

化学链燃烧钴基载氧体炉内脱汞机理研究

冯 亮^{1,2}, 倪明国^{1,2}, 刘敦禹^{1,2}, 金 晶^{1,2}, 乌晓江³

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院 上海 200093; 2. 上海市动力工程多相流动与传热重点实验室, 上海 200093;

3. 上海锅炉厂有限公司, 上海 200093)

摘要: 煤化学链燃烧炉内脱汞对降低煤燃烧单质汞的排放有重要意义, 但是汞在载氧体作用下的氧化机制尚不明确。本文采用 Co_3O_4 载氧体在固定床反应器中进行脱汞实验, 并在线检测反应器出口 Hg^0 浓度。通过热力学计算揭示 Hg^0 的催化氧化机制。实验结果表明, HCl 与 Co_3O_4 的异相反应和 HCl 与 Hg^0 的均相反应对 Hg^0 脱除效率贡献都很大。随着 Co_3O_4 还原程度的增加, 其对 Hg^0 脱除效率急剧下降。计算结果表明, Hg^0 的氧化存在 3 种反应路径: Hg^0 与 Cl_2 反应生成 HgCl_2 ; Hg^0 与 Cl 反应形成 HgCl , 然后被 Cl/Cl_2 氧化形成 HgCl_2 ; Hg^0 与 O 反应生成 HgO , HgO 与 Cl_2O 反应生成 HgCl_2 。不同含 Cl 组分对 Hg^0 氧化的贡献率顺序为: $\text{Cl}_2 > \text{Cl} > \text{CoCl}_3$ 。本研究揭示炉内 Hg^0 氧化机制对炉内脱汞技术的开发和应用有重要意义。

关键词: Hg^0 氧化机理; 化学链燃烧; 氧载体

中图分类号: TK 16 文献标志码: A

Reaction mechanism of mercury removal by cobalt-based oxygen carrier for chemical looping combustion

FENG Liang^{1,2}, NI Mingguo^{1,2}, LIU Dunyu^{1,2}, JIN Jing^{1,2}, WU Xiaojiang³

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 3. Shanghai Boiler Works Co., Ltd., Shanghai 200093, China)

Abstract: Mercury removal during chemical looping combustion for coal is important in reducing elemental mercury emission. However, the oxidation mechanism of elemental mercury by oxygen carriers is still unclear. Mercury removal experiments were carried out in a fixed bed reactor using Co_3O_4 as the oxygen carrier, with online measurement of Hg^0 concentration at the outlet of the reactor. Hg^0 catalytic oxidation mechanism was also revealed through thermodynamic calculation. Experimental results show that both the homogeneous reaction between HCl and Hg^0 , and the heterogeneous reaction between HCl and Co_3O_4 contribute significantly to Hg^0 removal. With the reduction of Co_3O_4 , the removal efficiency on Hg^0 drops dramatically. Calculation results show that three reaction routes exist for Hg^0 oxidation: the reaction between HCl and Co_3O_4 produces Cl , Cl_2 , and CoCl_3 , which then reacts

收稿日期: 2020-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51706143)

第一作者: 冯 亮 (1993-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 化学链燃烧. E-mail: fengliangshangli@163.com

通信作者: 刘敦禹 (1984-), 副教授. 研究方向: 清洁燃烧. E-mail: liudunyu@usst.edu.cn

with Hg^0 to form HgCl_2 ; Hg^0 reacts with Cl and CoCl to form HgCl , which is then oxidized by Cl , Cl_2 , and CoCl_3 to form HgCl_2 ; Hg^0 reacts with lattice oxygen to form HgO , which then reacts with HCl to form HgCl_2 . Overall, the contributions of different Cl -containing components for Hg^0 oxidation follow the sequence of $\text{Cl}_2 > \text{Cl} > \text{CoCl}_3$. This attempt reveals the Hg^0 oxidation in a furnace and sheds light on the development and application of Hg^0 removal technology.

Keywords: Hg^0 oxidation mechanism; Chemical looping combustion; Oxygen carrier

煤炭燃烧产生的 CO_2 会引起温室效应,为减少 CO_2 排放,提出了多种新型捕集 CO_2 的技术,如:富氧燃烧、燃烧前和燃烧后捕集^[1]。其中,整体煤气化联合循环发电(IGCC)、富氧燃烧和化学链燃烧(CLC)技术的目标是采用提高 CO_2 浓度的方法,降低 CO_2 分离成本。CLC 技术可以产生高浓度的 CO_2 气体用以进行捕集、利用或储存,从而减少 CO_2 排放。在 CLC 技术中,煤不直接与空气接触,而是在还原反应器中被载氧体(M_xO_y)氧化。同时, M_xO_y 被还原为 M_xO_{y-1} ,然后被输送到氧化反应器中与氧气反应,并返回到氧化态^[2]。通常在 CLC 技术中使用的载氧体具有在炉内氧化 Hg^0 的潜力。

如果 Hg^0 可以在炉内高温下被氧化为 Hg^{2+} ,则 Hg^{2+} 可能会被粉煤灰吸附而逐渐形成 Hg^p ,随后可以通过布袋除尘器和烟气脱硫装置去除 Hg^p 。在此过程中,炉中足够长的反应时间可以提高 Hg^0 的脱除效率^[3]。目前, Fe_2O_3 已被广泛用作煤的 CLC 的载氧体,实验结果表明,还原反应器中 25% 的汞以 Hg^{2+} 的形式存在,氧化反应器中 54% 的汞以 Hg^{2+} 的形式存在。因此,在炉内将 Hg^0 转化为 Hg^{2+} 是可以实现的,而载氧体 Fe_2O_3 是实现 Hg^0 氧化的关键^[4]。

目前,已有学者对锅炉中汞的转化规律进行了研究,汞转化的关键因素包括温度、煤种和降温速率等^[5]。煤中的汞排放依赖于温度,当温度高于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,煤中的汞会随着煤燃烧而完全释放^[6]。并且,煤种和炉内停留时间对气相中汞的存在形式也有影响^[7]。具体而言,不同的煤中汞和氯的含量对气相汞排放量有很大影响。尤其在高温下,从煤中释放的氯主要以 Cl 的形式存在,然后形成 HCl 或 Cl_2 。在烟道气体温度降低的过程中,混合烟气中含 Cl 物质与 Hg^0/HgCl 反应可以生成 HgCl_2 ^[8]。此外, HgCl 到 HgCl_2 的转化速率比 Hg^0 到 HgCl 的转化速率快,因此, HgCl 是重要的中间体。在高

于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下, HCl 能够有效地氧化 Hg^0 。同时,在 $\text{Hg}^0/\text{O}/\text{H}/\text{Cl}$ 的反应体系中, Cl_2 对 Hg^0 的氧化速度比 HCl 的更快。而 Hg^0 和 Cl 之间的反应速度比 Hg^0/HgCl 和 Cl_2 之间的快^[9]。因此,含 Cl 组分对 Hg^0 的氧化速度依次为 $\text{Cl} > \text{Cl}_2 > \text{HCl}$ 。而且,降温速率对 Hg^0 的氧化也有重要影响,在 HCl 质量浓度为 300 ppm 、降温速率从 210 K/s 增加到 440 K/s 时, Hg^0 的氧化程度从 34% 提高到 86% ^[10]。

另一方面,催化剂作用下的 Hg^0 的氧化机理更加复杂。在 HCl 气氛下,纳米 Fe_2O_3 对 Hg^0 的氧化有显著的促进作用。该催化活性可能归因于迪肯反应,通过形成 Cl_2 促进了 Hg^0 的氧化^[11]。此外,在低温($<280\text{ }^\circ\text{C}$)下,Eley-Rideal 机制是最可能的 Hg^0 氧化途径;在 $280\sim580\text{ }^\circ\text{C}$ 下,Langmuir-Hinshelwood 机理为最有可能的 Hg^0 氧化途径;在高温($>680\text{ }^\circ\text{C}$)时, Hg^0 和 HCl 之间的均相反应机理以及 Langmuir-Hinshelwood 机理均有利于 Hg^0 的氧化^[12]。

目前,脱汞的研究缺乏 CLC 条件下 Hg^0 在载氧体表面催化氧化的机理,尤其是温度和载氧体的还原对 Hg^0 脱除的影响仍不清楚。同时,飞灰和载氧体的分离也不容忽视^[13]。在选择磁性载氧体时,通过比较铁磁矿石(例如 Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiFe_2O_4 和 MnFe_2O_4)和铁磁金属(例如 Co , Fe 和 Ni)的退磁温度,发现 Co 具有最高的退磁温度($1127\text{ }^\circ\text{C}$)^[14],其他矿物的退磁温度远低于 CLC ($800\sim950\text{ }^\circ\text{C}$)的温度范围^[15]。因此,利用钴基载氧体可以解决从煤灰中分离载氧体的困难。在分离过程后,钴基载氧体可以在燃烧过程中重复使用。因此,使用钴基载氧体作为载氧体是具有很好的工业应用价值的。然而,在 CLC 条件下,钴基载氧体对 Hg^0 氧化的机理研究很少。有关钴基氧化物催化作用的研究都集中在低温下进行,研究结果表明, Co^{3+} 是 Co 原子的最高氧化态,在 Hg^0 氧化过程中, Co^{3+} 能够夺取 Hg^0 的电子^[16]。

本文旨在探讨 CLC 中钴基载氧体氧化 Hg^0 的潜力、程度和机理。将 Co_3O_4 用作典型的 Co 基载氧体，实现在 CLC 条件下脱汞的目的。研究了 HCl 和 Hg^0 在 Co_3O_4 表面的催化反应机理，以及温度和载氧体还原对脱汞的影响。本文对炉中 Hg^0 的脱除提供了新的手段，与传统的喷入活性炭粉末脱除汞相比，在整体工艺成本和回收利用的成本方面具有较大优势。由于活性炭脱汞消耗的活性炭量巨大，且使用后很难回收再利用；而使用 Co_3O_4 作为氧化汞的载氧体，此过程不需要附加脱除设备，并且由于其具备磁性，可以在炉内使用后利用磁性回收，有利于回收再利用，减少成本。

1 实验装置及方法

1.1 实验装置

图 1 是本研究使用的脱汞实验台的系统图。本实验使用小型固定床反应器评价载氧体的脱汞性能。实验系统包括：配气装置(载气瓶)、汞发生装置(汞渗透管、U 型管、水浴锅)、反应装置(管式炉)、汞监测装置(燃煤烟气测汞仪)以及尾气处理装置(活性炭管和碱液洗瓶)。所使用的汞测量仪器为 QM201H，该仪器是痕量及超痕量汞检测的专用仪器，其测量范围在 $0.01\sim100\text{ }\mu\text{g/L}$ 之间，其检测下限不大于 $0.003\text{ }\mu\text{g/L}$ ，标准曲线的相关系数不小于 0.996，重复性及变异系数不大于 5%，因此汞测量手段误差较小。在每次实验时，均会使用已标定浓度的标准样先进行检测，每次使用系统中测得的汞浓度与标准样进行对比，时间 2 h 左右，当汞蒸气浓度数据波动不大于 5% 时，再开始

进行实验数据的采集。实验参数为：总气体流量为 1 L/min ，CO 流量为 20 ml/min ，200 目 Co_3O_4 的添加量为 100 mg ，加入的石英砂为 1 g ，NaOH 溶液的浓度为 0.8 mol/L ，汞的质量浓度范围为 $50\pm2\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 。

1.2 材料制备及评价

Co 和 SiO_2 购于阿拉丁化学公司。此外，为了获得 Co_3O_4 ，将 $50\sim70\text{ }\mu\text{m}$ 的 Co 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1.5 h，然后将其研磨至 $45\sim75\text{ }\mu\text{m}$ 的粒径范围^[17]。此外，汞测量装置为 QM201H 型燃煤烟气汞测量仪，测定单质汞的范围为 $0\sim1\text{ mg/m}^3$ 。在制备 Co_3O_4 时，当煅烧温度接近 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时，催化剂严重烧结，并且 Co_3O_4 的熔点为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ^[18]。因此，将实验温度范围选择为 $800\sim890\text{ }^\circ\text{C}$ ，在模拟中也使用相同的温度范围。此外，将反应器入口和反应器出口的 Hg^0 浓度表示为 C_i 和 C_o 。 Hg^0 的氧化效率由下式表示

$$\eta = (1 - C_o/C_i) \times 100\%$$

(1)

1.3 热力学计算

为了分析 Hg^0 氧化的反应过程，使用 FactSage 中的 Equilib 模块计算化学热力学平衡。在平衡分析中，在给定的压力、温度和系统组成的情况下，当整个系统的吉布斯自由能变 ΔG 为 0 时，意味着系统处于热力学平衡状态。在 FactSage 中，Equilib 模块可以帮助判断反应过程。吉布斯自由能 G 也用作判断在特定温度下可能发生的反应。任何化学反应的吉布斯自由能变都可以用产物的吉布斯自由能变减去反应物的吉布斯自由能变来表示。如果吉布斯自由能变小于零，则意味着化

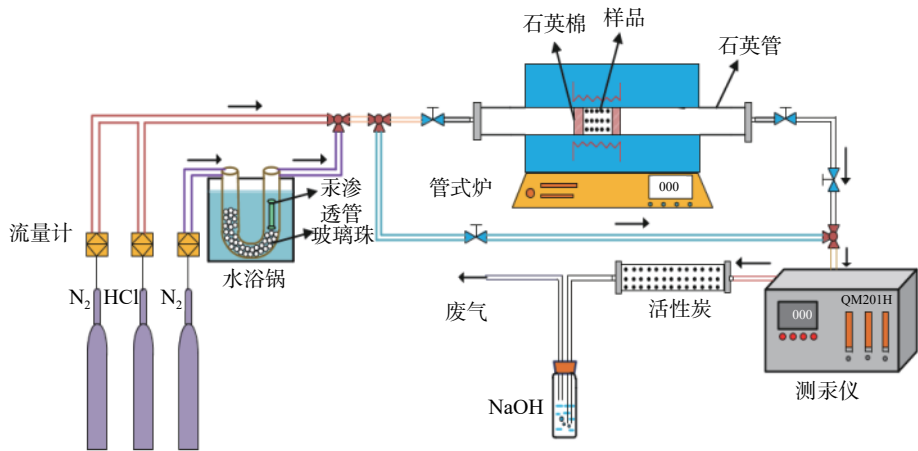


图 1 脱汞实验台系统
Fig.1 Experimental system of Hg^0 removal

学反应在没有外部能量输入的情况下可以自发产生;如果吉布斯自由能变大于零,则意味着化学反应不能自发进行。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta G_p - \Delta G_r \quad (3)$$

式中: ΔH 为焓变; ΔS 为熵变; T 为温度; ΔG_p 为产物的吉布斯自由能变; ΔG_r 为反应物的吉布斯自由能变。

2 脱汞实验

2.1 不同对照组的 Hg^0 脱除实验

图2是 SiO_2+Hg^0 、 $\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Hg}^0$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 的4个实验中 Hg^0 的氧化效率图,该实验所使用的 HCl 质量浓度为 50 ppm。此对照组的结果表明, Hg^0 的氧化效率遵循以下顺序: $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0 > \text{HCl}+\text{Hg}^0 > \text{Co}_3\text{O}_4+\text{Hg}^0 > \text{SiO}_2+\text{Hg}^0$ 。

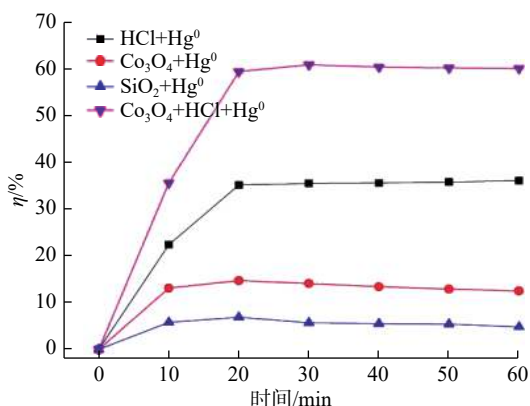


图2 800 °C 下不同条件的 Hg^0 脱除效率

Fig.2 Removal efficiency of Hg^0 under different conditions at 800 °C

实验中将 SiO_2 与 Co_3O_4 预混合以使气流更均匀,并防止 Co_3O_4 被气流夹带。为验证 SiO_2 对 Hg^0 的氧化效率,进行 SiO_2+Hg^0 的实验,实验结果表明, Hg^0 的氧化效率约为 6%,因此, SiO_2 氧化 Hg^0 的能力很弱。 SiO_2 的脱汞效率可能来自其对 Hg^0 的物理吸附而不是化学吸附。与之对比,在 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Hg}^0$ 的实验中, Hg^0 的氧化效率约为 14%,这可能因为 Hg^0 与 Co_3O_4 中的晶格氧反应形成 $\text{HgO}^{[19]}$ 。

在 $\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 的反应中, Hg^0 脱除效率约为 36%。在高温下, HCl 氧化 Hg^0 逐渐形成 HgCl_2 。在 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 的反应中, Hg^0 的脱除效率为 61%。通过对 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Hg}^0$ 和 $\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 实验中脱汞效率的比较,同时加入 HCl 和 Co_3O_4 可以有效地

提高 Hg^0 的脱除效率。这可能由于 HCl 能够将 Co_3O_4 表面氯化,生成更多的活性中心来氧化 $\text{Hg}^{0[20]}$ 。因此, HCl 有两方面影响:一方面, HCl 可以直接氧化 Hg^0 形成 HgCl_2 ;另一方面, HCl 可以与金属氧化物反应形成金属氯化物,可以有效地氧化 Hg^0 形成 $\text{HgCl}_2^{[21]}$ 。因此,高温下,在 Hg^0 氧化的过程中,均相氧化反应和气固异相氧化反应都很重要。

2.2 高温下的气相和催化氧化反应

Hg^0 的氧化也和温度相关,本文在 CLC 温度范围内,研究了 $\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 的脱汞效率,所使用的 HCl 质量浓度为 50 ppm。图3是 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 和 $\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 两组试验在 800~890 °C 的温度范围内的脱汞效率图。随着温度的升高, $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 的脱汞效率从 61% 增加到 78%, $\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 的脱汞效率从 36% 逐渐增加到 66%。且随温度的升高, $\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 的脱汞效率与 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 的脱汞效率越来越接近,证明 HCl 和 Hg^0 的均相氧化反应对脱汞效率的影响随温度的增加而增强。与此同时, Co_3O_4 对 HCl 和 Hg^0 反应的影响降低。尽管如此,在相同温度下, $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 实验中 Hg^0 的脱除效率仍高于 $\text{HCl}+\text{Hg}^0$ 实验中 Hg^0 的脱除效率,这说明 Co_3O_4 的催化氧化作用不可忽略。

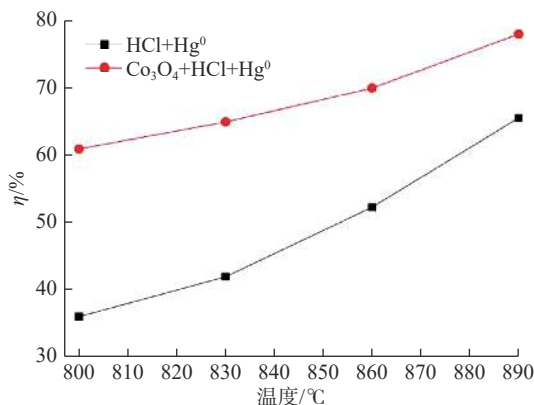


图3 气相反应 ($\text{HCl}+\text{Hg}^0$) 和催化氧化 ($\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0$) 的脱汞效率

Fig.3 Removal efficiency of Hg^0 for gas-phase reaction ($\text{HCl}+\text{Hg}^0$) and catalytic-oxidation reaction ($\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0$)

2.3 还原性气氛下 Hg^0 的氧化

图4是不同反应体系的 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Hg}^0$, $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{HCl}+\text{Hg}^0$, 20 minCO+ Co_3O_4 和 40 minCO+ Co_3O_4 的 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 图谱。其中, 20 minCO+ Co_3O_4 是指 Co_3O_4 样品被 CO 还原

20 min; 类似地, 40 minCO+Co₃O₄是指 Co₃O₄ 样品被 CO 还原 40 min。从 Co₃O₄+Hg⁰ 的 XRD 图可以看出, 反应过后, 产物组成仍为 Co₃O₄, 相应实验中 Hg⁰ 的氧化效率为 14%(如图 2 所示), 这说明与 Hg⁰ 反应的 Co₃O₄ 的量很少。Co₃O₄+HCl+Hg⁰ 的 XRD 图显示, 产物中有 CoO, 并且 Co₃O₄ 的特征峰消失, 其结果可解释为, 在反应过程中 HCl 消耗了大量 Co₃O₄。由于 HCl 和 Co₃O₄ 之间的反应形成了含 Cl 的物质, Hg⁰+Co₃O₄+HCl 中 Hg⁰ 的氧化效率为 61%(如图 2)。由于系统中主要产物是 CoO, 因此 Co₃O₄ 主要转化为 CoO。40 min CO+Co₃O₄ 的 XRD 图显示产物中的成分为 Co, Co₃O₄ 的特征峰消失了。这表明 Co₃O₄ 被完全还原为 Co。20 minCO+Co₃O₄ 的 XRD 图显示 Co 和 CoO 共存。因此, 还原过程路径为: Co₃O₄ 首先被还原为 CoO; 然后被还原为 Co。

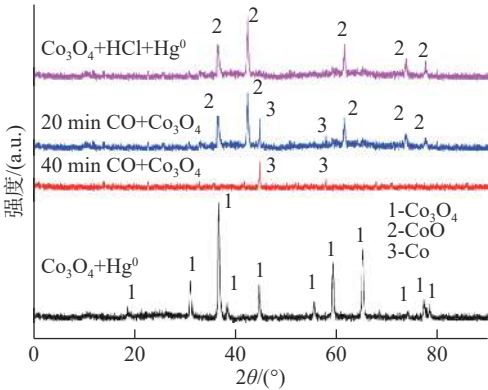


图 4 Co₃O₄+HCl+Hg⁰ 和 Co₃O₄+Hg⁰ 在不同实验条件下的载氧体 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of the contrasted oxygen carriers under different conditions with Co₃O₄+HCl+Hg⁰ and Co₃O₄+Hg⁰

图 5 是先使用 20 ml/minCO 处理 Co₃O₄ 样品, 将其在不同还原时间的产物, 放置在 50 ppmHCl+Hg⁰ 气氛下进行脱汞实验。对于 20 minCO+Co₃O₄ 来说, Co₃O₄ 被 CO 还原 20 min 后, 其还原产物在 50 ppmHCl+Hg⁰ 系统的脱除效率为 39%, 20 minCO+Co₃O₄ 的 XRD 图显示样品组成为 Co₃O₄ 和 CoO, 即当部分 Co₃O₄ 被还原为 CoO 后, 50 ppmHCl+Hg⁰ 系统的脱汞效率下降。与图 2 对比可以看出, 50 ppmHCl+Co₃O₄+Hg⁰ 的脱汞效率为 61%, 这意味着 Hg⁰ 的脱除效率随着 Co₃O₄ 的还原程度的增加而降低。因此, Co₃O₄ 对 Hg⁰ 的催化氧化能力优于 CoO。另外, 40 minCO+Co₃O₄ 的 XRD 图显示样品中只含有 Co, 此时, 该还原样品在

50 ppmHCl 气氛中, Hg⁰ 脱除效率为 35%, 低于被还原 20 min 样品在 50 ppmHCl+Hg⁰ 系统的脱汞效率 39%。因此, Co₃O₄ 及其还原产物对 Hg⁰ 脱除能力的顺序为 Co₃O₄>CoO>Co。

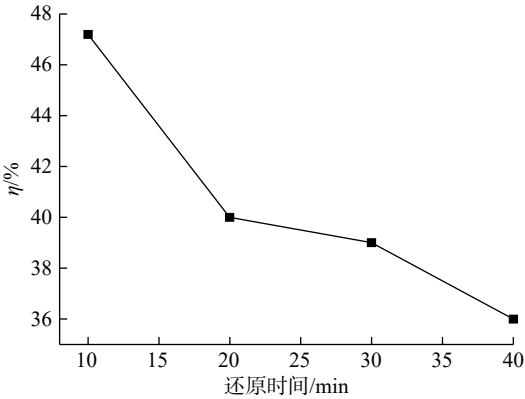


图 5 50 ppm HCl 气氛下, Co₃O₄ 不同还原时间产物的脱汞效率
Fig.5 Hg⁰ oxidation efficiency of Co₃O₄ with different CO reduction times under 50 ppm HCl atmosphere

3 Hg⁰ 氧化机理

3.1 Hg⁰ 氧化机理的实验结果

图 6 为不同方法预处理样品的 Hg⁰ 脱除效率, 该实验中所使用的 HCl 质量浓度为 50 ppm。对于 Hg⁰+HCl/Co₃O₄, 其实验过程为: 首先将 HCl 引入石英管中, 与 Co₃O₄ 反应 2 h; 然后用 N₂ 冲洗 HCl/Co₃O₄ 样品 0.5 h; 最后将样品用于 Hg⁰ 脱除实验^[22]。

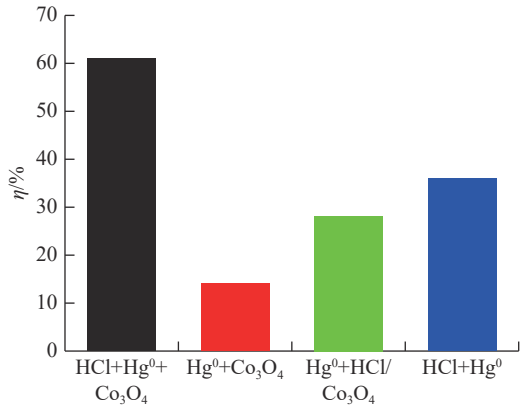
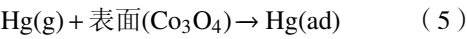
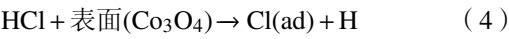


图 6 不同对照组实验的脱汞效率
Fig.6 Hg⁰ removal efficiencies for experiments with different control groups

Hg⁰+Co₃O₄ 中 Hg⁰ 脱除效率仅为 14%, 而 HCl+Hg⁰+Co₃O₄ 中 Hg⁰ 脱除效率显著地提高到 61%。产生较大差异的原因为 Hg⁰ 在 Co₃O₄ 表面的吸附并不是 Hg⁰ 脱除的主要反应途径。同样, Hg⁰+HCl/

Co₃O₄ 系统的 Hg⁰ 脱除效率为 28%, 这意味着 HCl 在 Co₃O₄ 表面的预吸附并未实现 61% 的 Hg⁰ 脱除效率, HCl 预吸附也不是主要的反应途径。同时, 在 Hg⁰ 与 HCl 的均相反应路径中, Hg⁰ 的脱除效率为 36%, 因此, 均相反应对 Hg⁰ 脱除的贡献很大。排除上述吸附方式后, 脱汞机理可能为 HCl 和 Hg⁰ 都预吸附在 Co₃O₄ 表面, 然后发生反应实现了 Hg⁰ 的氧化脱除。同时, Hg⁰ 与 HCl 的均相反应也有利于 Hg⁰ 的脱除, 气固异相反应的过程可以采用 R1-R4 表示。



3.2 基于热力学计算的 Hg⁰ 氧化机理

3.2.1 鉴定 Hg⁰ 氧化的重要反应物

对 HCl+Co₃O₄ 和 HCl+Co₃O₄+Hg⁰ 体系均进行热力学计算, 通过比较两组的平衡产物, 可以确定实现 Hg⁰ 氧化的重要反应物。对于 HCl+Co₃O₄+Hg⁰ 体系, 输入参数包含 4.150×10⁻¹⁰ mol Co₃O₄, 1.996×10⁻¹⁰ mol Hg⁰ 和 2.230×10⁻⁶ mol HCl。其中, Hg⁰ 和 HCl 的含量实验条件确定, 而 Co₃O₄ 的含量参考刘亭等^[12] 的研究。对于 HCl+Co₃O₄ 体系的模拟, 输入参数包含 4.150×10⁻¹⁰ mol Co₃O₄ 和 2.230×10⁻⁶ mol HCl。

图 7 为 HCl+Hg⁰ 和 Co₃O₄+HCl+Hg⁰ 反应体系, 温度从 800 °C 升高到 890 °C 时不同产物含量的变化。两反应体系的主要产物包括: Cl, Cl₂,

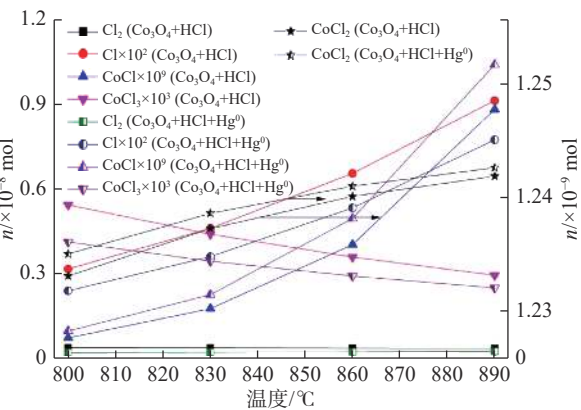


图 7 不同温度下 Co₃O₄+HCl 和 Co₃O₄+HCl+Hg⁰ 体系的产物变化
Fig. 7 Changes of products for two reaction systems of Co₃O₄+HCl and Co₃O₄+HCl+Hg⁰ at different temperatures

CoCl, CoCl₂ 和 CoCl₃。热力学计算表明了 CoCl 和 CoCl₃ 的存在, 而图 4 中样品的 XRD 图显示样品中不存在金属氯化物, 这可能是实际含量太低导致。

为确定对 Hg⁰ 的氧化有重要影响的物质, 比较了两个体系中主要产物的含量。在相同温度下, Co₃O₄+HCl+Hg⁰ 中的 Cl₂, Cl 和 CoCl₃ 的量少于 Co₃O₄+HCl 中相应成分的含量, 而 Co₃O₄+HCl+Hg⁰ 中的 CoCl 和 CoCl₂ 的含量超过 Co₃O₄+HCl 中的相应物质含量。两个体系之间的区别是将 Hg⁰ 添加到了 Co₃O₄+HCl+Hg⁰ 中。该结果表明, 添加的 Hg⁰ 消耗了 Cl₂, Cl 和 CoCl₃, 促进了 Hg⁰ 的氧化。而且, Co₃O₄+HCl 和 Co₃O₄+HCl+Hg⁰ 中 Cl₂/Cl 的含量均随温度的升高而增加, 这可以解释图 3 中 Hg⁰ 脱除效率随着温度增加而上升的趋势。

为量化 Cl₂, Cl 和 CoCl₃ 对 Hg⁰ 氧化的贡献, 对 Co₃O₄+HCl 和 Co₃O₄+HCl+Hg⁰ 体系进行了含 Cl 组分的质量平衡计算。根据两体系中 Cl 的质量守恒方程, 将 Hg⁰ 添加到 Co₃O₄+HCl 中后, 含 Cl 组分(2×Cl₂, Cl 和 3×CoCl₃)的减少量应等于含 Cl 组分(2×HgCl₂, HgCl, CoCl 和 2×CoCl₂)的增加量。

图 8 显示了在 Co₃O₄+HCl 体系中添加 Hg⁰ 含 Cl 组分的减少量和含 Cl 组分的增加量。加入 Hg⁰ 后, 在 800, 830, 860, 890 °C 下, 含 Cl 组分减少量与含 Cl 组分增加量的百分比例分别为 99.3%, 98.8%, 98.1% 和 96.8%。因此, 可以大致实现含 Cl 组分的质量守恒。其中, Cl₂, Cl 和 CoCl₃ 是减少的主要含 Cl 物质; HgCl₂, HgCl, CoCl 和 CoCl₂ 是增加的主要含 Cl 物质。含 Cl 组分对 Hg⁰ 氧化的贡献顺序为: Cl₂>Cl>CoCl₃。而且, Cl₂ 是 Hg⁰ 氧

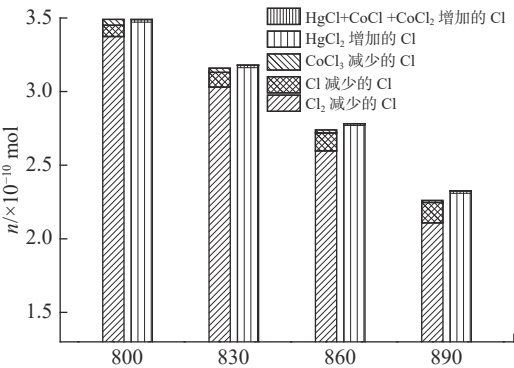


图 8 Co₃O₄+HCl 系统加入 Hg⁰ 后减少和增加的含 Cl 物质质量
Fig. 8 The reduced Cl and increased Cl-containing components after the addition of Hg⁰ in the Co₃O₄+HCl system

化最重要的反应物， HgCl_2 是 Hg^0 氧化最重要的产物。

3.2.2 含氯物质的产生

基于热力学计算，与 Hg^0 氧化有关的含 Cl 组分包括 Cl ， Cl_2 ， CoCl ， CoCl_2 和 CoCl_3 。为了找到 Hg^0 氧化的确切路径，对可能的基元反应吉布斯自由能进行计算，如表 1 所示。对 Cl 成分的产生有如下路径。在高温下， HCl 通过反应 R5 分解为 H 和 Cl 。由于足量的 HCl ，此过程会产生大量的 H 和 Cl 。然后两个 Cl 通过反应 R7 产生 Cl_2 。此外， Co_3O_4 可以与 H_2 通过 R9 生成 Co 和 H_2O ，然后 Co 可以与 Cl 通过 R12 生成 CoCl ， CoCl 被氧化为 CoCl_3 。

3.2.3 Hg^0 被含氯组分氧化

通过计算 $\text{Cl}_2/\text{Cl}/\text{CoCl}/\text{CoCl}_2/\text{CoCl}_3$ 和 Hg^0 之间化学反应的吉布斯自由能变，可以确定可能发生的化学反应。含氯组分 Cl 和 Cl_2 可以将 Hg^0 逐渐氧化为 HgCl_2 ^[23]。在此过程中， HCl 与 Hg^0 之间的反应可形成中间产物 HgCl ，接着与 HCl 进一步反应生成 HgCl_2 。

表 1 显示了系统中 20 个反应的吉布斯自由能变，其中包括含 Cl 组分氧化 Hg^0 反应方程式： Cl_2+Hg^0 ， $\text{Cl}+\text{HgCl}$ ， $\text{Cl}+\text{Hg}^0$ ， Cl_2+2HgCl ， $\text{CoCl}_3+\text{HgCl}$ 和 $2\text{Cl}+\text{Hg}^0$ 。含氯组分具有极强的氧化 Hg^0 的能力， Cl_2 被认为是 Hg^0 氧化过程中的重要元素。Laudal 等^[24] 发现体积浓度 10 ppm 的 Cl_2 可以达到 84.8% 的 Hg^0 氧化效率，而当 Cl_2 的体积浓度高于 50 ppm 时，可以达到 95% 的 Hg^0 氧化效果。考虑到电子结构， Cl_2 的氧化能力比 HCl 强得多。

表 1 20 个反应方程式在 800 ℃ 下的吉布斯自由能变值
Tab.1 Changes of Gibbs free energy for different reactions at 800 ℃

编号	方程式	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	编号	方程式	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
R5	$\text{HCl}\rightarrow\text{H}+\text{Cl}$	323.7	R15	$\text{Cl}+\text{HgCl}\rightarrow\text{HgCl}_2$	-103.2
R6	$\text{H}+\text{H}\rightarrow\text{H}_2$	-322.8	R16	$\text{Cl}_2+\text{HgCl}\rightarrow\text{HgCl}_2+\text{Cl}$	-99.2
R7	$\text{Cl}+\text{Cl}\rightarrow\text{Cl}_2$	-122.1	R17	$\text{CoCl}_3+\text{HgCl}\rightarrow\text{CoCl}_2+\text{HgCl}_2$	-155.4
R8	$\text{Cl}_2+\text{O}\rightarrow\text{Cl}_2\text{O}$	-82.5	R18	$\text{Cl}_2+\text{Hg}\rightarrow\text{HgCl}_2$	-270.5
R9	$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{H}_2\rightarrow3\text{CoO}+\text{H}_2\text{O}$	-165.2	R19	$\text{HgCl}+\text{OH}\rightarrow\text{Hg}+\text{HOCl}$	-22.6
R10	$\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{O}+\text{H}_2$	-34.0	R20	$\text{Co}+\text{HgCl}\rightarrow\text{CoCl}+\text{Hg}$	-229.7
R11	$\text{H}+\text{O}\rightarrow\text{OH}$	-14.7	R21	$\text{Hg}+\text{O}\rightarrow\text{HgO}$	-173.3
R12	$\text{Co}+\text{Cl}\rightarrow\text{CoCl}$	-244.4	R22	$\text{HgO}+\text{Cl}_2\text{O}\rightarrow\text{HgCl}_2+\text{O}_2$	-93.3
R13	$\text{CoCl}+\text{Cl}_2\rightarrow\text{CoCl}_3$	-218.0	R23	$\text{Co}+\text{HgCl}_2\rightarrow\text{CoCl}+\text{HgCl}$	-37.8
R14	$\text{Cl}+\text{Hg}\rightarrow\text{HgCl}$	-206.6	R24	$\text{CoCl}+\text{HgCl}_2\rightarrow\text{CoCl}_2+\text{HgCl}$	-82.3

3.2.4 金属氧化物对汞的氧化

Hg^0 与 Co_3O_4 (110) 表面之间的反应是化学吸附，吸附能为 -74.037 kJ/mol ^[14]。此外， Co^{3+} 是直接的相互作用位点，在此过程中会形成稳定的 Hg^0 吸附系统。反应过程可能如下： Hg^0 吸附在 Co_3O_4 的表面，形成吸附态的 $\text{Hg}^0(\text{ad})$ 。然后， $\text{Hg}^0(\text{ad})$ 与氧反应生成 HgO 。结合上述对于 Hg^0 的氧化途径，表 1 显示了 800 ℃ 下，20 个化学反应的吉布斯自由能变。

3.3 机理总结

表 1 为在 800 ℃ 下的吉布斯自由能变值，其中 19 个反应的吉布斯自由能变均为负，证明这些反应可以自发进行。

上述计算结果表明， Hg^0 的氧化存在 3 种反应路径：在第一种反应路径中， Hg^0 与 Cl_2 反应直接生成 HgCl_2 ；在第二种反应路径中， Hg^0 与 Cl 反应形成 HgCl ，然后被 Cl/Cl_2 氧化形成 HgCl_2 ；在第三种反应路径中， Hg^0 与 O 反应生成 HgO ， HgO 与 Cl_2O 反应生成 HgCl_2 。图 9 为 Hg^0 氧化完整机理图。

在氧化 Hg^0 的 3 种路径中，对于第一种反应路径， $\text{Hg}^0+\text{HCl}+\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 Hg^0+HCl 相比， Cl_2 的量增多，促进了 Hg^0 向 HgCl_2 的转化。 Hg^0 与 Cl_2 反应生成 HgCl_2 (R18) 的吉布斯自由能变为 $-2.7\times10^2\text{ kJ/mol}$ ，吉布斯自由能变为负值，此反应可以自发进行。在第二种反应路径中， $\text{Hg}^0+\text{HCl}+\text{Co}_3\text{O}_4$

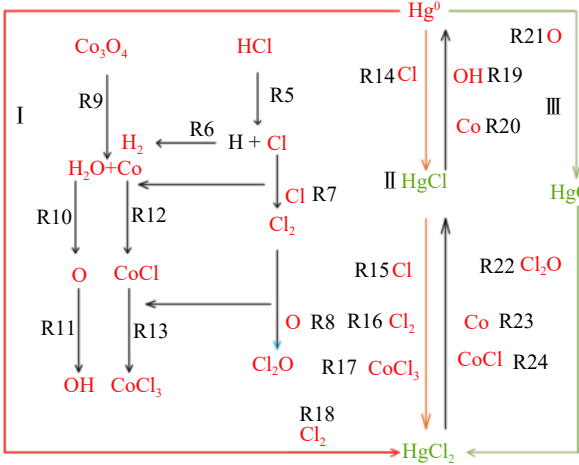


图 9 Hg⁰ 的氧化过程相关的机理

Fig. 9 The relevant mechanism for Hg⁰ oxidation process

表 2 Hg⁰+HCl+Co₃O₄ 和 Hg⁰+HCl 系统物质的量对比
Tab.2 Comparison of reaction products materials in Hg⁰+HCl+Co₃O₄ and Hg⁰+HCl+Co₃O₄ system

物质	Hg ⁰ +HCl系统/molL	Hg ⁰ +HCl+Co ₃ O ₄ 系统/molL
HCl	2.229 9×10 ⁻⁶	2.226 7×10 ⁻⁶
Cl ₂	1.092 3×10 ⁻¹¹	2.293 4×10 ⁻¹⁰
HgCl ₂	4.959 4×10 ⁻¹¹	1.744 7×10 ⁻¹⁰
Cl	5.290 4E×10 ⁻¹²	2.424 1×10 ⁻¹¹
HgCl	1.850 5×10 ⁻¹⁵	1.420 7×10 ⁻¹⁵
CoCl	—	9.933 5×10 ⁻¹⁹
CoCl ₃	—	4.144 3×10 ⁻¹²
OH	—	7.767 5×10 ⁻¹⁷
Cl ₂ O	—	4.716 0×10 ⁻²⁴
HgO	—	7.502 2×10 ⁻¹⁹
O	—	1.013 4×10 ⁻²¹
Co	—	1.167 3×10 ⁻²⁵

和 Hg⁰+HCl 相比, Cl 和 Cl₂ 的量增多, 促进了 Hg⁰ 向 HgCl₂ 的转化。对于该路径中的还原反应, 由于 CoCl 和 OH 物质的量小于氧化反应过程中 Cl 和 Cl₂ 的量, 所以此过程促进 Hg⁰ 向 HgCl₂ 的转化。Hg⁰ 与 Cl 反应生成 HgCl(R14) 的吉布斯自由能变为 -2.066×10² kJ/mol, HgCl 与 Cl 反应生成 HgCl₂(R15) 的吉布斯自由能变为 -1.036×10² kJ/mol, 两个反应的吉布斯自由能变为负值, 则这两个反应均可以自发进行。在第三种反应路径中, Hg⁰ 与 O 反应生成 HgO, HgO 与 Cl₂O 反应生成 HgCl₂。Hg⁰+HCl+Co₃O₄ 和 Hg⁰+HCl 相比, O 和

Cl₂O 的量也会促进 Hg⁰ 向 HgCl₂ 的转化。Hg⁰ 与 O 反应生成 HgO(R21) 的吉布斯自由能变为 -1.733×10² kJ/mol, HgO 与 Cl₂O 反应生成 HgCl₂(R22) 的吉布斯自由能变为 -9.33×10¹ kJ/mol, 两个反应的吉布斯自由能变为负值, 均可以自发进行。

4 结 论

使用 Co₃O₄ 作为氧载体, 在 CLC 条件下进行脱汞研究, 揭示了 HCl 和 Hg⁰ 在 Co₃O₄ 表面的催化氧化机理。此外, 还详细地探讨了温度和氧载体还原对脱汞的影响。得到如下结论:

- a. 在高温下, HCl 和 Hg⁰ 在 Co₃O₄ 表面的催化氧化时, Langmuir-Hinshelwood 机理和均相反应机理对于 Hg⁰ 的脱除都很重要。
- b. Co₃O₄ 被 CO 还原的途径为: Co₃O₄→CoO→Co。随着 Co₃O₄ 还原度的增加, 其还原产物对 Hg⁰ 的脱除效率逐渐降低。
- c. 在 Co₃O₄ 与 Hg⁰ 和 HCl 同时反应时, 存在 3 个反应路径: 在第一种反应路径中, Hg⁰ 与 Cl₂ 反应直接生成 HgCl₂; 在第二种反应路径中, Hg⁰ 与 Cl 反应形成 HgCl, 然后被 Cl/Cl₂ 氧化形成 HgCl₂; 在第三种反应路径中, Hg⁰ 与 O 反应生成 HgO, HgO 与 Cl₂O 反应生成 HgCl₂。

参考文献:

[1] MENDIARA T, PÉREZ-ASTRAY A, IZQUIERDO M T, et al. Chemical looping combustion of different types of biomass in a 0.5 kW_{th} unit[J]. *Fuel*, 2018, 211: 868–875.

[2] LI Z S, HAN H J, CAI N S. Research status and progress of chemical-looping combustion[J]. *Journal of Power Engineering*, 2006, 26(4): 538–543.

[3] TAO Y, ZHUO Y Q, ZHANG L, et al. Mercury transformation across various air pollution control devices in a 200 MW coal-fired boiler of China[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5(5): 756–762.

[4] MENDIARA T, IZQUIERDO M T, ABAD A, et al. Mercury release and speciation in chemical looping combustion of coal[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(4): 2786–2794.

[5] 李立, 金晶, 樊俊杰, 等. FGD 石膏煅烧过程中汞释放特性研究 [J]. *上海理工大学学报*, 2009, 31(4): 332–335.

[6] 黄朔, 赵兵涛, 钟美. 流化床烟气脱汞气固两相流动的可视化研究与数值模拟 [J]. *上海理工大学学报*, 2016,

- 38(4): 329–334.
- [7] 施雪, 赵丽丽, 吴江, 等. 生物质活性炭对模拟烟气汞吸附特性的实验研究[J]. *上海理工大学学报*, 2013, 35(5): 435–438.
- [8] WANG F M, SHEN B X, YANG J C, et al. Review of mercury formation and capture from CO₂-enriched oxy-fuel combustion flue gas[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1053–1064.
- [9] QIAO Y, XU M H. The oxidation kinetics of mercury in Hg/O/H/Cl system[J]. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 2005, 13(3/4): 483–494.
- [10] FRY A, CAUCH B, SILCOX G D, et al. Experimental evaluation of the effects of quench rate and quartz surface area on homogeneous mercury oxidation[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(2): 2855–2861.
- [11] KONG F H, QIU J R, LIU H, et al. Catalytic oxidation of gas-phase elemental mercury by nano-Fe₂O₃[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(4): 699–704.
- [12] LIU T, MAN C Y, GUO X, et al. Experimental study on the mechanism of mercury removal with Fe₂O₃ in the presence of halogens: role of HCl and HBr[J]. *Fuel*, 2016, 173: 209–216.
- [13] SON E N, BAEK S H, LEE R, et al. Study on the redox characteristics of CaCo based oxygen carrier for Chemical Looping Combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 377: 121522.
- [14] SHATNAWI M, ALSMADI A M, BSOUL I, et al. Magnetic and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystalline particles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 655: 244–252.
- [15] POPOV Y, TERTYCHNYI V, ROMUSHKEVICH R, et al. Interrelations between thermal conductivity and other physical properties of rocks: experimental data[J]. *Pure and Applied Geophysics*, 2003, 160(5): 1137–1161.
- [16] JI W C, SHEN Z M, TANG Q L, et al. A DFT study of Hg⁰ adsorption on Co₃O₄ (1 1 0) surface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 289: 349–355.
- [17] HU L, LIU Z H. Preparation and application of Co₃O₄ powder[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2008, 13(4): 195–200.
- [18] KANG Y M, KIM K T, KIM J H, et al. Electrochemical properties of Co₃O₄, Ni-Co₃O₄ mixture and Ni-Co₃O₄ composite as anode materials for Li ion secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 133(2): 252–259.
- [19] LIU F F, ZHANG J Y, ZHAO Y C, et al. Mercury removal from flue gas by metal oxide-loaded attapulgite mineral sorbent[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2014, 20(6): 553–557.
- [20] RUMAYOR M, SVOBODA K, ŠVEHLA J, et al. Mitigation of gaseous mercury emissions from waste-to-energy facilities: homogeneous and heterogeneous Hg-oxidation pathways in presence of fly ashes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206: 276–283.
- [21] SHEN Z M, MA J, MEI Z J, et al. Metal chlorides loaded on activated carbon to capture elemental mercury[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(11): 1814–1819.
- [22] 刘亭, 郭欣, 郑楚光. α/γ -Fe₂O₃ 和 H₂S 对 Hg⁰ 脱除机理的实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2015, 36(8): 1826–1829.
- [23] CHEN Y, GUO X, WU F, et al. Mechanisms of mercury transformation over α -Fe₂O₃(0 0 1) in the presence of HCl and/or H₂S[J]. *Fuel*, 2018, 233: 309–316.
- [24] LAUDAL D L, BROWN T D, NOTT B R. Effects of flue gas constituents on mercury speciation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65-66: 157–165.

(编辑: 董 伟)