# 气氛对氧化物吸附气相砷的影响及机理分析

何梓谦,余圣辉,张 成,许 豪,方庆艳,陈 刚 (华中科技大学煤燃烧国家重点实验室,湖北武汉 430074)

摘 要:燃煤是有害重金属砷进入大气环境的主要途径,通过矿物质氧化物吸附气相砷是炉内控制砷 减排的有效方式。但燃煤烟气中含有大量酸性气体,包括 CO<sub>2</sub>、HCl、SO<sub>2</sub>等,会与矿物质氧化物结合, 占据吸附剂活性位点,减少气相砷的吸附容量。为了探究烟气中不同酸性气氛对氧化物吸附气相砷 的影响特性,选取燃煤飞灰中部分矿物质氧化物 CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为吸附剂,在两段式固定床反应器 中开展 700/900 ℃模拟烟气气氛、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛及含有 HCl、SO<sub>2</sub>气氛的模拟烟气条件下氧化物吸附气 相砷试验。样品吸附砷含量经 HCl 酸液提取后由原子荧光光度计测量,吸附剂比表面积和孔隙结构 特性由 BET 分析获得,样品微观形貌经 SEM 分析获得。结果表明,CaO 对气相砷的吸附效果最好,其 次是 MgO,900 ℃模拟烟气中 CaO 和 MgO 吸附气相砷量高于 700 ℃烟气,而 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在 700 ℃吸附气相 砷较多。O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下,MgO 和 CaO 对气相砷的吸附量少于相应燃烧气氛,而 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的气相砷吸附 量高于模拟烟气气氛。酸性气氛对氧化物吸附气相砷的影响与温度和氧化物种类有关:O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛 对 CaO 和 MgO 吸附气相砷起抑制作用,对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>起促进作用;烟气中 HCl 抑制 CaO 吸附气相砷, 对 MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附气相砷在 700 ℃表现为抑制作用,在 900 ℃时为促进作用;烟气中 SO<sub>2</sub>对 CaO 和 MgO 起抑制作用,对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>无明显影响。CaO、MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对气相砷以化学吸附为主,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比表 面积最大,对气相砷吸附作用最弱。

关键词:烟气气氛;气相砷;矿物质氧化物;吸附特性

中图分类号:X511 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2020)04-0190-06

# Effects of atmosphere on gas-phase arsenic adsorption by oxides and mechanism analysis

HE Ziqian, YU Shenghui, ZHANG Cheng, XU Hao, FANG Qingyan, CHEN Gang

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract**: Coal combustion is the main way for harmful heavy metal arsenic to enter the atmosphere.It is an effective way to control arsenic emission in-furnace by the adsorption of gaseous arsenic by mineral oxides i. However, coal-fired flue gas contains a large amount of acid gases, including  $CO_2$ , HCl,  $SO_2$ , etc., which will combine with mineral oxides, occupy the active site of the sorbents, and thereby reduce the gas-phase arsenic adsorption capacity.In order to understand the effect of acidic gas in flue gas on the adsorption of gaseous arsenic by oxides, some mineral oxides such as CaO, MgO and  $Fe_2O_3$  were selected as sorbents to carry out gas-phase arsenic adsorption experiments under 700 / 900 °C in simulated flue gas atmosphere. $O_2/CO_2$  atmosphere and the simulated flue gas containing HCl and  $SO_2$  atmosphere was prepared in a two-stage fixed bed reactor. The arsenic content of the samples was measured by atomic fluorescence spectrometer after extraction with HCl solution, the specific surface area and the pore structure of the adsorption effect on gas-phase arsenic, followed by MgO. The arsenic adsorption of CaO and MgO in the 900 °C simulated flue gas is higher than that of 700 °C, while  $Fe_2O_3$  adsorbs more arsenic at 700 °C. In the  $O_2/CO_2$  atmosphere, the amount of arsenic adsorbed by MgO and CaO is less than that of simulated flue gas, while the capacity of gaseous arsenic adsorbed by  $Fe_2O_3$  is higher than that of simulated flue gas. The effect of acidic gas on arsenic adsorption by oxides is related to the temperature and types of oxides. The  $O_2/CO_2$  atmosphere inhibits the adsorption of gas-phase arsenic adsorption of gas on the simulated flue gas. The effect of acidic gas on arsenic adsorption by oxides is related to the temperature and types of oxides. The  $O_2/CO_2$  atmosphere inhibits the adsorption of gas-phase arsenic adsorption by oxides

收稿日期:2019-11-12;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19111210

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFB0605105)

**作者简介:**何梓谦(1998—),男,广东东莞人,主要从事煤炭清洁利用研究工作。E-mail:heziqian@hust.edu.cn。通讯作者: 张成,副教授。E-mail:chengzhang@mail.hust.edu.cn

**引用格式:**何梓谦,余圣辉,张成,等.气氛对氧化物吸附气相砷的影响及机理分析[J].洁净煤技术,2020,26(4):190-195. HE Ziqian,YU Shenghui,ZHANG Cheng, et al. Effects of atmosphere on gas-phase arsenic adsorption by oxides and mechanism analysis[J].Clean Coal Technology,2020,26(4):190-195.



移动阅读

190

senic by CaO and MgO, and it promotes  $Fe_2O_3$ . HCl in simulated flue gas inhibits the adsorption of gas-phase arsenic by CaO, and it inhibits the adsorption of gaseous arsenic by MgO and  $Fe_2O_3$  at 700 °C and promotes at 900 °C.  $SO_2$  in the flue gas inhibites CaO and MgO, but has no significant effect on  $Fe_2O_3$ . CaO, MgO and  $Fe_2O_3$  are mainly chemisorbed by gas-phase arsenic,  $Fe_2O_3$  has the largest specific surface area, but the adsorption is the weakest.

Key words: flue gas atmosphere; gas-phase arsenic; mineral oxides; adsorption characteristics

# 0 引 言

燃煤烟气中的砷是造成环境污染的主要物质之一,具有严重的生物毒性<sup>[1]</sup>。煤中砷在煤燃烧过程 中挥发进入大气,在环境中易形成剧毒氧化物 As<sub>2</sub> O<sub>3</sub>和 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,污染环境且通过呼吸道、皮肤接触等进 入人体,并在人体中富集引发慢性中毒,危害人体健 康<sup>[2]</sup>。Tian等<sup>[3]</sup>对燃煤电厂 Hg、As、Se 的大气排放 量计算发现,2007年大气中砷总排放量达到 550.08 t。2011年中国发布《重金属污染综合防治"十二 五"规划》,提出到 2015年重点区域重点重金属污 染物(铅、汞、铬、镉、砷等)排放量比 2007年减少 15%。生态环境部于 2015年 12月陆续发布了《砷 污染防治技术政策》,对含砷燃煤使用、燃煤电厂与 燃煤工业锅炉的污染防治和管理工作提出明确要 求。因此对燃煤电厂烟气中砷排放进行控制是火电 行业的迫切需求。

 $O_2/CO_2$ 燃烧作为一种新型的燃烧方式,具有成 本低、易规模化、可改造存量机组等优势<sup>[4]</sup>,不仅可 使  $NO_x$ 排放量降至常规空气气氛下燃烧的 2/3 左 右,还可控制  $SO_2$ 排放<sup>[5]</sup>,是在技术上、经济上均具 有竞争力的  $CO_2$ 减排方法。 $O_2/CO_2$ 燃烧技术是以  $CO_2$ 替代  $N_2$ ,大量  $CO_2$ 与碳颗粒反应生成 CO,使碳 粒表面形成短暂的还原性气氛,这是与空气气氛燃 烧的最大区别,因此煤中砷的挥发和迁徙也会受到 影响<sup>[5]</sup>。Bithi 等<sup>[6]</sup>发现,随着  $O_2/CO_2$ 燃烧环境中 氧浓度增加,固体砷和铬含量均增加,而灰中最易挥 发的微量元素硒含量减少。此外,煤粉在管式炉富 氧燃烧试验中表明,温度低于 900 °C时, $O_2$ 浓度是影 响砷挥发的主要因素;高于 900 °C时, $CO_2$ 浓度是影

煤中砷属于半挥发性重金属,主要以硫化物形态存在<sup>[7]</sup>。煤粉燃烧时,砷发生气化、均相凝结和 异相吸附等过程<sup>[8]</sup>,最终分布在尾部烟气、飞灰以 及底渣中,其中飞灰中砷的占比可达 92%<sup>[9]</sup>。 Mahuli 等<sup>[10]</sup>研究了 Ca(OH)<sub>2</sub>、高岭土、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub> 对 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的吸附性能,发现 Ca(OH)<sub>2</sub>的吸附效果远 高于其他 3 种矿物。Bartoňov 等<sup>[11]</sup>研究发现,在旋 转飞灰中,砷含量与 CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量呈正相关,与  $Al_2O_3$ 呈负相关,且与 CaO 的相关性最高。张月 等<sup>[12]</sup>研究了金属氧化物吸附剂 CaO、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 对砷的吸附性能,发现在吸附温度范围内, $Fe_2O_3$ 比 其他 2 种吸附剂吸附性能更好。

此外,烟气组分对气相砷的吸附也有影响。张 月等<sup>[13-14]</sup>在富氧条件下研究了 NO、H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附气相砷的影响,发现高浓度 CO<sub>2</sub>、高浓度 SO<sub>2</sub>对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附气相砷有抑 制作用,低浓度 SO<sub>2</sub>对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附气相砷有 促进作用,且 O<sub>2</sub>含量增加在一定程度上减轻了高浓 度 SO<sub>2</sub>对吸附的抑制作用。H<sub>2</sub>O 促进气相砷的吸 附,NO 对气相砷的吸附影响不明显。Huang 等<sup>[15]</sup> 研究了 SO<sub>2</sub>、NO 对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附模拟烟气中 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能 力的影响,发现 SO<sub>2</sub>极少吸附于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附砷能力的影响较小,而 NO 与砷竞争占据带正 电的铝离子的反应位点,降低了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对砷的吸 附能力。

目前,矿物质氧化物吸附气相砷的研究主要集 中在 300 ℃低温区域,而 700/900 ℃高温区烟气气 氛对气相砷的吸附研究较少。本文采用恒定的砷源 发生装置,探究模拟烟气下 HCl、SO<sub>2</sub> 对 CaO、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 吸附气相砷的影响特性,以及富氧条件 下 CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 吸附气相砷的特性,并对吸附机 理进行分析。

# 1 试 验

#### 1.1 试验材料

试验用块状 CaO(天津大茂化学试剂厂)、块状 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(鼎鑫耐磨金属材料有限公司)、块状 MgO(营 口久丰镁制品有限公司)采用球磨研磨机均匀研 磨,研磨样品经筛分至粒径为 0.2~0.3 mm 备用。 吸附剂颗粒样品 X 射线荧光光谱(Shimadzu 公司 XRF-1800)分析结果见表 1。可知,所用吸附颗粒 样品的纯度高于 98%,可认为吸附剂颗粒与纯氧化 物的吸附效果一致。

#### 1.2 试验装置和样品制备

气相砷吸附试验在两段式固定床反应器中进行,试验系统如图1所示。系统包括AsH<sub>3</sub>(g)发生和As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附2部分,其中可移动式反应器中间可

表 1 氧化物成分 XRF 分析 Table 1 Composition of oxides by XRF

Samula	Content/%		
Sample	CaO	$\mathrm{Fe_2O_3}$	MgO
CaO	98.82	0.24	0.13
$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	0.16	98.69	0.33
MgO	_	_	98.21

流通烟气,底部安装不锈钢滤网,作为吸附剂颗粒气 相砷吸附室,试验时,取出可移动式反应器,将称量 好的吸附剂颗粒平铺于可移动式反应器底部,待试 验系统稳定至设定条件,将可移动式反应器放入管 式炉上段加热部位中间位置,保障吸附试验在恒温 区进行。为了模拟电厂实际烟气(SFG),根据某电 厂烟气测量结果,设定烟气中N2、O2、CO2、H2O的流 量分别占 77%、4.8%、13%、5.2%,总气体流量为 1.5 L/min。试验中KBH<sub>4</sub>完全反应,H<sub>2</sub>O来自所生成H<sub>2</sub> 的氧化。为了模拟富氧燃烧条件下吸附剂颗粒吸附 气相砷的特性,设置 0,、CO,流量为 21%、79%, HCl 和 SO,由气瓶提供,且控制 HCl 和 SO,含量为 500 μL/L。总气体流量为 1.5 L/min。砷源为 NaAsO<sub>2</sub><sup>[15]</sup>,通过与 KBH<sub>4</sub> 和 HCl 反应生成 AsH<sub>3</sub>, AsH,在700 ℃恒温条件下氧化,烟气中实际 As,O, 流量为 120 µg/g。吸附温度设置为 700 和 900 ℃, 吸附剂 0.5 g,吸附时间 30 min,吸附完成后将吸附 剂颗粒样品取出,在空气中冷却至室温并收集,每组 试验重复3次。





#### 1.3 样品分析

取 40 mg 吸附剂样品,用 10 mL 20% 盐酸在 80 ℃消解 40 min,消解液经定容、过滤、稀释<sup>[15-16]</sup>后, 稀释液采用吉天 AFS-8220 原子荧光光度计测定。 样品 孔 隙 结 构 采 用 美 国 Micromeritics 公 司 的 ASAP2020 测定仪测定,采用液氮(77 K)等温吸附 法,比表面积采用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)法 测定,平均孔径通过 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)公 式计算获得,吸附剂样品颗粒的微观形貌通过扫描 电子显微镜(ZEISS,Sigma300)分析。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 不同气氛 CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 对砷的吸附特性

图 2 对比了不同气氛下氧化物对气相砷的吸附 特性。可知,900 ℃时 MgO 在 4 种气氛下对气相砷 的吸附量均高于 700 ℃,而 900 ℃时 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在 4 种气 氛下对气相砷的吸附量均低于 700 ℃。O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气 氛下,MgO 和 CaO 对气相砷的吸附量少于相应燃烧 气氛,而 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的气相砷吸附量高于燃烧气氛。 HCl、SO<sub>2</sub>存在时,MgO 和 CaO 对气相砷的吸附量明 显少于相应燃烧气氛,且 700 ℃时含 HCl 气氛更明 显,900 ℃时含 SO<sub>2</sub>气氛更明显;700 ℃下 HCl 抑制 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对气相砷的吸附,900 ℃则表现出促进作 用;SO<sub>2</sub> 对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附气相砷无明显影响。整体来 看,CaO 对气相砷的吸附效果最好,其次是 MgO,燃 烧烟气中 CaO 吸附气相砷量最多。



Fig.2 Arsenic adsorptionunder different atmosphere

定义 P 为相对于  $O_2/N_2$ 气氛吸附砷的促进率, 其计算公式为

$$P = \frac{m_{\rm x,t} - m_{\rm 0,t}}{m_{\rm 0,t}} \times 100\%, \qquad (1)$$

其中,m<sub>0,t</sub>为模拟烟气气氛下样品对气相砷的吸附 量;m<sub>x,t</sub>为 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>、HCl、SO<sub>2</sub>气氛下气相砷的吸附 量;t 为测试温度。式(1)可用来评价相对于模拟烟 气,其余 3 种气氛对气相砷吸附的作用效果。P>0, 表现促进作用;P<0,表现抑制作用,计算结果如图 3 所示。



Fig.3 Effect of atmosphere on the adsorption of gas-phase arsenic in samples

由图 3 可知, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛对 CaO 和 MgO 为抑 制作用,900 ℃时 CaO 的砷吸附促进率为-42.63%, 相对于 700 ℃时的-15.70%,抑制作用明显;700 ℃ 时对 MgO 的砷吸附促进率为-45.99%,相比于 900 ℃时的-6.29%,抑制作用较明显,这可能与碳酸化 反应有关, CaO 和 MgO 均为碱土金属氧化物, 化学 性质相似,而 CaO 与 CO,反应生成性质比 MgCO,稳 定的 CaCO<sub>3</sub>。O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下,900 ℃时 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>砷吸附 促进率为 147.12%,促进效果最明显。HCl 对 CaO 吸附气相砷起抑制作用,700、900 ℃时砷的吸附促 进率分别为-35.66%、-36.78%;700 ℃时,HCl 对 MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附气相砷起抑制作用,其吸附促 进率分别为-29.73%、-23.68%,可见 HCl 对 MgO 的 抑制作用更明显;900 ℃时,HCl 对 MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸 附气相砷起促进作用,其吸附促进率分别为 34.26%、55.31%。SO2气氛对 CaO 和 MgO 吸附气相 砷起抑制作用,700、900 ℃时 CaO 吸附促进率分别 为-23.29%、-36.90%, MgO 为-42.43%、-27.02%, 可见 700 ℃时对 MgO 抑制作用更明显,900 ℃时对 CaO 抑制作用更明显,SO<sub>2</sub>对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附气相砷无明 显影响。

# 2.2 吸附剂比表面积和孔隙结构

各吸附剂比表面积和孔隙结构见表 2。可知, 氧化物吸附剂比表面积较小,这与吸附剂制备方式 有关,本试验吸附剂为粒径 0.2~0.3 mm 的颗粒状 氧化物,均通过块状氧化物研磨筛选得到;Fe,O,比 表面积最大, CaO和 MgO次之。通常认为, 比表面 积越大,可为吸附反应提供更多的活性位点,吸附效 果越好。结合图2和表2可知,比表面积不是决定 气相砷吸附的唯一因素,氧化物对气相砷的吸附能 力与表面活性位点数量有关,但是氧化物与气相砷 结合的化学键键能强度对高温时氧化物吸附气相砷 的影响更显著。研究认为,煤中痕量砷元素多富集 于硫铁矿等硫酸盐,其中富集于无机盐周围的砷在 燃烧过程以烟气形式与烟气颗粒、水蒸气等碰撞、吸 附,当遇到表面发达的吸附剂时,由于吸附剂表面存 在化学键,与砷相结合成稳定的砷酸盐[17-19]。此 外,吸附剂表面形貌结构影响烟气流通,颗粒微观结 构决定了气相砷吸附于吸附剂表面还是内部孔隙。

表 2 样品的比表面积、孔容、孔径 Table 2 Specific surface area, pore volume and pore size

of samples by BET

Sample	BET surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume/ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Mean pore size/ nm
CaO	5.27	0.030 8	23.34
$\mathrm{Fe_2O_3}$	11.79	0.030 6	18.00
MgO	4.71	0.002 1	19.78

# 2.3 吸附剂微观形貌

图 4 为 CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂样品颗粒的微 观形貌。可知, CaO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面粗糙、孔隙发 达,MgO 表面较平滑。从化学性质看, MgO 强于 CaO,而从图 2 吸附效果看, CaO 明显好于 MgO,这 与 SEM 结果一致。CaO 颗粒松散, 孔隙发达, 能够 过滤更多烟气中气相砷,除了表面能够吸附气相砷 外,颗粒内部孔隙表面活性位点也可吸附气相 砷; MgO 较为密实,除了暴露在表面的吸附位点外, 颗粒物内部对烟气中气相砷几乎无吸附作用。结合 表 2 和图 4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有较大的比表面积, 能够暴露 更多的活性位点,但 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附酸性气体的活性低 于 MgO 和 CaO, 因此吸附效果最差, 说明气相砷的 吸附量主要取决于吸附剂化学性质。通过测量流经 吸附剂的烟气量发现,流经 CaO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的气流量 明显大于 MgO。MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂颗粒的堆积密 度大于 CaO,因此 MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂颗粒置于可 移动式反应器时,填充厚度小于 CaO,结合图 4 中 CaO 颗粒表面形貌,可推断 CaO 吸附剂颗粒参与实际反应的接触面积比 MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂颗粒大。综合来看,CaO 吸附剂颗粒吸附气相砷的通道面积大于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 MgO。



图 4 吸附剂微观形貌 SEM 图 Fig.4 SEM pictures of adsorbents microstructure

#### 2.4 吸附机理

CaO 吸附气相砷的机理与 MgO 一致,因此分析 CaO 吸附气相砷机理,便可以理解 CaO 和 MgO 吸附 气相砷过程。CaO 吸附气相砷,一般认为以化学吸 附为主,在700/900℃下,气相砷的物理吸收极少。 张军营等<sup>[1]</sup>认为,CaO 会与煤中砷化合物形成砷酸 盐,从而起到固砷作用(式(2))。本文发现,0,/ CO2气氛、HCl、SO2抑制 CaO 吸附气相砷,研究认为, CO2与 CaO 反应生成 CaCO3,使 CaO 表面碱性活性 位点减少,HCl、SO2相对于 CO2更易与 CaO 反应,因 此对 CaO 吸附气相砷的抑制作用更加明显<sup>[14]</sup>。通 常认为, CO2与 CaO 发生碳酸化反应温度在 600~ 800 ℃, 而本文在 900 ℃的 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下, 高浓度 的 CO2促进 CaO 碳酸化,该现象与 Yu 等<sup>[20]</sup>研究结 果相符,说明 CO,气化、O,/CO,气氛等高 CO,气氛能 够促进 CaO 在高温条件下发生碳酸化反应,进而抑 制气相砷的吸附<sup>[21-22]</sup>。文献[23]研究表明,模拟烟 气条件下,大量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>生成 FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,温度和烟 气酸性成分影响  $Fe_2O_3$ 中 Fe 的价态。本文中  $Fe_2O_3$ 的气相砷吸附效果低于 CaO 和 MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为化学作用,且弱于 CaO(式(3))。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比 表面积大,但颗粒表面缺少团状颗粒,主要为细小的 片状结构,且吸附As,O,的化学作用弱于CaO。O,/CO, 气氛和 HCl 能够改变 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的存在形式,进而改变 Fe,O,表面化学位点性质,由于 Fe,O,高温时的存在 形式具有易变性,气氛对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附气相砷的影响 随温度变化无定性规律。在测试温度条件下,SO, 几乎不与 Fe,O,发生反应,因此试验结果与模拟烟 气一致。

 $3CaO + As_2O_3 + O_2 \longrightarrow Ca_3As_2O_8$  (2)

$$\operatorname{Fe}_2 O_3 + \operatorname{As}_2 O_3 + O_2 \longrightarrow 2\operatorname{FeAsO}_4$$
 (3)

# 3 结 论

1)在模拟锅炉烟气气氛下, CaO、MgO和  $Fe_2O_3$ 对气相砷的吸附以化学吸附为主。

2)700、900 ℃下,模拟烟气、富氧、HCl 及 SO<sub>2</sub>四 种气氛中,CaO 对气相砷吸附量最高,这与 CaO 为 强碱性氧化物和比表面积较大有关;MgO 对气相砷 的吸附次之,主要因为 MgO 颗粒表面较平整、吸附 剂的比表面积较小;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对气相砷的吸附最少。

3)  $O_2/CO_2$ 气氛中,  $CO_2$ 及烟气中 HCl、SO<sub>2</sub>为酸 性气体, 易与 CaO 和 MgO 表面碱性位点结合, 从而 抑制气相砷的吸附; 但 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下气相 砷吸附明显高于其他气氛, 这可能与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中 Fe 的 存在形式有关, 不同 Fe 的氧化物对气相砷吸附的作 用效果不同, 温度影响 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的存在形式, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气 氛和 HCl 能够改变 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的存在形式, 进而改变 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面化学位点性质, 影响吸附强度。

#### 参考文献(References):

- [1] 张军营,任德贻,钟秦,等.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 Junying, REN Deyi, ZHONG Qin, et al. Restraining of arsenic volatility using lime in coal combustion [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000,28(3):198-200.
- [2] 郑刘根,刘桂建,高连芬,等.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 Liugen, LIU Guijian, GAO Lianfen, et al. Arsenic in Chinese coal:Its abundance, distribution, modes of occurrence, enrichment processes, and environmental significance [J]. ACTA Geoscientica Sinica,2006,27(4):355-366.
- [3] TIAN H, WANG Y, XUE Z, et al. Atmospheric emissions estimation of Hg, As, and Se from coal-fired power plants in China, 2007
   [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409 (16): 3078-3081.

#### 何梓谦等:气氛对氧化物吸附气相砷的影响及机理分析

- [4] 郑楚光,赵永椿,郭欣.中国富氧燃烧技术研发进展[J].中国电机工程学报,2014,34(23):3856-3864.
   ZHENG Chuguang,ZHAO Yongchun,GUO Xin.Research and development of oxy-fuel combustion in China[J].Proceedings of the CSEE,2014,34(23):3856-3864.
- [5] 刘慧敏,王春波,黄星智,等.富氧燃烧方式下煤中砷的挥发行为[J].化工学报,2015,66(12):5079-5087.
  LIU Huimin,WANG Chunbo,HUANG Xingzhi, et al. Volatilization of arsenic in coal during oxy-fuel combustion[J].CIESC Journal, 2015,66(12):5079-5087.
- [6] BITHI Roy, SANKAR Bhattacharya. Oxy-fuel fluidized bed combustion using victorian brown coal; An experimental investigation [J].Fuel Processing Technology, 2014, 117:23-29.
- [7] 郭欣,郑楚光,刘迎晖,等.煤中汞,砷,硒赋存形态的研究 [C]//中国工程热物理学会燃烧学学术会议论文集.北京:中 国热物理学会,2000;418-422.

GUO Xin, ZHENG Chuguang, LIU Yinghui, et al. Study on the occurrence of mercury, arsenic and selenium in coal [C]// Proceedings of Combustion Academic Conference of Chinese Society of Engineering Thermophysics. Beijing: Chinese Society of Engineering Thermophysics, 2000:418-422.

- [8] BISWAS P, WU C Y.Control of toxic metal emissions from combustors using sorbents: A review [J].Journal of the Air & Waste Management Association, 1998, 48(2):113-127.
- [9] WANG J, ZHANG Y, LIU Z, et al. Effect of coordinated air pollution control devices in coal-fired power plants on arsenic emissions
   [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(7): 7309-7316.
- [10] MAHULI S, AGNIHOTRI R, CHAUK S, et al. Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime [J].Environmental Science & Technology, 1997, 31(11): 3226-3231.
- [11] BARTOOVÁ L.Effect of CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in coal ash on the retention of acid-forming elements during coal combustion
   [J]. WSEAS Transactions on Power Systems, 2014, 9 (1): 486-494.
- [12] 张月,王春波,刘慧敏,等.金属氧化物吸附剂干法脱除气相 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>实验研究[J].燃料化学学报,2015,43(4):476-482.
  ZHANG Yue,WANG Chunbo,LIU Huimin, et al.Removal of gasphase As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dry process by metal oxide adsorbents[J].Journal of Fuel Chemistry and Technology,2015,43(4):476-482.
- [13] 张月,李文瀚,王春波,等.超声波辅助浸渍法制备 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附剂脱除气相 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的实验研究[J].燃料化学学报,2015,43(9):1134-1141.

ZHANG Yue, LI Wenhan, WANG Chunbo, et al. Experimental study on  $As_2O_3$  capture from gas phase using ultrasound-assisted

prepared  $Fe_2O_3/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent[J].Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(9): 1134–1141.

[14] 张月,王春波,刘慧敏.富氧燃烧模拟烟气中 SO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O 对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>气相砷吸附的影响[J].中国电机工程学报, 2017,37(6):1746-1752.
ZHANG Yue, WANG Chunbo, LIU Huimin. Impact of SO<sub>2</sub> on gas-phase arsenic removal by sorbent Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in simulated flue gas of oxy-coal combustion[J]. Proceedings of the

CSEE, 2017, 37(6):1746-1752.
[15] HUANG Y, YANG Y, HU H, et al. A deep insight into arsenic adsorption over γ - Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> in the presence of SO<sub>2</sub>/NO [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(4):4443 - 4450.

- [16] LI Shan, GUO Shengli, HUANG Xiao, et al. Research on characteristics of heavy metals (As, Cd, Zn) in coal from Southwest China and prevention method by using modified calcium – based materials [J].Fuel,2016,186:714-725.
- [17] WANG Chunbo, ZHANG Yue, SHI Yanhong, et al. Research on collaborative control of Hg, As, Pb and Cr by electrostatic – fabric-integrated precipitator and wet flue gas desulphurization in coal-fired power plants [J].Fuel, 2017, 210:527-534.
- [18] SWAINE Dalway J. Why trace elements are important [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65/66:21-33.
- [19] 方婷,煤矿区中铅的环境地球化学研究 [D].合肥:中国科学 技术大学,2015.
   FANG Ting. Environmental geochemistry of lead in coal mining

area [ D ]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015.

- [20] YU S, ZHANG C, ZHANG X, et al. Release and transformation characteristics of Na/Ca/S compounds of Zhundong coal during combustion/CO<sub>2</sub> gasification[J].Journal of Energy Institute, 2019,93(2):753-765.
- [21] WANG C, ZHAO L, HAN T, et al. Release and transformation behaviors of sodium, calcium, and iron during oxy-fuel combustion of Zhundong coals[J]. Energy & Fuels, 2018, 32:1242-1254.
- [22] GAO M, LYU P, YANG Z, et al. Effects of Ca/Na compounds on coal gasification reactivity and char characteristics in H<sub>2</sub> O/ CO<sub>2</sub> mixtures[J].Fuel,2017,206:107-116.
- [23] 许豪,张成,袁昌乐,等.模拟烟气气氛下矿物元素组分对砷的 吸附特性研究[J].燃料化学学报,2019,47(7):876-883.
  XU Hao,ZHANG Cheng,YUAN Changle, et al. Study on arsenic adsorption characteristics by mineral elements in simulated flue gas atmosphere [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2019,47(7):876-883.