

# 煤气化渣吸附 $Hg^0$ 性能: 气化渣表面硫-汞反应特性

杨 鑫<sup>1,2</sup>, 王雅慧<sup>3</sup>, 王建成<sup>1,2,3</sup>, 常丽萍<sup>1,2</sup>, 鲍卫仁<sup>1,2</sup>

(1.太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西太原 030024; 2.太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室,山西太原 030024; 3.太原理工大学环境工程与科学学院大气污染物识别与控制山西省重点实验室,山西晋中 030600)

**摘要:**煤中含的硫和汞在气化过程中会迁移至气体、废水和气化渣中,造成环境污染。硫和汞具有很强的亲和力,科学认识这2种元素在气化过程中的迁移规律,进而提出科学的调控方法意义重大。本研究利用固定床性能评价装置考察了不同工况条件下气化渣对  $Hg^0$  的吸附性能,并通过  $N_2$  吸附-脱附、SEM、XPS等表征手段揭示了硫和汞在气化渣表面的反应特性。研究结果表明,硫和汞主要富集在细渣表面,细渣具有良好的  $Hg^0$  吸附性能,且物理吸附起主导作用。进一步研究发现,气化渣表面未燃碳含量越高、矿物质含量越多,气化渣表面硫和汞的反应活性越好。此外,气氛也会影响气化渣的汞吸附性能。这些发现为煤气化渣的高值化资源化利用提供了新思路,为合成气中硫和汞的协同脱除提供了理论指导和研究基础,有助于推动清洁煤技术的可持续发展。

**关键词:**气化渣;硫;汞;反应机理

中图分类号:X511 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2025)01-0115-11

## Adsorption Performance of $Hg^0$ by coal gasification slag: Reaction characteristics of sulfur-mercury on the surface of gasification slag

YANG Xin<sup>1,2</sup>, WANG Yahui<sup>3</sup>, WANG Jiancheng<sup>1,2,3</sup>, CHANG Liping<sup>1,2</sup>, BAO Weiren<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Utilization of Coal-based Energy, Jointly Established by Province and Ministry, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. School of Environmental Engineering and Science, Taiyuan University of Technology, Key Laboratory of Atmospheric Pollutants Identification and Control in Shanxi Province, Jinzhong 030600, China)

**Abstract:** During the gasification process, sulfur and mercury in coal can migrate into gas, wastewater, and gasification slag causing environmental pollution. Sulfur and mercury have strong affinities, and understanding the migration behavior of these elements during gasification is of great significance for proposing scientific control methods. In this study, the adsorption properties of  $Hg^0$  on gasification slag under different working conditions are investigated by a fixed bed performance evaluation device, and the reaction characteristics of sulfur and mercury on the surface of gasification slag are revealed by  $N_2$  adsorption-desorption, SEM, XPS, and other characterization methods. The results show that sulfur and mercury are mainly concentrated on the surface of fine slag, which has good  $Hg^0$  adsorption performance, and physical adsorption plays a leading role. It is found that the higher the content of unburned carbon and minerals, the better the reactivity of sulfur and mercury on the surface of gasification slag. In addition, the atmosphere also affects the  $Hg^0$  adsorption performance of the gasification slag. These findings provide a new idea for the high-value resource utilization of coal gasification slag, and also provide theoretical guidance and research basis for the collaborative removal of sulfur and mercury in syngas, thus contributing to the sustainable development of clean coal technology.

**Key words:** gasification slag; sulfur; mercury; reaction mechanism

收稿日期:2024-03-31;策划编辑:白娅娜;责任编辑:钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24033101

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U21A20319)

作者简介:杨 鑫(1998—),男,山西阳泉人,硕士研究生。E-mail: 13007096381@163.com

通讯作者:王建成(1978—),男,河南开封人,教授,博士生导师。E-mail: wangjiancheng@tyut.edu.cn

引用格式:杨鑫,王雅慧,王建成,等.煤气化渣吸附  $Hg^0$  性能:气化渣表面硫-汞反应特性 [J].洁净煤技术,2025, 31(1): 115-125.

YANG Xin, WANG Yahui, WANG Jiancheng, et al. Adsorption Performance of  $Hg^0$  by coal gasification slag: Reaction characteristics of sulfur-mercury on the surface of gasification slag [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(1): 115-125.



## 0 引言

煤气化被认为是清洁煤利用的核心技术，在节能减排方面具有显著优势<sup>[1]</sup>，但同时也伴随着硫、汞等有害元素向气、液、固三相迁移问题，加剧环境污染风险<sup>[2-3]</sup>。气化炉主要分为固定床、流化床和气流床三大类，气流床气化具有气化强度大、煤种适应性广、碳转换率高等优点。以 GSP 气化炉为例，气化过程中，原煤与气化剂通过顶部烧嘴以旋流的方式进入气化室，在高温条件下进行转化，形成粗合成气和副产品气化渣<sup>[4]</sup>。煤中的有机质转化为粗合成气，粗合成气经过净化系统处理，其中细颗粒物通过洗涤和沉淀过程分离出来，最终压滤得到气化细渣。由于煤在气化炉内气化不完全，细渣中含有一定量的残碳，其值一般在 30%~40%<sup>[5-7]</sup>。细渣表面疏松多孔，适合作为吸附剂原料<sup>[8-10]</sup>。粗渣则是由大部分矿物溶化并在气化炉底部储存的水中冷却，形成的含水渣。粗渣含碳量较低，一般在 10% 以下，粒径较大<sup>[11]</sup>。粗渣中含有丰富的二氧化硅、氧化铝和氧化铁<sup>[12]</sup>。细渣和粗渣的产率约为 4:6。粗合成气中的硫主要是 H<sub>2</sub>S，硫的迁移释放受赋存形态、矿物质和气氛影响<sup>[13]</sup>。例如，与钙和铁相关的矿物有利于将 H<sub>2</sub>S 固定在气化渣中<sup>[14]</sup>。作为典型的挥发性金属元素，汞在气化过程中则主要以单质汞 (Hg<sup>0</sup>) 存在于气相中，其高挥发性、化学惰性和难脱除性构成了汞污染控制难题<sup>[15-17]</sup>。煤气化中，汞的释放迁移行为与其在煤中的赋存形态有很大关系，同时也受到气化温度的影响<sup>[18-19]</sup>。此外，有报道称煤中黄铁矿伴生汞的释放规律与硫的释放规律呈正相关关系<sup>[20-21]</sup>。

硫和汞在粗合成气中分别主要以 H<sub>2</sub>S 和 Hg<sup>0</sup> 的形态存在，其中 H<sub>2</sub>S 的体积分数远高于 Hg<sup>0</sup>。煤气化工艺现行的气体净化装置，忽视了硫与汞在脱除过程中的相关性，这无疑增加了运行成本。因此，探索如何利用硫、汞之间的关联性，实现在合成气中硫和汞的协同脱除，是一项极具价值的研究课题。尽管已有文献报道了气化渣作为吸附剂的应用潜力<sup>[22-24]</sup>，但对于合成气中硫、汞在气化渣表面的反应特性却鲜有涉及。笔者将利用固定床评价装置，通过考察气化渣及其分选后产品在不同工况条件下对 Hg<sup>0</sup> 的吸附性能，以此推断煤气化过程中硫、汞在气化渣表面的反应特性。

笔者采用系统调研和评价方法，结合 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、SEM、XPS 等表征手段对合成气中硫、汞在气化渣表面的反应机制进行了深入研究。此项工作

为煤气化渣的高效资源化利用提供了一定的理论依据和研究支撑，也为合成气中硫、汞的协同脱除提供了理论指导和研究基础。

## 1 试验

### 1.1 样品的采集及处理

试验中所用到的样品均来自宁夏某煤化工园区，试验人员采集了 GSP 气化炉的入炉煤 (RC)、及其产生的气化细渣 (GFS) 和气化粗渣 (GCS)。首先，对 3 种样品进行了系统的物化性质分析。通过重力分选技术将细渣样品分为 2 类：富含碳的细渣产品 (GFS-C) 和富含灰分的细渣产品 (GFS-A)<sup>[25-26]</sup>。所有样品均先在 110 ℃ 烘箱中恒温干燥 12 h。根据课题组前期研究结论<sup>[22, 27]</sup>，筛选出粒度分布在 0.25~0.42 mm (即 40~60 目) 的部分用于后续的固定床吸附 Hg<sup>0</sup> 性能评价试验。

### 1.2 吸附汞性能评价

本研究采用固定床性能评价装置来探究气化渣对 Hg<sup>0</sup> 的吸附活性。该装置由合成气模拟模块、Hg<sup>0</sup> 蒸气发生器、固定床反应单元、汞检测设备以及尾气吸收净化单元组成<sup>[27-28]</sup>。检测样品置于石英反应管中心后，经固定床反应器中程序控温系统升温至所设定吸附 Hg<sup>0</sup> 反应温度，使用在线汞分析仪 (Lumex RA-915M+, 俄罗斯) 检测反应器进出口处 Hg<sup>0</sup> 的质量浓度。空速 (GHSV) 直接气化渣吸附合成气中 Hg<sup>0</sup> 的能力。

试验过程中，模拟合成气中各组分的含量均由质量流量计进行控制。模拟气体总流量为 1 000 mL/min，由 600 mL/min N<sub>2</sub> 载气 (载 Hg<sup>0</sup>)、0.02%~0.08% H<sub>2</sub>S、5%~15% H<sub>2</sub>O(g)、10%~30% CO、7%~21% H<sub>2</sub>、5%~15% 的 CO<sub>2</sub>、5%~15% 的 CH<sub>4</sub>、(40±5) μg/m<sup>3</sup> 的 Hg<sup>0</sup> 和 N<sub>2</sub> 平衡气组成。本文用 Hg<sup>0</sup> 吸附效率 ( $\eta$ ) 来评估样品的吸附能力。Hg<sup>0</sup> 吸附效率的计算公式如下所示：

$$\eta = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：C<sub>in</sub> 为固定床评价装置入口处 Hg<sup>0</sup> 的质量浓度，μg/m<sup>3</sup>；C<sub>out</sub> 为固定床评价装置反应器出口处 Hg<sup>0</sup> 的质量浓度，μg/m<sup>3</sup>。

### 1.3 Hg-TPD 分析

为了分析捕获 Hg<sup>0</sup> 后气化渣中的汞形态，进行了 Hg-TPD (Hg-Temperature Program Desorption) 试验。将样品置于固定床反应器中，通入 1 L/min 的 N<sub>2</sub>，以 5 ℃/min 的升温速率从室温加热至 550 ℃。通过在线汞分析仪连续记录尾气端 Hg<sup>0</sup> 信号。

## 1.4 样品表征

原煤与气化渣中的汞含量通过采用俄罗斯产 Lumex RA-915M 汞分析仪, 搭配 PYRO-915+热解附件进行固体样品直接测定, 为减小系统误差, 取 3 次重复测量的平均值进行记录。样品的元素组成及含量由荷兰 Panalytical 公司的 Epsilon1 X-射线荧光光谱仪 (XRF) 测定。使用美国 Micromeritics Ltd. 生产的 ASAP-2460 物理吸附仪对样品的孔隙结构特性进行表征, 并借助 BET 公式计算得出其比表面积数据。利用德国 SIGMA 500 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的表面形态进行了分析。采用英国 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对样品表面元素的价态和含量进行表征, Al K $\alpha$  ( $h_{\nu} = 1486.6$  eV), C 1s 标准峰为 284.8 eV。

## 1.5 样品脱灰处理

为了探究矿物质对气化渣吸附 Hg<sup>0</sup>性能的影响, 采用逐步酸浸法获得脱除矿物质的渣样<sup>[29]</sup>。HCl 可以溶解硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐和氧化物, HF 可以溶解硅酸盐和铝硅酸盐, HNO<sub>3</sub> 对黄铁矿有良好的去除效果。首先将气化渣样品在 110 ℃ 的烘箱中干燥 24 h, 然后进行逐步酸浸处理。如图 1 所示, 取 10 g 渣样与 60 mL HCl 溶液 (36% HCl 溶液和去离子水以体积比为 1 : 1) 混合、搅拌、室温静置 12 h, 随后进行洗涤抽滤至无氯离子存在, 经过 HCl 处理后的样品在 60 ℃ 的真空烘箱中干燥 12 h; 接着取 10 g HCl 处理后的样品与 75 mL 40%

HF 溶液混合、搅拌、室温静置 12 h, 洗涤抽滤, 在真空烘箱中干燥 12 h; 最后, 取 10 g HCl/HF 处理后的渣样与 350 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 溶液混合 (68% HNO<sub>3</sub> 与去离子水以 1 : 7 的体积比混合), 搅拌、室温静置 12 h, 洗涤抽滤, 在 60 ℃ 的真空烘箱中干燥 12 h, 得到的渣样记为 “-AL”。这一处理过程有效去除了样品内的矿物质成分, 便于深入研究气化渣中矿物质含量对吸附 Hg<sup>0</sup>性能的具体影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品表征与分析

#### 2.1.1 工业分析和元素分析及汞质量分数

对 5 种样品 (RC、GCS、GFS、GFS-C 和 GFS-A) 进行了工业分析和元素分析, 结果见表 1。

由表 1 可知, GFS 碳含量和挥发分明显高于 GCS, 表明 GFS 可能拥有更高的比表面积及更强的反应活性。GCS 和 GFS 中的 S、Hg 均低于 RC, 这表明通过煤气化过程, 煤中大部分 S 和 Hg 释放到气相和废水中。GFS 经过分选后, GFS-C 的碳含量显著提升至 80.46%, 灰分则降至 14.94%; 反之, GFS-A 的碳降低至 10.42%, 灰分则剧增至 88.46%。总体而言, 3 类细渣样品中硫和汞的质量分数均高于 GCS, 这表明相较于粗渣, 细渣对硫和汞元素具有更好的富集效果。

#### 2.1.2 灰成分分析

煤气化过程中, 煤中的有机物转化为可燃气体, 遗留下的矿物质在高温下转化为气化渣, 气化

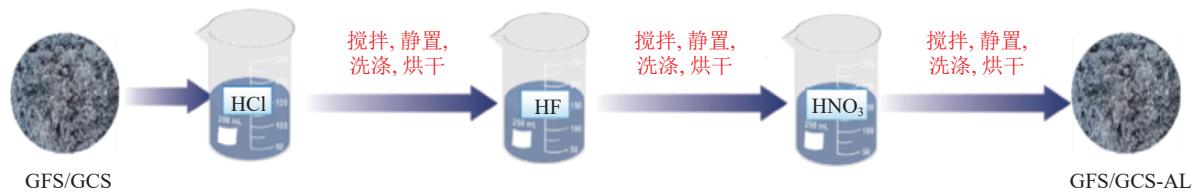


图 1 样品酸处理过程示意

Fig. 1 Diagram of the acid treatment process of the samples

表 1 样品的工业分析和元素分析及其汞质量分数

Table 1 Proximate and ultimate analyses of samples and their Hg concentration

样品	工业分析/%					元素分析/%					Hg <sub>d</sub> 质量分数/(ng·g <sup>-1</sup> )
	M <sub>ad</sub>	A <sub>ad</sub>	V <sub>ad</sub>	F <sub>C ad</sub>	C <sub>ad</sub>	H <sub>ad</sub>	Q <sub>ad</sub> *	N <sub>ad</sub>	S <sub>t, ad</sub>		
RC	2.92	13.95	27.46	55.67	66.20	3.46	12.28	0.75	0.44		47.7
GCS <sup>^</sup>	0.07	98.56	0.62	0.75	—	—	—	—	0.20		2.6
GFS	0.93	64.98	3.70	30.39	32.77	0.23	0.60	0.21	0.28		11.4
GFS-C	1.68	14.94	4.62	78.76	80.46	0.22	0.30	2.10	0.30		13.2
GFS-A	0.74	88.46	2.48	8.32	10.42	0.02	0.10	—	0.26		10.7

注: ① \*由差值法计算得出。② GCS<sup>^</sup>的灰分太高, 未对其进行工业分析。

渣的主要成分为无机灰分及少量残炭。试验选取五个样品（RC、GCS、GFS、GFS-C 和 GFS-A），依

照 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》标准制备并分析了灰样结果汇总于表 2。

表 2 样品的灰成分分析

Table 2 Analysis of ash components in the samples

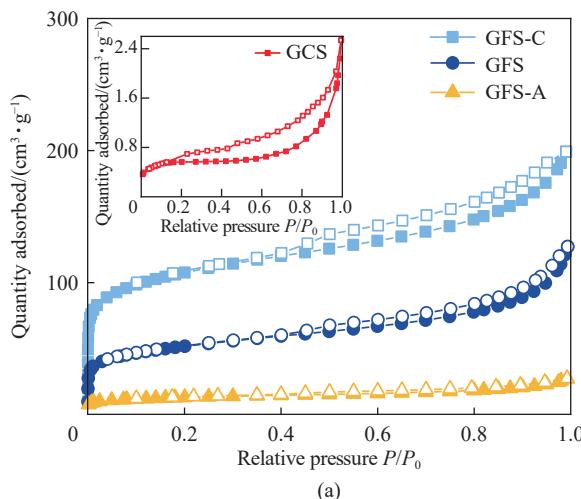
样品	质量分数											%
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
RC	39.20	19.60	7.59	5.22	12.59	12.57	1.48	0.11	1.03	0.46	0.03	0.02
GCS	44.21	15.94	12.90	2.09	16.18	3.21	2.31	0.20	1.04	0.86	0.02	0.04
GFS	43.81	19.47	12.23	1.81	13.48	3.85	2.85	0.19	1.44	0.91	0.03	0.03
GFS-C	31.24	13.49	12.59	4.98	26.52	6.70	1.55	0.23	0.91	1.72	0.01	0.06
GFS-A	40.10	15.63	15.46	3.17	14.34	6.03	2.65	0.30	1.17	1.13	0.01	0.01

RC 的灰成分主要包括 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO 等，气化渣的灰成分主要有 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 等。GCS 中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 和 MgO 质量分数量稍高于 GFS，而 GFS 中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 的质量分数高于 GCS。文献表明<sup>[30]</sup>，CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 等碱性氧化物能够降低渣粒的灰熔点，促使形成 GCS；而 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 等酸性氧化物熔点较高，不易熔融，由此形成了

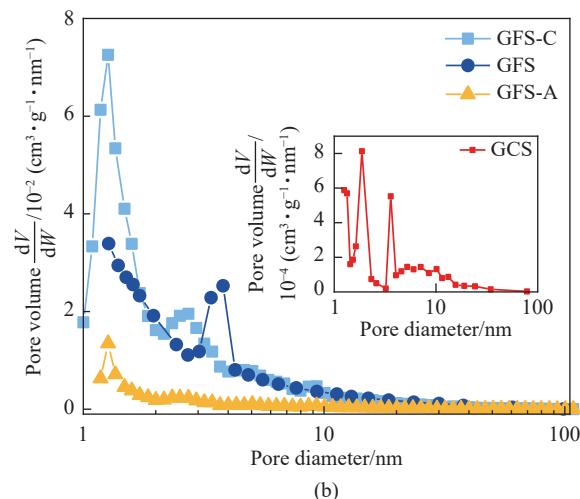
GFS。表 2 中的灰成分分析结果与文献描述相符。此外，易挥发组分如 K<sub>2</sub>O 在高温条件下易迁移至合成气中，使其在 GFS 中的质量分数相对偏高。GFS-C 和 GFS-A 灰成分组成相似，相对而言，GFS-A 有较高的 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，GFS-C 含更多的 CaO。

### 2.1.3 比表面积与孔径分布分析

图 2 展示了 4 种气化渣的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和孔径分布，表 3 列出了与孔隙结构相关的一些参数。



(a)



(b)

图 2 气化渣的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和孔径分布Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves and pore size distributions of samples

如图 2a 所示，4 种气化渣的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线均呈现出 IV 型等温线的特征，在相对压力较低的区域，气体吸附量出现快速增长，这归因于微孔填充。GFS-C 出现了较大的回滞环，表明该样品中含有介孔结构，与图 2b 的结果相符。表 3 中数据显示，GFS-C、GFS 和 GFS-A 对应的比表面积分别为 394.9、187.5 和 48.3 m<sup>2</sup>/g，而 GCS 的比表面积仅为 2.1 m<sup>2</sup>/g。相较于粗渣，3 种细渣样品有较大的比表面积及更为发达的孔隙结构，使其在硫和汞的吸附

过程中表现出较为优越的性能，这解释了为何细渣相较于粗渣在富集硫和汞方面具有明显优势。

### 2.1.4 气化渣 SEM 分析

使用扫描电子显微镜（SEM）来观察气化渣表面的形貌特征，结果如图 3 所示。在煤气化渣中，无机物质大多呈球形玻璃体，而残余炭则倾向于松散的絮凝状和多孔状。GCS 的表面呈现出光滑致密的纹理特征并伴随着灰色玻璃状物质的出现<sup>[31]</sup>，这是因为连续快速的熔融-冷却过程使矿物质形成了

表 3 气化渣的孔结构参数

Table 3 Pore structure parameters of gasification slag

样品	$S_{\text{BET}}/\left(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\right)$	$V_{\text{pore}}/\left(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\right)$	$V_{\text{micropore}}/\left(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\right)$	$D_{\text{average}}/\text{nm}$
GCS	2.1	—	—	5.5
GFS	187.5	2.0	0.03	5.0
GFS-C	394.9	0.31	0.05	5.5
GFS-A	48.3	0.04	—	6.3

注:  $S_{\text{BET}}$ 为比表面积;  $V_{\text{pore}}$ 为孔体积;  $V_{\text{micropore}}$ 为微孔面积;  
 $D_{\text{average}}$ 为根据BET计算的平均孔径。

类似陶瓷质地的光滑表面。相比之下, GFS 的表面则呈现出粗糙多孔的形态, 其孔隙分布均匀, 主要表现为聚集态结构。经重力分选后, GFS-C 表面高度疏松多孔, 且富含未燃碳, 灰分含量相对较低; 而 GFS-A 表面则充斥着大量灰分和无机矿物。SEM 图像揭示了不同类型气化渣样品间显著的表面结构差异, 即气化渣的碳含量越高, 其孔隙结构越发达, 越有利于吸附硫和汞。

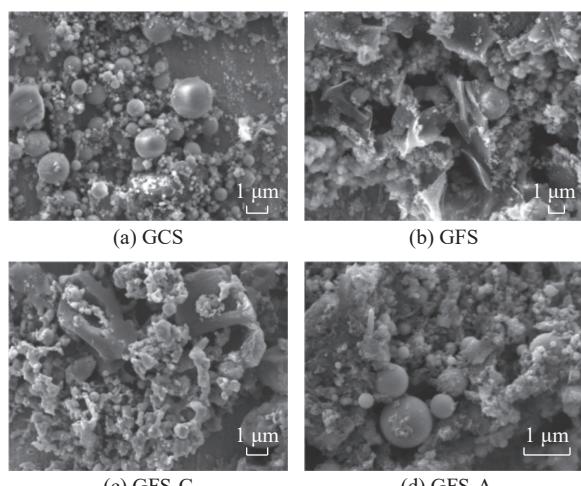


图 3 气化渣的扫描电镜图像

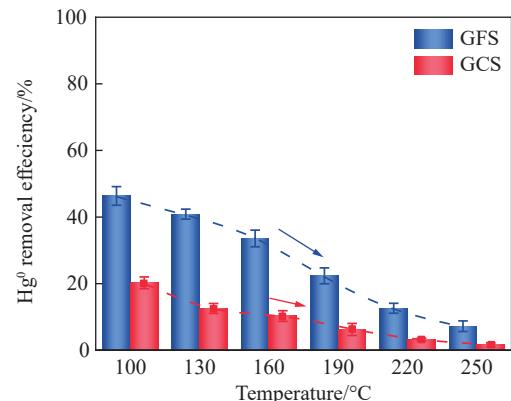
Fig. 3 Scanning electron microscope images of gasification slag

## 2.2 煤气化渣吸附 Hg<sup>0</sup>性能

### 2.2.1 温度对煤气化渣吸附 Hg<sup>0</sup>性能影响

为了进一步探讨气化渣表面硫、汞的反应特性。本节对 H<sub>2</sub>S 气氛下温度对 GFS 和 GCS 的 Hg<sup>0</sup> 吸附性能的影响进行了系统评估。合成气的实际温度接近 220 ℃, 故试验在 100 ~ 250 ℃ 下进行。试验时间固定为 2 h, 试验结果如图 4 所示。

从图 4 可以观察到, 随着反应温度的上升, 2 种气化渣对 Hg<sup>0</sup> 的吸附效率均有不同程度的衰减。具体来说, 在较低温度区间 (100 ~ 160 ℃) 内, GFS 的平均吸附 Hg<sup>0</sup> 效率保持在 30.00% 以上,



注: Hg<sup>0</sup> 的吸附条件: N<sub>2</sub> + 0.02% H<sub>2</sub>S, 空速: 1.2 × 10<sup>5</sup> h<sup>-1</sup>。

图 4 温度对气化渣吸附汞性能的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the adsorption performance of Hg<sup>0</sup>(g) over gasification slag

但当温度升高至 250 ℃ 时, 其平均吸附 Hg<sup>0</sup> 效率下降至 7.20%。GFS 的平均吸附 Hg<sup>0</sup> 效率随温度升高的大幅下降, 可能因为高温对物理吸附有抑制作用, 且表面灰分阻碍了 Hg<sup>0</sup> 与 GFS 表面活性位点的充分接触。相比之下, 考察温度范围内 GCS 的 Hg<sup>0</sup> 吸附效率均低于 GFS。整体来看, 随着反应温度由 100 ℃ 逐步升至 250 ℃ 时, GCS 的平均吸附效率由 20.23% 显著下降至 1.60%。

GFS 在吸附 Hg<sup>0</sup> 方面展现出优于 GCS 的性能, 此外, 气化渣对 Hg<sup>0</sup> 的吸附性能随温度升高而显著降低的现象, 表明气化渣对硫和汞的吸附机制主要是物理吸附。

### 2.2.2 XPS 分析

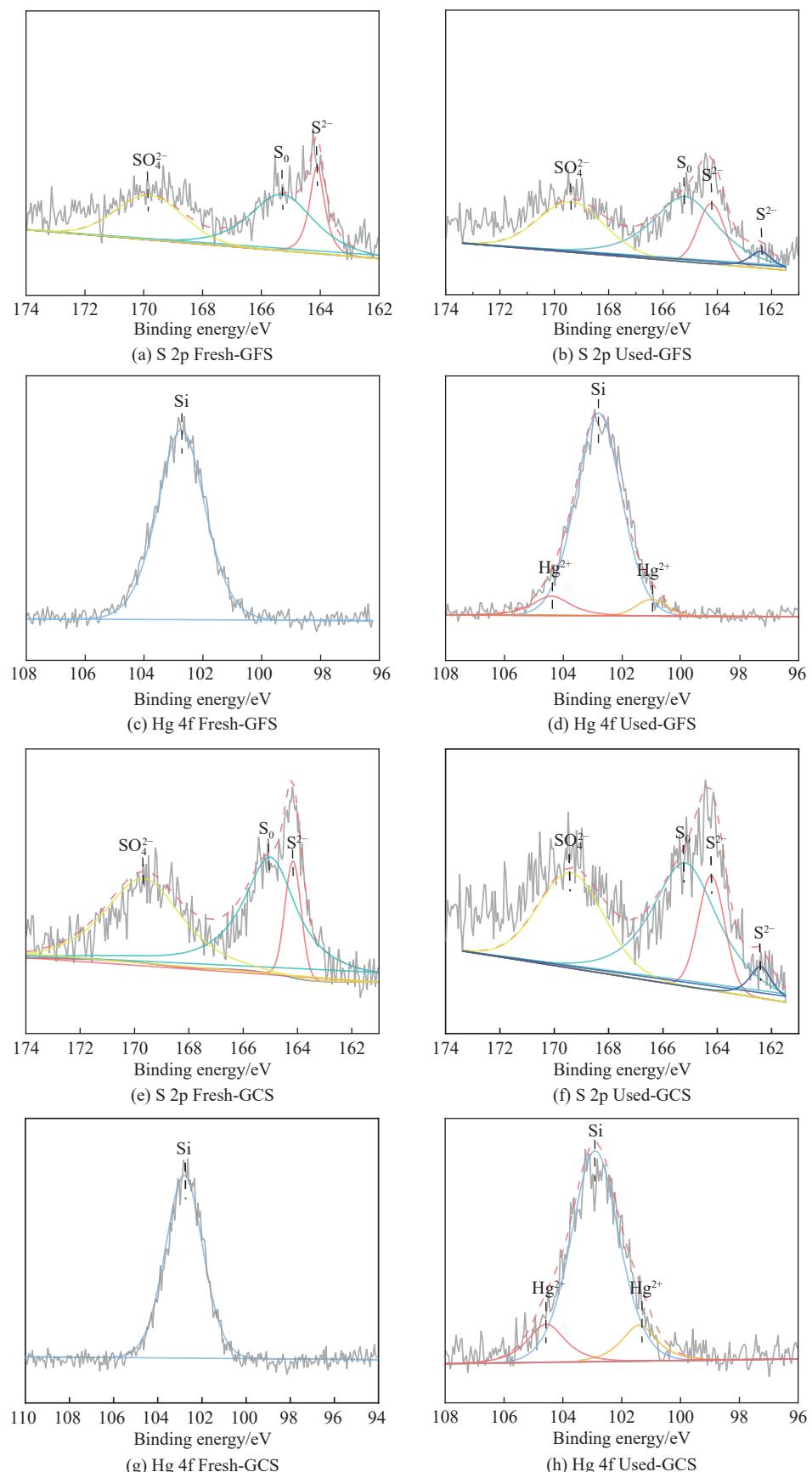
为了进一步明晰气化渣表面硫、汞的赋存形态, 在吸附前后的变化情况。对吸附前后的 GFS 和 GCS 样品进行了 XPS 表征, 试验结果如图 5 所示。表 4 为吸附前后样品表面硫拟合结果。

观察图 5a、图 5e 可见, 样品表面硫形态主要有 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、S<sub>o</sub> 和 S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, 分别位于结合能 169.8、165.3 和 164.1 eV<sup>[32-33]</sup> 处。而在图 5b、图 5f 中, 吸附后样品的 XPS S 2p 图谱中出现了一个新的峰, 位于 162.1 eV 处, 归属于 S<sup>2-</sup><sup>[34]</sup>。从表 4 可以得知, 吸附后 GFS 表面总硫含量由吸附前的 1.11 升高至 1.32, GCS 则从 0.94 升高至 1.01。此外, GFS 和 GCS 表面 S<sub>2</sub><sup>2-</sup> 和 S<sup>2-</sup> 的原子比较吸附前显著提升。

根据图 5c、图 5g, 在 102.8 eV 处存在一个强峰, 被归属为 SiO<sub>2</sub> 的 Si 2p 信号<sup>[35]</sup>。此外, 在图 5b、图 5f 中除去 Si 的干扰峰外, 还有 2 个峰出现, 分别位于 104.8 和 100.8 eV 处, 此峰对应于 Hg<sup>2+</sup><sup>[36]</sup>。

### 2.2.3 Hg-TPD 分析

为了深入探究气化渣表面硫和汞的反应特性,



注:  $\text{Hg}^0$  的吸附条件:  $\text{N}_2 + 0.02\% \text{H}_2\text{S}$ , 空速:  $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ , 温度:  $100^\circ\text{C}$ 。

图 5 使用后样品的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectrum of the used sample

表 4 吸附前后样品表面硫的拟合结果

Table 4 Fitting results of surface S for samples before and after adsorption

样品	S <sub>sur</sub> atom ratio/%	Sulfur species ratio/%			
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>sur</sub>	S <sub>o</sub> /S <sub>sur</sub>	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>sur</sub>	S <sup>2-</sup> /S <sub>sur</sub>
Fresh-GFS	1.11	35.66	46.56	17.79	—
Used-GFS	1.32	31.96	42.76	19.87	1.24
Fresh-GCS	0.94	38.57	51.05	10.38	—
Used-GCS	1.01	35.13	50.10	12.90	0.63

本研究对吸附试验后的细渣 (Used-GFS) 和粗渣 (Used-GCS) 进行了 Hg-TPD 试验。结果如图 5 所示, Used-GFS 与 Used-GCS 的脱附峰温度分别为  $(190 \pm 5)$  和  $(200 \pm 5)$  °C, 脱附温区分别是 120~280 °C 和 150~280 °C。与文献 [12, 37] 数据对比, 该脱附峰归属于  $HgS$ 。

对比图 6 可知, Used-GFS 的脱附峰面积大于 Used-GCS, 表明 Used-GFS 含有更多的  $HgS$ 。ZHANG<sup>[29]</sup> 指出煤中绝大多数的汞 ( $>95\%$ ) 在 600 °C 以下被释放出来。在粗合成气中, 硫和汞主要以  $H_2S$  和  $Hg^0$  的形态分布。结合 XPS 结果分析, 硫、汞元素在煤气化过程中的转化路径推测如下: 首先, 赋存在煤中的硫和汞随温度的升高转化为  $H_2S$  和  $Hg^0$ 。然后, 在气化渣的吸附及催化作用下,  $Hg^0$  与  $H_2S$  反应生成  $HgS$ <sup>[27]</sup>。

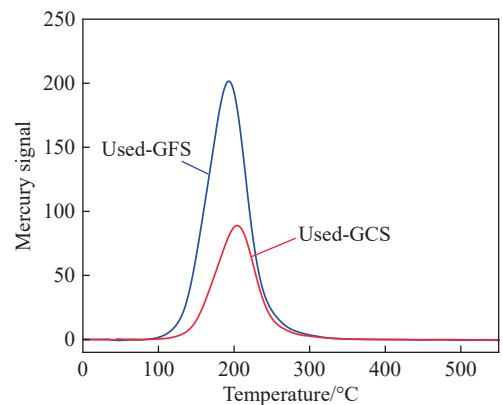
研究人员通常使用 Eley-Rideal 机制<sup>[38-39]</sup> 来解释  $Hg^0$  和  $H_2S$  之间的气固相反应过程。在这种机制中,  $H_2S$  主要被吸附到气化细渣表面, 在表面活性氧 ( $O^*$ ) 的作用下通过解离吸附或氧化作用生成活性硫 ( $S^*$ )。然后, 气态的  $Hg^0$  与  $S^*$  反应, 并以固体  $HgS$  的形式被固定捕获。该反应过程可用以下方程描述。



#### 2.2.4 未燃碳含量对气化渣吸附汞性能影响

未燃碳因其独特的乱层微晶石墨结构, 其晶体边缘富含未成对电子<sup>[40]</sup>, 通常被认为是气化渣吸附氧化  $Hg^0$  的核心成分。鉴于硫、汞主要在细渣表面进行反应, 本节考察了 GFS-C、GFS 和 GFS-A 在  $H_2S$  气氛下对  $Hg^0$  的吸附性能, 试验结果如图 6 所示。

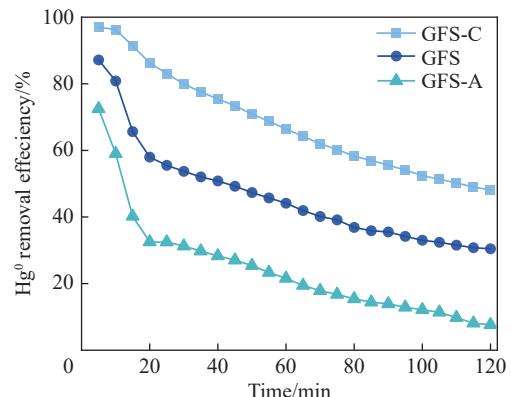
如图 7 所示, 3 种细渣样品在  $Hg^0$  吸附性能上存在显著差异。其中, 拥有最高未燃碳含量和最大比表面积的 GFS-C 表现出最优的吸附性能, 2 h 内



注:  $Hg^0$  的吸附条件:  $N_2 + 0.02\% H_2S$ , 空速:  $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ , 温度: 100 °C。

图 6 使用后样品的 Hg-TPD 谱图

Fig. 6 Hg-TPD spectrum of the used sample



注:  $Hg^0$  的吸附条件:  $N_2 + 0.02\% H_2S$ , 空速:  $1.2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ , 温度: 100 °C。

图 7 不同未燃碳含量的气化渣吸附汞性能

Fig. 7  $Hg^0$  adsorption performance of gasification slag with different unburned carbon contents

对  $Hg^0$  的吸附率始终保持在 45% 以上。而未燃碳质量分数与比表面积均最低的 GFS-A 对  $Hg^0$  的吸附性能最差, 2 h 后  $Hg^0$  的吸附效率降至 7.64%。2 h 内, 中间状态的 GFS 对  $Hg^0$  的吸附效率由 87.15% 降至 30.45%, 吸附  $Hg^0$  性能居于 GFS-C 和 GFS-A 两者之间。

综合来看, 气化渣中未燃碳含量与其对  $Hg^0$  的吸附性能呈正相关关系。这是由于未燃碳含量较高的气化渣通常具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构, 既提供了更多的吸附活性位点, 也能促进硫和汞在其表面的吸附和反应。

#### 2.2.5 矿物质对气化渣吸附汞性能影响

尽管无机矿物组分不具备未燃碳那样丰富的孔隙结构, 但其对硫、汞的催化氧化吸附性能仍引起了学术界的高度重视<sup>[41-42]</sup>。采用 HCl、HF 和  $HNO_3$  分别针对不同类型的无机矿物进行有效溶解, 可去除气化渣中相关的矿物组分。酸洗脱矿物质前后样品化学组成和孔结构参数, 见表 5 和表 6。本节通

表5 酸洗脱矿物质前后气化渣的无机矿物质组成

Table 5 Inorganic mineral composition of gasification slag before and after acid washing

样品	质量分数/%											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>3</sub>
GFS	43.81	18.92	12.23	1.81	13.48	3.85	2.85	0.19	1.44	0.91	0.03	0.03
GFS-AL	2.19	3.70	2.82	4.54	2.72	54.43	0.61	—	1.13	1.72	—	0.06
GCS	44.21	15.94	12.90	2.09	16.18	3.21	2.31	0.20	1.04	0.86	0.02	0.04
GCS-AL	4.92	1.72	1.07	2.29	1.46	87.18	0.15	0.01	0.06	1.13	—	0.01

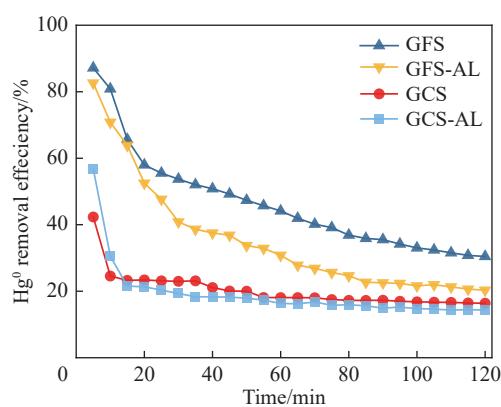
过探究酸洗脱矿物质前后 GFS 和 GCS 在 H<sub>2</sub>S 气氛下的 Hg<sup>0</sup> 吸附性能变化来揭示矿物组分对气化渣表面的硫、汞反应行为的影响。具体试验结果如图 8 所示。

由表 5 数据对比发现, 经酸洗处理后无机物质组分如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 等所占比例显著下降, 说明酸洗脱除效果较为理想。通过表 6 观察到, 酸洗后 GCS 的比表面积和孔隙结构显著增强, 值得注意的是其平均孔径由酸洗前的 5.50 nm 变为 22.93 nm, 这归因于酸洗后覆盖在样品表面的大量灰分被脱除; 而 GFS 则无明显变化。从图 8 可以观察到, GFS 对 Hg<sup>0</sup> 的吸附性能显著变差。2 h 内, GFS-AL 对 Hg<sup>0</sup> 吸附效率由 30.46% 降低至 20.32%。而脱矿

表6 酸洗脱矿物质前后气化渣的孔结构参数

Table 6 Pore structure parameters of gasified slag after acid demineralization

样品	S <sub>BET</sub> /( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	V <sub>pore</sub> /( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	V <sub>micropore</sub> /( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	D <sub>average</sub> /nm
GFS	187.5	2.0	0.03	5.0
GFS-AL	193.09	2.1	0.04	5.3
GCS	2.1	—	—	5.5
GCS-AL	22.17	0.1	—	22.93



注: Hg<sup>0</sup> 的吸附条件: N<sub>2</sub> + 0.02% H<sub>2</sub>S, 空速: 1.2 × 10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, 温度: 100 ℃。

图8 酸洗前后气化渣的吸附汞性能

Fig. 8 Hg<sup>0</sup> adsorption performance of gasification slag before and after acid washing

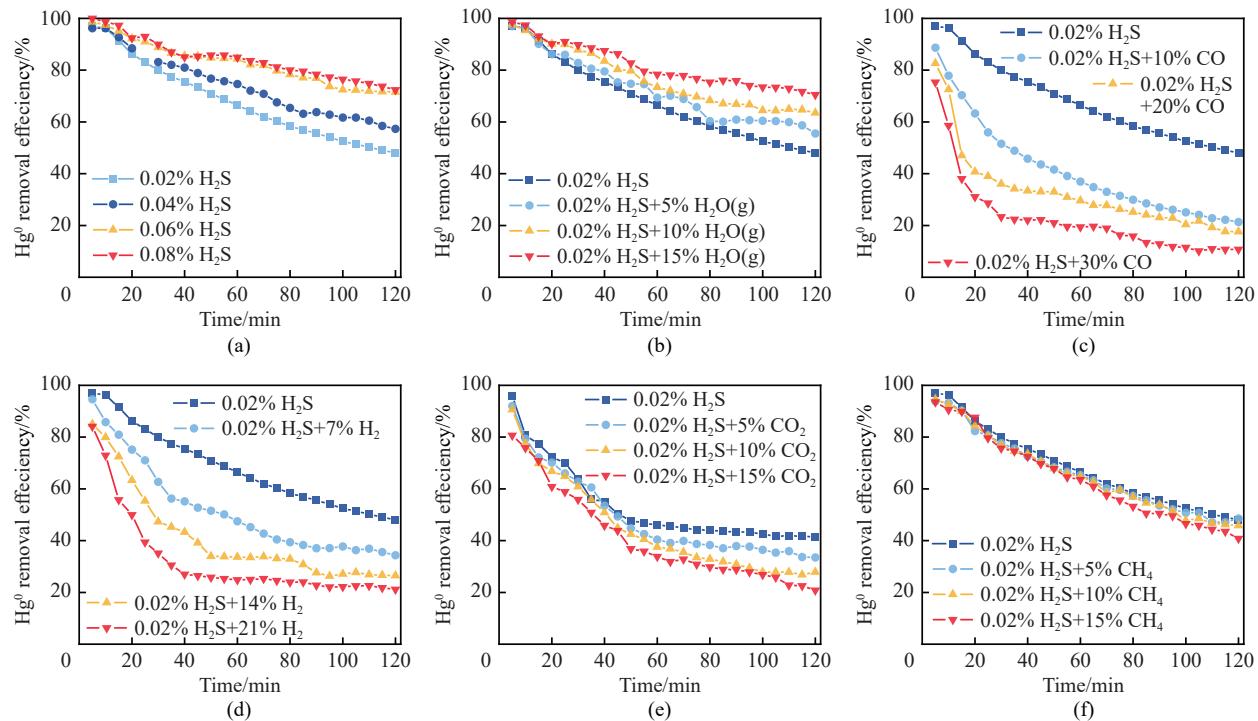
物质前后粗渣的 Hg<sup>0</sup> 吸附性能基本没有变化, 推测是因为 GCS 含较高的灰分和相对较低的未燃碳, 使无机矿物质成为其吸附 Hg<sup>0</sup> 的主要活性组分。酸洗处理后, 虽然 GCS 中的矿物质有所减少, 但其比表面积和孔隙结构增强, 这在一定程度上缓冲了矿物质缺失对 Hg<sup>0</sup> 吸附性能的影响。综上所述, 在 H<sub>2</sub>S 气氛环境下, 气化细渣中的矿物质对 Hg<sup>0</sup> 的吸附性能具有促进作用, 证实了气化细渣表面硫、汞反应确实受到矿物质组分的影响。

## 2.2.6 气氛对气化渣吸附汞性能影响

CO 和 H<sub>2</sub> 是合成气中的重要组成气氛, 此外还有 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O(g)、CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>, 以及少量的 H<sub>2</sub>S 和 Hg<sup>0</sup>。为了探究合成气中气氛对硫和汞在气化细渣表面反应的影响, 选择前文中 Hg<sup>0</sup> 吸附性能最优的 GFS-C 为吸附剂, 在 N<sub>2</sub> + 0.02% H<sub>2</sub>S 的基础气氛上, 系统考察了气氛及气氛体积分数对 GFS-C 的 Hg<sup>0</sup> 吸附性能的影响, 试验结果如图 9 所示。

由图 9 可知, 在 N<sub>2</sub> + 0.02% H<sub>2</sub>S 的基础气氛下, H<sub>2</sub>O(g) 的引入对 GFS-C 的 Hg<sup>0</sup> 吸附性能有促进作用, CH<sub>4</sub> 对 GFS-C 的 Hg<sup>0</sup> 吸附性能的影响甚微, 基本可忽略不计, 而 CO、H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 则对 GFS-C 的 Hg<sup>0</sup> 吸附性能有显著抑制作用。

图 9a 可以看出, 当 H<sub>2</sub>S 体积分数由 0.02% 逐步增加至 0.06% 时, GFS-C 对 Hg<sup>0</sup> 的吸附性能得到逐步改善, 但当 H<sub>2</sub>S 体积分数从 0.06% 增加至 0.08% 时, 试验结束时 GFS-C 的吸附效率仅从 71.51% 升高到 72.36%, 表明最适宜的 H<sub>2</sub>S 体积分数为 0.06%。虽然 H<sub>2</sub>O(g) 对 GFS-C 的 Hg<sup>0</sup> 吸附性也表现出促进作用, 但其促进效果有限, 引入 10% 的 H<sub>2</sub>O(g) 仅能使 GFS-C 对 Hg<sup>0</sup> 的吸附效率(以 2 h 试验结束时的吸附效率为准)由 48.11% 提高至 63.51%。H<sub>2</sub>O(g) 的促进作用可解释为 H<sub>2</sub>O(g) 与碳材料中的碳氧化合物发生反应, 形成新的活性位点, 从而促进碳材料表面对 Hg<sup>0</sup> 的吸附<sup>[43]</sup>。CO 和 H<sub>2</sub> 是还原性气体, 它们的存在不利于催化氧化 H<sub>2</sub>S 生成 S\*, 故对 GFS-C 的 Hg<sup>0</sup> 吸附性起到抑制作用。



注:  $Hg^0$  的吸附条件: 空速:  $1.2 \times 10^5 h^{-1}$ , 温度:  $100^\circ C$ 。

图 9 气氛对 GFS-C 吸附  $Hg^0$  性能的影响

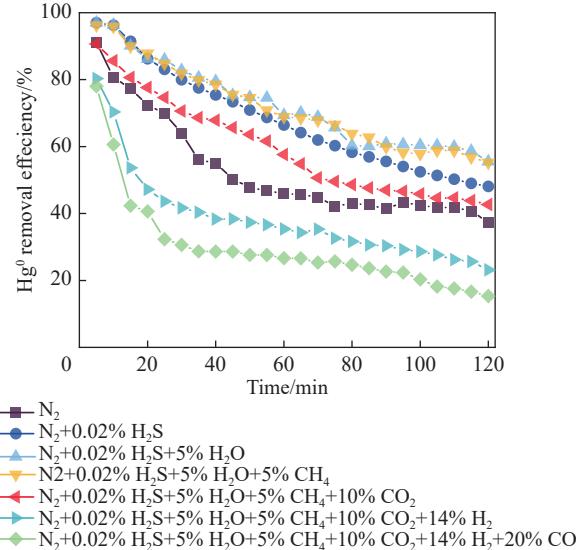
Fig. 9 Influence of atmosphere on the adsorption performance of  $Hg^0$  over gasificationslag

用。 $CO_2$  抑制 GFS-C 的  $Hg^0$  吸附性能的原因可能是其与  $Hg^0$  会形成竞争吸附, 文献指出碳材料表面的碳层边缘内酯和羧基含氧官能团是  $Hg^0$  和  $CO_2$  共同的吸附活性位<sup>[44]</sup>。 $CH_4$  性质稳定, 一般情况下可以被认为是一种惰性气体<sup>[45]</sup>, 从而对硫和汞在气化渣表面反应几乎不产生影响。

### 2.2.7 复合气氛对气化渣吸附汞性能影响

为了考察合成气中硫、汞的实际反应情况, 本节在  $N_2$  气氛中, 根据 GSP 气化炉出口合成气组分, 依次添加  $H_2S$ 、 $H_2O(g)$  和  $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$  和  $CO$  六种合成气中的主要气氛<sup>[46]</sup>, 研究了 GFS-C 在不同复合气氛下的  $Hg^0$  吸附表现。具体试验结果如图 10 所示。

从 10 图观察到, 依次添加 0.02%  $H_2S$  和 5%  $H_2O(g)$  气氛的过程中, GFS-C 对  $Hg^0$  的吸附性能显著提升, 试验结束时, GFS-C 对  $Hg^0$  的吸附效率由 37.36% 先升高至 48.11% 再升高至 55.51%。然而, 在添加 5%  $CH_4$  后, 其在 2 h 内的吸附活性基本不变。但此基础上分别添加 10%  $CO_2$ 、14%  $H_2$  和 20%  $CO$  后, 样品对  $Hg^0$  的吸附活性呈下降趋势。特别是在添加  $H_2$  后, 样品 2 h 后的吸附效率由 42.66% 大幅下降至 23.12%。以上现象说明, 在合成气中,  $H_2O(g)$  的体积分数对硫、汞反应起促进作用;  $CH_4$  可视为惰性气体不产生影响;  $CO_2$ 、 $H_2$  和  $CO$  则起抑制作用, 与简单气氛的结果一致。



注:  $Hg^0$  的吸附条件: 空速:  $1.2 \times 10^5 h^{-1}$ , 温度:  $100^\circ C$ 。

图 10 复合气氛对气化渣吸附汞性能影响

Fig. 10 Influence of composite atmosphere on the adsorption performance of  $Hg^0$  over gasification slag

## 3 结 论

- 1) 试验揭示了硫、汞主要在细渣表面富集, 并表现出良好的吸附性能, 其中物理吸附占主导地位。
- 2) GFS-C 中未燃碳含量有所增加, 提供了更多活性位点, 故展示出优于 GFS 的吸附  $Hg^0$  性能。此外, 气化渣中的矿物质也有助于促进硫和汞的反应。

过程。

3) 在探究气氛影响时,发现合成气中的H<sub>2</sub>S和H<sub>2</sub>O(g)对气化渣表面硫和汞的反应具有积极作用,CH<sub>4</sub>在该反应过程中可视为惰性气氛,不参与硫和汞的反应,而CO、H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>则起到了抑制作用。

## 参考文献(References):

- [1] DAI F, ZHANG S P, LUO Y P, et al. Recent progress on hydrogen-rich syngas production from coal gasification[J]. Processes, 2023, 11(6): 1765.
- [2] MATAMBA T, IGLAUER S, KESHAVARZ A. A progress insight of the formation of hydrogen rich syngas from coal gasification[J]. Journal of the Energy Institute, 2022, 105: 81–102.
- [3] LI R B, XIE M Z, JIN H, et al. Effect of swirl on gasification characteristics in an entrained-flow coal gasifier[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 18(3): 664–680.
- [4] WU S Y, HUANG S, JI L Y, et al. Structure characteristics and gasification activity of residual carbon from entrained-flow coal gasification slag[J]. Fuel, 2014, 122: 67–75.
- [5] GUO Y, GUO F H, ZHOU L, et al. Investigation on co-combustion of coal gasification fine slag residual carbon and sawdust char blends: Physiochemical properties, combustion characteristic and kinetic behavior[J]. Fuel, 2021, 292: 120387.
- [6] LIU D H, WANG W D, TU Y N, et al. Flotation specificity of coal gasification fine slag based on release analysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 363: 132426. L.
- [7] LIU B, PENG B Z, FANG X H, et al. Comparison of gasification energy efficiency among coal-slurry entrained-flow gasifiers[J]. Coal Conversion, 2018, 41(4): 62–66.
- [8] DONG Y C, GUO F Q, SHU R, et al. Evaluation of the high metals-containing coal gasification fine slag as a high-performance adsorbent for malachite green adsorption[J]. Waste and Biomass Valorization, 2022, 13(12): 4897–4909.
- [9] WAN Z X, DUAN L Y, HU X D, et al. Removal of mercury from flue gas using coal gasification slag[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 231: 107258.
- [10] DUAN L Y, HU X D, SUN D S, et al. Rapid removal of low concentrations of mercury from wastewater using coal gasification slag[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2020, 37(7): 1166–1173.
- [11] WU T, GONG M, LESTER E, et al. Characterisation of residual carbon from entrained-bed coal water slurry gasifiers[J]. Fuel, 2007, 86(7-8): 972–982.
- [12] YANG B G, HAN F L, LI Y L, et al. Phosphate removal mechanism of a novel magnesium slag-modified coal gasification coarse slag adsorbent[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2023, 30(21): 60607–60617.
- [13] WANG Y F, TANG Y G, LIU S Q, et al. Behavior of trace elements and mineral transformations in the super-high organic sulfur Ganhe coal during gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 177: 140–151.
- [14] XIAN S X, FAN Y Q, ZHANG H X, et al. Effects of temperature and limestone on sulfur release behaviors during fluidized bed gasification[J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93(5): 2074–2083.
- [15] PRESTO A A, GRANITE E J. Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(18): 5601–5609.
- [16] GU Y Z, ZHANG Y S, LIN L R, et al. Evaluation of elemental mercury adsorption by fly ash modified with ammonium bromide[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119(3): 1663–1672.
- [17] LOPEZ-ANTON M A, YUAN Y, PERRY R, et al. Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption[J]. Fuel, 2010, 89(3): 629–634.
- [18] GUO S Q, ZHANG L C, NIU X R, et al. Mercury release characteristics during pyrolysis of eight bituminous coals[J]. Fuel, 2018, 222: 250–257.
- [19] DÍAZ-SOMOANO M, MARTÍNEZ-TARAZONA M R. Trace element evaporation during coal gasification based on a thermodynamic equilibrium calculation approach[J]. Fuel, 2003, 82(2): 137–145.
- [20] DZIOK T, STRUGAŁA A, ROZWADOWSKI A, et al. Studies of the correlation between mercury content and the content of various forms of sulfur in Polish hard coals[J]. Fuel, 2015, 159: 206–213.
- [21] ZHENG L G, LIU G J, CHOU C L. Abundance and modes of occurrence of mercury in some low-sulfur coals from China[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73(1): 19–26.
- [22] HAN F, GAO Y C, HUO Q H, et al. Characteristics of vanadium-based coal gasification slag and the NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction of NO[J]. Catalysts, 2018, 8(8): 327.
- [23] 高春新, 井云环, 陈慧君, 等. 煤气化渣脱除燃煤烟气中汞的性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2021, 49(4): 455–464.  
GAO Chunxin, JING Yunhuan, CHEN Huijun, et al. Performance of Hg<sup>0</sup> removal from coal-fired flue gas over coal gasification slag[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(4): 455–464.
- [24] 高艳春, 韩芳, 韩丽娜, 等. V/CGS 低温 NH<sub>3</sub>-SCR 催化剂的制备及性能研究 [J]. 现代化工, 2020, 40(8): 67–72.  
GAO Yanchun, HAN Fang, HAN Lina, et al. Preparation of V/CGS catalyst for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR and study on its activities[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(8): 67–72.
- [25] 任振场, 井云环, 樊盼盼, 等. 气化渣水介重选及其分离炭制备脱硫脱硝活性焦试验研究 [J]. 煤炭学报, 2021, 46(4): 1164–1172.  
REN Zhenyang, JING Yunhuan, FAN Panpan, et al. Experimental study on the water-medium gravity separation of gasification slag and the preparation of desulfurization and denitrification activated coke using separated carbon[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(4): 1164–1172.
- [26] 杨进进, 樊盼盼, 樊晓婷, 等. 煤气化细渣碳灰分离技术研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2023, 29(7): 51–64.

杨 鑫等:煤气化渣吸附 Hg<sup>0</sup>性能:气化渣表面硫-汞反应特性

- YANG Jinjin, FAN Panpan, FAN Xiaoting, et al. Research progress of carbon ash separation technology on coal gasification fine slag[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(7): 51–64.
- [27] CHEN H J, HUO Q H, WANG Y H, et al. Upcycling coal liquefaction residue into sulfur-rich activated carbon for efficient Hg<sup>0</sup> removal from coal-fired flue gas[J]. Fuel Processing Technology, 2020, 206: 106467.
- [28] HUO Q H, WANG Y H, CHEN H J, et al. Coal-based sulfur hybrid sorbent for removal of Hg<sup>0</sup> from flue gas. Part 1. High inorganic sulfur coal[J]. Fuel, 2021, 312: 122973.
- [29] ZHANG X Y, FU J P, DONG Y, et al. Mercury occurrence modes in coal and the sulfur–mercury removal performance during coal pyrolysis[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2019, 14(5): e2341.
- [30] ZHANG J B, LI S P, LI H Q, et al. Acid activation for pre-desilicated high-alumina fly ash[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 151: 64–71.
- [31] ZHAO X L, ZENG C, MAO Y Y, et al. The surface characteristics and reactivity of residual carbon in coal gasification slag[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1): 91–94.
- [32] LIU W, ZHOU Y X, HUA Y F, et al. A sulfur-resistant CuS-modified active coke for mercury removal from municipal solid waste incineration flue gas[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(24): 24831–24839.
- [33] YANG Z Q, LI H L, FENG S H, et al. Multiform sulfur adsorption centers and copper-terminated active sites of nano-CuS for efficient elemental mercury capture from coal combustion flue gas[J]. Langmuir, 2018, 34(30): 8739–8749.
- [34] LI H L, ZHU W B, YANG J P, et al. Sulfur abundant S/FeS<sub>2</sub> for efficient removal of mercury from coal-fired power plants[J]. Fuel, 2018, 232: 476–484.
- [35] YANG S, WANG D L, LIU H, et al. Highly stable activated carbon composite material to selectively capture gas-phase elemental mercury from smelting flue gas: Copper polysulfide modification[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 1235–1242.
- [36] HUO Q H, WANG Y H, CHEN H J, et al. ZnS/AC sorbent derived from the high sulfur petroleum coke for mercury removal[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 191: 36–43.
- [37] HUO W, ZHOU Z J, GUO Q H, et al. Gasification reactivities and pore structure characteristics of feed coal and residues in an industrial gasification plant[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(6): 3525–3531.
- [38] CHEN Y, GUO X, WU F, et al. Mechanisms of mercury transformation over  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) in the presence of HCl and/or H<sub>2</sub>S[J]. Fuel, 2018, 233: 309–316.
- [39] LIU T, XUE L C, GUO X. Study of Hg<sup>0</sup> removal characteristics on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with H<sub>2</sub>S[J]. Fuel, 2015, 160: 189–195.
- [40] 李猛, 刘晶, 郑楚光. 未燃尽炭表面吸附汞的机理研究 [J]. 工程热物理学报, 2007, 28(5): 882–884.
- LI Meng, LIU Jing, ZHENG Chuguang. Studies on mercury adsorption mechanism on unburned carbon surface[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, 28(5): 882–884.
- [41] GHORISHI S B, LEE C W, JOZEWICZ W S, et al. Effects of fly ash transition metal content and flue gas HCl/SO<sub>2</sub> ratio on mercury speciation in waste combustion[J]. Environmental Engineering Science, 2005, 22(2): 221–231.
- [42] ABAD-VALLE P, LOPEZ-ANTON M A, DIAZ-SOMOANO M, et al. Influence of iron species present in fly ashes on mercury retention and oxidation[J]. Fuel, 2011, 90(8): 2808–2811.
- [43] LI Y H, LEE C W, GULLETT B K. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption[J]. Fuel, 2003, 82(4): 451–457.
- [44] DIAMANTOPOULOU I, SKODRAS G, SAKELLAROPOULOS G P. Sorption of mercury by activated carbon in the presence of flue gas components[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(2): 158–163.
- [45] SHU G Q, LONG B, TIAN H, et al. Evaluating upper flammability limit of low hydrocarbon diluted with an inert gas using threshold temperature[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 138: 810–813.
- [46] 李铁. 水煤浆气化炉激冷过程多相热质传递规律数值模拟研究 [D]. 南京: 东南大学, 2011: 50–51.
- LI Tie. Numerical simulation study on multiphase heat and mass transfer law in quenching process of coal water slurry gasifier[D]. Nanjing: Southeast University, 2011: 50–51.