

BiFeO_3 催化过一硫酸氢钾氧化脱除烟气中的单质汞

马宵颖, 赵毅, 许佩瑶, 金森, 梁旭阳

(华北电力大学 环境学院, 河北 保定 071003)

摘要:采用溶胶凝胶法制备了磁性催化剂铁酸铋(BiFeO_3)。在小型的鼓泡反应器上,利用 BiFeO_3 催化活化过一硫酸氢钾(PMS),开展烟气中单质汞脱除实验研究,考察了催化剂用量、PMS 浓度、初始溶液 pH、反应温度、烟气组分对汞脱除效率的影响并得到了最优的实验条件。当 BiFeO_3 用量为 0.5 g/L, PMS 浓度为 5.2 mmol/L, 溶液初始 pH 为 8, 反应温度为 70 °C 时,反应周期 100 min 内 Hg^0 的平均脱除效率可稳定达到 80%。为推测反应机理,以甲醇和叔丁醇为淬灭剂,间接地证明了催化氧化脱汞反应过程中的活性物种为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,且 $\cdot\text{SO}_4^-$ 处于主导地位。借助于 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、比表面积(BET)、磁滞回线(VSM)测试分析了催化剂的特性,利用原子荧光光度计测定了脱汞产物,由此推测了脱汞反应机理。

关键词: BiFeO_3 ; 过一硫酸氢钾; 汞; 机理

中图分类号: X511

文献标志码: A

烟气汞污染近年来被公认为继燃煤 SO_2 污染之后的又一大污染问题,尤其是燃煤电厂烟气汞排放控制已成为国际上研究的热点^[1]。针对燃煤电厂汞排放问题,2011 年 7 月我国发布的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2011)。该排放标准首次限定了重金属汞的排放浓度,规定燃煤电厂汞及汞化合物的排放标准不得高于 0.03 mg/m³。

一般认为,燃煤烟气中汞的形态主要有三种:单质汞(Hg^0)、氧化态汞(Hg^{2+})和颗粒汞(Hg^{P})^[2]。 Hg^{P} 和 Hg^{2+} 可利用现有的除尘装置和湿法烟气脱硫装置(WFGD)去除,而 Hg^0 不溶于水且易挥发,难以通过现有的污染物脱除设备去除。因而 Hg^0 的有效脱除是当今大气汞污染治理领域的难题。

目前,利用绿色的氧化剂如 H_2O_2 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PS)、 KHSO_5 (PMS)将 Hg^0 转化为 Hg^{2+} 从而利用 WFGD 脱除,是学者研究的热点。Liu^[3]用经典芬顿试剂($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)开展了脱除燃煤烟气中单质汞的实验研究,当 pH 为 3.4 时,单质汞的脱除率可以达到 100%。周长松等^[4-6]利用 Ti、Co、Cu 掺杂 Fe_3O_4 进行了非均相类 Fenton 脱汞实验研究,推测反应机理。因 H_2O_2 易于分解,Zhao^[7]利用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 进行了单质汞预氧化脱除实验。结果表明,当反应温度为 100 °C 时,加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可促使脱汞反应过程中产生大量的硫酸自由基,使汞脱除效率迅速提高。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在室温下较为稳定,Xu^[8]利用 Ag^+ 和 Cu^{2+} 活化 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进行了单质汞脱除实验,分别取得了 97% 和 74% 的脱汞效果。PMS 和 PS 在结构相似,都含有 O—O 键,但是相比 PS,其结构不对称更容易激发产生硫酸自由基。Xu^[9]利用石墨烯负载的 CoFe_2O_4 活化 PMS 降解塑化剂,实验表明 CoFe_2O_4 降解塑化剂过程起着重要作用,塑化剂降解率最高可达到 98%。但是上述催化剂中含有元素钴,吸收液中导致钴的溶出,产生二次污染。Jaafarzadeh^[10]利用纳米 Fe_2O_3 催化活化 PMS 产生 $\cdot\text{SO}_4^-$,实现了 2,4-二氯苯氧乙酸的降解,表明 Fe 与 Co 的催化作用相似。钙钛矿 ABO_3 型氧化物在工业中是非常重要的非均相催化剂,其中,铁酸铋(BiFeO_3),属于多铁性材料的一种,具有铁电性和反铁磁性,是当前多铁材料研究的热点之一。目前关于 BiFeO_3 催化 PMS 脱除单质汞的内容鲜有报道。本文采用溶胶凝胶法制备了磁性催化剂

收稿日期:2017-11-01;修回日期:2018-01-23.

基金项目:中央高校基本科研业务费重点项目(2014ZD41);国家科技部支撑计划(2014BAC23B04-06);国家重点研发计划(2016YFC0203705).

作者简介(通信作者):马宵颖(1982—),女,回族,新疆阜康市人,华北电力大学讲师,博士,主要从事大气污染控制研究, E-mail:ncepuyxm@163.com.

BiFeO₃,利用XRD,SEM,BET,VSM等表征其物理化学特性.在自主设计的实验台上,利用其催化活化PMS,氧化脱除烟气中Hg⁰.研究了催化剂的用量、PMS浓度、溶液初始pH、反应温度、烟气组分对Hg⁰脱除效率的影响,通过自由基淬灭反应,推测脱汞的反应机理.该实验为脱除大型燃煤电厂和垃圾焚烧电厂烟气中汞的脱除提供理论基础.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

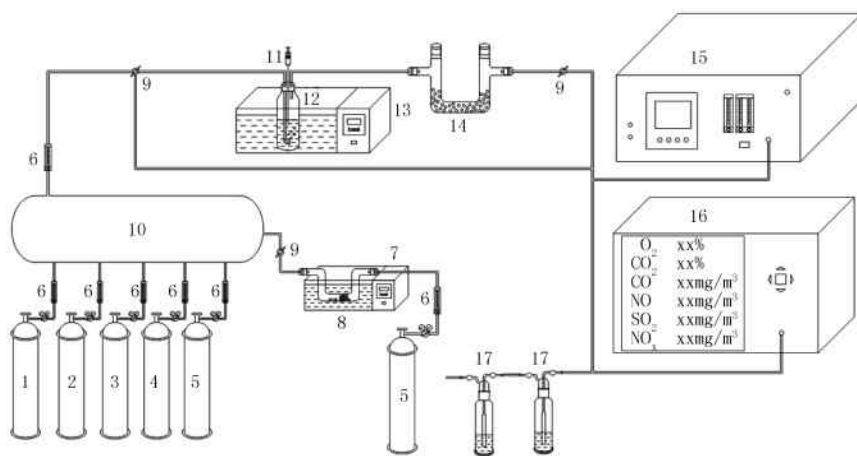
用分析天平按照摩尔比为1:1称取一定质量的Bi(NO₃)₃·5H₂O和Fe(NO₃)₃·9H₂O,溶于20 mL的HNO₃溶液中(质量分数为20%),于常温下搅拌30 min.当上述物质完全溶解后再加入适量的酒石酸络合剂(酒石酸与铁铋阳离子的摩尔比为1:1).将该反应溶液在60℃油浴下搅拌1 h,让其均匀混合,随后在150℃条件下加热搅拌使其充分反应,至溶液被完全蒸干,得到亮黄色干凝胶.用研钵研磨至细粉,放入马弗炉中,先在300℃下加热1 h,去除可能残留的水分以及硝酸,再将温度升高到600℃烧结2 h.粉末自然冷却到室温,得到催化剂BiFeO₃.

1.2 催化剂的表征

催化剂的物相由X射线衍射仪(Bruker D8 Advance,XRD)分析,入射线源为铜靶Kα₁靶射线,石墨单色器过滤,扫描范围2θ为5°~90°,测量精确度:±0.000 1°,检测波长λ=0.154 06 nm,扫描速度:0.02°/s.通过MPMS磁学测量系统(SQUID VSM,Quantum Design)进行测定催化剂的室温磁性.利用全自动比表面积与孔隙度分析仪(ASAP 2020,美国麦克公司),以氮气为吸附质,测定BiFeO₃在不同的相对压力下的吸附脱附等温曲线;测试前,样品在60℃真空条件下干燥12 h,然后在液氮温度77 K下测定氮气等温吸附脱附曲线,利用Brunauer Emmett Teller(BET)模型计算比表面积.催化剂的表面特征由扫描电子显微镜(SEM)(Hitachi S-4800,日本日立)测试.吸收液中形成的水溶性Hg²⁺,由原子荧光光度计(AFS-933,北京吉天)测定.

1.3 实验装置和步骤

实验装置如图1所示,实验的系统主要分为4个部分:模拟烟气系统、汞发生器系统、催化氧化反应系统、汞检测系统及其烟气分析系统组成.



1. SO₂钢瓶;2. NO钢瓶;3. O₂钢瓶;4. CO₂钢瓶;5. N₂钢瓶;6. 转子流量计;7. 汞发生器;8. 油浴锅;9. 三通阀;
10. 混气瓶;11. 取样器;12. 鼓泡反应器;13. 水浴锅;14. 干燥器;15. QM201H燃煤烟气测汞仪;16. J2KN烟
气分析仪;17. 尾气吸收瓶.

图1 实验流程图

模拟烟气系统由设备(1~5)组成,其中高纯N₂有两路,一路作为汞蒸气的载气,携带汞蒸气进入催化反应装置,另一路作为平衡气体.汞蒸气与N₂,SO₂,NO,O₂,CO₂以一定的比例在缓冲瓶(10)中混合,形成总气量为1 L/min含汞烟气,进入催化反应装置(12),经吸收液充分反应后,尾气导入QM201H燃煤烟气测

汞仪(11)(苏州青安仪器公司)测定残留的单质汞,烟气中 SO_2 , NO , O_2 , CO_2 的浓度由 J2KN 烟气分析仪(德国益康 RBR 公司)测定.实验所用的汞发生器(7)浸没于恒温油浴锅(8)中,温度恒定于 $60\text{ }^\circ\text{C}$, (7)内置的汞渗透管(美国 VICI, 渗透率 50 ng/m^3)于恒定压力及流速下,提供稳定的汞蒸气浓度.催化氧化反应装置是本实验核心装置,其为自制的鼓泡反应器,容积 500 mL ,内置 250 mL 的吸收液;鼓泡反应器的温度由集热式恒温加热磁力搅拌器(9)(DF-101S, 河南予华仪器有限公司)控制,数显恒温范围室温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$;吸收液的 pH 通过 HCl 和 NaOH 调节;所有管路均采用特氟龙管,加热带保温,温度设定为 $110\text{ }^\circ\text{C}$.单质汞的去除效率由式(1)计算:

$$\eta = \left(\frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

式中: η 为 Hg^0 的脱除效率,%; C_{in} 为 Hg^0 不经过反应器的浓度, mg/m^3 ; C_{out} 为 Hg^0 经过反应器后的浓度, mg/m^3 .

2 结果和讨论

2.1 磁性催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

图 2 为 BiFeO_3 晶体的 X 射线衍射图谱,从样品 BiFeO_3 的 XRD 图谱可以看到, 2θ 分别为 22.49° , 31.81° , 32.10° , 39.51° , 45.81° , 51.38° 和 57.01° 出现较强的衍射峰,相对应的布拉格晶面为 (101), (012), (110), (021), (202), (113) 和 (122),这与 BiFeO_3 标准的 X 衍射图谱(JCPDS 20-0169)一致,图 2 中没有发现 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 和未反应的前驱体的衍射峰,表明该样品具有高度结晶和钙钛矿结构.

铁酸铋晶体晶胞参数 $a = b = 5.773\text{ nm}$, $c = 6.915\text{ nm}$,晶胞体积为 186 nm^3 .由 XRD 半高宽化法(FWHM),根据 Scherrer 公式 $\beta = 0.89\lambda / (D \cos \theta)$, D 为平均晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长, β 为 X 射线衍射峰的半峰宽,以铁酸铋的 (110) 衍射峰 ($2\theta = 32.10^\circ$) 的半峰宽计算出样品的平均晶粒尺寸 $d_{\text{XRD}} = 32\text{ nm}$.晶体的平均尺寸与学者 An^[11] 计算结果 ($d_{\text{XRD}} = 39\text{ nm}$) 相近.

2.1.2 磁性分析

图 3 为室温下 BiFeO_3 催化剂的磁特性分析.如图 3 所示, BiFeO_3 催化剂磁滞行为不明显,其饱和磁化强度 M_s 为 0.08669 emu/g ,剩余磁化强度 M_r 为 0.00783 emu/g ,矫顽力 H_c 为 399 Oe ,表明在室温下 BiFeO_3 催化剂磁性较弱,可通过过滤、增加外加磁场强度,从而回收 BiFeO_3 催化剂,实现催化剂再利用.

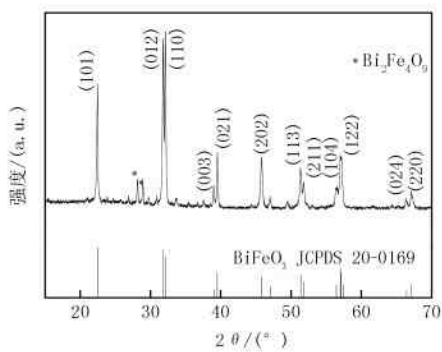


图2 BiFeO_3 晶体的XRD图

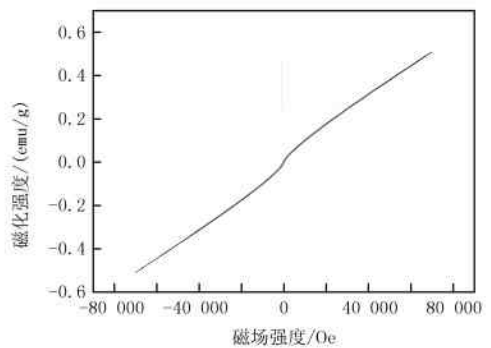


图3 室温下 BiFeO_3 的磁滞回线

2.1.3 铁酸铋的 SEM 分析

BiFeO_3 表面形态照片见图 4.从图 4 可以看出,制备的 BiFeO_3 催化剂均由许多规则的微晶体构成. BiFeO_3 晶粒大约为 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$,相比 Scherrer 公式计算出的晶粒尺寸较大,可能原因是一方面由于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温烧结,有利于 BiFeO_3 晶体均匀增长,另一方面 BiFeO_3 微晶体具有磁性,易发生团聚现象,导致颗粒尺寸较大.同时还可以观察到催化剂表面凹凸不平,其能够增加催化剂与反应物的接触面积,提高其催化性能.图 5 为 BiFeO_3 的氮吸附和解吸曲线,根据 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)对吸

附材料分类,该曲线符合典型的 II 曲线类型,属于无孔结构.借助 BET 模型计算 BiFeO₃ 比表面积为 0.294 8 m²/g,表明其比表面小,对 Hg⁰ 的吸附能力有限.

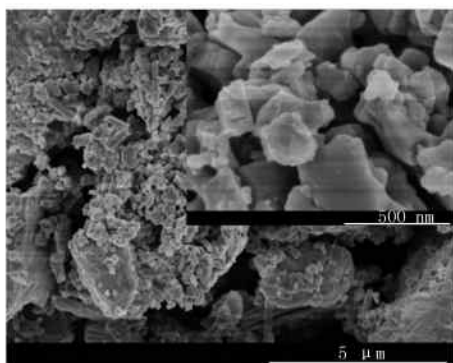


图 4 BiFeO₃ 催化剂的 SEM (插图为放大倍率下的 SEM 图)

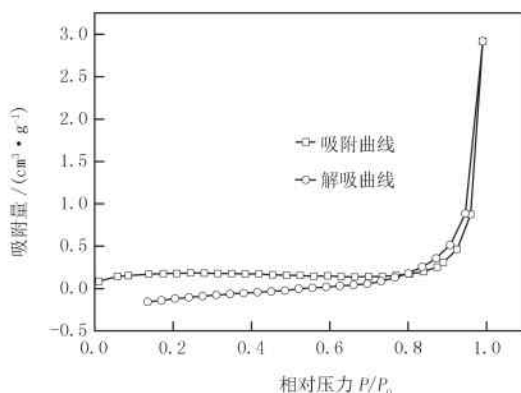
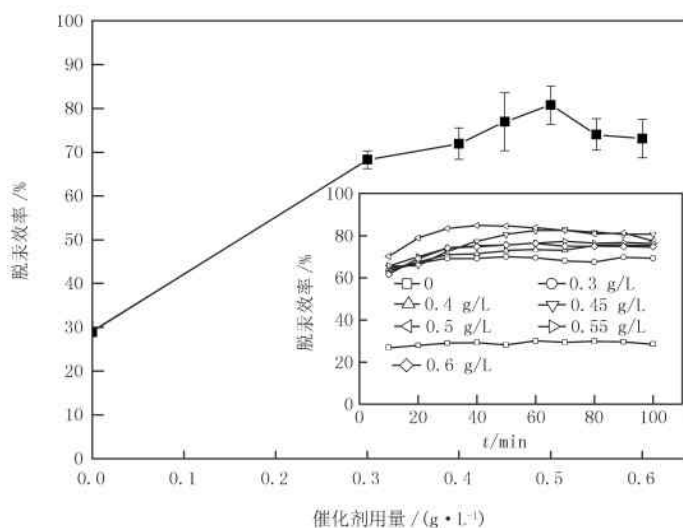


图 5 BiFeO₃ 催化剂的氮吸附和解吸曲线

2.2 BiFeO₃ 催化 PMS 脱除单质汞

2.2.1 BiFeO₃ 用量对单质汞脱除效率的影响

如图 6 所示,随着 BiFeO₃ 用量的增加,Hg⁰ 的脱除效率也逐渐提高.吸收溶液中无催化剂时,单独 PMS 的单质汞氧化效率低(仅为 28.88%),当加入少量的 BiFeO₃ (0.3 g/L),Hg⁰ 的脱除效率迅速增加到了 68.26%,这是因为 BiFeO₃ 表面存在大量的三价铁(≡Fe^{III}),在吸收液中,≡Fe^{III} 被 PMS 电离出 HSO₅⁻ 还原为活性物质 ≡Fe^{II},该物种可以活化 PMS 产生活性较强的强氧化的物质 ·SO₄⁻ 自由基,该自由基的氧化还原电位($E_0 = 2.6 \text{ V vs NHE}$)高于 ·OH 的氧化还原电位($E_0 = 2.73 \text{ V vs NHE}$)^[12],能氧化 Hg⁰,使其转化为水溶性的 Hg²⁺,达到汞脱除目的.继续增加 BiFeO₃ 的用量到 0.5 g/L,Hg⁰ 的脱除效率达到最高 80.76%.可能的原因是随着 BiFeO₃ 加入量的增加,反应体系中活性点位 ≡Fe^{II} 的数量越多,活化氧化 PMS 产生 ·SO₄⁻ 的速率越快,从而提高脱汞效率.当 BiFeO₃ 加入量超过 0.5 g/L 时,Hg⁰ 的脱除效率呈现缓慢下降趋势,可能是由于在有限的溶剂中加入过量的催化剂反而降低了固-液接触的有效比表面积,从而降低了 ·SO₄⁻ 的生成速率.



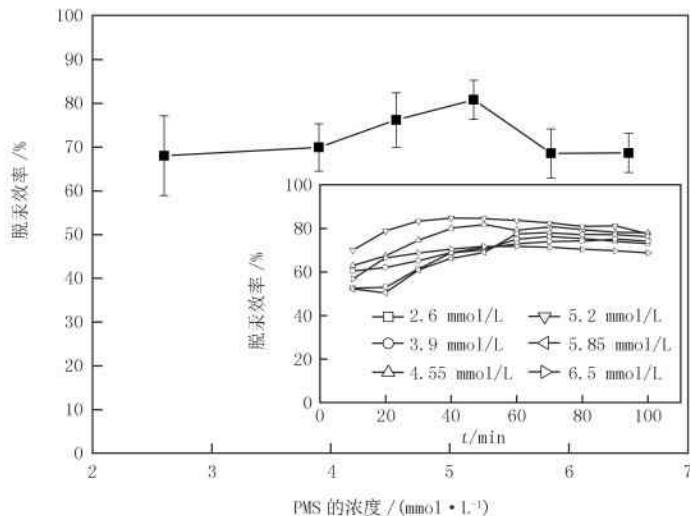
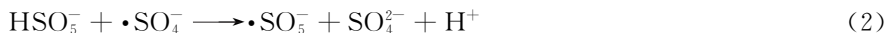
PMS, 5.2 mmol/L; pH=8; 反应温度, 70 °C; Hg⁰, 50 μg/m³; 反应时间, 100 min.

图 6 催化剂的用量对单质汞脱除效率的影响 (插图为汞脱除效率随时间变化曲线图)

2.2.2 PMS 浓度对单质汞脱除效率的影响

PMS 是产生硫酸自由基的前驱物,直接影响单质汞的氧化及脱除.图 7 为 PMS 浓度对单质汞脱除率的

影响.如图7所示, Hg^0 脱除效率随着 PMS 浓度增加呈现先增加后降低的趋势.在吸收溶液中增加 PMS 浓度,在中性介质中,相当于提高吸收液中 HSO_5^- 的浓度,其在 BiFeO_3 表面活性点上催化形成的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的浓度也随之增加,从而提高了脱汞效率,最高可以到达 80.76% (此时 PMS 浓度为 5.2 mmol/L).但是当 PMS 浓度超过 5.2 mmol/L 时,单质汞的脱除效率有所下降,可能有两方面原因:一方面吸收溶液中催化剂添加量一定(0.5 g/L)时,催化剂表面的活性点成为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 产生量的限制因素,从而影响了 Hg^0 的脱除效率;另一方面过量的 HSO_5^- 可能与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 反应产生活性较弱的 $\cdot\text{SO}_5^-$ (式 2)^[13],从而导致汞脱除率有所下降.



pH=8; 催化剂用量, 0.5 g/L; 反应温度, 70 °C; Hg^0 , 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 反应时间, 100 min.

图7 PMS 的浓度对单质汞脱除效率的影响(插图为汞脱除效率随时间变化曲线图)

2.2.3 反应温度对单质汞脱除效率的影响

图8显示了反应温度对单质汞脱除效率的影响.当反应温度为 30 °C 时,单质汞的脱除效率只有 41%.随着反应温度的升高,单质汞的脱除效率不断增加,当反应温度达到 70 °C 时,单质汞的脱除效率达到最大值 80.76%.根据文献,PMS 分子中的 O—O 键长为 0.145 3 nm^[14],键能介于 H_2O_2 (213.3 kJ/mol)^[15] 和过硫酸盐(140 kJ/mol)^[16] 的键能之间,说明低温下,PMS 分子相对稳定,产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的量少.提高反应温度,根据阿伦尼乌斯方程,有利于 PMS 中 O—O 键断裂,产生了更多的 $\cdot\text{SO}_4^-$ (式 3).当温度超过 70 °C 时,脱汞率随温度的升高呈现略微下降的趋势,可能的原因是在溶液中单质汞溶解度下降,导致脱汞效率有所降.



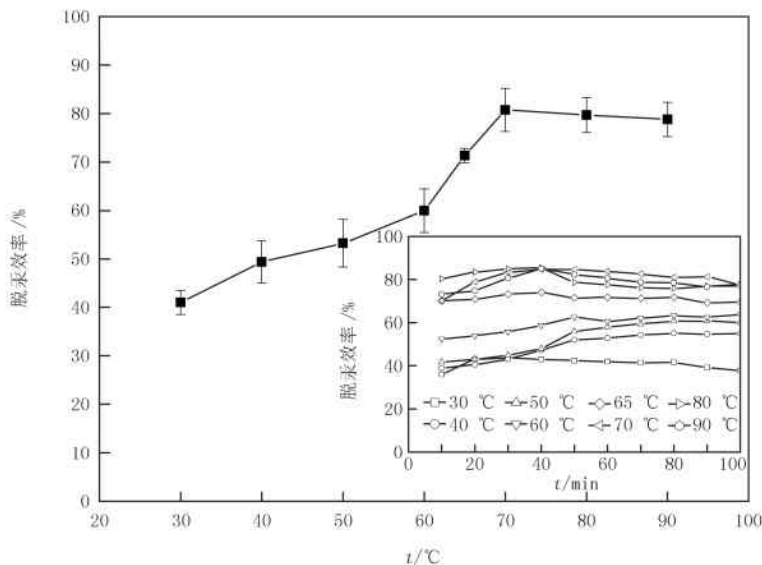
2.2.4 溶液 pH 对单质汞脱除效率的影响

PMS 为二元弱酸($\text{pK}_a=9.4$),根据电离平衡,溶液初始 pH 不同,其可离解为质子化程度不同的物种.酸性条件下,PMS 会形成全质子化的 H_2SO_5 ,不利于形成 $\cdot\text{SO}_4^-$,从而影响到单质汞的脱除,所以本文研究了在 pH 为 7~11 时,单质汞的脱除效率的变化,见图9所示.当吸收溶液初始 pH 为 7.0 时,单质汞的脱除效率为 78.78%,增加吸收液的 pH 到 8,脱汞效率增加到了 80.76%.可能的原因是当吸收液 pH 从 7.0 增加到 8.0 的过程中,吸收液中 $\cdot\text{SO}_4^-$ 或 HSO_5^- 逐步将溶液中的 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $\cdot\text{OH}$ ^[17],形成 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同氧化 Hg^0 的有利态势,因此脱除效率达到最高值.但当溶液 pH 超过 8.0 时,因为形成的过量 $\cdot\text{OH}$ 将掩蔽 $\cdot\text{SO}_4^-$ 成为主要物种,但其氧化能力弱于 $\cdot\text{SO}_4^-$,因而降低了单质汞的氧化效率.

2.2.5 烟气组分对单质汞脱除效率的影响

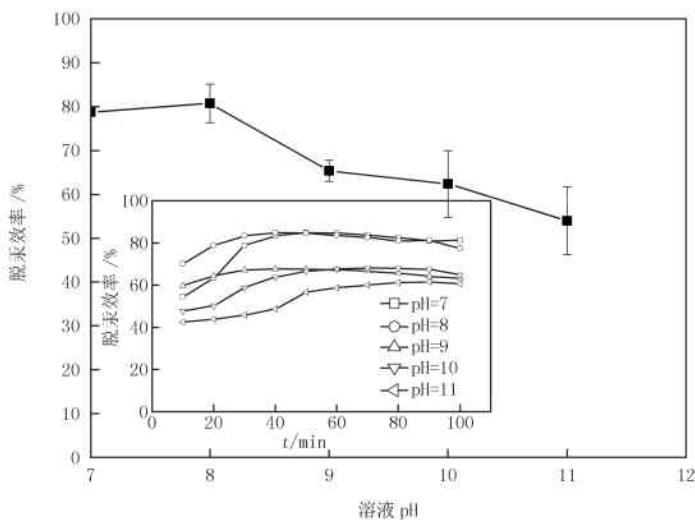
燃煤烟气有多种气体组成,如 SO_2 、 NO 、 O_2 、 CO_2 等,其含量会影响单质汞的脱除效率,因此研究了 O_2 及 CO_2 的体积分数、 SO_2 及 NO 质量浓度对单质汞脱除效率的影响,结果见图10.从图10可知,当 O_2 体积分数在 2%~8%, CO_2 体积分数为 5%~15% 区间时,汞去除效率维持在 80.69%,说明 O_2 和 CO_2 体积分数变化对单质汞脱除效率的影响较小.当烟气中 SO_2 的质量浓度在 0~1 000 mg/m^3 区间时,单质汞脱除效率

变化不明显.当 SO₂ 质量浓度超过 1 000 mg/m³,单质汞脱除效率呈现下降的趋势.可能的原因是,一方面高浓度 SO₂ 与 Hg⁰ 之间存在竞争作用,导致汞脱除效率下降;另一方面,高浓度 SO₂ 被 PMS 氧化形成了大量的 H₂SO₄,使得吸收液 pH 下降,从而影响了 PMS 的活性,导致脱汞效率下降.如图 10,当烟气中 NO 浓度从 0 增加到 500 mg/m³ 时,单质汞脱除效率为从 80.69% 增加到了 85.26%,这种现象可解释为 NO 被溶液吸收后产生了 NO₂.研究表明,在催化剂表面,NO₂ 可促使 Hg⁰ 被催化氧化形成 HgO(式 4),从而有利于单质汞的脱除.继续增加 NO 的浓度到 700 mg/m³,单质汞的脱除效率下降为 81.28%,可能此时高浓度 NO 与汞竞争氧化剂,从而影响了脱汞效率.



PMS, 5.2 mmol/L; pH=8; 催化剂用量, 0.5 g/L; Hg⁰, 50 μg/m³; 反应时间, 100 min.

图 8 反应温度对单质汞脱除效率的影响(插图为汞脱除效率随时间变化曲线图)



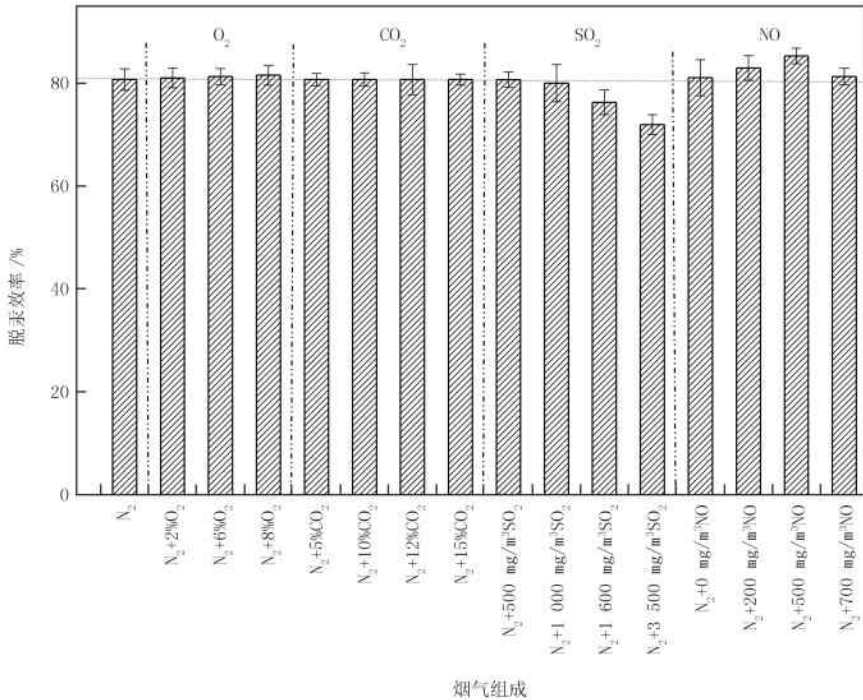
PMS, 5.2 mmol/L; 反应温度, 70 °C; 催化剂用量, 0.5 g/L; Hg⁰, 50 μg/m³; 反应时间, 100 min.

图 9 初始 pH 对单质汞脱除效率的影响(插图为汞脱除效率随时间变化曲线图)

2.2.6 平行实验

综合考虑石灰石膏湿法脱硫的工艺条件,确定了 BiFeO₃ 催化活化 PMS 脱除单质汞的实验条件:

BiFeO₃ 用量为 0.5 g/L, 溶液 pH 为 8, PMS 的浓度 5.2 mmol/L, Hg⁰ 的浓度 50 μg/m³, 反应温度 70 °C, 进行了烟气中单质汞脱除的平行试验, 实验结果见表 1.



PMS, 5.2 mmol/L; 反应温度, 70 °C; 催化剂用量, 0.5 g/L; Hg⁰, 50 μg/m³; pH=8.

图 10 烟气组分对单质汞脱除效率的影响

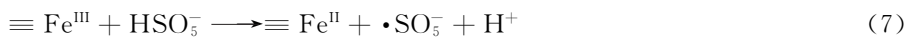
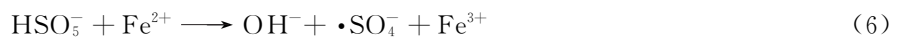
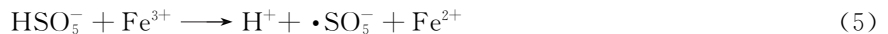
从表 1 可以看出, 在最佳实验条件下, 脱汞效率最高可达到 81.00%, 效率平均值为 80.68%, 表明 BiFeO₃ 催化 PMS 脱除烟气中单质汞的效果较好.

表 1 脱汞平行实验结果

| 实验次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 均值 | 方差 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 脱汞效率 / % | 80.73 | 80.23 | 80.98 | 80.50 | 81.00 | 80.68 | 0.29 |

2.3 单质汞的脱除机理

根据学者的研究^[18], 均相的 Fe³⁺ 活化 PMS 能够产生 ·SO₄⁻ 为主的活性成分(式 5, 6). 由此推测 BiFeO₃ 催化 PMS 脱除单质汞的机理可能如下: 在吸收液中, 催化剂表面的金属三价铁被 HSO₅⁻ 还原为≡Fe^{II}, 该物种与≡Co^{II}具有同样的活性, 可活化 PMS 产生大量的 ·SO₄⁻ (式 7, 8).



另外, ·SO₄⁻ 可以氧化水分子, 产生 ·OH, 或 ·SO₄⁻ 与 OH⁻ 反应生成羟基自由基(式 9, 10).



根据上述的研究, BiFeO₃ 催化 PMS 降解有机物反应过程中可能存在 3 种自由基 ·SO₄⁻、·OH 和 ·HSO₅⁻ 为了证明这些自由基的存在, 开展了自由基淬灭实验. 因 ·HSO₅⁻ 电极电位较低[E(·HSO₅⁻/SO₄²⁻) = 1.1 eV]^[19], 其氧化能力较弱, 在 Hg⁰ 氧化过程的作用可忽略不计, 甲醇(MeOH)与 ·OH 的反应速率为 (1.2~2.8) × 10⁹ mol/(L·s), 与 ·SO₄⁻ 的反应速率为 (1.6~7.8) × 10⁶ mol/(L·s), 而叔丁醇(TBA)与 ·OH

的反应速率高达 $(3.8\sim 7.6)\times 10^8$ mol/(L·s),与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的反应速率仅有 $(4\sim 9.1)\times 10^5$ mol/(L·s),因此利用 TBA 作 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂^[20,21],利用 MeOH 作 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 淬灭剂,以便验证反应机理.实验结果如图 11 所示,在最佳实验条件下,当吸收中加入 5 mmol/L 的 TBA 时,单质汞去除效率从 80.76% 降到了 72.65%,而吸收液中加入 5 mmol/L MeOH,单质汞的脱除效率从 80.76% 迅速降为 53.69%,表明汞脱除反应过程中, $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同起作用.

在最优实验条件下,测定了反应周期 100 min 的脱汞实验产物以进一步推测反应机理.利用原子荧光光度计对三个平行样品进行了测定,测得 Hg²⁺ 质量浓度分别为 15.64 μg/L,15.98 μg/L 和 15.61 μg/L.结果证明了 Hg⁰ 被 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 氧化反应的存在.

根据上述结果与分析推测,烟气中单质汞的脱除机理如式(11).



3 结 论

采用溶胶凝胶法制备了铁酸铋催化剂.表征分析表明,该催化剂为典型的钙钛矿结构,其表面呈现不规则颗粒状,凹凸不平,平均粒子直径约为 2~4 μm 左右.在最佳实验条件下,即 BiFeO₃ 用量为 0.5 g/L,PMS 浓度为 5.2 mmol/L,溶液初始 pH 为 8,反应温度 70 °C 时,反应周期 100 min 内 Hg⁰ 的平均脱除效率可达到 80%,由此提出了一种新的燃煤烟气脱汞方法.根据自由基淬灭实验推测了烟气中单质汞的脱除机理.

参 考 文 献

- [1] Yang S, Yan N, Guo Y, et al. Gaseous elemental mercury capture from flue gas using magnetic nanosized (Fe_{3-x}Mn_x)_{1-δ}O₄[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4): 1540-1546.
- [2] Cheng G, Bai B, Zhang Q, et al. Hg⁰ removal from flue gas by ionic liquid/H₂O₂[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 767-773.
- [3] Liu Y, Zhou J, Zhang Y, et al. Removal of Hg⁰ and simultaneous removal of Hg⁰/SO₂/NO in flue gas using two Fenton-like reagents in a spray reactor[J]. Fuel, 2015, 145: 180-188.
- [4] 周长松, 孙路石, 张安超, 等. 非均相类 Fenton 催化剂脱汞的实验与机理[J]. 化工学报, 2015, 66(4): 1324-1330.
- [5] Zhou C, Sun L, Zhang A, et al. Elemental mercury (Hg⁰) removal from containing SO₂/NO flue gas by magnetically separable Fe_{2.45}Ti_{0.55}O₄/H₂O₂ advanced oxidation processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 273: 381-389.
- [6] Zhou C, Sun L, Xiang J, et al. The experimental and mechanism study of novel heterogeneous Fenton-like reactions using Fe_{3-x}Ti_xO₄ catalysts for Hg⁰ absorption[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(3): 2875-2882.
- [7] Zhao Y, Hao R, Zhang P, et al. An integrative process for Hg⁰ removal using vaporized H₂O₂/Na₂S₂O₈[J]. Fuel, 2014, 136: 113-121.
- [8] Xu X, Ye Q, Tang T, et al. Hg⁰ oxidative absorption by K₂S₂O₈ solution catalyzed by Ag⁺ and Cu²⁺[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 158(2-3): 410-416.
- [9] Xu LJ, Chu W, Gan L. Environmental application of graphene-based CoFe₂O₄ as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of a plasticizer[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263: 435-443.
- [10] Jaafarzadeh N, Ghanbari F, Ahmadi M. Catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by nano-Fe₂O₃ activated peroxymonosulfate: Influential factors and mechanism determination[J]. Chemosphere, 2016, 169: 568-576.
- [11] An J, Zhu L, Wang N, et al. Photo-Fenton like degradation of tetrabromobisphenol A with graphene BiFeO₃ composite as a catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 225-237.
- [12] Adewuyi Y G, Khan M A, Sakyi N Y. Kinetics and modeling of the removal of nitric oxide by aqueous sodium persulfate simultaneously activated by temperature and Fe²⁺[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(2): 828-839.
- [13] Madhavan J, Maruthamuthu P, Murugesan S, et al. Kinetic studies on visible light-assisted degradation of acid red 88 in presence of metal-ion coupled oxone reagent[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(83): 8-14.

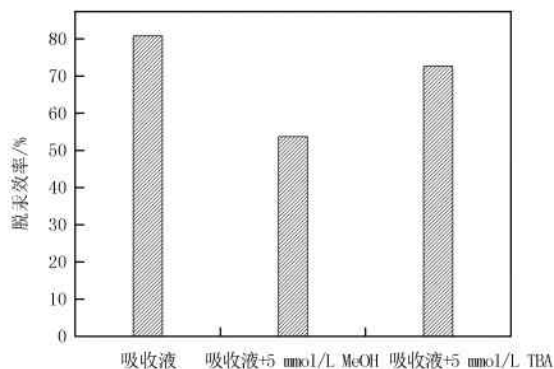


图 11 淬灭剂对单质汞脱除效率的影响

- [14] Flanagan J, Griffith W P, Skapski A C. The active principle of Caro's acid, HSO_5^- : X-ray crystal structure of $\text{KHSO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1984, 23(23): 1574-1575.
- [15] Guchhait S, Banerjee M, Konar R S. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of potassium persulphate ions in aqueous solutions at 50 °C in the presence of nitrogen gas and methacrylonitrile monomer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 43(4): 757-765.
- [16] Walter Reints, D A P, Hansgert Korth A, et al. O—O Bond Dissociation Enthalpy in Di(trifluoromethyl) Peroxide (CF_3OOCF_3) as Determined by Very Low Pressure Pyrolysis. Density Functional Theory Computations on O—O and O—H Bonds in (Fluorinated) Derivatives[J]. *Journal physical chemistry*, 2000, 104(46): 10713-10720.
- [17] Yu Z, Wang W, Song L, et al. Acceleration comparison between $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, and Co^{2+} /oxone for decolouration of azo dyes in homogeneous systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234: 475-483.
- [18] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705-3712.
- [19] Guan Y H, Ma J, Ren Y M, et al. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 5431-5438.
- [20] Zou J, Ma J, Chen L, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11685-11691.
- [21] Zhang T, Zhu H, Croué J P. Production of Sulfate Radical from Peroxymonosulfate Induced by a Magnetically Separable CuFe_2O_4 Spinel in Water: Efficiency, Stability, and Mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2784-2791.

Removal element mercury from flue gas using peroxymonosulfate solution catalyzed by BiFeO_3

Ma Xiaoying, Zhao Yi, Xu Peiyao, Jin Seng, Liang Xuyang

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

Abstract: BiFeO_3 magnetic catalyst was synthesized by the sol-gel method. The catalytic activity of BiFeO_3 was evaluated for the activated Peroxymonosulfate (PMS) for removal elemental mercury in flue gas at a self-design bubbling reactor. The effects of dosage of the catalyst, PMS concentration, solution pH, reaction temperature, and flue gas components on the removal of elemental mercury were investigated systematically, and the optimum conditions were obtained. The result indicated that the removal efficiency of elemental mercury was achieved 80% when PMS concentration was 5.2 mmol/L, dosage of the catalyst was 0.5 g/L, solution pH was 8 and the reaction temperature was 70 °C. What's more, it was demonstrated indirectly that $\cdot\text{SO}_4^-$ and $\cdot\text{OH}$ were the active species when Hg^0 was oxidized to Hg^{2+} , where tert-butyl alcohol and methyl alcohol were used as quenchers. BiFeO_3 catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), BET method, and hysteresis loop (VSM). The removal of mercury product was determined by atomic fluorescence photometer. The removal mercury mechanism was speculated eventually.

Keywords: BiFeO_3 ; peroxymonosulfate; elemental mercury; reaction mechanism

[责任编辑 赵晓华]