燃烧科学与技术
Journal of Combustion Science and Technology
2017，23(6)：511-515
DOI 10.11715/rskxjs.R201703043

# 可再生循环利用 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石吸附剂脱汞性能

杨应举[1]，张保华[2]，刘　晶[1]，王　震[1]，苗　森[1]
（1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室，武汉 430074；2. 广东韶能集团股份有限公司，韶关 512026）

**摘　要**：采用溶胶-凝胶燃烧合成法制备了一系列 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石汞吸附剂．利用 XRD 和 XPS 等表征方法对吸附剂的晶相结构组成以及表面元素价态进行分析，研究 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石的脱汞性能．结果表明，$CuMn_2O_4$ 尖晶石在较宽的温度窗口范围（50～350 ℃）内能维持 95% 以上的脱汞效率．程序升温脱附实验结果表明，$Hg^0$ 以化学吸附的方式吸附在 $CuMn_2O_4$ 表面上．$CuMn_2O_4$ 尖晶石上吸附的汞主要以 Cu-Hg 汞齐合金和 HgO 的形式存在．$CuMn_2O_4$ 尖晶石在 10 次循环再生后仍能维持 95% 以上的脱汞效率．

**关键词**：汞；$Cu_xMn_{(3-x)}O_4$；尖晶石；吸附剂
**中图分类号**：TK16　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1006-8740（2017）06-0511-05

# Mercury Removal by Recyclable and Regenerable $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ Spinel-Type Sorbents

Yang Yingju[1]，Zhang Baohua[2]，Liu Jing[1]，Wang Zhen[1]，Miao Sen[1]
（1. State Key Laboratory of Coal Combustion，Huazhong University of Science and Technology，Wuhan 430074，China；2. Guangdong Shaoneng Group Company Limited，Shaoguan 512026，China）

**Abstract**：A series of novel $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ spinel-type sorbents were synthesized by low-temperature sol-gel auto-combustion synthesis method. The crystal structure and surface chemical state of $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ sorbents were characterized using X-ray diffraction（XRD）and X-ray photoelectron spectroscopy（XPS），respectively. Mercury removal performance of $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ sorbents was tested in a fixed-bed reactor. The experimental results indicate that $CuMn_2O_4$ sorbent exhibits over 95% mercury removal efficiency in a wide temperature window of 50—350 ℃. The results of temperature programmed decomposition desorption（TPDD）experiments show that $Hg^0$ is adsorbed on $CuMn_2O_4$ surface in a chemical adsorption manner. The adsorbed mercury species exist in the forms of Cu-Hg amalgam and HgO on the sorbent surface. After ten adsorption-regeneration cycles，$CuMn_2O_4$ still shows over 95% mercury removal efficiency.

**Keywords**：mercury；$Cu_xMn_{(3-x)}O_4$；spinel；sorbent

汞是一种有毒的大气污染物，对生态环境和人类造成极大的危害．燃煤电厂被认为是最大的人为汞排放源之一．燃煤烟气中的汞包括单质汞（$Hg^0$），氧化态汞（$Hg^{2+}$）和颗粒态汞（$Hg_p$）．$Hg^0$ 具有易挥发、不

**收稿日期**：2017-03-09.
**基金项目**：国家自然科学基金资助项目（51376072）；国家重点基础研究发展计划（973 计划）资助项目（2014CB238904）；湖北省自然科学基金资助项目（2015CFA046）；华中科技大学研究生创新基金项目（5003120001）.
**作者简介**：杨应举（1990—　　），男，博士研究生，yangyingju123@163.com.
**通讯作者**：刘　晶，女，博士，教授，liujing27@mail.hust.edu.cn.
**网络出版时间**：2017-10-17.　**网络出版地址**：http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1240.TK.20171017.1111.002.html.

溶于水与化学惰性等性质，很难被现有的空气污染控制设备脱除. 因此，$Hg^0$ 的捕获是燃煤电厂汞排放控制最大挑战之一[1-2].

燃煤电厂汞排放控制技术主要包括催化氧化[3]、溴化物添加[4]和吸附剂喷射[5]等技术. 运用催化氧化与溴化物添加等技术，$Hg^0$ 可以被有效地氧化成 $Hg^{2+}$，随后被湿法脱硫设备有效地脱除. 然而，这两种技术的实质是将汞从燃煤烟气中转移到脱硫溶液或脱硫石膏中，并没有从根本上解决问题，很容易由于汞的二次释放造成污染. 传统的活性炭喷射技术受到许多不利因素的限制，比如较高的运行费用、吸附剂不容易回收再利用以及废弃吸附剂上汞沉积造成的二次污染等. 因此，需要开发一种高效、低温、可循环再生利用并且能够回收汞的吸附剂.

过渡金属氧化物尖晶石是一种有效的吸附剂/催化剂. 尖晶石具有稳定的晶体结构，并且晶格中的元素可以被其他过渡金属元素替换. 其中，铜基尖晶石 $CuX_2O_4$ 具有较高的催化氧化性能，被运用于 $NO_x$ 催化还原[6]、碳烟颗粒催化氧化[7]以及甲醇蒸气重整制氢[8]等催化领域. 锰是一种具有优异低温催化活性的金属元素. 此外，锰元素可以以多个价态（$Mn^{2+}$、$Mn^{3+}$ 和 $Mn^{4+}$）的形式存在. 锰元素可以替换 $CuX_2O_4$ 中的元素 X，从而进一步提高铜基尖晶石的低温催化活性. 然而，目前关于 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石作为一种吸附剂脱除燃煤烟气中单质汞的研究鲜有报道.

本文采用溶胶-凝胶燃烧合成法制备一系列 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石汞吸附剂，研究 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 对燃煤烟气中单质汞的脱除性能. 使用不同的表征方法对 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 的物理化学特性进行研究. 应用程序升温脱附实验分析 $Hg^0$ 在 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 表面上的吸附机理. 研究 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石的脱汞循环再生性能.

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备与表征方法

使用溶胶-凝胶燃烧合成法制备不同质量比例的 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石汞吸附剂. 使用一定量的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 和柠檬酸 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 溶解在 200 mL 的去离子水中. 然后，在搅拌的条件下，向混合溶液中加入质量分数为 50% 的 $Mn(NO_3)_2$ 溶液. 混合溶液中（$Cu^{2+} + Mn^{2+}$）/柠檬酸的摩尔比维持在 1. 在 60 ℃条件下反应 1 h，然后在 90 ℃的水浴中搅拌蒸发，直到形成胶体. 将胶体放在 100 ℃的干燥箱中干燥 12 h，然后在 400 ℃的马弗炉中煅烧 4 h，从而确保胶体中的有机物完全燃烧，以气体的形式释放出来. 将煅烧后的样品研磨并筛分，得到粒径小于 75 μm 的 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石吸附剂.

样品的晶相组成采用 XRD-7000 衍射分析仪测试，分析仪采用 CuKα作为辐射源. 扫描角度为 $2\theta = 10° \sim 80°$，步长为 0.03°. 采用 ESCALAB 250 对样品进行 X 射线光电子能谱分析，从而确定吸附剂表面的元素价态.

### 1.2 脱汞实验

$Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石的脱汞实验设备如图 1 所示. 内径为 10 mm 的反应器置于程序升温管式炉中，反应温度控制在 50 ~ 350 ℃之间. $Hg^0$ 被氮气载入模拟烟气（$CO_2$ 和 $O_2$ 的体积分数分别为 12% 和 4%，$N_2$ 作为平衡气体）中，气体流量使用质量流量计精确控制. 置于水浴锅中的汞渗透管为模拟烟气提供稳定的汞源，反应器进口烟气中汞质量浓度为 90 μg/m$^3$. 每个实验工况使用 0.2 g 吸附剂和 1.8 g 石英砂. 吸附剂流化空间高度为 19 mm. 总的气体流量为 1 L/min，对应的空塔气速为 $5 \times 10^4\ h^{-1}$. 使用石英纤维棉防止吸附剂被吹入管路中，从而避免管路中滞留的吸附剂对实验结果造成的影响. 装有去离子水的洗气瓶用来吸收模拟烟气中的 $Hg^{2+}$，并且能够检测管路的气密性. 通过切换管路，汞在线分析仪（德国 Mercury Instruments 公司生产，型号 VM3000）可以测量反应器进出口的单质汞质量浓度. 每次实验之前，烟气被切换到旁路，测量反应器进口的单质汞质量浓度. 当反应器进口烟气中的汞质量浓度稳定 30 min 后，将烟气切换到反应器，反应时间为 2 h. 吸附剂的脱汞效率（$\eta_a$）可以被定义为

$$\eta_a = \frac{\int_0^t \rho^0_{Hg,\,in}\,dt - \int_0^t \rho^0_{Hg,\,out}\,dt}{\int_0^t \rho^0_{Hg,\,in}\,dt} \times 100\% \tag{1}$$

式中：$\rho^0_{Hg,\,in}$ 和 $\rho^0_{Hg,\,out}$ 分别表示反应器进、出口的单质汞质量浓度，μg/m$^3$.

在图 1 的实验设备中进行程序升温脱附实验. 脱汞后的吸附剂被置于石英反应器中，调整石英纤维棉的高度，使吸附剂不再处于流化状态. 反应器的温度从室温升到 650 ℃，程序升温速率为 10 ℃/min. 用 $N_2$ 将吸附剂释放的汞引入测汞仪，从而测量吸附剂升温过程中汞的瞬时释放浓度. 根据汞释放峰值对应的温度以及释放的温度区间可以确定吸附剂表面汞的存在形态.

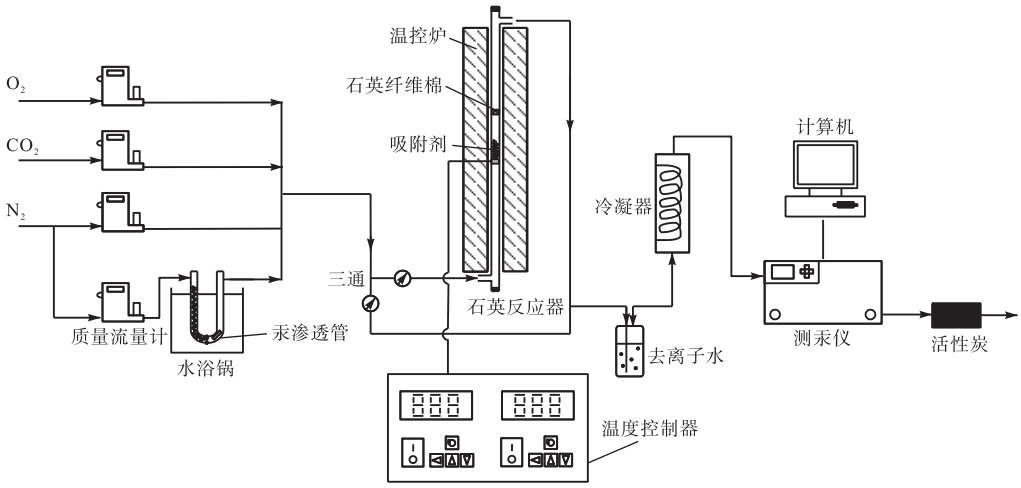



**图 1　脱汞实验系统示意**

## 2　结果与讨论

### 2.1　表征分析

$Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石的 XRD 衍射图谱如图 2 所示. 从图中可以看出，制备的吸附剂主要由 Mn-Cu 尖晶石相组成. 此外，吸附剂还出现 CuO 和 $Mn_3O_4$ 的晶相. 随着 Cu 的摩尔比例降低，Mn-Cu 尖晶石相的峰强度减弱. 位于 $2\theta = 32.5°$ 的 $Mn_3O_4$ 晶相强度增强，位于 $2\theta = 38°$ 的 CuO 晶相强度减弱. 由此可见，Cu 的加入可以促进 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石的形成.

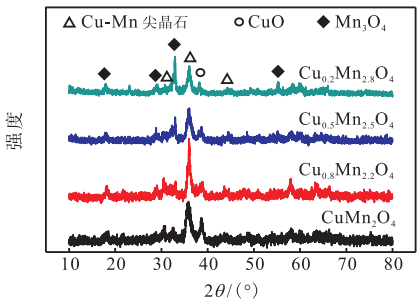
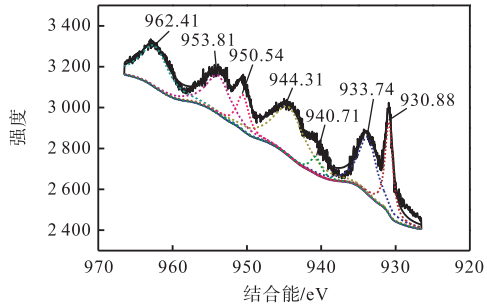
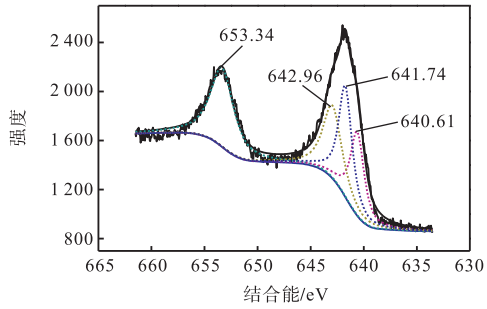



**图 2　XRD 衍射图谱**

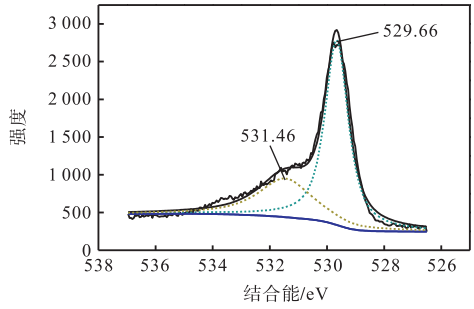
对 $CuMn_2O_4$ 尖晶石进行 XPS 表征分析研究吸附剂表面的元素价态. $CuMn_2O_4$ 尖晶石的 XPS 表征分析如图 3 所示. Cu 2 p 光谱在 930.88 eV 和 933.74 eV 出现两个特征峰，分别对应于 $CuMn_2O_4$ 尖晶石中正四面体位的 $Cu^+$ 和 $Cu^{2+}$ 离子. 其他峰对应 CuO 中的 $Cu^{2+}$ 离子. 因此，吸附剂表面上的 Cu 主要以 $Cu^{2+}$ 离子的形式存在. Mn 2 p 光谱在 653.34 eV 出现一个特征峰，对应 $Mn_3O_4$ 中的 $Mn^{2+}$ 和 $Mn^{3+}$ 离子. 此外，Mn 2 $p_{3/2}$ 光谱在 642.96 eV 和 641.74 eV 出现两个特征峰，对应 $CuMn_2O_4$ 尖晶石中八面体位的 $Mn^{3+}$ 离子. 出现在 640.61 eV 的 Mn 2 $p_{3/2}$ 峰对应 MnO 中的 $Mn^{2+}$ 离子. 吸附剂表面上的 Mn 以 $Mn^{2+}$ 和




（a）Cu 2p




（b）Mn 2p




（c）O 1s

**图 3　$CuMn_2O_4$ 尖晶石的 Cu 2p、Mn 2p 和 O 1s XPS 光谱**

$Mn^{3+}$ 的形式存在. O 1 s 光谱在 531.46 eV 和 529.66 eV 出现两个特征峰，分别对应吸附剂表面上的化学吸附氧和晶格氧.

## 2.2　$Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石的脱汞性能

不同反应温度条件下，$Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石在不同摩尔比例时的脱汞效率如图 4 所示. 随着 Cu 摩尔比例从 0.2 增加到 1，$Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石的脱汞效率逐渐增加. 当 Cu 的摩尔比例为 1 时，$CuMn_2O_4$ 尖晶石在较宽的温度窗口（50 ~ 350 ℃）范围内能维持 95% 以上的脱汞效率. 前面的 XPS 表征分析结果表明，$CuMn_2O_4$ 尖晶石中 Cu 元素以 $Cu^+$ 和 $Cu^{2+}$ 离子形式存在，Mn 元素以 $Mn^{2+}$ 和 $Mn^{3+}$ 离子形式存在. $CuMn_2O_4$ 尖晶石中的 Cu 和 Mn 元素以多价态形式存在时，$CuMn_2O_4$ 尖晶石会表现出姜-泰勒效应[9]. 在姜-泰勒效应中，电子在简并轨道中的不对称能够使 $CuMn_2O_4$ 尖晶石中的过渡金属元素容易获得或失去电子. 当气相中的 $Hg^0$ 吸附到 $CuMn_2O_4$ 表面上时，$Hg^0$ 的电子容易转移到吸附剂表面或者与过渡金属元素 Cu 或 Mn 元素共用电子. 因此，姜-泰勒效应与 $CuMn_2O_4$ 尖晶石优异的脱汞性能紧密相关. $CuMn_2O_4$ 尖晶石在 50 ~ 150 ℃的低温区间能维持 95% 以上的脱汞效率，是一种优异的汞吸附剂. 结合 TOXECON™脱汞技术，$CuMn_2O_4$ 尖晶石在静电除尘器后面干净的烟气中喷射能够显著地减少燃煤电厂汞的排放.

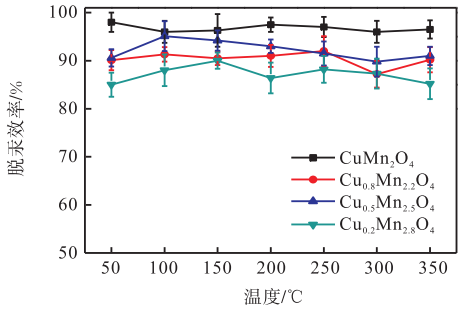



**图 4　$Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石的脱汞效率**

## 2.3　汞在 $CuMn_2O_4$ 表面上的吸附机理

$Hg^0$ 在 $CuMn_2O_4$ 表面上的吸附机理与 $CuMn_2O_4$ 优异的脱汞性能紧密相关. 因此，有必要研究 $Hg^0$ 在 $CuMn_2O_4$ 表面上的吸附机理. 对吸附汞后的 $CuMn_2O_4$ 吸附剂进行程序升温脱附实验，结果如图 5 所示. 从图中可以看出，汞释放的温度区间在 300 ~ 500 ℃之间. 因此，$Hg^0$ 以化学吸附的方式吸附在 $CuMn_2O_4$ 表面上. 本研究中使用的模拟烟气只含有 $N_2$、$O_2$ 和 $CO_2$. 因此，$CuMn_2O_4$ 吸附剂表面上的汞只能以 3 种形式（汞齐合金、$Hg_2O$ 和 HgO）存在. 由于 $Hg_2O$ 是一种热力学不稳定的中间产物，因此，$CuMn_2O_4$ 吸附剂表面上吸附的汞不可能是 $Hg_2O$. 已有实验研究表明[10-11]，HgO 的分解温度范围在 200 ~ 380 ℃和 430 ~ 560 ℃区间，分解峰值对应的温度为 260 ℃和 505 ℃. $CuMn_2O_4$ 吸附剂程序升温脱附峰在 388 ℃，汞释放的温度区间为 300 ~ 500 ℃. 由于汞的释放温度与 HgO 分解的温度区间有所重叠，表明 $CuMn_2O_4$ 吸附剂表面上存在 HgO. 除此之外，程序升温脱附峰对应的温度与 HgO 的峰值温度不相对应，可以推测，以化学吸附方式存在的汞齐合金也可能存在于 $CuMn_2O_4$ 吸附剂表面上. 化学吸附的 $Hg^0$ 可能与 $CuMn_2O_4$ 吸附剂表面上的 Cu 原子形成汞齐合金，$Hg^0$ 从吸附剂表面脱附需要一定的能量来打断 Cu-Hg 合金键. 因此，以汞齐合金方式存在的汞物质的脱附需要在较高的温度范围（300 ~ 500 ℃）内完成. 此外，从图 5 中还可以看出，汞释放的峰值质量浓度为 1 807 μg/m³. 由此可见，$CuMn_2O_4$ 吸附剂具有优异的吸附性能.

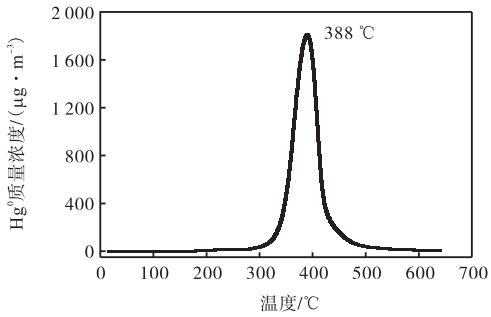



**图 5　$CuMn_2O_4$ 吸附剂释放汞质量浓度随温度的变化**

## 2.4　$CuMn_2O_4$ 吸附剂的再生性能

$CuMn_2O_4$ 循环再生性能直接影响它的运行成本. 因此，有必要研究 $CuMn_2O_4$ 的循环再生性能. 程序升温脱附实验结果表明，温度升高到 388 ℃时，脱附的汞质量浓度达到峰值. 温度超过 388 ℃时，吸附剂表面上的汞可以被再生释放出来然后通过汞回收装置回收利用，从而避免汞释放造成的二次污染. 此外，再生后的吸附剂可以被循环再利用. 因此，吸附剂制备时的煅烧温度 400 ℃可以被选择为循环再生的温度. 吸附剂在空气气氛下再生，$O_2$ 可以补充汞吸附过程中消耗的化学吸附氧或晶格氧. $CuMn_2O_4$ 吸附剂的循环再生性能如图 6 所示. 从图中可以看出，在 10 次循环再生过程中，$CuMn_2O_4$ 吸附剂的脱汞效率能保持在 95% 以上. 由此可见，$CuMn_2O_4$ 吸附剂具有很好的循环再生性能.

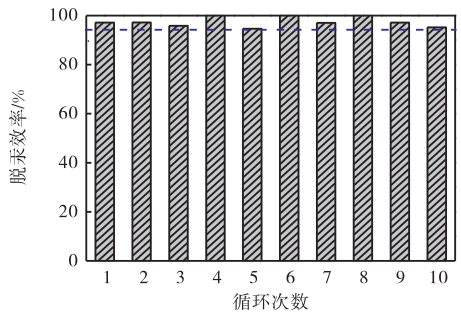



**图 6　$CuMn_2O_4$ 吸附剂的循环再生性能**

## 3　结　论

（1）采用溶胶-凝胶燃烧合成法制备一系列 $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石汞吸附剂. $Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 吸附剂主要由 Mn-Cu 尖晶石相组成.

(2)吸附剂表面的 Cu、Mn 元素以多价态的形式存在.

（3）$Cu_xMn_{(3-x)}O_4$ 尖晶石最佳 Cu 与 Mn 元素比例为 1∶2.

（4）$CuMn_2O_4$ 尖晶石在较宽的温度窗口(50～350 ℃)范围内能维持 95% 以上的脱汞效率.

（5）$Hg^0$ 在吸附剂 $CuMn_2O_4$ 表面上的吸附机理属于化学吸附. 吸附剂 $CuMn_2O_4$ 表面上的汞以 Cu-Hg 合金和 HgO 的形式存在. $CuMn_2O_4$ 吸附剂具有很好的循环再生性能.

## 参考文献：


[1] Zhang Bingkai，Liu Jing，Dai Guoliang，et al. Insights into the mechanism of heterogeneous mercury oxidation by HCl over $V_2O_5/TiO_2$ catalyst：Periodic density functional theory study [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*，2015，35(3)：2855-2865.

[2] Yang Yingju，Liu Jing，Shen Fenghua，et al. Kinetic study of heterogeneous mercury oxidation by HCl on fly ash surface in coal-fired flue gas [J]. *Combustion and Flame*，2016，168：1-9.

[3] Li Hailong，Wu Changyu，Li Ying，et al. $CeO_2$-$TiO_2$ catalysts for catalytic oxidation of elemental mercury in low-rank coal combustion flue gas [J]. *Environmental Science & Technology*，2011，45(17)：7394-7400.

[4] Wang Zhen，Liu Jing，Zhang Bingkai，et al. Mechanism of heterogeneous mercury oxidation by HBr over $V_2O_5/TiO_2$ catalyst [J]. *Environmental Science & Technology*，2016，50(10)：5398-5404.

[5] Liu Jing，Qu Wenqi，Zheng Chuguang. Theoretical studies of mercury-bromine species adsorption mechanism on carbonaceous surface [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*，2013，34(2)：2811-2819.

[6] Fierro G，Ferraris G，Dragone R，et al. $H_2$ reduction behavior and $NO/N_2O$ abatement catalytic activity of manganese based spinels doped with copper，cobalt and iron ions [J]. *Catalysis Today*，2006，116(1)：38-49.

[7] Fino D，Russo N，Saracco G，et al. Removal of $NO_x$ and diesel soot over catalytic traps based on spinel-type oxides [J]. *Powder Technology*，2008，180(1)：74-78.

[8] Papavasiliou J，Avgouropoulos G，Ioannides T. In situ combustion synthesis of structured Cu-Ce-O and Cu-Mn-O catalysts for the production and purification of hydrogen [J]. *Applied Catalysis B：Environmental*，2006，66(3)：168-174.

[9] Shoemaker D P，Li J，Seshadri R. Unraveling atomic positions in an oxide spinel with two Jahn-Teller Ions：Local structure investigation of $CuMn_2O_4$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*，2009，131(32)：11450-11457.

[10] Wu Shengji，Uddin M A，Nagano S，et al. Fundamental study on decomposition characteristics of mercury compounds over solid powder by temperature-programmed decomposition desorption mass spectrometry [J]. *Energy & Fuels*，2010，25(1)：144-153.

[11] Lopez-anton M A，Yuan Y，Perry R，et al. Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption [J]. *Fuel*，2010，89(3)：629-634.