

文章编号: 0253-2409(2012)12-1498-07

KMnO₄ 溶液改性半焦对烟气中气态 Hg⁰ 的吸附性能研究

王力, 陈继涛, 张华伟, 李敏, 张林林, 刘珊珊

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 在小型固定床实验台上利用半焦及其 KMnO₄ 溶液改性样品进行气态 Hg⁰ 吸附实验。结果表明,在低温时原料半焦对气态 Hg⁰ 具有良好的吸附性能,升温则使其吸附性能迅速降低;经高锰酸钾溶液浸渍处理后,改性半焦在高温 140 °C 时吸附性能明显提高,对浸渍样品在 250 °C 进行热处理可使其吸附性能进一步提高。BET 结果表明,原料半焦具有较发达的微孔结构,改性处理使微孔比例下降,孔隙结构发达程度降低;XPS 测试表明,改性半焦表面的汞主要以氧化态(Hg²⁺)形式存在,高价锰化合物(KMnO₄、K₂MnO₄、MnO₂)是主要的氧化活性物质。

关键词: 改性半焦; KMnO₄ 溶液; 气态 Hg⁰; 烟气脱汞; 吸附性能

中图分类号: TQ536.9 **文献标识码:** A

Adsorption performance of semi-coke modified by KMnO₄ solution for gas-phase Hg⁰ in flue gas

WANG Li, CHEN Ji-tao, ZHANG Hua-wei, LI Min, ZHANG Lin-lin, LIU Shan-shan

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: In an attempt to develop a novel and more effective sorbent with low-cost for the removal of gas-phase Hg⁰ from flue gas, the adsorption performance of semi-coke and KMnO₄ solution-modified semi-coke for gas-phase Hg⁰ was investigated with a bench-scale fixed-bed reactor system. The experimental results suggest that the adsorption performance of semi-coke is good at low temperature but weak at higher temperature. The semi-cokes impregnated by KMnO₄ solution have excellent adsorption performance for gas-phase Hg⁰ at 140 °C, and can be further enhanced by heating the impregnated samples at 250 °C. The BET analysis shows that the semi-coke has rich micro-pores but become poor after modification. The XPS results indicates that the adsorbed mercury on the surface of the modified semi-coke samples mainly exists in oxidation state (Hg²⁺) and these compounds (KMnO₄, K₂MnO₄ and MnO₂) play a key role in the oxidation reaction of gas-phase Hg⁰.

Key words: modified semi-coke; KMnO₄ solution; gas-phase Hg⁰; mercury removing from flue gas; adsorption performance

近年来,大气中的汞污染问题引起了人们的高度关注。目前,全球每年人为汞排放量高达 2 000 t,而燃煤行业已成为最主要的汞污染物排放源^[1,2]。在中国,燃煤汞污染物排放量已经占到汞污染物排放总量的 40% 左右^[3]。为了加强对燃煤烟气汞污染物的排放控制,2011 年由中国国家环保部和质量监督检验检疫总局联合发布的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011),将汞增设为重点控制的污染物之一,规定其排放上限为 0.03 mg/m³^[3]。燃煤烟气中的汞主要以元素态 Hg⁰、氧化态 Hg²⁺ 以及颗粒态 Hg_p 三种形式存在,其中,元素态 Hg⁰ 因具有熔点低、平衡蒸气压高、不易溶于水等特点很难通过常规的烟气净化装置除去,因而成为重点控制对象^[4]。

目前,烟气脱汞的研究热点是开发吸附容量大、

对 Hg⁰ 催化氧化能力强的吸附剂。其中,世界各国研究最广泛、最成熟的 Hg⁰ 吸附剂是活性炭^[5,6],但由于活性炭成本高,限制了其大规模的应用。半焦作为一种煤在较低温度下的热解产物,其原料来源丰富、廉价易得,且具有较发达的孔隙结构和丰富的表面官能团,易于进行表面改性,是一类较为理想的吸附材料。目前,利用半焦作为吸附剂的研究主要集中在烟气脱硫脱硝领域。于英民等^[7]利用硝酸氧化、高温热处理并负载铁氧化物的方法对原料半焦进行活化处理,制得了脱硫脱硝性能良好的半焦吸附剂;Wang 等^[8]在高温下利用水蒸气和氧气对褐煤半焦进行活化处理,得到固硫率高达 10.16 g SO₂/100 g C 的改性半焦。相对而言,利用半焦作为气态 Hg⁰ 吸附剂的研究报道较少。本实验利用

收稿日期: 2012-04-20; 修回日期: 2012-07-02。

基金项目: 青岛市科技计划(08-2-1-16-nsh-3); 山东科技大学研究生科技创新基金(YCA110362)。

联系作者: 陈继涛,男,硕士研究生, Tel: 0532-86057103, E-mail: cjthg2008@126.com。

褐煤半焦在小型固定床实验台上进行气态 Hg^0 吸附实验,考察 KMnO_4 溶液改性条件对半焦吸附性能的影响,探讨改性半焦对气态 Hg^0 的吸附机理。

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

以内蒙古霍林河褐煤为原料,100 °C 烘干后破碎至 3 ~ 5 mm,然后置于马弗炉沙浴中,在 N_2 保护下 700 °C 干馏 1 h,再破碎、研磨至 90 ~ 100 目,制得原料半焦,记为 SC 样品。将 SC 样品置于一定浓度的 KMnO_4 (分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司)溶液中,90 °C 浸渍 4 h,抽滤、洗涤后于 110 °C 下烘干,制得 KMnO_4 改性样品,记为 MSC。再将 MSC 样品置于马弗炉中,在 N_2 保护下热处理 1 h,制得的改性半焦样品记为 HMSC。

1.2 实验装置及方法

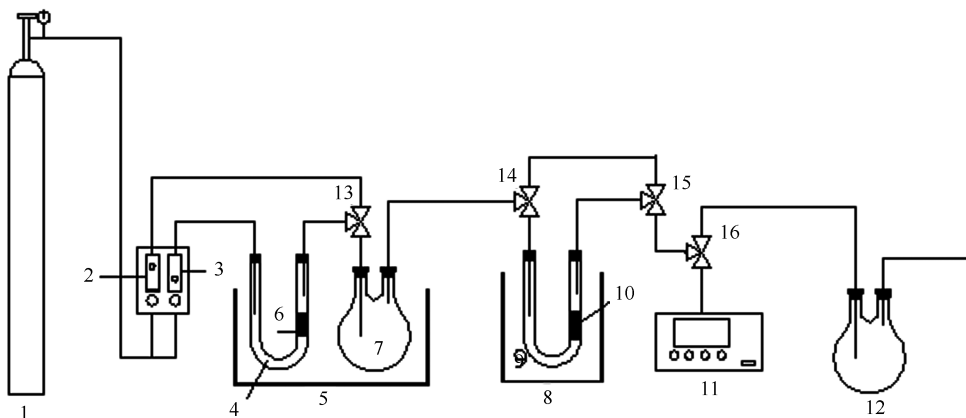


图 1 气态 Hg^0 吸附实验装置示意图

Figure 1 Experimental device for adsorption of gas-phase Hg^0

1: nitrogen gas cylinder; 2,3: rotameter; 4,9: U-tube; 5: water bath pot; 6: mercury permeation tube; 7: buffer bottle; 8: oil bath pot; 10: adsorbent sample; 11: flue gas mercury analyzer; 12: tail gas absorption; 13 ~ 16: triple valve

样品的吸附效率 η 由下式给出:

$$\eta = 1 - \frac{c_t}{c_0} \quad (1)$$

式中, η 表示吸附效率, c_0 为气态 Hg^0 的初始浓度, c_t 吸附后气态 Hg^0 的浓度。在较高的吸附效率下,有效吸附时间越长,表明吸附剂的吸附性能越好。

1.3 样品的表征

BET 比表面积和孔结构分析由 SSA-4000 全自动比表面积及孔径分析仪(北京彼奥德电子技术有限公司)在液氮温度 77 K 下进行 N_2 吸附-脱附实验给出; X 射线光电子能谱(XPS)表征采用美国 Thermo ESCALAB 250 型能谱仪($\text{Al K}\alpha$, $h\nu =$

图 1 为气态 Hg^0 的吸附实验装置示意图。汞渗透管(VICI Metronics 公司,美国)置于 U 型管中,通过调节数控恒温水浴的温度来控制气态 Hg^0 的逸出浓度。以高纯 N_2 作为载气,控制流量计的流量分别为 330 和 670 mL/min,流量计(3)中的 N_2 通过 U 型管将气态 Hg^0 携带出来后与流量计(2)中的 N_2 在缓冲瓶中混合均匀,形成总流量为 1 L/min 的含汞气体。先调节三通阀 14 ~ 16,使混合气体直接进入尾气吸收瓶后(内置 10% H_2SO_4 -4% KMnO_4 溶液)排向室外,待气流稳定 2 h 后,再调节三通阀(16),使其进入测汞仪(QM201H 型,苏州青安仪器有限公司)中测定气态 Hg^0 的初始浓度 c_0 。待 c_0 稳定后,调节三通阀(14),使混合气体通过 U 型管(9)中的吸附层后进入测汞仪测定吸附后气态 Hg^0 的浓度 c_t 。本实验中 c_0 均为 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$,半焦或改性半焦吸附剂用量均为 0.50 g。

1486.6 eV),以 $\text{Cl}1s(284.6 \text{ eV})$ 做内标进行校正。

2 结果与讨论

2.1 半焦的成分与孔隙结构分析

2.1.1 原料半焦的工业分析和元素分析

原料半焦的工业分析和元素分析见表 1。

2.1.2 半焦的孔隙结构分析

表 2 和图 2 是原料半焦 SC 和改性半焦 MSC1 (经 0.06 mol/L KMnO_4 溶液在 90 °C 浸渍处理 4 h)、HMSC1 (MSC1 置于马弗炉中在 N_2 保护下 250 °C 热处理 1 h 制得的改性半焦样品)的孔隙结构参数。由表 2 和图 2 可知,原料半焦的平均孔径为 2.55 nm,接近微孔($\leq 2 \text{ nm}$),微孔容量所占总孔隙容量的比例高达 72.4%,表明原料半焦内部存在较发

达的微孔结构。经 KMnO_4 溶液浸渍后, MSC1 样品比表面积和总孔容量明显减小, 平均孔径增至 4.40 nm, 微孔容量比例降至 59.6%。对浸渍样品进行热处理后, HMSC1 样品的比表面积和总孔容量

增大, 平均孔径变为 3.67 nm, 微孔容量比例仅占 50.2%。由此可见, 与原料半焦相比, 改性半焦 MSC1、HMSC1 样品的部分孔道被堵塞使得半焦的孔隙结构发达程度降低。

表 1 原料半焦的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of semi-coke

Proximate analysis $w_{\text{ad}}/\%$				Ultimate analysis $w_{\text{ad}}/\%$				
M	A	V	FC	C	H	O	N	S
2.60	24.26	7.46	65.87	66.93	1.47	3.30	1.22	0.22

表 2 SC、MSC1 与 HMSC1 的 BET 比表面积和孔结构分析

Table 2 BET surface area and pore structure analysis of SC, MSC1 and HMSC1

Sample	Surface area	Pore volume	Average pore
	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm
SC	84.20	0.107	2.55
MSC1	32.21	0.071	4.40
HMSC1	65.49	0.120	3.67

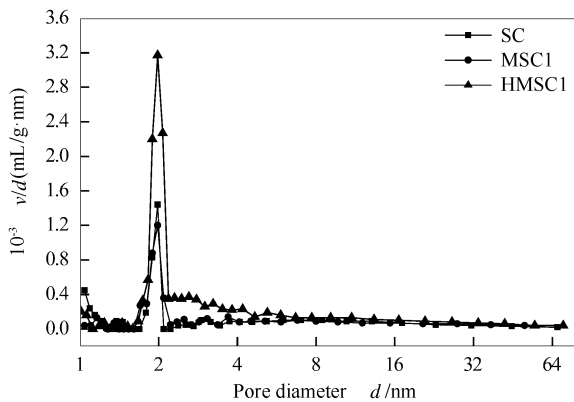


图 2 原料半焦和改性半焦 BJH 孔体积分布

Figure 2 BJH Pore volume distribution of SC, MSC1 and HMSC1

2.2 原料半焦对气态 Hg^0 吸附性能

原料半焦 SC 在 30、60、100 与 140 $^{\circ}\text{C}$ 下的吸附性能, 见图 3。由图 3 可知, 原料半焦对气态 Hg^0 的吸附性能随着吸附温度的升高不断降低。30 $^{\circ}\text{C}$ 时吸附性能最好, 最高吸附效率可达 93.0%, 在吸附进行到 230 min 时吸附效率仍可达 57.6%。当吸附温度升高到 140 $^{\circ}\text{C}$ 时, 最高吸附效率仅为 40.0%, 且经过 60 min 后吸附效率降到 10.0% 以下。

气固界面的吸附作用分为物理吸附和化学吸附, 物理吸附的作用力为范德华力, 而化学吸附伴随着化学键的生成或断裂, 需要一定的活化能, 因此, 低温有利于物理吸附, 而高温更利于化学吸附^[9]。图 3 中原料半焦对气态 Hg^0 的吸附性能随吸附温度

的变化规律表明, 低温时原料半焦具有优良的吸附性能, 温度升高使原料半焦对气态 Hg^0 的物理吸附作用迅速减弱。而且, 图 2 中的测定结果也表明, 发达的微孔结构是其在低温具有良好物理吸附作用的根本原因。

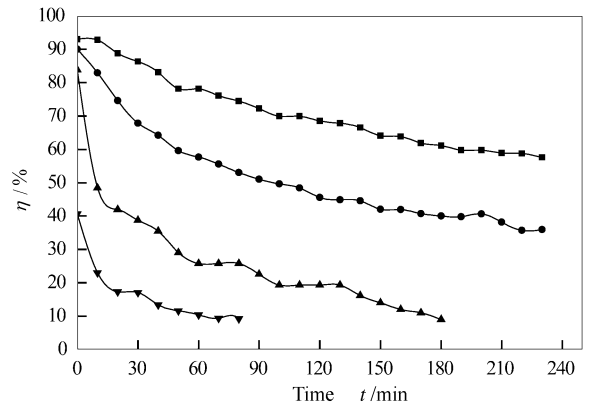


图 3 不同吸附温度下原料半焦对气态 Hg^0 的吸附性能

Figure 3 Gas-phase Hg^0 adsorption performance of SC at different temperature

■: 30 $^{\circ}\text{C}$; ●: 60 $^{\circ}\text{C}$; ▲: 100 $^{\circ}\text{C}$; ▼: 140 $^{\circ}\text{C}$

2.3 改性半焦对气态 Hg^0 吸附性能

由于实际烟气温度较高, 为考察改性半焦在高温下的吸附性能, 讨论了改性半焦在 140 $^{\circ}\text{C}$ 对气态 Hg^0 的吸附性能。

2.3.1 KMnO_4 溶液浸渍半焦对气态 Hg^0 的吸附性能

每次取 10 g SC 样品, 将其置于 100 mL 浓度分别为 0.01、0.03、0.06、0.08 mol/L 的 KMnO_4 溶液中, 90 $^{\circ}\text{C}$ 浸渍 4 h 制得不同浸渍浓度下的改性样品。称取上述改性样品 0.50 g 进行吸附实验, 各样品的吸附性能见图 4。

由图 4 可见, 与原料半焦相比, 经过 KMnO_4 溶液浸渍处理后的样品在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下的吸附效率明显提高, 有效吸附时间明显延长。当 KMnO_4 溶液浓度低于 0.06 mol/L 时, 随着溶液浓度的升高, 样品的

吸附效率不断升高;当溶液浓度达到 0.06 mol/L 时,改性样品 MSC1 对气态 Hg^0 具有最佳吸附性能,最高吸附效率达 58.9% ,在 $t = 230 \text{ min}$ 时仍达 43.6% 。

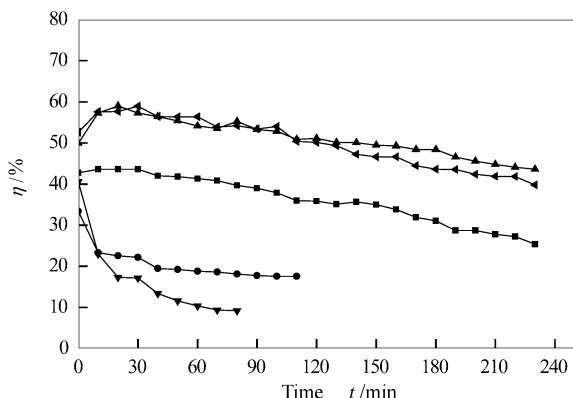


图4 KMnO_4 溶液浓度对 MSC 吸附性能的影响
Figure 4 Effect of KMnO_4 solution concentration on the adsorption performance of MSC

▼: 0 mol/L ; ●: 0.01 mol/L ;

■: 0.03 mol/L ; ▲: 0.06 mol/L ; ◆: 0.08 mol/L

研究表明, KMnO_4 和 MnO_x 对 Hg^0 具有良好的催化氧化作用,能够有效地使其转变为 Hg^{2+} [10,11]。当改性液浓度低于 0.06 mol/L 时,提高改性液的浓度会增加 KMnO_4 的负载量,增强半焦的化学吸附能力;当改性液浓度高于 0.06 mol/L 时,会使孔道堵塞加剧,减小 Hg^0 与活性位的接触面积,使吸附效率不再提高。当 KMnO_4 改性液浓度为 0.08 mol/L 时,BET 分析测得改性样品的平均孔径为 5.28 nm ,比表面积仅为 $27.3 \text{ m}^2/\text{g}$,说明此时改性样品的孔道堵塞相当严重。综合分析,浸渍液最佳浓度应为 0.06 mol/L 。

2.3.2 热处理对 MSC1 吸附性能的影响

与原料半焦相比,经过 KMnO_4 溶液浸渍处理的半焦虽然在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 时对气态 Hg^0 吸附能力得到明显提高,但最高吸附效率不到 60.0% 。为进一步提高其吸附性能,本实验对 MSC1 样品再进行热处理,考察不同热处理温度下样品对气态 Hg^0 的吸附性能,见图 5。由图 5 可见,随着热处理温度的升高,样品的吸附性能呈现先升高后降低的变化规律。与 MSC1 相比,当热处理温度低于或等于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品吸附效率明显提高,在吸附 230 min 时, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的吸附效率仍达 73.0% ;但当热处理温度高于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,随着温度的升高,样品的吸附效率不断降低。因此,确定最佳热处理温度在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

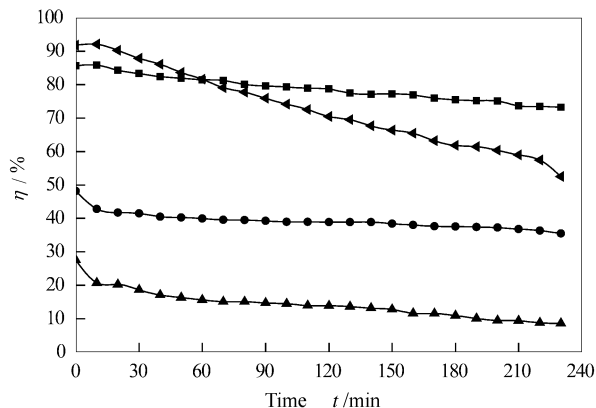


图5 热处理对 MSC1 吸附性能的影响

Figure 5 Effect of heat treatment on the adsorption performance of MSC1

: $190 \text{ }^\circ\text{C}$; ●: $350 \text{ }^\circ\text{C}$; ■: $250 \text{ }^\circ\text{C}$; ▲: $450 \text{ }^\circ\text{C}$

KMnO_4 的热分解温度为 $240 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理会促使 MSC1 孔道中的 KMnO_4 发生分解,孔道堵塞程度减轻,提高气态 Hg^0 与氧化活性位之间的接触面积,增强样品的化学吸附作用,从而使吸附效率迅速提高。但热处理温度过高也会造成样品孔隙结构的破坏,使吸附效率迅速下降[12]。

2.4 改性半焦对气态 Hg^0 吸附机理探究

为探究改性半焦对气态 Hg^0 的吸附机理,本实验利用 XPS 分析手段考察了吸附实验前后样品表面元素 Mn 与 Hg 的价态变化、存在形态等。MSC1 与 HMSC1 吸附 Hg^0 后的样品分别记为 MSC1-Hg、HMSC1-Hg。

图 6 为吸附实验前后各样品的 XPS 全扫描谱图。

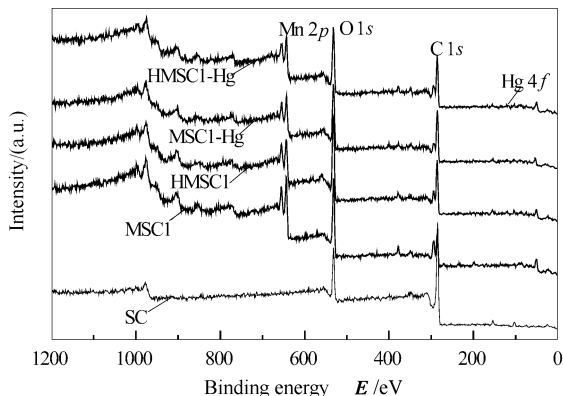


图6 SC、MSC1、HMSC1、MSC1-Hg 及 HMSC1-Hg 的 XPS 谱图

Figure 6 XPS spectra of SC, MSC1, HMSC1, MSC1-Hg and HMSC1-Hg

由图 6 可知,与 SC 相比,MSC1 和 HMSC1 能谱图均在 642.1 和 654.0 eV 附近出现较强的 Mn

2p 能谱峰。可见,原料半焦经过浸渍处理后表面负载了较多的含锰化合物。吸附实验后, MSC1-Hg 和 HMSC1-Hg 的能谱图在 103.3 eV 附近出现微弱的 Hg 4f 能谱峰,表明 MSC1 和 HMSC1 对 Hg^0 具有一定的吸附能力。

通过对 Mn 元素窄区谱图的分析发现,由于各价态的锰氧化物 (MnO_x) 中锰的电子结合能彼此相

近,因此,难以直接从 Mn 2p 谱图中将其加以区分。为此,本实验对样品 MSC1、HMSC1、MSC1-Hg 与 HMSC1-Hg 中的 Mn $2p_{3/2}$ 峰进行了分峰拟合,见图 7,拟合结果见表 3。各个价态锰的结合能为, Mn^{2+} (641.0 eV)、 Mn^{3+} (642.1 eV)、 Mn^{4+} (643.0 eV)、 Mn^{6+} (644.2 eV)、 Mn^{7+} (645.6 eV)^[13~15]。

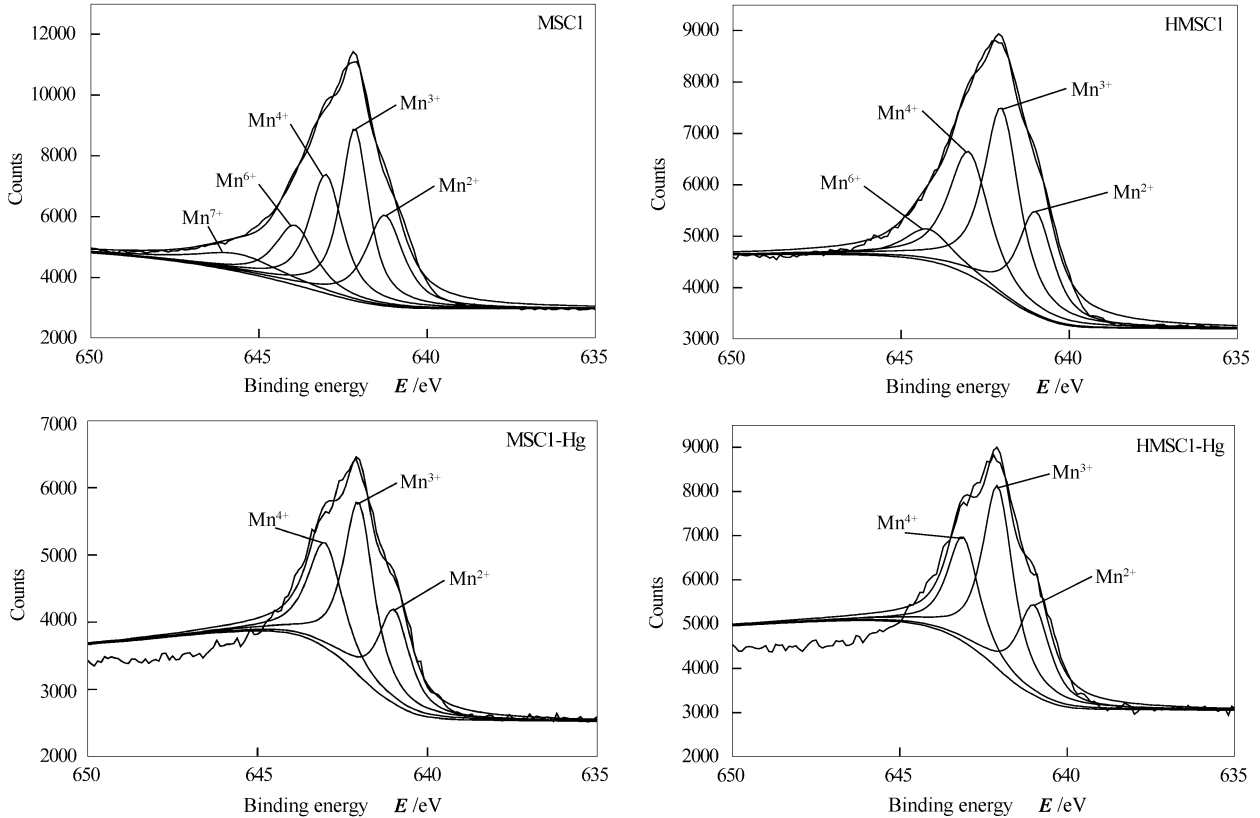


图 7 MSC1、HMSC1、MSC1-Hg 及 HMSC1-Hg 的 Mn $2p_{3/2}$ 能谱图

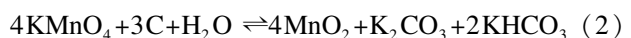
Figure 7 Mn $2p_{3/2}$ spectra of MSC1, HMSC1, MSC1-Hg and HMSC1-Hg

表 3 MSC1、HMSC1、MSC1-Hg 及 HMSC1-Hg 中各种价态锰的含量

Table 3 Distribution of different forms of Mn on the surface of MSC1, HMSC1, MSC1-Hg and HMSC1-Hg

Sample	Atomic ratio / %					Average valence \bar{A}
	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	Mn^{6+}	Mn^{7+}	
MSC1	21.14	30.15	24.77		9.15	3.85
HMSC1	21.79	39.55	29.86	14.79		3.34
MSC1-Hg	25.23	44.20	30.56	8.80		3.05
HMSC1-Hg	25.56	47.64	26.80			3.01

由表 3 可知, MSC1 表面 Mn 的平均化合价 (\bar{A}) 为 3.85, Mn^{7+} 的原子比仅为 9.15%, Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 所占比例高达 76.06%, 表明在改性过程中半焦表面部分 KMnO_4 发生了分解。Jin 等^[16] 的研究表明, 在中性溶液中存在如下反应:



本实验过程中对改性液的 pH 值检测发现, 改性后溶液 pH 值由 7.0 增至 9.5。这说明在改性过程中半焦表面发生了类似上式的反应, 导致 KMnO_4 发生分解。MSC1 经过热处理后, 表面锰的平均化

合价为 3.34, Mn^{7+} 消失, Mn^{6+} 原子比降低, Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 原子比增加。这是因为热处理造成 KMnO_4 完全分解和 K_2MnO_4 部分分解, 生成更多的 MnO_x 。

吸附实验后, MSC1 表面 Mn 的平均化合价降至 3.05, Mn^{7+} 和 Mn^{6+} 消失, Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 原子比增加, Mn^{3+} 增加幅度较大。这表明在吸附反应过程中, MSC1 表面的 KMnO_4 和 K_2MnO_4 将气态 Hg^0 氧化, 而自身被还原为低价的锰化合物。HMSC1 吸附气态 Hg^0 后, 表面 Mn 的平均化合价降至 3.01, Mn^{6+} 消失, Mn^{4+} 的原子比降低, Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 的原子比增加, 说明除了 Mn^{6+} 外, Mn^{4+} 也参与 Hg^0 的氧化。由表 3 还可看出, 吸附实验后 MSC1 和 HMSC1 表面锰的平均化合价分别降低了 0.80 和 0.33, 但 MSC1 的吸附性能明显低于 HMSC1。这表明在吸附 Hg^0 的过程中, MSC1 表面高价锰化合物除了参与 Hg^0 的氧化外还发生了自身的分解反应。

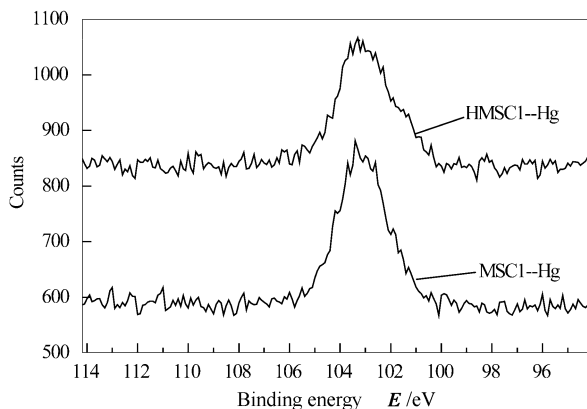


图 8 MSC1-Hg 和 CMSC1-Hg 表面 Hg 4f 窄区扫描能谱图
Figure 8 Hg 4f spectra of MSC1-Hg and HMSC1-Hg

图 8 为 MSC1-Hg 和 HMSC1-Hg 表面 Hg 4f 窄区扫描能谱图。

由图 8 可知, MSC1-Hg 和 HMSC1-Hg 的能谱图分别在 103.26 和 103.3 eV 处出现 Hg 4f 能谱峰, 与文献中报道的 Hg^{2+} 的 Hg 4f 能谱峰相一致^[17]。文献^[18]报道, Hg^0 的结合能在 99.9 eV 附近, 而 MSC1-Hg 和 HMSC1-Hg 能谱图上均未出现 Hg^0 的能谱峰。这说明 Hg^0 被吸附后主要是以氧化态形式存在, 改性样品 MSC1 和 HMSC1 对气态 Hg^0 的吸附应主要为化学吸附。

3 结论

原料半焦内部存在较发达的微孔结构, KMnO_4 溶液改性处理使其微孔总量、比表面积等减小, 孔隙结构发达程度降低; 低温时原料半焦对气态 Hg^0 具有良好的吸附性能, 升温使其吸附性能迅速减弱。

与原料半焦相比, 经 KMnO_4 溶液浸渍处理后的半焦样品在高温时对气态 Hg^0 的吸附性能明显提高。当浸渍液浓度为 0.06 mol/L 时, 样品在 140 °C 具有最佳的吸附性能。

对 0.06 mol/L KMnO_4 溶液浸渍样品进行热处理表明, 当热处理温度为 250 °C 时能明显提高其对气态 Hg^0 的吸附性能, 热处理温度低于或高于 250 °C 都会造成样品吸附性能下降。

XPS 测试表明, 改性半焦样品对气态 Hg^0 的吸附主要为化学吸附, 吸附后的 Hg 以氧化态 (Hg^{2+}) 形式存在于样品表面; 改性半焦表面的高价锰化合物 (KMnO_4 、 K_2MnO_4 、 MnO_2) 是将气态 Hg^0 转化为 Hg^{2+} 的主要活性物质。

参考文献

- [1] LI P, FENG X B, QIU G L, SHANG L H, LI Z G. Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites[J]. J Hazard Mater, 2009, 168(2/3):591-601.
- [2] GLODEK A, PACYNA J M. Mercury emission from coal-fired power plants in Poland[J]. Atmos Environ, 2009, 43(35): 5668-5673.
- [3] 杨士建. 磁性铁基尖晶石对气态零价汞的化学吸附研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012. (YANG Shi-jian. Chemical adsorption of gaseous elemental mercury on magnetic Fe based spinel [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2012.)
- [4] 李建荣, 何焱, 商雪松, 陈进生, 喻小伟, 姚沅君. SCR 脱硝催化剂对烟气中零价汞的氧化效率研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(2): 241-246. (LI Jian-rong, HE Chi, SHANG Xue-song, CHEN Jin-sheng, YU Xiao-wei, YAO Yuan-jun. Oxidation efficiency of elemental mercury in flue gas by SCR De- NO_x catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(2): 241-246.)
- [5] 徐梅玫, 许飘, 李彩亭, 高招, 樊小鹏. 稻壳活性炭对单质汞吸附性能的实验研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(9): 2065-2068. (XU Mei-mei, XU Piao, LI Cai-ting, GAO Zhao, FAN Xiao-peng. An experimental study on adsorptive performance of rice husk activated carbon to mercury[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(9): 2065-2068.)
- [6] 张 郃, 赵建涛, 房倚天, 王洋. 活性炭催化氧化脱除单质汞的研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(5): 373-377. (ZHANG He, ZHAO Jian-tao, FANG Yi-tian, WANG Yang. Stabilized oxidation and adsorption of elemental mercury by activated carbon [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(5):373-377.)
- [7] 于英民, 郭瑞莉, 李春虎. 半焦吸附剂烟气脱硫脱硝性能[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(5): 385-389. (YU Ying-min, GUO Rui-li, LI Chun-hu. Flue gas desulfurization and denitrification performance of the semi-coke adsorbents[J]. Journal of

- Fuel Chemistry and Technology, 2011, **39**(5): 385-389.)
- [8] WANG W, LI C, YAN Z. Study on molding semi-coke used for flue-gas desulphurization[J]. Catal Today, 2010, **158**(3/4): 235-240.
- [9] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 63-64.
(ZHAO Zhen-guo. Application and principle of adsorption[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 63-64.)
- [10] 叶群峰, 王成云, 徐新华, 汪大翠. 高锰酸钾吸收气态汞的传质-反应研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2007, **41**(5): 831-835.
(YE Qun-feng, WANG Cheng-yun, XU Xin-hua, WANG Da-hui. Mass transfer-reaction of Hg^0 absorption in potassium permanganate[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science) 2007, **41**(5): 831-835.)
- [11] YANG S, GUO Y, YAN N, QU Z, XIE J, YANG C, JIA J. Capture of gaseous elemental mercury from flue gas using a magnetic and sulfur poisoning resistant sorbent $Mn/\gamma-Fe_2O_3$ at lower temperatures[J]. J Hazard Mater, 2011, **186**(1): 508-515.
- [12] 上官炬, 李转丽, 杨直, 樊惠玲, 沈芳, 苗茂谦. 高温热处理对活性半焦烟气脱硫的影响[J]. 太原理工大学学报, 2005, **36**(2): 134-136.
(SHANG Guan-ju, LI Zhuan-li, YANG Zhi, FAN Hui-ling, SHEN Fang, MIAO Mao-qian. The Effect of heating semi-coke at high temperature on its SO_2 removal capacity[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2005, **36**(2): 134-136.)
- [13] DI CASTRO V, CIAMPI S. XPS study of the growth and reactivity of Fe/MnO thin films[J]. Surf Sci, 1995, **331** ~ **333**(Part A): 294-299.
- [14] OKU M. X-ray photoelectron spectra of $KMnO_4$ and K_2MnO_4 fractured in situ[J]. J Electron Spectroscop Relat Phenom, 1995, **74**(2): 135-148.
- [15] NESBITT H W, BANERJEE D. Interpretation of XPS Mn (2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO_2 precipitation[J]. Am Mineral, 1998, **83**(3/4): 305-315.
- [16] JIN X B, ZHOU W Z, ZHANG S W, CHEN G Z. Nanoscale microelectrochemical cells on carbon nanotubes[J]. Small, 2007, **3**(9): 1513-1517.
- [17] WILCOX J, SASMAZ E, KIRCHOFER A, LEE S-S. Heterogeneous mercury reaction chemistry on activated carbon[J]. J Air Waste Manage Assoc, 2011, **61**(4): 418-426.
- [18] HUTSON N D, ATTWOOD B C, SCHECKEL K G. XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon[J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**(5): 1747-1752.