

文章编号: 0253-2409(2015)09-1134-08

超声波辅助浸渍法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂脱除气相 As_2O_3 的实验研究

张月¹, 李文瀚¹, 王春波¹, 刘慧敏¹, 张永生¹, 潘伟平^{1,2}

(1. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院 能源环境科学与工程研究所, 北京 102206;

2. Institute for Combustion Science and Environmental Technology, Western Kentucky University, Bowling Green Kentucky 42101, USA)

摘要: 使用超声波辅助浸渍法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附材料, 在固定床反应器上研究了前驱液浸渍浓度、载体粒径、吸附温度、吸附气氛等因素对脱除气相 As_2O_3 的影响。结果表明, 前驱液浸渍浓度、载体粒径等会对吸附剂表面结构产生影响从而影响其砷吸附性能; 吸附温度升高增强了其化学吸附能力, 然而, 温度过高反而造成吸附性能的下降; 吸附气氛中的 SO_2 促进了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对气相砷的吸附, 气氛中的 NO 对气相砷的影响不大。

关键词: 气相砷; 吸附剂; 吸附温度; SO_2/NO

中图分类号: X773 **文献标识码:** A

Experimental study on As_2O_3 capture from gas phase using ultrasound-assisted prepared $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sorbent

ZHANG Yue¹, LI Wen-han¹, WANG Chun-bo¹, LIU Hui-min¹, ZHANG Yong-sheng¹, PAN Wei-ping^{1,2}

(1. Institute for Energy Environment Science and Engineering, Department of Energy Power & Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. Institute for Combustion Science and Environmental Technology, Western Kentucky University, Bowling Green, Kentucky 42101, USA)

Abstract: Ultrasound-assisted wet impregnation method was used to prepare the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sorbent. The effects of the precursor solution content, carrier size, adsorption temperature and atmosphere on the arsenic capture efficiency in a fixed-bed reactor were investigated. The results show that the precursor solution concentration and the size of carrier can affect the arsenic adsorption efficiency. The increasing of adsorption temperature enhances the chemical adsorption ability. However, the efficiency will be decreased if the temperature is over 600 °C. The addition of SO_2 in the atmosphere will enhance the arsenic adsorption ability of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The influence of NO on the capture efficiency is not significant during this study.

Key words: gas-phase As_2O_3 ; adsorbent; adsorption temperature; SO_2/NO

砷是自然环境中致癌、危害性最大的物质之一, 并且属于没有阈值的致癌物质^[1]。中国以煤为主的能源生产和消费结构在相当长时期内不会改变, 这决定了燃煤释放的砷是中国大气环境砷污染的重要来源之一, 并且烟气中的砷具有富集于细小颗粒的特性, 可以长距离传输造成大范围污染。中国产煤砷含量平均值约为 4.7 $\mu\text{g/g}$, 与世界平均值 5 $\mu\text{g/g}$ 基本一致, 低于美国煤中砷的平均含量 24 $\mu\text{g/g}$ 。与煤中砷含量相比, 中国煤中汞含量一般为 0.1 ~ 0.3 $\mu\text{g/g}$, 该值高于世界平均值 0.1 $\mu\text{g/g}$ ^[2]。Tian 等^[3]对燃煤电厂 Hg、As 的大气排放量进行计算后认为, 2007 年总砷的大气排放量

为 787 t, 而总汞的大气排放量为 132 t, 由此可见, 燃煤电厂烟气中砷的排放更应引起人们的关注, 开展砷排放的控制研究刻不容缓。由于砷的毒性及致癌性等危害, 砷化合物的排放与控制目前已引起了世界各国学者的广泛重视。美国环保署 2011 年制定的燃煤电厂气态有毒污染物排放标准首次对气态砷的排放做出了明确规定^[4]。中国 2011 年发布的《重金属污染综合防治“十二五”规划》同样提出, 到 2015 年“重点区域”铅、汞、铬、镉和类金属砷等重点重金属污染物的排放量要比 2007 年减少 15%。因此, 研究高性能吸附材料、开展电厂烟气砷吸附相关研究, 对进一步探索合理的砷污染控制方法具有重

收稿日期: 2015-03-30; 修回日期: 2015-06-11。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2013AA065501); 中央高校基本科研业务费专项资金(2014XS81)。

联系作者: 王春波(1973-), 男, 博士生导师, 研究方向为洁净煤燃烧及污染物控制, E-mail: hdwchb@126.com。

要意义。

目前,对于电厂气态砷吸附砷的排放已有不少报道,郭欣等^[5]通过对电厂锅炉的入炉煤、底渣、电除尘飞灰以及电除尘后烟气进行采样分析后认为,砷主要以飞灰形式进行排放,在底渣中亏损在飞灰中富集。气相砷吸附方面,文献^[6,7]分别对煤气化气氛下,活性炭、飞灰、石灰石等吸附剂对气相砷和硒的脱除效果进行了大量研究,认为砷和硒的吸附之间存在竞争,烟气中 H_2S 会严重影响吸附剂对砷的吸附;Jadhav 等^[8,9]利用固定床反应器对石灰石吸附气相砷过程中的吸附机理和反应动力学进行了研究;美国 NETL 研究人员^[10,11]以不同浓度的 $\text{Pb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为吸附剂,进行煤气化气氛下的气相 AsH_3 脱除研究;Wouterlood 等^[12]在固定床反应器上对活性炭的砷吸附效果进行了实验研究,研究结果表明,活性炭对气相砷的吸附效果明显,吸附类型为物理吸附;为了深入研究飞灰对砷的富集机理, Sterling 等^[13]以飞灰中的主要成分硅酸钙为研究对象,研究了 CaO 、 Ca_2SiO_4 和 CaSiO_3 的砷吸附效果,最终认为,反应物表面上的钙活性位点决定反应速率。同时,不少学者就煤燃烧过程中钙基材料的掺混对砷的固定作用开展研究;张军营等^[14]利用循环流化床实验装置开展中试规模实验研究,认为在一定温度下 CaO 会和煤中的砷化合生成砷酸盐从而起到了固砷作用,固砷效率与燃烧温度、燃烧方式以及煤种密切相关;陈锦凤等^[15-17]通过正交实验对影响固砷率的因素进行了综合考察,为钙基固砷剂与煤粉混燃的工业应用提供了实验依据。

前人在气相砷吸附方面所做工作得出了不少有益结论,取得了一定进展。值得注意的是,大部分报道所关注的吸附剂种类较为单一,研究重点为各类钙基物质、碳基吸附剂在煤气化条件下对于 AsH_3 的吸附效果,这在一定程度上制约了高效砷吸附剂的开发。同时值得关注的是,铁基吸附剂材料因其具有吸附活性强、价廉易制以及便于分离回收等优点已受到广泛关注,是应用最为广泛的脱硫剂,并且其较好的除汞效果也在模拟烟气条件下的实验室研究中得以证实^[18],但是,目前应用铁基材料在煤气化气氛中脱除气态砷的相关报道极少。研究采用超声波辅助浸渍法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附材料,利用自制的常压二级固定床反应器进行吸附实验,研究吸附剂制备过程中前驱液浸渍浓度、吸附温度、吸附气氛等因素对吸附剂吸附性能的影响,初步揭示铁基吸附剂表面气相砷的吸附行为特性。

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂采用超声波辅助浸渍法制备。吸附剂载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由天津化工研究设计院提供,经研磨筛分后取 26~32 目(0.560~0.700 mm)和 60~70 目(0.224~0.280 mm)装瓶备用。吸附剂浸渍过程在一台超声波发生器(0~150 W,40 kHz,昆山超声仪器有限公司)上进行。首先,在 100 mL 已知浓度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(0、10%、30%、50%~70%)中加入 30 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体;将容器密封并整体置于超声波发生器中浸渍 4 h,期间通循环冷却水维持浸渍前驱液温度为 27 °C;浸渍结束后,将溶液与吸附剂载体一同倒入布氏漏斗内进行真空抽滤,将抽滤后的半干吸附剂置于热风干燥箱中 100 °C 干燥 12 h;最后,对干燥后的吸附剂在马弗炉中(CNT, TSX 1200)进行焙烧处理,焙烧温度为 400 °C,焙烧时间为 4 h。制备好的吸附剂装瓶备用,命名为 $x\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0,10,30,50,70$)。

1.2 吸附剂的性能评价

气相砷吸附反应装置在常压小型二级固定床反应器中进行,实验装置示意图见图 1。气相砷的发生原理为: As_2O_5 具有热不稳定性,在其熔点附近(300 °C)即失去 O_2 ,变成 As_2O_3 。使用注射泵(ALC-IP Syringe pump,上海奥尔科特生物科技有限公司)将 As_2O_5 标准液体(美国 Inorganic Ventures 公司生产)以设定推速注入一级石英反应器,完成 As_2O_5 的加热分解与汽化过程,产生的 As_2O_3 气体由气体携带进入二级石英反应器,在固定床上与吸附剂发生气-固吸附反应。反应器采用不与砷反应的石英材质,同时使用电加热装置对石英反应管进行外部整体的环绕加热;石英反应管长 32 cm,内径 2.2 cm;采用 XMT61X 型 PID 温度控制仪对电加热炉进行准确温度控制;反应所需气体为高纯度 O_2 (99.995%)和高纯度 N_2 (99.9%)按比例配制的模拟空气,反应气体自上而下进入反应管、通过吸附床层,实验过程中 N_2 也是反应管路的吹扫用气。实验装置各连接部件均采用特氟龙材料。

具体实验步骤为,准确称取 300 mg 吸附剂平铺于反应管内的吸附床上,缓慢将反应管降至设定吸附温度的加热炉内,通入 200 mL/min 的反应气,待气流量平稳后开启砷标液连续注射泵开始吸附反应。未被吸附剂吸附的气相三氧化二砷顺序通过 10% 硝酸溶液和 5% 氢氧化钠溶液,进行尾气吸收后排放。为保证实验数据准确性,在吸附实验开始

前进行空白实验,以确定反应过程中反应管壁的神黏附量。每次实验都重复相同步骤,为保证结果的可靠性,每组实验重复至少3次以上。

具体实验参数详见表1。

吸附后固体样品的预处理使用微波消解法(SpeedWaveMWS-4型微波消解仪,德国 Berghof 公司)。具体步骤为,将吸附后的固体样品倒入消解罐中,加入5 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸进行程序微波消解。待消解结束,消解液经过定容、预还原等处理后,使用 PSA10.055 Millennium Excalibur 自动氢化发生原子荧光光谱仪检测样品中的砷含量(原子荧光光谱法,通过测定待测元素的原子蒸气在辐射能激发下发出的荧光发射强度来进行元素定量分析)。

表1 实验参数

Table 1 Experimental parameters

Parameter	
Sorbent type	$x\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($x=0, 10, 30, 50, 70$)
Sorbent weight m/mg	300 ± 2
Sorbent particle size d/mm	$0.560\sim 0.700, 0.224\sim 0.280$
Carrier gas flow rate $q/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	200
Adsorption temperature $t/^\circ\text{C}$	150, 300, 450, 600, 750, 900
SO_2 volume concentration $w/10^{-6}$	500, 1 000, 1 600
NO volume concentration $w/10^{-6}$	100, 500, 1 000
Adsorption time t/min	90

实验过程中使用的纯水电导率为 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 所用药品均为优级纯(天津光复精细化工研究所生产)。 As_2O_5 标准液体为美国 Inorganic Ventures 公司生产,使用 GSB G 62028-90 砷标准储备液($1\ 000 \mu\text{g}/\text{mL}$, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)进行仪器测量标准曲线的绘制。砷测量标准曲线线性度 $r = 0.999$, 测得最低检出限为 $0.35 \text{ ng}/\text{g}$ 。为保证砷含量测试结果的准确性,每组样品测试3次,相对偏差 $\pm 10\%$ 以内认为数据有效;测量过程中,每隔10个样品进行加标分析,加标回收率达到20%以内认为无干扰;每隔10个样品测试一个已知浓度的标液,用于验证仪器运行误差,标液测试结果达到10%认为仪器运转正常,数据有效。

为比较不同吸附剂的吸附性能,定义吸附剂的吸附效率如下:

$$\eta = \frac{A_{\text{ad}}}{A_0(1-\alpha)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为吸附时间内入口砷总量,ng; α 为反应管壁的神黏附量占入口砷总量的比值; A_{ad} 为吸附

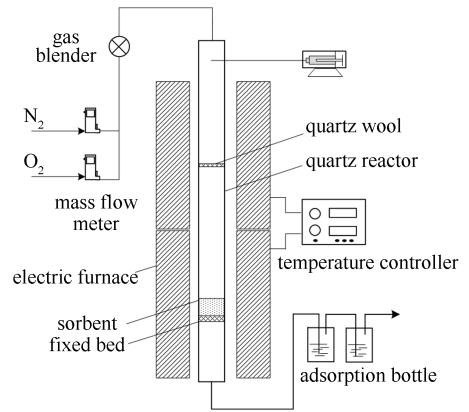


图1 二级固定床反应系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of the two-stage fixed-bed reaction system

剂的固砷量,ng。

1.3 吸附剂的表征

吸附剂的比表面积分析(BET)在 Quantachrome Instrument U. S. 公司的 Autosorb-iQ 型全自动比表面积分析仪上进行。升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 150°C 脱气停留时间 10 h。脱气完毕后进行分析,采用静态体积法测得吸附剂的比表面积。

吸附剂晶相分析采用经技术改造的 D/max-rA12 kW X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司), $20^\circ\sim 90^\circ$ 扫描,管电流 200 MA, 测量步长 0.02, $\lambda = 0.154\ 06 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, Cu 靶。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂结构特性

图2为吸附剂比表面积随前驱液浸渍浓度的变化趋势。由图2可知,浸渍前小粒径(60~70目)吸附剂载体的比表面积为 $176.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 大于同状态下大粒径(26~32目)吸附剂载体的比表面积($169.8 \text{ m}^2/\text{g}$)。浸渍后,由两种载体制备的吸附剂比表面积均呈现出下降趋势,但是随着浸渍浓度的

提高,两种粒径吸附剂的比表面积减小的程度不一样,小粒径吸附剂比表面积下降的程度大于大粒径吸附剂。例如,当前驱液 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浸渍浓度从0上升至70%时,大粒径吸附剂比表面积下降了13%,而小粒径吸附剂比表面积下降了21%。小粒径载体由于本身具有较大的比表面积在浸渍阶段负载了更多的铁盐,在焙烧过程中,负载物颗粒发生聚集并导致颗粒增大而造成载体表面孔道的堵塞,降低了吸附剂比表面积。

图3为不同粒径、不同浸渍浓度制备吸附剂的XRD谱图。

由图3可知,6种催化剂均在 35.7° 、 45.9° 和 67.0° 处观察到了 Al_2O_3 的特征峰,并在 24.2° 、 33.2° 、 35.7° 、 49.7° 和 54.2° 等衍射角处观察到了 Fe_2O_3 的特征峰。随着浸渍浓度的升高, Fe_2O_3 对应的特征峰逐渐增大。这说明,随着浸渍浓度的升高,氧化铁与载体的相互作用逐渐增强, Fe_2O_3 的含量

逐渐升高。同时可以观察到,随着浸渍浓度的增加, Fe_2O_3 衍射峰逐渐变得尖锐,半峰宽变化不大,峰面积增大。假设XRD所测试样品中没有晶体结构不完整引起的宽化,可由拜德-谢乐公式($D = k\lambda / B\cos\gamma, k=0.89$)计算负载物晶粒粒径。计算得到各吸附剂表面氧化铁的晶粒粒径见图4。

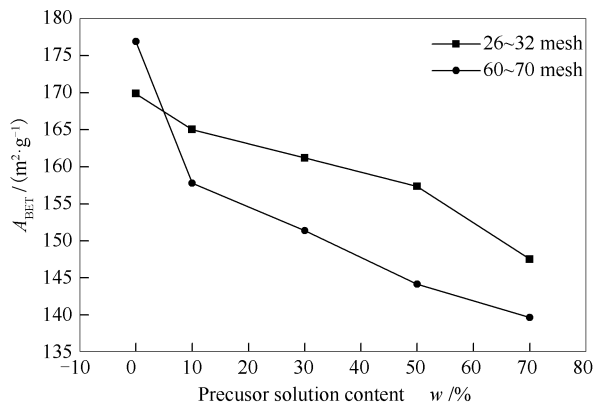


图2 吸附剂比表面积的变化
Figure 2 BET surface area of sorbents

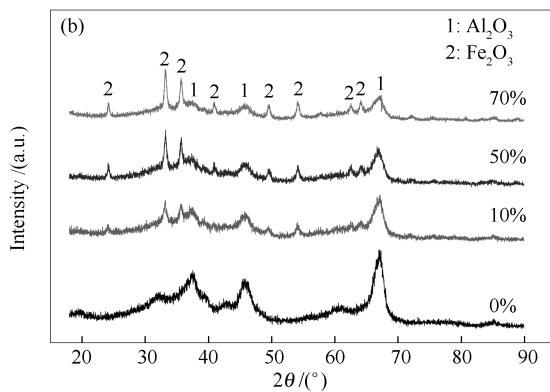
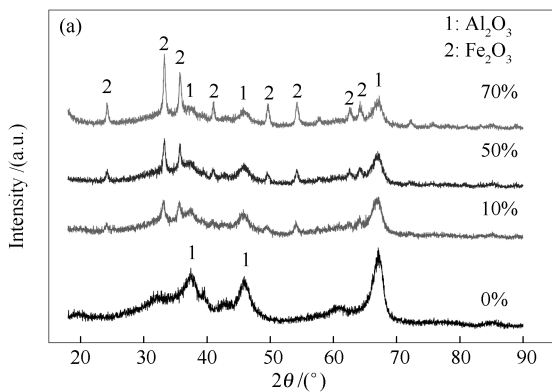


图3 吸附剂 $x\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 50, 70$) 的XRD谱图
Figure 3 XRD patterns of $x\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 50, 70$)
(a): 26~32 mesh; (b): 60~70 mesh

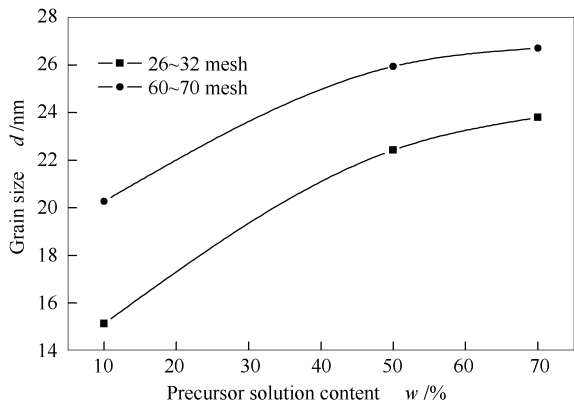


图4 前驱液浸渍浓度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒粒径的影响
Figure 4 Effect of precursor solution content on grain size of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

由图4可知,随着前驱液浓度的升高,吸附剂负载物晶粒粒径逐渐变大,在相同浸渍浓度下,60~70目小粒径吸附剂负载物具有更大的晶粒粒径。

2.2 吸附剂的吸附性能

2.2.1 前驱液浸渍浓度的影响

吸附温度为 600°C 时, $x\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 30, 50, 70$) 吸附剂气相砷吸附效率随温度的变化见图5。

由图5可知,在实验条件下随着前驱液 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浸渍浓度的提高($\sim 70\%$),吸附剂吸附效率呈现上升趋势。吸附剂 $0\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所表现出的吸附效率最低,铁离子的引入使得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的气相砷吸附性能增强。当前驱液浸渍浓度在

0~50%时,大粒径载体吸附剂(26~32目)的吸附效率从15%上升至68%,小粒径载体吸附剂(60~70目)的吸附效率从22%上升至63%。进一步的分析发现,在前驱液浓度到达30%之前,载体粒径对吸附效率的影响比较明显:相同前驱液浸渍浓度下,载体粒径越大,吸附剂吸附效率越低;前驱液浓度超过30%以后,对于60~70目小粒径载体吸附剂而言,前驱液浓度的增加对吸附效率的影响并不显著,对26~32目大粒径载体吸附剂而言,前驱液浓度的提升会继续促进吸附效率的增加,但当前驱液浓度超过50%以后,会引起大粒径载体吸附剂吸附效率的下降,而对于小粒径载体吸附剂而言,其吸附效率变化很小,基本达到恒定。

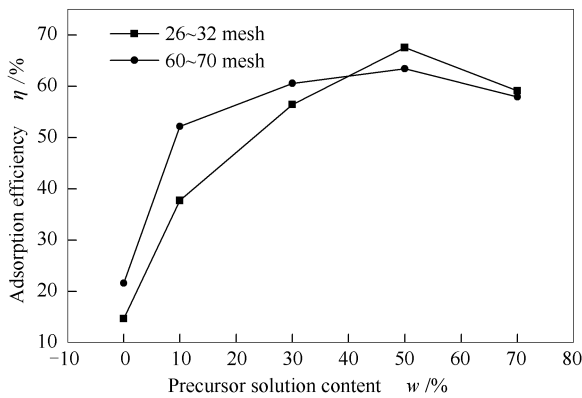
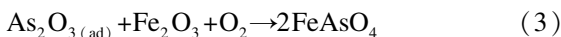
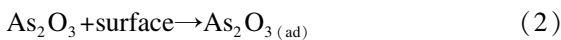


图5 前驱液浸渍浓度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气相砷吸附的影响
Figure 5 Effect of precursor solution content on gas-phase arsenic adsorption of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

气相砷在金属氧化物表面会发生如下反应,除部分以物理吸附态的形式存在外,另一部分则经由表面反应生成稳定的砷化物。首先,气流中的气相砷与吸附剂表面发生有效碰撞,实现吸附剂的表面物理吸附(Eq. 1);第二步,吸附态的砷与吸附剂表面的 Fe_2O_3 活性吸附位点发生化学吸附,形成砷酸铁盐,完成直接固砷反应(Eq. 2)。



事实上,在反应条件下,吸附剂的吸附活性不仅同活性组分的化学性质和含量相关,而且同活性组分在固相载体上的聚集状态以及吸附剂的结构性质相关。吸附剂表面活性成分含量的变化和吸附剂的结构特性将共同影响着吸附剂的气相砷吸附特性。如前文所述,随着前驱液浸渍浓度的升高,吸附剂比表面积、负载物晶粒粒径都会发生相应的变化。一方面,吸附剂表面活性物质 Fe_2O_3 的增加将直接导

致气相砷吸附效率的上升;另一方面,负载物含量的增加使得吸附剂比表面积减小,在非均相反应过程中,这在一定程度上限制了气相砷与吸附位点发生有效碰撞的几率,即限制了反应进程(2)的进行;同时,吸附剂比表面积的减小以及晶粒粒径的增加将会对活性位点数目带来不利影响,进一步限制了化学吸附过程反应(3)的进行。顾立军等^[19]的研究表明,负载物晶粒分散更细,有助于形成更多的活性中心,从而提高所制备样品的反应活性;黄海燕等^[20]在研究 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性时发现,镍晶粒平均粒径的逐渐增大会对催化剂的活性带来不利影响。总体来说,在一定的浸渍浓度范围内(<50%),随着浸渍浓度的升高,吸附剂表面活性物质增加所带来的吸附能力的增强,克服了吸附剂比表面积减少和负载物晶粒粒径增加所带来的吸附性能下降的不利影响;当浸渍浓度超过某个前驱液浓度阈值时(50%),浸渍浓度升高所引起的吸附剂表面微观结构恶化将占主导。

2.2.2 吸附温度的影响

气固吸附反应过程中,吸附温度的变化会极大地影响吸附剂的吸附性能。为评价 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附能力随温度的变化,选择50%浸渍改性的吸附剂为研究对象,在较宽的吸附温度区间(150~900℃)开展气相砷吸附实验。不同吸附温度下吸附剂的吸附效率和单位固砷量随温度的变化见图6。

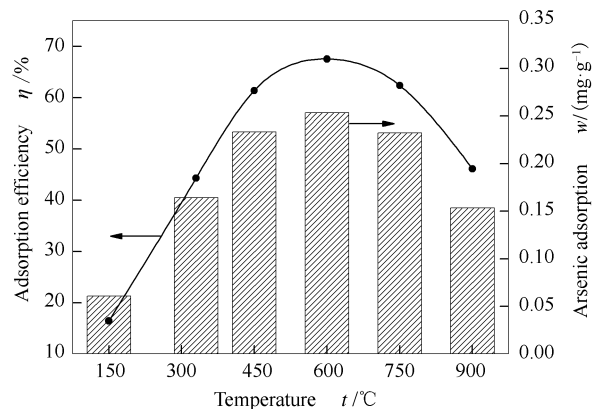


图6 吸附温度对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气相砷吸附的影响
Figure 6 Effect of temperature on gas-phase arsenic adsorption of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

由图6可知,随着吸附温度的升高, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的气相砷吸附效率先增高后降低。吸附温度为150℃时, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对气相砷的脱除效果比较差,脱除效率为17%。随着吸附温度的不断升高,吸附剂的吸附性能逐步提升,当吸

附温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 吸附作用达到最强, 此时吸附效率为 68% 。但是随着吸附温度的继续升高, 其吸附作用减弱, 吸附效率逐渐下降, 当吸附温度升高至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 吸附效率降为 46% 。

与大多数的吸附实验相类似, 研究所讨论的脱砷吸附剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对气相砷的吸附并不是单一的吸附机理作用, 而是物理吸附和化学吸附的共同作用结果。结合研究中温度窗口来看, 铁基负载型吸附剂对气相砷的吸附以化学吸附为主。在 $150\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, 随着吸附温度的升高, 物理吸附作用减弱而化学吸附能力得到增强。在所考察的温度区间范围内, 随着吸附温度的升高, 气相 As_2O_3 分子更容易扩散到吸附剂的层间和孔结构中, 从而有利于吸附剂对砷的吸附。同时, 温度升高致使由式 (3) 主导的化学吸附反应速率升高, 使得化学吸附进一步得到增强, 导致整体的砷吸附能力增强, 然而, 吸附温度过高 ($>600\text{ }^\circ\text{C}$) 会引起吸附剂表面结构恶化, 导致吸附剂表面烧结、比表面积减小等问题。

2.2.3 SO_2 和 NO 的影响

SO_2 的影响为了研究吸附气氛中 SO_2 对铁基吸附剂吸附效率的影响, 在基本气体的基础上, 通入体积浓度分别为 500×10^{-6} 、 $1\ 000\times 10^{-6}$ 、 $1\ 600\times 10^{-6}$ 的 SO_2 气体, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件进行吸附实验。图 7 为不同 SO_2 浓度下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱砷效率及单位固砷量的变化。

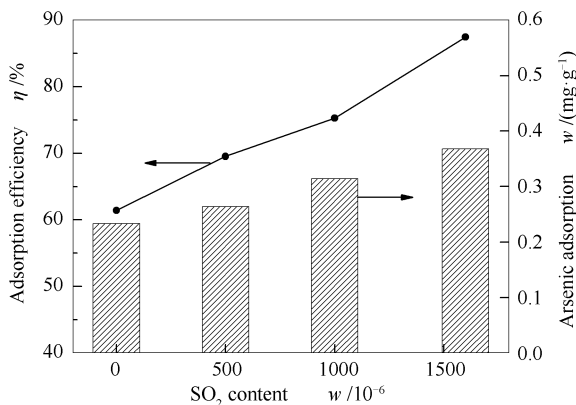
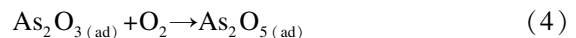


图 7 SO_2 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气相砷吸附的影响
Figure 7 Effect of SO_2 on gas-phase arsenic adsorption of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

由图 7 可知, 吸附气氛中 SO_2 明显促进了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱砷吸附剂的气相砷吸附性能。同时, 随着 SO_2 体积分数的不断增加, 吸附剂的吸附效率也不断增加。当吸附气氛中不含有 SO_2 气体时, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的气相砷吸附效率为 63% , 随着

SO_2 体积分数的增大, 吸附剂吸附效率逐渐增加, 当吸附气氛中 SO_2 体积分数达到 $1\ 600\times 10^{-6}$ 时, 吸附效率达到了 88% 。

从实验结果来看, SO_2 的加入对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气相砷脱除效率具有明显的促进作用, 吸附剂吸附效率随气相中 SO_2 体积分数增加而增加。气氛中 SO_2 对 As_2O_3 吸附造成的影响可能有两个方面, 一方面, SO_2 分子偶极矩较大, 具有更大的吸附亲和力, SO_2 会与气相 As_2O_3 竞争吸附剂表面的活性位点, 占据部分孔道和吸附位点, 使这些活性区域失去对气相 As_2O_3 的捕捉能力使得吸附剂砷吸附能力下降; 另一方面, 吸附剂表面的活性物质 Fe_2O_3 具有一定的催化活性, SO_2 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化氧化下生成 SO_3 , 在水蒸气的参与作用下, SO_3 会以不易脱附的 SO_4^{2-} 形态附着在吸附剂表面或者存在于吸附剂孔道内^[21], 形成极性更强的吸附活性位点, 气相的 As_2O_3 作为极性分子更倾向于吸附在极性位点上。此外, 砷作为 VA 族元素同时表现出了金属与非金属的性质, As_2O_3 同时具有氧化性和还原性, 在酸性反应条件下其还原性得到了进一步加强^[22], 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化氧化作用下, 气相 As(III) 可能会被氧化为 As(V), 接下来吸附剂表面具有活性的 Fe_2O_3 与 As(V) 发生化学吸附, 完成间接固砷反应。



NO 的影响在基本气体的基础上, 通入体积浓度分别为 100×10^{-6} 、 500×10^{-6} 、 $1\ 000\times 10^{-6}$ 的 NO 气体, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的吸附温度下开展实验。图 8 为不同 NO 浓度下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱砷效率及单位固砷量的变化。

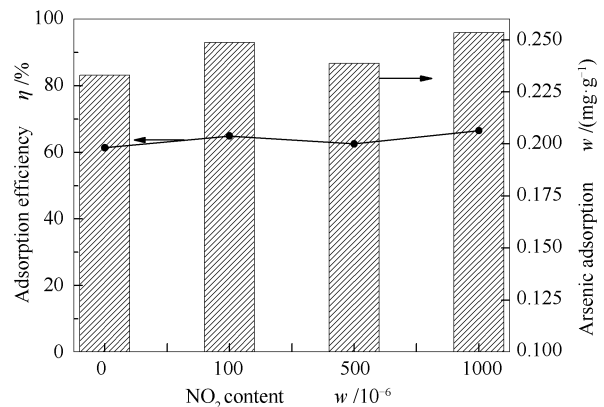


图 8 NO 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气相砷吸附的影响
Figure 8 Effect of NO on gas-phase arsenic adsorption of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

由图8可知,吸附气氛中NO的出现对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 砷吸附性能的影响并不显著,可以认为NO对砷的吸附没有影响。孔凡海等^[21]对纳米铁基吸附剂汞吸附性能进行研究时发现,吸附气氛中的NO气体可以促进吸附剂对Hg的吸附,这是因为被吸附的NO可以变成吸附中心,促进了汞的氧化;同时,纳米氧化铁具有很强的催化活性,可以将吸附其表面的NO催化氧化为 NO_2 , NO_2 促进了单质汞向氧化态汞的转变,进而促进了汞在吸附剂上的吸附与脱除。

对于铁基吸附材料脱除气相砷过程中NO气体的影响的报道极少。研究从以下方面对NO不会影响气相砷吸附的实验现象作出解释。与吸附气氛中的 SO_2 气体分子(偶极矩1.63 debye)相比,NO气体分子(偶极矩0.158 debye)极性较弱,在铁基吸附剂表面的吸附亲和力小且吸附速率较慢^[23],同时,模拟烟气中的NO浓度较低,这就使得吸附态的中间产物 NO_3^- 含量较少,进而形成的 NO_3^- 活性基团数量相对较少,加之实验过程中的系统误差以及仪器检测分辨率有限,从实验结果上来看,吸附气氛中

的NO对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气相砷吸附效率影响并不明显。

3 结论

随着前驱液浸渍浓度的升高, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气相砷吸附剂的比表面积逐渐减小,吸附剂表面 Fe_2O_3 晶粒粒径逐渐增大;吸附剂的气相砷吸附性能随浸渍浓度升高先升高再降低,在浸渍浓度为50%时,大小两种粒径吸附剂均(26~32目、60~70目)达到最大吸附效率,分别为68%和63%。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对气相砷的吸附以化学吸附为主,在吸附温度从150℃上升至900℃的过程中,吸附剂的吸附效率先升高后降低,在600℃时吸附效率达到最大,为68%。吸附温度的升高促进了化学吸附作用,然而,过高的吸附温度(>600℃)导致吸附效率下降,这是温度过高带来的吸附剂表面烧结所致。吸附气氛会对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的砷吸附性能产生一定的影响,其中,气氛中的 SO_2 对砷吸附过程起到了一定的促进作用,而气氛中的NO对气相砷的影响并不明显。

参考文献

- [1] SWAINE D. Why trace elements are important[J]. *Fuel Process Technol*, 2000, **65-66**: 21-33.
- [2] 郑刘根, 刘桂建, CHOU Chen-lin, 高连芬, 彭子成. 中国煤中砷的含量分布、赋存状态、富集及环境意义[J]. *地球学报*, 2006, **27**(4): 355-366.
(ZHENG Liu-gen, LIU Gui-jian, CHOU Chen-lin, GAO Lian-fen, PENG Zi-cheng. Arsenic in Chinese coals: Its abundance, distribution, modes of occurrence, enrichment processes, and environmental significance[J]. *Acta Geo Sin*, 2006, **27**(4): 355-366.)
- [3] TIAN H Z, WANG Y, XUE Z G, QU Y P, CHAI F H, HAO J M. Atmospheric emissions estimation of Hg, As, and Se from coal-fi red power plants in China, 2007[J]. *Sci Total Environ*, 2011, **409**(16): 3078-3081.
- [4] EPA-HQ-OAR-2011-0044, FRL-9286-1, National emission standards for hazardous air pollutants from coal- and oil-fired electric utility steam generating units and standards of performance for fossil-fuel-fired electric utility, industrial-commercial-institutional, and small industrial-commercial-institutional steam generating untis[S].
- [5] 郭欣, 郑楚光, 陈丹. 300MW煤粉锅炉砷排放特征的实验研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(4): 631-634.
(GUO Xin, ZHENG Chu-guang, CHENG Dan. Characterization of arsenic emission from a coal-fired power plant[J]. *Environ Sci*, 2006, **27**(4): 631-634.)
- [6] LOPEZ-ANTON M, DIZA-SOMOANO M, FIERRO J, MARTÍNEZ-TARAZONA M. Retention of arsenic and selenium compounds present in coal combustion and gasification flue gases using activated carbon[J]. *Fuel Process Technol*, 2008, **88**(8): 799-805.
- [7] DIZA-SOMOANO M, MARTINEZ-TARAZONAM. Retention of trace elements using fly ash in a coal gasification flue gas[J]. *J Chem Technol Biot*, 2002, **77**(3): 396-402.
- [8] JADHAV R, FAN L. Capture of gas-phase arsenic oxide by lime: Kinetic and mechanistic studies[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(4): 794-799.
- [9] JADHAV R, AGNIHOTRI R, GUPTA H, FAN L. Mechanism of selenium sorption by activated carbon[J]. *Can J Chem Eng*, 2000, **78**(1): 168-174.
- [10] RUPP E, GRANITE E, STANKO D. Laboratory scale studies of Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sorbents for the removal of trace contaminants from coal-derived fuel gas at elevated temperatures[J]. *Fuel*, 2013, **108**: 131-136.
- [11] BALTRUS J, GRANITE E, PENNLIN H, STANKO D, HAMILTON H, ROWSELL L, POULSTON S, SMITH A, CHU W. Surface characterization of palladium-alumina sorbents for high-temperature capture of mercury and arsenic from fuel gas[J]. *Fuel*, 2010, **89**: 1323-1325.
- [12] WOUTERLOOD H, BOWLING K. Removal and recovery of arsenious oxide from flue gas[J]. *Environ Sci Technol*, 1979, **13**(1): 93-97.
- [13] STERLING R, HELBLE J. Reaction of arsenic vapor species with fly ash compounds: Kinetics and speciation of the reaction with calcium silicates[J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(10): 1111-1119.
- [14] 张军营, 任德怡, 钟秦, 徐复铭, 张衍国. CaO对煤中砷挥发性的抑制作用[J]. *燃料化学学报*, 2000, **28**(3): 198-200.
(ZHANG Jun-ying, REN De-yi, ZHONG Qin, XU Fu-ming, ZHANG Yan-guo. Restraining of arsenic volatility using lime in coal

- combustion[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2000, **28**(3): 198-200.)
- [15] 陈锦凤, 李翼, 朱丹, 王肖戈, 成金华, 帅琴. 高温燃煤钙基纳米金属氧化物复合吸附剂同时除砷脱硫研究[J]. *分析科学学报*, 2010, **26**(2): 179-182.
(CHEN Jin-feng, LI Yi, ZHU Dan, WANG Xiao-ge, CHENG Jin-hua, SHUAI Qing. Simultaneous dearsenization and desulfurization by calcium-based nano-metal oxides compounds adsorbents during coal combustion[J]. *J Anal Sci*, 2010, **26**(2): 179-182.)
- [16] 陈锦凤. 燃煤钙基固砷剂的影响因素研究[J]. *环境污染与防治*, 2009, **31**(7): 59-61.
(CHEN Jin-feng. Study on the influence factors of calcium-based arsenic capture sorbent in coal combustion[J]. *Environ Poll Control*, 2009, **31**(7): 59-61.)
- [17] 陈锦凤, 帅琴. 煤燃烧过程中钙基材料除砷脱硫的试验研究[J]. *合肥工业大学学报*, 2012, **35**(1): 112-115.
(CHEN Jin-feng, SHUAI Qing. Study of simultaneous dearsenic and desulfurization by calcium-based materials during coal combustion[J]. *J Hefei Univ Technol*, 2012, **35**(1): 112-115.)
- [18] 张义. 铁基吸附剂脱汞及燃煤电站汞排放特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
(ZHANG Yi. Study on iron-based adsorbents for mercury removal and the characteristic of mercury emissions from coal-fired power station [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.)
- [19] 顾立军, 谢颖, 刘宝生, 陈小平, 王乐夫. 焙烧温度对 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 NO 还原活性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2004, **32**(2): 235-240.
(GU Li-jun, XIE Ying, LIU Bao-sheng, CHEN Xiao-ping, CHENG Le-fu. Effect of calcination temperature on $\text{C}_3\text{H}_6\text{-SCR}$ of NO over $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CeO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2004, **32**(2): 235-240.)
- [20] 黄海燕, 沈志红. 焙烧温度对 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的影响[J]. *石油大学学报*, 1999, **23**(6): 67-69.
(HUANG Hai-yan, SHEN Zhi-hong. Effects on nickel-alumina catalysts of calcinations temperature[J]. *J Univ Petrol China*, 1999, **23**(6): 67-69.)
- [21] 孔凡海, 邱建荣, 刘豪, 赵然, 曾汉才. NO/SO₂ 对纳米氧化铁脱除单质汞性能的影响[J]. *中国电机工程学*, 2010, **30**(35): 43-48.
(KONG Fan-hai, QIU Jian-rong, LIU Hao, ZHAO Ran, ZENG Han-cai. Effect of NO/SO₂ on elemental mercury adsorption by Nano-Fe₂O₃ [J]. *CSEE*, 2010, **30**(35): 43-48.)
- [22] 项斯芬. 无机化学丛书(第四卷)氮/磷/砷分族[M]. 北京: 科学技术出版社, 2011.
(XIANG Si-fen. Inorganic chemistry series (Vol. 8) [M]. Beijing: Science and Technology Press, 2011.)
- [23] 许绿丝. 改性处理活性炭纤维吸附氧化脱除 SO₂/NO_x/Hg 的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
(XU Lu-si. Study on adsorption and oxidation removal of SO₂/NO_x/Hg at low-temperature by modified activated carbon fiber [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2007.)