

CeO₂ 和 MnO₂ 协同催化半焦燃烧与脱硝的试验研究

张新福,郭瑞堂,吴桂林,潘卫国

(上海电力大学 能源与机械工程学院,上海 200090)

摘要:采用向半焦中添加 CeO₂ 和 MnO₂ 两种催化剂的方法,通过热重分析(TGA)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等技术,研究了添加剂种类及比例对催化半焦燃烧和脱硝的影响。结果表明:当添加质量分数为 5% 的 CeO₂ 催化剂时半焦的着火温度和燃尽温度分别降低了 1 和 11 °C,当添加质量分数为 5% 的 MnO₂ 催化剂时着火温度升高了 11 °C,燃尽温度降低了 15 °C,当添加质量分数为 5% CeO₂ - 5% MnO₂ 的复合催化剂时着火温度和燃尽温度分别降低了 20 和 26 °C;当向半焦中添加质量分数分别为 5% CeO₂ 和 5% MnO₂ 的催化剂时 NO_x 和 CO 的排放质量均有所下降,添加质量分数为 5% CeO₂ - 5% MnO₂ 的复合催化剂时 NO_x 和 CO 的排放质量显著降低,分别下降为 79.19% 和 38.80%。这一研究表明,质量分数为 5% CeO₂ - 5% MnO₂ 复合催化剂对促进半焦燃烧和提高脱硝效率具有一定的协同作用。

关键词:半焦;催化燃烧;催化脱硝;氧化铈;二氧化锰

中图分类号:TQ534 文献标识码:A DOI:10.16146/j.cnki.rndlge.2022.02.013

[引用本文格式]张新福,郭瑞堂,吴桂林,等. CeO₂ 和 MnO₂ 协同催化半焦燃烧与脱硝的试验研究[J]. 热能动力工程,2022,37(2):92-99. ZHANG Xin-fu, GUO Rui-tang, WU Gui-lin, et al. Experimental study on synergistic catalytic combustion and denitration of semi-coke with CeO₂ and MnO₂ [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2022, 37(2): 92-99.

Experimental Study on Synergistic Catalytic Combustion and Denitration of Semi-coke with CeO₂ and MnO₂

ZHANG Xin-fu, GUO Rui-tang, WU Gui-lin, PAN Wei-guo

(College of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai, China, Post Code:200090)

Abstract: By adding two kinds of catalysts of CeO₂ and MnO₂ into semi-coke, the effects of the types and proportions of catalysts on the catalytic combustion and denitration of semi-coke were studied by thermogravimetric analysis(TGA), scanning electron microscopy(SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The results show that when adding CeO₂ catalyst with 5% mass fraction, the ignition temperature and burnout temperature of semi-coke reduce by 1 °C and 11 °C respectively. When adding MnO₂ catalyst with 5% mass fraction, the ignition temperature increases by 11 °C, and the burnout temperature decreases by 15 °C. When adding the composite catalyst consisting of CeO₂ with 5% mass fraction and MnO₂ with 5% mass fraction, the ignition temperature and burnout temperature reduce by 20 °C and 26 °C respectively; When adding the catalyst consisting of CeO₂ with 5% mass fraction and MnO₂ with 5% mass fraction into the semi-coke, the emission qualities of NO_x and CO reduce slightly. When adding the composite catalyst of CeO₂ with 5% mass fraction and MnO₂ with 5% mass fraction, the emission qualities of NO_x and CO decrease significantly, which reduce by 79.19% and 38.80% respectively. This research phenomenon illustrates that the composite catalyst of CeO₂ with 5% mass fraction and MnO₂ with

收稿日期:2021-03-02; 修订日期:2021-04-08

基金项目:国家重点研发计划(2018YFB0605002)

Fund-supported Project: National Key Research and Development Program(2018YFB0605002)

作者简介:张新福(1995-),男,河北定州人,上海电力大学硕士研究生。

通讯作者:郭瑞堂(1978-),男,山东日照人,上海电力大学教授。

5% mass fraction has a certain synergistic effect on the combustion and denitration of semi-coke.

Key words: semi-coke, catalytic combustion, catalytic denitration, CeO₂, MnO₂

引言

低阶煤的热解是实现其高效清洁利用的有效途径^[1]。半焦作为低阶煤热解的副产品之一,确定其燃烧过程中排放的NO_x的影响因素和释放特性对减少环境污染具有重要的意义。通过对半焦进行催化燃烧,可大大提高其燃烧的效率,减少NO_x的排放。

近年来,锰基催化剂因具有较高的催化活性、安全性和经济性而得到广泛的研究。Sun等人^[2]研究了锰铁基催化剂的低温脱硝效果,Fe_{0.33}Mn_{0.66}O_x在低温75℃时能实现95%的脱硝效率。罗晔等人^[3]研究了3种金属氧化物(MnO₂、Al₂O₃和CaCO₃)对煤粉燃烧的催化作用,实验结果表明,3种氧化物均有助燃效果,其中二氧化锰(MnO₂)的催化助燃效果最佳,煤粉挥发分的析出和燃尽率随MnO₂添加量的增加显著上升。徐建等人^[4]研究了MnO₂和Fe₂O₃对高灰分煤催化燃烧的影响,两种燃煤催化剂都提高了高灰分煤粉的着火指数和燃尽指数,改善了煤样的燃烧特性。

在稀土金属催化剂中,镧系金属的氧化物和盐在催化活性方面具有很好的应用前景。这些稀土

金属化合物具有很强的储氧或放氧功能,因此可以加速燃烧过程中氧的转移速率。洪辰等人^[5]研究了4种催化剂(CeO₂、CaO、MnO₂和Fe₂O₃)对污泥和煤粉混合物燃烧行为的影响,在催化燃烧过程中CeO₂具有优异的储氧能力和氧化还原性能(Ce⁴⁺/Ce³⁺);CeO₂中的晶格氧在缺氧条件下被释放,有助于挥发性物质的释放和燃烧;还原的Ce₂O₃在氧气存在条件下被重新氧化为CeO₂。Chen等人^[6]研究了CeO₂对半焦燃烧过程中NO_x排放的影响,CeO₂不仅对焦炭燃烧有催化作用,而且对NO_x的还原也有催化作用。

在煤添加剂领域大多数研究都集中在催化燃烧或者化学反应中的催化脱硝^[7-10]。本文选择CeO₂和MnO₂两种催化剂,通过改变催化剂加入的种类及比例,分析其对半焦燃烧特性和NO_x排放的影响。

1 材料和实验

1.1 样品的制备

原煤样选自中国山西省平朔煤。半焦由原煤在600℃氮气惰性氛围中热解后得到。半焦由分子筛筛分,粒径小于0.15mm。原煤和半焦的工业分析及元素分析如表1所示。

表1 样品的工业分析和元素分析

Tab. 1 Industrial and elemental analyses of the samples

样品	工业分析/%				元素分析/%					高位热值/ MJ·kg ⁻¹
	M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	
原煤	2.07	20.11	56.28	21.54	30.65	2.26	5.75	2.39	0.60	11.83
半焦	0.32	7.02	67.81	24.85	26.11	1.53	2.46	1.34	0.43	7.56

从表1可以看出,热解过程导致水分和挥发分的减少,还有部分含硫、含氮物质释放。将CeO₂和MnO₂金属氧化物按照一定的种类及比例加入半焦中后混合均匀。实验共有4个样品:只含半焦(Semi-coke)的样品记为C1,含质量分数为5%CeO₂催化剂的半焦样品记为C2,含质量分数为5%MnO₂催化剂的半焦样品记为C3,含质量分数为5%CeO₂

和5%MnO₂催化剂的半焦样品记为C4;半焦样品中催化剂CeO₂-MnO₂(质量比为1:1)的质量分数分别为0,2.5%,5%和10%,分别标记为S1,S2,S3和S4。

1.2 样品的表征

样品的燃烧特性利用梅特勒TGA/DSC21600LF型热重分析仪进行测定,天平分辨率0.1μg。

首先,将样品放入 Pt 坩埚中,坩埚所处环境温度范围为 $100 \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;然后,在流量为 $60\text{ mL}/\text{min}$ 的空气中燃烧。样品的表面形貌通过扫描电子显微镜(SEM)进行测定。在 Quantachrome Autosorb-iQAG 孔径测量仪器上进行了氮气(N_2)吸附-解吸测量,分析了各样品的比表面积和孔结构。利用 X 射线光电子能谱(ESCALAB 250X 型号, Al $\text{K}\alpha$ 辐射, $h\nu = 1\,486.6\text{ eV}$)方法得到样品的表面元素组成、价态及原子摩尔浓度。使用 TESTO 350 烟气分析仪测量燃烧烟气中的 NO_x 和 CO 体积分数。

1.3 燃烧实验

燃烧实验系统如图 1 所示。在固定床反应器中进行了半焦的燃烧实验。该反应器具有水平安装的石英玻璃管,由温度控制器控制管式炉炉体加热。先将 1.0 g 样品盛放在瓷舟中,再置于水平石英玻璃管的中间,质量流量计控制各气体组分体积分数为 $21\% \text{ O}_2, 1\% \text{ Ar}$,其余为 N_2 ,反应器入口空气流量为 $60\text{ mL}/\text{min}$ 。以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将样品从 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到预定温度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,半焦燃烧过程产生的烟气流经过滤器后用烟气分析仪持续测量烟气中的 NO_x 和 CO 体积分数。

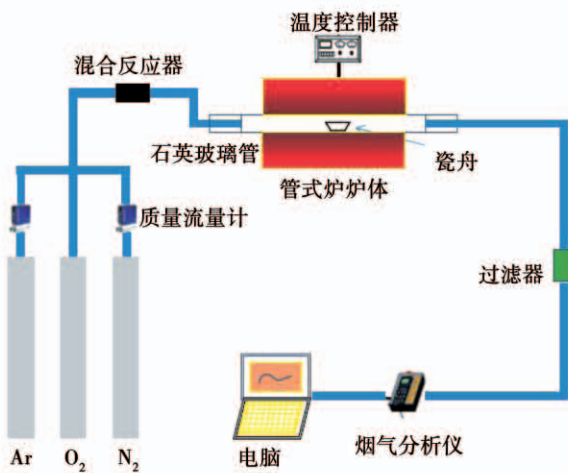


图 1 实验系统

Fig.1 Experimental system

2 结果与分析

2.1 热重分析

根据 GB/T 33304 - 2016 对样品进行热重分析

实验,得到的 TG/DTG 曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,样品的燃烧在 $400 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行,燃烧过程分为挥发分燃烧($400 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)和焦炭燃烧($500 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)2 个阶段。样品的燃烧特性参数如表 2 所示。

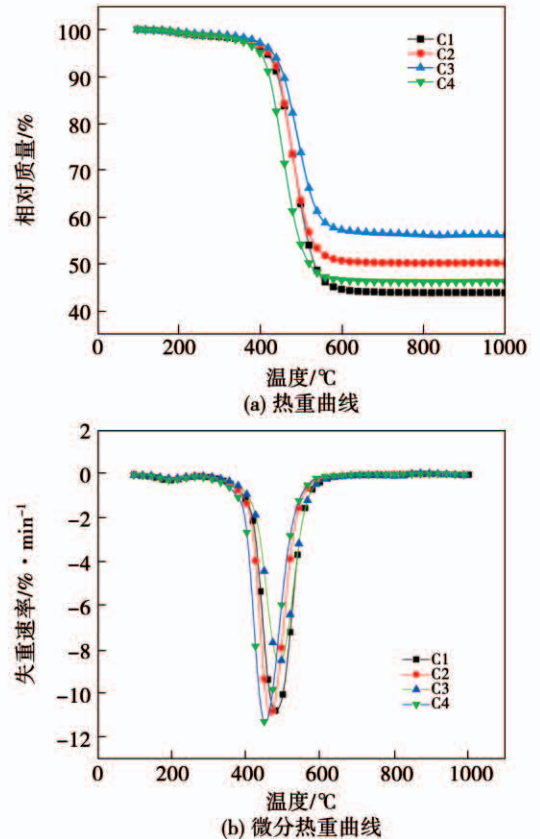


图 2 半焦样品燃烧的热重(TG)/DTG 曲线

Fig.2 TG/DTG curves of the semi-coke sample combustion

表 2 样品的燃烧特性

Tab.2 The combustion characteristics of the samples

样品	着火温度 $t_i/{}^{\circ}\text{C}$	最大燃烧 速率温度 $t_p/{}^{\circ}\text{C}$	燃尽 温度 $t_f/{}^{\circ}\text{C}$	活化能 E	气体摩 尔常数 R^2
C1	432	480	536	108.40	0.98
C2	431	468	525	114.16	0.98
C3	443	476	521	110.35	0.98
C4	412	453	510	104.88	0.98

如表 2 所示,当半焦中加入质量分数为 5% CeO_2 后,半焦着火温度和燃尽温度分别降低了 1 和

11 ℃。当加入质量分数为5% MnO₂后,半焦的燃尽温度也降低了15 ℃。此外,添加质量分数为5% CeO₂-5% MnO₂的混合物后,半焦的着火温度和燃尽温度降低最明显,分别为20和26 ℃。加入添加剂后燃烧时间都有所减少,说明CeO₂和MnO₂对半焦燃烧都有一定的催化作用,但质量分数为5% CeO₂-5% MnO₂复合物的催化燃烧作用更显著。

在表3中列出了各样品比表面积、孔体积和平均孔径参数。样品中加入CeO₂和MnO₂后,样品的比表面积和孔体积均变大,无明显的层状结构,呈现更加分散的蜂窝状且无烧结现象。与半焦相比,添加剂使吸附氧分子的面积增大了,提高了添加剂周围的燃烧速度,从而促进了半焦燃烧。

表3 样品的比表面积、平均孔径和孔体积

Tab.3 Specific surface area, average pore size and pore volume of samples

样品	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径/nm
C1	16.990	0.055	3.841
C2	20.870	0.066	3.829
C3	27.840	0.072	3.836
C4	24.930	0.066	3.839

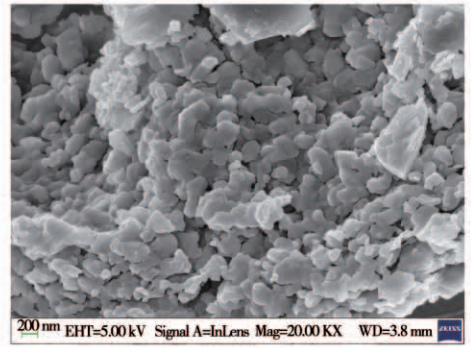
2.2 形貌分析

图3为样品的扫描电镜照片。由图可知,加入CeO₂和MnO₂催化剂后,样品的平均粒径都有不同程度的减小,外观形貌也变得不规则。与纯半焦相比,添加催化剂后的半焦燃烧更充分。而纯半焦表面光滑平整,颗粒厚实,并且存在部分烧结现象。可见,添加催化剂改善了半焦的燃烧特性,促进了燃烧。

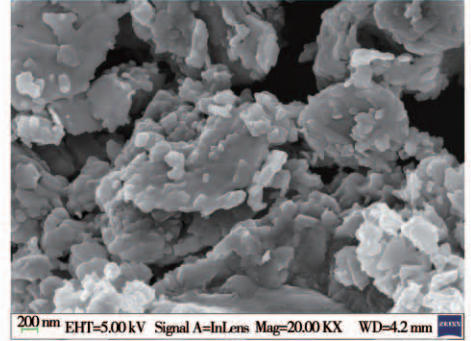
2.3 污染物排放分析

2.3.1 催化剂种类

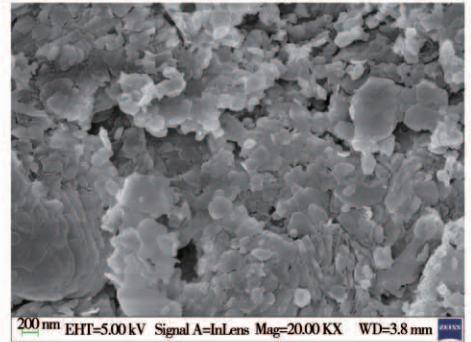
图4为采用烟气分析仪测定的NO_x和CO的排放质量浓度与燃烧温度的关系。在100~700 ℃内NO_x的排放出现两个峰,分别代表较为活泼的含氮化合物分解、燃烧,和较为稳定的含氮化合物分解、燃烧产生的NO_x。在300~700 ℃范围内CO排放质量浓度也有一个明显的峰出现。



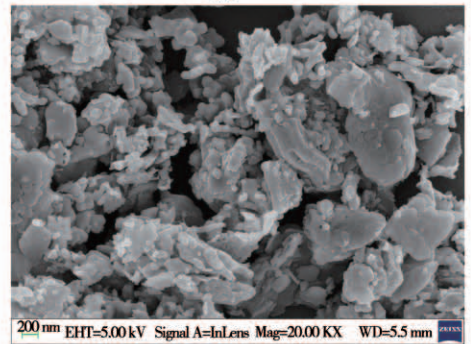
(a) C1



(b) C2



(c) C3



(d) C4

图3 样品的SEM照片

Fig.3 SEM photos of the samples

图5为各样品的NO_x和CO的释放总质量和还原率。当向样品中添加质量分数为5% MnO₂时,半焦的CO释放总质量减少了18.15%,NO_x释放总质量减少了36.49%;当向样品中添加质量分数为5%

CeO₂时,半焦的NO_x和CO释放总质量减少,CO减少了4.34%,NO_x减少了68.27%。此外,添加质量分数为5% CeO₂ - 5% MnO₂后,NO_x和CO的释放总质量下降幅度最高,NO_x为71.47%,CO为38.83%。由此可见,5% CeO₂ - 5% MnO₂可以更好地促进NO_x的还原。

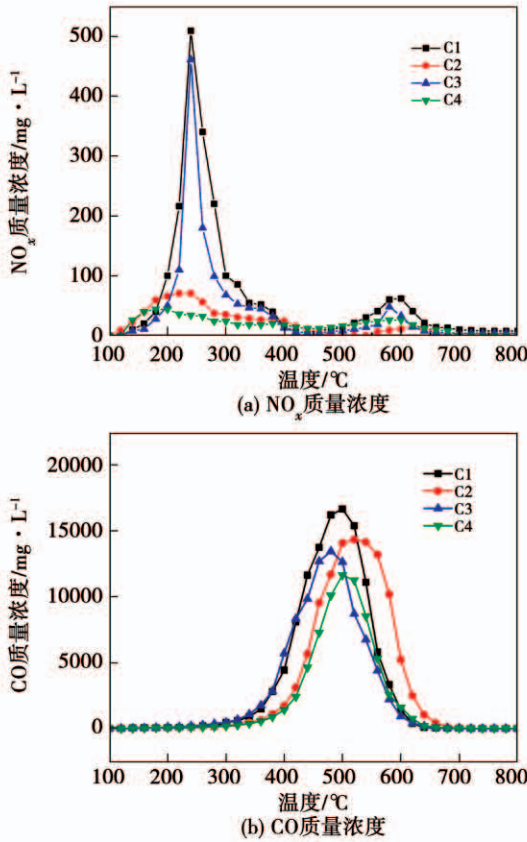


图4 NO_x和CO的质量浓度与燃烧温度之间的关系

Fig.4 Relationship between NO_x and CO mass concentrations and combustion temperatures

2.3.2 催化剂质量分数

CeO₂ - MnO₂ (质量比为1:1)的混合物表现出最好的催化和脱硝性能。将其按质量分数为0, 2.5%, 5%和10%添加到半焦中,分别命名为S1, S2, S3, S4。

图6为不同CeO₂ - MnO₂添加质量分数下的NO_x、CO释放总质量和还原率。NO_x和CO的释放总质量与添加剂质量分数有关,其中,质量分数为5%添加量时NO_x和CO的释放总质量最少(分别为

0.34 mg/g和71.12 mg/g),还原率最高,分别为79.19%和38.80%。这表明,添加CeO₂ - MnO₂的混合物可改善燃烧特性,提高NO_x的脱除效率;质量分数为5% CeO₂ - 5% MnO₂的催化效果最好。质量分数为5% CeO₂ - 5% MnO₂的加入可以增加样品表面活性中心的数量,加快氧分子的吸附速率,从而促进添加剂附近的半焦燃烧,半焦的充分燃烧有利于多孔结构的形成,生成的NO_x更易扩散到表面,从而促进了CO对NO_x的还原。

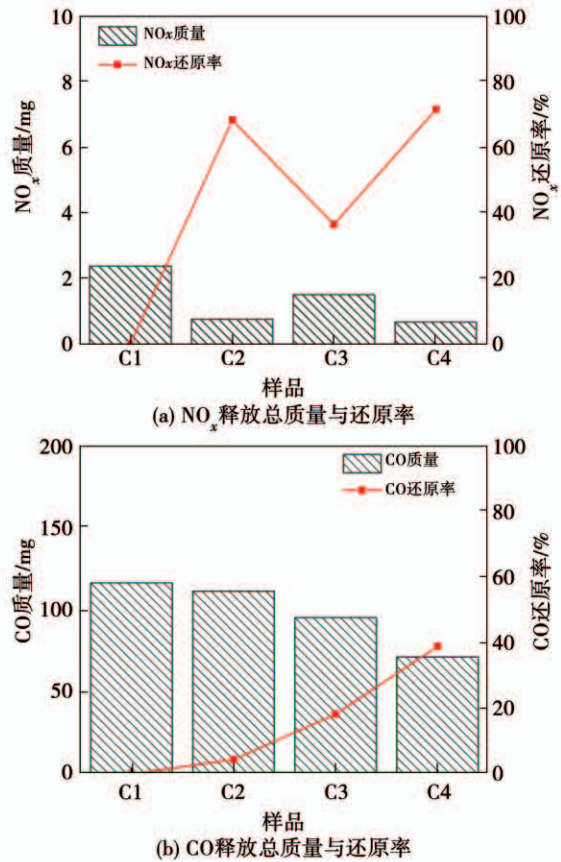


图5 NO_x和CO释放总质量与还原率
Fig.5 The total mass and reduction rate of NO_x and CO emission

2.4 元素分析

图7为添加剂的Mn_{2p}、Ce_{3d}和O_{1s}XPS图谱。Mn_{2p}光谱可以看到两个大的峰,分别为Mn_{2p_{3/2}}(642 eV)和Mn_{2p_{1/2}}(654 eV)^[11]。其中Mn_{2p_{3/2}}可分为Mn²⁺(641.1 eV), Mn³⁺(642.3 eV)和Mn⁴⁺(644.1 eV)3个特征峰^[12-13]。约13.11%的Mn⁴⁺转化为Mn³⁺,表明CO将MnO₂还原为Mn₂O₃,为反

应提供丰富的活性位点。

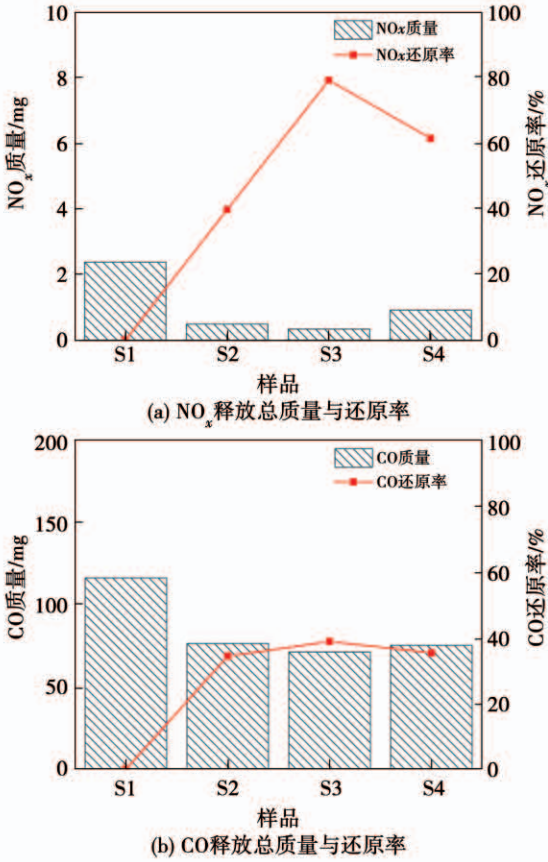


图6 不同CeO₂-MnO₂(1:1)添加质量分数下NO_x和CO的释放总质量与还原率

Fig.6 The total mass and reduction rate of NO_x and CO emission in the mixture of CeO₂ and MnO₂(1:1) with different addition mass fractions

Ce_{3d} 光谱可以用来说明氧的传递速率和氧化还原能力。根据文献[14],图中u'(904.5eV)、u₀(899.3eV)、v'(885.8eV)和v₀(880.8eV)的4个峰归属于Ce³⁺;其他6个峰:u(901.2eV)、u''(908.7eV)、u'''(917.2eV)、v(883.1eV)、v''(888.4eV)和v'''(898.2eV)为Ce⁴⁺的特征峰。其中,约18.46%的Ce⁴⁺被还原为Ce³⁺。从图中可看出,样品催化剂表面Ce³⁺和Ce⁴⁺物种均存在,表明有更多的氧空位和不饱和化学键形成,可以提高催化剂表面化学吸附氧(O_β)的占比,提高氧化过程中的氧传递速率,有利于催化燃烧和提高脱硝性能。

金属氧化物催化剂中氧的化学环境对其催化性能起着至关重要的作用。O_{1s}的XPS光谱有2个明

显的峰,这表明有2种类型的氧:晶格氧(O_α:529~529.9eV),主要由催化剂上的氧空位和表面的羟基组成;化学吸附氧(O_β:531~531.8eV),主要由位于催化剂表面上的金属氧化物组成^[15],并且O_β质量与(O_α+O_β)质量的比为86.87%。

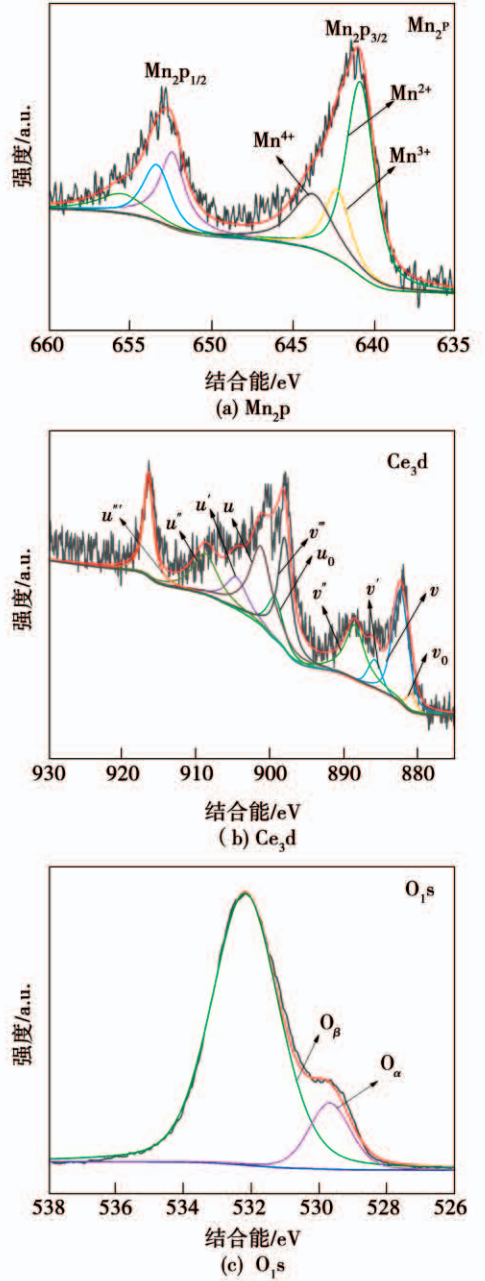
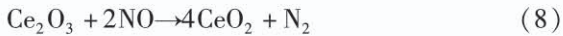
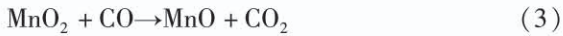


图7 样品的XPS光谱

Fig.7 XPS spectra of the samples

2.5 催化燃烧和脱硝联合过程分析

CeO₂和MnO₂的混合物同时实现了催化燃烧和脱硝。在图8中提出了联合的化学反应过程:



在该联合化学反应中 CeO_2 和 MnO_2 作为催化剂催化 C 燃烧生成 CO, 还催化 CO 还原 NO 生成 N_2 。同时, CO 还促进了 C 的燃烧。

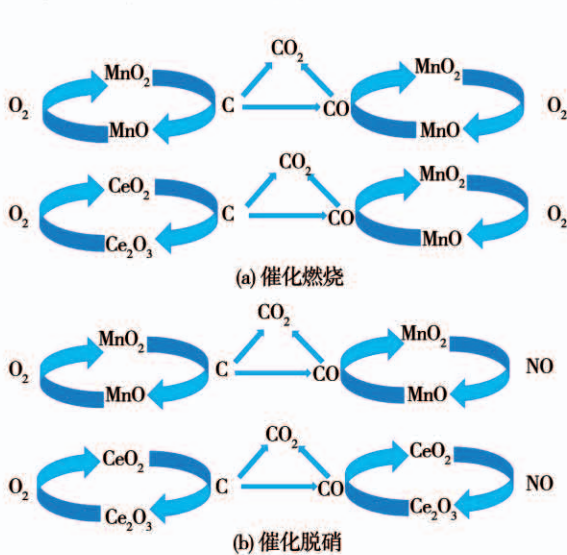


图 8 催化燃烧和脱硝的联合化学反应过程

Fig. 8 Combined chemical reaction process of catalytic combustion and denitration

2.6 MnO_2 和 CeO_2 的协同催化作用

实验结果表明^[16-17], 复合金属催化剂的催化燃烧和脱硝效果更显著。根据复合催化剂的金属元素组成, 在图 9 中给出了协同催化的过程。

CeO_2 和 MnO_2 混合物的协同催化燃烧过程为: MnO_2 被 C 还原为 MnO; MnO 被 CeO_2 氧化为 MnO_2 ; 同时, CeO_2 被还原为 Ce_2O_3 ; 然后 Ce_2O_3 又被 O_2 氧化为 CeO_2 , 结束循环。机理方程为:



在 CeO_2 和 MnO_2 混合物上的协同催化脱硝过程为: CO 分子吸附在 MnO_2 上, 并且将 MnO_2 还原成 MnO; 然后, MnO 被 CeO_2 氧化生成 Ce_2O_3 和 MnO_2 , Ce_2O_3 吸附 NO 分子并发生反应生成 CeO_2 和 N_2 , 结束循环。 CeO_2 具有较强的储氧和释放氧气的的能力, 它能促进 MnO_2 催化剂的氧化还原循环, 从而促进 NO 和 CO 在整个循环过程中的氧化还原反应。机理方程为:

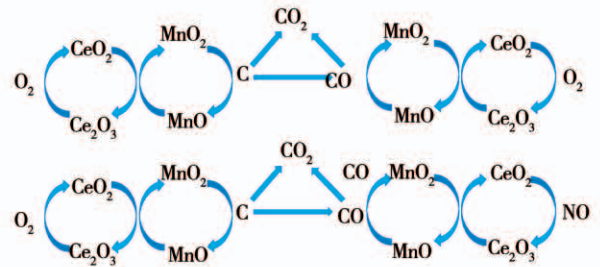
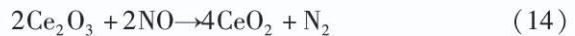
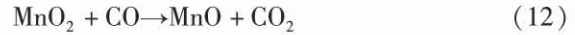


图 9 MnO_2 和 CeO_2 协同催化作用

Fig. 9 Synergistic catalysis action of MnO_2 and CeO_2

3 结 论

(1) 分别加入质量分数为 5% CeO_2 和 5% MnO_2 催化剂后, 半焦的燃烧特性均有不同程度提高; 添加质量分数为 5% CeO_2 - 5% MnO_2 的复合添加剂后, 半焦的着火温度和燃尽温度分别降低了 20 和 26 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 添加质量分数为 5% CeO_2 - 5% MnO_2 后, 半焦灰渣的孔体积增大, 无明显的层状结构, 呈现更加分散的蜂窝状, 且无烧结现象; 同时, 约 18.46% 的 Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} , 约 13.11% 的 Mn^{4+} 转化为 Mn^{3+} , $\text{O}_\beta / (\text{O}_\alpha + \text{O}_\beta)$ 为 86.87%, 说明 5% CeO_2 - 5% MnO_2 复合催化剂能有效促进低价氧化物氧化成高价氧化物, 促进半焦燃烧的进行。

(3) 质量分数为 5% CeO_2 - 5% MnO_2 的复合添加剂比单一的 CeO_2 或 MnO_2 催化剂对半焦燃烧特性和脱硝效果更有利。保持催化剂的质量比为 CeO_2 : MnO_2 = 1: 1, 添加质量分数为 5% 时, NO_x 和 CO 的排放总质量最少。

参考文献:

- [1] FAN Ying-jie, ZHANG Sheng-jun, LI Xue-qiang, et al. Process intensification on suspension pyrolysis of ultra-fine low-rank pulverized coal via conveyor bed on pilot scale: distribution and characteristics of products[J]. *Fuel*, 2021, 286: 119341.
- [2] SUN Wen-bo, LI Xin-yong, ZHANG Qi-dong, et al. Fe-Mn mixed oxide catalysts synthesized by one-step urea precipitation method for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperatures[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148: 227–234.
- [3] 罗 晔, 孙思平, 徐 蕾, 等. 高炉喷煤助燃剂的催化燃烧效果及其工业应用[J]. *洁净煤技术*, 2009, 15(3): 56–58, 70.
LUO Ye, SUN Si-ping, XU Lei, et al. Catalytic combustion effect and industrial application of coal injection combustion aids for blast furnace[J]. *Journal of Fuels*, 2009, 15(3): 56–58, 70.
- [4] 徐 建, 章祥林, 靳廷甲. Fe₂O₃和MnO₂对淮北矿区高灰分煤燃烧特性的影响[J]. *安徽建筑大学学报*, 2015, 23(5): 60–63.
XU Jian, ZHANG Xiang-lin, JIN Ting-jia. Effects of Fe₂O₃ and MnO₂ on combustion characteristics of high ash coal from huabei mining area[J]. *Journal of Anhui Jianzhu University*, 2015, 23(5): 60–63.
- [5] WANG Zhi-qiang, HONG Chen, XING Yi. Combustion behaviors and kinetics of sewage sludge blended with pulverized coal: with and without catalysts [J]. *Waste Management*, 2018, 74: 288–296.
- [6] CHEN Yan-guang, GUO Zhan-cheng, WANG Zhi. Influence of CeO₂ on NO_x emission during iron ore sintering[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90: 933–938.
- [7] GONG Xu-zhong, GUO Zhan-cheng, WANG Zhi. Variation on anthracite combustion efficiency with CeO₂ and Fe₂O₃ addition by Differential Thermal Analysis (DTA) [J]. *Energy*, 2010, 35: 506–511.
- [8] 张 辉, 刘应书, 房连增, 等. 热重分析法研究不同添加剂对煤粉的催化燃烧[J]. *北京科技大学学报*, 2013, 35(6): 818–825.
ZHANG Hui, LIU Ying-shu, FANG Lian-zeng, et al. Catalytic combustion of different additives on coal studied by thermogravimetry [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2013, 35(6): 818–825.
- [9] ZHOU Ming-xi, ZHOU Hao, CHENG Yi, et al. Investigation on the combustion behaviors of coke and biomass char in quasi-granule with CuO-CeO₂ catalysts in iron ore sintering [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93: 1934–1941.
- [10] PUTLURU S S R, SCHILL L, JENSEN A D, et al. Mn/TiO₂ and Mn-Fe/TiO₂ catalysts synthesized by deposition precipitation promising for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 628–635.
- [11] LEI Zhang, YANG Jia, HAO Shu. Application of surfactant-modified cordierite-based catalysts in denitration process [J]. *Fuel*, 2020, 268: 117242.
- [12] XU Y, LUO G, ZHOU M, et al. Natural ferruginous manganese ore for efficient immobilization of elemental mercury from coal combustion flue gas[J]. *Fuel*, 2021, 283: 118946.
- [13] WANG Z, LIU J, YANG Y, et al. Effect of the mechanism of H₂S on elemental mercury removal using the MnO₂ sorbent during coal gasification[J]. *Energy Fuel*, 2018, 32(4): 4453–4460.
- [14] KAN Jia-wei, DENG Lei, LI Bing. Performance of co-doped Mn-Ce catalysts supported on cordierite for low concentration chlorobenzene oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 530: 21–29.
- [15] ZHANG Lei, SHU Hao, YANG Jia. Study on denitration and sulfur removal performance of Mn-Ce supported fly ash catalyst[J]. *Chemosphere*, 2020, 128646.
- [16] 孙保民, 杨晓初, 肖海平, 等. MnO_x/ZSM-5 催化剂催化 NO 氧化性能的研究[J]. *动力工程学报*, 2017, 37(6): 475–482.
SUN Bao-min, YANG Xiao-chu, XIAO Hai-ping, et al. Study on catalytic activity of MnO_x/ZSM-5 catalyst for NO oxidation[J]. *Journal of Power Engineering*, 2017, 37(6): 475–482.
- [17] WANG Bao-wen, YAN Rong, ZHENG Ying, et al. Mechanistic investigation of chemical looping combustion of coal with Fe₂O₃ oxygen carrier[J]. *Fuel*, 2011, 90: 2359–2366.

(丛 敏 编辑)