

选择性催化还原燃煤烟气中氮氧化物的研究

刘彩霞, 常化振, 李俊华*

(清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 介绍了我国 NO_x 排放趋势和控制技术, 阐述了燃煤烟气脱硝催化剂研究及应用进展。针对我国电站及工业炉窑烟气脱硝的工业应用, 提出了脱硝催化剂原材料和制备工艺国产化、脱硝催化剂对不同煤种燃烧烟气的适应性、工业炉窑低温脱硝技术及脱硝催化剂协同除汞技术的研究方向, 并给出了相应的解决思路。

关键词: 氮氧化物; 燃煤烟气; 选择性催化还原; 低温脱硝; 除汞

《国家环境保护“十一五”规划》提出确保实现 SO_2 减排目标, 实施燃煤电厂脱硫工程, 实施酸雨和 SO_2 污染防治规划, 重点控制高架源的 SO_2 和 NO_x 排放, 综合改善城市空气环境质量。随着“十一五”期间对电厂实施烟气脱硫效果明显, 大气 SO_2 浓度及硫沉降均有所下降。但 NO_x 在我国排放量仍在增加, 不仅对人体健康造成直接危害, 同时造成空气中 NO_2 浓度的增加、区域酸沉降趋势不断恶化, 使对流层 O_3 浓度增加, 并在空气中形成微细颗粒物, 影响大气环境质量^[1-2]。

1 我国 NO_x 排放现状

我国氮氧化物排放量呈现快速增长趋势, 从 2000 年的 11 Mt 增加到 2010 年的 23 Mt, 成为世界上第一大 NO_x 排放国。我国以煤为主的能源结构和发电结构, 使得燃煤成为 NO_x 的最大来源, 全国 NO_x 排放量的 67% 来自煤炭燃烧, 其中, 燃煤电厂排放最大。我国于 2004 年 1 月 1 日起执行《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2003), 将新建燃煤电厂氮氧化物的排放浓度控制在 $450 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。2011 年发布的《火电厂大气污染物排放标准》(二次征求意见稿) 中新建、扩建和改建火电厂氮氧化物排放限值为 $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。北京市在 2008 年火电厂要求安装高效的除尘和脱硫脱硝装置, NO_x 排放标准已控制在 $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。因此, 针对重点源开展 NO_x 排放控制原理及新技术的研究变得十分必要和迫切。

2 固定源烟气 NO_x 排放控制原理及技术

通过改变燃烧条件降低燃料燃烧过程中产生的 NO_x 的各种技术措施统称为低 NO_x 燃烧技术, 但采用各种低 NO_x 燃烧技术最多仅能降低 NO_x 排放量的 50% 左右。因此, 当对燃烧设备的 NO_x 排放要求较高时, 单纯采用燃烧改进措施不能满足排放要求, 需采用尾部烟气脱硝技术来进一步降低 NO_x 排放。燃烧后烟气脱硝技术是指通过各种物理和化学过程使烟气中的 NO_x 还原或分解为 N_2 , 或者以清除含 N 物质的方式去除 NO_x 。按反应体系状态, 烟气脱硝技术可大致分为干法(催化法)和湿法(吸收法)两类。湿法烟气脱硝是指各种利用水或酸、碱、盐及其他物质的水溶液来吸收废气中的 NO_x , 使废气得以净化的工艺技术方法, 但该类技术存在一些难以克服的问题造成应用价值有限。干法烟气脱硝技术主要包括选择性催化还原法(SCR)、选择性非催化还原法(SNCR)、电子束法(EB)、脉冲电晕低温等离子体法(PCIPCP)、SNRB($\text{SO}_x - \text{NO}_x - \text{RO}_x - \text{BO}_x$)联合控制工艺、联合脱硝脱硫技术(SNO_x)工艺和固体吸收/再生法等。与湿法脱硝技术相比, 干法脱硝技术效率较高、占地面积较小、不产生或很少产生有害副产物, 也不需要烟气加热系统, 因此, 绝大部分电厂锅炉采用干法烟气脱硝技术。其中, 氨气选择性催化还原法($\text{NH}_3 - \text{SCR}$)的烟气脱硝技术是最有效的脱硝方法。

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(20437010); 国家高技术研究发展计划“863 计划”(2010AA065002)

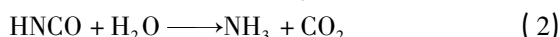
通讯联系人: 李俊华, 1970 年生, 男, 河南省安阳市人, 博士, 教授, 主要从事大气污染控制方面的研究。

E-mail: lijunhua@tsinghua.edu.cn

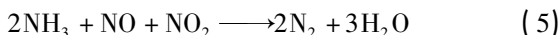
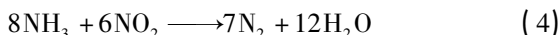
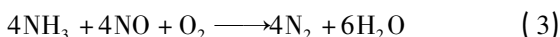
2.1 氨气选择性催化还原 NO_x 技术

NH₃-SCR 脱硝技术是还原剂 NH₃ 在催化剂作用下选择性将 NO_x 还原为 N₂。对于固定源脱硝,主要是采用向温度约为(300~420)℃的烟气中喷入尿素或氨,将 NO_x 还原为 N₂ 和 H₂O。

若尿素做还原剂,首先发生水解反应:



氨选择性还原 NO_x 的主要反应为:



通过使用适当的催化剂,可使主反应在(300~450)℃内有效进行。反应时,排放气体中的 NO_x 和注入的 NH₃ 几乎以 1:1 物质的量比进行反应,可得到 80%~90% 的脱硝率。NH₃-SCR 脱硝技术的关键是催化剂,催化剂的催化性能直接影响 SCR 系统的整体脱硝率^[3-4]。

2.2 脱硝 SCR 催化剂

钒基催化剂(V₂O₅-WO₃/TiO₂ 和 V₂O₅-MoO₃/TiO₂) 是广泛使用的高温脱硝催化剂,在 NH₃ 与 NO 物质的量比为 1:1 的条件下,最佳反应温度为(380~420)℃。当超过该温度时,发生 NH₃ 氧化的副反应,生成 N₂O 和 NO,从而降低了 NO 转化率^[5]。该催化剂体系中各活性成分的主要作用是:

活性组分 V₂O₅: 钒是最主要的活性组分,钒的负载质量分数通常不超过 1%^[6],因为较高负载量的 V₂O₅ 能将 SO₂ 氧化成 SO₃,造成催化剂上硫酸盐沉积,对 SCR 反应不利^[7]。

载体 TiO₂: 以具有锐钛矿结构的 TiO₂ 作为载体主要是由于钒的氧化物在 TiO₂ 表面有较好的分散度;在 TiO₂ 载体上 SO₂ 氧化生成 SO₃ 的反应很弱且可逆^[8];同时,在 TiO₂ 表面上生成的硫酸盐的稳定性比其他氧化物如 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 差,因此,在工业应用过程中硫酸盐不会遮蔽表面活性位,相反这部分少量的硫酸盐还会增强反应活性。

助剂 WO₃ 和 MoO₃: WO₃ 质量分数一般在 3%~10%,主要作用是增加催化剂的活性和热稳定性。MoO₃ 的加入能够提高催化剂活性、防止烟气中的 As 导致催化剂中毒^[9]。但 MoO₃ 抑制 As 中毒的机理还不清楚。

其他添加剂: 在工业实际应用的蜂窝状催化剂中加入一些硅基颗粒可以提高催化剂机械强度,但

由于这些硅基颗粒中通常含有一些碱性的阳离子,对催化剂来说是一种毒性物质,因此造成工业实际应用中催化剂活性有所下降。

3 烟气脱硝技术存在的问题及研究方向

近年来,我国一些厂家通过引进、吸收和消化国外先进脱硝技术,建成了许多脱硝装置。随后许多国内厂家也开始引进催化剂生产技术,主要有东方凯特瑞引进德国 KWH 的整套催化剂制备生产线,并在 2006 年投产运营;北京国电龙源环保工程有限公司引进日本触煤化成的催化剂制备技术,于 2008 年 12 月初投入商业运行;重庆远达催化剂公司引进美国 Cormetech 的催化剂生产技术,并于 2009 年 9 月正式投运。另外还有几家也先后开始了建厂工作。到 2010 年底,全国催化剂总产能已经达到 50 000 m³。但由于外方技术保密和技术引进成本,基本都没有引进原料生产技术。主要原料供货商有日本石原化工和法国美礼联等公司,数量较少,且已基本形成了稳定的价格体系,使得原料成本难以大幅下降。此外中国煤质丰富,不同煤种燃烧灰分对催化剂中毒机制及催化剂适应性、废旧催化剂处置和再生仍需深入研究。

3.1 催化剂专用钛白粉国产化

国外钛钨粉的制备和生产已经比较成熟。目前,国内研究和工业化刚刚起步。主要存在普通钛白粉的精制工艺研究,国内拥有大量的钛白粉生产厂家,主要集中在四川,山东和辽宁等地,产品以金红石型钛白粉为主,一般都同时生产锐钛型产品,其中四川华铁钒钛科技有限公司主要是生产脱硝催化剂的原材料。

催化剂采用的超细晶型钛白粉为锐钛型,采用硫酸法制备,对成品结晶型式、粒径分布和比表面积等有非常严格的技术要求,钛矿或钛渣中钛含量及微量杂质含量对钛钨粉性能影响明显,需严格控制碱金属、硫酸根、SiO₂ 和重金属的含量。此外焙烧温度、焙烧时间及窑炉气氛对钛白粉性能也有影响,需建立制备过程中各重要因素的性能影响曲线,形成钛白粉性能评价标准。添加 WO₃ 对 V₂O₅-TiO₂ 催化剂的成型性能、反应活性、抗毒性、B 酸度和催化剂的热稳定性都有较大提高,同时抑制 SO₂ 的氧化反应。因此,脱硝催化剂一般都采用钛钨粉作为活性成份的载体,此外还有钛硅粉及钛钡粉等载体。

3.2 脱硝催化剂的适应性

目前,国内催化剂制造技术几乎都是引进国外

技术,但我国与国外的煤质差别较大,具有高钙、高硫和高灰三高特点,使得国外催化剂在中国应用适用性差,主要体现在中毒和灰堵等方面。

CaO 中毒的主要原因是由于沉积在催化剂表面的 CaO 与烟气中的 SO_3 反应造成催化剂微孔的堵塞。反应生成的 CaSO_4 体积膨胀约 14%,遮蔽反应活性位,堵塞催化剂表面,影响反应物在催化剂的扩散,山西神华和神府煤的灰钙含量均超过 20%,与美国 PRB 煤比较接近,按照美国康宁公司经验,此类煤催化剂体积耗量将超过普通煤种的一倍以上,而其他催化剂厂在进入中国市场前基本没有高钙煤的运行业绩,即使康宁公司,也仅有少量的运行经验,因此,此类问题值得深入研究。

砷中毒是引起催化剂钝化的重要因素。大多数煤种中都存在砷成分,催化剂砷中毒是由气态砷的化合物不断聚积,堵塞进入催化剂活性位的通道造成, As_2O_3 分散到催化剂中并固化在活性和非活性区域,使反应气体在催化剂内的扩散受到限制,且毛细管遭到破坏。这种由相变引起的催化剂中毒不可逆,对 SCR 运行影响巨大。

烟气灰份中除金属元素外,还含有氟、氯、磷、硫和氮等非金属元素,分别对应氟化物、氯化物、磷酸盐、硫酸盐和硝酸盐等。一方面,这些化合物可以覆盖在催化剂表面或堵塞催化剂的孔道使催化剂失活,另一方面,氟化物和氯化物也可以与活性组分相互作用,影响催化剂活性。氟化物、氯化物、磷酸盐、硫酸盐和硝酸盐等化合物若只是覆盖在催化剂的表面或堵塞催化剂的孔道,可采用洗脱等去除,但若与活性组分发生了相互作用,这种中毒则不可逆。

我国很多电厂燃煤的灰份非常高,达到 $50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上,催化剂容易产生严重磨损,导致催化剂机械寿命大大降低,国内早期安装的进口 SCR 装置已经出现了催化剂磨损严重的故障,并导致锅炉非正常停机。实际上由于国外电厂用煤普遍经过洗选,含尘量基本在 $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下,目前,国外催化剂厂商处理的烟气含尘量在 $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上的实际业绩非常有限,因此,开展催化剂耐磨损技术已成为当前该领域的重点研究内容之一。

针对高粉尘烟气对催化剂磨损比较严重的问题,通过添加助剂、对超细晶型钛白粉进行晶格渗透,形成固溶体等措施,可望提高催化剂的耐磨性能和机械强度。通过改进配方,调节甲基纤维素等粘结剂和造孔剂的用量和比例使其与原料形成化学键

或通过分子间力结合,增强化学交联或物理吸附能力,从而提高催化剂机械强度。此外,研发出具有活性的催化剂模块边缘硬化液,可以解决在高含尘烟气条件下催化剂入口边缘磨损速率和活性丧失。

3.3 低温脱硝催化剂的开发及应用

从我国固定源烟气排放现状和控制措施来看,目前,国外普遍采用的钒钨钛催化剂体系在实际应用中仍存在:体系操作温度必须高于 300°C ,脱硝装置需安装在空气预热器和除尘器之前,而我国燃煤锅炉烟道气中灰尘和 SO_2 含量较高,容易造成催化剂中毒、堵塞;将 SCR 装置置于空气预热器、除尘器和脱硫装置之前,工业锅炉改造的空间和技术等问题势必对现有装置产生较大影响,导致工程改造复杂和经济上的巨大损失。因此,从我国大多数燃煤工业锅炉和电厂改造考虑,发展低温 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ ($100 \sim 300$) $^\circ\text{C}$ 技术十分必要。低温 SCR 催化剂床层可置于除尘器甚至脱硫装置之后,避免烟气的预热耗能,便于和现有的锅炉系统相匹配,降低脱除 NO_x 成本,还可以缓解 SO_2 和粉尘对催化剂的毒化和堵塞,延长催化剂寿命。

目前,低温 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 催化剂主要包括碳基催化剂、分子筛类和锰基催化剂^[1]。活性炭具有廉价易得、性能稳定、无毒无害、表面孔道和化学基团易于修饰等优点,以其为载体负载过渡金属氧化物催化剂展示出良好的低温活性。Teng H 等^[1]研究了活性炭负载 Fe 和 Cu 金属氧化物的 SCR 活性,在温度 200°C 和空速 $10\,000 \text{ h}^{-1}$ 下,NO 转化率分别为 90% 和 100%。Huang Z G 等^[2]发现 V_2O_5 /活性炭催化剂可将 SCR 反应温度降至 200°C ,但进一步提高低温活性和抗 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 性能有待深入研究。在分子筛载体方面,Qi G S 等^[3]制备的 Ce - Mn/USY 催化剂,在温度 150°C 时,NO 转化率达 95%,但低温抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 性能较差。Mn 基催化剂包括负载型、非负载型锰基催化剂及锰基复合氧化物催化剂,具有优良的低温活性,Qi G S 等^[4-14]研究了 Fe - Mn、Fe - Mn - Zr、Fe - Mn - Ti 和 Mn - Ce 等催化剂体系,其中,最好的催化剂体系能在温度 120°C 和空速 $42\,000 \text{ h}^{-1}$ 时,NO 转化率为 100%。

在分子筛脱硝催化剂方面,李俊华等^[19-24]使用离子交换法、共浸渍法制备了分子筛负载 Cu 和 Fe 催化剂,并考察了碳氢化合物对催化剂的影响。10% Mn - 8% Fe/USY 催化剂具有良好的低温性能, 80°C 起活, 120°C 时,NO 转化率接近 90%, ($150 \sim$

300) °C 时, NO 基本完全转化, 反应温度低于 180 °C 时, 检测不到 N_2O 生成, 具有良好的选择性。Mn - Fe/USY 催化剂中 Fe 助剂提高了 Mn - Fe/USY 催化剂的表面酸性, 促进 NH_3 在催化剂表面的吸附活化, 并形成晶格氧, 使 NO 更容易氧化为 NO_2 , 并在催化剂表面生成更多单齿双齿硝酸盐物种。此外使用低温固相法制备的纳米 MnO_x 催化剂, 80 °C 时, NO 转化率达到 98% 以上, (100 ~ 150) °C 时, 转化率达 100%; 使用流变相反应法制备的催化剂活性最高, 但抗水抗硫性能不足^[19-21]。

Shell 公司研发了工业化的低温 NH_3 - SCR 脱硝技术, 包括 Ti 基 V 催化剂和利用颗粒催化剂的夹板式填充床反应器, 但该技术只适用于含 SO_2 低于 10×10^{-6} 的烟气, 包括硝酸厂、燃气和无硫废弃物燃烧烟气等, 工作温度 (120 ~ 300) °C, 已经推广应用了数百套, 显示了低温脱硝技术的巨大市场潜力, 但该技术对同时含 SO_2 和水蒸汽的燃煤烟气不适用。现有催化材料较低的耐水、耐硫性能已成为决定催化剂寿命、能否工程实用化的瓶颈, 还需要进一步研究改进。

4 燃煤烟气 SCR 脱硝催化剂协同除汞技术

气态元素汞 (Hg^0) 是大气中 Hg 的主要存在形态, 能够进行长距离的传输迁移, 对人体健康和环境造成严重影响。我国是煤炭消费大国, 燃煤成为大气汞的重要排放源。燃煤烟气脱汞主要有吸附法和催化氧化法。吸附法是利用一些吸收剂 (包括气相添加剂) 来吸附汞。活性炭吸附法是目前研究最为集中且较成熟的一种方法, 美国对该技术测试取得较好效果。但能源部估算要控制 90% 的汞排放, 脱除 0.453 6 kg 的汞需要 25 000 ~ 70 000 美元。可见活性炭注入法非常昂贵, 使国内燃煤型电厂很难接受。催化法是利用催化剂将 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} , 由于 Hg^{2+} 更容易被湿法脱硫装置捕获。因此, 优化设计一种双功能催化剂——同时高效还原 NO_x 和氧化 Hg^0 , 实现联合脱除的模式是多污染物协同减排和经济效益优化的最佳选择。该催化剂需要在高效催化还原 NO_x 的同时, 能够有效氧化 Hg^0 为 Hg^{2+} , 且 SO_2 氧化率仍然保持在较低水平。

实验室研究显示, SCR 催化剂能够有效地催化氧化烟气中元素汞, 且烟气组分对脱汞率的影响最为明显。有研究发现模拟烟气中元素汞的氧化程度

与含 Cl_2 体浓度有较大的相关性, 其中脱汞率与烟气中 HCl 浓度呈正相关关系, 同时还发现氨浓度增加会降低元素汞的氧化率。烟气组分不但影响 SCR 脱汞率, 而且还会影响脱汞产物。Eswaran 和 Stenger 研究发现, 当烟气温度高于 300 °C, 烟气中含有 $10 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 的 HCl 时, 元素汞的氧化程度能够达到 95%, 汞的最终产物为 $HgCl_2$, 但在存在 SO_2 或者硫酸时, 生成的产物则有可能是 $HgSO_4$ ^[21]。

许多研究也调查了安装 SCR 催化装置的电厂烟气中元素汞的氧化效果^[22], 发现不仅气体组分和气体浓度影响 SCR 催化剂的脱汞效果, 空速和燃煤类型等参数也影响催化剂的脱汞率。研究发现, 燃烧亚烟煤的锅炉烟气的空速从 3 000 h^{-1} 增加到 7 000 h^{-1} 时, 元素汞的氧化效率从 30% 降到了 15%。Senior C L^[23] 报道了一些工业 SCR 催化剂在燃烧 87% 亚烟煤和 13% 无烟煤的电厂中催化氧化烟气中元素汞的效果。正常工况下, 元素汞的转化率一般在 60% ~ 80%。Benson S A^[24] 还考察了燃烧无烟煤和褐煤的电厂中使用 SCR 催化剂的对元素汞的氧化效果。研究发现, 在燃烧褐煤产生的烟气中 (350 ~ 360) °C, 极少量的元素汞被氧化; 但在烟煤和亚烟煤混合燃烧产生的烟气中 (315 ~ 345) °C 元素汞转换成二价汞的比例较高, 达到 60% ~ 80%。

清华大学比较了工业钒钨钛脱硝催化剂和设计的环境友好型铈钨钛催化剂体系^[25]。实验室研究发现, $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ 和 $CeO_2 - WO_3/TiO_2$ 催化剂能脱除模拟烟气中 90% ~ 95% 的 Hg^0 , 同时具有良好的抗硫抗水性能。基于 $Hg - TPD$ 对烟气组分与脱汞率间的深入研究发现, 重要烟气组分, 如 SO_2 和 NO 能促进脱汞率, 原因是 SO_2 和 NO 能增加催化剂表面的吸附位, 进而增加催化剂对 Hg^0 的吸附量; H_2O 能抑制催化剂的脱汞率, 原因是 H_2O 在催化剂表面的覆盖和竞争吸附; NH_3 通过减少吸附位来降低催化剂对 Hg^0 的吸附量, 从而抑制催化剂脱汞率。在唐山三友电厂实际燃煤烟气的协同除汞试验中, 工业 $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ 催化剂和实验室开发的 $CeO_2 - WO_3/TiO_2$ 催化剂的脱汞率没有发生失活现象, 同时 $CeO_2 - WO_3/TiO_2$ 催化剂的脱汞效果优于 $V_2O_5 - WO_3/TiO_2$ 催化剂约 5% ~ 10%。

参考文献:

[1] Maheswaran R, Haining R P, Brindley P, et al. Outdoor air

- pollution, mortality, and hospital admissions from coronary heart disease in Sheffield, UK: a small-area level ecological study [J]. *European Heart Journal*, 2005, 26: 2543 – 2549.
- [2] Mauzerall D L, Sultan B, Kim N, et al. NO_x emissions from large point sources: variability in ozone production, resulting health damages and economic costs [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 2851 – 2866.
- [3] 郝吉明, 贺克斌, 王书肖. 中国氮氧化物污染: 历史趋势、未来挑战和控制策略 [C] // 大气 NO_x 污染控制技术研讨会. 北京: 环境保护部科技标准司, 2009.
- [4] 贺泓, 李俊华, 何洪, 等. 环境催化剂: 原理及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [5] Busca G, Lietti L, Gianguido R, et al. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review [J]. *Appl Catal B*, 1998, 18: 1 – 36.
- [6] Amiridis M D, Duevel R V, Wachs I E. The effect of metal oxide additives on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia: A review [J]. *Appl Catal B*, 1999, 20: 111 – 122.
- [7] Finocchio E, Baldi M, Busca G. A study of the abatement of VOC over V₂O₅-WO₃/TiO₂ and alternative SCR catalysts [J]. *Catal Today*, 2000, 59: 261 – 268.
- [8] Choo S T, Lee Y G, Nam I S, et al. Characteristics of V₂O₅ supported on sulfated TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *Appl Catal A*, 2000, 200: 177 – 188.
- [9] Topsøe N Y. Mechanism of the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia elucidated by in situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy [J]. *Science*, 1994, 265: 1217 – 1219.
- [10] Li J H, Chang H Z, Ma L, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts: A review [J]. *Catalysis Today*, 2011.
- [11] Teng H, Tu Y T, Lai Y C, et al. Reduction of NO with NH₃ over carbon catalysts the effects of treating carbon with H₂SO₄ and HNO₃ [J]. *Carbon*, 2001, 39: 575 – 582.
- [12] Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y, et al. Formation and reaction of ammonium-sulfate salts on V₂O₅/AC catalyst during selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia at low temperatures [J]. *J Catal*, 2003, 214: 213 – 219.
- [13] Qi G S, Yang R T, Chang R. Low-temperature SCR of NO with NH₃ over USY-supported manganese oxide-based catalysts [J]. *Catal Lett*, 2003, 87: 67 – 71.
- [14] Qi G S, Yang R T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania [J]. *Appl Catal B*, 2003, 44: 217 – 225.
- [15] Qi G S, Yang R T. Characterization and FTIR studies of MnO_x-CeO₂ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 15738 – 15745.
- [16] Qi G S, Yang R T. Low-temperature SCR of NO with NH₃ over noble metal promoted Fe-ZSM-5 catalysts [J]. *Catal Lett*, 2005, 100: 243 – 248.
- [17] Tang X L, Hao J M, Li J H. Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods [J]. *Catal Commun*, 2007, 8: 329 – 334.
- [18] Tang X F, Li J H, Wei L S, et al. MnO_x-SnO₂ catalysts synthesized by a redox coprecipitation method for selective catalytic reduction of NO by NH₃ [J]. *China J Catal*, 2008, 29: 531 – 536.
- [19] Li J H, Zhu R H, Cheng Y S, et al. Mechanism of propene poisoning on Fe-ZSM-5 for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia [J]. *Environ Sci Tech*, 2010, 44: 1799 – 1805.
- [20] Lin Q C, Li J H, Ma L, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Fe/USY under lean burn conditions [J]. *Catal Today*, 2010, 151: 251 – 256.
- [21] Eswaran S, Stenger H G. Understanding mercury conversion in selective catalytic reduction (SCR) catalysts [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19: 2328 – 2334.
- [22] Lee C W, Srivastava R K, Ghorishi S B, et al. Investigation of selective catalytic reduction impact on mercury speciation under simulated NO_x emission control conditions [J]. *J Air & Waste Manag Assoc*, 2004, 54: 1560 – 1566.
- [23] Senior C L. Oxidation of mercury across selective catalytic reduction catalysts in coal-fired power plants [J]. *J Air & Waste Manag Assoc*, 2006, 56: 23 – 31.
- [24] Benson S A, Laumb J D, Crocker C R, et al. SCR catalyst performance in flue gases derived from subbituminous and lignite coals [J]. *Fuel Proc Tech*, 2005, 86: 577 – 613.
- [25] Wan Q, Duan L, Li J H. Removal of gaseous elemental mercury over a CeO₂-WO₃/TiO₂ nanocomposite in simulated coal-fired flue gas [J]. *Chem Engin J*, 2011, 170: 512 – 517.