

元素态 Hg^0 在半焦表面的吸附平衡和动力学研究

张华伟, 牛庆欣, 赵 可, 孙华敏, 田原宇, 梁 鹏

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 利用小型固定床微分反应器对制备的原料半焦以及改性半焦吸附材料进行元素态 Hg^0 吸附平衡和动力学研究, 分别采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程对 Hg^0 吸附平衡数据进行拟合, 采用颗粒内扩散方程、Elovich 方程、表观一级动力学方程以及准二级动力学方程对 Hg^0 吸附动力学数据进行拟合。结果表明, 用 Langmuir 方程可较好预测原料半焦(HL-SC)对元素态 Hg^0 的吸附平衡, 其吸附动力学用颗粒内扩散模型拟合的线性相关性最好; 盐酸改性后的半焦(HC-SC)对元素态 Hg^0 的吸附平衡用 Freundlich 方程预测较好, 其吸附动力学符合表观一级动力学方程; 高锰酸钾/热处理组合改性后的半焦(KM-HT-SC)对元素态 Hg^0 的吸附平衡用 Langmuir 方程预测较好, 其吸附动力学符合准二级动力学方程。

关键词: 改性半焦; Hg^0 吸附; 吸附平衡; 吸附动力学

中图分类号: TQ534.9

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2017)01-0054-09

Adsorption Equilibrium and Kinetics of Elemental Hg^0 on the Surface of Semi-coke

ZHANG Huawei, NIU Qingxin, ZHAO Ke, SUN Huamin, TIAN Yuanyu, LIANG Peng

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

Abstract: A bench scale fixed bed reactor was employed to study the adsorption equilibrium and kinetics of elemental Hg^0 on the surface of raw and modified semi-coke adsorbents were simulated. Langmuir equation, Freundlich equation and Temkin equation were used respectively to fit the adsorption equilibrium data of Hg^0 and particle internal diffusion equation, Elovich equation, apparent first-order kinetic equation and pseudo-second order kinetic equation were used to fit the adsorption kinetics data of Hg^0 . The results show that the adsorption equilibrium of Hg^0 on the surface of raw semi-coke (HL-SC) can be better predicted by Langmuir isotherm equation, and its adsorption kinetics has the best linear correlation to the particle internal diffusion model fitting; the adsorption equilibrium of Hg^0 on the surface of hydrochloric acid modified semi-coke (HC-SC) can be better predicted by Freundlich isotherm equation, and its adsorption kinetics conforms to the apparent first-order kinetics equation; and the adsorption equilibrium of Hg^0 on the surface of potassium permanganate and thermal treating modified semi-coke (KM-HT-SC) can be better predicted by Langmuir isotherm equation, and its adsorption kinetics conforms to pseudo-second order kinetic equation.

Key words: modified semi-coke; Hg^0 adsorption; adsorption equilibrium; adsorption kinetics

汞作为有毒重金属, 具有生物富集性, 现已成为一种全球性污染物。2010 年全球排放量约为 1 960 t, 其中大部分来源于化石燃料燃烧^[1]。为了控制全球范围的汞排放量, 联合国环境规划署以及世界各国制定了严格的排放标准^[2-4]。烟气中的汞主要以颗粒汞(Hg^p)、离子汞(Hg^{2+})以及元素汞(Hg^0)的形态存在^[5]。其中 Hg^0 热力学性质稳定, 目前其主流的脱除方法是在固体吸附剂表面将 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} 后吸附脱除。常

收稿日期: 2016-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51406107, 21276146)

作者简介: 张华伟(1980—), 男, 山西临汾人, 副教授, 博士, 主要从事大气污染物的控制研究. E-mail: sdkdzhw@163.com

用的吸附剂有碳基吸附剂、层状矿物类吸附剂等固体吸附剂等^[5-11]。

半焦表面有发达的孔隙结构和丰富的表面官能团,易于化学改性,对气态污染物有较强的吸附能力,作为一种廉价易得的碳基吸附剂已被广泛应用于烟气脱硫脱硝等领域^[12-14],近年来开始出现半焦用于烟气脱汞的相关报道^[15-19]。

元素态 Hg⁰ 在半焦吸附剂表面的吸附机理和吸附动力学可以对半焦的活化及表面改性技术提供理论支持,受到了研究者的重视。张海茹等^[20-21]研究了 Hg⁰ 在活性焦表面的吸附机理,发现在吸附过程中主要是化学吸附,且遵循准二级动力学反应模型。课题组前期研究结果表明^[22-24],盐酸改性后的半焦(HC-SC)和高锰酸钾与热处理组合改性后的半焦(KM-HT-SC)均对元素态 Hg⁰ 有优异的吸附效果,为了进一步分析 Hg⁰ 在半焦表面的吸附机理,运用小型固定床微分反应器对 Hg⁰ 在原料半焦及两种改性半焦表面的吸附平衡和吸附动力学进行研究。

1 实验

1.1 半焦样品制备

以内蒙古霍林河褐煤为原料,先将煤样置于 700 °C 马弗炉中,在 N₂ 气氛下干馏 1 h,待煤样降至室温后,将其破碎至 80~100 目(165~198 μm),即得所需半焦,记为 HL-SC。

取 10 g HL-SC 样品浸渍在 25% 的 HCl 溶液中 24 h(V_固:V_液=1:3),反应结束后洗涤样品至中性,过滤、干燥后,得到酸处理后的半焦,并记作 HC-SC。

取 10 g HL-SC 样品浸渍在 0.06 mol/L 100 mL 的 KMnO₄ 溶液中,90 °C 恒温水浴加热 4 h,后将样品洗涤、过滤、干燥,将干燥后的固体置于 N₂ 气氛中 290 °C 热处理 2 h,冷却至室温后得到 KMnO₄/热处理组合改性半焦,记作 KM-HT-SC。

1.2 实验装置及方法

采用图 1 所示的小型固定床反应器进行 Hg⁰ 的吸附动力学实验,该装置主要由三部分组成:模拟烟气装置、吸附反应装置和尾气检测装置。实验过程中气体空速为 12 500 h⁻¹,吸附剂粒度为 165~198 μm,吸附温度范围为 30~140 °C,汞进口浓度范围为 12~54 μg/m³。

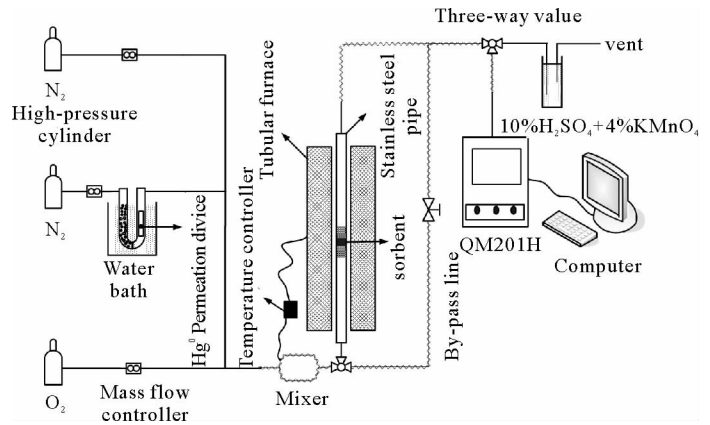


图 1 小型固定床吸附 Hg⁰ 反应器

Fig. 1 Experimental device for adsorption of Hg⁰

2 结果与讨论

2.1 元素态 Hg⁰ 的吸附平衡

2.1.1 吸附平衡方程

气体在固体表面的吸附平衡,可以用 Fritz 和 Schlünder^[25]提出的多元吸附关联方程描述。本实验是元素 Hg⁰ 的吸附,可将其简化为单一成分的吸附系统进行计算,常用的方程有 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程,如表 1 所示。

表 1 吸附平衡方程

Tab. 1 Adsorption equilibrium equation

吸附平衡方程	吸附类型	线性方程式	式中各物理量的意义及单位
Langmuir 方程	物理吸附和化学吸附	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_A} \frac{1}{C_e}$	q_e, q_m —分别是半焦单分子层上 Hg ⁰ 平衡和饱和吸附量, mmol/g; K_A —与半焦和 Hg ⁰ 之间的亲和力有关的常数, L/g; C_e —Hg ⁰ 的吸附平衡浓度, mmol/L。
Freundlich 方程	物理吸附和化学吸附	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F —与温度、半焦种类和半焦比表面积有关的吸附常数, mmol ^{1-1/n} /(g · L ^{1/n}); n —与温度和半焦吸附强度有关的无因次常数。
Temkin 方程	化学吸附	$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$ $B_1 = RT/b$	K_T —结合能最大的平衡常数, L/g; B_1 —与温度和吸附体系性质有关的无因次常数。

2.1.2 元素态 Hg^0 的平衡吸附量

设定吸附温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ，进行 HL-SC、HC-SC 和 KM-HT-SC 三种半焦对 Hg^0 的吸附平衡实验，汞进口浓度分别为 $12, 30, 40, 54\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。当 Hg^0 的脱除率低于 0.10 时，可以认为吸附反应基本达到平衡。实验数据如图 2，对图中吸附曲线进行定积分计算，即可得到不同浓度时三种半焦表面元素态 Hg^0 的平衡吸附量。

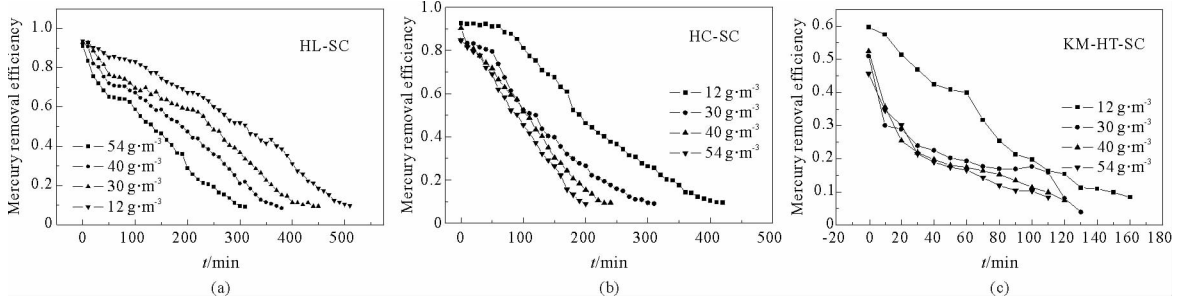


图 2 汞进口浓度对 HL-SC (a)、HC-SC (b) 和 KM-HT-SC (c) 三种半焦除汞性能的影响
Fig. 2 Influence of mercury inlet concentrations on the mercury removal efficiency of HL-SC (a), HC-SC (b) and KM-HT-SC (c) semi-coke

2.1.3 吸附平衡线性拟合

根据计算得到的三种半焦的平衡吸附量，分别对 $1/q_e \sim 1/C_e$ 、 $\ln q_e \sim \ln C_e$ 以及 $q_e \sim \ln C_e$ 作图，可分别得到三种半焦的 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程的线性拟合结果，见图 3 和表 2。可以看出，吸附温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时，Langmuir 方程对 Hg^0 在 HL-SC 和 KM-HT-SC 半焦表面吸附平衡的拟合效果最佳，线性相关系数 R^2 可分别为 0.996 和 0.991 。Freundlich 方程对 Hg^0 在 HC-SC 表面吸附平衡的拟合效果最佳，线性相关系数 R^2 可达到 0.998 。因此，可以推测 Hg^0 在半焦表面的吸附平衡与半焦的改性方法有关，利用 Langmuir 方程可较好预测 Hg^0 在 HL-SC 和 KM-HT-SC 表面的吸附平衡，而利用 Freundlich 方程可较好地预测 Hg^0 在 HC-SC 表面的吸附平衡。

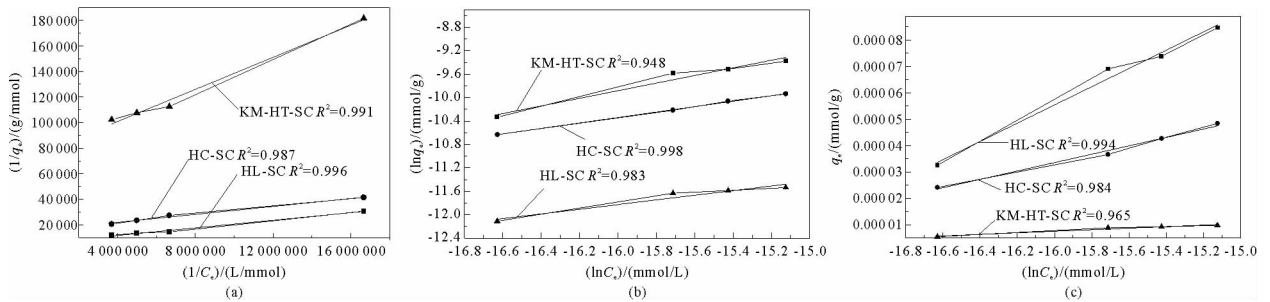


图 3 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时三种半焦表面汞的 Langmuir 方程 (a)、Freundlich 方程 (b)、Temkin 方程 (c) 数据拟合

Fig. 3 Linear fitting of Langmuir equation (a), Freundlich equation (b), Temkin equation (c) of 3 kinds of semi-coke at $30\text{ }^\circ\text{C}$

表 2 三种半焦表面汞的吸附平衡等温吸附方程式的拟合参数

Tab. 2 Linear fitting parameters of mercury adsorption equilibrium of semi-coke

样品	Langmuir 方程		Freundlich 方程		Temkin 方程	
	R^2	模型相关性	R^2	模型相关性	R^2	模型相关性
HL-SC	0.996	好	0.983	较好	0.994	好
HC-SC	0.987	较好	0.998	好	0.984	较好
KM-HT-SC	0.991	好	0.948	差	0.965	差

注： $R^2 \leq 0.98$ ，模型相关性为差； $0.98 \leq R^2 \leq 0.99$ ，模型相关性为较好； $R^2 \geq 0.99$ ，模型相关性为好。

2.2 元素 Hg^0 的吸附动力学

2.2.1 吸附动力学模型

元素态 Hg^0 在半焦表面的吸附过程分为气膜扩散、微孔扩散和表面吸附三个过程。 Hg^0 分子在半焦表面孔隙中的内扩散速率、在半焦表面吸附活性位上的反应速率等因素均可影响其吸附速率。为分析 Hg^0 在半焦表面的脱除机制,采用了四种动力学模型:颗粒内扩散方程、Elovich 方程、表观一级动力学方程以及准二级吸附动力学方程,如表 3 所示。

表 3 四种吸附动力学方程

Tab. 3 Four kinds of adsorption kinetics equations

吸附动力学方程	吸附特征	线性方程式	式中各物理量的含义及单位
颗粒内扩散方程	分子颗粒微孔扩散	$q = k_{id}t^{1/2} + I$	q —单位质量半焦的元素态 Hg^0 吸附量, mmol/g; k_{id} —颗粒内扩散速率常数, mmol/(g·min ^{1/2}); I —与边界层厚度有关的常数, mmol/g.
Elovich 方程	气体在固体吸附剂或催化剂表面的化学吸附动力学	$q \approx \frac{1}{b} \ln abt = \frac{1}{b} \ln t + \frac{1}{b} \ln ab$	a — $q \rightarrow 0$ 时的起始吸附速率, mmol/(g·min); b —与吸附活化能有关的常数, g/mmol.
表观一级动力学方程	吸附速率仅与吸附剂表面未被吸附的量成比例	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_t — t 时刻半焦表面 Hg^0 的吸附量, mmol/g; q_e — Hg^0 平衡吸附量, mmol/g; k_1 : 表观一级速率常数, min ⁻¹
准二级吸附动力学方程	吸附速率受化学吸附机理的控制, 涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	q_t — t 时刻半焦表面 Hg^0 的吸附量, mmol/g; q_e — Hg^0 平衡吸附量, mmol/g; k_2 —表观二级速率常数, min ⁻¹ .

2.2.2 HL-SC 样品线性拟合

汞进口浓度为 30 $\mu g/m^3$, 吸附剂用量为 0.50 g, HL-SC 分别在 30、60、100、140℃ 时气态汞的脱除量随时间的变化关系如图 4 所示。可以看出, 在相同时间内, 原料半焦对元素态 Hg^0 的吸附量随着吸附温度的升高而降低, 具有典型的物理吸附特征。

对不同温度时 Hg^0 在 HL-SC 表面的吸附动力学数据进行线性拟合, 拟合结果见图 5 和表 4。可以看出, 线性相关性最好的模型为颗粒内扩散模型, 其 R^2 值最接近于 1, 随着吸附温度的增加, 该模型相关性逐渐增强, 在 60、100 和 140℃ 时均有良好的拟合效果。这说明 HL-SC 吸附 Hg^0 的过程主要是微孔扩散过程, 而非化学吸附控制机制。因此可以推断 HL-SC 的比表面积、孔隙结构、微孔所占比例、微孔孔径以及微孔类型等表面性质是决定其除汞效率的关键因素, Hg^0 在 HL-SC 颗粒之间以及颗粒内部孔隙中的扩散过程是决定吸附反应速率的主要因素。

根据拟合结果, 采用 Weber & Morris 颗粒内扩散模型分析气态 Hg^0 分子在 HL-SC 表面的吸附动力学参数。通过计算可以得到 HL-SC 分别在 30、60、100 和 140℃ 时对气态 Hg^0 的吸附速率常数, 根据阿伦尼乌斯公式进一步求出气态 Hg^0 分子在 HL-SC 表面的吸附表观活化能 E_a 为 19.462 kJ/mol。

2.2.3 HC-SC 样品线性拟合

对 HC-SC 半焦进行汞动力学吸附实验, 得到 HC-SC 分别在 30、60、100、140℃ 时对 Hg^0 的吸附量随时间的变化关系, 如图 6 所示。HC-SC 对元素态 Hg^0 的吸附量随着吸附温度的升高而增加的趋势, 表现出典型的化学吸附特征。利用 Elovich 方程、表观一级动力学模型和准二级动力学模型 3 个吸附动力学方程对不同温度时气态汞在 HC-SC 表面的吸附动力学数据进行线性拟合, 得到不同模型的拟合结果见图 7 和表 5。

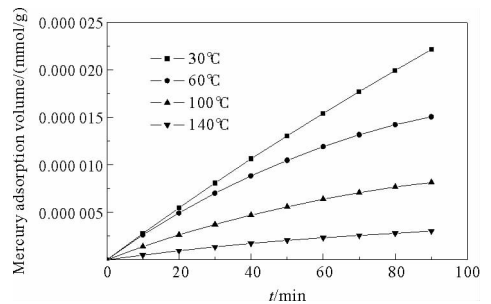


图 4 不同温度条件下 HL-SC 表面汞的吸附量

Fig. 4 Mercury adsorption quantity of HL-SC at different adsorption temperatures

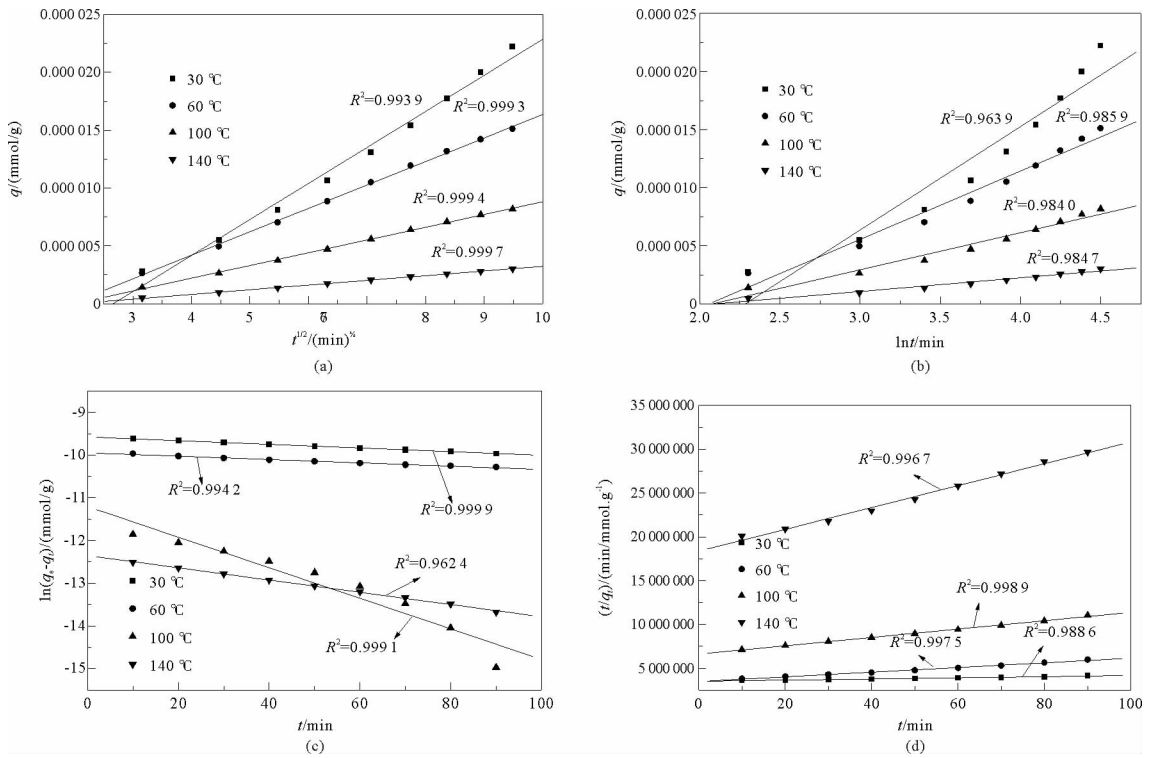


图 5 HL-SC 表面汞的颗粒内扩散方程拟合 (a)、Elovich 方程拟合 (b)、表观一级动力学方程拟合 (c)、准二级动力学方程拟合 (d)
Fig. 5 Linear fitting of particle diffusion model (a), Elovich equation (b), apparent first-order kinetics model (c) and quasi-second kinetics model (d) of mercury on HL-SC

表 4 HL-SC 表面汞的吸附动力学拟合参数

Tab. 4 Fitting parameters of mercury adsorption kinetics of HL-SC

吸附温度/°C	线性相关系数 R^2			
	颗粒内扩散方程	Elovich 方程	表观一级动力学方程	准二级动力学方程
30	0.994	0.964	0.999	0.997
60	0.999	0.986	0.994	0.999
100	0.999	0.984	0.962	0.998
140	0.999	0.985	0.999	0.989

与 HL-SC 表面汞的吸附动力学不同,在 4 个吸附温度条件下,Elovich 方程的拟合结果显然均不呈线性关系;准二级动力学模型在吸附温度分别为 30°C 和 60°C 时拟合效果较好,但是在吸附温度为 100°C 和 140°C 时拟合效果很差;表观一级动力学模型在 4 个吸附温度条件下的拟合效果最佳,这说明当吸附温度在 30~140°C 时,气态 Hg^0 在 Cl-SC 表面的吸附符合表观一级动力学方程,表现出典型的化学吸附特征。气态 Hg^0 的吸附速率与半焦表面未被吸附的量成正比,此时吸附反应速率的决定步骤是气态 Hg^0 在半焦表面有效活性位上的化学反应过程。研究表明吸附剂表面的 C—Cl 官能团是 Hg^0 氧化和吸附的活性位,因此 HL-SC 表面 C—Cl 官能团的含量是决定其除汞性能的主要因素。

根据拟合结果,采用表观一级动力学模型分析气态 Hg^0 分子在 Cl-SC 表面的吸附动力学参数。根据阿伦尼乌斯公式进一步求出气态 Hg^0 分子在 Cl-SC 表面的吸附表观活化能 E_a 为 19.993 kJ/mol。

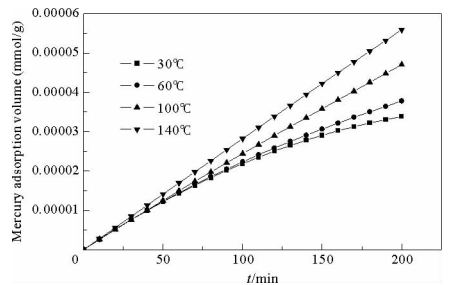


图 6 不同温度条件下 HC-SC 表面汞的吸附量
Fig. 6 Mercury adsorption quantity of HC-SC at different adsorption temperatures

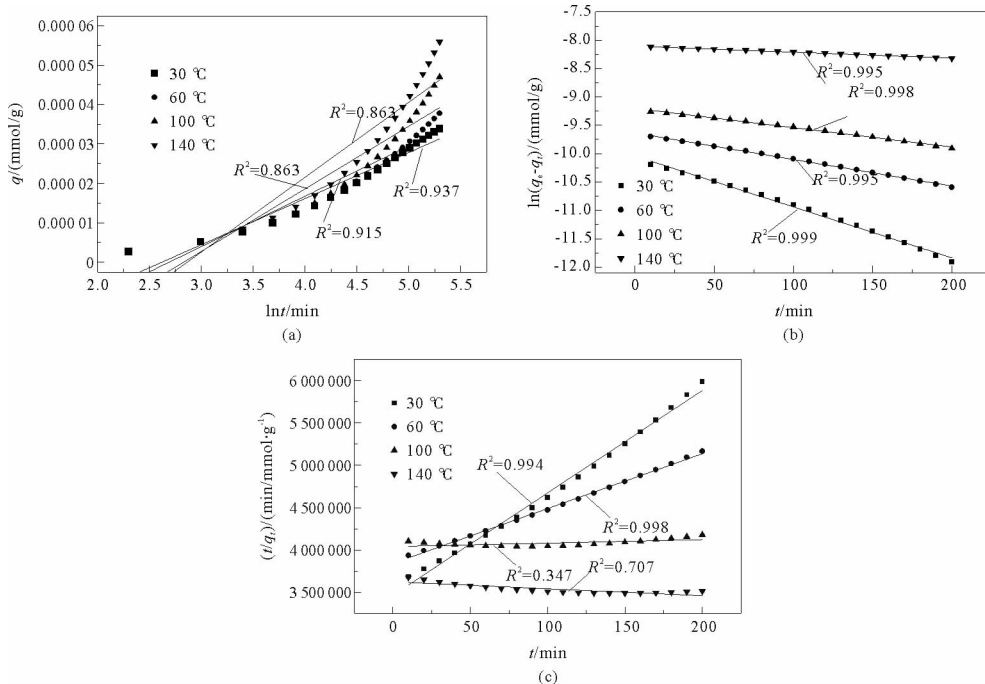


图 7 HC-SC 表面汞的 Elovich 方程拟合 (a)、表观一级动力学方程拟合 (b)、准二级动力学方程拟合 (c)

Fig. 7 Linear fitting of Elovich equation (a), apparent first-order kinetics model (b), quasi-second kinetics model (c) of mercury on HC-SC

表 5 HC-SC 表面汞的吸附动力学拟合参数

Tab. 5 Fitting parameters of mercury adsorption kinetics of HC-SC

吸附温度/°C	线性相关系数 R^2		
	Elovich 方程	表观一级动力学方程	准二级动力学方程
30	非线性	0.999	0.994
60	非线性	0.995	0.998
100	非线性	0.998	非线性
140	非线性	0.995	非线性

2.2.4 KM-HT-SC 样品线性拟合

对 KM-HT-SC 半焦进行汞动力学吸附实验,可得到 KM-HT-SC 在 30、60、100、140°C 时对 Hg^0 的吸附量 随时间的变化关系,如图 8 所示。可以看出,与 HC-SC 相似,即该吸附过程也表现出典型的化学吸附特征。分别利用 Elovich 方程、表观一级动力学模型和准二级动力学模型 3 个吸附动力学方程对不同温度时 Hg^0 在 KM-HT-SC 面的吸附动力学数据进行线性拟合。拟合结果见图 9 和表 6。

当吸附温度在 30~140°C 范围内时,在上述 3 个动力学模型中,Elovich 方程的拟合结果最差,显然不呈线性关系;吸附温度分别为 60、100 和 140°C 时表观一级动力学方程的拟合结果较好,但是在吸附温度为 30°C 时拟合效果较差,拟合结果未呈线性关系;在 4 个吸附温度条件下,准二级动力学方程的拟合效果均比较理想,拟合结果呈明显的线性关系,且相关系数均大

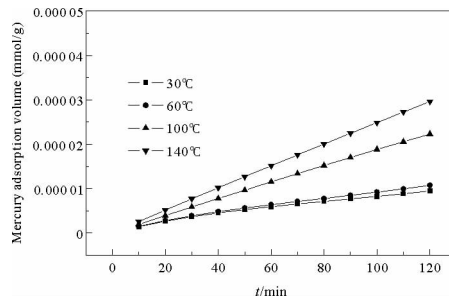


图 8 不同温度条件下 KM-HT-SC 表面汞的吸附量
Fig. 8 Mercury adsorption quantity of KM-HT-SC at different adsorption temperatures

于 0.98。这说明气态 Hg^0 在 Mn-H-SC 表面的吸附符合准二级动力学方程。准二级动力学模型包含了吸附反应的所有过程,如外部气膜扩散、表面化学吸附反应和颗粒内扩散等,推测气态 Hg^0 在 Mn-H-SC 表面的吸附速率不仅与半焦的比表面积、孔径结构等物理性质有关,还与半焦表面氧化活性位的化学性质有关。

根据拟合结果,采用准二级动力学模型分析气态 Hg^0 分子在 Mn-H-SC 表面的吸附动力学参数。可求得气态 Hg^0 分子在 Mn-H-SC 表面的吸附表观活化能 E_a 为 12.690 kJ/mol。

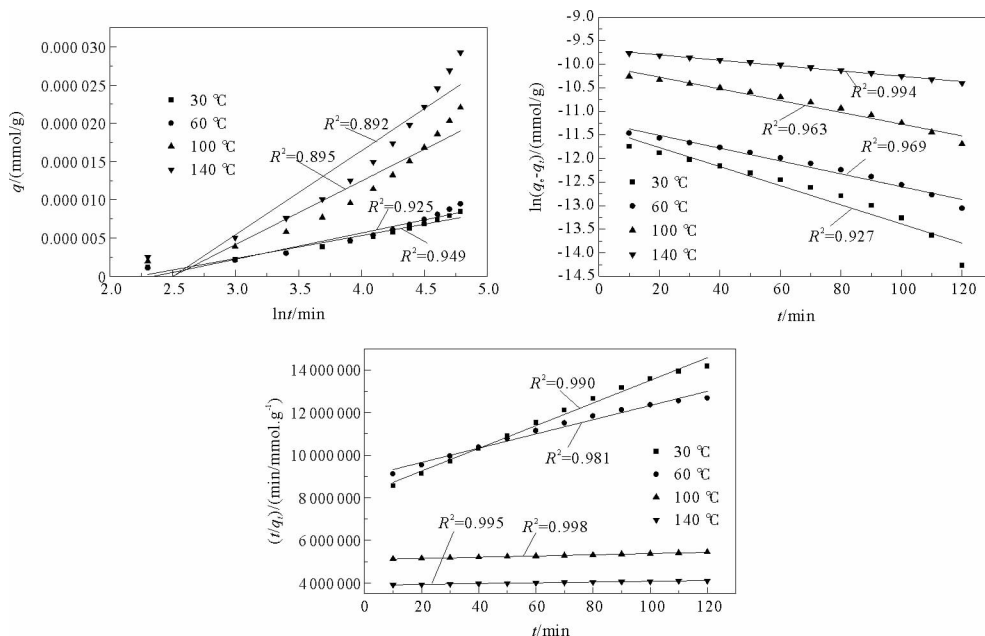


图 9 KM-HT-SC 表面汞的 Elovich 方程拟合 (a)、表观一级动力学方程拟合 (b)、准二级动力学方程拟合 (c)

Fig. 9 Linear fitting of Elovich equation (a), apparent first-order kinetics model (b), quasi-second kinetics model (c) of mercury on KM-HT-SC

表 6 KM-HT-SC 表面汞的吸附动力学拟合参数

Tab. 6 Fitting parameters of mercury adsorption kinetics of KM-HT-SC

吸附温度/°C	线性相关系数 R^2		
	Elovich 方程	表观一级动力学方程	准二级动力学方程
30	非线性	非线性	0.990
60	非线性	非线性	0.991
100	非线性	0.963	0.998
140	非线性	0.994	0.995

3 结论

1) 对 30 °C 时 Hg^0 在半焦样品表面的吸附平衡进行线性拟合,发现其在不同改性方法制备的半焦表面的吸附过程并不相同。利用 Langmuir 方程可较好地预测 Hg^0 在 HL-SC 和 KM-HT-SC 表面的吸附平衡,而在 HC-SC 表面的吸附平衡用 Freundlich 方程预测较好。

2) Hg^0 在 HL-SC 表面的吸附动力学参数用颗粒内扩散模型拟合的线性相关性最好,说明在 30~140 °C 温度范围内, Hg^0 在 HL-SC 表面的吸附反应速率主要受微孔扩散过程的影响,而非化学吸附控制机制。通过计算得到元素态 Hg^0 分子在 HL-SC 表面的吸附表观活化能 E_a 为 19.462 kJ/mol。

3) Hg^0 在 HC-SC 表面的吸附符合表观一级动力学方程,表现出典型的化学吸附特征,HL-SC 表面

C—Cl 官能团的含量是决定其除汞性能的主要因素。根据吸附动力学数据计算出 Hg^0 在 HC-SC 表面的吸附表观活化能为 19.993 kJ/mol。

4) Hg^0 在 KM-HT-SC 表面的吸附符合准二级动力学方程, 吸附速率同时受到微孔扩散过程和半焦表面有效活性位上的化学反应过程的控制, 根据吸附动力学数据计算出 Hg^0 在 KM-HT-SC 表面的吸附表观活化能为 12.690 kJ/mol。

参考文献:

- [1] 吴福全, 梁柱, 王雅玲, 等. 全球大气汞排放清单研究现状[J]. 环境监测管理与技术, 2015, 27(3): 18-21.
WU Fuquan, LIANG Zhu, WANG Yaling, et al. Study on the status of global atmospheric mercury emission inventory[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2015, 27(3): 18-21.
- [2] YOU M Q. Interpretation of the source-specific substantive control measures of the Minamata convention on mercury[J]. Environment International, 2015, 75: 1-10.
- [3] 唐念, 盘思伟. 大型煤粉锅炉汞的排放特性和迁移规律研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(4): 484-490.
TANG Nian, PAN Siwei. Study on mercury emission and migration from large-scale pulverized coal-fired boiler[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(4): 484-490.
- [4] MILFORD J B, PIENCIAK A. After the clean air mercury rule: Prospects for reducing mercury emissions from coal-fired power plants[J]. Environment Science and Technology, 2009, 43(8): 2669-2673.
- [5] 张郃, 赵建涛, 房倚天, 等. 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 Jiantao, FANG Yitian, et al. Stabilized oxidation and adsorption of elemental mercury by activated carbon[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(5): 373-377.
- [6] 张郃, 赵建涛, 房倚天, 等. 活性炭孔隙结构对催化氧化脱除单质汞的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(3): 360-366.
ZHANG He, ZHAO Jiantao, FANG Yitian, et al. Role of activated carbon structures in catalytic adsorption for mercury[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(3): 360-366.
- [7] 任建莉, 罗誉娅, 陈俊杰, 等. 汞吸附过程中载银活性炭纤维的表面特征[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(35): 71-76.
REN Jianli, LUO Yuya, CHEN Junjie, et al. Surface character of mercury removal by silver-load activated carbon fiber[J]. Proceeding of the CSEE, 2009, 29(35): 71-76.
- [8] 吴成军, 段钰锋, 赵长遂. 污泥与煤混烧中飞灰对汞的吸附特性[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(14): 55-60.
WU Chengjun, DUAN Yufeng, ZHAO Changsui. Adsorption characterization of mercury by fly ashes during co-combustion of sludge and coal[J]. Proceeding of the CSEE, 2008, 28(14): 55-60.
- [9] 张安超, 孙路石, 向军, 等. 膨润土-壳聚糖及其改性吸附剂脱除燃烧烟气中 Hg^0 的性能研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(4): 489-495.
ZHANG Anchao, SUN Lushi, XIANG Jun, et al. Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by bentonite chitosan and their modifier[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(4): 489-495.
- [10] 李敏, 王力, 陈江艳, 等. 溴化铵改性膨润土脱除气态单质汞的特性及机理分析[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(10): 1266-1272.
LI Min, WANG Li, CHEN Jiangyan, et al. Adsorption performance and mechanism of bentonite modified by ammonium boride for gas-phase elemental mercury removal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(10): 1266-1272.
- [11] 丁峰, 张军营, 赵永椿, 等. 天然矿物材料吸附剂脱除烟气中单质汞的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(35): 65-70.
DING Feng, ZHANG Junying, ZHAO Yongchun, et al. Experiment study on natural mineral sorbents to remove elemental mercury in flue gas[J]. Proceeding of the CSEE, 2009, 29(35): 65-70.
- [12] ZHAO B, YI H H, TANG X L, et al. Copper modified activated coke for mercury removal from coal-fired flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 585-593.
- [13] ZUO Y R, YI H H, TANG X L. Metal-modified active coke for simultaneous removal of SO_2 and NO_x from sintering flue gas[J]. Energy Fuels, 2015, 29(1): 377-383.
- [14] YAN Z, LIU L L, ZHANG Y L, et al. Activated semi-coke in SO_2 removal from flue gas: selection of activation methodology and desulfurization mechanism study[J]. Energy Fuels, 2013, 27(6): 3080-3089.
- [15] HUA X Y, ZHOU J S, LI Q K, et al. Gas-phase elemental mercury removal by CeO_2 impregnated activated coke[J]. Energy

Fuels, 2010, 24 (10): 5426-5431.

- [16] 华晓宇, 周劲松, 高翔, 等. 渗铈活性焦脱附性能实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(29): 61-66.
HUA Xiaoyu, ZHOU Jingsong, GAO Xiang, et al. Experimental investigation of mercury desorption on CeO₂ impregnate activated coke[J]. Proceeding of the CSEE, 2011, 31(29): 61-66.
- [17] 熊银伍, 杜铭华, 步学鹏, 等. 改性活性焦脱除烟气中汞的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 17-22.
XIONG Yinwu, DU Minghua, BU Xuepeng, et al. Experimental research of removing mercury from flue gas by modified activated coke[J]. Proceeding of the CSEE, 27(35): 17-22.
- [18] 游淑淋, 周劲松, 侯文慧, 等. 锰改性活性焦脱除合成气中单质汞的影响因素[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(11): 1324-1331.
YOU Shulin, ZHOU Jinsong, HOU Wenhui, et al. Factor influence the removal of element mercury by Mn-AC sorbent in syngas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(11): 1324-1331.
- [19] 张海茹, 刘浩, 王萌, 等. 复杂烟气条件下太西活性焦脱除 Hg⁰ 的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(10): 1269-1275.
ZHANG Hairu, LIU Hao, WANG Meng, et al. Experimental study on mercury removal by Taixi activated coke under complex atmosphere of flue gases[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(10): 1269-1275.
- [20] 张海茹, 吴昊, 刘浩, 等. 活性焦汞吸附特性及动力学机理分析[J]. 化工进展, 2013, 64(3): 1076-1083.
ZHANG Hairu, WU Hao, LIU Hao, et al. Performance and kinetics of mercury adsorption over Tai-Xi activated coke[J]. CIESC Journal, 2013, 64(3): 1076-1083.
- [21] ZHOU Q, DUAN Y F, HONG Y G, et al. Experimental and kinetic studies of gas-phase mercury adsorption by raw and bromine modified activated carbon[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 134: 325-332.
- [22] 王力, 陈继涛, 张华伟, 等. KMnO₄ 溶液改性半焦对烟气中气态 Hg⁰ 的吸附性能研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(12): 1498-1504.
WANG Li, CHEN Jitao, ZHANG Huawei, et al. Adsorption performance of semi-coke modified by KMnO₄ solution for gas-phase Hg⁰ in flue gas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(12): 1498-1504.
- [23] ZHANG H W, CHEN J T, LIANG P, et al. Mercury oxidation and adsorption characteristics of potassium permanganate modified lignite semi-coke[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(12): 2083-2090.
- [24] 张华伟, 陈江艳, 赵可, 等. Mn/Ce 掺杂改性半焦对模拟煤气中单质汞的脱除性能研究[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(4): 394-400.
ZHANG Huawei, CHEN Jiangyan, ZHAO Ke, et al. Removal of vapor-phase elemental mercury in syngas at high temperature by Ce/Mn doping modified semi-coke[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(4): 394-400.
- [25] FRITZ W, SCHLÜNDER E U. Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon[J]. Chemical Engineering Science, 1974, 29(5): 1279-1282.
- [26] RAJORIYA R, PRASAD B, MISHRA I, et al. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: Kinetics, equilibrium, and thermodynamic[J]. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2007, 21(3): 219-226.
- [27] 高继贤, 王铁峰, 舒庆, 等. ZL50 活性炭吸附烟气脱硫过程的内扩散机制及其动力学模型[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(3): 402-409.
GAO Jixian, WANG Tiefeng, SHU Qing, et al. Intraparticle diffusion mechanism and kinetic models of adsorptive flue gas desulphurization by ZL50 activated carbon[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(3): 402-409.
- [28] 尹艳山, 张军, 盛昌栋. NO 在活性炭表面的吸附平衡和动力学研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 35(30): 49-54.
YIN Yanshan, ZHANG Jun, SHENG Changdong. Adsorption equilibrium and kinetics of NO removal on activated carbons[J]. Proceeding of the CSEE, 2010, 35(30): 49-54.

(责任编辑: 吕海亮)