

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019032703

白国梁, 蔡思敏, 毛德棋, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除煤气中的 Hg^0 [J]. 环境化学, 2020, 39(4): 1145-1152.

BAI Guoliang, CAI Simin, MAO Deqi, et al. Removal of Hg^0 in coal-derived syngas by a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ catalyst [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 1145-1152.

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除煤气中的 Hg^0 *

白国梁¹ 蔡思敏¹ 毛德棋¹ 王钧伟^{1**} 张建利² 秦 伟¹
 董彦杰¹ 崔晓峰¹

(1. 安庆师范大学化学化工学院, 光电磁功能材料安徽省重点实验室, 安庆, 246011;

2. 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室(宁夏大学), 银川, 750021)

摘 要 利用固定床反应器在模拟煤气条件下研究了活性焦(AC)负载 Fe_2O_3 催化剂 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$) 对气态 Hg^0 的脱除, 考察了 Fe_2O_3 负载、煅烧温度、空速、 Hg^0 浓度、 H_2S 等对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂脱除 Hg^0 的影响及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂的再生性能, 采用扫描电镜(SEM)表征了 Fe_2O_3 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 上的分布状态。结果表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 具有较高的脱除 Hg^0 能力, 明显高于载体 AC, 主要缘于 Fe_2O_3 对 Hg^0 的催化氧化作用。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂上负载的活性组分 Fe_2O_3 并不是均匀的分布在载体 AC 表面上, 而是成块簇状分布状态。300 °C 煅烧温度下制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂脱除 Hg^0 的能力最高。在 5000—15000 h^{-1} 的空速和 21—200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 Hg^0 浓度范围内, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂具有良好的脱除 Hg^0 的能力。 H_2S 与 Hg^0 在 Fe_2O_3 活性位上存在竞争吸附、反应会降低 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 对 Hg^0 的脱除能力, 但 H_2S 反应生成的单质 S 和 FeS 又可促进 Hg^0 的脱除。脱除 Hg^0 后的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂可进行再生, 再生后 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 仍具有良好的脱除 Hg^0 的能力。

关键词 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$, Hg^0 , 煤气, H_2S , 脱除。

Removal of Hg^0 in coal-derived syngas by a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ catalyst

BAI Guoliang¹ CAI Simin¹ MAO Deqi¹ WANG Junwei^{1**} ZHANG Jianli²
 QIN Wei¹ • DONG Yanjie¹ CUI Xiaofeng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui Key Laboratory of Functional Coordination Compounds, Anqing Normal University, Anqing, 246011, China; 2. State Key Laboratory of High-Efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, 750021, China)

Abstract: An activated coke (AC) supported Fe_2O_3 catalyst ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$) was prepared and used to remove Hg^0 in a fixed-bed reactor in simulated syngas. The effects of Fe_2O_3 loading, calcination temperature, space velocity, Hg^0 concentration and H_2S on Hg^0 removal by the catalyst were studied, as well as the regeneration of the used $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ catalyst after Hg^0 removal. Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the distribution of Fe_2O_3 on the catalyst. The results showed that $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ catalyst had a much higher Hg^0 removal capability than that of AC,

2019 年 3 月 27 日收稿 (Received: March 27, 2019).

* 国家自然科学基金(21203003, 51404014), 安徽省自然科学基金面上项目(1708085MB49), 安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2017062)和省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题(2018-K34)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21203003, 51404014), the Anhui Provincial Natural Science Foundation (1708085MB49), Key Project of Anhui Provincial Outstanding Young Scholars in Colleges and Universities (gxyqZD2017062) and Foundation of State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering (2018-K34).

** 通讯联系人, Tel: 0556-5708017, E-mail: wangjunweilotus@163.com

Corresponding author, Tel: 0556-5708017, E-mail: wangjunweilotus@163.com

which was mainly due to the catalytic oxidation of Hg^0 by Fe_2O_3 . SEM analysis indicated that Fe_2O_3 distributed heterogeneously on the surface of AC and was in a cluster-like distribution state. Calcination temperature had a slight effect on Hg^0 removal capability and the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ calcinated at $300\text{ }^\circ\text{C}$ had the highest Hg^0 removal capability. In the space velocity range of $5000\text{--}15000\text{ h}^{-1}$ and Hg^0 concentration range of $21\text{--}200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ had a high Hg^0 removal capability. H_2S and Hg^0 displayed competitive adsorption and reaction on the active sites of Fe_2O_3 , which could reduce Hg^0 removal capability of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$. Meanwhile, elemental S and FeS_x produced by the H_2S reaction on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ could promote Hg^0 removal. The used $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ catalyst after Hg^0 removal could be regenerated and most of its capability for Hg^0 removal could be recovered, which was slightly lower than that of the fresh $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ catalyst but much higher than that of AC.

Keywords: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$, Hg^0 , syngas, H_2S , removal.

我国是能源消耗大国,一次能源结构“富煤、贫油、少气”,煤炭在一次能源结构中占 60%以上^[1].我国煤炭的利用以直接燃烧为主,燃煤烟气中含有大量的污染物(如灰尘、 SO_2 、 NO_x 、重金属等),会对生态环境产生严重的污染.煤气化是清洁、高效利用煤炭的重要途径之一,也是目前应用最为广泛的洁净煤技术^[2-3].

煤气化过程中,煤中的 Hg 大部分以气态 Hg^0 和 Hg^{2+} 化合物的形式释放进入气相.煤气中的 Hg 在煤气的后续利用过程中会对管道、设备、催化剂以及生态环境和人体健康造成严重、持久的危害^[4-5],脱除煤气中的 Hg 势在必行.煤气脱除 Hg 已成为煤炭清洁利用的重要课题之一,引起人们的广泛关注.煤气中 Hg 的形态受煤种、气化温度、反应气氛、停留时间等的影响,主要以气态 Hg^0 的形式存在^[6-7]. Hg^0 化学性质稳定,挥发性高且难溶于水,难以被现有的煤气净化装置脱除,因而成为煤气中 Hg 脱除研发的重点,但目前尚未形成经济有效的控制技术.

目前,人们对煤气化过程中 Hg 的释放行为研究较多,但对煤气中 Hg 的脱除研究还比较缺乏.文献报道的脱除煤气中 Hg^0 的方法主要是吸附剂吸附法.吸附剂吸附法主要是采用吸附剂吸附煤气中的气态 Hg^0 ,研究的吸附剂主要有活性炭、贵金属、金属氧化物和金属硫化物等^[8-18].活性炭在低温条件下对 Hg^0 具有良好的吸附活性,但在煤气温度下对 Hg^0 的吸附能力很低,而且受煤气成分的影响很大,消耗量大,成本很高.贵金属吸附剂特别是 Pd 展现了良好的脱除煤气中 Hg^0 的能力,然而利用贵金属吸附剂脱除煤气中 Hg^0 的成本很高,限制了其工业应用.金属氧化物和负载的金属氧化物可将 Hg^0 催化氧化为容易脱除的 Hg^{2+} ,在煤气温度下具有良好的催化氧化活性,而且可再生重复使用,价格相对低廉,已被研究用于脱除煤气中的 Hg^0 .

Fe_2O_3 基催化剂已被广泛的应用于脱除煤气中的 H_2S ,并且具有一定的脱除 Hg^0 的能力. Hg^0 可与 H_2S 反应生成 HgS ,而且 H_2S 在 Fe_2O_3 基催化剂上反应生成的 S 和 FeS_x 可促进 Hg^0 的脱除^[19-21].

本文利用负载 Fe_2O_3 到活性焦(AC)所制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂脱除模拟煤气中的气态 Hg^0 ,通过将活性组分 Fe_2O_3 的催化氧化作用和载体 AC 的吸附能力相结合,提高对 Hg^0 的脱除能力.研究了 Fe_2O_3 负载、煅烧温度、空速、 Hg^0 浓度、 H_2S 等对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂脱除 Hg^0 的影响及脱除 Hg^0 后的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂的再生性能,并采用扫描电镜(SEM)分析表征了活性组分 Fe_2O_3 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 上的分布状态.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂制备

载体活性焦(AC)为煤基活性焦,购买自山西新华化工有限责任公司,其比表面积为 $960\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,微孔孔容为 $0.24\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.载体 AC 中的 H、O、N、C、S 等元素分析采用 Vario EL 元素分析仪测定(德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司生产).AC 的工业分析采用国标 GB/212—2001 分析方法测定.活性焦的工业分析和元素分析见表 1^[22].

表 1 活性焦的工业分析和元素分析
Table 1 Proximate and elemental analyses of AC

工业分析 Proximate analyses/%				元素分析 Elemental analyses/%				
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	C _{ad}	S _{t, ad}
1.91	10.74	2.00	85.35	1.50	4.01	0.94	82.10	0.41

注: M: 水分 moisture; A: 灰分 ash; V: 挥发分 volatile matter; FC: 固定碳 fixed carbon; ad: 空气干燥基 air dry; t: 总量 total

Fe₂O₃/AC催化剂的制备采用等体积浸渍法.将粉碎至 30—60 目(250—600 μm)的载体 AC 10 g 浸渍在 10 mL 浓度为 0.00139 mol·mL⁻¹的 Fe(NO₃)₃溶液中,样品依次在室温静置 5 h、50 ℃干燥 10 h, 110 ℃恒温干燥 5 h,然后在 250—400 ℃的 Ar 气氛中煅烧 3 h,250 ℃空气气氛中煅烧 2 h,使前驱体 Fe(NO₃)₃分解,制备了Fe₂O₃负载量为 10%的Fe₂O₃/AC催化剂,标记为 Fe10/AC.

1.2 Fe₂O₃/AC催化剂脱除煤气中 Hg⁰ 的实验

Fe₂O₃/AC催化剂脱除煤气中 Hg⁰ 的实验在如图 1 所示的固定床反应装置上进行,主要包括:气源、Hg⁰ 发生装置、催化反应装置和 Hg⁰ 检测装置.实验气氛为模拟煤气,其组成为 20% H₂、30% CO、0.15% H₂S、80 μg·m⁻³ Hg⁰ 和平衡气 N₂.Hg⁰ 发生装置由恒温水浴、汞渗透管(美国 VICI 公司)和载气 N₂组成,通过控制水浴温度和通入一定流量的载气 N₂,可以产生一定浓度的气态 Hg⁰.催化反应装置主要由电阻炉、程序控温仪、热电偶和催化剂组成.装有催化剂的石英管放入电阻炉中,通过程序控温仪和热电偶可自动控制电炉的温度从而对催化剂进行恒温加热,控制反应温度 150 ℃.前期的研究结果表明,Fe₂O₃/AC催化剂在 150 ℃具有良好的脱除 Hg⁰ 的能力,因此本文选定 150 ℃作为Fe₂O₃/AC脱除 Hg⁰ 的温度^[23].Hg⁰ 检测装置由测汞仪(俄罗斯 Lumix 公司,RA-915M)和电脑组成,可在线连续检测反应器进口、出口气体中的 Hg⁰.Fe₂O₃/AC催化剂对 Hg⁰ 的脱除效果采用脱除效率(Hg⁰ removal efficiency)表示,定义为Fe₂O₃/AC吸附汞的量与进入反应器的 Hg⁰ 量的百分比,即

$$\text{Hg}^0 \text{ removal efficiency} = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$$

其中,C₀为反应器进口处测得的煤气中 Hg⁰ 浓度,C₁为反应器出口气体经 KBH₄溶液还原后测得的总 Hg⁰ 浓度.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%.

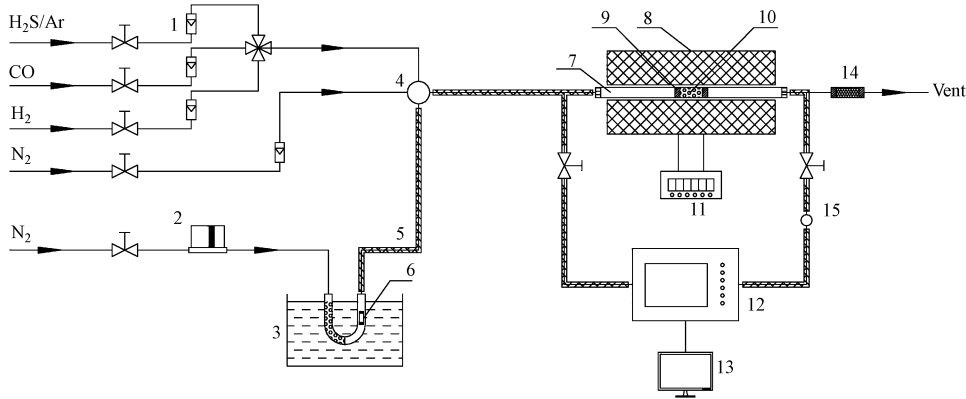


图 1 Fe₂O₃/AC脱除 Hg⁰ 的实验装置

(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 石英管;8 电阻炉;
9 石英棉;10 催化剂;11 温度控制器;12 测汞仪;13 电脑;14 活性炭;15 KBH₄溶液)

Fig.1 Fixed-bed reactor apparatus for Hg⁰ removal by Fe₂O₃/AC

(1 rotameter; 2 mass flow controller; 3 water bath; 4 gas mixing chamber; 5 heating tape; 6 Hg⁰ permeation tube; 7 quartz reactor; 8 furnace; 9 quartz wool; 10 catalyst; 11 temperature controller; 12 Hg⁰ analyzer; 13 computer; 14 activated carbon; 15 KBH₄ solution)

1.3 预吸附 H₂S 的Fe₂O₃/AC催化剂的制备

预吸附 H₂S 的Fe₂O₃/AC催化剂(记为Fe₂O₃/AC-S)为在模拟煤气的气氛中(含 49.85% N₂,20% H₂, 30% CO,0.15% H₂S),反应温度 150 ℃下吸附 H₂S 4 h 的Fe₂O₃/AC催化剂(10% Fe₂O₃负载量).

1.4 脱除 Hg^0 后 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂的再生实验

脱除 Hg^0 后 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂的再生实验在图 1 所示的固定床反应装置上进行. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂在 1.2 节中所述的实验条件下脱除 Hg^0 后, 将模拟煤气气氛切换为再生 Ar 气氛(流量 $160\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至再生温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温再生 90 min , 然后在 Ar 气氛中自然冷却至室温, 再生后的催化剂记为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}\text{-Hg-R}$.

1.5 扫描电镜(SEM)分析

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂的 SEM 分析采用 JSM-7001F 型热场发射扫描电镜测定(日本 Jeol 公司生产).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂的 SEM 表征

为了考察活性组分 Fe_2O_3 在载体 AC 上的负载状态, 对 Fe_2O_3 负载量 10% 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂(煅烧温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$) 进行了 SEM 表征. 图 2(a) 和 2(b) 分别是放大倍数为 644 倍和 2000 倍下 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂的表面形貌. 由图 2(a) 可知, 活性组分 Fe_2O_3 在载体 AC 表面上分布并不均匀, 成块簇状分布状态; 图 2(b) 为图 2(a) 中长方形标示区域进一步放大后的 SEM 图, 可以看出, Fe_2O_3 呈片状紧密堆积在 AC 表面.

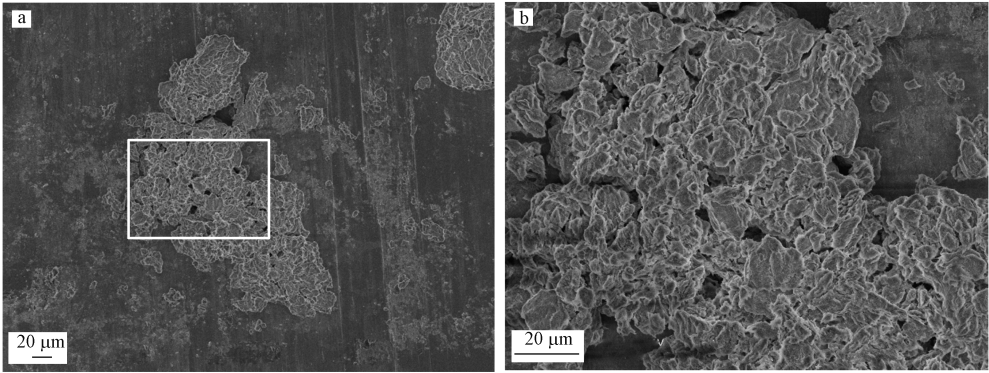


图 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂的 SEM 图

Fig.2 SEM images of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ catalyst

2.2 Fe_2O_3 负载对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除 Hg^0 的影响

图 3 为在 $\text{H}_2+\text{CO}+\text{H}_2\text{S}+\text{Hg}^0+\text{N}_2$ 气氛中, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂与载体 AC 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱除 Hg^0 的结果. 可以看出, AC 载体对 Hg^0 的脱除能力很有限, 2 h 的 Hg^0 脱除效率为 20% 左右, 12 h 降至 10% 左右, 这主要是由于 AC 对 Hg^0 的脱除以物理吸附为主^[23]. 然而, 负载 Fe_2O_3 所形成的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂脱除 Hg^0 的能力远高于 AC, 2 h 的 Hg^0 脱除效率为 70% 左右, 随着时间增长, Hg^0 的脱除效率有所下降, 12 h 降至 45% 左右. 这主要是由于 Fe_2O_3 的催化氧化作用在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂脱除 Hg^0 的过程中起到了重要作用, Fe_2O_3 不仅可催化氧化 Hg^0 生成 Hg^{2+} , 还可与 H_2S 反应生成 S 和 FeSx 促进 Hg^0 的脱除. 这表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 对 Hg^0 的脱除不仅包含了物理吸附, 还包含了化学吸附以及化学反应.

2.3 煅烧温度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除 Hg^0 的影响

图 4 为不同煅烧温度 ($250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$) 下所制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂在 $\text{H}_2+\text{CO}+\text{H}_2\text{S}+\text{Hg}^0+\text{N}_2$ 气氛中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱除 Hg^0 的结果. 可以看出, 不同煅烧温度下制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂对 Hg^0 的脱除能力不同. 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ — $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧温度范围内, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂对 Hg^0 的脱除能力先增加后减小, Hg^0 的脱除效率分别为 60.4%、61.9%、58.8% 和 53.6%, 差别并不是很大. 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧温度下制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂脱除 Hg^0 的能力最高, 达到 61.9%. 这主要缘于在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧时, 前驱体 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 可能没有完全分解, 而高于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧时, 会发生活性组分 Fe_2O_3 在 AC 表面的聚集以及载体 AC 的烧失与质地塌陷, 引起 AC 的大孔增多及微孔堵塞减少, 从而会导致 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂脱除 Hg^0 的能力降低^[24-26].

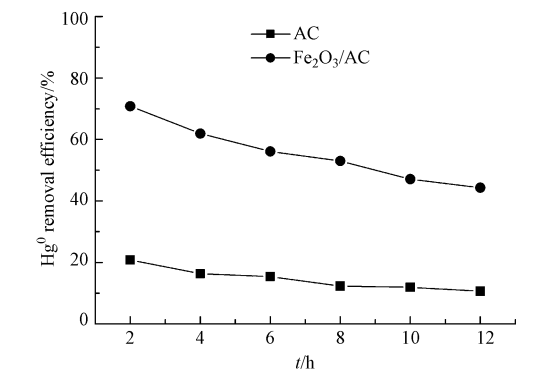


图3 Fe₂O₃/AC与AC脱除 Hg⁰ 能力的对比
(反应条件:气氛为 H₂+CO+H₂S+Hg⁰+N₂,温度为 150 ℃, Hg⁰ 浓度为 80 μg·m⁻³, H₂S 浓度为 0.15%,空速为 15000 h⁻¹)

Fig.3 Comparison of Hg⁰ removal capability by Fe₂O₃/AC and AC

(Reaction conditions: Atmosphere= H₂+CO+H₂S+Hg⁰+N₂,
T= 150 ℃, C_{Hg⁰}=80 μg·m⁻³,
C_{H₂S}=0.15%, space velocity= 15000 h⁻¹)

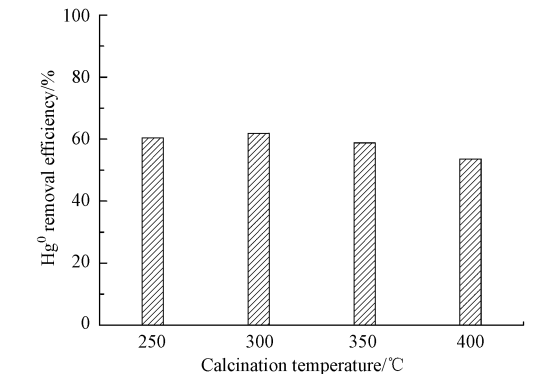


图4 煅烧温度对Fe₂O₃/AC脱除 Hg⁰ 的影响
(反应条件:气氛为 H₂+CO+H₂S+Hg⁰+N₂,温度为 150 ℃, Hg⁰ 浓度为 80 μg·m⁻³, H₂S 浓度为 0.15%,空速为 15000 h⁻¹)

Fig.4 Effect of calcination temperature on Hg⁰ removal by Fe₂O₃/AC

(Reaction conditions: Atmosphere= H₂+CO+H₂S+Hg⁰+N₂,
T= 150 ℃, C_{Hg⁰}=80 μg·m⁻³,
C_{H₂S}=0.15%, space velocity= 15000 h⁻¹)

2.4 空速对Fe₂O₃/AC脱除 Hg⁰ 的影响

图 5 为 H₂+CO+H₂S+Hg⁰+N₂气氛中Fe₂O₃/AC催化剂在 150 ℃ 和不同空速(5000、8000、12000、15000 h⁻¹) 条件下对 Hg⁰ 脱除 4 h 的实验结果.可以看出,Fe₂O₃/AC催化剂在 5000—15000 h⁻¹的空速范围内,具有良好的脱除 Hg⁰ 的能力.空速为 5000 h⁻¹时,Fe₂O₃/AC脱除 Hg⁰ 的效率最高,达到 71.5%.随着空速增加至 15000 h⁻¹,Fe₂O₃/AC脱除 Hg⁰ 的效率降至 61.9%,但仍远高于 AC 对 Hg⁰ 的脱除效率. Fe₂O₃/AC对 Hg⁰ 的脱除能力随着空速的降低而增加,这主要是由于在低空速下,气相中的 Hg⁰ 与催化剂表面接触时间增长,提高了 Hg⁰ 在催化剂表面Fe₂O₃活性位上的吸附氧化,进而提高了Fe₂O₃/AC催化剂脱除 Hg⁰ 的能力,这与文献中报道的结果一致^[27].

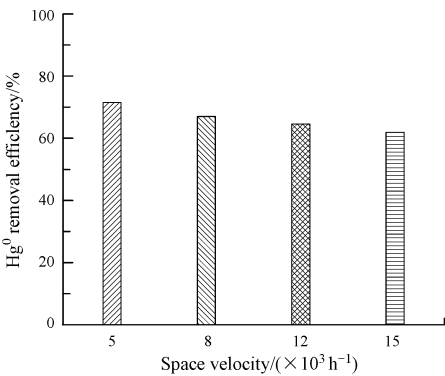


图5 空速对Fe₂O₃/AC脱除 Hg⁰ 的影响

(反应条件:气氛为 H₂+CO+H₂S+Hg⁰+N₂,温度为 150 ℃, Hg⁰ 浓度为 80 μg·m⁻³, H₂S 浓度为 0.15%)

Fig.5 Effect of space velocity on Hg⁰ removal by Fe₂O₃/AC

(Reaction conditions: Atmosphere= H₂+CO+H₂S+Hg⁰+N₂, T= 150 ℃, C_{Hg⁰}=80 μg·m⁻³, C_{H₂S}=0.15%)

2.5 Hg⁰ 浓度对Fe₂O₃/AC脱除 Hg⁰ 的影响

图 6 为 H₂+CO+H₂S+Hg⁰+N₂气氛中Fe₂O₃/AC催化剂在 150 ℃、空速为 15000 h⁻¹和不同 Hg⁰ 浓度(21、80、125、200 μg·m⁻³) 条件下对 Hg⁰ 脱除 4 h 的实验结果.可以看出,Fe₂O₃/AC催化剂对 Hg⁰ 的脱除

能力随着 Hg^0 浓度的增加有所下降。 Hg^0 浓度由 $21\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高到 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 对 Hg^0 的脱除效率由 73.4% 降低到 41.7%。这表明,在较低的 Hg^0 浓度条件下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 表现了较好的脱除 Hg^0 的能力,在工业煤气所含的 Hg^0 浓度范围内 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂具有良好的脱除 Hg^0 的效果。

2.6 H_2S 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除 Hg^0 的影响

图 7 为在含 H_2 、 CO 、 H_2S (0.05%、0.10%、0.15%、0.20%)、 Hg^0 和 N_2 气氛中, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂在反应温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、空速为 15000 h^{-1} 条件下脱除 Hg^0 4 h 的实验结果。可以看出,随着 H_2S 浓度增加, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂对 Hg^0 的脱除能力有所降低。当 H_2S 浓度由 0.05% 增加到 0.20%, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 对 Hg^0 的脱除效率由 67.3% 降至 57.3%。这主要是因为 H_2S 可吸附在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂表面上,并与 Fe_2O_3 活性位反应,占据、消耗了部分 Fe_2O_3 活性位,导致 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除 Hg^0 的能力降低^[21]。但从数值来看, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除 Hg^0 的能力下降的幅度不大,这主要是由于气氛中的 H_2S 与催化剂上的 Fe_2O_3 在数量上相差几个数量级,虽然对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除 Hg^0 有影响,但 H_2S 浓度的改变对 Hg^0 的脱除效率影响不大。

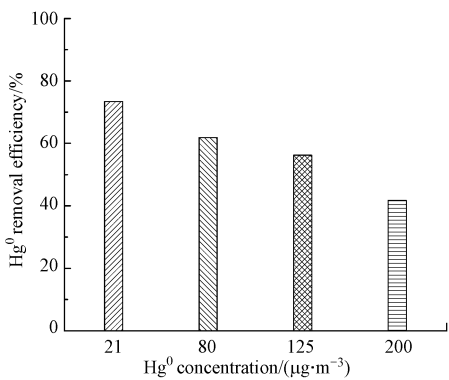


图 6 Hg^0 浓度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除 Hg^0 的影响
(反应条件:气氛为 $\text{H}_2+\text{CO}+\text{H}_2\text{S}+\text{Hg}^0+\text{N}_2$,温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$,
 H_2S 浓度为 0.15%,空速为 15000 h^{-1})

Fig.6 Effect of Hg^0 concentration on Hg^0 removal by $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$

(Reaction conditions: Atmosphere = $\text{H}_2+\text{CO}+\text{H}_2\text{S}+\text{Hg}^0+\text{N}_2$,
 $T=150\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{H}_2\text{S}}=0.15\%$, space velocity = 15000 h^{-1})

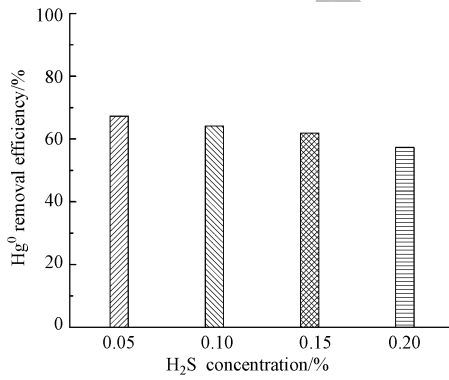


图 7 H_2S 浓度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 脱除 Hg^0 的影响
(反应条件:气氛为 $\text{H}_2+\text{CO}+\text{H}_2\text{S}+\text{Hg}^0+\text{N}_2$,温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$,
 Hg^0 浓度为 $80\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,空速为 15000 h^{-1})

Fig.7 Effect of H_2S concentration on Hg^0 removal by $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$

(Reaction conditions: Atmosphere = $\text{H}_2+\text{CO}+\text{H}_2\text{S}+\text{Hg}^0+\text{N}_2$,
 $T=150\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Hg}^0}=80\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, space velocity = 15000 h^{-1})

为进一步考察 H_2S 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂脱除 Hg^0 过程中的作用,进行了预吸附 H_2S 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-S}$) 对 Hg^0 的脱除实验。图 8 为 N_2+Hg^0 和 $\text{N}_2+\text{H}_2+\text{CO}+\text{H}_2\text{S}+\text{Hg}^0$ 气氛中 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-S}$ 和 AC 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、空速为 15000 h^{-1} 条件下对 Hg^0 脱除 4 h 的实验结果。可以看出,两种气氛中 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-S}$ 对 Hg^0 的脱除能力均高于 AC 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 。 N_2 气氛中, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-S}$ 脱除 Hg^0 的效率为 36.8%,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 和 AC 的仅为 18.2% 和 12.4%,表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 经 H_2S 预吸附处理后显著提高了其对 Hg^0 的脱除能力。 $\text{N}_2+\text{H}_2+\text{CO}+\text{H}_2\text{S}$ 气氛中, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-S}$ 脱除 Hg^0 的效率为 67.2%,高于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 和 AC 的 61.9% 和 16.7%。这主要是由于 H_2S 可在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂的表面被催化反应生成单质 S 和 FeS_x ,能够与气相中的 Hg^0 反应生成 HgS ,从而提高了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-S}$ 脱除 Hg^0 的能力^[20-21]。可见, H_2S 虽与 Hg^0 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂表面存在竞争吸附、反应会降低 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 对 Hg^0 的脱除能力,但 H_2S 反应生成的单质 S 和 FeS_x 又可促进 Hg^0 的脱除。

2.7 再生后 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 对 Hg^0 的脱除

为考察 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂的再生性能,对脱除 Hg^0 后的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂 (记为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-Hg}$) 进行了再生并研究了再生后的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂在 $\text{H}_2+\text{CO}+\text{H}_2\text{S}+\text{Hg}^0+\text{N}_2$ 气氛中对 Hg^0 的脱除能力。图 9 为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-Hg-R}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 和 AC 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、空速为 15000 h^{-1} 条件下对 Hg^0 脱除 4 h 和 12 h 的实验结果对比。可以看出,与新鲜 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂相比, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-Hg-R}$ 脱除 Hg^0 的能力有所降低,但降低的幅度

很小。Fe₂O₃/AC-Hg-R 在 4 h 和 12 h 对 Hg⁰ 的脱除效率分别为 58.3% 和 42.5%, 略低于 Fe₂O₃/AC 的 61.9% 和 44.3%。再生后的 Fe₂O₃/AC-Hg-R 对 Hg⁰ 的脱除能力降低, 主要是由于 Fe₂O₃/AC-Hg 催化剂在再生过程中会发生载体 AC 的碳烧蚀, 会引起 Fe₂O₃/AC 的比表面积降低和活性组分的流失, 导致 Fe₂O₃/AC 的物理和化学性质发生了变化, 从而影响了 Fe₂O₃/AC-Hg-R 对 Hg⁰ 的脱除能力^[26, 28-29]。然而, 尽管再生后的 Fe₂O₃/AC-Hg-R 催化剂对 Hg⁰ 的脱除能力有所下降, 但仍远高于 AC 的脱除能力, 表明再生后的 Fe₂O₃/AC-Hg-R 催化剂仍然具有很好的脱除 Hg⁰ 的活性, Fe₂O₃/AC 催化剂具有良好的再生循环使用性能。

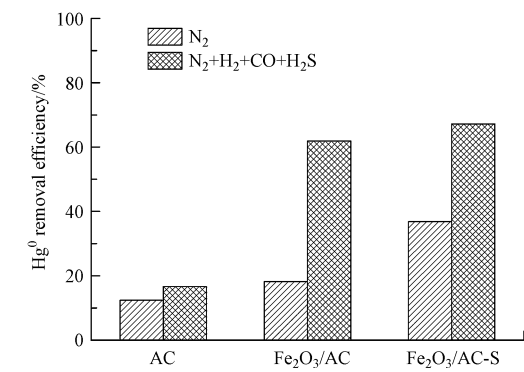


图 8 AC、Fe₂O₃/AC 和 Fe₂O₃/AC-S 对 Hg⁰ 脱除能力的比较
(反应条件: 气氛为 N₂+Hg⁰ 和 N₂+H₂+CO+H₂S+Hg⁰, 温度为 150 ℃, Hg⁰ 浓度为 80 μg·m⁻³, H₂S 浓度为 0.15%, 空速为 15000 h⁻¹)

Fig.8 Comparison of Hg⁰ removal by AC, Fe₂O₃/AC and Fe₂O₃/AC-S
(Reaction conditions: Atmosphere = N₂+Hg⁰ and N₂+H₂+CO+H₂S+Hg⁰, T=150 ℃, C_{Hg⁰}=80 μg·m⁻³, C_{H₂S}=0.15%, space velocity=15000 h⁻¹)

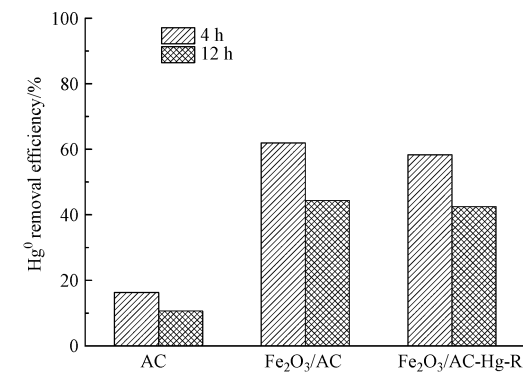


图 9 Fe₂O₃/AC-Hg-R、Fe₂O₃/AC 和 AC 对 Hg⁰ 脱除能力的比较
(反应条件: 气氛为 H₂+CO+H₂S+Hg⁰+N₂, 温度为 150 ℃, Hg⁰ 浓度为 80 μg·m⁻³, H₂S 浓度为 0.15%, 空速为 15000 h⁻¹)

Fig.9 Comparison of Hg⁰ removal by Fe₂O₃/AC-Hg-R, Fe₂O₃/AC and AC
(Reaction conditions: Atmosphere = H₂+CO+H₂S+Hg⁰+N₂, T=150 ℃, C_{Hg⁰}=80 μg·m⁻³, C_{H₂S}=0.15%, space velocity=15000 h⁻¹)

3 结论 (Conclusions)

- (1) 负载 Fe₂O₃ 到 AC 显著提高了其对 Hg⁰ 的脱除能力, 主要缘于 Fe₂O₃ 对 Hg⁰ 的催化氧化作用。Fe₂O₃/AC 催化剂上负载的活性组分 Fe₂O₃ 并不是均匀的分布在载体 AC 表面上, 而是成层片状分布状态。
- (2) 煅烧温度对 Fe₂O₃/AC 催化剂脱除 Hg⁰ 的能力有一定的影响, 300 ℃ 煅烧温度下制备的 Fe₂O₃/AC 催化剂脱除 Hg⁰ 的能力最高。
- (3) Fe₂O₃/AC 催化剂在 5000—15000 h⁻¹ 的空速范围内和 21—200 μg·m⁻³ 的 Hg⁰ 浓度范围内, 具有良好的脱除 Hg⁰ 的能力。
- (4) H₂S 与 Hg⁰ 在 Fe₂O₃ 活性位上存在竞争吸附、反应会降低 Fe₂O₃/AC 对 Hg⁰ 的脱除能力, 但 H₂S 反应生成的单质 S 和 FeS_x 又可促进 Hg⁰ 的脱除。
- (5) Fe₂O₃/AC 催化剂具有良好的再生性能, 再生后的 Fe₂O₃/AC 仍具有良好的脱除 Hg⁰ 的能力。

参考文献 (References)

[1] 谢克昌. 煤炭的低碳化转化和利用 [J]. 山西能源与节能, 2009, 1: 1-3.
XIE K C. Coal conversion and use by low carbon way [J]. Shanxi Energy and Conservation, 2009, 1: 1-3 (in Chinese).
[2] REED G P, ERGUDENLER A, GRACE J R, et al. Control of gasifier mercury emissions in a hot gas filter: The effect of temperature [J].

- Fuel, 2007, 80: 623-634.
- [3] PAVLISH J H, SONDREAL E A, MANN M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82: 89-165.
- [4] GOLDING G R, KELLY C A, SPARLING R, et al. Evaluation of mercury toxicity as a predictor of mercury bioavailability [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41: 5685-5692.
- [5] WANG J W, SHEN Y Y, DONG Y J, et al. Oxidation and adsorption of gas-phase Hg^0 over a $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst [J]. RSC Advances, 2016, 6: 77553-77557.
- [6] 李扬, 张军营, 何北惠, 等. 煤热解气化过程中汞的形态转化和释放规律 [J]. 工程热物理学报, 2008, 10: 1775-1779.
- LI Y, ZHANG J Y, HE B H, et al. Mercury speciation and volatility during coal pyrolysis and gasification [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 10: 1775-1779 (in Chinese).
- [7] WU S J, UDDIN M A, SASAOKA E, et al. Characteristics of the removal of mercury vapor in coal derived fuel gas over iron oxide sorbents [J]. Fuel, 2006, 85: 213-218.
- [8] PORTZER J W, ALBRITTON J R, ALLEN C C, et al. Development of novel sorbents for mercury control at elevated temperatures in coal-derived syngas: Results of initial screening of candidate materials [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85: 621-630.
- [9] HAN L N, LV X Y, WANG J C, et al. Palladium-iron bimetal sorbents for simultaneous capture of hydrogen sulfide and mercury from simulated syngas [J]. Energy Fuels, 2012, 26: 1638-1644.
- [10] COULING D J, NGUYEN H V, GREEN W H. Screening of metal oxides and metal sulfides as sorbents for elemental mercury at elevated temperatures [J]. Fuel, 2012, 97: 783-795.
- [11] ZHANG H, ZHAO J T, FANG Y T, et al. Catalytic oxidation and stabilized adsorption of elemental mercury from coal-derived fuel gas [J]. Energy Fuels, 2012, 26: 1629-1637.
- [12] ZHOU J S, QI P, HOU W H, et al. Elemental mercury removal from syngas by nano-ZnO sorbent [J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2013, 41 (11): 1371-1377.
- [13] HOU W H, ZHOU J S, QI P, et al. Effect of $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$ on the removal of elemental mercury in syngas over $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 241: 131-137.
- [14] HOU W H, ZHOU J S, YU C J, et al. Pd/ Al_2O_3 sorbents for elemental mercury capture at high temperatures in syngas [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 9909-9914.
- [15] LI D K, HAN J R, HAN L N, et al. Pd/activated carbon sorbents for mid-temperature capture of mercury from coal-derived fuel gas [J]. Journal of Environmental Science, 2014, 26: 1497-1504.
- [16] HOU W H, ZHOU J S, YOU S L, et al. Elemental mercury capture from syngas by novel high-temperature sorbent based on Pd-Ce binary metal oxides [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 3678-3684.
- [17] SHEN F H, LIU J, DONG Y C, et al. Elemental mercury removal from syngas by porous carbon-supported CuCl_2 sorbents [J]. Fuel, 2019, 239: 138-144.
- [18] 王钧伟, 张庆平, 沈园园, 等. 凹凸棒石负载 CuO 催化剂脱除气态 Hg^0 [J]. 环境化学, 2017, 36 (5): 1097-1103.
- WANG J W, ZHANG Q P, SHEN Y Y, et al. Removal of vapor-phase Hg^0 over a CuO/PG catalyst [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36 (5): 1097-1103 (in Chinese).
- [19] WU S, OYA N, OZAKI M, et al. Development of iron oxide sorbents for Hg^0 removal from coal derived fuel gas: Sulfidation characteristics of iron oxide sorbents and activity for COS formation during Hg^0 removal [J]. Fuel, 2007, 86: 2857-2863.
- [20] WU S, OZAKI M, UDDIN M. Development of iron-based sorbents for removal Hg^0 from coal derived fuel gas: Effect of hydrogen chloride [J]. Fuel, 2008, 87: 467-474.
- [21] WANG J C, ZHANG Y P, HAN L N, et al. Simultaneous removal of hydrogen sulfide and mercury from simulated syngas by iron-based sorbents [J]. Fuel, 2013, 103: 73-79.
- [22] WANG J W, YANG J L, LIU Z Y. Gas-phase elemental mercury capture by a $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91 (6): 676-680.
- [23] 沈园园. 活性焦负载 Fe_2O_3 脱除煤气中 Hg^0 和 H_2S 的研究 [D]. 安庆: 安庆师范大学, 2017.
- SHEN Y Y. Removal of Hg^0 and H_2S from simulated syngas by $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ [D]. Anqing: Anqing Normal University, 2017 (in Chinese).
- [24] 王钧伟, 杨建丽, 刘振宇. 活性焦负载 MnO_2 对气态 Hg^0 的吸附脱除研究 [J]. 环境科学学报, 2012, 32 (9): 2261-2266.
- WANG J W, YANG J L, LIU Z Y. Hg^0 removal by an activated coke-supported MnO_2 catalyst [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32 (9): 2261-2266 (in Chinese).
- [25] 马建蓉, 刘守军, 刘振宇. 制备条件对 Fe/AC 脱硫活性的影响 [J]. 环境化学, 2002, 21 (1): 25-31.
- MA J R, LIU S J, LIU Z Y. Preparation of Fe/AC desulfurizers [J]. Environmental Chemistry, 2002, 21 (1): 25-31 (in Chinese).
- [26] MA J R, LIU Z Y, LIU S J, et al. A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO_2 adsorption at low temperatures [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 45: 301-309.
- [27] 王钧伟, 陈培, 刘瑞卿, 等. 粉煤灰负载 Fe_2O_3 脱除气态单质汞的试验研究 [J]. 环境科学学报, 2014, 34 (12): 3152-3157.
- WANG J W, CHEN P, LIU R Q, et al. Hg^0 removal by a fly ash-supported Fe_2O_3 catalyst [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34 (12): 3152-3157 (in Chinese).
- [28] 王钧伟, 杨建丽, 刘振宇. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 捕获的 Hg 在再生过程中的释放行为研究 [J]. 燃料化学学报, 2011, 39 (6): 471-475.
- WANG J W, YANG J L, LIU Z Y. Release behavior of Hg captured on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ during the regeneration process [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39 (6): 471-475 (in Chinese).
- [29] 郝海刚, 王胜, 方惠斌, 等. Fe/AC 催化脱硫剂再生性能的研究 [J]. 煤炭转化, 2011, 34 (4): 66-71.
- HAO H G, WANG S, FANG H B, et al. Study on regeneration property of Fe/AC catalytic desulfurizer [J]. Coal Conversion, 2011, 34 (4): 66-71 (in Chinese).