

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0815

王钧伟, 陈培, 刘瑞卿, 等. 2014. 粉煤灰负载  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  脱除气态单质汞的试验研究[J]. 环境科学学报, 34(12): 3152-3157

Wang J W, Chen P, Liu R Q, et al. 2014.  $\text{Hg}^0$  removal by a fly ash-supported  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(12): 3152-3157

## 粉煤灰负载 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 脱除气态单质汞的试验研究

王钧伟<sup>1</sup>, 陈培<sup>1</sup>, 刘瑞卿<sup>2</sup>, 秦伟<sup>1,\*</sup>, 杜荣斌<sup>1</sup>, 刘涛<sup>1</sup>

1. 安庆师范学院 化学化工学院, 安庆 246011

2. 山西大学 环境与资源学院, 太原 030006

收稿日期: 2014-05-23

修回日期: 2014-07-05

录用日期: 2014-07-05

**摘要:** 在固定床反应器中研究了利用燃煤电厂固废粉煤灰 (FA) 负载  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  所制备的  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  催化剂对气态  $\text{Hg}^0$  的脱除情况, 发现  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  具有较高的脱除  $\text{Hg}^0$  的能力. 同时, 考察了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量、温度、空速、 $\text{Hg}^0$  浓度、烟气成分等对  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  脱除  $\text{Hg}^0$  的影响. 结果表明,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除能力随  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量 (1%~10%) 的增加和温度 (120~200 °C) 的升高而增强;  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  在较低的空速和  $\text{Hg}^0$  浓度条件下表现出了更高的脱除  $\text{Hg}^0$  的活性; HCl 和  $\text{O}_2$  促进了  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除, 而  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  抑制了  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除. 逐级化学提取实验结果证实,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  将  $\text{Hg}^0$  氧化为  $\text{Hg}^{2+}$  的化合物并吸附在 FA 上, 这是  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  具有较高的脱除  $\text{Hg}^0$  能力的原因.

**关键词:** 粉煤灰;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 催化氧化; 单质汞脱除

文章编号: 0253-2468(2014)12-3152-06

中图分类号: X701

文献标识码: A

## $\text{Hg}^0$ removal by a fly ash-supported $\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalyst

WANG Junwei<sup>1</sup>, CHEN Pei<sup>1</sup>, LIU Ruiqing<sup>2</sup>, QIN Wei<sup>1,\*</sup>, DU Rongbin<sup>1</sup>, LIU Tao<sup>1</sup>

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal College, Anqing 246011

2. College of Environmental Science and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006

Received 23 May 2014;

received in revised form 5 July 2014;

accepted 5 July 2014

**Abstract:** Gas-phase  $\text{Hg}^0$  removal by a fly ash-supported  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalyst ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ ) in simulated flue gas, including the influences of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  loading, reaction temperature, space velocity, inlet  $\text{Hg}^0$  concentration and flue gas components on  $\text{Hg}^0$  removal over  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  were investigated. It was found that  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  had a high  $\text{Hg}^0$  removal capability, which increased with an increase of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  loading (1%~10%) and reaction temperature (120~200 °C).  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  showed much higher  $\text{Hg}^0$  removal capability at a lower space velocity and inlet  $\text{Hg}^0$  concentration. HCl and  $\text{O}_2$  promoted  $\text{Hg}^0$  removal over  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  while  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  inhibited it. Sequential chemical extraction experiments confirmed that the speciation of Hg captured over  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  was  $\text{HgO}$ , which was mainly attributed to the oxidation activity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Keywords:** fly ash;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; catalytic oxidation;  $\text{Hg}^0$  removal

### 1 引言 (Introduction)

燃煤烟气排放的 Hg 会对环境和人体造成严重、持久的危害, 目前已引起人们的广泛关注 (Golding *et al.*, 2007; Fitzgerald *et al.*, 1998). 尽管汞在煤中的含量很低, 但由于煤的用量巨大, 燃煤 Hg 排放成为环境汞污染的重要来源, 约占全球每年人

为汞排放量的 30% (Hsi *et al.*, 1998). 随着燃煤 Hg 污染问题的逐渐加重及人们环保意识的日益增强, 世界各国政府相继颁布了法律法规来限制燃煤电厂的汞排放. 美国国家环境保护局 (EPA) 于 2005 年制定了清洁空气 Hg 排放法规来限制和减少燃煤电厂 Hg 的排放 (U.S.EPA, 2005).

我国是能源消耗大国, 煤炭在一次能源结构中

基金项目: 国家自然科学基金 (No.21203003, 21203002); 安徽省自然科学基金 (No.1308085QB44, 1308085QB29); 安徽省高等学校省级自然科学基金项目 (No.kj2012b085)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21203003, 21203002), the Anhui Provincial Natural Science Foundation (No. 1308085QB44, 1308085QB29) and the Provincial Natural Science Foundation of Universities of Anhui (No. kj2012b085)

作者简介: 王钧伟 (1981—), 男, 博士, E-mail: wangjunweilotus@163.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: laviniaqin@163.com

Biography: WANG Junwei (1981—), male, Ph.D., E-mail: wangjunweilotus@163.com; \* Corresponding author, E-mail: laviniaqin@163.com

所占比例很大,且在今后相当长的一个时期内难以改变,预计到 2015 年占 63%,2050 年煤炭的利用仍将占 50% 以上(谢克昌,2009).我国煤炭利用以直接燃烧(发电和供热)为主,因此,燃煤 Hg 污染问题更加突出,不容忽视.我国在 2012 年 1 月 1 日发布了新修订的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223—2011),对火电厂汞的排放做出了明确规定,将烟气中汞的排放值限定在  $0.03 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

燃煤烟气中 Hg 的形态主要有 3 种:气态  $\text{Hg}^0$  ( $\text{Hg}_g^0$ )、气态  $\text{Hg}^{2+}$  ( $\text{Hg}_g^{2+}$ ) 和吸附于飞灰上的  $\text{Hg}_p$  (Galbreath *et al.*, 2000).其中,  $\text{Hg}_g^{2+}$  易溶于水,可以较容易地通过湿式除尘或湿法脱硫装置脱除,  $\text{Hg}_p$  能随飞灰一起被除尘装置脱除.  $\text{Hg}_g^0$  占燃煤烟气中气态 Hg 的 20%~50% (Senior *et al.*, 2000),由于其挥发性高和难溶于水的特性,难以被现有的污染物控制装置脱除,因而成为燃煤烟气 Hg 污染控制研究的重点和难点,但目前尚未形成经济有效的控制技术.

目前研发的燃煤  $\text{Hg}^0$  排放控制方式主要是在烟道中喷入活性炭粉末吸附气态  $\text{Hg}^0$ ,将  $\text{Hg}_g^0$  转变为  $\text{Hg}_p$  后再经除尘装置脱除.但此方法的工业应用仍存在一些问题需要解决,如活性炭对  $\text{Hg}_g^0$  的吸附主要是物理吸附,受烟气温度及烟气成分的影响很大.特别是活性炭喷射需在除尘前进行,烟气的高温不利于活性炭对  $\text{Hg}_g^0$  的吸附 (Miller *et al.*, 2000; Feeley *et al.*, 2005),使得活性炭对  $\text{Hg}_g^0$  的吸附能力较差,导致活性炭的利用率低、消耗量大,运行成本很高 (Jones *et al.*, 2007).因此,经济有效的燃煤  $\text{Hg}_g^0$  污染控制技术亟待开发利用.

研究表明,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{Hg}_g^0$  具有一定的氧化活性,可将  $\text{Hg}_g^0$  氧化为较易脱除的  $\text{Hg}_g^{2+}$ ,这主要是由于铁具有多价性,电子容易迁移,因此,具有较高的催化氧化活性 (Kamata *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2008).粉煤灰是燃煤烟气中收捕下来的细灰,也是燃煤电厂排出的主要固体废物,研究发现,其对烟气中的  $\text{Hg}_g^0$  具有一定的吸附能力,特别是粉煤灰中所含的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对其吸附  $\text{Hg}_g^0$  具有促进作用,且受到粉煤灰粒径及其主要化学成分等因素影响 (Donatello *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2012; Kostova *et al.*, 2011; Abad-Valle *et al.*, 2011; Dunham *et al.*, 2003).因此,本研究通过负载  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  到粉煤灰制备  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  催化剂用于脱除气态  $\text{Hg}^0$ ,研究  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量、温度、空速、 $\text{Hg}^0$  浓度和烟气成分等对  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  脱除  $\text{Hg}^0$  的影响,并对

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  上吸附 Hg 的形态进行分析表征.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 催化剂制备

粉煤灰来源于中石化安庆分公司热电厂,主要化学成分为 48.29%  $\text{SiO}_2$ 、21.64%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、3.05%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、20.33%  $\text{CaO}$ 、4.37% C,实验所用粒径为 250~350  $\mu\text{m}$ .将粉煤灰等体积浸渍在一定浓度的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中,在室温静置 2 h,然后依次在 50  $^\circ\text{C}$  干燥 5 h, 110  $^\circ\text{C}$  干燥 5 h,最后在一定温度 Ar 气氛中煅烧 5 h,制备了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量为 1%~10% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  催化剂,并根据  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量标记为  $\text{Fex}/\text{FA}$ ,如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量为 10% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  标记为  $\text{Fe10}/\text{FA}$ .

### 2.2 $\text{Hg}^0$ 的脱除实验

$\text{Hg}^0$  的脱除实验在固定床石英管反应器中进行(图 1),催化剂装填量为 0.2 g,反应温度为 120~200  $^\circ\text{C}$ .实验气氛为  $\text{N}_2+6.3\% \text{O}_2$  和含有一定浓度烟气成分的  $\text{N}_2$ ,  $\text{Hg}^0$  浓度为  $420 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,气体总流量为  $105 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,空速约为  $15000 \text{ h}^{-1}$ .  $\text{Hg}^0$  蒸气由汞渗透管(美国 VICI 公司)产生,通过改变水浴温度及载气流量,可以产生不同浓度的  $\text{Hg}^0$  蒸气.催化剂在反应器中程序升温至设定温度后,开始通入含  $\text{Hg}^0$  的  $\text{N}_2+\text{O}_2$  或含有一定浓度烟气成分的  $\text{N}_2$  进行恒温吸附,吸附时间为 4 h.反应器出口气体通过一个常温活性炭床层后排空.

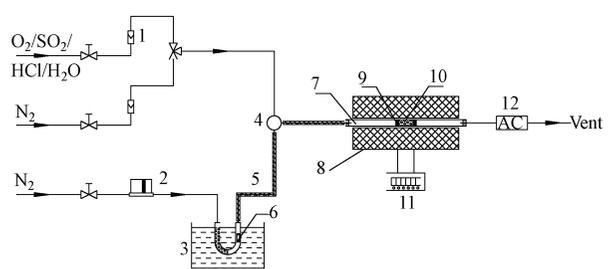


图 1  $\text{Hg}^0$  脱除实验装置(1.转子流量计;2.质量流量计;3.水浴;4.气体混合室;5.加热带;6.汞渗透管;7.反应器;8.电炉;9.石英棉;10.催化剂;11.温度控制仪;12.活性炭)

Fig.1 Schematic diagram of  $\text{Hg}^0$  removal apparatus

### 2.3 分析表征

催化剂的 Hg 吸附量为脱除  $\text{Hg}^0$  前、后催化剂上 Hg 含量的差值,根据中国国家标准 GB/T 16659—1996,采用  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3$  对样品进行消解后,经原子荧光光谱仪(AFS)测得.为了讨论方便,本文引入脱除效率  $E$  的概念,定义为一定时间内催化剂上吸

附的  $\text{Hg}^0$  量与进入反应器的  $\text{Hg}^0$  量的百分比, 即:

$$E = [\text{Hg}_{\text{adsorbed}}^0 / \text{Hg}_{\text{inlet}}^0] \times 100\%$$

采用逐级化学提取实验测定吸附  $\text{Hg}^0$  后 FA 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  样品上 Hg 的形态 (Bloom *et al.*, 2003). 将吸附  $\text{Hg}^0$  后样品依次经过 5 个溶液进行化学提取: 二次去离子水可提取水溶性的汞化合物;  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  可提取可溶于“胃酸”溶液的汞化合物;  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$  可提取有机汞;  $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  可提取元素汞; 王水可提取汞的硫化物和硒化物. 液固比为 100/1, 样品在室温下不断搅拌提取 18~22 h. 样品依次经过一种提取溶液提取 2 次, 提取液中的 Hg 含量利用原子荧光光谱仪测定. 本文中的实验数据均为 3 次测量的平均值, 相对标准偏差小于 5%.

### 3 结果与讨论 (Results and discussion)

#### 3.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 对 $\text{Hg}^0$ 的脱除

图 2 为  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  气氛中, 不同  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  在温度为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{Hg}^0$  浓度为  $420 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  条件下对  $\text{Hg}^0$  脱除 4 h 的结果. 可以看出, 载体 FA 对  $\text{Hg}^0$  的脱除能力较低, 4 h 的脱除效率仅为 17%, 这缘于 FA 对  $\text{Hg}^0$  的吸附主要是物理吸附的结果 (Abad-Valle *et al.*, 2011; Dunham *et al.*, 2003).  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除能力明显高于 FA, 这显然是与其上负载的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  有关, 可能主要缘于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{Hg}^0$  的催化氧化作用 (Kamata *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2008), 这与文献中报道的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{Hg}^0$  具有氧化作用的结果一致. 此外, 随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量的增加,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除能力增强.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的负载量由

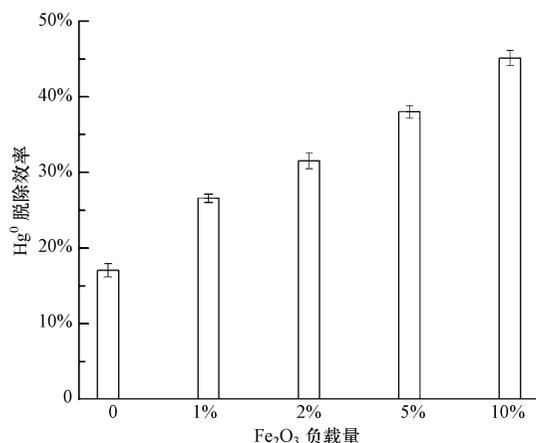


图 2  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  与 FA 对  $\text{Hg}^0$  的脱除能力对比

Fig.2 Comparison of  $\text{Hg}^0$  removal capability by  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  and FA

1% 增加到 10%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除效率由 26% 增高到 45%. 因此, 以下实验以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负载量为 10% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  为例, 考察了  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  在不同的反应温度、空速、 $\text{Hg}^0$  浓度和烟气成分下对  $\text{Hg}^0$  的脱除.

#### 3.2 温度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 的影响

图 3 为  $\text{Fe}_{10}/\text{FA}$  在不同反应温度 ( $120$ 、 $150$ 、 $180$  和  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 条件下对  $\text{Hg}^0$  脱除 4 h 的结果. 可以看出,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除能力随温度的升高而增强. 温度从  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  升高到  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除效率增幅较大, 由 31% 升高到 45%. 继续升高温度至  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Hg}^0$  的脱除效率分别升高至 48% 和 49%, 增幅较小. 因催化剂制备过程的煅烧温度 ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 远高于实验温度 ( $120 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 粉煤灰的孔隙结构在  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除过程中不会发生明显变化, 因此,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除效率随温度变化的趋势可能缘于  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的氧化作用和 FA 的吸附作用的共同结果. 随温度升高,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的氧化活性会增强, 而 FA 的吸附作用会减弱 (包括 FA 上吸附 Hg 的脱附), 两者在不同温度下发挥的作用程度不同而构成了  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除结果. 图 3 中  $\text{Hg}^0$  的脱除效率随温度的变化趋势表明, 在排烟温度 ( $120 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 范围内,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的氧化作用在  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  对  $\text{Hg}^0$  的脱除过程中起到了主要作用, 这与 Wang 等 (2012) 的研究结果是一致的.

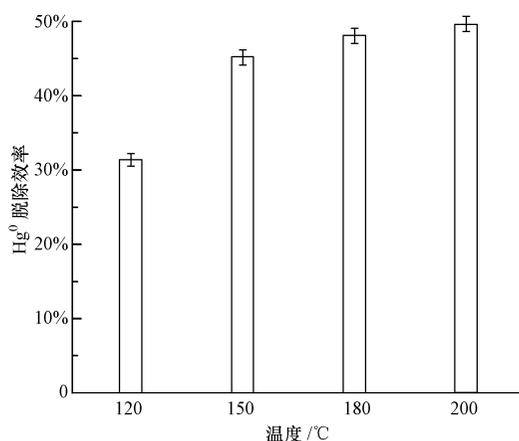


图 3 温度对  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  脱除  $\text{Hg}^0$  的影响

Fig.3 Effect of temperature on  $\text{Hg}^0$  removal by  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$

#### 3.3 空速对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 的影响

图 4 为  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$  在温度为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、空速分别为  $5000$ 、 $8000$ 、 $12000$  和  $15000 \text{ h}^{-1}$  条件下对  $\text{Hg}^0$  脱除 4

h的结果.可以看出,随着空速降低, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 对 $\text{Hg}^0$ 的脱除效率提高.空速由 $15000\text{ h}^{-1}$ 降低至 $5000\text{ h}^{-1}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 对 $\text{Hg}^0$ 的脱除效率由45%升高至54%.这主要是由于空速降低,增加了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 与 $\text{Hg}^0$ 的接触时间,提高了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 催化剂表面上 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的利用率,进而提高了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 对 $\text{Hg}^0$ 的脱除效率,这与文献中报道的空速对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除 $\text{SO}_2$ 和 $\text{CuO}/\text{AC}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 的影响一致(马建蓉等,2001;Wang *et al.*, 2013).图4中的结果表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 在常规的工业烟气净化运行空速条件下,具有良好的脱除 $\text{Hg}^0$ 的效果.

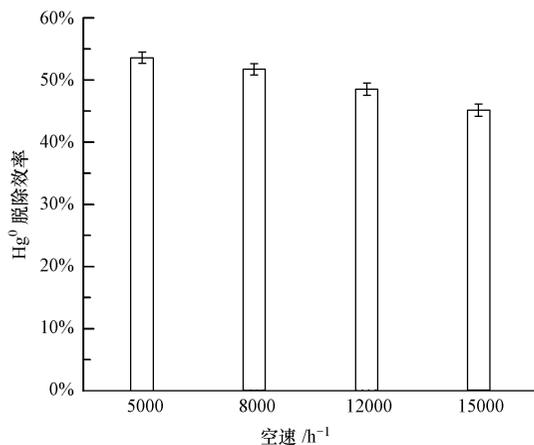


图4 空速对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 的影响

Fig.4 Effect of space velocity on  $\text{Hg}^0$  removal by  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$

### 3.4 $\text{Hg}^0$ 浓度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 的影响

为了进一步评价 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 在实际燃煤烟气所含的 $\text{Hg}^0$ 浓度范围内( $1\sim 35\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )(Serre *et al.*, 2000)对 $\text{Hg}^0$ 的脱除能力,进行了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 在温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、不同 $\text{Hg}^0$ 浓度(21、195、250和 $420\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )条件下脱除 $\text{Hg}^0$ 的实验,结果示于图5.可以看出,较低的 $\text{Hg}^0$ 浓度条件下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 获得了更高的脱除 $\text{Hg}^0$ 的效率. $\text{Hg}^0$ 浓度由 $420\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 降低到 $21\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 对 $\text{Hg}^0$ 的脱除效率由45%升高到62%.这表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 在较宽的 $\text{Hg}^0$ 浓度范围内具有较高的脱除 $\text{Hg}^0$ 的能力,在实际燃煤烟气所含的 $\text{Hg}^0$ 浓度范围内具有良好的脱除 $\text{Hg}^0$ 的效果.

### 3.5 烟气成分对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 的影响

燃煤烟气中的重要成分 $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 可能会对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 产生影响.因此,图6对比了 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2+6.3\%\ \text{O}_2$ 、 $\text{N}_2+1500\text{ ppm}\ \text{SO}_2$ 、 $\text{N}_2+50\text{ ppm}\ \text{HCl}$ 、 $\text{N}_2+5\%\ \text{H}_2\text{O}$ 气氛中, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 在温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下对 $\text{Hg}^0$ 脱除4h的结果.可以看出,HCl

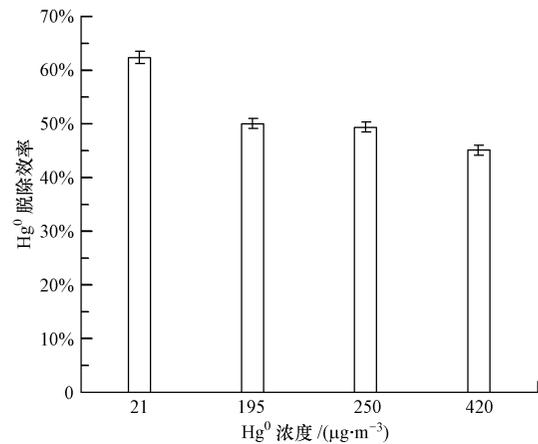


图5  $\text{Hg}^0$ 浓度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 的影响

Fig.5 Effect of  $\text{Hg}^0$  concentration on  $\text{Hg}^0$  removal by  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$

和 $\text{O}_2$ 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 具有促进作用,而 $\text{SO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 抑制了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 对 $\text{Hg}^0$ 的脱除. $\text{HCl}$ 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 的促进作用可能缘于其可吸附在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 活性位上,进而与气相中或吸附在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 上的 $\text{Hg}^0$ 反应,从而增强了 $\text{Hg}^0$ 的氧化(Wu *et al.*, 2008). $\text{O}_2$ 的促进作用与文献中报道的其对金属氧化物氧化 $\text{Hg}^0$ 的促进作用是一致的,主要是通过向氧化 $\text{Hg}^0$ 后失去氧化活性的金属氧化物提供氧而使其恢复氧化活性(Wang *et al.*, 2010; Presto *et al.*, 2006). $\text{SO}_2$ 的抑制作用主要是由于其可吸附到 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 活性位上并与之反应生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,消耗了可吸附氧化 $\text{Hg}^0$ 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 活性位(马建蓉等,2001;Ma *et al.*, 2003). $\text{H}_2\text{O}$ 的抑制作用主要是由于其可吸附到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 上,与 $\text{Hg}^0$ 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 活性位上存在竞争吸附,影响了 $\text{Hg}^0$ 的吸附并进而影响了 $\text{Hg}^0$ 的氧化(Ma *et al.*, 2003).

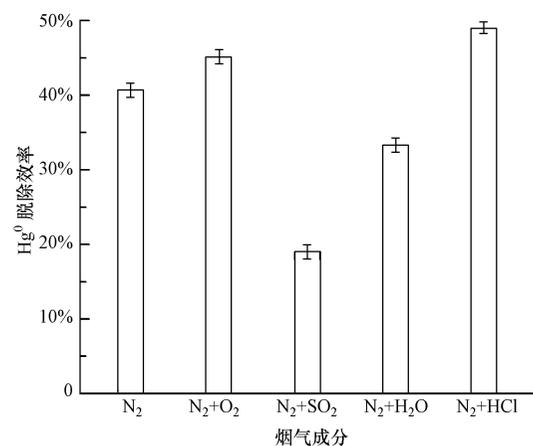


图6 烟气成分对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$ 脱除 $\text{Hg}^0$ 的影响

Fig.6 Effect of flue gas components on  $\text{Hg}^0$  removal by  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FA}$

### 3.6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 上吸附 Hg 的形态

为了判明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Hg<sup>0</sup> 的氧化作用, 确定 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 上吸附 Hg 的形态及各形态 Hg 的含量, 对脱除 Hg<sup>0</sup> 后的 FA (FA-Hg) 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA-Hg) 样品进行了逐级化学提取实验, 结果示于图 7. 可以看出, FA-Hg 上的 Hg 主要是在 HNO<sub>3</sub> 中被提取出来, 大约占到 FA-Hg 上提取出的总 Hg 量的 85%, 而 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA-Hg 上的 Hg 主要是在 CH<sub>3</sub>COOH+HCl 中被提取出来, 约占到 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA-Hg 上提取出的总 Hg 量的 63%, 同时二次去离子水也提取出了约 8% 的 Hg. 根据文献 (Bloom *et al.*, 2003), HNO<sub>3</sub> 中提取出的 Hg 主要是 Hg<sup>0</sup>, 而 CH<sub>3</sub>COOH+HCl 与二次去离子水中提取出的 Hg 主要是 Hg<sup>2+</sup> 的化合物, 表明 FA 上吸附的 Hg 主要是以元素态 Hg<sup>0</sup> 的形式存在而 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA-Hg 上吸附的 Hg 主要是以 Hg<sup>2+</sup> 的化合物形式存在, 约为 71%. 因本实验所采用的气氛中只有 N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, 因此, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 上吸附的 Hg<sup>2+</sup> 化合物只有可能是 HgO. 此外, 对于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA-Hg 样品, 在 HNO<sub>3</sub> 中也提取出部分 Hg (约 24%), 说明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 上吸附的 Hg 也包含部分 Hg<sup>0</sup>. 由此可以判明, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 脱除 Hg<sup>0</sup> 过程中起了关键作用, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 将 Hg<sup>0</sup> 催化氧化为 Hg<sup>2+</sup> 的化合物 HgO 并吸附在 FA 上, 从而显著提高了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 对 Hg<sup>0</sup> 的脱除能力.

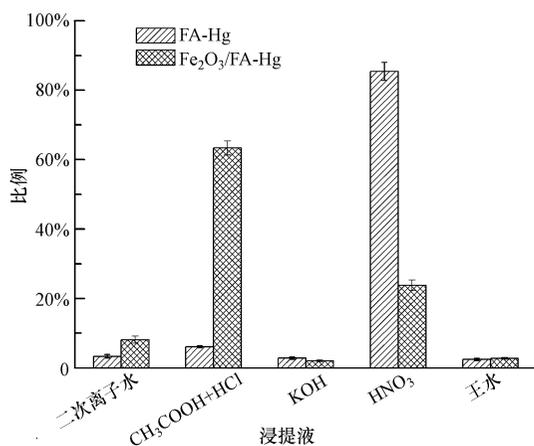


图 7 脱除 Hg<sup>0</sup> 后 FA 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 样品的逐级化学提取

Fig.7 Sequential chemical extraction of Hg<sup>0</sup>-captured FA and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA samples

## 4 结论 (Conclusions)

1) 负载 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 到粉煤灰显著提高了其对 Hg<sup>0</sup> 的脱除能力, 主要缘于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化活性, 将 Hg<sup>0</sup> 氧化为 HgO 并吸附在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 上.

2) 在排烟温度及燃煤烟气所含的 Hg<sup>0</sup> 浓度范围内, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 具有良好的脱除 Hg<sup>0</sup> 的能力, 且随 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量的增加及温度的升高而增强. 在常规的工业烟气净化运行空速条件下, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 展现了良好的脱除 Hg<sup>0</sup> 的能力.

3) HCl 和 O<sub>2</sub> 对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 脱除 Hg<sup>0</sup> 具有促进作用, 而 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 抑制了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FA 对 Hg<sup>0</sup> 的脱除.

责任作者简介: 秦伟 (1983—), 女, 工学博士, 讲师. 目前主要从事选冶金属分离和燃煤烟气净化方面的研究.

### 参考文献 (References):

- Abad -Valle P, Lopez-Anton M, Diaz-Somoano M, *et al.* 2011. The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury [J]. *Chemical Engineering Journal*, 174 (1): 86-92
- Bloom N S, Preus E, Katon J, *et al.* 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 479 (2): 233-248
- Donatello S, Fernández-Jiménez A, Palomo A. 2012. An assessment of mercury immobilisation in alkali activated fly ash (AAFA) cements [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214: 207-215
- Dunham G E, DeWall R A, Senior C L. 2003. Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash [J]. *Fuel Processing Technology*, 82 (2/3): 197-213
- Feeley T, Brickett L. 2005. Field testing of mercury control technologies for coal-fired power plants [R]. DOE Mercury R&D Program Review, U.S. DOE
- Fitzgerald W F, Engstrom D R, Mason R P, *et al.* 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas [J]. *Environmental Science & Technology*, 32 (1): 1-7
- Galbreath K C, Zygarlicke C J. 2000. Mercury transformations in coal combustion flue gas [J]. *Fuel Processing Technology*, 65-66: 289-310
- Golding G R, Kelly C A, Sparling R, *et al.* 2007. Evaluation of mercury toxicity as a predictor of mercury bioavailability [J]. *Environmental Science & Technology*, 41 (16): 5685-5692
- Hsi H C, Chen S G, Rostam-Abadi M, *et al.* 1998. Preparation and evaluation of coal-derived activated carbons for removal of mercury vapor from simulated coal combustion flue gases [J]. *Energy & Fuels*, 12 (6): 1061-1070
- Jones A P, Hoffmann J W, Smith D N, *et al.* 2007. DOE/NETL's phase II mercury control technology field testing program: Preliminary economic analysis of activated carbon injection [J]. *Environmental Science & Technology*, 41 (4): 1365-1371
- Kamata H, Ueno S, Sato N, *et al.* 2009. Mercury oxidation by hydrochloric acid over TiO<sub>2</sub> supported metal oxide catalysts in coal combustion flue gas [J]. *Fuel Processing Technology*, 90 (7/8): 947-951
- Kostova I, Hower J, Mastalerz M, *et al.* 2011. Mercury capture by selected

- Bulgarian fly ashes; Influence of coal rank and fly ash carbon pore structure on capture efficiency[J]. *Applied Geochemistry*, 26(1): 18-27
- Li J R, Maroto-Valer M. 2012. Computational and experimental studies of mercury adsorption on unburned carbon present in fly ash [J]. *Carbon*, 50(5): 1913-1924
- 马建蓉, 刘守军, 刘振宇, 等. 2001. 新型低温 Fe/AC 脱硫剂的研究 [J]. *环境科学*, 22(6): 29-33
- Ma J R, Liu Z Y, Liu S J, *et al.* 2003. A regenerable Fe/AC desulfurizer for  $\text{SO}_2$  adsorption at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45(4): 301-309
- Miller S J, Dunham G E, Olson E S, *et al.* 2000. Flue gas effects on a carbon-based mercury sorbent [J]. *Fuel Processing Technology*, 65-66: 343-364
- Presto A A, Granite E J. 2006. Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(18): 5601-5609
- Senior C L, Sarofim A F, Zeng T F, *et al.* 2000. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 63(2/3): 197-213
- Serre S D, Silcox G D. 2000. Adsorption of elemental mercury on the residual carbon in coal fly ash [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6): 1723-1730
- U.S.EPA. 2005. Clean Air Mercury Rule, 40 CFR Parts 60, 63, 72 and 75 [P]. U.S.EPA, Washington, DC
- Wang J W, Kong X J, Du R B, *et al.* 2013. Removal of vapor-phase elemental mercury over a CuO/AC catalyst [J]. *Advanced Materials Research*, 610-613: 64-67
- Wang J W, Liu R Q, Kong X J. 2012. Gas-phase  $\text{Hg}^0$  removal by a  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$  catalyst [J]. *Advanced Materials Research*, 518-523: 210-213
- Wang J W, Yang J L, Liu Z Y. 2010. Gas-phase elemental mercury capture by a  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$  catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 91(6): 676-680
- Wu S J, Ozaki M, Uddin M A, *et al.* 2008. Development of iron-based sorbents for  $\text{Hg}^0$  removal from coal derived fuel gas; Effect of hydrogen chloride [J]. *Fuel*, 87(4/5): 467-474
- 谢克昌. 2009. 煤炭的低碳化转化和利用 [J]. *山西能源与节能*, 1: 1-3