

# 烟气组分对重液分离耦合 NaI 改性粉煤灰 脱汞性能的影响

陈传敏\*, 谢俊哲, 刘松涛, 贾文波, 曹悦  
(华北电力大学环境科学与工程系, 河北保定 071003)

**摘要:**针对燃煤烟气中难控制的元素态汞( $Hg^0$ )污染问题,以粉煤灰(FA)为载体,提出一种“重液分离-卤化物改性”协同策略。通过溴仿-乙醇体系进行重液分离富集未燃尽碳与 $Fe_2O_3$ 等活性组分,进一步采用NaI浸渍改性制备高效吸附剂,系统考察了 $SO_2$ 、NO、HCl等典型烟气组分对改性吸附剂脱汞性能的影响,并结合X射线光电子能谱(XPS)表征揭示了其作用机制。结果表明,采用密度 $1.89 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 的重液分离后经NaI改性的吸附剂脱汞效率最高,达99.54%; $SO_2$ 呈现低浓度促进、高浓度抑制的特点;NO在400  $\mu\text{L/L}$ 时促进效果最强,800  $\mu\text{L/L}$ 则产生抑制;HCl在10~30  $\mu\text{L/L}$ 范围内随浓度升高持续促进脱汞。机理研究表明,烟气组分通过竞争吸附、活性位点修饰、卤素转化与协同氧化等多途径影响脱汞过程。

**关键词:**吸附剂;脱汞;燃煤烟气;机理

中图分类号:X51;X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0139-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.024

## Effect of flue gas components on mercury removal performance using heavy liquid separation coupled with NaI-modified fly ash

CHEN Chuan-min\*, XIE Jun-zhe, LIU Song-tao, JIA Wen-bo, CAO Yue

(Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

**Abstract:**To address the challenge of controlling elemental mercury ( $Hg^0$ ) pollution in coal-fired flue gas, this study proposes a synergistic strategy of “heavy liquid separation-halide modification” using fly ash (FA) as a carrier. The active components, including unburned carbon and  $Fe_2O_3$ , were enriched from FA via a bromoform-ethanol heavy liquid separation system, followed by NaI impregnation modification to prepare a high-efficiency adsorbent. The effects of typical flue gas components ( $SO_2$ , NO, HCl) on the mercury removal performance of the modified adsorbent were systematically investigated, and the underlying mechanisms were elucidated using XPS characterization. The results indicate that the adsorbent modified with NaI after separation using a heavy liquid with a density of  $1.89 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  exhibited the highest mercury removal efficiency, reaching 99.54%.  $SO_2$  showed a promotional effect at low concentrations but an inhibitory effect at high concentrations. NO exhibited the strongest promotional effect at 400  $\mu\text{L/L}$ , while inhibition occurred at 800  $\mu\text{L/L}$ . HCl continuously promoted mercury removal within the concentration range of 10~30  $\mu\text{L/L}$ . Mechanistic studies revealed that flue gas components influence the mercury removal process through multiple pathways, including competitive adsorption, modification of active sites, halogen transformation, and synergistic oxidation.

**Key words:** adsorbent; mercury removal; coal-fired flue gas; mechanism

汞( $Hg$ )作为一种全球性污染物,具有长距离迁移、生物累积和高毒性等特征,对生态系统和人类健康构成严重威胁<sup>[1]</sup>。其中,元素态汞( $Hg^0$ )因其高挥发性与化学稳定性,在燃煤烟气汞排放中占比可达50%~90%,是烟气汞控制的关键难点<sup>[2-3]</sup>。目前,粉末活性炭喷射法是主流控制技术,但其存在成本高、热稳定性差、再生困难等局限<sup>[4-5]</sup>。因此,开发高效、低成本且热稳定性强的替代吸附剂尤为迫切。

粉煤灰(FA)作为燃煤电厂的副产物,具有资源

丰富、价格低廉的优势,是一种潜在的汞吸附材料<sup>[6]</sup>。其未燃尽碳(UBC)与金属氧化物(如 $Fe_2O_3$ )可提供吸附与催化活性位点<sup>[7-8]</sup>。为提高其脱汞性能,卤化物改性被广泛研究,其通过表面引入活性卤素位点促进 $Hg^0$ 氧化<sup>[9-10]</sup>。然而,粉煤灰中大量惰性铝硅酸盐组分可能掩蔽活性位点,限制改性效果。为此,重液分离法被引入以富集低密度的UBC和 $Fe_2O_3$ 等活性组分,该方法利用粉煤灰组分真密度差异,通过密度可控的重液体系实现UBC和 $Fe_2O_3$ 的选择性富集<sup>[11]</sup>,再结合卤化物改性,形成“重液分

收稿日期:2026-01-27;修回日期:2026-03-06

基金项目:国网河北能源技术服务有限公司项目(TSS2023-04)

作者简介:陈传敏(1973-),男,博士,教授,研究方向为燃煤污染控制,通讯联系人,hdccm@126.com。

离-卤化物靶向改性”协同策略,有望显著提升吸附剂的性能<sup>[12]</sup>。此外,实际烟气中常含 SO<sub>2</sub>、NO、HCl 等组分,这些气体可能通过竞争吸附、活性位点修饰或协同氧化等途径影响脱汞效率,其具体影响机制尚需系统阐明。目前,针对重液分离后粉煤灰在复杂烟气组分下的脱汞行为与机理仍缺乏深入研究,尤其是碘改性体系在不同气氛下的动态响应与失活机制还不够明确。

本研究拟采用溴仿-乙醇体系对粉煤灰进行重液分离,富集活性组分后通过浸渍法进行卤化物(NaBr、NaCl、NaI)改性,筛选出性能最佳的碘基吸附剂。系统考察 SO<sub>2</sub>、NO、HCl 等单一及复合烟气组分对脱汞性能的影响,结合 X 射线光电子能谱(XPS)表征手段,揭示不同气氛下的汞脱除机理与失活途径。研究结果有望阐明烟气组分对改性粉煤灰脱汞行为的调控机制,为重液分离耦合卤化物改性粉煤灰的实际应用提供理论依据,并为燃煤烟气汞污染控制及粉煤灰高值化利用提供新技术路径。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

原始粉煤灰(FA)取自河北省某燃煤电厂。FA 主要含有 SiO<sub>2</sub>(27.27%)和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(12.73%),主要以铝硅酸盐形式存在,这类物质不能促进 Hg<sup>0</sup> 的去除。少量金属氧化物(<5%),包括 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,能在一定程度上增强汞的去除,2.35%的烧失量(LOI)也有助于 Hg<sup>0</sup> 的去除。本研究使用的化学试剂包括三溴甲烷(试剂级,98%)、无水乙醇(分析纯,99.7%)及卤化物(NaBr、NaCl、NaI)。

### 1.2 实验方法

采用三溴甲烷(试剂级)与无水乙醇,按体积比 3:7、5:5 和 7:3 配制密度分别为 1.89×10<sup>3</sup>、2.18×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> 和 2.41×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> 的有机重液。配制时,先按比例量取两种液体,混合均匀后以密度计校验,必要时调整比例直至达到目标密度。

随后进行粉煤灰的重液分离:将重液注入离心杯至约 3/4 高度,加入 40 g 粉煤灰样品,并以少量同密度重液润洗杯壁,确保样品完全浸没。在 TDL-40B 型高速离心机中离心 45 min 后,用粗吸管分别收集上清悬浮物与底部沉淀。底部沉淀收集前需以少量同密度重液冲洗。上层悬浮物经抽滤、干燥后,得到分离粉煤灰样品,标记为 FAL1.89、FAL2.18 和 FAL2.41。

采用等体积浸渍法进行卤化物改性:称取 10 g

分离后粉煤灰置于 150 mL 聚四氟乙烯瓶中,加入卤化物溶液,室温下磁力搅拌 12 h,再于 115°C 烘箱中干燥 12 h。产物经研磨、过筛,即得卤化物改性粉煤灰吸附剂。通过调节卤化物种类与负载量,可制备不同改性样品。

### 1.3 实验流程

采用固定床吸附实验系统评估不同吸附剂的 Hg<sup>0</sup> 吸附性能。该实验系统由模拟烟气系统、Hg<sup>0</sup> 蒸气发生系统、固定床反应器、在线汞监测装置和尾气处理系统组成。所有烟气组分均由钢瓶气提供,并通过相应的质量流量控制器(D08-3E,七星,中国北京)精确控制。Hg<sup>0</sup> 蒸气由浸入水浴的 Hg<sup>0</sup> 渗透装置(VICI, Metronics Inc., 美国)提供。除非另有说明,将 0.2 g 吸附剂样品(60 目)置于内径 10 mm 的石英管反应器中部。模拟烟气的总流量保持在 1.2 L/min,包含 N<sub>2</sub>、4% O<sub>2</sub> 和 72.0 μg/m<sup>3</sup> 的 Hg<sup>0</sup>。采用汞分析仪(Lumex RA-915+, 俄罗斯)分别测试石英管入口和出口的 Hg<sup>0</sup> 浓度。废气经酸性高锰酸钾溶液吸收后排放。采用 Hg<sup>0</sup> 穿透率( $P$ )和 Hg<sup>0</sup> 吸附容量( $q$ )评价吸附剂的 Hg<sup>0</sup> 去除性能,如式(1)、式(2)所示。

$$P = (\rho_{\text{out}}/\rho_{\text{in}}) \times 100\% \quad (1)$$

$$q = [Q_v \rho_{\text{in}} \int_0^t (1 - \alpha) dt] / m \quad (2)$$

式中: $\rho_{\text{in}}$ 和 $\rho_{\text{out}}$ 分别为固定床入口、出口 Hg<sup>0</sup>(g)质量浓度,μg/m<sup>3</sup>; $q$ 为单位汞脱除量,μg/g; $Q_v$ 为总气体流量,L/min; $t$ 为时间,min; $m$ 为吸附剂质量,mg。

最后,实验后的粉煤灰吸附剂采用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo K-Alpha),对样品表面元素进行定性和定量分析,同时对元素化学价形态进行研究,并结合吸附剂的 Hg<sup>0</sup> 吸附性能,分析汞脱除机理。

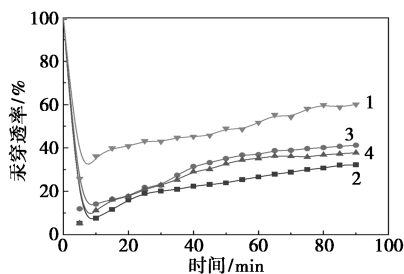
## 2 结果与讨论

### 2.1 不同吸附剂脱汞性能

实验先对密度为 1.89×10<sup>3</sup>、2.18×10<sup>3</sup>、2.41×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> 的有机重液分离出的粉煤灰以及 FA 进行固定床汞脱除实验。

图 1 显示,各样品的汞穿透率均呈先降后升、最终稳定的趋势。其中,FA 脱汞性能较差,其穿透率在 5 min 内迅速降至 26%,70 min 后稳定于 55% 左右;而经重液分离的粉煤灰穿透率则快速降至 10% 左右,后稳定于 30% 左右。其中,FAL1.89 的脱汞率最高,较 FA 提升约 1.2 倍。初步推测,这是由于

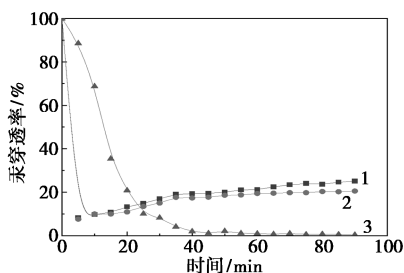
密度为  $1.89 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  的重液选择性富集了高含碳量与富金属氧化物的颗粒,其表面活性位点更多,可通过物理吸附与化学氧化的协同作用增强对汞的固定<sup>[13]</sup>。



1—FA;2—FAL1.89;3—FAL2.18;4—FAL2.41

图1 重液分离初步产物的汞穿透率曲线

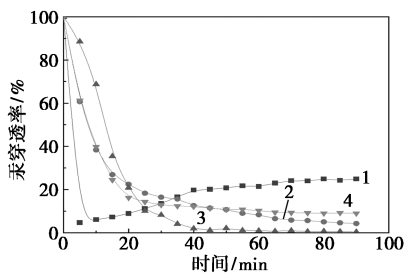
图2显示了用密度为  $1.89 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  重液分离后的粉煤灰组分进行卤化物浸渍改性的脱汞结果。其中,FAL1.89+NaI 样品的脱汞性能最优,吸附平衡时脱汞率达 99.54%,且其汞穿透率曲线呈现缓慢降至最低值的独特趋势。这可能是由于材料吸附容量增大,未在短时间内饱和,因而曲线表现出由快至慢的衰减特征<sup>[14]</sup>。



1—FAL1.89+NaCl;2—FAL1.89+NaBr;3—FAL1.89+NaI

图2 FAL1.89 进行卤化物改性后的汞穿透率曲线

为优化卤化物改性对重液分离粉煤灰的脱汞效率,细化研究了碘化钠与 FAL1.89 的质量配比。实验设置了 0.01、0.05、0.1 和 0.2 共 4 种比例。由图 3 可知,当质量比为 0.1 时,汞脱除率最高;增大或减



1—0.01;2—0.05;3—0.1;4—0.2

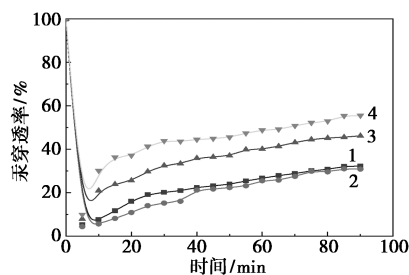
图3 不同比例下的汞穿透率曲线

小比例均导致效率下降,故最佳配比约为 0.1。初步推测,卤化物过量会因覆盖活性位点或盐析效应降低性能,而添加不足则无法实现充分改性<sup>[15]</sup>。

## 2.2 烟气组分对吸附剂脱汞性能的影响

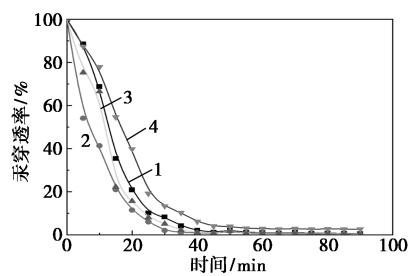
### 2.2.1 $\text{SO}_2$ 对吸附剂脱汞性能的影响

不同燃烧工况下,烟气中  $\text{SO}_2$  浓度有所不同,本节对 100、200、400  $\mu\text{L/L}$  的  $\text{SO}_2$  浓度对 FAL1.89 和 FAL1.89+NaI 粉煤灰吸附剂脱汞效率的影响进行了考察,固定床实验结果如图 4、图 5 所示。



1—FAL1.89+0  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$ ;2—FAL1.89+100  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$ ;  
3—FAL1.89+200  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$ ;4—FAL1.89+400  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$

图4 FAL1.89 的汞穿透率曲线



1—FAL1.89+NaI+0  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$ ;2—FAL1.89+NaI+100  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$ ;  
3—FAL1.89+NaI+200  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$ ;4—FAL1.89+NaI+400  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$

图5 FAL1.89+NaI 的汞穿透率曲线

图4显示,在无  $\text{SO}_2$  时,汞穿透率曲线先迅速降至最低点后缓慢回升。通入  $\text{SO}_2$  后,所有样品在 5 min 内穿透率均有所升高;在 0~10 min 期间,曲线呈下降趋势,约 10 min 时降至最低,随后缓慢上升。该现象可能与气体路径有关:切换至主路初期,旁路及吸收瓶中残留的  $\text{Hg}^0$  气体会逐渐释放,导致穿透率出现先降后升的趋势。加入 100、200、400  $\mu\text{L/L}$   $\text{SO}_2$  后,吸附剂在 90 min 的稳定脱汞效率分别为 69.18%、53.81%和 44.5%。效率随  $\text{SO}_2$  浓度升高呈现先升后降的趋势,说明低浓度  $\text{SO}_2$  对脱汞有一定促进作用,而高浓度  $\text{SO}_2$  则起抑制作用。

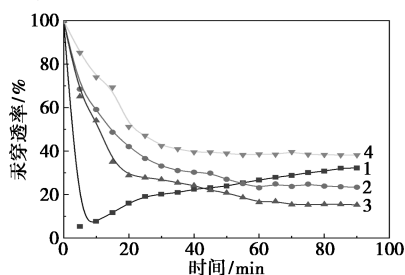
图5表明,经 NaI 改性后吸附剂的汞穿透率曲线与未改性样品明显不同,其穿透率缓慢降至最低值,并于 60~90 min 内相继达到平稳。这可能是由

于材料吸附容量增大,未在短时间内达到饱和,故曲线呈先快后慢的下降趋势。FAL1.89 的初期脱汞依赖吸附与氧化协同作用,但吸附位点饱和后仅氧化反应持续<sup>[16]</sup>;而 FAL1.89+NaI 因吸附容量大,吸附与氧化贡献相当,避免了因快速饱和和导致的汞浓度回升,因此穿透率曲线得以持续缓慢下降<sup>[17]</sup>。

值得注意的是,在所有 SO<sub>2</sub> 浓度下,FAL1.89+NaI 的稳定脱汞效率均显著高于 FAL1.89,说明重液分离耦合卤化物改性工艺赋予了粉煤灰吸附剂优异的抗 SO<sub>2</sub> 性能。

### 2.2.2 NO 对吸附剂脱汞性能的影响

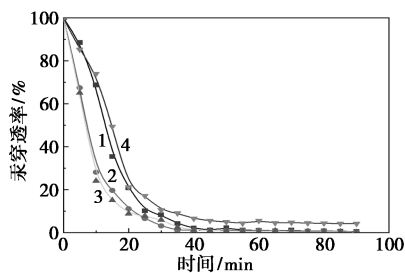
本节探究了 200、400、800 μL/L NO 对 FAL1.89 与 FAL1.89+NaI 脱汞效果的影响。如图 6 所示,NO 对 FAL1.89 的脱汞有明显促进作用。加入 NO 后,汞穿透率曲线先逐渐下降,随后在长时间内保持稳定,高效脱除时间显著延长,这与无 NO 时的趋势明显不同。加入 200、400、800 μL/L NO 后,吸附剂在 90 min 时的稳定脱汞效率分别为 76.64%、84.77% 和 61.86%,随 NO 浓度升高呈先升后降的趋势。



1—FAL1.89+0 μL/L NO;2—FAL1.89+200 μL/L NO;  
3—FAL1.89+400 μL/L NO;4—FAL1.89+800 μL/L NO

图 6 FAL1.89 的汞穿透率曲线

图 7 显示,经 NaI 改性后,吸附剂的汞穿透率曲线依然呈现缓慢降至最低、并于 60~90 min 达到平稳的特征。推测原因同样为:材料吸附容量增大,避免了因快速饱和和导致的汞浓度回升,故曲线呈先快后慢的持续下降趋势。



1—FAL1.89+NaI+0 μL/L NO;2—FAL1.89+NaI+200 μL/L NO;  
3—FAL1.89+NaI+400 μL/L NO;4—FAL1.89+NaI+800 μL/L NO

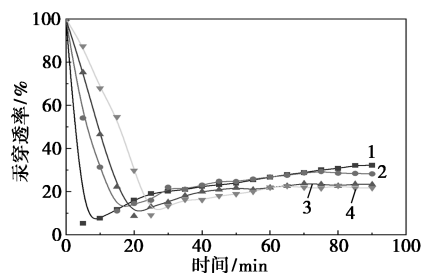
图 7 FAL1.89+NaI 的汞穿透率曲线

对比图 6 与图 7 可发现,NaI 改性显著增强了材料在 NO 气氛下的脱汞稳定性,具体表现为 2 方面:一是平稳阶段延长,FAL1.89 在 400 μL/L NO 下平稳阶段约维持 30 min,而 FAL1.89+NaI 可维持 40 min,推测因 C—I 键提供了额外的化学吸附位点,弥补了 UBC 物理吸附饱和后的效率缺口;二是抗高浓度 NO 抑制能力提升,FAL1.89 在 800 μL/L NO 下效率较 400 μL/L 下降约 23%,而 FAL1.89+NaI 仅下降约 5%,可能因为 C—I 键的氧化作用受 NO 竞争的影响小于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化,且双活性位点 C—I+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 降低了单一活性位点被抑制的风险。

当 NO 浓度升至 800 μL/L 时,脱除效率下降,主要归因于活性位点竞争与孔道扩散阻力增加;过量 NO 与 Hg<sup>0</sup> 竞争 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的 Lewis 酸位点,其作为强配体与 Fe<sup>3+</sup> 形成稳定的 Fe<sup>3+</sup>-NO 络合物,占据催化氧化位点,降低了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化活性;同时,NO 在 UBC 孔道内物理吸附量增加,部分堵塞介孔,延长了 Hg<sup>0</sup> 的扩散路径并降低了传质效率。这表明 NO 对 FAL1.89+NaI 的促进作用存在浓度阈值,超过该阈值后,抑制效应将部分抵消其促进作用。

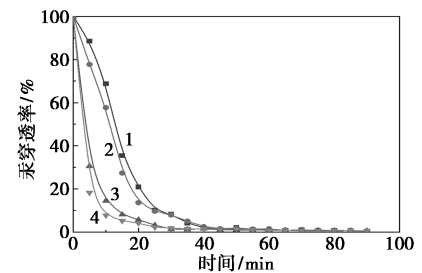
### 2.2.3 HCl 对吸附剂脱汞性能的影响

本节探究了 10、20、30 μL/L HCl 对 FAL1.89 与 FAL1.89+NaI 脱汞效果的影响,如图 8、图 9 所示。



1—FAL1.89+0 μL/L HCl;2—FAL1.89+10 μL/L HCl;  
3—FAL1.89+20 μL/L HCl;4—FAL1.89+30 μL/L HCl

图 8 FAL1.89 的汞穿透率曲线



1—FAL1.89+NaI+0 μL/L HCl;2—FAL1.89+NaI+10 μL/L HCl;  
3—FAL1.89+NaI+20 μL/L HCl;4—FAL1.89+NaI+30 μL/L HCl

图 9 FAL1.89+NaI 的汞穿透率曲线

在 FAL1.89 组中,通入 HCl 后,汞穿透率曲线呈现先降后升的趋势,高效脱除时间显著延长,表明 HCl 对改性粉煤灰脱汞有重要促进作用。加入 10、20、30  $\mu\text{L/L}$  HCl 后,稳定脱汞效率分别为 71.79%、76.68% 和 78.36%,且随 HCl 浓度升高而逐渐升高。

图 9 中, FAL1.89+NaI 汞穿透率曲线缓慢下降至平稳,并且汞脱除效率随 HCl 浓度升高持续提升,与  $\text{SO}_2$  的低促高抑以及 NO 的浓度阈值形成显著差异。与图 8 中 FAL1.89 的先下降后缓慢回升曲线不同, FAL1.89+NaI 在 HCl 气氛中呈现 0~60 min 缓慢下降,60~90 min 稳定无回升,且汞脱除效率比 FAL1.89 组平均提升 3 成以上。

### 2.3 不同气氛下吸附剂脱汞机理

#### 2.3.1 $\text{SO}_2$ 气氛下汞脱除机理分析

目前关于  $\text{SO}_2$  对  $\text{Hg}^0$  脱除的影响机理有两种观点,一种观点是  $\text{Hg}^0$  和  $\text{SO}_2$  具有相似的吸附位点,在吸附剂表面存在竞争吸附,因此当烟气中存在  $\text{SO}_2$  时会抑制  $\text{Hg}^0$  的脱除<sup>[18]</sup>。另一种观点认为烟气中的  $\text{SO}_2$  会破坏卤化物的活化位点,使其失活,从而降低吸附剂对  $\text{Hg}^0$  的脱除能力<sup>[19]</sup>。结合前文研究可知,重液分离耦合卤化物改性的粉煤灰样品上 C—O、C=O 等含碳基团及 C—I 共价基团是  $\text{Hg}^0$  的吸附位点,考虑到  $\text{SO}_2$  可能会竞争  $\text{Hg}^0$  的化学吸附位点,因此对反应后的样品进行了 XPS 分析。图 10 为 FAL1.89+NaI 在有/无  $\text{SO}_2$  气氛下反应后样品 C 1s XPS 谱图。

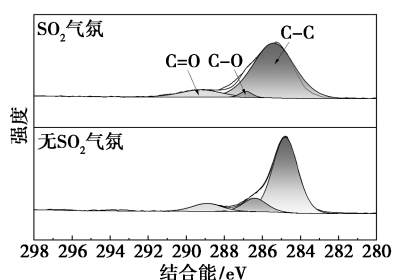


图 10 FAL1.89+NaI 在有/无  $\text{SO}_2$  气氛下反应后样品 C 1s XPS 谱图

通过分峰拟合,可以定量比较有/无  $\text{SO}_2$  气氛下反应后样品 C 1s 谱图中各组分峰面积比例的变化。XPS 分析表明,在  $\text{SO}_2$  气氛下反应后,吸附剂表面 C 1s 谱中 C—O 和 C=O 官能团的相对含量分别下降了 3.74% 和 5.66%, $\text{SO}_2$  或其氧化产物  $\text{SO}_4^{2-}$  会物理吸附或化学吸附在 C—O 位点上,占据本用于  $\text{Hg}^0$  吸附/氧化的活性点,导致其在谱图中贡献降低,并且羰基是重要的  $\text{Hg}^0$  化学吸附和催化氧化位点,

$\text{SO}_2$  的竞争吸附会直接减少其有效数量。

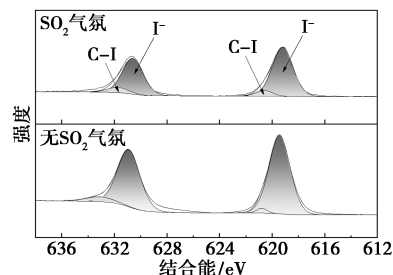


图 11 FAL1.89+NaI 在有/无  $\text{SO}_2$  气氛下反应后样品 I 3d XPS 谱图

XPS I 3d 谱通常包含  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  双峰,其峰位和峰形变化是判断碘化学态和反应路径的关键。XPS 分析表明(图 11),I 作为活性的卤素源,其相对含量从无  $\text{SO}_2$  时的 9.94% 大幅降低至有  $\text{SO}_2$  时的 2.14%,其强度的显著减弱直接证明了活性碘物种在反应中被大量消耗或转化。同时,C—I 键作为卤化改性的目标产物以及主要吸附点位,其总体含量也随 I 的减少而减少,这说明了活性位点被破坏。研究表明, $\text{SO}_2$  会与 C—I 共价基团发生化学反应,产生  $\text{SOI}_2$ ,导致共价态碘转变成离子态碘,减少了 C—I 基团的含量占比<sup>[20]</sup>。值得注意的是, $\text{SO}_2$  气氛下反应后样品在结合能为 620.8 eV 处,C—I 键的含量不降反升,初步推测其原因是相同位置还存在着  $\text{I}^0$  的峰,可能是 I 被烟气中的  $\text{O}_2$  或  $\text{SO}_2$  氧化生成, $\text{I}^0$  对  $\text{Hg}^0$  的氧化能力远弱于活性 I,这也间接证明  $\text{SO}_2$  导致了活性卤素位点的氧化失活。这表明  $\text{SO}_2$  不仅竞争吸附位点,更将部分活性 I 氧化为惰性的  $\text{I}^0$ ,导致其无法有效氧化  $\text{Hg}^0$ 。因此, $\text{SO}_2$  通过竞争活性位点与破坏活性位点的双重途径抑制了改性粉煤灰对  $\text{Hg}^0$  的脱除。

上述分析表明  $\text{SO}_2$  的加入会抑制改性粉煤灰对  $\text{Hg}^0$  的吸附能力,然而,值得注意的是低浓度的  $\text{SO}_2$  加入时对改性粉煤灰的脱汞能力有一定的促进作用,而高浓度的  $\text{SO}_2$  则抑制了对  $\text{Hg}^0$  的脱除。这是因为  $\text{SO}_2$  在样品表面的解离不但生成了 S 活性位点,还生成了 O 位点,促进了改性粉煤灰对  $\text{Hg}^0$  的氧化脱除。

综上所述,在 100  $\mu\text{L/L}$  的  $\text{SO}_2$  加入模拟烟气后,一部分  $\text{SO}_2$  解离生成 S 活性位点和大量的 O 位点,这对  $\text{Hg}^0$  脱除有促进作用;另一部分  $\text{SO}_2$  与  $\text{Hg}^0$  产生竞争吸附并消耗 I 活化位点,这对  $\text{Hg}^0$  的脱除有抑制作用,但  $\text{SO}_2$  的浓度较低,因此产生的抑制作用效果不明显。在这两个因素的共同作用下,导致

改性粉煤灰的脱汞效率比无 SO<sub>2</sub> 时较高一些。当 SO<sub>2</sub> 浓度升至 200 μL/L 和 400 μL/L 时,此时产生的竞争吸附以及位点消耗更为剧烈,抑制效果更明显,因此导致脱汞效率逐渐降低。

### 2.3.2 NO 气氛下汞脱除机理分析

为阐明 NO 对脱汞过程的影响机理,对反应后吸附剂进行了 XPS 表征分析。如图 12 所示,在 400 μL/L 的 NO 下,C=O 官能团的相对含量较无 NO 时增加了约 16%,初步推测 NO 的氧化作用可能将部分碳物种进一步氧化为 C—O 和 C=O,使得表面氧化性增强,这些含氧官能团为 Hg<sup>0</sup> 提供了额外的吸附和氧化位点,有利于 Hg<sup>0</sup> 的脱除。

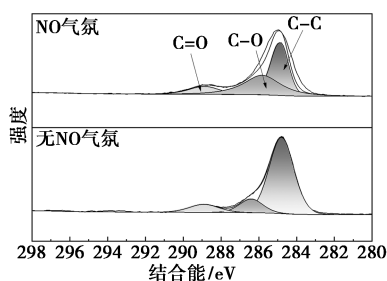
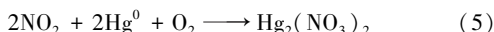
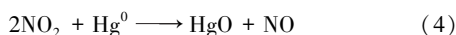
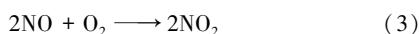


图 12 FAL1.89+NaI 在有/无 NO 气氛下反应后样品 C 1s XPS 谱图

研究发现,NO 会和模拟烟气中的 O<sub>2</sub> 反应生成 NO<sub>2</sub>,在 150℃ 的条件下,NO<sub>2</sub> 会在吸附剂表面与 Hg<sup>0</sup> 发生非均相反应,生成 Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 或 HgO<sup>[21]</sup>。反应方程如式(3)~(5)所示:



值得注意的是将加入的 NO 浓度提高到 800 μL/L 时,脱汞效率出现了略微的下降。有研究<sup>[22]</sup>指出,受 NO 浓度高低的影响,NO 既能促进 Hg<sup>0</sup> 的氧化也能阻碍 Hg<sup>0</sup> 的氧化。从式(3)、式(4)中可以看出,NO 既是反应物也是生成物,结合实验现象可以推断,当 NO 浓度升高至 800 μL/L 时,反应式(4)的逆反应速率上升,因此 Hg<sup>0</sup> 的脱除效率有所降低。

随着 NO 浓度从 0 增加至 400 μL/L,C—I 特征峰的相对强度提升 2.86%,而活性 I 物种相应减少,并且 C—I 键的峰数量以及面积增加,这说明 NO 的加入抑制了其消耗,并且此时 C—I 共价基团依然是 Hg<sup>0</sup> 的活性吸附位点(图 13)。结合之前 NO 对改性粉煤灰脱汞表现为低浓度促进高浓度抑制的现象,可以说明反应过程中很大一部分的 Hg<sup>0</sup> 被催化氧化后以气态形式逃逸。

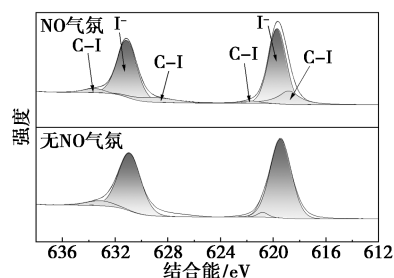


图 13 FAL1.89+NaI 在有/无 NO 气氛下反应后样品 I 3d XPS 谱图

### 2.3.3 HCl 气氛下汞脱除机理分析

研究<sup>[23]</sup>指出,HCl 的加入可以在炭基类吸附剂表面生成 HgCl<sub>2</sub> 这一物质,初步推测在 150℃ 的实验条件下,生成的 HgCl<sub>2</sub> 会被释放到烟气中。接下来结合 XPS 表征方法对通入 HCl 后在改性粉煤灰表面造成的改变进行分析。

图 14~图 16 展示了粉煤灰样品 FAL1.89+NaI 的 Cl 2p、C 1s 和 I 3d 的光谱图和峰拟合结果。可以看到,在样品 FAL1.89+NaI 中没有检测到 Cl 2p 峰的存在,这也证实了通入 HCl 气体后在改性粉煤灰表面生成的 HgCl<sub>2</sub> 又被释放到烟气中这一推测。并且研究<sup>[24]</sup>表明,烟气中的 Hg<sup>0</sup> 并不与 HCl 直接发生反应,而是与 HCl 在吸附剂表面解离的活性 Cl 原子发生反应,具体反应过程如式(6)~式(9)所示:

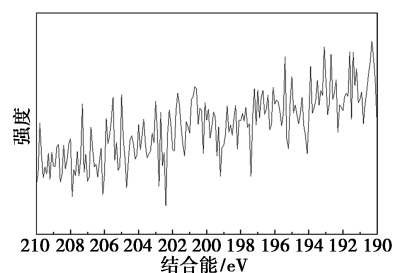
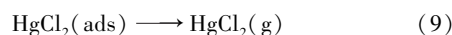
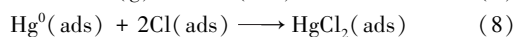
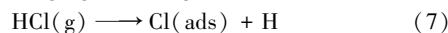
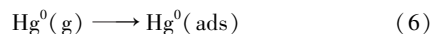


图 14 FAL1.89+NaI 在 HCl 气氛下反应后样品 Cl 2p XPS 谱图

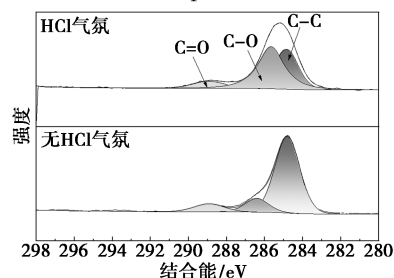


图 15 FAL1.89+NaI 在有/无 HCl 气氛下反应后样品 C 1s XPS 谱图

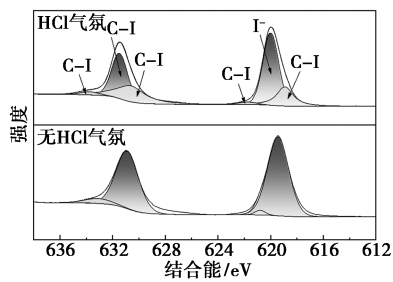


图 16 FAL1.89+NaI 在有/无 HCl 气氛下反应后样品 I 3d XPS 谱图

同时, FAL1.89+NaI 在有 HCl 气氛下含碳官能团含量为 19.64%, 相比于无 HCl 气氛下的含量仅降低了不到百分之一, 这说明 HCl 的加入后也抑制了这些含氧官能团的消耗。

有 HCl 气氛下反应后的 FAL1.89+NaI 的 C—I 基团含量为 29.8%, 比无 HCl 气氛下 FAL1.89+NaI 的 C—I 基团含量提高了 24.17%, 这说明 HCl 的加入对  $Hg^0$  与活性位点发生反应有一定的影响。研究表明, Cl 的自由基可以将  $Hg^0$  直接氧化, 无需克服过高的能量势垒<sup>[25]</sup>, 因此通入 HCl 后主要发生式(6)~式(9)的反应, 使大部分的  $Hg^0$  以  $HgCl_2$  的形式生成并释放到烟气中, 这使模拟烟气  $Hg^0$  浓度降低, 降低了  $Hg^0$  与活性位点发生反应的机会, 所以含氧基团与 C—I 键的含量并未减少。同时 HCl 的加入也有可能增加了粉煤灰中金属氧化物的活性晶格含量, 提高了改性粉煤灰对  $Hg^0$  的催化氧化能力。在这些因素的共同作用下, 改性粉煤灰的脱汞效率得到提高。

### 3 结论

(1) 采用密度  $1.89 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  的重液分离可有效富集粉煤灰中未燃尽碳与  $Fe_2O_3$  等活性组分。经 NaI 浸渍改性后, 脱汞效率提升至 99.54%, 穿透曲线呈缓慢下降趋势, 表明其具备优异的氧化与吸附协同性能。

(2)  $SO_2$  对脱汞呈现低浓度促进高浓度抑制的现象, NO 在  $400 \mu\text{L/L}$  时促进作用最强、 $800 \mu\text{L/L}$  则抑制, HCl 在  $10 \sim 30 \mu\text{L/L}$  的范围内随浓度升高持续促进汞的脱除。改性后材料在含  $SO_2$ 、NO、HCl 的复杂烟气中均表现出更强抗干扰性与稳定性, 适用于实际烟气环境。

(3) 烟气组分通过竞争吸附、活性位点修饰、卤素转化与协同氧化等途径影响脱汞性能。 $SO_2$  竞争碳基位点并消耗活性碘; NO 通过生成  $NO_2$  促进非

均相氧化; HCl 提供表面活性氯物种直接氧化  $Hg^0$  并脱附, 与碘改性体系协同增强。

### 参考文献

- [1] Ling Y, Wu J, Yang L, et al. ZnS-modified carbon nitride nanosheet with enhanced performance of elemental Hg removal: An experimental and density functional theory study [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2022, 39(6): 1-10.
- [2] 贺广兴, 邓启红. 城市天气类型及其对污染物质量浓度的影响 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(2): 799-804.
- [3] Streets G D, Lu Z, Levin L, et al. Historical releases of mercury to air, land, and water from coal combustion [J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 131-140.
- [4] 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, 29(10): 1775-1779.
- [5] Lee H S, Rhim J Y, Cho P S, et al. Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury [J]. Fuel, 2005, 85(2): 219-226.
- [6] 赵士林. 煤中添加剂对烟气汞形态转化和燃煤痕量元素迁移的机理研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019.
- [7] Zhao S, Pudasainee D, Duan Y, et al. A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 73: 26-64.
- [8] Zhou Q, Duan Y, Zhu C, et al. Adsorption equilibrium, kinetics and mechanism studies of mercury on coal-fired fly ash [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(7): 1405-1413.
- [9] Liu J, Cheney A M, Wu F, et al. Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 108-113.
- [10] 房靖华. 用真比重分离法研究一种飞灰残炭的生成途径和再燃特性 [J]. 燃料化学学报, 1998, (5): 74-79.
- [11] Liu Z, Zhang Y, Wang X, et al. Mercury removal based on adsorption and oxidation by fly ash: A review [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(10): 11840-11866.
- [12] Geng X, Hu J, Duan Y, et al. The effect of mechanical-chemical-brominated modification on physicochemical properties and mercury removal performance of coal-fired by-product [J]. Fuel, 2020, 266: 117041.
- [13] Hu Y, Zhang L, Li J, et al. In situ activation synthesis of tire-derived sorbents for efficient immobilization of elemental mercury from flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146558.
- [14] Wang H, Shen C, Duan Y, et al. Synergistic effect between  $H_2O$  and  $SO_2$  on mercury removal by activated carbon in  $O_2/CO_2$  conditions [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(4): 1195-1201.
- [15] 蒋雪萍, 王雪梅, 季宏兵. 粉煤灰的改性及应用研究进展 [J]. 化工新型材料, 2021, 49(S1): 78-82, 87.
- [16] 崔洪, 齐嘉豪, 张重杰. 对失效活性炭热再生过程的思考 [J]. 工业水处理, 2020, 40(9): 19-22, 29.
- [17] Geng X, Duan Y, Zhao S, et al. Study of mercury-removal performance of mechanical-chemical brominated coal-fired fly ash [J]. Energy & Fuels, 2019, 33(7): 6670-6677.
- [18] Liu J, Qu W, Joo S W, et al. Effect of  $SO_2$  on mercury binding on carbonaceous surfaces [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184: 163-167.

(下转第 151 页)