

研究论文

富氧燃烧气氛下酸性气体对磁性生物焦脱汞性能影响

张军峰^{1,2}, 魏书洲^{1,2,3}, 孙道荣³, 周煜明³, 肖日宏³, 熊卓³, 张军营³, 赵永椿³

(1. 国能三河发电有限责任公司, 河北 廊坊 065201; 2. 河北省燃煤电站污染防治技术创新中心, 河北 廊坊 065201;

3. 华中科技大学煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 磁性生物焦已被证明是一种高效脱除单质汞 (Hg^0) 的吸附剂。然而, SO_2 、 NO 和 HCl 是富氧燃烧烟气中的酸性成分, 其在磁性生物焦脱除 Hg^0 中的作用尚未确定。研究通过模拟富氧燃烧气氛实验装置, 深入探讨了不同反应温度下酸性气体浓度对 Hg^0 吸附、氧化效率的影响, 以及磁性生物焦的热再生循环性能。结果表明: 120 °C 下, 体积分数为 0.4% 的 SO_2 可促进磁性生物焦对 Hg^0 的吸附, 脱汞率达 93.5%, 但较高体积分数 SO_2 (>0.4%) 则产生抑制作用, 且少量 Hg^0 被氧化, 部分缓解 SO_2 对 Hg^0 的吸附抑制; 同时, NO 在富氧燃烧气氛中也表现出类似的规律; 气态 HCl 是一种重要的促进剂, 在体积分数为 0.02% 的 HCl 存在下脱汞率接近 100%, 可抵消烟气的组分带来的不利影响。然而较高温度下, SO_2 对磁性生物焦脱汞的作用规律与 120 °C 时相似。350 °C, 体积分数为 1.6% 的 SO_2 对 Hg^0 吸附抑制作用更强, 吸附效率只有 19.5%, 低于 Hg^0 氧化效率, 主要生成更多的 $\text{C}=\text{O}$ 等含氧官能团; NO 在较高温度下也表现出较强的抑制作用, 随着 NO 浓度增加脱汞率逐渐降低, 最终降至 50% 左右。可见, 高温、高浓度 SO_2 及 NO 不利于磁性生物焦脱汞。此外, 脱汞后失活的磁性生物焦具有优异的热再生稳定性, 在 450 °C 下热再生并循环 4 次后仍有 80% 左右的脱汞效率。

关键词: 单质汞; 磁性生物焦; 富氧燃烧; 酸性气体; 吸附效率; 氧化效率

中图分类号: X701 文献标志码: A 文章编号: 1006-4772(2024)10-0199-09

Mercury removal performance of magnetic biochar by acid gas during oxyfuel combustion atmosphere

ZHANG Junfeng^{1,2}, WEI Shuzhou^{1,2,3}, SUN Daorong³, ZHOU Yuming³, XIAO Rihong³, XIONG Zhuo³,ZHANG Junying³, ZHAO Yongchun³

(1. National Energy Sanhe Power Generation Co., Ltd., Langfang 065201, China; 2. Hebei Province Coal-fired Power Station Pollution Prevention and Control Technology Innovation Center, Langfang 065201, China; 3. National Key Laboratory of Coal Combustion and Low Carbon Utilization, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Magnetic biochar has been proven to be an efficient adsorbent for the removal of elemental mercury (Hg^0). However, SO_2 , NO and HCl are acid components of the oxyfuel combustion flue gas, and their roles in magnetic biochar removal of Hg^0 have not been determined. By simulating an experimental setup with oxyfuel combustion atmosphere, the effects of acidic gas concentration on the adsorption and oxidation efficiencies of Hg^0 at different reaction temperatures, as well as the thermal regeneration cycling performance of magnetic biochar, were thoroughly investigated. The results showed that 0.4% SO_2 promoted the adsorption of Hg^0 by magnetic biochar with 93.5% Hg^0 removal at 120 °C, but higher concentrations of SO_2 (>0.4%) produced an inhibitory effect and promoted the oxidation

收稿日期: 2023-11-27; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23112702

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42030807)

作者简介: 张军峰(1980—), 男, 河北廊坊人, 本科。E-mail: 16260033@chnenergy.com.cn

通讯作者: 赵永椿(1982—), 男, 湖北荆州人, 教授, 博士。E-mail: yczhao@hust.edu.cn

引用格式: 张军峰, 魏书洲, 孙道荣, 等. 富氧燃烧气氛下酸性气体对磁性生物焦脱汞性能影响 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(10): 199-207.

ZHANG Junfeng, WEI Shuzhou, SUN Daorong, et al. Mercury removal performance of magnetic biochar by acid gas during oxyfuel combustion atmosphere [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(10): 199-207.



of a small amount of Hg^0 , which partially alleviated the inhibitory effect of SO_2 on the adsorption of Hg^0 . Meanwhile, NO shows a similar pattern in oxyfuel combustion atmosphere. Gaseous HCl is an important accelerator, and the mercury removal rate in the presence of 0.02% HCl is close to 100%, which counteracts the adverse effects of flue gas components. However, the pattern of action of SO_2 on Hg^0 removal from magnetic biochar at high temperatures was similar to that at 120 °C. At 350 °C, 1.6% SO_2 inhibited Hg^0 adsorption even more, with an adsorption efficiency of only 19.5%, which was lower than the efficiency of Hg^0 oxidation, and mainly generated more oxygen-containing functional groups such as $\text{C}=\text{O}$; NO also showed strong inhibition at high temperatures, and the rate of mercury removal gradually decreased with increasing NO concentration, with the lowest rate dropping to about 50%. It can be seen that high temperature and high concentration of SO_2 and NO are unfavorable for magnetic biochar mercury removal. In addition, the magnetic biochar deactivated by mercury removal has excellent thermal regeneration stability, with about 80% mercury removal efficiency after thermal regeneration at 450 °C and cycling four times.

Key words: elemental mercury; magnetic biochar; oxyfuel combustion; acidic gases; adsorption efficiency; oxidation efficiency

0 引言

燃煤电厂产生的二氧化碳 (CO_2) 是人类活动导致全球变暖的主要气体, 已经引起了全世界的广泛关注, 减少其排放势在必行。富氧燃烧技术主要是利用富氧和循环烟气代替传统空气燃烧技术, 使 CO_2 在烟气中浓缩。因此, 被认为是 CO_2 捕集与封存 (CCS) 领域最有前途的技术之一^[1-2]。然而, 在富氧燃烧商业化应用之前, 仍存在一些需要研究和解决的问题, 如富氧燃烧烟气中汞会在 CO_2 压缩装置中积累, 并与铝发生汞齐, 造成铝热交换器损坏^[3-4], 引起严重的安全问题。同时, 汞是一种剧毒物质, 具有很强的累积性和不可逆性^[5], 会随着富氧燃烧系统中烟气的循环, 导致汞的含量比常规空气燃烧烟气中高。因此, 汞控制已成为富氧燃烧技术成功应用的关键问题之一。

燃煤烟气中的汞主要以 3 种形式释放: 气态单质汞 (Hg^0)、氧化汞 (Hg^{2+}) 和颗粒吸附态汞 (Hg^p)^[6-8]。 Hg^p 可以吸附在粉煤灰上, 通过袋式除尘器 (FF) 或电除尘器 (ESP) 除去; Hg^{2+} 具有高水溶性, 可通过湿法脱硫装置 (WFGD) 液相吸收脱除^[9]; 然而, Hg^0 水溶性差, 挥发性强, 现有的烟气净化设备难以去除。因此, 人们开发出最为实用的活性炭注入 (Activated Carbon Injection, ACI) 技术以去除燃煤烟气中 Hg^0 , 也是目前商业应用中最广泛、最流行的汞排放控制技术之一。然而, 一些明显的缺陷却影响其应用。首先, 烟气中的一些杂质, 如酸性气体 (SO_2 、 NO_x 和 H_2O), 对活性炭去除 Hg^0 有抑制作用^[10]。其次, 为了达到有效去除 Hg^0 的目的, 需要消耗大量的活性炭, 而造成过高的运行成本^[11-12]。同时, ACI 的使用还会使粉煤灰含碳量过高, 阻碍了粉煤灰的再利用^[13]。为了克服这些缺点, 在之前研究中已经开发了一种新型, 高吸附容量的磁性生物焦 (Magnetic biochar, MBC)^[9], 以进一步代替传统活性炭, 并

研究其在富氧燃烧中的脱汞机理。此外, MBC 还具有磁性, 可以通过磁选从颗粒控制装置中收集。

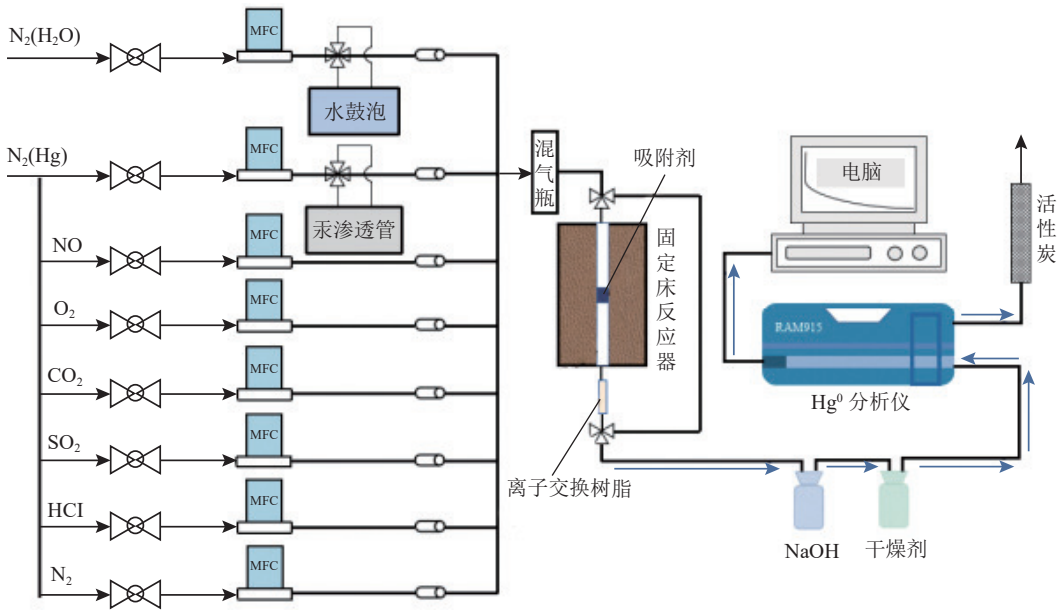
笔者团队前期研究中^[9, 14], 已讨论了不同浓度 CO_2 、 H_2O 和 SO_3 在富氧燃烧烟气中对 MBC 脱汞性能的影响, 并研究其脱汞机制。但在实际烟气工况下, 还存在大量的酸性气体 (如 SO_2 、 NO 和 HCl 等), 对脱汞反应过程的影响不容忽视。在富氧燃烧系统中, 因内部烟气循环, 导致酸性气体累积, 其中 SO_2 体积分数明显上升, 是空气燃烧气氛中 SO_2 体积分数的 3 ~ 5 倍, 所以对碳基吸附剂脱汞造成极不利影响^[15]。以往研究表明, SO_2 抑制碳基吸附剂脱汞因素主要表现在: 与 Hg^0 的竞争吸附, 在吸附剂活性位点上生成惰性物质, 或与活性物质反应致吸附剂失活等^[16-18]。同时, 在富氧燃烧过程中, 氧含量的增多, 会使炉膛内的 N_2 量减少, 生成较少的热力型 NO , 以降低 NO_x 量。然而, NO 对 Hg^0 的吸附效率却有着复杂影响, 通常会促进 Hg^0 的氧化, 反应生成 Hg^{2+} ; 但随着浓度变化, 也会生成硝酸盐惰性物质, 占据活性位点, 抑制汞的脱除^[19]。此外, 煤中的一些 Cl 元素也能够促进碳基吸附剂对 Hg^0 的脱除。研究表明, Cl 元素与汞易形成氯汞化合物, 提高 Hg^0 的脱除率^[8, 20]。因此, MBC 作为一种新型、高效的碳基吸附剂, 也需考虑富氧燃烧烟气中酸性气体对 Hg^0 脱除的影响, 并进一步研究其影响规律与机理, 为 MBC 在实际烟气中的有效应用提供理论依据。

笔者通过固定床反应装置研究富氧燃烧气氛下 SO_2 、 NO 及 HCl 对 MBC 去除 Hg^0 的影响, 并通过表征手段和 Hg -TPD 实验, 分析 MBC 脱汞后所生成的汞化合物, 研究其反应机理, 以进一步阐明 MBC 的脱汞反应过程。

1 试验系统与方法

1.1 MBC 脱除 Hg^0 测试

采用固定床试验系统研究 MBC 对 Hg^0 吸附和



注: MFC 为气体质量流量控制器。

图 1 固定床反应系统

Fig. 1 Fixed-bed reaction system

氧化性能。该系统主要包括汞蒸气发生单元、模拟烟气配置单元、固定床反应装置、数据实时检测系统及尾气处理单元等,如图 1 所示。

试验系统模拟烟气总流量设计为 1.2 L/min, 初始 Hg^0 质量浓度为 $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 采用 N_2 载 Hg^0 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 平衡气体仍采用 N_2 。在每个实验中, 吸附剂 MBC 用量为 50 mg, 为提高烟气与吸附剂的反应时间, 采用 0.5 g 细石英砂与吸附剂混合放置在石英管反应器中, 再通过固定床反应器来控制吸附剂的反应温度, 进行 Hg^0 脱除试验。其中 Hg^0 蒸汽由标准的 Hg^0 渗透管 (VICI Metronics Inc., Santa Clara, CA) 放置 U 型玻璃管在恒温的水浴中加热产生。连续的水蒸气由一个水蒸气发生器和去离子水产生。最后, 使用在线汞监测仪 (RA-915M, umex, US) 连续记录反应器出口的 Hg^0 浓度。出口的 Hg^{2+} 由 Dowex 1×8 型离子交换树脂捕获, 以检测被 MBC 所氧化的 Hg^0 。

用式 (1) 一式 (2) 计算总 Hg^0 去除效率 η_{T} 、 Hg^0 吸附效率 η_{a} 和 Hg^0 氧化效率 η_{o} :

$$\eta_{\text{T}} = \frac{\sum_{t=0}^t \rho_t(\text{Hg}_{\text{in}}^0) - \sum_{t=0}^t \rho_t(\text{Hg}_{\text{out}}^0)}{\sum_{t=0}^t \rho_t(\text{Hg}_{\text{in}}^0)} \quad (1)$$

$$\eta_{\text{o}} = \sum_{t=0}^t \rho_t(\text{Hg}^{2+}) / \sum_{t=0}^t \rho_t(\text{Hg}_{\text{in}}^0) \quad (2)$$

$$\eta_{\text{a}} = \eta_{\text{T}} - \eta_{\text{o}} \quad (3)$$

式中, $\rho_t(\text{Hg}_{\text{in}}^0)$ 和 $\rho_t(\text{Hg}_{\text{out}}^0)$ 分别为反应器进出口的

Hg^0 质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; $\sum_{t=0}^t \text{Hg}^{2+}$ 为树脂中检测到的 Hg^{2+} 质量浓度; t 为每次实验的持续时间, h。

为了模拟实际燃烧环境, 设定模拟富氧燃烧烟气中 CO_2 体积分数为 70%, H_2O 体积分数为 12%, 而模拟空气燃烧烟气中 CO_2 体积分数为 12%, H_2O 体积分数为 4%。2 种模拟烟气中 O_2 体积分数均为 4%, 且以 N_2 作为平衡气。在此基础上, 分别在空气和富氧燃烧气氛反应系统中引入不同浓度 SO_2 、 NO 及 HCl , 形成含有酸性气体的模拟烟气进行对比试验, 试验中所使用的气体都是由质量流量控制器控制。同时, 还考虑到不同反应烟气温度对脱汞效率的影响。试验工况见表 1。

1.2 汞程序升温脱附 (Hg -TPD) 测试

Hg -TPD 实验装置如图 2 所示, 实验系统主要由流量装置 (N_2)、竖式/卧式管式炉、加热带、 Hg^0 分析仪、在线检测系统及尾气处理装置组成。载气为 N_2 , 气体流量为 250 mL/min, 竖式管式炉升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 由室温 ($20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$) 升高到目标温度 (450 、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$), 研究不同温度下汞化合物的形态。而卧式管式炉恒温 $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 以确保各形态的汞化合物被分解并还原为 Hg^0 , 便于后面 Hg^0 分析仪检测。此外, 管式炉管路连接处缠绕加热带, 温度设置为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 以防止汞化合物遇冷凝结在管壁。

1.3 磁性生物焦的制备

研究所使用的富含木质纤维素的锯屑作为原料。在使用前, 将木屑洗净、烘干、粉碎, 筛选至

表1 试验工况

Table 1 Experimental condition

工况	环境状态	反应温度/℃	烟气组分
1	空气	120	$N_2+4\%O_2+12\%CO_2+4\%H_2O$
2	空气	120	$N_2+4\%O_2+12\%CO_2+4\%H_2O+0.4\%/1\%/1.6\%SO_2$
3	空气	120	$N_2+4\%O_2+12\%CO_2+4\%H_2O+0.05\%/0.1\%/0.2\%NO$
4	空气	120	$N_2+4\%O_2+12\%CO_2+4\%H_2O+0.005\%/0.01\%/0.02\%HCl$
5	富氧	120	$N_2+4\%O_2+70\%CO_2+12\%H_2O$
6	富氧	120	$N_2+4\%O_2+70\%CO_2+12\%H_2O+0.4\%/1\%/1.6\%SO_2$
7	富氧	120	$N_2+4\%O_2+70\%CO_2+12\%H_2O+0.05\%/0.1\%/0.2\%NO$
8	富氧	120	$N_2+4\%O_2+70\%CO_2+12\%H_2O+0.005\%/0.01\%/0.02\%HCl$
9	富氧	250/350	$N_2+4\%O_2+70\%CO_2+12\%H_2O$
10	富氧	250/350	$N_2+4\%O_2+70\%CO_2+12\%H_2O+0.4\%SO_2$
11	富氧	250/350	$N_2+4\%O_2+70\%CO_2+12\%H_2O+1.6\%SO_2$
12	富氧	250/350	$N_2+4\%O_2+70\%CO_2+12\%H_2O+0.05\%NO$
13	富氧	250/350	$N_2+4\%O_2+70\%CO_2+12\%H_2O+0.2\%NO$

注：“烟气组分”中的百分数为气体体积分数。

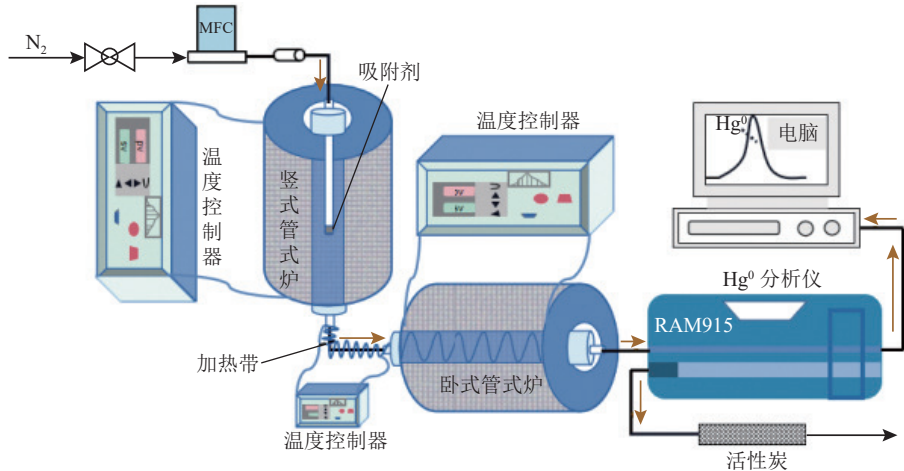


图2 程序升温脱附系统

Fig. 2 Programmed warming-desorption system

0.045 ~ 0.075 mm。采用浸渍的方法，将锯屑浸入提前配置好的质量分数为 10% 的 $FeCl_3$ 溶液中，室温下磁力搅拌 4 h。浸渍后，过滤，放入 105 °C 的干燥箱中干燥 12 h，得到含 $FeCl_3$ 的锯屑。然后将其放入管式炉中，在 N_2 保护气氛下进行 600 °C 热解，设定流量为 0.5 L/min，升温速率为 10 °C/min，保温 60 min，最后以 10 °C/min 的降温速率至室温，获得磁性生物焦（MBC）以保存，备用。

1.4 表征测试

通过 XPS 和 FTIR 研究新鲜和废吸附剂的化学表征分析，了解汞去除机理。采用 X 射线光电子能

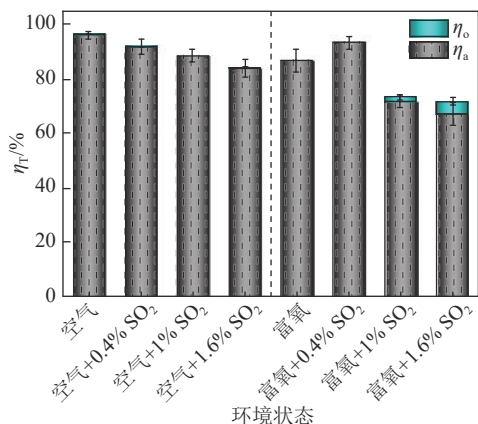
谱（XPS）对元素价态变化进行了分析。根据 C 1s 结合能值（284.8 eV）对结合能进行校准。采用傅里叶变换红外光谱法（FTIR）对 MBC 的表面官能团进行表征分析。

2 试验结果与讨论

2.1 酸性气体对脱汞过程的影响研究

2.1.1 SO_2 对脱汞的影响

通入体积分数分别为 0.4%、1%、1.6% 的 SO_2 ，MBC 在空气和富氧燃烧气氛下对 Hg^0 的吸附/氧化效率呈现出不同变化趋势（图 3）。在空气燃

图3 SO₂ 对 Hg⁰ 吸附/氧化效率的影响Fig. 3 Effect of SO₂ on adsorption/oxidation efficiency of Hg⁰

烧气氛下, Hg⁰ 的吸附效率随着注入 SO₂ 体积分数的增加而逐渐降低。当注入到体积分数为 1.6% 时, Hg⁰ 的总脱除效率下降 12.5%, 此时未检出氧化态的汞。这可能是 SO₂ 和 Hg⁰ 在 MBC 吸附剂表面活性位点存在竞争吸附所致。然而, 在富氧燃烧气氛下, 汞的吸附效率却随着注入 SO₂ 体积分数的增加而出现先增后降的趋势。其高体积分数 SO₂ 引入, 相较于空气燃烧抑制作用更为显著, 总汞脱除率下降 18%。同时, 发现 Hg⁰ 的氧化可以部分缓解 SO₂ 的抑制。但注入 0.4% SO₂ 时, Hg⁰ 的脱除率却提高至 93.5%, 主要是 Hg⁰ 的吸附率提升。为解释这一现象, 本文进行了 Hg-TPD 实验以进一步分析其机理。

对含有 0.4% SO₂ 的富氧燃烧气氛中吸附汞后的 MBC 样品进行 Hg-TPD 实验, 如图 4 (a) 所示。MBC 上汞的存在形式主要是 HgCl₂ 和 HgO, 说明 C—Cl 基团和含氧官能团 (C=O) 为主要的脱汞活性位点。据以往研究分析, SO₂ 和 H₂O 共存时, 才能促进 HgSO₄ 的生成^[21]。为深入研究这一理论, 将 MBC 在高体积分数 CO₂ (70%) 和 0.4% SO₂ 气氛下进行汞吸附-脱附试验, 发现未出现 HgSO₄ 特征峰, 主要还是以 HgCl₂ 和 HgO 为主, 如图 4 (b) 所示。当 MBC 在高体积分数 H₂O (12%) 和 0.4% SO₂ 气氛下进行汞吸附-脱附实验, 却发现了 HgSO₄ 特征峰, 如图 4 (c) 所示。说明富氧燃烧只有在高浓度 H₂O 和 SO₂ 存在下, 才能促进 HgSO₄ 的生成, 但随着 SO₂ 体积分数的进一步提升, 可能导致更多的 HgSO₄ 生成, 并滞留在 MBC 吸附剂上, 使其失活。此外, 也有可能 H₂O 与 SO₂ 共同作用下直接生成 H₂SO₄, 占据吸附剂部分活性位点, 以降低脱汞效率^[15]。

2.1.2 NO 对脱汞的影响

当向空气和富氧燃烧气氛中注入 NO 时,

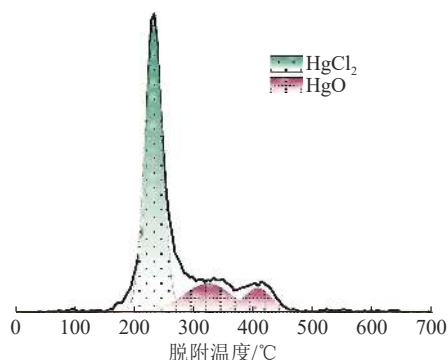
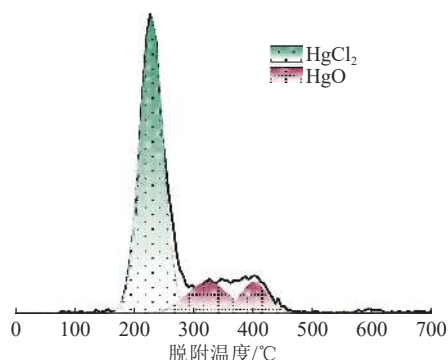
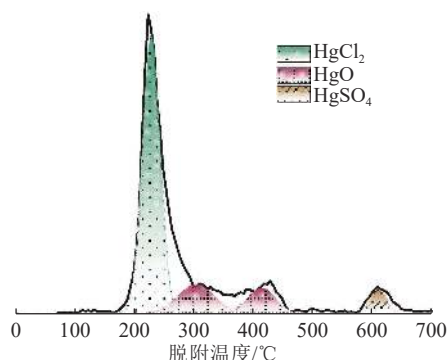
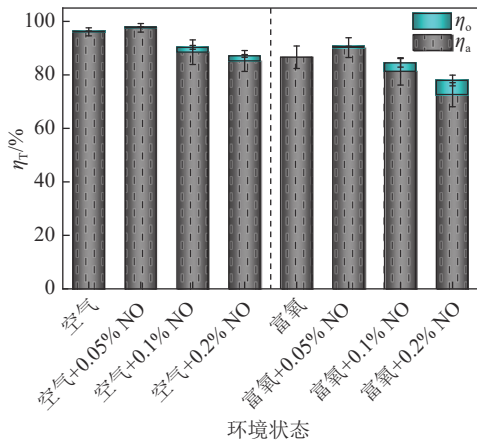
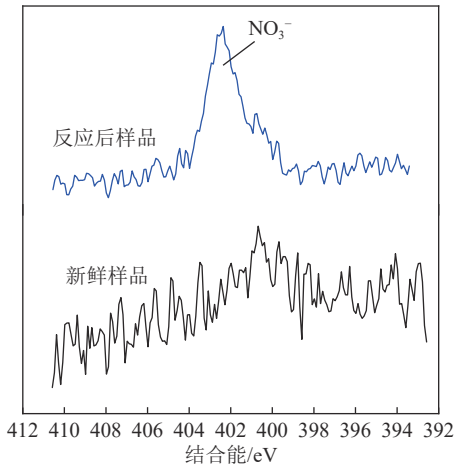
(a) 富氧+0.4% SO₂ 气氛下脱汞变化(b) 70% CO₂+0.4% SO₂ 气氛下脱汞变化(c) 12% H₂O+0.4% SO₂ 气氛下脱汞变化

图4 Hg-TPD 脱附曲线

Fig. 4 Hg-TPD profiles

MBC 脱汞效率均随着 NO 浓度增加呈现先增加后降低的趋势, 如图 5 (a) 所示。但汞的氧化效率却随着 NO 体积分数增加而逐渐提升, 尤其在含有 0.2% NO 富氧燃烧气氛中, 汞的氧化效率可达 8.5%, 是空气燃烧气氛的 2 倍多。说明富氧燃烧气氛中 NO 体积分数的增加更易于 Hg⁰ 在 MBC 上的氧化, 也进一步缓解了对 Hg⁰ 的吸附抑制作用。相关研究表明, NO 能在吸附剂表面生成活性的 NO⁺、NO₃⁻ 等物质, 与 Hg⁰ 反应结合, 促进汞的脱除^[22]。但过高浓度 NO 也会与 MBC 上的铁氧化物反应, 生成 Fe(NO₃)₂ 或 Fe(NO₃)₃ 等惰性物质, 占据活性位点, 抑制汞的吸附。为解释这一现象, 对新鲜吸

(a) NO对Hg⁰吸附/氧化效率的影响

(b) 富氧燃烧样品反应前后N1s的XPS图

图5 NO对脱汞性能影响

Fig. 5 Effect of NO on mercury removal performance

附剂和反应后的吸附剂进行N元素XPS分析,如图5(b)所示。发现反应后的MBC在401.6 eV处出现很明显的NO₃⁻特征峰^[23],为上述讨论提供了依据。

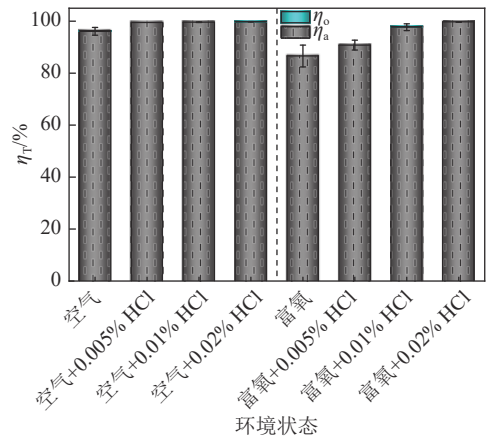
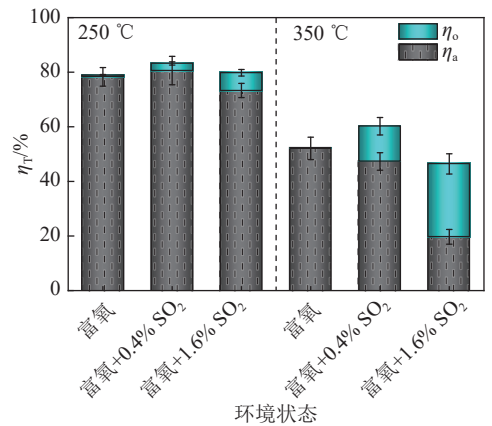
2.1.3 HCl对脱汞过程的影响

添加低体积分数HCl(0.005%~0.02%)后,MBC在空气和富氧燃烧气氛中对Hg⁰脱除均有着正向影响,脱汞效率随HCl体积分数增加而提高,是一种有效的促进剂,如图6所示。不同的是,HCl在富氧燃烧气氛的促进程度高于空气燃烧气氛,在0.02% HCl存在时,汞的脱除效率接近100%,同时也消除了富氧燃烧气氛中有害烟气组分带来的不利影响。

2.2 反应温度对脱汞的影响

在复杂富氧燃烧工况下,环境温度往往会对吸附剂脱汞性能造成较大的影响。为了进一步深入研究,模拟了在不同反应温度(250、350℃)下MBC对Hg⁰脱除的稳定性,并考察较高反应温度下SO₂和NO对MBC脱汞的影响。

如图7所示,在富氧燃烧气氛下,反应温度的

图6 HCl对Hg⁰吸附/氧化效率的影响Fig. 6 Effect of HCl on adsorption/oxidation efficiency of Hg⁰图7 较高反应温度下SO₂对Hg⁰吸附/氧化效率的影响Fig. 7 Effect of SO₂ on Hg⁰ adsorption/oxidation efficiency at higher reaction temperatures

提升,对Hg⁰脱除抑制作用越强,在350℃下尤为显著,Hg⁰脱除率降低到53%左右,说明高温可能促使了MBC表面一些吸附汞脱附。随着不同浓度SO₂的注入,发现Hg⁰的吸附性能逐渐降低,其氧化效果愈发提升。当注入1.6% SO₂时,Hg⁰氧化效率可达到26.9%,高于Hg⁰吸附效率(19.5%),此时,Hg⁰的脱除反应过程主要是Hg⁰的氧化。相较于250℃反应条件下,Hg⁰的总脱除效率还维持在80%左右,以吸附为主,氧化效果也随着SO₂浓度的增加而提高,最终也已达8%左右。因此,反应温度越高,吸附性能就越差,就更有利于SO₂促进Hg⁰的氧化。

前期工作已证明MBC上的C=O基团有利于汞的氧化^[9,14]。由此可推测,在高温高硫环境下,MBC上的C=O基团可能是造成汞氧化的主要因素。为进一步证实这一猜想,如图8所示,使用含有1.6% SO₂富氧气氛,对MBC吸附剂进行不同温度(120、250、350℃)的预处理,然后采用

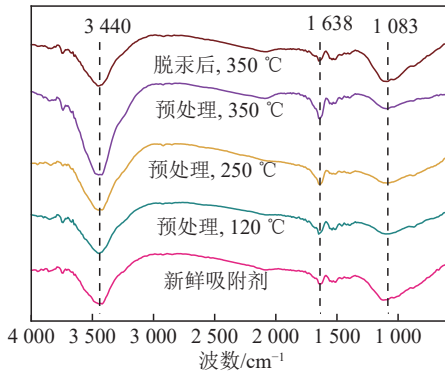
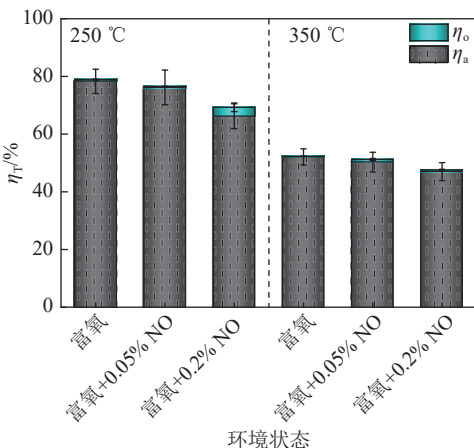


图8 磁性生物焦样品 FTIR

Fig. 8 FTIR spectra of MBC

FTIR 进行表征, 分析 C=O 基团的变化。发现提高预处理温度, MBC 上 C=O 基团特征峰 (位于 1638 cm^{-1} 附近) 强度更为显著。说明较高温度条件下, SO_2 更易促进 C=O 基团的生成, 以提高汞的氧化效率。相较于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱汞反应后的 MBC, C=O 基团特征峰强度明显削弱, 说明 C=O 基团与 Hg^0 发生了氧化反应而被消耗。因此, 高温、高硫环境下更容易促进汞的氧化。

从图 9 可以看出, 当注入 NO 后, MBC 对 Hg^0 脱除率随反应温度的提升而降低。在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, Hg^0 的脱除反应主要以吸附为主, 随着注入 NO 浓度增加, 吸附性能越来越差, 同时氧化效率也未出现明显的提高, 0.2% NO 注入, 其氧化效率只有 3% 。继反应温度进一步提高, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下吸附性能越差, 汞的氧化几乎未能检出。说明高反应温度富氧气氛中的 NO 会遏制 MBC 对 Hg^0 的氧化。出现这一现象的主要原因是含有 NO 富氧气氛中, Hg^0 首先被氧化为 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等化合物, 然后在较高反应温度下, 汞化合物被分解, 从而使汞的氧化效率降低。因此, 较高环境温度下, NO 不利于 MBC 对汞的脱除。

图9 较高反应温度下 NO 对 Hg^0 吸附/氧化效率的影响Fig. 9 Effect of NO on Hg^0 adsorption/oxidation efficiency at higher reaction temperatures

2.3 热再生性能研究

不同再生温度不仅对 MBC 脱汞效率产生影响, 同时还对 MBC 上汞化合物的分解造成影响。上述研究发现, MBC 在富氧燃烧气氛下脱汞后, 其活性位点上会生成 HgCl_2 、 HgO 及 HgSO_4 等汞化合物, 致使 MBC 吸附剂失活。在 Hg-TPD 后, 发现 MBC 上大部分 HgCl_2 和 HgO 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下就能完全分解, 而 HgSO_4 需要加热到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 才能完全分解。因此, 选取 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热再生循环脱汞实验, 实验结果如图 10 所示。

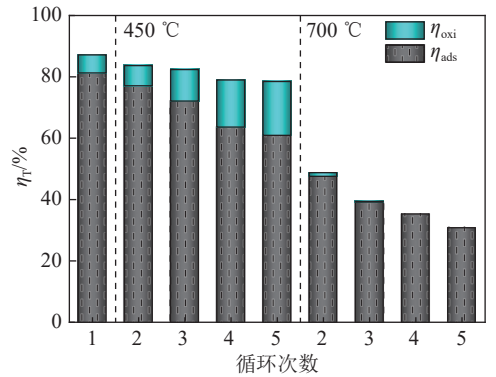


图10 再生温度对脱汞效率的影响

Fig. 10 Effect of regeneration temperatures on Hg^0 removal efficiency

研究表明, 2 种热再生温度对 MBC 脱汞性能均产生了一定的影响。MBC 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下经过 4 次循环再生后, 发现 Hg^0 的吸附效率在逐渐降低, 其氧化效率在逐渐升高, 但对总汞的脱除能力却没有明显的降低, 效率维持在 80% 左右。然而, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 4 次循环再生后, 总汞脱除效率降低明显 (只有 30% 左右), 其吸附效率呈梯度下降, 且氧化能力也几乎消失。因此, MBC 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下具有良好的热再生稳定性, 可实现重复利用。

为深入探索 MBC 在不同热解温度下对再生性能的影响, 进行了 XPS 和 FTIR 表征分析, 结果如图 11 所示。经 XPS 表征, 发现 MBC 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下 4 次循环再生后, C—Cl 基团特征峰相较于新鲜样品仍为显著, 说明 Hg^0 的主要吸附位点未造成破坏, 且具有较好的热再生吸附效果; 同时, 从 FTIR 图看出, MBC 吸附剂上存在着更多的 C=O 基团, 这可能是反应过程中 SO_2 、NO 等烟气组分与 MBC 反应所生成, 更有利于循环后对 Hg^0 的氧化, 如图 11 (b) 所示。然而, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下 4 次循环再生后, MBC 吸附剂结构严重受损, 从 XPS 表征结果看出, MBC 上的 Cl 元素被严重破坏, C—Cl 等脱汞活性位点也被严重分解。此外, 结合 FTIR 图, MBC 上未能检测出 C=O 等汞氧化位点。因

此, 过高的热解温度, 对 Hg^0 的吸附和氧化活性位点造成严重的破坏, 进而导致 MBC 多次循环脱汞能力降低。

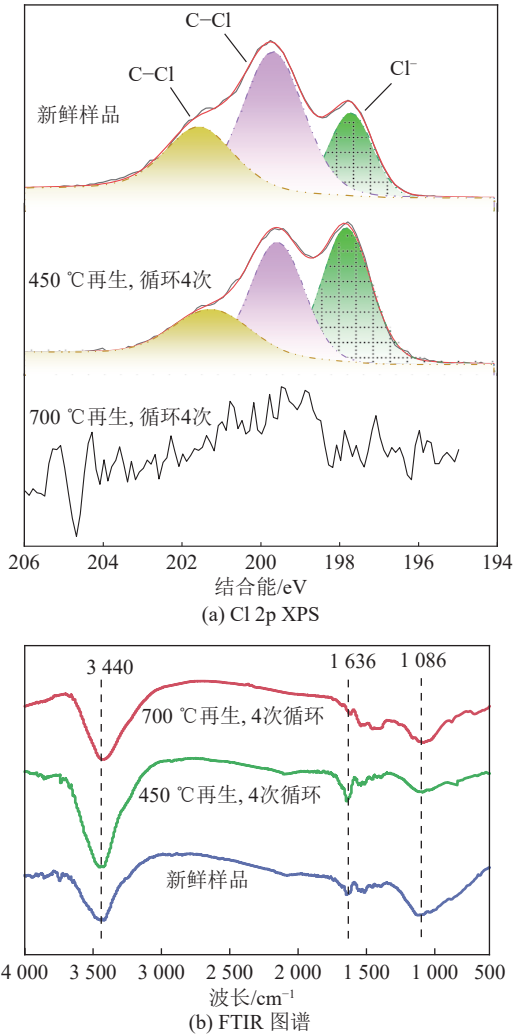


图 11 磁性生物焦物理化学表征

Fig. 11 Physical and chemical characterization results of MBC

3 结 论

1) 相较于空气燃烧气氛, 0.4% SO_2 富氧燃烧烟气可促进 MBC 对 Hg^0 的吸附, 120 °C 下, 脱汞率达 93.5%; 而较高浓度 SO_2 (>0.4%) 则表现出抑制作用, 且有少量 Hg^0 被氧化; 结合 Hg -TPD 实验, 只有在 12% H_2O 和 0.4% SO_2 富氧燃烧气氛下才能促使 HgSO_4 生成。

2) 120 °C 下, 0.05% NO 在空气和富氧燃烧环境下均表现出促进作用, 而较高浓度 NO (>0.05%) 则会在 MBC 上生成惰性物质, 抑制 Hg^0 吸附。同时, 气态 HCl 是一种重要的促进剂, 可以抵消有害气体组分带来的不利影响。

3) 250 °C 和 350 °C 下, 富氧燃烧气氛中 1.6% SO_2 对 Hg^0 吸附抑制作用更强, 其对 Hg^0 氧化率显

著提升, 主要是生成更多的 $\text{C}=\text{O}$ 含氧基团; 而注入 NO , Hg^0 吸附/氧化效率均受到明显抑制。

4) MBC 脱汞, 450 °C 为最佳再生温度, 4 次循环后汞脱除率仍然保持在 80% 左右, 具有良好的热再生性能。过高再生温度, 易导致 MBC 失活。

参考文献 (References):

- [1] WANG Y, ZHAO B, SHAN W, et al. Effect of tungsten on Hg^0 removal by W-Mn-Mo/CNT during Oxy-fuel combustion simulated flue gas[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(36): 14212-142723.
- [2] ZHANG X, ZENG Q, WANG H. The effect of acid gases on elemental hg removal and experimental studies accompanied by quantum chemical calculations (DFT)[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(18): 11040-11050.
- [3] SHEN H, WANG H, SHEN C, et al. Effect of atmosphere of SO_2 coexisted with oxidizing gas on mercury removal under Oxy-fuel condition[J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127525.
- [4] LI Y, DUAN Y, WANG H, et al. Effects of acidic gases on mercury adsorption by activated carbon in simulated oxy-fuel combustion flue gas[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 9745-9751.
- [5] LI Z, SUN D, LIU W, et al. Simultaneous removal of mercury and 1, 2-dichlorobenzene from flue gas by Ru-based catalyst[J]. *Fuel*, 2022, 309: 122085.
- [6] LI Z, ZHAO J, SUN D, et al. Efficient removal of Hg^0 by regulating the bonding degree between CuO and carrier Nb_2O_5 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 332: 125796.
- [7] 温昶, 文郅浩, 王大鹏, 等. 活性焦脱除烟气污染物研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(1): 83-107.
WEN Chang, WEN Wuhao, WANG Dapeng, et al. Research progress on removal of flue gas pollutants by activated coke[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(1): 83-107.
- [8] SUN D, LI Z, HUANG S, et al. Efficient mercury removal in chlorine-free flue gas by doping Cl into Cu_2O nanocrystals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126423.
- [9] ZHOU Y, YANG J, ZHANG Y, et al. Role of SO_3 in elemental mercury removal by magnetic biochar[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 11446-11453.
- [10] LI G, WU Q, WANG S, et al. The influence of flue gas components and activated carbon injection on mercury capture of municipal solid waste incineration in China[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 561-569.
- [11] SUN D, LI Z, HUANG S, et al. Efficient mercury removal from flue gas using high-quality spinel mixed ferrites obtained from wastewater[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 100: 391-398.
- [12] ZHANG J, LI C, DU X, et al. Promotional removal of gas-phase Hg^0 over activated coke modified by CuCl_2 [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(15): 17891-17909.
- [13] 辛凤, 魏书洲, 张军峰, 等. 燃煤烟气非碳基吸附剂脱汞研究进展 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(12): 1409-1420.
XIN Feng, WEI Shuzhou, ZHANG Junfeng, et al. Research

- progress on the removal of mercury from coal-fired gas by using non-carbon-based adsorbents[J]. *Journal Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(12): 1409–1420.
- [14] ZHOU Y, ZHAO Y, ZHANG J, et al. Mercury adsorption and oxidation over magnetic biochar in oxyfuel combustion atmosphere: Impact of enriched CO₂ and H₂O[J]. *Fuel*, 2019, 251: 458–465.
- [15] BELO L P, ELLIOTT L K, STANGER R J, et al. Impacts of sulfur oxides on mercury speciation and capture by fly ash during oxy-fuel pulverized coal combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(10): 8658–8664.
- [16] LYU M, LUO G, ZOU R, et al. Study on the elemental mercury removal performance of co-pyrolyzed Cl-loading activated carbon and the formation mechanism of C-Cl functional groups[J]. *Fuel*, 2022, 322: 124229.
- [17] LIU Y, MA C, ZHOU J, et al. Ultra-high adsorption of Hg⁰ using impregnated activated carbon by selenium[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(46): 69450–67461.
- [18] 倪鹏, 刘亭, 马晓彤, 等. 燃煤烟气中单质汞脱除及应用进展 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(10): 86–102.
- NI Peng, LIU Ting, MA Xiaotong, et al. Removal and application of elemental mercury from flue gas of coal burning[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(10): 86–102.
- [19] ZHANG L, ZHENG Y, LI G, et al. Review on magnetic adsorbents for removal of elemental mercury from coal combustion flue gas[J]. *Environmental Research*, 2024, 243: 117734.
- [20] 周文波, 牛胜利, 王俊, 等. γ -Fe₂O₃ 表面 HCl 对汞的吸附和氧化机理研究 [J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(11): 1716–1723.
- ZHOU Wenbo, NIU Shengli, WANG Jun, et al. Study on the adsorption and oxidation mechanism of mercury by HCl over γ -Fe₂O₃ catalyst[J]. *Journal Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(11): 1716–1723.
- [21] ABAD-VALLE P, LOPEZ-ANTON M A, DIAZ-SOMOANO M, et al. The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174(1): 86–92.
- [22] SHEN F, LIU J, WU D, et al. Development of O₂ and NO Co-doped porous carbon as a high-capacity mercury sorbent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(3): 1725–1731.
- [23] LUO J, NIU Q, JIN M, et al. Study on the effects of oxygen-containing functional groups on Hg⁰ adsorption in simulated flue gas by XAFS and XPS analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 376: 21–28.