



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\) 在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

李晓诠,杨茹,刁永发,等.基于密度泛函理论载氯稻壳焦脱除烟气单质汞的机理研究[J].能源环境保护,2019,33(5):12-16+43.

LI Xiaoquan, YANG Ru, DIAO Yongfa, et al. Study on mechanism of elemental mercury adsorption by chlorinated rice husk char based on density functional theory[J]. Energy Environmental Protection, 2019, 33(5): 12-16+43.

# 基于密度泛函理论载氯稻壳焦脱除烟气单质汞的机理研究

李晓诠,杨茹,刁永发,陆遥

(东华大学环境科学与工程学院,上海201620)

**摘要:**以四碳环并吡啶簇构型作为稻壳焦表面微观结构,运用密度泛函理论(DFT)的B3LYP-D3方法,基于6-31g(d)/lanl2dz混合基组水平上,研究了载氯稻壳焦吸附 $Hg^0$ 的微观反应机理,结合频率分析法和内禀反应坐标法明确了过渡态结构和反应路径,计算了反应过程中活化能、吸附能及相关Mayer键级的变化情况。结果表明,在稻壳焦表面嵌入氯原子既可以增强物理吸附,还可以进一步将 $Hg^0$ 氧化,使物理吸附转化为化学吸附并使其汞吸附能力显著提高,且氯原子的增多对汞吸附具有促进作用,与实验结果一致;化学吸附的产物有 $HgCl$ 和 $HgCl_2$ ,生成 $HgCl_2$ 需要的活化能为287.22 kJ/mol,大于生成 $HgCl$ 需要的活化能,即载氯稻壳焦汞吸附后产物以 $HgCl$ 为主。

**关键词:**载氯稻壳焦;单质汞;吸附机制;密度泛函理论

中图分类号:X701;X131

文献标志码:A

文章编号:1006-8759(2019)05-0012-05

## Study on mechanism of elemental mercury adsorption by chlorinated rice husk char based on density functional theory

LI Xiaoquan, YANG Ru, DIAO Yongfa, LU Yao

(College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** A four-carbon ring pyridine cluster model was established as the microstructure of rice husk char surface. The B3LYP-D3 method of density functional theory (DFT), based on the 6-31g(d)/lanl2dz mixed basis set level, was used to study microscopic mechanism of  $Hg^0$  adsorption by chlorinated rice husk char. The transition state structure and reaction path are defined by the combination of frequency analysis method and intrinsic reaction coordinate method while the activation energy required for the reaction, the adsorption energy and the Mayer bond orders were calculated. The calculation results show that embedding chlorine atoms on the surface of rice husk char can enhance physical adsorption, and further oxidize  $Hg^0$  to convert physical adsorption into chemical adsorption, which can significantly improve mercury adsorption capacity. The increase of chlorine atoms promotes the adsorption of mercury, which is consistent with the experimental results. The products of chemical adsorption are  $HgCl$  and  $HgCl_2$ . The activation energy required to form  $HgCl_2$  is 287.22 kJ/mol, which is greater than that required to form  $HgCl$ , which means that the product is dominated by  $HgCl$ .

**Key words:** Chlorinated rice husk char; Elemental mercury; Adsorption mechanism; Density functional theory

## 0 引言

由燃煤电站产生的汞是人为汞污染最主要来源之一<sup>[1]</sup>,其主要以3种形式存在:气态单质汞( $\text{Hg}^0$ )、气态氧化汞( $\text{Hg}^{2+}$ )和颗粒态汞( $\text{Hg}^p$ )。其中气态单质汞( $\text{Hg}^0$ )是主要的存在形式,且难以控制<sup>[1,2]</sup>,在环境中具有高毒性、挥发性和持久性,时刻威胁着人类健康<sup>[3]</sup>。目前常用的处理方法是在烟气中喷入活性炭或改性活性炭作为脱汞吸附剂<sup>[4]</sup>。相比于活性炭,稻壳焦具有与活性炭类似的汞脱除机理,已被证实是高效廉价、经济可行的新型吸附剂之一<sup>[5]</sup>。目前已有多种改性方法可用于提高稻壳焦的脱汞效率,取得了较好的成绩。余敏等<sup>[5]</sup>以稻壳为原料制作稻壳焦,并经 $\text{NH}_4\text{Br}$ 溶液改性,改性后的脱汞效率提高了60%以上,可作为燃煤电厂烟气喷射脱汞的廉价高效吸附剂。朱纯等<sup>[6]</sup>通过对稻壳焦进行 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{NH}_4\text{Br}$ 化学浸渍改性,实验结果表明,改性后的稻壳焦微观形貌有较大改善,稻壳焦表面载氯/溴量显著增加,改性后稻壳焦的汞吸附量较大幅度提高,且随着改性剂浓度增加,脱汞效率和汞吸附量呈递增趋势。杨茹等<sup>[7]</sup>对稻壳焦进行三种不同卤素方式改性,通过实验证明改性后的稻壳焦脱汞效率明显优于原始稻壳焦。由于传统表征手段较难清楚地显示反应过程,且对于该反应的产物生成机理、产物的稳定性及反应的难易程度都未给出明确阐述。因此,为清楚地了解卤素改性稻壳焦吸附单质汞反应的过程,从微观层面研究反应的机理至关重要。

近年来,越来越多学者利用量子化学中的密度泛函理论,从微观角度研究汞吸附的机理。高正阳等<sup>[8]</sup>基于此方法研究了卤素原子改性活性炭脱除 $\text{Hg}^0$ 的氧化反应机理,研究表明,卤素原子在嵌入活性炭表面后,对 $\text{Hg}^0$ 的氧化起到了明显的促进作用,且从吸附强度分析卤素原子对 $\text{Hg}^0$ 吸附的稳定顺序为 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ,此结论与Padak等<sup>[9]</sup>

研究结果相同。而对于改性稻壳焦对 $\text{Hg}^0$ 的吸附以及存在稻壳焦中的吡啶氮对 $\text{Hg}^0$ 吸附影响,目前尚缺乏相关密度泛函理论方面的机理研究。因此本文基于密度泛函理论比较分析了稻壳焦氯改性前后对 $\text{Hg}^0$ 的吸附及氧化情况,同时为其他改性稻壳焦对单质汞的吸附机理研究提供一定的理论指导。

## 1 计算构型和计算方法

### 1.1 构型建立

通过对稻壳焦的FTIR(傅氏转换红外光谱分析仪)谱图分析,得出稻壳焦主要是芳香族结构,含氮部分将会形成更加稳定的芳香环状化合物,如吡啶等官能团<sup>[7,10]</sup>。鲁许鳌等<sup>[11]</sup>通过对稻壳焦的XRD(X射线衍射)图谱分析得知,含碳部分主要以非晶体形式存在,为无定形态。基于已有研究,碳基吸附反应主要取决于其发生反应的局部表面结构,而受其整体结构的影响较小<sup>[9,12]</sup>,且考虑稻壳焦的芳香环状、无定形碳等结构特征及氮以吡啶的形式存在,由此提出了四碳环并吡啶锯齿结构。与活性炭相比,稻壳焦活化程度较低,表面不饱和碳的含量较少,故该模型均采用饱和C位,进行优化后如图1所示,记为原始构型Model 0。该构型中上侧的碳原子从右往左分别记作 $\text{C}^1$ 、 $\text{C}^2$ 、 $\text{C}^3$ 、 $\text{C}^4$ 。优化后的构型中原子之间键长、键角等相关参数,与实验值符合的较好,对比情况如表1所示,表明该构型基于B3LYP-D3/6-31g(d)方法下模拟含吡啶的稻壳焦局部表面是合理的。

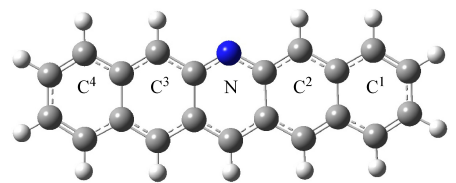


图1 稻壳焦微观表面构型(Model 0)

表1 稻壳焦构型优化结果与实验值的比较

Item	Bond length/(Å)			Bond angle/(°)			
	C—C	C—H	C—N	C—C—C	C—C—H	N—C—C	C—N—C
model	1.413	1.067	1.382	120	120	120.30	119.38
Exp. <sup>[13,14]</sup>	1.42	1.07	1.39	120	120	120	120

### 1.2 计算方法

计算采用DFT(密度泛函理论)的B3LYP-D3方法(其中B3LYP是由Becke提出的三参数杂化

交换函数和Lee-Yang-Parr泛函组成,D3是一种色散校正,可对B3LYP在物理吸附方面进行校正),这种组合在量子化学计算中具有较好的稳定

性且更为精准<sup>[15]</sup>。为进一步提升计算精度,对于结构中 C、H、N、Cl 原子采用 6-31g(d) 基组,对于 Hg 原子选择 lan2dz 赝势基组。同时结合频率分析法和内禀反应坐标法,搜索并验证过渡态(TS)的几何构型。反应过程在 Gaussian16 软件包进行模拟和计算<sup>[16]</sup>。

由于碳基汞吸附能够自发进行,为放热反应,故体系总能量会降低。吸附能( $E_{\text{ads}}$ )定义为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}) \quad (1)$$

式中, $E_{\text{AB}}$ 为吸附后体系总能量, $E_{\text{A}}$ 为吸附质 A 的能量, $E_{\text{B}}$ 为吸附剂 B 的能量,计算结果中负号表示放热(文中的吸附能均为负值,负号不参与大小比较)。吸附能越大表明吸附作用越强,吸附后产物越稳定。通常来说,吸附能数值如果小于 42 kJ/mol,吸附作用较弱,为物理吸附,如果远大于这个数值,吸附作用较强,为化学吸附<sup>[17]</sup>。在进行能量计算时,文中出现的吸附能为 Gaussian 修正后的值。

反应能发生的条件,即能从常态中间体转变为活跃状态,体系能量必须越过过渡态(TS),该过程所需要的能量被称为活化能。活化能定义为

$$E_{\text{a}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{IM}} \quad (2)$$

式中, $E_{\text{a}}$ 为活化能, $E_{\text{TS}}$ 为反应过渡态的能量, $E_{\text{IM}}$ 为反应中间体的能量。活化能越大表明,反应需要提供的能量越多,因此越难以发生。

另外,采用 Mayer 键级表征原子之间相互作用,并且通常比 Gaussian 内置的 Mulliken 键级和经验键级更加与实际相符<sup>[18]</sup>。Mayer 键级越大,表明结合作用越强<sup>[19]</sup>。因此,在 Gaussian 软件优化所得结构之后,可通过计算的原子之间的 Mayer 键级,来判断中间体或产物中 C、H、Cl、N 和 Hg 原子之间的作用强弱。其中 Mayer 键级的计算在 Multiwfn 软件上进行<sup>[18]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Hg}^0$ 在稻壳焦上的吸附

考虑该构型的特性,将 Hg 原子放在构型的不同位置进行优化,得到稳定的结构如图 2 所示。优化后的结构中 Hg 原子以空间吸附处在  $\text{C}^2$  所处的碳环的上方<sup>[20]</sup>。

通过计算得到的转移电子数和键间重叠布局数均较小,且该过程的吸附能为 -18.9 kJ/mol,小于 42 kJ/mol,表明未经处理的稻壳焦对  $\text{Hg}^0$  的吸附为物理吸附;另外,吸附能小于零,说明该吸附过程为放热反应,能自发进行,较符合物理吸附的

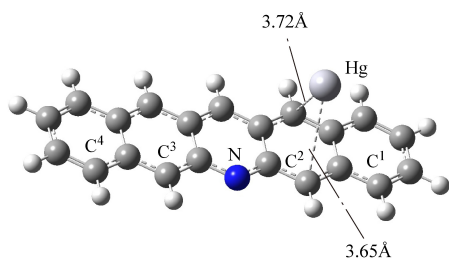


图 2 单质汞在稻壳焦上的吸附(Model 0-Hg)

特点。该理论计算结果为物理吸附,与实验结果相符<sup>[6]</sup>,从而进一步加强了本构型在模拟稻壳焦局部含吡啶表面的合理性。

### 2.2 $\text{Hg}^0$ 在载氯稻壳焦上的物理吸附

已有研究表明  $\text{Hg}^0$  在碳基上的吸附可以分为两步,先进行初步的物理吸附,再进一步氧化的过程<sup>[8]</sup>。朱纯等<sup>[6]</sup>对改性后稻壳焦 EDS 分析,结果表明卤族元素浸渍改性能够有效使该卤族原子负载到稻壳焦表面上。这里考虑图 1 中  $\text{C}^1$ 、 $\text{C}^2$  上的 H 原子分别被 Cl 取代后形成官能团的结构,分别对这两种结构优化,得到稳定的载氯稻壳焦局部表面的簇构型,如图 3 所示。

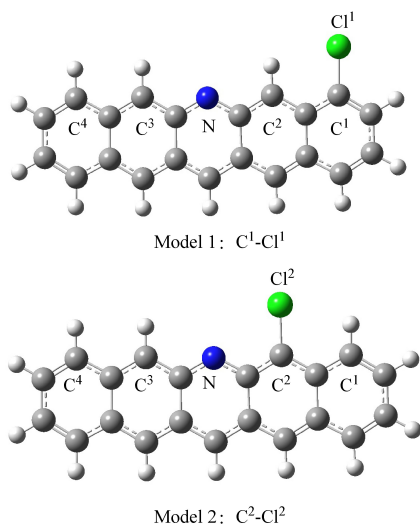


图 3 1 个 Cl 原子负载在稻壳焦构型上

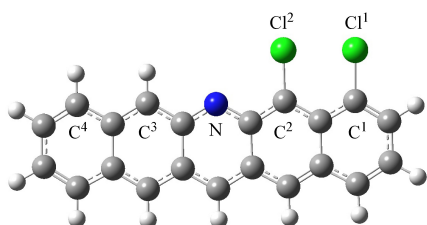
分别计算出这两种情况下体系的总能量以及原子间 Mayer 键级,显示结果如表 2 所示。通过对比两种构型 Mayer 键级大小可以看出,构型 2 上的  $\text{C}^2-\text{Cl}^2$  的共价作用要比构型 1 上的  $\text{C}^1-\text{Cl}^1$  的共价作用更强,而且构型 2 上的 N 原子和 Cl 也表现出了一定的共价作用,虽然比  $\text{C}^2-\text{Cl}^2$  的共价作用更弱,但这种共价作用是远大于 Cl 与 H 原子之间的作用的,这表明了 Cl 更能与稻壳焦表面上离吡啶更近的 C 原子相结合。另外,构型 2 能量是比构型 1 更低,由此显示出 Cl 吸附在 N 原子附

近的碳环上会更加稳定。因此,稻壳焦中的吡啶氮可以让负载的 Cl 更稳定。

表 2 Cl 原子负载在稻壳焦构型上优化所得参数

Model	Mayer bond order	Total energy/(a.u)
1	C <sup>1</sup> -Cl <sup>1</sup>	0.962
	N-Cl <sup>1</sup>	0
2	C <sup>2</sup> -Cl <sup>2</sup>	0.982
	N-Cl <sup>2</sup>	0.047

同时,实验已证明稻壳焦改性过程中,改性溶液的浓度对其汞吸附能力影响也较大<sup>[6]</sup>。为此研究氯原子个数对汞吸附的影响,考虑将原始构型中 N 元素一侧的两个碳环上的 C 都与 Cl 形成共价键并进行优化,将此时的构型记为构型 3;同样将 Hg 原子放在构型 3 上进行反应,优化后的构型记为构型 Model 3-Hg,此时 Hg 原子以空间吸附处在模型的上方<sup>[20]</sup>,如图 4 所示(记 B 为键长,

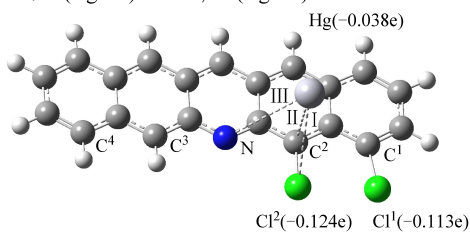


Model 3: C<sup>1</sup>-Cl<sup>1</sup>、C<sup>2</sup>-Cl<sup>2</sup>

I: B(Hg-N)=4.20Å, M(Hg-N)=0.003

II: B(Hg-C<sup>2</sup>)=3.47Å, M(Hg-C<sup>2</sup>)=0.008

III: B(Hg-Cl<sup>2</sup>)=4.03Å, M(Hg-Cl<sup>2</sup>)=0.007



Model: 3-Hg

图 4 Hg 原子在构型 3 的吸附

M 为 Mayer 键级)。构型 3-Hg 中,相对于 Hg-C<sup>2</sup> 和 Hg-Cl<sup>2</sup> 来说,Hg-N 的 Mayer 键级比较小,表明 N 原子与 Hg 原子的结合作用较小,这说明了 N 原子不直接参与后续生成 HgCl 的过程;而 Cl<sup>1</sup> 和 Hg 原子之间 Mayer 键级为 0.002,虽然更小,但仍有一定的结合作用,这也是导致在构型 3 上物理吸附比在构型 2 上更强的主要原因。

经计算 Hg 原子在构型 0、构型 2、构型 3 上物理吸附的吸附能,如图 5 所示。三种构型初步吸附能的绝对值都低于 42 kJ/mol,表明三种构型上汞吸附的过程先在一定程度上以物理吸附的形式进行。另外,稻壳焦随着负载的 Cl 越多其物理吸附的吸附能也越大,这表明负载更多的氯促进了稻壳焦对汞的吸附。

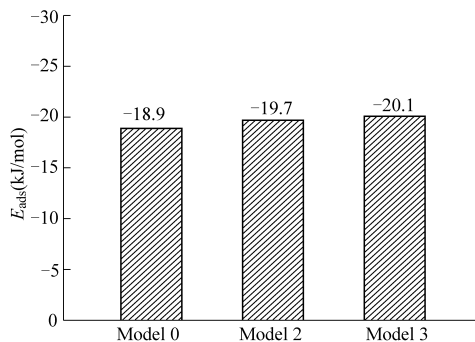


图 5 稻壳焦三种构型吸附能对比

### 2.3 Hg<sup>0</sup>在载氯稻壳焦上的化学吸附

已有研究表明,载氯后稻壳焦的脱汞效率增长显著,是由于最终生成以 HgCl 或 HgCl<sub>2</sub> 为主 Hg 的氧化物<sup>[6,8]</sup>。Hg<sup>0</sup>在载氯稻壳焦上的吸附过程与在卤素改性活性炭上一致,也是一个先物理吸附再一步氧化转变为化学吸附的过程<sup>[8,21]</sup>。

首先讨论 Hg<sup>0</sup>在载氯稻壳焦构型 3-Hg 上进一步氧化形成 HgCl 的过程,依次为过渡态(TS1)、产物(P1),如图 6 所示,图中以 model 3-Hg 体系的能量为参照原点(IM1)。

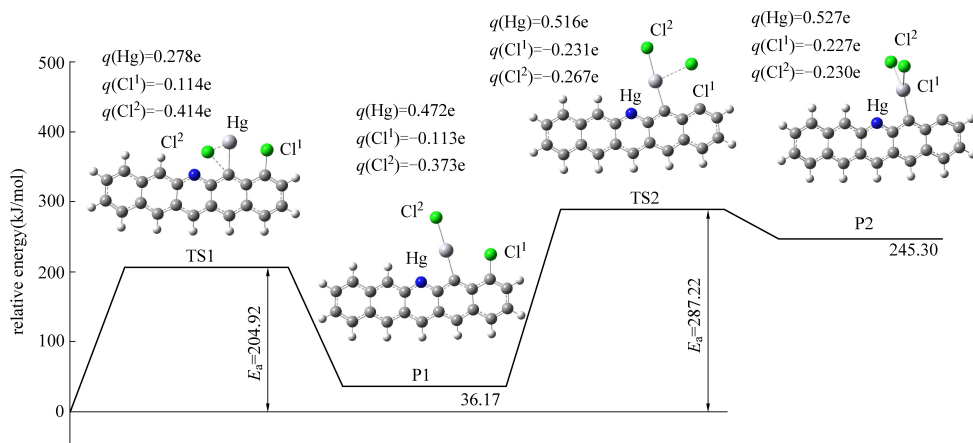


图 6 HgCl、HgCl<sub>2</sub> 在载氯稻壳焦表面的形成

在反应的初始状态, Hg 原子此时被吸附于构型 4-Hg 的 C<sup>2</sup> 原子所处的碳环的正上方, 为物理吸附, 如图 4 所示; 随着反应的进行, Hg 原子先围绕 C<sup>2</sup> 旋转并向 Cl<sup>2</sup> 原子移动, 同时推动 Cl<sup>2</sup> 原子逐渐远离 C<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>-Hg 键长从 3.47 Å 收缩至 2.32 Å, C<sup>2</sup>-Cl<sup>2</sup> 键长从 1.83 Å 逐渐伸长为 2.75 Å; Hg 原子电荷从 -0.038e 增加至 0.278e, 意味着 Hg 正逐渐被氧化, Cl<sup>2</sup> 原子的电荷从 -0.124e 减少至 -0.414e, 此时反应达到了体系能量最高的过渡态 TS1; 过渡态为体系最活跃的状态之一, 反应将继续进行。之后 Hg 原子进一步绕 C<sup>2</sup> 旋转, 直至最终稳定状态 P1。计算结果显示 C<sup>2</sup>-Hg 键收缩至 2.11 Å, Hg-Cl<sup>2</sup> 键收缩至 2.46 Å, Hg 原子电荷从 0.278e 增加至 0.472e, 进一步失去电子, 生成稳定的氧化物 HgCl。整个反应过程中 Hg 原子一直在失去电子, 即该过程也是汞原子逐步被氧化的过程, 该过程吸附能为 -234.29 kJ/mol。

在生成产物 P1 的基础上, 分析氧化反应再进一步进行, 此时构型 4-Hg 的产物 (P1) 为这一步反应的中间体状态, 研究 HgCl 进一步与 Cl 原子生成 HgCl<sub>2</sub> 的反应, 形成路径依次为过渡态 (TS2)、产物 (P2), 如图 6 所示。

随着氧化反应的进行, Cl<sup>1</sup> 在远离 C<sup>1</sup> 同时向 Hg 原子逐渐靠近, C<sup>1</sup>-Cl<sup>1</sup> 键从 1.85 Å 伸长至 3.17 Å, Hg-Cl<sup>2</sup> 键从 2.46 Å 伸长至 2.52 Å, Cl<sup>2</sup> 失去电子, 电荷从 -0.373e 转变为 -0.267e, Cl<sup>1</sup> 得到电子, 电荷从 -0.113e 减少至 -0.231e, 两个 Cl 原子的电荷逐步趋于一致, 但 Hg 原子电荷从 0.472e 增加至 0.516e, 此时体系变成过渡态 TS2。之后反应继续进行, Cl<sup>1</sup> 推动着 Cl<sup>2</sup> 向 Hg 的另一侧移动, Hg-Cl<sup>1</sup> 和 Hg-Cl<sup>2</sup> 的键长分别伸长至 2.64 Å 和 2.70 Å, Hg 原子进一步被氧化, 电荷增加至 0.527e, 最终形成结构 P2, 即 HgCl<sub>2</sub> 在载氯稻壳焦上生成。此时载氯稻壳焦表面上生成 HgCl<sub>2</sub> 吸附能为 -204.89 kJ/mol, 比生成 HgCl 要小, 表明生成的 HgCl<sub>2</sub> 稳定性小于 HgCl。

由图 6 可知, 载氯稻壳焦表面构型上生成 HgCl<sub>2</sub> (产物 P2) 所需的活化能为 287.22 kJ/mol, 比生成 HgCl (产物 P1) 高很多, 即生成 HgCl 更容易而生成 HgCl<sub>2</sub> 较难, 与载氯活性炭上生成 Hg 的氧化物情况相同<sup>[8]</sup>, 因此可推断载氯稻壳焦汞吸附形成的氧化物以 HgCl 为主。

### 3 结论

(1) 原始稻壳焦表面对 Hg<sup>0</sup> 的吸附为物理吸

附, 其吸附能为 -18.9 kJ/mol; 载氯稻壳焦对 Hg<sup>0</sup> 的吸附分为两步, 先进行初步的物理吸附, 接着再是进一步氧化的过程; 在负载 1 个氯原子、2 个氯原子的稻壳焦构型上与 Hg<sup>0</sup> 初步结合的吸附能分别为 -19.7 kJ/mol、-20.1 kJ/mol, 均大于原始稻壳焦的吸附能, 表明在稻壳焦表面嵌入氯原子可以增强物理吸附, 且氯原子的增多对汞吸附具有促进作用, 与实验结果一致。

(2) 在稻壳焦表面嵌入氯原子还可以进一步将 Hg<sup>0</sup> 氧化, 生成氧化物 HgCl 的吸附能为 -234.29 kJ/mol, 使物理吸附转化为化学吸附, 使其汞吸附能力显著提高。

(3) 载氯稻壳焦化学吸附的产物有 HgCl 和 HgCl<sub>2</sub>; 生成 HgCl<sub>2</sub> 吸附能为 -204.89 kJ/mol, 比生产 HgCl 要小, 表明生成的 HgCl<sub>2</sub> 稳定性小于 HgCl; 而生成 HgCl<sub>2</sub> 需要的活化能为 287.22 kJ/mol, 大于生成 HgCl 需要的活化能, 即生成 HgCl 更容易而生成 HgCl<sub>2</sub> 较难, 故载氯稻壳焦汞吸附后产物以 HgCl 为主, 表明密度泛函理论是从微观角度研究吸附反应产物的一种有效方法。

### 参考文献

- [1] 任建莉, 周劲松, 骆仲浚, 等. 燃煤电站汞排放分布及控制研究的进展 [J]. 电站系统工程, 2006, 22(1): 47-49+59.
- [2] 郭欣, 郑楚光, 贾小红, 等. 300MW 煤粉锅炉烟气中汞形态分析的实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(6): 185-188.
- [3] Genchi G, Sinicropi M, Carocci A, et al. Mercury Exposure and Heart Diseases [J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2017, 14(1): 74.
- [4] Pavlish J H, Sondreal EA, Mann M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(2): 89-165.
- [5] 余敏, 段钰锋, 朱纯, 等. CO<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 活化与 NH<sub>4</sub>Br 改性稻壳焦的脱汞性能实验研究 [J]. 东南大学学报 (自然科学版), 2014, 44(2): 321-327.
- [6] 朱纯, 段钰锋, 尹建军, 等. 卤化铵盐改性生物质稻壳焦的汞吸附特性 [J]. 东南大学学报 (自然科学版), 2013, 43(1): 99-104.
- [7] 杨茹, 刁永发. 改性稻壳气化焦的烟气脱汞性能 [J]. 东华大学学报 (自然科学版), 2018, 44(5): 797-803.
- [8] 高正阳, 杨维结. 卤素改性活性炭氧化单质汞的机理研究 [J]. 工程热物理学报, 2017, V38(2): 381-385.
- [9] Padak B, Wilcox J. Understanding mercury binding on activated carbon [J]. Carbon, 2009, 47(12): 2855-2864.
- [10] 石韬. 生物质焦的改性及 CO<sub>2</sub> 吸附特性的实验研究 [D]. 华中科技大学, 2012.

(下转第 43 页)

- [J].环境科学,2015,36(6):1975-1982.
- [2] 周洪光.如何正确认识火电厂湿烟气排放及白雾现象[J].环境工程,2015(33):433-437.
- [3] 姚增权.湿烟气的抬升与凝结[J].国际电力,2003,7(1):42-46.
- [4] 王立伟,王兰河.防结冰装置在湿法脱硫烟囱上的应用[J].电力安全技术,2012,14(7):60-61.
- [5] 王建春,马果骏.湿法烟气脱硫对环境的影响及对策[J].中国环保产业,2017(3):27-32.
- [6] C.Dene.Revised Wet Stack Design Guide[R].USA:Electric Power Research Institute,2012:2-35-2-41.
- [7] 陈晓,黄佩东,齐宝军,等.烟囱口防结冰电热装置:CN201010580644[P].2014-07-16.
- [8] 张沈时,张海峰,张克西,等.节能型烟囱防结冰装置:CN201610153810[P].2018-09-04.

## (上接第11页)

- making of a new Turkey[J].Energy Research & Social Science,2018,41:S2214629618304080.
- [6] 夏泽义,张炜.中国能源消费与人口、经济增长关系的实证研究[J].人口与经济,2009,5:7-11.
- [7] 史丹,张金隆.产业结构变动对能源消费的影响[J].经济理论与经济管理,2003,8:30-32.
- [8] 辜胜阻,王晓杰.新能源产业的特征和发展思路[J].经济管理,2006(11):29-32.
- [9] 郑有飞,白雪,许遐祯.风力发电对江苏省的环境影响及对策初探[J].能源环境保护,2008,22(3):40-43.
- [10] 罗来军,朱善利,邹宗宪.我国新能源战略的重大技术挑战及化解对策[J].数量经济技术经济研究,2015,2:113-128.
- [11] 马宁,佟鑫.用科学理念指导新能源建设的环境保护[J].科学管理研究,2016(4):68-71.
- [12] 付融冰,张慧明.中国能源的现状[J].能源环境保护,2005,19(1):8-12.
- [13] 罗佐县.江浙沪地区能源消费问题研究[J].资源与产业,2007,9(2):94-97.
- [14] 谢长风.江浙沪能源消费与经济增长关系的研究[D].南京航空航天大学,2014.
- [15] 朱天星,宋永辉,宋力.东北三省能源消费、要素投入与经济增长关系研究——基于长面板和面板因果检验模型[J].经济经纬,2015(4):13-18.
- [16] 沈悦.东北三省与俄罗斯开展能源合作问题研究[J].对外经贸,2010(5):20-23.

## (上接第16页)

- [11] 鲁许鳌.生物质和煤共气化共燃的实验和机理研究[D].华北电力大学(北京),2010.
- [12] Ning C, Yang R T. Ab initio molecular orbital calculation on graphite: Selection of molecular system and model chemistry[J].Carbon,1998,36(7-8):1061-1070.
- [13] 邢其毅,徐瑞秋,周政.基础有机化学[M].北京:高等教育出版社,2005:889
- [14] OLSON E S, LAUMB J D, BENSON S A, et al. An improved model for flue gas-mercury interactions on activated carbons[C]//Proceedings of the Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium,2003:19-22.
- [15] Montoya A, Truong T N, Sarofim A F. Application of Density Functional Theory to the Study of the Reaction of NO with Char-Bound Nitrogen during Combustion[J].Journal of Physical Chemistry A,2000,104(36):8409-8417.
- [16] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16: Revision A.03[CP].Wallingford CT: Gaussian Inc.,2016
- [17] Hobson J P. Physical adsorption[J].C R C Critical Reviews in Solid State Sciences,1973,4(1-4):221-245.
- [18] Tian L, Feiwu C. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J].Journal of Computational Chemistry,2012,33(5):580-592.
- [19] Mayer I. Bond order and valence: Relations to Mulliken's population analysis[J].International Journal of Quantum Chemistry,2010,26(1):151-154.
- [20] 陆遥,刁永发,陈晨,等.溴化石油焦氧化烟气中Hg<sup>0</sup>的机理[J].化工学报,2018,69(10):4394-4401.
- [21] Runnim C, Promarak V, Hannongbua S, et al. Complete reaction mechanisms of mercury oxidation on halogenated activated carbon[J].Journal of Hazardous Materials,2016,310:253-260.