

负载 Mn 的 Fe 基 MOFs 脱汞剂烟气脱汞研究

张晓奇, 沈伯雄*, 张笑, 陈叮叮

(河北工业大学 能源与环境工程学院, 天津 300401)

摘要: 基于 Fe 基金属有机骨架(MOFs)作为载体,采用浸渍法制备了负载 6% Mn 的 Mn/MIL-100(Fe)脱汞剂。在模拟烟气中,搭建固定床研究了 Mn/MIF-100(Fe)脱除单质汞(Hg^0)性能。采用 X 射线衍射分析(XRD)、X 射线电子能谱(XPS)、 N_2 吸附-脱附(BET)和热重分析(TGA)对材料进行表征。研究表明, Mn/MIF-100(Fe)脱除单质汞(Hg^0)效率较高,在 250 °C,空速(GHSV)为 180000 h^{-1} 时,脱汞(Hg^0)效率达 82% 以上。Mn/MIF-100(Fe)主要的脱汞机理是催化氧化, Mn 的负载促进了汞的吸附,并随着烟气温度的提高,单质汞的氧化效率逐渐提高。 O_2 和 NO 促进汞的脱除, SO_2 和 NH_3 抑制汞的脱除。Mn/MIL-100(Fe)整体上对复杂烟气的适应能力强。

关键词: Fe 基金属有机骨架; 脱汞剂; 吸附; 氧化

中图分类号: X511 文献标识码: A

Study on the mercury removal using Mn loaded Fe-based MOFs

ZHANG Xiao-qi, SHEN Bo-xiong*, ZHANG Xiao, CHEN Ding-ding

(School of Energy and Environment Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: The Mn/MIL-100 (Fe) mercury removal agent loaded with 6% Mn was prepared by impregnation method using Fe-based metal organic framework (MOFs) as the support. A set of fixed bed reactor apparatus was installed and used to study the performance of Mn/MIF-100(Fe) to remove elemental mercury (Hg^0) in the simulated flue gas. The materials were characterized by XRD, XPS, BET and TGA. The results showed that Mn/MIF-100 (Fe) had high efficiency in removing elemental mercury (Hg^0). When the GHSV was 180000 h^{-1} at 250 °C, the mercury removal (Hg^0) efficiency was above 82%. The main mercury removal mechanism of Mn/MIF-100 (Fe) was oxidation, and the loading of Mn promoted the adsorption of mercury. With the increase of flue gas temperature, the oxidation efficiency of elemental mercury was gradually increased. O_2 and NO promoted the removal of mercury while SO_2 and NH_3 inhibited the removal of mercury. Mn/MIL-100(Fe) had a strong adaptability to the complex flue gas as a whole.

Key words: Fe based MOFs; adsorbent for mercury; adsorption; oxidation

燃煤烟气中的汞污染引起了人们广泛的关注^[1],由于汞污染具有持续性、迁移性以及生物累积性,其已经成为最严重的重金属污染物之一^[2,3]。烟气中的汞主要表现为三种形态:氧化汞(Hg^{2+})、颗粒汞(Hg^p)、单质汞(Hg^0)。氧化汞(Hg^{2+})易溶于水,可以通过湿法脱硫(WFGD)除去^[4],目前,关键问题是如何把烟气中 Hg^0 转化为 Hg^{2+} 从而有效去除。用于脱除氮氧化物的选择性催化还原催化剂被用于单质汞氧化^[5,6],许多金属氧化物如 Mn、Co、Ce、Cu 和 Fe 氧化物^[7-9]也被用于 Hg^0 氧化研究。研究表明, MnO_x/Fe_2O_3 催化剂,对单质汞(Hg^0)氧化

能力与 Mn 浓度有关,同时与 Mn 离子分散性有很大关系。Zhang 等^[10]的研究表明,通过不同合成方法改变金属离子分散性和负载量有利于提高催化剂的催化活性。研究表明,金属有机骨架(MOFs)是一种结晶且具有多孔固体材料,由金属离子团和多面体有机连接,由于其在气体吸附、分离和传感器等方面表现出的良好特性引起了人们的广泛关注。Rosi 等^[11]对金属有机骨架(MOFs)进行了储氢研究,给储氢材料的研究提供了新的方向。Yan 等^[12]利用金属有机骨架 NH_2 -MIL-125(Ti)做前驱体合成负载钨离子的分层二氧化钛析氢催化剂,改进了

Received: 2018-07-26; Revised: 2018-10-30.

* Corresponding author. E-mail: shenboxiong0722@sina.com.

The project was supported by the National Important Research and Development Plan (2018YFB0605101), Key Fund of Tianjin (18JCZDJC39800), the Project of Science and Technology of Tianjin (18XZXSZF00040), Tianjin Science Popularization Project (18KPxMSF00080), the Project of Science and Technology of Tangshan (18130211A) and Fund of Hebei Province(E2018202180).

国家重点研发计划(2018YFB0605101),天津市自然科学基金重点基金(18JCZDJC39800),天津科技重大专项(18XZXSZF00040),天津市科普项目(18KPxMSF00080),唐山市科技项目(18130211A)和河北省自然科学基金(E2018202180)资助

光吸收,光电诱导电子穴对的有效分离和迁移,实现了高效光催化。MOFs也成功应用于催化反应中的催化剂或催化剂载体^[13]。

基于上述研究背景,本研究合成了具有一定亲水性的MIF-100(Fe)做载体,在其上负载Mn离子制备Mn/MIF-100(Fe)脱汞剂,用于烟气脱汞实验。

1 实验部分

1.1 脱汞剂制备

制备工艺为:将16.8 mmol的硝酸铁和14 mmol的1,3,5-均苯三甲酸在70 mL去离子水中混合后,放入200 mL的水热反应釜中在180 °C环境中维持12 h。在对样品分别用去离子水在80 °C和无水乙

醇在60 °C下洗涤三次,每次3 h,每次洗涤完后在80 °C的烘箱中烘干12 h,得到MIF-100(Fe)载体。采用浸渍法制备锰基脱汞剂,将一定量硝酸锰溶液溶于50 mL水中,再将对应量的MIF-100(Fe)放置其中。用磁力搅拌器在80 °C下搅拌均匀并蒸干,后放入烘箱中在80 °C烘干12 h,最后在空气和不同温度条件下(200、300、400 °C)进行煅烧,得到相应的Mn/MIF-100(Fe)脱汞剂。通过物料控制锰负载量占脱汞剂总质量的6%。实验室采用的化学试剂纯度为分析纯。

1.2 脱汞剂活性测试

实验装置示意图见图1。

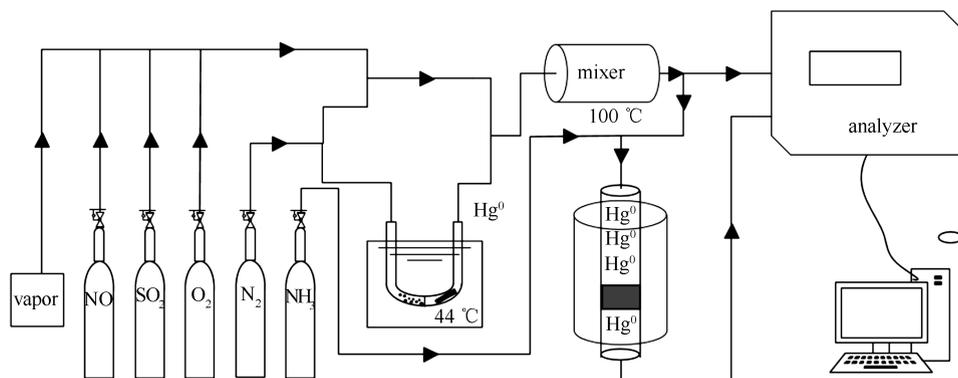


图1 烟气脱汞系统示意图

Figure 1 Diagrammatic sketch of the removal of Hg^0 in simulative flue gas

将0.5 mL的样品放入固定床反应器中,以1500 mL/min将模拟烟气(SFG)通入反应器中,空速(GHSV)为180000 h^{-1} 。烟气中的成分为95%的 N_2 和5%的 O_2 , N_2 被分为两个支路,一条携带 O_2 ;另一条支路进入汞蒸气发生仪(Metronics, U. S.)将产生的汞蒸气($-30 \mu\text{g}/\text{m}^3$)带入反应器中。所有气体成分由钢瓶直接引出,用质量流量计控制其流量,气体在进入反应器前先经入混合器(100 °C)中混合。反应器进出口 Hg^0 蒸气浓度由在线汞蒸气监测仪(VM3000, MI, Germany)监测。为了减少误差,采用多次抽样实验。为了分析烟气中总蒸气浓度 Hg^T ,模拟烟气通过 SnCl_2 (10%,质量分数)后将 Hg^{2+} 还原为单质汞 Hg^0 后测试汞浓度。采用是否通入 SnCl_2 溶液用于测试的烟气中单质汞 Hg^0 差值,可以确定烟气中氧化态汞的浓度。定义单质汞的脱除效率为 E_T ,单质汞的氧化效率为 E_{oxi} ,以及单质汞的吸附效率 E_{ads} ,分别计算如下公式:

$$E_T = \left(1 - \frac{[\text{Hg}^0]_{\text{out}}}{[\text{Hg}^0]_{\text{in}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$E_{\text{oxi}} = \left(\frac{[\text{Hg}^T]_{\text{out}} - [\text{Hg}^0]_{\text{out}}}{[\text{Hg}^0]_{\text{in}}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$E_{\text{ads}} = \left(\frac{[\text{Hg}^0]_{\text{in}} - [\text{Hg}^T]_{\text{out}}}{[\text{Hg}^0]_{\text{in}}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

$$E_T = E_{\text{oxi}} + E_{\text{ads}} \quad (4)$$

式中, $[\text{Hg}^0]_{\text{in}}$ 为进气口 Hg^0 蒸气浓度, $[\text{Hg}^T]_{\text{out}}$ 为出气口 Hg^0 蒸气浓度。

1.3 脱汞剂的表征

BET比表面积及材料的孔径分布是决定材料物理吸附的重要参数。图2为脱汞剂 N_2 吸附-脱附曲线。由图2可知,MIL-100(Fe)(未煅烧)为I型吸附-脱附等温线^[14],表明含有大量微孔结构,吸附为单层吸附。Mn/MIL-100(Fe)和Mn/ Fe_2O_3 (在300 °C煅烧)为IV型吸附-脱附等温线^[15],主要表现为介孔材料。图3为催化剂BJH孔径分布。由图3可知,MIL-100(Fe)含有发达微孔,而负载Mn煅烧后的Mn/MIL-100(Fe)孔径降低明显,并主要向介孔方向迁移,说明负载Mn可能对载体MIL-100(Fe)造成了部分结构堵塞,结构堵塞不利于脱汞效

率提高。

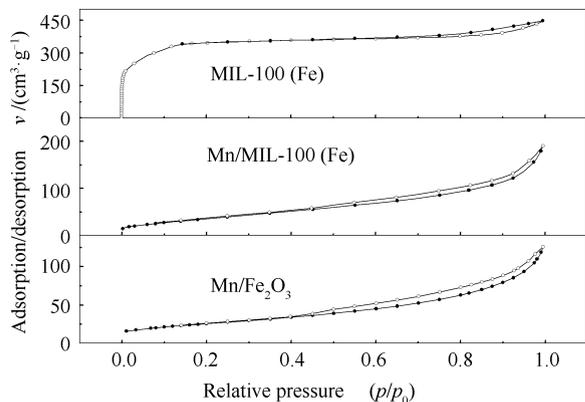


图 2 催化剂的吸附-脱附等温线

Figure 2 Adsorption desorption isotherms of the catalysts

几种脱汞剂的 BET 比表面积、孔容和孔径分布见表 1。

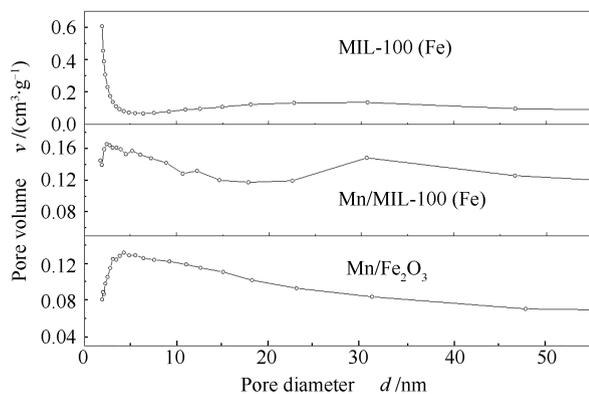


图 3 催化剂的 BJH 孔径分布图

Figure 3 BJH pore size distribution curves of catalysts

表 1 脱汞剂的比表面积、孔容和孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and pore diameter of the catalysts

Sample	BET surface area $A / (\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter d / nm
MIL-100(Fe)	1223.3	0.66	2.17
Mn/MIL-100(Fe)	141.8	0.29	8.31
Mn/Fe ₂ O ₃	7.6	0.0007	0.04

比表面积及孔容其由大到小的排列顺序为 MIL-100 (Fe) > Mn/MIL-100 (Fe) > Mn/Fe₂O₃。MIL-Fe(100) 的比表面积为 1223.3 m²/g, 孔体积为 0.66 m³/g, 平均孔径为 2.17 nm。当 MIL-Fe(100) 上负载 Mn 离子以后经过煅烧, 其比表面积仅为 141.8 m²/g, 与 MIL-Fe(100) 相比其比表面积明显减小, 同时 Mn/MIL-100(Fe) 的平均孔径变大, 这可能是 Mn 的负载造成 MIL-Fe(100) 微孔的部分堵塞使其比表面积变小平均孔径变大。尽管 Mn 的负载引起脱汞剂比表面积减小, 但 Mn 本身的存在促进了汞的脱除。

脱汞剂的 XRD 表征见图 4。由图 4 可知, MIL-100(Fe) 呈现出八面体晶体结构。由 XRD 谱图可知, MIL-100(Fe) 负载 Mn 在 200–300 °C 温度下煅烧, MOF 的原始晶体结构为遭到破坏, 但当煅烧温度达到 400 °C 时, Mn 和 Fe 的晶体峰出现^[16]。在 400 °C 以上的温度下煅烧后, 晶体中的 Mn、Fe 也从有机骨架中释放出来, 出现明显的 Mn 和 Fe 的晶体峰, 说明 MOF 材料结构已经被破坏。

通过热重分析仪来测试载体 MIL-100(Fe) 的稳定性, 在氮气氛围下从室温 25 °C 加热到 600 °C, 加热速率为 5 °C/min。研究表明, 在 200 °C 之前载体有 13.34% 的失重, 可能是由于物理和化学吸附的

水脱除产生的, 而在 200–300 °C 只有 3.1% 失重, 说明 MIL-100(Fe) 在 300 °C 以下稳定性较好, 当温度超过 300 °C 出现明显质量损失, 说明 MOF 结构发生分解, 有机组分挥发。TGA 结果与 XRD 结果一致, 证明了 MOF 在 300 °C 下的热稳定性。

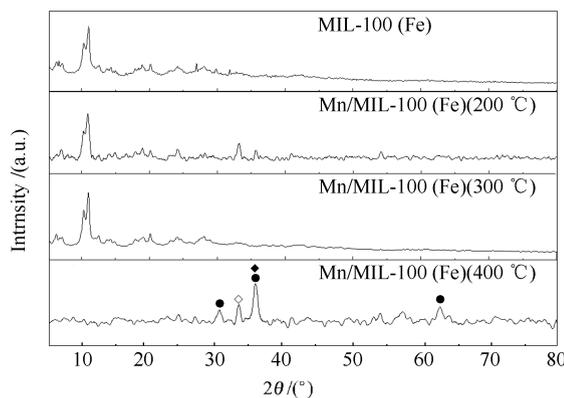


图 4 不同煅烧温度下脱汞剂的 XRD 谱图
Figure 4 XRD pattern of the catalysts calcined at different temperatures

◆: Mn₃O₄; ◇: Mn₂O₃; ●: Fe₂O₃

图 5 为脱汞剂 Mn 2p 的 XPS 光谱图。由图 5 可知, 新鲜脱汞剂 Mn/MIL-100 (Fe) 其峰值为 640.49、641.55 和 643.50 eV, 分别对应的是 Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺。当脱汞剂脱汞后, Mn³⁺ 占总 Mn 的比

例由 67.72% 降到了 63.76%, Mn^{4+} 的比例则由 26.16% 上升到了约 30%。结论表明,伴随着脱汞剂的脱汞进行, Mn 的价态发生了一定程度的变化,使 Mn^{3+} 氧化形成 Mn^{4+} 。而 Mn/Fe_2O_3 脱汞剂脱汞

后,发现 Mn^{4+} 由 67.66% 降到了 49.40%, Mn^{3+} 由 32.34% 上升到了 50.60%,但是没有发现 Mn^{2+} 的存在,说明在 Mn/Fe_2O_3 脱汞剂表面锰的作用机理与 $Mn/MIL-100(Fe)$ 不同。

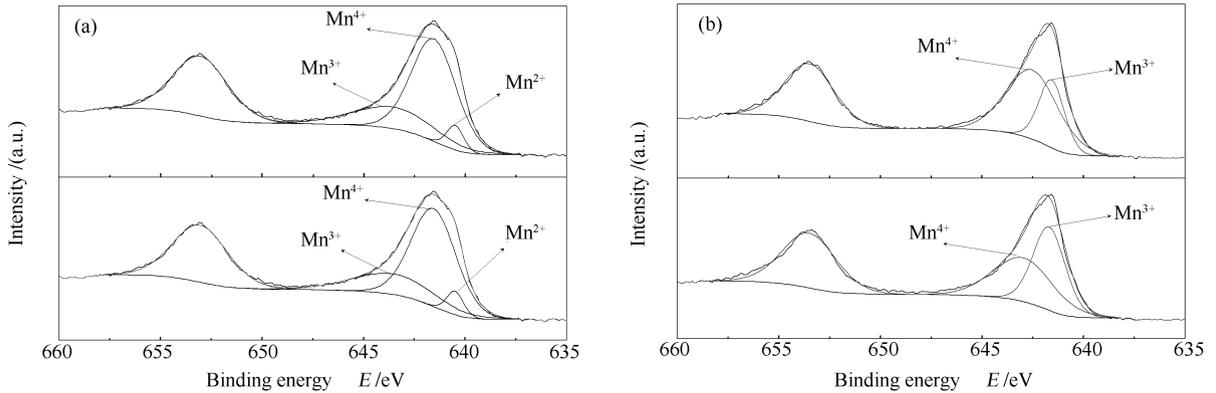


图5 脱汞剂 $Mn 2p_{3/2}$ 的 XPS 谱图

Figure 5 $Mn 2p_{3/2}$ XPS spectra of the catalysts

(a): $Mn/MIL-100(Fe)$ catalyst; (b): Mn/Fe_2O_3 catalyst

图6为脱汞剂 $Fe 2p_{3/2}$ 的 XPS 谱图。由图6可知, $Fe 2p_{3/2}$ 光谱主要出现在 710.1、709.2、711.6、711.9 和 713.5 eV,分别为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} [17,18]。通过积分这些峰并计算峰面积,得到了铁的每个价态的比率,具体见表2。我们可以得到,在 $Mn/MIL-100(Fe)$ 中 Fe^{3+} 的峰面积脱汞前后,其比例从 57.80% 增加到 60.03%,而 Fe^{2+} 的峰面积从 42.2% 减少到 39.8%。在 Mn/Fe_2O_3 中 Fe^{3+} 的峰面积从 63.36% 降低到 60.03%,而 Fe^{2+} 的峰面积从 36.34% 增加到

39.97%。可见,再脱汞过程中,吸附剂上共同存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 促进了汞的吸附,但 Fe 在 $Mn/MIL-100(Fe)$ 和 Mn/Fe_2O_3 中对汞的吸附作用机理不同。 Fe^{2+}/Fe^{3+} 和 Mn^{3+}/Mn^{4+} 的共存提供了电荷迁移率,有利于氧空位和活性氧的产生,其作为 Hg^0 吸附位点,使 Hg^0 被烟气中 Mn^{4+} 和 Fe^{3+} 氧化。通过计算特征峰面积来量化测试组分的价态百分比,并将结果记录在表2中。

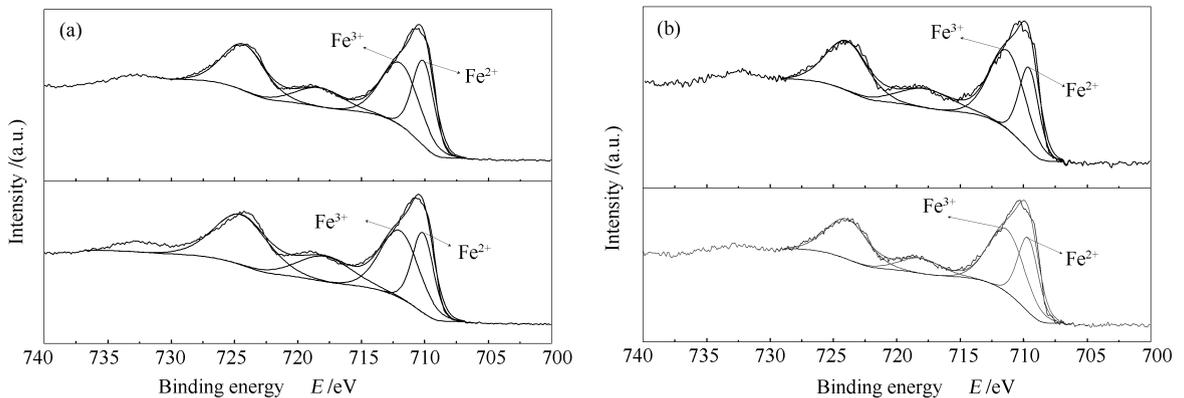


图6 脱汞剂 $Fe 2p_{3/2}$ 的 XPS 谱图

Figure 6 $Fe 2p_{3/2}$ XPS spectra of the catalysts

(a): $Mn/MIL-100(Fe)$ catalyst; (b): Mn/Fe_2O_3 catalyst

图7为 $O 1s$ 的 XPS 光谱图。图7(a)为 $Mn/MIL-100(Fe)$ 脱汞剂脱汞前后的 $O 1s$ XPS 谱图,529.50 和 530.9 eV 对应的峰分别为吸附氧和晶格氧 [19]。脱汞后其吸附氧由 77.44% 降到了 67.73%,

晶格氧由 22.56% 增加到了 32.27%。图7(b)为 Mn/Fe_2O_3 脱汞前后的 $O 1s$ XPS 谱图,脱汞后其吸附氧由 62.02% 降到 60.28%,晶格氧由 37.98% 增加到了 39.71%,说明吸附氧参与汞吸附反应中,消

耗的氧由模拟烟气中的 O₂ 补充。但是 XPS 谱图上没有发现 Hg⁰ 和 HgO 的峰,可能是由于 Hg⁰ 和 HgO

在常温下易挥发,样品经过处理后汞的挥发造成。

表 2 催化剂金属离子各价态变换

Table 2 Percentage of valence state of each ion in the catalysts

Catalyst		Percentage w/%						
		Mn ²⁺ /Mn ^{x+}	Mn ³⁺ /Mn ^{x+}	Mn ⁴⁺ /Mn ^{x+}	Fe ²⁺ /Fe ^{x+}	Fe ³⁺ /Fe ^{x+}	O _I /(O _I +O _{II})	O _{II} /(O _I +O _{II})
Mn/MIL	fresh	6.12	67.72	26.16	42.2	57.80	77.44	22.56
-100(Fe)	used	6.24	63.76	30	39.8	60.03	67.73	32.27
Mn/Fe ₂ O ₃	fresh	-	32.34	67.66	36.34	63.36	62.02	37.98
	used	-	50.60	49.40	39.97	60.03	60.28	39.71

Mn^{x+}: Mn²⁺+Mn³⁺+Mn⁴⁺; Fe^{x+}: Fe²⁺+Fe³⁺

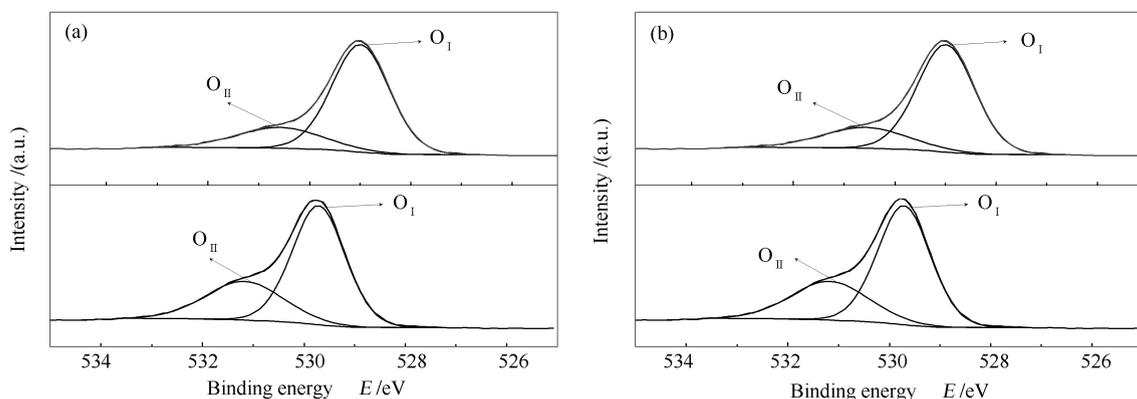


图 7 脱汞剂 O 1s 的 XPS 谱图

Figure 7 O 1s XPS spectra of the catalysts

(a): Mn/MIL-100(Fe) catalyst; (b): Mn/Fe₂O₃ catalyst

1.4 脱汞剂活性

1.4.1 不同脱汞剂的脱汞效率

通过实验对脱汞剂的脱汞效率进行比较,反应条件为 O₂ 为 5%, Hg⁰ 为 30 μg/m³, GHSV 为 180000 h⁻¹, 反应温度为 100–350 °C。各种脱汞剂的脱汞效率对比见图 8, 在所有反应温度范围内 MIF-100(Fe) 的 Hg⁰ 脱除效率要低于 MIL-100(Fe) 负载 Mn 脱汞剂的 Hg⁰ 脱除效率。尽管 MIL-100(Fe) 比 Mn/MIL-100(Fe) 具有高得多的比表面积, 但锰负载对汞的脱除具有积极的作用。为了进一步比较 Mn 在 Hg⁰ 脱除效率中的作用, 采用 Fe₂O₃ 为载体, 负载 Mn 的 Mn/Fe₂O₃ 脱汞剂作比较。

由图 8 可知, Mn/Fe₂O₃ 的 Hg⁰ 脱除效率也明显高于 MIL-100(Fe), 但 Mn/Fe₂O₃ 的 Hg⁰ 脱除效率低于同等条件下的 Mn/MIL-100(Fe)。Mn 提高对汞的脱除效率, 可能是 Mn 的存在促进了汞在吸附剂表面的吸附(包括物理吸附和化学吸附), 以及氧化, 对于其深层次机理有待进一步研究。由图 8 还可知, 不管是哪种脱汞剂, Hg⁰ 脱除效率从 100 °C 变

化到 350 °C, Hg⁰ 脱除效率均出现先增加再降低的共同趋势。

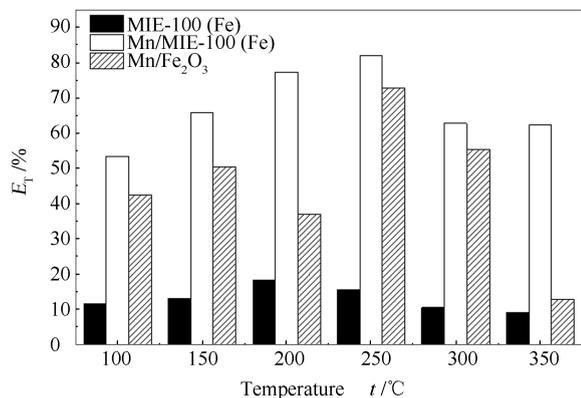


图 8 脱汞剂对 Hg⁰ 脱除效率的影响(1 h)

Figure 8 Hg⁰ removal efficiency of the catalysts (1 h)

1.4.2 Hg⁰ 在脱汞剂上的吸附和氧化研究

为了进一步研究单质汞在 Mn/MIL-100(Fe) 表面的吸附行为, 研究了单质汞的氧化和吸附特性, 具体见图 9。单质汞的脱除效率是包括吸附效率和表

面催化氧化效率两个部分。

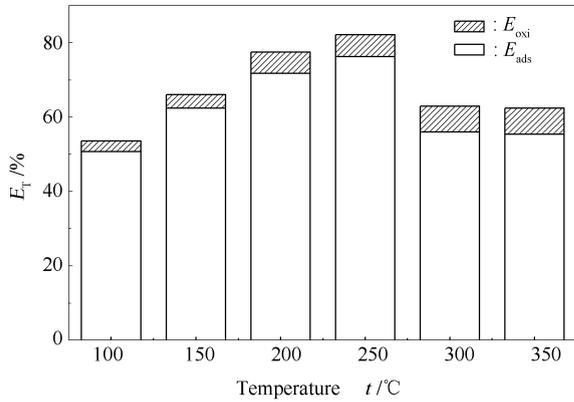


图9 脱汞剂对氧化吸附效率的影响
Figure 9 The oxidation and adsorption efficiency of Hg^0 of the catalysts

由图9可知,空白的效率表示了单质汞的物理吸附效率,而阴影部分表示了单质汞在脱汞剂表面的催化氧化效率。由图9还可知, Hg^0 吸附效率占主导地位,在 250°C 前 E_{ads} (1 h)随温度的升高而增加,当温度继续升高 E_{ads} (1 h)则反而下降,说明低温段有利于脱汞剂对 Hg^0 吸附。而 Hg^0 氧化效率则随着温度的升高呈现上升趋势。 $\text{Mn}/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 脱汞剂比 $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 和 $\text{Mn}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 脱汞效率有明显的提高,首先 $\text{Mn}/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 比 $\text{Mn}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的BET表征分析有更高的比表面积和更加发达孔径,同时分散的Fe位点将在催化剂上带来高度扩散的酸性位点,这增强了催化剂对 Hg^0 的吸附能力。 $\text{Mn}/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 比 $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 有更多的酸性活性位点, Mn 和 Fe 离子协同作用可以提高催化剂的催化氧化性能。

1.4.3 烟气中其他气体成分对吸附剂脱汞效率的影响

烟气中 O_2 体积分数是否对吸附剂脱汞效率造成影响,为了考察 O_2 体积分数的影响,采用了 $\text{Mn}/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 催化剂,改变 O_2 的体积分数分别为0、3%、5%和10%,实验结果见图10。实验在无氧的条件下效率只有30%,但是随着氧气的通入,脱汞效率迅速提高。前期研究表明, O_2 的存在有利于烟气脱汞效率的提升^[20],一是 O_2 可以促进 Hg^0 的氧化^[21,22];二是提高了吸附剂表面活性位点对汞的吸附能力。但当 O_2 体积分数进一步提高到10%时,脱汞效率提升不显著,说明过量氧气对于脱汞效率的提升没有显著作用。

Hg^0 的脱除效率与模拟烟气中的气体成分密切相关,为了探究烟气中其他气体成分对脱汞效率的

影响,分别在模拟烟气中分别混入0.2% SO_2 、3% H_2O 、3% $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ 、0.5% NH_3 、0.5% NO 、0.5% $\text{NO} + 0.5\%$ NH_3 ,分析不同气体对其研究影响,其结果见图11。

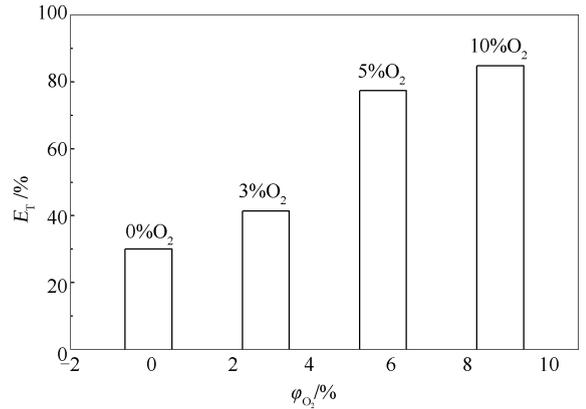


图10 不同氧浓度对脱汞效率的影响
Figure 10 Effect of O_2 concentration on mercury removal efficiency

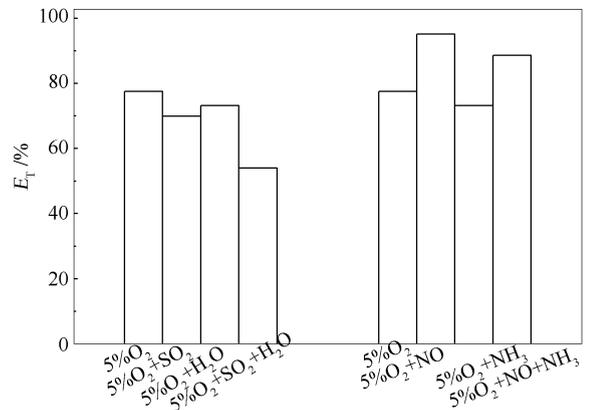


图11 烟气中其他气体成分对脱汞效率的影响
Figure 11 Effects of other gas components in flue gas on mercury removal efficiency

研究表明,当烟气中通入 SO_2 后,脱汞效率明显降低,这是因为 SO_2 抢占活性位点^[23],导致脱汞效率明显下降。 H_2O 对传统脱汞剂具有明显抑制效果,主要原因是影响反应活性位点的吸附,产生竞争吸附^[24],由图11可知,烟气中通入 H_2O 后,其脱汞效率稍微降低,这可能是 $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 具有亲水性^[25],烟气中的水蒸气对 $\text{Mn}/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 脱汞剂脱汞效率影响很小。当烟气中通入 NO 时,单质汞脱除效率。研究表明,虽然 NO 与 Hg^0 发生竞争吸附,但同时脱汞剂表面生成 NO^+ 、 NO_2 或 NO_2^- 等物质,该类含氮化合物对于 Hg^0 具有一定的氧化能力,增加反应中 Hg^0 氧化脱除效率^[26],因此, NO 对脱汞有促进作用。由于在 SCR 反应体系中往往采

用 NH_3 作为还原剂, 当烟气中通入 NH_3 时可以发现脱汞效率有明显的下降趋势, NH_3 与 Hg^0 在脱汞剂表面产生竞争吸附, 迅速占据活性位点^[27,28], 导致脱汞效率下降。但当烟气中同时加入 $\text{NO}+\text{NH}_3$ 时, 脱汞效率整体上是提高的, 这是因为 NO 的促进作用抵消了 NH_3 的抑制作用。从上述研究可见, $\text{Mn}/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 脱汞剂整体上性能较好适应复杂的烟气条件。

2 结论

采用浸渍法制备了 Mn 负载到 $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 载

体上的 $\text{Mn}/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 脱汞剂, 实验研究证明, Mn 氧化物能高分散负载在 $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 载体上, 并表现出优越的脱汞性能, 同等条件下其性能高于 Mn 负载在 Fe_2O_3 载体上的脱汞剂。Mn/ $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 脱汞剂保持较高脱汞效率(80%以上), 其主要的脱汞机理是物理吸附, Mn 的负载促进了汞的吸附, 并随着烟气温度的提高, 单质汞的氧化效率逐渐提高。烟气中主要气体成分对 $\text{Mn}/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 汞脱除效率产生影响, O_2 和 NO 促进汞的脱除, SO_2 和 NH_3 抑制汞的脱除。Mn/ $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 整体上对复杂烟气的适应能力强。

参考文献

- [1] DAHLAN I, KEATTEONG L, KAMARUDDIN A H, MOHAMED A R. Selection of metal oxides in the preparation of rice husk ash (RHA)/CaO sorbent for simultaneous SO_2 and NO removal[J]. *J Hazard Mater*, 2009, **166**(2): 1556–1559.
- [2] LI H L, WU C Y, LI Y, ZHANG J Y. CeO_2 - TiO_2 catalysts for catalytic oxidation of elemental mercury in low-rank coal combustion flue gas[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, **45**(17): 7394–7400.
- [3] YUAN Y, ZHANG J Y, LI H L, LI Y, ZHAO Y C, ZHENG C G. Simultaneous removal of SO_2 , NO and mercury using TiO_2 -aluminum silicate fiber by photocatalysis[J]. *Chem Eng J*, 2012, **192**(2): 21–28.
- [4] LI Y, MURPHY P D, WU C Y, POWERS K W, BONZONGO J-C J. Development of silica/vanadia/titania catalysts for removal of elemental mercury from coal-combustion flue gas[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(14): 5304–5309.
- [5] LI B, WANG H L, XU Y Y, XUE J M. Study on mercury oxidation by SCR catalyst in coal-fired power plant[J]. *Chem Eng J*, 2017, **141**(3): 339–344.
- [6] ESWARAN S, STENGER H G. Understanding mercury conversion in selective catalytic reduction (SCR) catalysts[J]. *Energy Fuels*, 2005, **19**(6): 2328–2334.
- [7] LI H L, WU C Y, LI Y, ZHANG J Y. Superior activity of MnO_x - $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst for catalytic oxidation of elemental mercury at low flue gas temperatures[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, **111–112**(3): 381–388.
- [8] LIU Y, WANG Y J, WANG H Q, WU Z B. Catalytic oxidation of gas-phase mercury over Co/TiO_2 catalysts prepared by sol-gel method[J]. *Catal Commun*, 2011, **12**(14): 1291–1294.
- [9] YAMAGUCHI A, AKIHO H, ITO S. Mercury oxidation by copper oxides in combustion flue gases[J]. *Powder Technol*, 2008, **180**(1/2): 222–226.
- [10] ZHANG F, CHEN C, XIAO W M, XU LI, ZHANG N. CuO/CeO_2 catalysts with well-dispersed active sites prepared from $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ metal-organic framework precursor for preferential CO oxidation[J]. *Catal Commun*, 2012, **26**(35): 25–29.
- [11] ROSI N L, ECKERT J, EDDAUDI M, VODAK D T, KIM J, O'KEEFFE M, YAGHI O M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2003, **300**(5622): 1127–1129.
- [12] YAN B L, ZHANG L J, TANG Z Y, AL-MAMUN M, ZHAO H J, SU X T. Palladium-decorated hierarchical titania constructed from the metal-organic frameworks NH_2 - $\text{MIL-125}(\text{Ti})$ as a robust photocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **218**(5): 743–750.
- [13] LU W G, WEI Z W, GU Z Y, LIU T F, PARK J, PARK J, TIAN J, ZHANG M W, ZHANG Q, THOMAS G, BOSCH M, ZHOU H. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(16): 5561–5593.
- [14] XU B, LI X J, CHEN Z M, ZHANG T, LI C C. Pd@ $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ composite nanoparticles as efficient catalyst for reduction of 2/3/4-nitrophenol: Synergistic effect between Pd and $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, **255**(1): 1–6.
- [15] BHATTACHARJEE A, GUMMA S, PURKAIT M K. Fe_3O_4 promoted metal organic framework $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ for the controlled release of doxorubicin hydrochloride[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, **259**(15): 203–210.
- [16] ZHANG X, SHEN B X, ZHANG X Q, WANG F M, CHI G L, SI M. A comparative study of manganese-cerium doped metal-organic frameworks prepared via impregnation and in situ methods in the selective catalytic reduction of NO [J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(10): 5928–5936.
- [17] YANG J P, ZHAO Y C, LIANG S F, ZHANG S B, MA S M, LI H L, ZHANG J Y, ZHENG C G. Magnetic iron-manganese binary oxide supported on carbon nanofiber ($\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{CNF}$) for efficient removal of Hg^0 from coal combustion flue gas[J]. *Chem Eng J*, 2018, **334**(15): 216–224.
- [18] ZHANG S B, ZHAO Y C, YANG J P, ZHANG J Y, ZHENG C G. Fe-modified $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ as the SCR catalyst for simultaneous removal of NO and mercury from coal combustion flue gas[J]. *Chem Eng J*, 2018, **348**(15): 618–629.
- [19] SHEN B X, WANG Y Y, WANG F M, LIU T. The effect of Ce-Zr on NH_3 -SCR activity over $\text{MnO}_x(0.6)/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ at low temperature[J]. *Chem Eng J*, 2014, **236**(2): 171–180.
- [20] XU Y L, ZHONG Q, LIU X Y. Elemental mercury oxidation and adsorption on magnesite powder modified by Mn at low temperature[J]. *J Hazard Mater*, 2015, **283**(11): 252–259.
- [21] LEE C W, SERRE S D, ZHAO Y X, LEE S J, HASTINGS T W. Mercury oxidation promoted by a selective catalytic reduction catalyst under simulated Powder River Basin coal combustion conditions[J]. *J Air Waste Manage*, 2008, **58**(4): 484–493.

- [22] LI H L, YING L, WU C Y, ZHANG J Y. Oxidation and capture of elemental mercury over $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ catalysts in simulated low-rank coal combustion flue gas[J]. Chem Eng J, 2011, **169**(1): 186–193.
- [23] RODRIGUEZ J A, HRBEK J. Interaction of sulfur with well-defined metal and oxide surfaces: Unraveling the mysteries behind catalyst poisoning and desulfurization[J]. Accounts Chem Res, 1999, **32**(9): 719–728.
- [24] ZHANG X, SHEN B X, ZHU S W, XU H, TIAN L H. UiO-66 and its Br-modified derivatives for elemental mercury removal[J]. J Hazard Mater, 2016, **320**(15): 556–563.
- [25] LEE J G, JOSHI B N, SAMUEL E, AN S, SWIHART M T, LEE J S, HWANG Y K, CHANG J S, YOON S S. Supersonically sprayed gas- and water-sensing MIL-100(Fe) films[J]. J Alloy Compd, 2017, **722**(25): 996–1001.
- [26] LI Y, MURPHY P D, WU C Y, POWERS K W, BONZONGO J C. Development of silica/vanadia/titania catalysts for removal of elemental mercury from coal-combustion flue gas[J]. Environ Sci Technol, 2008, **42**(14): 5304–5309.
- [27] LI H L, WU C Y, LI Y, ZHANG J Y. Superior activity of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2\text{/TiO}_2$ catalyst for catalytic oxidation of elemental mercury at low flue gas temperatures[J]. Appl Catal B: Environ, 2012, **s111–112**(3): 381–388.
- [28] XU H M, ZAN Q, ZONG C X, QUAN F Q, JIAN M, YAN N Q. Catalytic oxidation and adsorption of Hg^0 over low-temperature $\text{NH}_3\text{-SCR}$ LaMnO_3 perovskite oxide from flue gas[J]. Appl Catal B: Environ, 2016, **186**(5): 30–40.