

文章编号: 0253-2409(2013)11-1371-07

纳米氧化锌在模拟煤气下吸附单质汞的实验研究

周劲松, 齐攀, 侯文慧, 游淑淋, 高翔, 骆仲泱

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江杭州 310027)

摘要: 采用均匀沉淀法制备纳米氧化锌吸附剂, 并采用 BET、XRD、XPS 等分析手段对其进行表征。在固定床吸附实验台上, 研究了吸附剂在 N₂ 和模拟煤气气氛下对单质汞的吸附特性, 分析气体成分对纳米氧化锌脱汞性能的影响。结果表明, 纳米氧化锌在纯 N₂ 气氛下的脱汞效率较低, 以物理吸附为主; H₂S 的加入可以显著提高纳米氧化锌对汞的吸附, 停止通入 H₂S 后, 脱汞效率仍能维持较长时间; CO 和 H₂ 通过促进纳米氧化锌脱硫进而促进对汞的脱除。随着温度的提高, 纳米氧化锌表面形成的单质硫逐渐减少, 抑制了吸附剂对单质汞的吸附脱除。

关键词: 汞; 纳米氧化锌; 脱汞效率; 煤气气氛

中图分类号: X701.7 **文献标识码:** A

Elemental mercury removal from syngas by nano-ZnO sorbent

ZHOU Jin-song, QI Pan, HOU Wen-hui, YOU Shu-lin, GAO Xiang, LUO Zhong-yang

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Nano-ZnO sorbents synthesized by a homogeneous precipitation method were characterized by BET (Brunauer-Emmett-Teller), XRD (X-ray diffraction) as well as XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) analysis. The adsorption of elemental mercury by nano-ZnO under nitrogen and simulated gas atmosphere was studied on a bench-scale fixed-bed apparatus. The effect of various gases on Hg⁰ removal performance by nano-ZnO was analyzed. The results show that the mercury removal efficiency of the nano-ZnO is relatively poor in nitrogen atmosphere. The presence of H₂S promotes the Hg⁰ removal by nano-ZnO observably and the mercury removal efficiency can be maintained for a long time even after stopping pass into H₂S. The presence of CO and H₂ promotes the Hg⁰ removal because of desulfurization effect of nano-ZnO. As the temperature increases, the formation of elemental sulfur on the surface of the nano-ZnO decreases, which can suppress the removal of Hg⁰ by sorbent.

Key words: elemental mercury; nano-ZnO; removal efficiency; gas atmosphere

燃煤排放的汞是大气污染的一个重要来源, 由于其高挥发性、剧毒性以及生物沉积性, 对人类健康和生态环境造成了极大的危害^[1]。据 2010 年最新报告统计, 全球人为汞排放量达到每年 2.32×10^6 kg^[2], 随着电厂燃煤量的增加, 汞的排放量呈明显上升趋势。为了减少燃煤对大气的污染, 促进能源与环境的协调发展, 煤炭的洁净利用技术显得尤为重要。

煤气化技术是煤气化多联产技术、联合循环发电技术、燃料电池发电技术等先进、高效煤炭转化利用技术的关键组成部分, 对提高系统整体效率、延长设备使用寿命、减小环境污染起重要作用^[3]。在煤气化过程中, 仍然存在着 H₂S 和 Hg 等污染物, 不仅对设备管道造成影响, 还会对生态环境和人体健康造成危害^[4]。在煤气化过程中 Hg⁰ 的浓度明显

高于燃煤烟气中 Hg⁰ 浓度, 而作为还原性气氛不利于汞的气相氧化反应^[5]。目前, 多种汞排放控制技术正在发展, 但主要集中于对燃煤烟气中汞的吸附研究, 而对气化过程中汞的研究还比较缺乏^[6]。

目前, 对煤气脱硫剂的研究主要是基于金属氧化物与硫化氢直接反应进行脱除。作为传统脱硫剂氧化锌在中高温脱硫领域有着广泛的应用, 氧化锌与活性炭、氧化铁相比具有脱硫精度高、脱硫温度范围较宽、性能稳定可靠等特点, 但低温下 (低于 200 °C) 脱硫硫容低^[7]。纳米 ZnO 则从结构上满足了通过增大比表面积、改变材料表面特性来提高硫容的条件。由于纳米材料具有独特的表面效应、电子效应及量子尺寸效应, 被广泛应用于各个领域^[8,9]。有文献^[10]报道, 纳米级的 ZnO 脱硫剂在室温下的脱硫穿透时间是普通分析纯 ZnO 的 40 倍,

收稿日期: 2013-07-10; 修回日期: 2013-08-29。

基金项目: 国家自然科学基金(51176171)。

联系作者: 周劲松(1970-), 男, 浙江杭州人, 主要从事煤的清洁燃烧、生物质能的综合利用等方面的研究, Tel: 0571-87952041, E-mail: zhoujs@zju.edu.cn。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

纳米 ZnO 脱硫过程中,能将 H_2S 选择性地氧化为单质 S。这将为 H_2S 和 H_2S 协同脱除提供有利的条件,目前,有关于纳米氧化锌在煤气气氛中脱除汞的相关报道极少。

本实验采用均匀沉淀法制备出均匀细小的纳米氧化锌吸附剂,在固定床反应器上研究了纳米 ZnO 吸附剂在模拟煤气气氛下,不同气体组分对汞脱除性能的实验,以初步探求该吸附剂在煤气气氛下对单质汞的脱除性能。

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备与表征

将一定量的硝酸锌和尿素分别溶解于去离子水中,尿素与硝酸锌的物质的量浓度比为 3:1,混合后水浴加热 3 h,有白色沉淀生成。制得前驱体过滤,经蒸馏水反复洗涤后用无水乙醇洗涤,然后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h,置于马弗炉中,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 h 得到纳米氧化锌粉末。

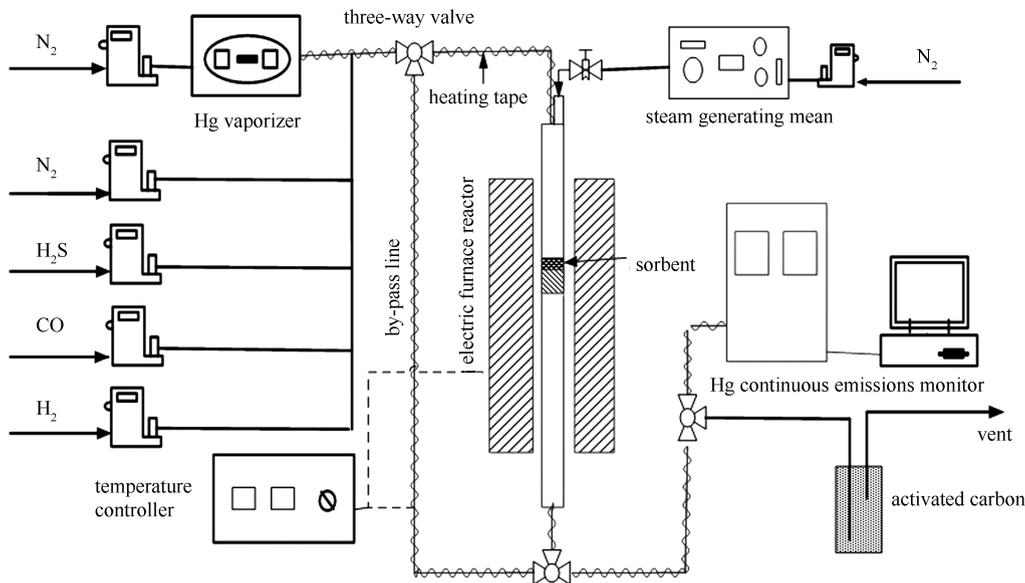


图1 实验吸附系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of fixed-bed reaction system

实验过程中,气体总流量为 $1\text{ L}/\text{min}$ 。载汞 N_2 的流量为 $200\text{ mL}/\text{min}$,通入含有 Hg^0 渗透管(美国 VICI 公司生产)的汞蒸气发生器产生稳定的 Hg^0 蒸气,并与其余气体混合,先通过旁路。由日本 Nippon 公司生产的 MS-1A/DM-6B 型测汞仪(Continuous Emissions Monitor, CEM)在线连续监测混合气体中 Hg^0 和 Hg^{2+} 的浓度。实验时,调节载气流量和汞蒸气发生器温度,使入口汞质量浓度保持在 $50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右。当气体中汞浓度稳定以后,调整三通阀,将气体转入反应器中进行吸附实验。取

吸附剂的比表面积(BET)和孔结构采用比表面和孔径分布测定仪(美国康塔公司 ASAP2020 型)进行测定;物相结构由 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO)测定;形貌由场发射扫描电子显微镜(日本电子公司 JSM-6390LA 型)测定;表面元素由 X 射线光电子能谱仪(赛默飞世尔科技公司 thermo ESCALAB MARK II 型)测定。

根据吸附剂的 XRD 衍射数据,本实验吸附剂的纳米尺寸由 Scherrer 公式估算:

$$d = k\lambda / (h\cos\theta) \quad (1)$$

式中, λ 为特征 X 射线波长,取 0.154 nm ; k 为 Scherrer 常数,取 0.89 ; h 为样品衍射峰剖面半高宽度; θ 为衍射峰对应的角度; d 为颗粒的平均粒径。

1.2 实验装置和方法

实验固定床吸附系统示意图见图 1,装置主要由汞蒸气发生器系统、配气系统、石英管反应器与加热控温系统和气体分析与尾气净化系统组成。

200 mg 的吸附剂平铺在一定厚度的石英棉上,尾气通过活性炭罐吸附处理后排入大气。

在实验过程中,由于未检测到氧化汞 Hg^{2+} 的浓度,因此,本实验定义某时刻吸附剂对汞的脱除效率为:

$$\eta = (c_{\text{in}} - c_{\text{out}}) / c_{\text{in}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, c_{out} 和 c_{in} 分别为反应器出口及入口 Hg^0 的浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

H_2S 气体体积分数由 RAE Systems 公司生产的 PGM-7800 型复合式气体检测仪连续监测。本实验

定义某时刻吸附剂对 H_2S 的脱除效率为:

$$\eta = (\varphi_{\text{H}_2\text{S},\text{in}} - \varphi_{\text{H}_2\text{S},\text{out}}) / \varphi_{\text{H}_2\text{S},\text{in}} \times 100\% \quad (3)$$

$\varphi_{\text{H}_2\text{S},\text{in}}$ 和 $\varphi_{\text{H}_2\text{S},\text{out}}$ 分别为反应器入口及出口 H_2S 的体积分数。

2 结果与讨论

表 1 吸附剂物性参数

Table 1 Properties of sorbents

Sample	Particle size	BET surface area	Total pore volume	Average pore diameter
	d/nm	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm
Nano-ZnO	63.9	24.93	0.06	5.61
ZnO*	>2 000	9.83	0.014	9.36

* ZnO is the purchase of analytically pure zinc oxide

图 2 和图 3 分别为纳米 ZnO 的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 谱图及扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 照片。由图 2 和图 3 可知, 制备的 ZnO 属六方晶系纤锌矿结构, 与标准图谱基本一致, 所制得的样品为纯净的纳米氧化锌, 无杂质相。

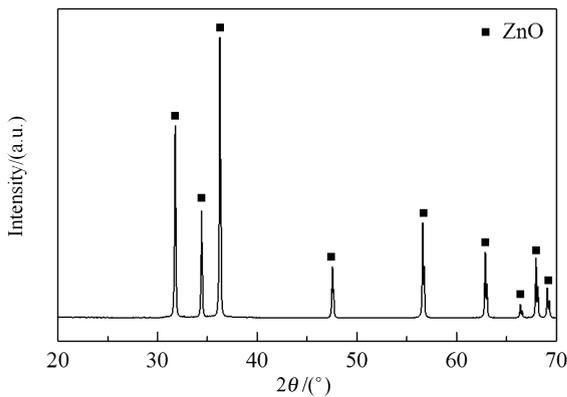


图 2 纳米 ZnO 的 XRD 谱图

Figure 2 XRD pattern of nano-ZnO samples

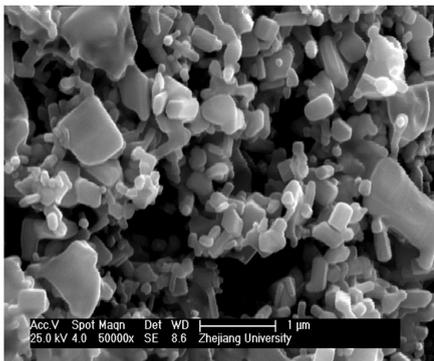


图 3 纳米 ZnO 的 SEM 照片

Figure 3 SEM images of nano-ZnO samples

2.1 吸附剂的表征

表 1 为实验所用吸附剂的物性参数。由表 1 可知, 与普通分析纯氧化锌相比, 实验用纳米氧化锌具有较大的比表面积和较小的平均孔径, 有利于吸附剂对气体分子在孔道表面的吸附。

2.2 N_2 气氛下氧化锌对汞的吸附性

为了比较纳米 ZnO 和普通 ZnO 对汞的吸附性, 在纯 N_2 气氛下, 分别在不同床层温度条件下进行了实验。图 4 列出了在 80、150 和 250 $^\circ\text{C}$ 条件下纳米 ZnO 和普通 ZnO 2 h 内的平均汞脱除率。

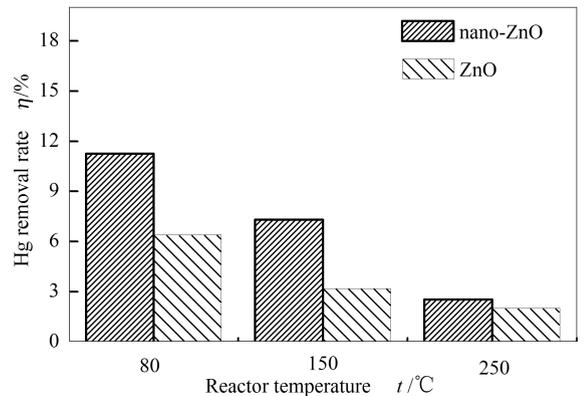


图 4 N_2 气氛下温度对两种 ZnO 吸附汞的影响

Figure 4 Effect of temperature on Hg^0 adsorption capacity of two kinds of ZnO in N_2 atmosphere

由图 4 可知, 在相同的温度下, 纳米 ZnO 均表现出优于普通 ZnO 对汞的吸附作用, 吸附效率相差可达两倍。这是由于纳米 ZnO 的比表面积及孔容积均大于普通 ZnO, 纳米微粒本身也具有表面原子配位不全、表面活性位多等特点共同导致的。这说明在纯 N_2 气氛下, ZnO 吸附剂对汞吸附受到了吸附剂样品孔隙结构的影响。在床层温度为 80 $^\circ\text{C}$ 时, 两种 ZnO 的吸附效果最好, 随着温度的上升, 吸附作用逐渐减弱, 到 250 $^\circ\text{C}$ 时, 两者对 Hg^0 几乎不起吸附作用。温度对吸附剂吸附效果的影响主要体现在对其物理吸附的抑制作用。从本次实验结果可看出, 在纯 N_2 气氛下 ZnO 对单质汞的吸附效率偏低,

以物理吸附为主,与 Jadhav 等^[11]的报道结果相一致。通过进一步改善纳米吸附剂的孔隙结构、增大比表面积、可提高纳米 ZnO 的汞吸附效率^[12]。

2.3 H₂S 对吸附剂脱汞性能的影响

为了研究 H₂S 气体对纳米 ZnO 吸附剂脱汞性能的影响,在实验中将体积分数为 0.04% 的 H₂S 气体加入到纯 N₂ 气氛中,吸附床温度为 80 °C,结果见图 5。

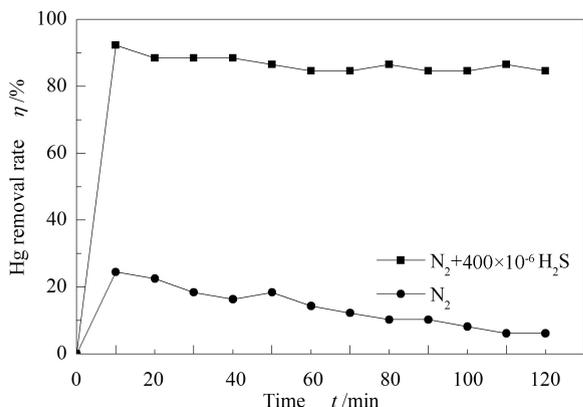
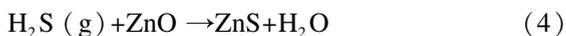


图5 H₂S 对纳米 ZnO 吸附汞的影响

Figure 5 Effect of H₂S on

Hg⁰ adsorption capacity of nano-ZnO

由图 5 可知,纳米 ZnO 在 H₂S 加入后,脱汞效率与纯 N₂ 气氛相比,有了显著的提高,2 h 后仍能维持在 85% 左右。这表明,H₂S 对纳米 ZnO 吸附汞有很大的促进作用。邵纯红等^[13]研究发现,纳米 ZnO 可直接将 H₂S 选择氧化为单质硫吸附在 ZnO 表面,而单质硫易与 Hg⁰ 反应生成 HgS。因此,H₂S 加入后,很可能在纳米 ZnO 表面发生了非均相的气固反应,由纳米 ZnO 表面的活性氧氧化为吸附态单质硫 S_{ad},而 S_{ad} 与 Hg⁰ 反应生成 HgS,达到 Hg⁰ 化学吸附脱除的效果。吸附过程可能发生的反应为^[14]:



式中,O 指吸附剂表面储存的活性氧,S_{ad} 指吸附剂表面生成的单质硫。

图 6 为不同的 H₂S 浓度对纳米 ZnO 反应 2 h 内平均汞脱除率的影响,由图 6 可知,在一定的浓度范围内,随着 H₂S 浓度的增加,纳米 ZnO 汞脱除率逐渐提高,当浓度为 0.08% 时,脱除率最高达 95.6%。但是 H₂S 的浓度过高,大量的 H₂S 与纳米 ZnO 接触后会占据部分孔道和表面,使这些活性区域失去对单质汞的捕捉能力,造成竞争吸附,引起单质汞吸

附效率下降。

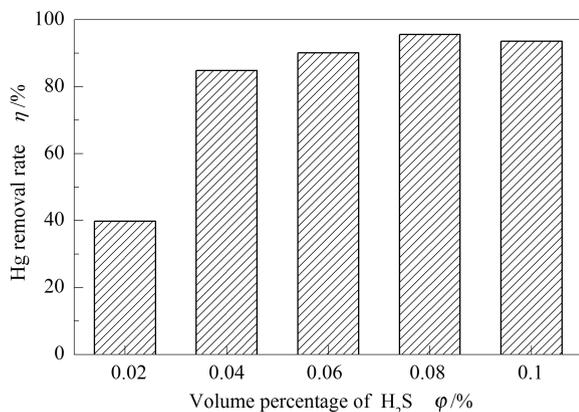


图6 H₂S 浓度对纳米 ZnO 吸附汞的影响

Figure 6 Effect of concentration of H₂S on Hg⁰ adsorption capacity of nano-ZnO injection

在 80 °C 下的 N₂ 气氛中加入 0.04% 的 H₂S,纳米 ZnO 的脱除效率在 85% 左右,1 h 后停止通入 H₂S,其脱除率缓慢下降,吸附 6 h 后仍能维持在 65% 左右,具体见图 7。

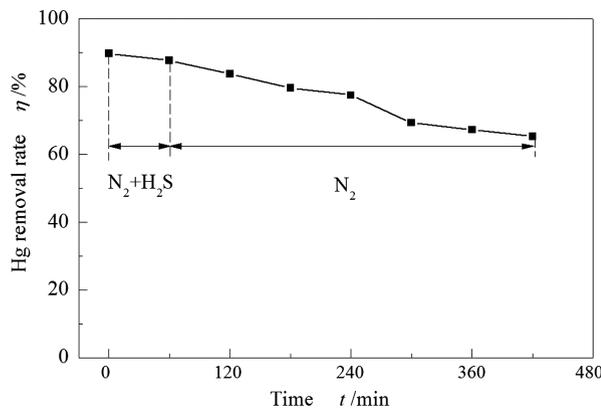


图7 H₂S 的加入对纳米 ZnO 吸附汞的影响

Figure 7 Hg⁰ removal efficiency with and without H₂S

纳米 ZnO 由于比表面积大,表面原子配位不全,导致表面的活性位置增多,加大了化学反应的接触面、催化氧化活性加强。停止通入 H₂S 后,在纳米 ZnO 表面的单质硫在较长的时间内仍能发挥作用,使纳米 ZnO 对汞的脱除保持在较高效率。

利用 XPS 分析了新鲜吸附剂和吸附后吸附剂表面氧的形态分布,见图 8。根据文献可知^[15],金属氧化物中晶格氧的 O 1s 的结合能在 529.0 ~ 530.0 eV 变化,在本实验中,吸附前后纳米 ZnO 表面晶格氧的峰值位于 529.3 eV 处,而位于 531.4 eV 处的肩峰则归属于吸附活性氧。通过高斯模型分峰拟合,计算两种价态氧元素的相对含量,晶格氧在吸附前后的含量分别为 52.37% 和 60.09%,而吸附活

性氧则分别为47.63%和39.91%。这说明经过吸附后,活性氧含量下降, H_2S 的吸附需要消耗部分活性氧,通过活性氧来氧化 H_2S ,达到对汞脱除的目的。

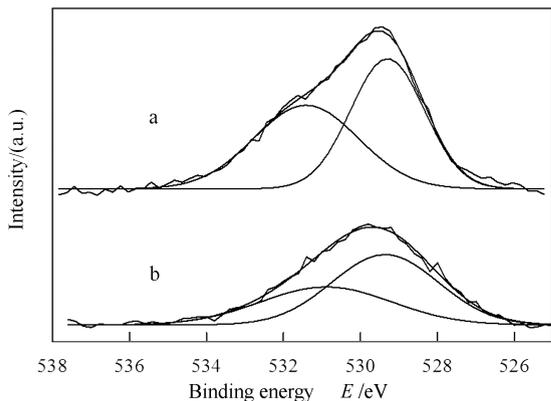


图 8 纳米 ZnO 吸附前后 O 1s XPS 谱图
Figure 8 O 1s XPS spectra of nano-ZnO before and after adsorption experiment
a: before adsorption; b: after adsorption

图 9 为加入 H_2S 气体吸附反应后的 S 2p 分析图谱,Rodriguez 等^[16]研究发现吸附在多晶 ZnO 表面 H_2S 分解为 HS, HS 进一步分解为 S 原子,在 177 °C 条件下 HS 完全分解为 S 原子吸附于 ZnO 表面。 H_2S 以分解产物 HS 和 S 的混合物吸附在 S/ZnO 表面。Steijins 等^[17]提出反应中生成的硫对 H_2S 氧化为单质硫有催化活性。图 9 中峰位出现在 162.1 eV 归结为 HS 的结合能,161.0 eV 左右峰值归结为 S^0 的结合能;164.0 eV 左右峰值归结为 S^{2-} 的结合能;由图 9 可知,吸附在纳米 ZnO 表面的硫主要以 HS 形式存在,而通过脱硫反应(4)产生 S^{2-} 的含量极少。

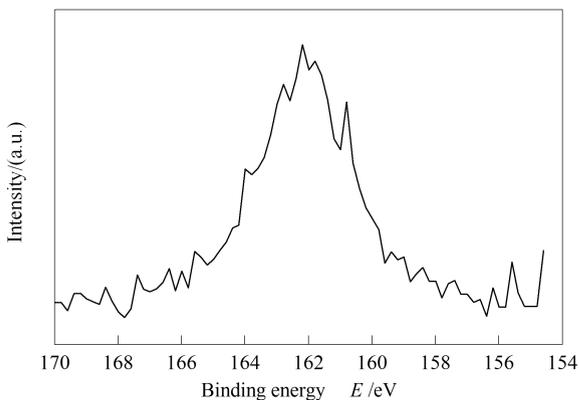


图 9 纳米 ZnO 吸附后 S 2p XPS 谱图
Figure 9 S 2p XPS spectrum of nano-ZnO after adsorption experiment

2.4 CO 和 H_2 对吸附剂脱汞性能的影响

为探究 CO 和 H_2 等还原性气体对纳米 ZnO 的脱汞性能的影响,实验中在纯 N_2 气氛和 N_2 加 0.04% H_2S 混合气中分别加入了 CO 和 H_2 ,其体积百分比分别为 20% 和 30%,结果见图 10。

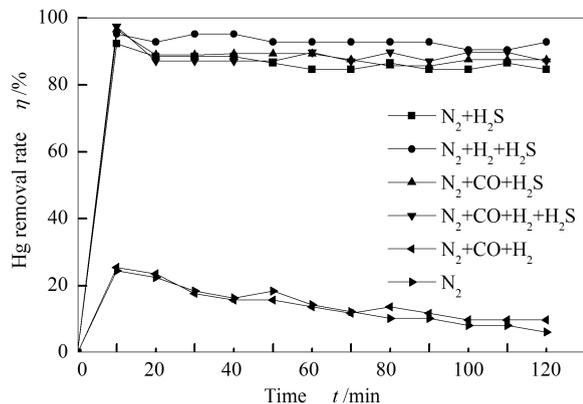


图 10 不同气氛对纳米 ZnO 脱汞的影响
Figure 10 Effect of various gas on Hg^0 adsorption capacity by nano-ZnO

由图 10 可知,在纯 N_2 气氛中 CO、 H_2 的加入对纳米 ZnO 脱汞效率几乎无影响。在 N_2 和体积分数为 0.04% H_2S 混合气中,CO 和 H_2 的加入使纳米 ZnO 脱汞效率有一定增加。 H_2 的促进作用相比于 CO 更为明显。

氧化锌是典型的 n 型半导体,而 H_2S 是酸性气体,在氧化锌表面吸附速率与其表面碱度同表面电子浓度有关。氧化锌表面电子增多,碱性加强,利于 H_2S 的吸附,反之亦然。气体分子吸附于氧化锌表面,往往伴随着电子的给受^[18]。CO 和 H_2 作为还原性气体,易在 n 型半导体吸附并给出电子,加快了硫化氢在纳米 ZnO 表面的吸附^[19,20],从而促进反应式(4)和(5)的进行。同时,CO 和 H_2 作为还原性气体在给出电子的同时会与 H_2S 对表面活性氧竞争吸附,在本实验工况下,可以认为两者由于受温度较低的限制,使其对表面活性氧吸附竞争能力有限。因此,在本实验条件下,CO 和 H_2 对纳米 ZnO 脱汞效率有一定促进作用。

图 11 为不同气氛下纳米 ZnO 脱汞效率。由图 11 可知, H_2 对脱汞效率略有促进作用,30 min 内的平均脱汞效率提高约 4.3%,而 CO 对脱汞作用不太明显,仅提高约 0.36%,与上述不同气氛对脱汞效率的影响相一致。同时也可以看出,在 80 °C 工况下 ZnO 脱汞效率很低,说明反应(4)在较低的温度下速率很慢。

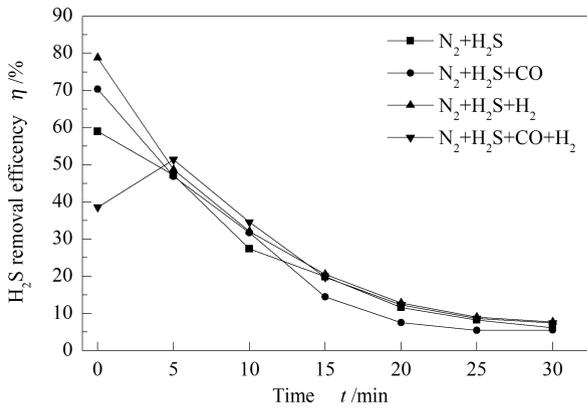


图 11 不同气氛下纳米 ZnO 的脱硫效率

Figure 11 Effect of various gas on H_2S adsorption capacity by nano-ZnO

2.5 床层温度对汞吸附的影响分析

图 12 为模拟煤气气氛下不同床层温度对纳米 ZnO 脱汞性能的影响。

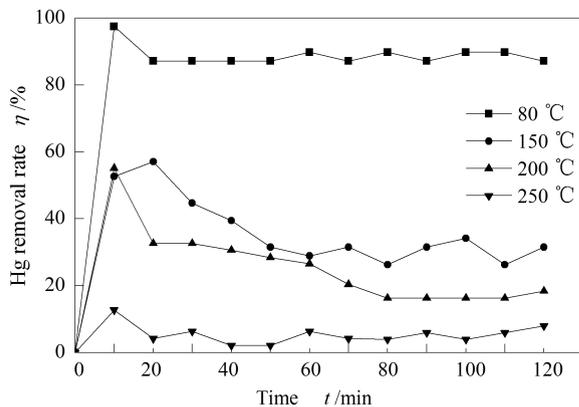


图 12 模拟煤气气氛下温度对纳米 ZnO 吸附汞的影响

Figure 12 Effect of temperature on Hg^0 adsorption capacity of nano-ZnO in syngas atmosphere

由图 12 可知,80 ~ 250 °C 汞脱除率随着温度增加呈减小的趋势,当温度达到 250 °C,纳米 ZnO 几乎没有汞吸附能力。这可能随着温度的升高, H_2S 气体分子与 ZnO 颗粒反应的几率增加,发生主要脱

硫反应(4),形成了晶体粒径更大的脱硫产物 ZnS,并在孔隙内沉积导致介孔阻塞。同时,固体内扩散阻力随着温度的上升而变大,使气体分子由表面向孔隙内扩散变得更为困难。共同导致了单质硫的形成大大减少,从而影响了 ZnO 脱汞效率。

图 13 为不同床层温度对纳米 ZnO 脱硫性能的影响。由图 13 可知,随着温度的升高,脱硫效率逐渐提高。说明了主要脱硫反应(4)的速率随着温度提高而加快。温度对脱硫效果与脱汞效果的影响相反,合适的温度是对 H_2S 和 Hg 协同脱除的关键。

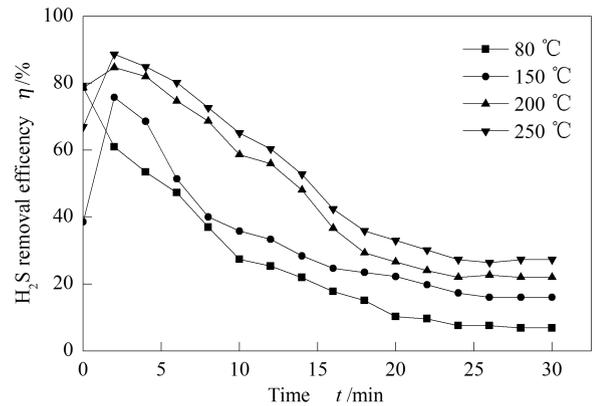


图 13 温度对纳米 ZnO 脱硫效率的影响

Figure 13 Effect of temperature on H_2S adsorption capacity of nano-ZnO

3 结论

纯氮气气氛下纳米 ZnO 对汞的吸附以物理吸附为主,脱汞效率较低。 H_2S 对纳米 ZnO 脱汞效率有促进作用,80 °C 条件下,通入 0.08% 的 H_2S ,汞吸附效率可达 95.6%。还原性气体 CO 和 H_2 对纳米 ZnO 吸附剂的脱汞性能有一定的促进作用。在较低温度下, H_2S 在纳米 ZnO 表面的反应以氧化为主。温度升高, H_2S 与纳米 ZnO 主要发生脱硫反应,不利于单质硫的生成,从而影响纳米 ZnO 的脱汞效率。

参考文献

- [1] 张亮, 嵇玉群, 杜雯, 陶叶, 陈昌和, 徐旭常. 非碳基改性吸附剂汞脱除性能实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(17): 27-34. (ZHANG Liang, ZHUO Yu-qun, DU Wen, TAO Ye, CHEN Chang-he, XU Xu-chang. Experimental study on mercury removal efficiencies of modified non-carbon sorbents[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(17): 27-34.)
- [2] PIRRONE N, CINNIRELLA S, FENG X, FINKELMAN R B, FRIEDLI H R, LEANER J, MUKHERJEE A B, STRACHER G B, STREETS G, TELMER K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources[J]. Atmos Chem Phys, 2010, 10(13): 5951-5964.
- [3] 赵建涛, 黄戒介, 卫小芳, 房倚天, 王洋. 钛酸锌高温煤气脱硫剂硫化再生性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(1): 66-71. (ZHAO Jian-tao, HUANG Jie-jie, WEI Xiao-fang, FANG Yi-tian, WANG Yang. Regeneration characteristics of sulfide zinc titanate sorbent for hot gas cleaning[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(1): 66-71.)
- [4] 吕学勇. 复合金属氧化物在还原气氛中同时脱除单质汞和硫化氢的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012. (LV Xue-yun. Mixed metallic oxide sorbents for simultaneous capture of hydrogen sulfide and mercury from reducing atmosphere[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012.)
- [5] WANG J C, ZHANG Y P, HAN L N, CHANG L P, BAO W R. Simultaneous removal of hydrogen sulfide and mercury from simulated

- syngas by iron-based sorbents[J]. *Fuel*, 2013, **103**: 73-79.
- [6] 米亮亮, 赵永椿, 张军营, 郑楚光. 改性 ZnFeO₄ 吸附剂煤气脱汞实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2013, **34**(2): 384-387.
(MI Liang-liang, ZHAO Yong-chun, ZHANG Jun-ying, ZHENG Chu-guang. Retention of mercury from coal gas using modified zinc ferrite adsorbent[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, **34**(2): 384-387.)
- [7] PINEDA M, PALACIOS J M, ALONSO L, GARACIA E, MOLINER R. Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle test in a fixed-bed reactor[J]. *Fuel*, 2000, **79**(8): 885-895.
- [8] 井立强, 郑莹光, 徐自力, 董凤霞, 孙晓君, 蔡伟民, 徐英凯. ZnO 超微粒子的 EPR 特性和光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2001, **22**(11): 1885-1888.
(JING Li-qiang, ZHENG Ying-guang, XU Zi-li, DONG Feng-xia, SUN Xiao-jun, CAI Wei-ming, XU Ying-kai. Electronic paramagnetic resonance characteristic of ZnO ultrafine particles and their photocatalytic performance[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, **22**(11): 1885-1888.)
- [9] 杨秋景, 徐自力, 谢超, 薛宝永, 杜尧国, 张家骅. 铈掺杂对纳米 TiO₂ 的光催化活性的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2004, **25**(9): 1711-1714.
(YANG Qiu-jing, XU Zi-li, XIE Chao, XUE Bao-yong, DU Yao-guo, ZHANG Jia-hua. Effect of Eu³⁺ doping on the photocatalytic activity of nanoparticles TiO₂[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2004, **25**(9): 1711-1714.)
- [10] 邵纯红, 姜安玺, 李芬, 闫波, 周百斌. 纳米 ZnO 脱硫剂表面结构与室温脱除 H₂S 性能的研究[J]. *无机化学学报*, 2005, **21**(8): 1149-1154.
(SHAO Chun-hong, JIANG An-xi, LI Fen, YAN Bo, ZHOU Bai-bin. ZnO nanoparticles: Surface structure and desulfurization performance for H₂S at room temperature[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, **21**(8): 1149-1154.)
- [11] JADHAV R A, HOWARD M S, WINECKI S. Evaluation of nanocrystalline sorbents for mercury removal from coal gasifier fuel gas[C]// 2005 AIChE Annual Meeting and Fall Showcase. Cincinnati, USA, 2005: 5526-5531.
- [12] 孔凡海. 铁基纳米吸附剂烟气脱汞实验及机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.
(KONG Fan-hai. Experimental and mechanism study of elemental mercury removal in flue gas of Fe-based nano-sorbent[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2010.)
- [13] 邵纯红, 姜安玺, 李芬, 闫波, 周百斌. 纳米 ZnO 室温选择氧化 H₂S 特性的研究[J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(4): 470-473.
(SHAO Chun-hong, JIANG An-xi, LI Fen, YAN Bo, ZHOU Bai-bin. Study on selective oxidation of H₂S with nanometer ZnO at room temperature[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(4): 470-473.)
- [14] WU S J, UDDIN M A, SASAOKA E. Characteristics of the removal of mercury vapor in coal derived fuel gas over iron oxide sorbents[J]. *Fuel*, 2006, **85**(2): 213-218.
- [15] EOM Y, JEON S, NGO T, KIM J, LEE T G. Heterogeneous mercury reaction on a selective catalytic reduction (SCR) catalyst[J]. *Catal Lett*, 2008, **121**: 219-225.
- [16] RODRIGUEZ J A, JIRSAK T, CHATURVEDI S, HRBEK J. The interaction of H₂S and S₂ with Cs and Cs/ZnO surfaces: Photoemission and molecular-orbital studies[J]. *Surf Sci*, 1998, **407**: 171-188.
- [17] STEIJINS M, MARSS P. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide. Influence of pore structure and chemical composition of various porous substances[J]. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1977, **16**(1): 35-41.
- [18] 尾崎萃, 田丸谦二. 催化剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982. 117.
(WEI Q C, TIAN W Q E. Handbook of catalyst[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982. 117.)
- [19] 樊惠玲, 郭汉贤, 李春虎, 谢克昌. 一氧化碳和氧对氧化锌脱硫行为的影响[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2003, **42**(3): 274-279.
(FAN Hui-ling, GUO Han-xian, LI Chun-hu, XIE Ke-chang. Effect of CO and O₂ on the desulfurization of ZnO[J]. *Journal of Fudan University(Natural Science)*, 2003, **42**(3): 274-279.)
- [20] 金国杰, 樊惠玲, 李春虎, 郭汉贤. 氧化锌脱硫中氢和氧的双气氛效应及动力学研究[J]. *燃料化学学报*, 2003, **31**(4): 328-332.
(JIN Guo-jie, FAN Hui-ling, LI Chun-hu, GUO Han-xian. Effect of H₂ and O₂ on the desulfurization over zinc oxide and its kinetic study[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, **31**(4): 328-332.)