

煤气脱汞剂的研究进展

韩洁茹¹, 常丽萍¹, 王建成¹, 韩丽娜², 鲍卫仁¹

(1. 太原理工大学 煤科学与技术山西省和教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 粗煤气的净化是制约煤气化技术应用的瓶颈之一, 在煤气化过程中煤中的部分硫、氮和挥发性重金属会随着气化产物一起迁移进入气相中, 而影响气体的进一步利用, 必须对其进行高效脱除, 特别是还原性煤基气体中单质汞的脱除。本文对目前已有的脱汞技术进行了概述, 重点介绍载硫活性炭、金属氧化物及贵金属负载型吸附剂等, 并对煤气脱汞技术面临的挑战及发展方向进行了阐述。活性炭吸附法是目前研究最广泛的技术, 但是成本较高, 有效脱汞温度最高只能达到 150 ℃; 以氧化铁为代表的金属氧化物吸附剂在 150 ℃ 下具有较高的脱硫脱汞能力; 贵金属吸附剂在中温 (200 ~ 350 ℃) 脱汞方面有很大的潜力, 且有一定的耐硫性。煤气脱汞与其它污染物 (如硫、氯等) 联合脱除被认为是具有较好应用前景的技术。

关键词: 煤气; 吸附剂; 汞; 硫化氢

中图分类号: TQ546.5; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)02-0024-05

Research development of sorbents for mercury removal in fuel gas

HAN Jie-ru¹, CHANG Li-ping¹, WANG Jian-cheng¹, HAN Li-na², BAO Wei-ren¹

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The cleaning technology for the raw gas is one of the key obstacles restraining the development of gasification technology. During the gasification process, parts of sulfur, nitrogen and volatile heavy metal in coal would transfer to gaseous phase together with the gasification products, which further affect the following usage of gas. Thus, it is necessary to remove the components effectively, especially the simple substance of mercury from the coal derived gas. Introduce the current technologies for Hg capture, and the active carbon supported sulfur, metal oxides and noble metal sorbents. Besides, the main challenges of Hg capture and its development direction are also analyzed. The adsorption of Hg with active carbon is well studied, however, its high cost and low working temperature (≤ 150 ℃) are the main defects. Below 150 ℃, the ferric oxide is a represent of metal oxides performing high desulfurization and Hg capture ability, simultaneously the noble sorbents has great potential for Hg removal between 200 ℃ and 350 ℃. Furthermore, it has a sulfur tolerance to some extent. The combination of removal of Hg and other pollutants (sulfur, chlorine, etc.) has good application prospect.

Key words: fuel gas; sorbents; mercury; hydrogen sulfide

收稿日期: 2013-01-05 责任编辑: 孙淑君

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21006067, 21276170); 山西省自然科学基金资助项目 (2010021008-1, 2011021008-4); 中国博士后面上项目 (20110491630)

作者简介: 韩洁茹 (1987—), 女, 山西高平人, 硕士研究生, 从事煤气脱汞方面的研究。E-mail: jieru5839204@163.com。联系人: 常丽萍, 女, 教授, 从事煤洁净转化、煤气净化及污染物控制的研究。E-mail: lpchang@tyut.edu.cn

引用格式: 韩洁茹, 常丽萍, 王建成, 等. 煤气脱汞剂的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(2): 24-28.

0 引言

在中国的能源消费结构中,煤所占比例超过70%,相应地煤炭利用过程中产生的含硫、氮、氯等污染物已被广泛关注^[1];痕量挥发性金属元素(如Hg、Pb、As、Se等)的污染问题也逐渐引起了重视。汞是煤中最易挥发的重金属污染物,尽管其在煤中的浓度较低,但是由于煤的产量与消耗量非常大,而且汞主要是以气态形式排放,致使煤利用过程中排放的汞占人类活动所释放汞的比例较大。随着世界各国对大气中汞污染问题的日益关注,煤炭利用过程中排放的汞已成为迫切需要解决的重大环境问题。煤利用过程中释放的汞主要以3种形态存在:颗粒态汞(Hg^p)、氧化态汞(Hg^{2+})和单质汞(Hg^0)。颗粒态汞(Hg^p)可以通过微粒控制设备脱除,氧化态汞(Hg^{2+})可以通过湿式洗涤或 SO_2 控制设备脱除,而单质汞不易溶解,很难用普通除尘设备脱除^[2]。近年来,脱汞研究工作主要集中在燃煤烟气中汞的脱除,主要方法有:①吸附法,用活性炭、飞灰、矿物类吸附剂等吸附烟气中的汞^[3-4];②催化-吸附法,将金属氧化物(如 TiO_2 、 CeO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 CuO 、 MnO_2 等)^[5-7]或贵金属(Ag、Pd、Pt等)^[8]负载于 Al_2O_3 或分子筛等载体上,进行汞的脱除。这两种方法在不同的温度区间均显示了一定的脱汞能力,但是燃煤烟气组成成分(SO_2 、 SO_3 、NO、 NO_x 、HCl等)对脱汞机理存在较大的影响。煤气化产生的气体组分为还原性气氛(通常含有微量 O_2),难以脱除的单质汞的含量高于燃煤烟气^[2,9],因此针对煤气气氛中汞的脱除逐渐成了国内外研究的热点,而脱汞剂的研究则是高效脱汞技术的核心。

1 活性炭基脱汞剂

活性炭由于有非常发达的孔隙结构和高的比表面积,并且可以在较低的温度直接通过物理吸附脱除汞,但总的效率较低,且操作费用高,再生能力弱,利用率低,热稳定性差^[10]。对活性炭吸附剂进行硫或卤族改性,可提高其脱汞效率和稳定性。

1.1 载硫吸附剂

Vidic等^[11-13]研究发现活性炭经硫浸渍后,脱汞效率明显提高,其中硫的含量、组成、分散

性、吸附剂的孔结构与表面积是影响汞吸附的重要因素。硫浸渍温度在400~600℃时,可产生短链硫的同素异形体,硫在吸附剂表面分散更加均匀,使得其脱汞效果比25~150℃时更好。Feng等^[14]使用XPS和XANES对浸渍硫的活性炭进行分析,得出硫以单质硫、有机硫和硫酸盐3种形态沉积在活性炭表面,其中单质硫的脱汞效果最好,且短链硫比长链硫更有效。Hsi等^[12,15]研究浸渍硫的活性炭纤维(ACFs)对孔结构和硫形成的影响,得出硫含量和微孔结构对于气相汞的脱除非常重要,在400℃下浸渍硫的活性炭脱汞吸附剂最有效。在活性炭纤维上的硫同样以单质硫、有机硫和硫酸盐的形式存在,前两种形式可以作为汞的吸附位。

1.2 卤族元素改性活性炭

张鹏宇等^[16]利用 ZnCl_2 浸泡活性炭,考察不同浓度 ZnCl_2 的影响,发现高浓度(6.36%)浸泡的活性炭比低浓度(1.27%)的吸附量大。活性炭在浸泡过程中,氯元素与碳元素会在活性炭表面结合形成 $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ 基团,如果氯元素的浓度过高,还会形成 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 。Vidic等^[17]发现,浸渍Cl元素的活性炭的汞容比浸渍S的活性炭大,但是浸渍Cl元素的活性炭仅仅在低温下的吸附量较大,当温度升到140℃时,吸附量从367 $\mu\text{g/g}$ 下降到25 $\mu\text{g/g}$ 。这可能是汞与 Cl^- 在吸附剂表面形成的 HgCl_2 (熔点277℃)热稳定性差,高温会使得 HgCl_2 化学键断裂,而引起脱汞能力下降。Zeng等^[18]在固定床实验装置上研究渗氯活性炭的脱汞特性认为,浸渍5%的 ZnCl_2 活性炭吸附剂,在150℃吸附8h后,吸附的单质汞的量为850 $\mu\text{g/g}$ 左右,而未处理的活性炭只有30 $\mu\text{g/g}$ 。 ZnCl_2 的 $[\text{Cl}]^-$ 基团会与汞结合,形成 $[\text{HgCl}]^+$ 、 $[\text{HgCl}_2]$ 和 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 的混合物。

孙巍等^[19]利用溴对活性炭进行处理,研究载溴活性炭对气体中单质汞的去除行为。结果表明,载溴可使活性炭对单质汞的吸附量显著增加,加快对单质汞的吸附速率。实验条件下,当溴负载质量分数为0.33%时,饱和吸附容量达0.2 mg/g,吸附量和相对吸附系数分别增加约80倍和40倍。溴负载量越高,吸附强化作用越显著。载溴活性炭与原始活性炭、负载氯、硫磺和硫化钠的活性炭对单质汞的吸附进行对比,140℃时的顺序为原始活性炭<载硫化钠或硫磺活性炭<载氯活性炭<载溴活性炭。

2 贵金属吸附剂

目前研究较多的是分子筛、活性炭、 Al_2O_3 作为载体的贵金属吸附剂,此类吸附剂通过升温即可获得再生。分子筛或活性炭负载贵金属银,通过与银的汞齐化作用有效脱除汞,已经应用于工业天然气中汞的脱除。 $\text{Ag}/4\text{A}$ 分子筛脱汞剂既除汞又脱水,两者由于分别发生在 4A 分子筛主孔穴的外面和里面,因此互不干扰。而且使用一定时间的脱汞剂通过升温可以有效地进行再生^[20]。

Granite 等^[21]在 204 ~ 307 °C 的温度范围内,分别在 4 种不同组分含量的煤气模拟气氛条件下考察 Pd、Pt、Ir 等贵金属和 Cu、Zn、Co 等非贵金属的脱汞效果。结果表明: Cu、Zn、Co 汞脱除能力较差, Ir、Pt、Pd 有着较高的汞脱除能力; 3 种贵金属 Ir、Pt、Pd 的汞脱除能力随着反应温度的升高而降低; 在 371 °C 时, Pd 在模拟煤气气氛中的汞脱除能力是金属 Pt 的 4 倍; 以氧化铝做载体, Pd 负载量越大的吸附剂脱汞能力越强。

Poulston 等^[22]在 204 ~ 388 °C 时对负载型贵金属吸附剂脱汞的影响因素进行了深入探讨。结果表明: 贵金属吸附剂 Pd/ Al_2O_3 、Pt/ Al_2O_3 的脱汞能力在一定范围内随 Pd 和 Pt 负载量的增加而提高,但是过高的负载量会影响活性组分在载体上的分散性和比表面积; 通过对比脱汞前后吸附剂 Pd/ Al_2O_3 的 XRD 图谱,脱汞前后的吸附剂 Pd/ Al_2O_3 的衍射峰位置由 82.1° 转变到 79.5°, 证明 Hg 与 Pd 形成了合金。

Baltrus 等^[23]对 Pd/ Al_2O_3 吸附剂脱除煤气中的汞进行的研究显示,制备方法对 Pd 的分散性具有影响,浸渍法制备的吸附剂的分散性最好; 环境气氛影响吸附剂的脱汞行为,硫化氢会使吸附剂失活从而导致脱汞能力减弱。

Aboud 等^[24]利用密度泛函计算 Pd、Au、Ag、Cu 合金对 Hg 吸附性能的影响表明,添加少量的过渡金属,会和 Pd 形成合金,从而改善 Pd(111) 表面和次表面结构,进而降低 Pd 和汞的结合能,增加汞的吸附能力。Pd 合金膜的研究中,通过向 Pd 中添加过渡金属(Ag、Cu、Ni、Fe 等),不仅降低了成本,更重要的是改变了 Pd 的电子结构,从而改变气相中(如 H_2S) 各组分的吸附路径^[25-26]。同时,过渡金属的添加还抑制了 Pd 颗粒的过度生长,提高了

体系的化学稳定性^[27]。

Baltrus 和 Granite 对 Pd 基吸附剂在煤气中的脱汞机理研究结果显示, Hg 通过和 Pd 形成 Pd-Hg 进而将气相中的单质 Hg 脱除。Granite 研究小组的实验结果显示, H_2S 可提高 Pd/ Al_2O_3 的脱汞活性,脱汞后在 Pd/ Al_2O_3 吸附剂上生成了 PdS^[28-29]。Han 等^[30]利用 1Pd/ γ - Al_2O_3 和 1Pd3Fe/ γ - Al_2O_3 负载型吸附剂对模拟煤气进行脱除硫化氢和单质汞的实验,结果表明脱汞后吸附剂上存在 Hg^0 和 Hg^{2+} 两种形态; 煤气中的 H_2S 对 Pd/ Al_2O_3 具有强烈毒化作用, H_2S 被 Pd/ Al_2O_3 氧化生成 S 或 S^{4+} , 降低了 Pd 的脱汞活性。

Rupp 等^[31]研究了用 Pd/ γ - Al_2O_3 吸附剂脱除煤气中的微量元素,且把研究延伸到 H_2Se 、 AsH_3 和 PH_3 的脱除,在 204 °C 下, 350 min 后, 1% Pd/ γ - Al_2O_3 吸附剂的吸附能力为 460 $\mu\text{g/g}$, 5% Pd/ Al_2O_3 吸附剂为 425 $\mu\text{g/g}$ 。Hg 对 H_2Se 的脱除有促进作用,而对 AsH_3 和 PH_3 的脱除没有影响。在 260 °C 下, Pd/ Al_2O_3 吸附剂对 H_2Se 、 AsH_3 及 Hg 的脱除率几乎达到 100%。

3 金属氧化物吸附剂

金属氧化物吸附剂价廉易得、资源丰富,且在脱汞的同时可以对 H_2S 进行联合脱除,主要的脱汞吸附剂有 Fe_2O_3 、 TiO_2 等。Wu S 等^[32]考察了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 在模拟煤气中的脱汞能力,结果表明温度为 60 ~ 100 °C 时具有较好的脱汞效果,吸附剂的脱汞能力基本不受前驱体和煅烧温度的影响,而样品的表面积是影响脱汞的主要因素; 气氛中 H_2S 可与吸附剂反应生成单质硫,单质硫进一步与 Hg 反应生成 HgS 而促进吸附剂对汞的脱除。Wu S 等进一步研究氧化铁基吸附剂在煤气中 COS^[33] 和 HCl ^[34] 等的影响认为,吸附剂 1% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 有着较高的汞脱除能力,在脱汞过程中没有检测到 COS 的生成; FeS 和 FeS_2 都具有脱汞能力,且在脱汞的过程中不产生 COS。 HCl 气体对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 吸附剂的脱汞能力无影响,但是抑制 Fe_2O_3 吸附剂的脱汞能力; 吸附剂 FeS_2 的脱汞能力强于吸附剂 Fe_2O_3 , 且不受 HCl 气体的影响; 吸附剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱汞能力不受 HCl 的影响,原因主要是 HCl 通过与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应而被吸收。Ozaki 等^[35]利用程序升温分解脱附技术对 HCl 气体影响吸附剂脱汞能力

的机理研究认为,没有 HCl 气体存在时,在汞脱除过程中吸附在吸附剂上的 Hg 的热稳定性与吸附剂的类型有关,吸附 Hg 后的吸附剂在脱附实验中得到的是 HgS;有 HCl 存在时,Fe₂O₃/TiO₂ 吸附剂的汞含有除 HgS 之外的其它形态的汞存在。因此,HCl 对吸附剂脱汞影响主要是生成的汞的形态不同。

氧化铁作为常温脱硫剂已广泛应用于煤气和天然气的净化,经过 2~3 个再生—脱硫循环失去脱硫能力后,通常对这些废旧脱硫剂进行填埋处理。新鲜和脱硫后铁基吸附剂用于煤气中汞的脱除研究认为^[36],废旧脱硫剂中含有的大量单质 S 有很好的脱汞能力,煤气中 H₂S 对汞的脱除也具有促进作用;新鲜脱硫剂在 100~150℃ 具有很好的脱除硫和汞的能力。

4 结 论

1) 随着中国健康、环保与安全体系的不断完善,汞污染及其危害必然会受到越来越广泛的关注。而中国正处于工业大力发展阶段,活性炭喷入技术费用高,不符合中国国情。因此,开发环保、高效的吸附剂,是中国煤气脱汞面临的挑战之一。从能源效率利用的角度考虑,开发较宽温度范围(200~350℃)的脱汞技术,不仅可以降低热煤气降温净化,升温再利用过程中的热损失,而且能提高能源利用的效率,将煤气中 S、Cl 和汞、砷、硒、铅等重微量金属污染物联合脱除。目前,贵金属吸附剂的效率高,可以较好地和中温煤气净化匹配,但是价格昂贵,利用价格低廉且易得的非贵金属部分取代贵金属是未来的发展方向。利用计算机模拟与实验相结合的方法,优化贵金属吸附剂制备,减少吸附剂制备的盲目性,提高经济性。并且要深入研究后续可能存在的直接的(如二次污染等)或间接的隐患(如未来的影响)等问题。

2) 更好地了解汞的脱除机理及与煤气中 H₂S、CO、H₂、水蒸气等气体对于吸附剂的影响,从理论高度优化吸附剂的制备。机理的研究与分析手段密切相关,例如,普通的 X 光电子能谱以单色器的 Al K α 射线源的 XPS 分辨率最好,分辨率最高可达 0.25 eV,而单质和氧化态汞的 4f 7/2 结合能差别较小,所以利用普通的 XPS 无法准确确定汞化合物准确形态。普通化学方法可靠性较低,只能测出几种形态,且处理过程中可能会发生汞物种间的相互转化。同步辐射为光源的 XPS 的分辨率可达 0.1

eV,还具有光电子信号强、灵敏度高等优点,是理想的分析工具。

参考文献:

- [1] 许世森,危石让.分析评价大型 IGCC 电站中煤气净化工艺的设备和特点[J].洁净煤技术,1999,5(1):47-51.
- [2] Pavlish J H, Sondreal E A, Mann M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(2/3):89-165.
- [3] Granite E J, Pennline H W, Hargis R A, et al. Novel sorbents for mercury removal from flue gas[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(4):1020-1029.
- [4] 任建莉,周劲松,骆仲浚,等.汞吸附过程的试验研究和数学模型[J].中国电机工程学报,2006,26(11):1-6.
- [5] Yang S, Guo Y, Yan N, et al. Capture of gaseous elemental mercury from flue gas using a magnetic and sulfur poisoning resistant sorbent Mn/ γ -Fe₂O₃ at lower temperatures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1):508-515.
- [6] Wen X, Li C, Fan X, et al. Experimental study of gaseous elemental mercury removal with CeO₂/ γ -Al₂O₃[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(7):2939-2944.
- [7] Li H, Wu C-Y, Li Y, Zhang J. CeO₂-TiO₂ catalysts for catalytic oxidation of elemental mercury in low-rank coal combustion flue gas[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(17):7394-7400.
- [8] Liu Y, Yang H, Xu Z, et al. Novel regenerable sorbent for mercury capture from flue gases of coal-fired power plant[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(16):6205-6210.
- [9] Reed G P, Ergüdenler A, Grace J R, et al. Control of gasifier mercury emissions in a hot gas filter: the effect of temperature[J]. Fuel, 2001, 80(5):623-634.
- [10] Krishnan S V, Gullett B K, Jozewicz W. Sorption of elemental mercury by activated carbons[J]. Environmental Science Technology, 1994, 28(8):1506-1512.
- [11] Liu W, Vidic R D. Optimization of sulfur impregnation protocol for fixed bed application of activated carbon-based sorbents for gas-phase mercury removal[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(5):531-538.

- [12] Hsi H-C, Rood M J, Rostam-Abadi M, et al. Effects of sulfur impregnation temperature on the properties and mercury adsorption capacities of activated carbon fibers (ACFs) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(13): 2785-2791.
- [13] Korpiel J A, Vidic R D. Effect of sulfur impregnation method on activated carbon uptake of gas-phase mercury [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(8): 2319-2325.
- [14] Feng W, Borguet E, Vidic R D. Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal-II: Sulfur forms and mercury uptake [J]. *Carbon*, 2006, 44(14): 2998-3004.
- [15] Hsi H-C, Rood M J, Rostam-Abadi M, et al. Mercury adsorption properties of sulfur-impregnated adsorbents [J]. *Environmental Engineering*, 2002, 128(11): 1080-1089.
- [16] 张鹏宇, 曾汉才, 张柳. 活化处理的活性炭吸附汞的试验研究[J]. *电力科学与工程* 2004, 2(3): 1-3.
- [17] Vidic R D, Siler D P. Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon impregnated with chloride and chelating agents [J]. *Carbon* 2001, 39(1): 3-14.
- [18] Zeng H, Jin F, Guo J. Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by chloride-impregnated activated carbon [J]. *Fuel* 2004, 83(1): 143-146.
- [19] 孙巍, 晏乃强, 贾金平. 载溴活性炭去除烟气中的单质汞[J]. *中国环境科学* 2006, 26(3): 257-261.
- [20] 汪祥胜. 天然气和炔油脱汞技术研究进展[J]. *化学工业与工程技术* 2010, 31(3): 29-32.
- [21] Granite E J, Myers C R, King W P, et al. Sorbents for mercury capture from fuel gas with application to gasification systems [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, 45(13): 4844-4848.
- [22] Poulston S, Granite E J, Pennline H W, et al. Metal sorbents for high temperature mercury capture from fuel gas [J]. *Fuel* 2007, 86(14): 2201-2203.
- [23] Baltrus J P, Granite E J, Rupp E C, et al. Effect of palladium dispersion on the capture of toxic components from fuel gas by palladium-alumina sorbents [J]. *Fuel* 2011, 90(5): 1992-1998.
- [24] Aboud S, Sasmaz E, Wilcox J. Mercury adsorption on PdAu, PdAg and PdCu alloys [J]. *Main Group Chemistry*, 2008, 7(3): 205-215.
- [25] Gao H, Lin Y S, Li Y, et al. Chemical stability and its improvement of palladium-based metallic membranes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(22): 6920-6930.
- [26] Kamakoti P, Morreale B D, Ciocco M V, et al. Prediction of hydrogen flux through sulfur-tolerant binary alloy membranes [J]. *Science* 2005, 307(5709): 569-573.
- [27] Babu N S, Lingaiah N, Kumar J V, et al. Studies on alumina supported Pd-Fe bimetallic catalysts prepared by deposition-precipitation method for hydrodechlorination of chlorobenzene [J]. *Applied Catalysis A: General* 2009, 367(1/2): 70-76.
- [28] Baltrus J P, Granite E J, Pennline H W, et al. Surface characterization of palladium-alumina sorbents for high-temperature capture of mercury and arsenic from fuel gas [J]. *Fuel* 2010, 89(6): 1323-1325.
- [29] Baltrus J P, Granite E J, Stanko D C, et al. Surface characterization of Pd/Al₂O₃ sorbents for mercury capture from fuel gas [J]. *Main Group Chemistry* 2008, 7(3): 217-225.
- [30] Han L, Lv X, Wang J, et al. Palladium-Iron bimetal sorbents for simultaneous capture of hydrogen sulfide and mercury from simulated syngas [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(3): 1638-1644.
- [31] Rupp E C, Granite E J, Stanko D C. Laboratory scale studies of Pd/ γ -Al₂O₃ sorbents for the removal of trace contaminants from coal-derived fuel gas at elevated temperatures [J]. *Fuel* 2011, 90: 131-136.
- [32] Wu S, Azharuddin M, 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.
- [33] Wu S, Oya N, Ozaki M, et al. Development of iron oxide sorbents for Hg⁰ removal from coal derived fuel gas: Sulfidation characteristics of iron oxide sorbents and activity for COS formation during Hg⁰ removal [J]. *Fuel* 2007, 86(17/18): 2857-2863.
- [34] Wu S, Ozaki M, Uddin M A, et al. Development of iron-based sorbents for Hg⁰ removal from coal derived fuel gas: Effect of hydrogen chloride [J]. *Fuel* 2008, 87(4/5): 467-474.
- [35] Ozaki M, Uddin M A, Sasaoka E, et al. Temperature programmed decomposition desorption of the mercury species over spent iron-based sorbents for mercury removal from coal derived fuel gas [J]. *Fuel* 2008, 87(17/18): 3610-3615.
- [36] Wang J, Zhang Y, Han L, et al. Simultaneous removal of hydrogen sulfide and mercury from simulated syngas by iron-based sorbents [J]. *Fuel* 2012, 103(1): 73-79.