impregnation method was used to support molecular sieve with active manganese and cerium components to obtain a composite molecular sieve catalyst. The mercury removal performance of the catalyst was studied with a bench-scale setup. XPS analysis was used to characterize the sample before and after the modification in order to study the changes in the active components of the catalyst prepared. The results showed that the catalyst carrying manganese and cerium components had higher oxidation ability of elemental mercury in the temperature range of 300℃-450℃, especially at 450℃, the oxidation efficiency of elemental mercury was kept above 80%. The catalyst had more functional groups that were conducive to the oxidation of elemental mercury, and the mercury removal mainly depended on the chemical adsorption. The SO₂ and NO in flue gas could inhibit the oxidation of elemental mercury to certain extent.

Key words: mercury; catalyst; Mn; Ce; oxidation

整体煤气化联合循环发电(IGCC)技术把高效的燃气-蒸汽联合循环发电系统与洁净的煤气化技术结合起来,既有高发电效率,又有极好的环保性能,是一种有发展前景的洁净煤发电技术^[1]。在目前技术水平下,IGCC 发电的净效率可达 43% ~ 45%,而污染物的排放量仅为常规燃煤电站的 1/10,环境效益明显^[2]。煤气化过程中仍有大量有害的汞释放出来,并且主要以单质汞形态存在,煤气化衍生物气体中汞浓度也要大于燃煤电厂尾气中汞浓度^[3]。

目前对燃煤烟气下的单质汞脱除的吸附剂或催化剂主要有飞灰、活性炭以及改性活性炭等碳基吸附剂,矿石类吸附剂和金属及金属氧化物^[4,5]。它们存在活性温度窗口较窄,在中高温(300 ~ 450℃)下脱汞效率较低的缺点^[4,6],无法用于 IGCC 煤气化中的汞的脱除。

分子筛具有高硅铝比和特殊孔道结构,因为其独特的孔道结构和酸性成为重要的催化材料。为了得到在中高温(300 ~ 450℃)下单质汞脱除效率较高的催化剂,本研究用分子筛作为载体,采用浸渍法在分子筛上负载活性锰、铈组分得到 Mn-Ce/分子

筛复合催化剂,对催化剂的物理化学特性进行了表征,分析了该催化剂在 300 ~ 450℃ 下氧化单质汞的性能及机制,以期为中高温下可以高效氧化单质汞的催化剂提供参考。

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备与表征

本实验采用硅铝比(Si/Al)为 50 的分子筛作为载体(M50),以过渡金属锰和铈的氧化物作为催化剂的活性组分,采用浸渍法进行负载改性制备实验所需的 Mn-Ce/M50 催化剂。首先将一定量的 M50 分子筛置于马弗炉中于 550℃ 高温焙烧 4 h,以去除分子筛制备过程中内部残留的有机模板剂及杂质,并进行活化。焙烧完毕后于马弗炉中自然冷却,温度降至 100 ~ 150℃ 后将分子筛转移至干燥器中,得到实验所用的催化剂载体。

收稿日期: 2014-11-23; 修订日期: 2015-01-13

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2013M542373); 华能集团总部科技项目(HNKJ14-H10)

作者简介: 谭增强(1986 ~),男,博士,主要研究方向为燃煤烟气多污染物协同脱除, E-mail: tanzq2008@126.com

实验中催化剂的负载量的多少是根据所用物质溶解形成一定浓度的溶液换算,实验所需的催化剂的负载量指理论上活性组分占催化剂总质量的质量分数,由于 MnO_x 的 O 量不确定,因此该催化剂的负载量以锰计算. 样品标记为 (y, a) Mn-Ce/M50, 其中 y 表示负载的 Ce 和 Mn 的质量比, 设需制备 Mn 负载量为 $a\%$ 的催化剂. 具体的制备步骤如下: ①用分析天平称取定量的四水氯化锰、六水硝酸铈置于烧杯中, 采用移液管量取一定量去离子水倒入烧杯中, 搅拌使上述试剂完全溶解作为浸渍分子筛的溶液. ②用分析天平称量一定量的分子筛, 加入上述溶液中, 使得分子筛完全浸渍, 并机械搅拌 60 min. ③将上述样品置于洁净的鼓风干燥箱内于 60°C 条件下干燥 24 h. ④将以上干燥好的氯化锰、硝酸铈浸渍的 M50 分子筛分为 3 份, 在空气气氛下于马弗炉中分别于 350 、 450 、 550°C 焙烧 4 h. ⑤研磨, 过 80 目筛储存备用.

X-射线光电子能谱 (XPS) 采用 VG Multilab 2000 型能谱仪, 扫描模式为 FRR, 测试条件为 MgK α 靶. XPS 测试前需将催化剂在 110°C 下干燥, 结果根据 C1s 结合能 (BE) 为 284.6 eV 标定, 最终得到催

化剂的 XPS 光谱图.

1.2 实验装置与方法

在小型脱汞实验台 (图 1) 进行脱汞实验, 模拟烟气用 SO_2 、 NO 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 等气瓶进行配制, 汞蒸气发生装置主要由恒温槽、汞渗透管、U 型石英管组成. 各组分气体分别用流量计进行定量, 气体总流量为 $2.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, O_2 、 CO_2 的体积浓度分别为 6% 和 12% , 汞浓度为 $35.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 每次实验的吸附剂用量为 1.0 g . 反应器放在可程序控制升温的加热炉内, 通过设定加热炉的温度来控制反应温度. 通过反应器反应后的模拟烟气由俄罗斯 Lumex 公司的 RA-915M 测汞仪进行检测, 该仪器可实时连续监测单质汞的浓度, 时间分辨率为 1 s .

采用公式 (1) 来计算反应器中单质汞的氧化效率 E_{oxi} :

$$E_{\text{oxi}}(\%) = \frac{\Delta c_{\text{Hg}^0}}{c_{\text{in}}} = \frac{c_{\text{in}} - c_{\text{out}}}{c_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_{in} 与 c_{out} 分别为反应器入口与出口的 Hg^0 浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 为避免催化剂对单质汞的吸附造成的误差, 实验前催化剂均在室温下吸附单质汞到饱和状态.

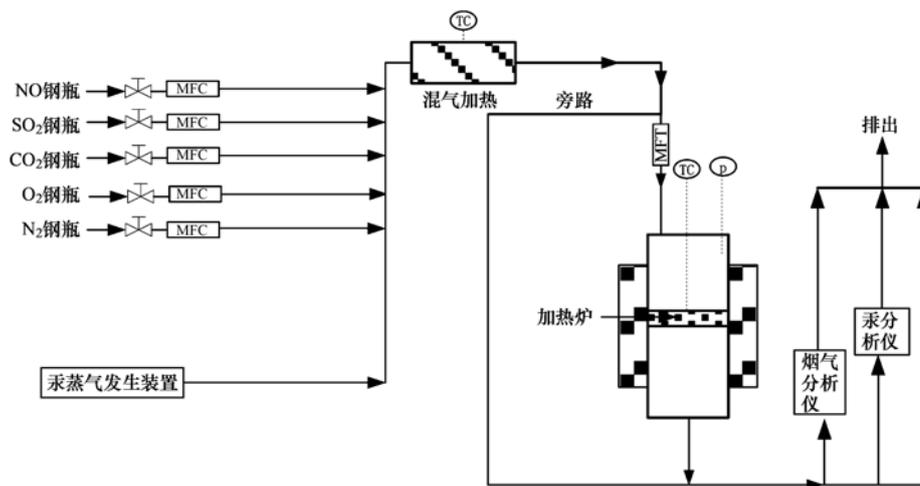


图 1 实验系统示意

Fig. 1 Experimental setup

2 结果与讨论

2.1 催化剂的化学特性研究

Mn-Ce/M50 催化剂中 Mn2p 和 Ce3d 的 XPS 光谱如图 2 所示. 图 2(a) 中 Mn2p 3/2 和 Mn 2p 1/2 的特征峰的结合能范围为 $630 \sim 660$ eV. Mn2p 3/2 的特征峰含两个次峰, 一个是 Mn^{4+} 的特征 (642.7 eV 左右), 一个是 Mn^{3+} 的特征峰 (641.2 eV 左

右)^[7]. 由于 Mn^{4+} 比 Mn^{3+} 的氧化性更强, 所以 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比值越高越利于单质汞的氧化. 如图 2 (b) 所示, 标示为 ν 的峰对应于 Ce3d 5/2 状态^[8,9], 其中 ν 和 ν_2 峰对应于 $3d^{10}4f^0$ 电子状态的 Ce^{4+} , 而 ν_1 峰代表处于 $3d^{10}4f^1$ 电子状态的 Ce^{3+} ^[10,11]. 这表明 Mn-Ce/M50 催化剂表面存在 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} , Ce^{3+} 的存在造成了催化剂表面的电荷不平衡, 形成了电子空穴及一些游离的化学键^[10,11], 因而使得催

化剂表面富集了大量的化学吸附态氧. Mn-Ce/M50 催化剂表面的 Mn^{4+} 形成了较多的晶格氧以及 Ce^{3+} 产生的化学吸附态氧在氧化过程中具有很高的活性^[12].

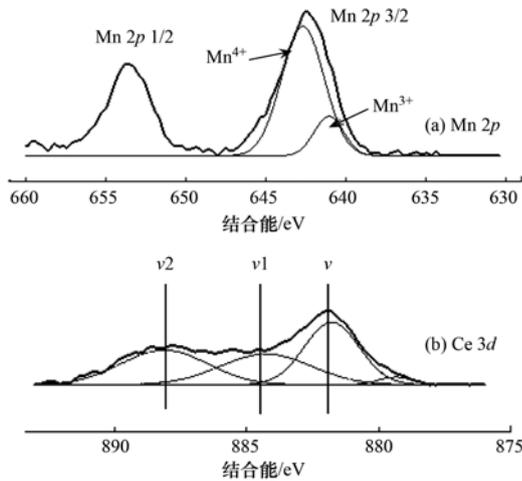
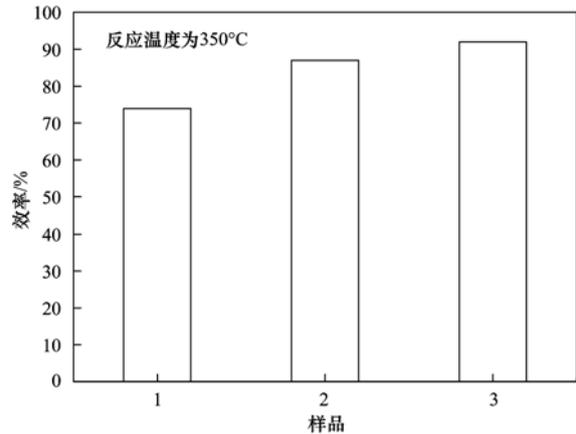


图2 XPS 光谱图
Fig. 2 XPS spectra

2.2 焙烧温度对 Hg^0 氧化的影响

为了解焙烧温度对制备的(0.5,6) Mn-Ce/M50 催化剂氧化烟气中单质汞的影响,本实验在催化剂制备过程中,样品浸渍干燥后分别采用 350、450、550℃ 焙烧制备了 3 种同一负载量的催化剂. 实验过程中采用 3 个不同活化温度制备的催化剂进行了脱汞实验,催化剂用量 1 g. 考察其在一定的反应温度范围内的脱汞规律及效果.

由图 3 可知,350℃ 的反应温度下 3 种焙烧温度对(0.5,6) Mn-Ce/M50 催化剂的氧化单质汞的性能影响较大. 在 450℃ 和 550℃ 这两种焙烧温度下制得的催化剂的脱汞效果比 350℃ 的焙烧温度下制得的催化剂效果好. 350℃ 的焙烧温度条件下制得的催化剂氧化汞的性能较低,这是由于焙烧温度较低时负载组分不能完全分解转变为活性组分;而且负载组分会占据分子筛表面,降低分子筛载体的吸附性能. 焙烧温度升高到 450℃ 和 550℃ 后,分子筛表面浸渍的负载物可以完全分解成对单质汞氧化性较好的金属氧化物. 但是催化剂的焙烧温度过高会破坏分子筛的结构,使分子筛的酸性位减少,从而降低了吸附性能;同时高温焙烧的 $MnCl_2$ 受热分解,所形成的锰氧化物中的锰离子会转变成较低价态的锰,对单质汞的氧化作用减弱^[13~15]. 因此,在催化剂焙烧时 550℃ 的焙烧温度比较合适,后面的催化剂主要是在 550℃ 的焙烧温度下制得的.



实验 1 h 对应的效率,下同

图3 不同活化温度下的脱汞效率

Fig. 3 Oxidation efficiency of Hg^0 at different activation temperature

2.3 反应温度对 Hg^0 氧化的影响

为了摸清所制备的催化剂对单质汞的活性温度范围,本实验在 300 ~ 450℃ 的反应温度范围内对(0.5,6) Mn-Ce/M50 (焙烧温度为 550℃) 进行了脱汞实验,催化剂用量 1.0 g,结果见图 4.

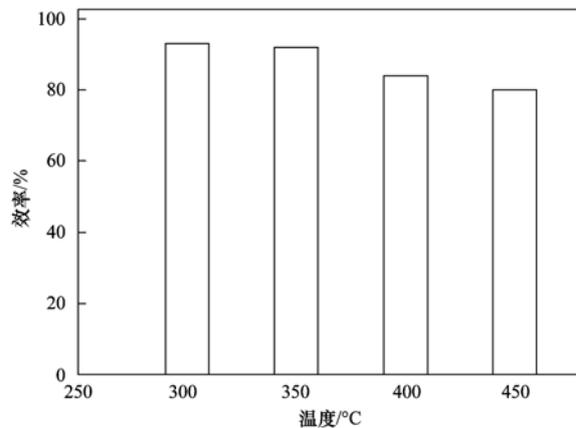


图4 反应温度对 Hg^0 去除的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the oxidation efficiency of Hg^0

从图 4 可以发现在 300 ~ 450℃ 的反应温度范围内,(0.5,6) Mn-Ce/M50 随温度升高单质汞的氧化效率呈下降的趋势,在 300℃ 的反应温度下催化剂的脱汞效率最高,可以达到 93%. 300 ~ 450℃ 温度条件下其脱汞性能比较稳定,保持在 80% 以上,在 450℃ 时催化剂的脱汞效率最低(为 80%). 这表明催化剂对汞的氧化过程符合 Langmuir-Hinshelwood 机制^[16],单质汞先被吸附到催化剂表面,然后吸附态的单质汞再与活性物质发生反应. Langmuir-Hinshelwood 机制可以解释 Mn-Ce/M50 催化剂对汞的氧化效率随温度升高而降低,主要是由

于催化剂对单质汞的吸附能力降低会导致汞的氧化效率也随之降低,即使催化剂本身没有变化。

为了便于进一步机制分析,对焙烧温度为 550℃ 下制得的 (6) Mn/M50、(3) Ce/M50、(0.5,6) Mn-Ce/M50 的脱汞特性进行了研究,结果见图 5。

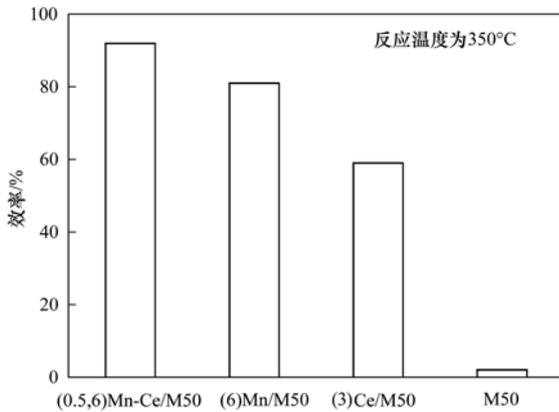
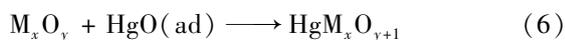
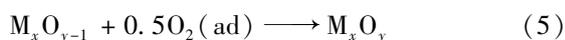
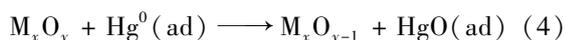
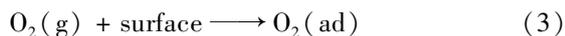
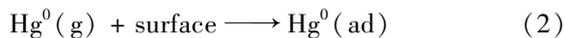


图 5 (0.5,6) Mn-Ce/M50、(6) Mn/M50、(3) Ce/M50、M50 氧化单质汞的效率

Fig. 5 Oxidation efficiency of Hg⁰ by different catalysts

从图 5 可以发现 M50 基本没有脱汞效果,而 Mn/M50 与 Ce/M50 催化剂对单质汞的氧化效率都低于 Mn-Ce/M50 的氧化效率. Mn 与 Ce 负载到分子筛载体上得到了更高的单质汞的氧化效率, Mn 与 Ce 的同时负载产生了协同促进作用,这表明分子筛中引入活性组分锰和铈后,分子筛的脱汞性能得到很大提高。

有研究发现负载在吸附剂上的 MnCl₂ 经过焙烧后的主要活性成分为锰氧化物 (MnO_x)^[17], 根据实验结果和 Mars-Maessen 机制^[18], 推断 MnO_x 在单质汞的氧化过程中起到重要的作用 [公式 (2) ~ (6)], 因为单质汞的氧化过程会有电子转移, 气态的 Hg⁰ 在催化剂表面被物理吸附生成 Hg⁰(ad), 吸附态的单质汞可以与金属氧化物 (M_xO_y) 的晶格氧发生反应生成 HgO, 消耗的晶格氧可以由气态氧补给。



CeO₂ 由于具有强大的储氧能力及可以在不同气氛条件下实现 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 转换^[12,19], (0.5,6) Mn-Ce/M50 催化剂中 CeO₂ 可以起到辅助剂的作用, 既

可以提供氧空位, 可以拓宽催化剂的活性温度范围. 结合前人研究成果^[8,20] 和本研究的 XPS 分析结果, 发现 MnO_x 与 CeO₂ 的结合促进了活性物质在 Mn-Ce/M50 表面的分布, 同时产生了更多的活性氧, 正是这些活性物质促进了单质汞的氧化。

2.4 SO₂ 的影响

不同的文献对 SO₂ 对单质汞氧化的影响报道不同, 有的发现起促进作用^[3], 有的发现起抑制作用^[21]. 如图 6 所示, 在 CO₂ + O₂ + N₂ 载气中添加 3 000 mg·m⁻³ 的 SO₂ 后, E_{oxi} 从 92% 降低到 72%, 这说明 SO₂ 抑制了 Mn-Ce/M50 上单质汞的氧化. 这可能是由于以下 3 个原因引起的: ① 催化剂表面单质汞的氧化是通过 Langmuir-Hinshelwood 机制进行, 只有吸附态的 Hg⁰ 才能被氧化, SO₂ 与 Hg⁰ 在催化剂表面发生竞争吸附, 抑制了 Hg⁰ 的吸附, 从而抑制 Hg⁰ 的氧化; ② SO₂ 与催化剂表面的活性氧反应生成了 SO₃, 从而消耗了本可以氧化单质汞的活性氧; ③ SO₂ 与 Mn-Ce/M50 发生反应生成硫酸锰^[22,23] 和硫酸铈^[24], 导致催化剂中毒。

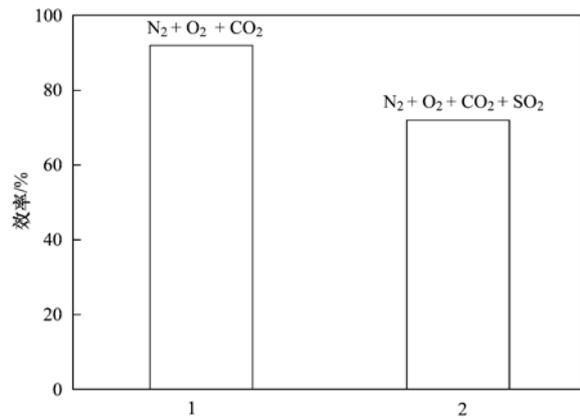


图 6 SO₂ 对 Hg⁰ 氧化脱除的影响

Fig. 6 Effect of SO₂ on the oxidation removal efficiency of Hg⁰

2.5 NO 的影响

如图 7 所示, 在 CO₂ + O₂ + N₂ 载气中添加 200 mg·m⁻³ 的 NO 后, 单质汞的氧化率从 92% 降低到 76%, 这表明 NO 对单质汞的氧化有一定的抑制作用. 研究发现 NO 在催化剂表面可以被氧化成 NO⁺ 及 NO₂ 等物质^[25], 由于 NO 消耗烟气中参与汞氧化的活性物质而抑制汞氧化. 也有研究发现 NO 可以弱吸附于 MnO_x-CeO₂ 催化剂上, 并与 MnO_x-CeO₂ 催化剂反应生成少量的 NO₂、亚硝酸根、硝酸根等物质^[26]. 实验中模拟烟气中 NO 的浓度为 200 mg·m⁻³, 比模拟烟气中汞的浓度高很多, 弱吸附态的 NO 掩盖了催化剂表面的活性吸附位, 消耗了催

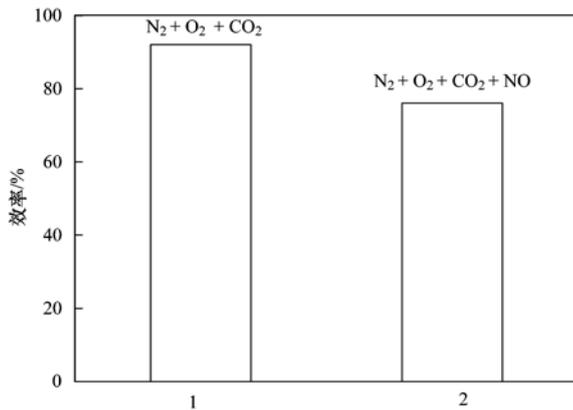
图 7 NO 对 Hg⁰ 氧化脱除的影响

Fig. 7 Effect of NO on the oxidation removal efficiency of Hg⁰

化剂表面的活性氧,从而抑制了汞的氧化。

3 结论

(1)分子筛中引入活性组分锰和铈后,分子筛氧化单质汞的性能得到很大提高,而且 MnO_x 与 CeO₂ 混合后对单质汞的氧化产生了协同促进作用。

(2) Mn-Ce/M50 上单质汞的催化氧化符合 Langmuir-Hinshelwood 机制。XPS 结果表明 Mn-Ce/M50 催化剂表面存在 Mn⁴⁺、Mn³⁺、Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺, 它们会促进单质汞的氧化。

(3)300 ~ 450℃ 的反应温度内,随温度升高单质汞的氧化效率呈下降趋势,在 450℃ 时催化剂的脱汞效率最低。SO₂ 及 NO 降低了单质汞的氧化效率,SO₂ 及 NO 与 Hg⁰ 在催化剂表面发生竞争吸附,抑制了 Hg⁰ 的吸附,从而抑制 Hg⁰ 的氧化; SO₂ 及 NO 消耗本可以氧化单质汞的活性氧从而抑制单质汞的氧化。

参考文献:

[1] 施强, 乌晓江, 徐雪元, 等. 整体煤气化联合循环(IGCC)发电技术与节能减排[J]. 节能技术, 2009, **27**(1): 18-20.

[2] Pavlish J H, Hamre L L, Zhuang Y. Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems [J]. Fuel, 2010, **89**(4): 838-847.

[3] Liu Y, Bisson T M, Yang H Q, *et al.* Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up [J]. Fuel Processing Technology, 2010, **91**(10): 1175-1197.

[4] 谭增强, 牛国平. 烟气汞脱除的研究进展[J]. 热力发电, 2013, **42**(10): 1-8.

[5] Lee W, Bae G N. Removal of Elemental Mercury (Hg(0)) by Nanosized V₂O₅/TiO₂ Catalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(5): 1522-1527.

[6] Wendt J O L, Lee S J. High-temperature sorbents for Hg, Cd, Pb, and other trace metals: Mechanisms and Applications [J].

Fuel, 2010, **89**(4): 894-903.

[7] Qiao S H, Chen J, Li J F, *et al.* Adsorption and catalytic oxidation of gaseous elemental mercury in flue gas over MnO_x/Alumina [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(7): 3317-3322.

[8] Li H L, Wu C Y, Li Y, *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**: 381-388.

[9] Watanabe S, Ma X L, Song C S. Characterization of Structural and Surface Properties of Nanocrystalline TiO₂-CeO₂ Mixed Oxides by XRD, XPS, TPR and TPD [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**(32): 14249-14257.

[10] Gao X, Jiang Y, Fu Y C, *et al.* Preparation and characterization of CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. Catalysis Communications, 2010, **11**(5): 465-469.

[11] Gao X, Jiang Y, Zhong Y, *et al.* The activity and characterization of CeO₂-TiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **174**(1-3): 734-739.

[12] Li H L, Wu C Y, Li Y, *et al.* CeO₂-TiO₂ Catalysts for Catalytic Oxidation of Elemental Mercury in Low-Rank Coal Combustion Flue Gas[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(17): 7394-7400.

[13] Mei Z J. The study of Co, Mn series sorbents for the removal of element mercury from simulated flue gas [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2008.

[14] Li J F, Yan N Q, Qu Zan, *et al.* Catalytic Oxidation of Elemental Mercury over the Modified Catalyst Mn/α-Al₂O₃ at Lower Temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(1): 426-431.

[15] 张安超, 郑雯雯, 向军, 等. 负载型 MnO_x/Al₂O₃ 催化剂低温下脱除烟气中单质汞特性[J]. 煤炭学报, 2013, **38**(S2): 471-477.

[16] Dranga B A, Lazar L, Koeser H. Oxidation Catalysts for Elemental Mercury in Flue Gases-A Review [J]. Catalysts, 2012, **2**(1): 139-170.

[17] Shen Z M, Ma J, Mei Z J, *et al.* Metal chlorides loaded on activated carbon to capture elemental mercury [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, **22**(11): 1814-1819.

[18] Kong F H, Qiu J R, Liu H, *et al.* Catalytic oxidation of gas-phase elemental mercury by nano-Fe₂O₃ [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, **23**(4): 699-704.

[19] Shan W P, Liu F D, He H, *et al.* An Environmentally-Benign CeO₂-TiO₂ Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ in Simulated Diesel Exhaust [J]. Catalysis Today, 2012, **184**(1): 160-165.

[20] Lee S M, Park K H, Hong S C. MnO_x/CeO₂-TiO₂ Mixed Oxide Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ at Low Temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **195-196**: 323-331.

[21] Ji L, Srekanth P M, Smirniotis P G, *et al.* Manganese Oxide/

- Titania Materials for Removal of NO_x and Elemental Mercury from Flue Gas [J]. *Energy & Fuels*, 2008, **22**(4): 2299-2306.
- [22] Kijlstra W S, Biervliet M, Poels E K, *et al.* Deactivation by SO₂ of MnO₄/Al₂O₃ catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **16**(4): 327-337.
- [23] Krishnakumar B, Niksa S. Predicting the impact of SO₃ on mercury removal by carbon sorbents [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, **33**(2): 2779-2785.
- [24] Xu W Q, He H, Yu Y B. Deactivation of a Ce/TiO₂ Catalyst by SO₂ in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(11): 4426-4432.
- [25] Li Y, Murphy P D, Wu C Y, *et al.* Development of Silica/Vanadia/Titania Catalysts for Removal of Elemental Mercury from Coal-Combustion Flue Gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(14): 5304-5309.
- [26] Jin R B, Liu Y, Wu Z B, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn—Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study [J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(9): 1160-1166.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smeectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊