

可循环再生吸附剂脱汞技术现状及发展趋势

周煜明,杨建平,赵永椿,张军营,郑楚光

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室,湖北武汉 430074)

摘要:总结了当前燃煤烟气脱汞常用的协同脱汞技术和贵金属、金属氧化物基可再生吸附剂技术发展现状,分析了各方法的优势与存在的问题,对未来磁性可回收吸附剂的发展方向 and 趋势进行了展望。针对现有脱汞技术效率低、易造成二次污染等缺陷,提出了使用飞灰磁珠制备廉价可回收脱汞吸附剂的新思路。通过大量试验开发了负载 Co_3O_4 或 CuCl_2 的磁珠改性方法以增强脱汞能力和抗烟气流组分干扰能力,从而能够适用于低氯复杂烟气气氛。设计了改性磁珠吸附剂喷射脱汞工艺流程,可兼顾高效脱汞与低廉的运行成本,并通过磁珠回收再利用彻底避免汞进入环境造成污染。

关键词:可再生吸附剂;脱汞;燃煤烟气;磁珠

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)04-0029-07

Review of regenerable sorbents for mercury removal from coal-fired flue gas

Zhou Yuming, Yang Jianping, Zhao Yongchun, Zhang Junying, Zheng Chuguang

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Briefly reviewing the synergic mercury removal technology and regenerable sorbents for mercury removal from coal-fired flue gas especially those loaded with noble metals and metal oxides, the advantages and disadvantages were analyzed. A outlook of magnetic recyclable sorbents was given. A new idea that using magnetospheres from fly ash as recyclable sorbent was proposed to avoid the application limitations of the conventional mercury control technologies. The optimized method to produce $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuCl}_2$ modified sorbent was investigated to improve the mercury removal efficiency and resistance of complicated flue gas with low HCl content. Finally, a feasible technological process for the application of magnetospheres was proposed. This process can achieve high efficiency mercury removal with low cost to avoid mercury pollution of environment.

Key words: regenerable sorbent; mercury removal; coal-fired flue gas; magnetospheres sorbent

0 引言

汞作为环境中毒性最强的重金属元素之一,具有持久性、长距离迁移性和生物富集性,能够通过食物链进入人体,危害健康。联合国环境规划署2013年发布的全球汞评估报告中指出,全球每年排放大气汞约1 960 t,其中24%来自于煤炭燃烧,中国作为最主要的人为源大气汞排放国,占全球大气汞排放量的1/3^[1]。火电行业已成为大气汞污染防治的重点领域。2011年7月,环境保护部颁布了最新的

《火电厂大气污染物排放标准(GB 13223—2011)》,首次提出燃煤锅炉汞排放限值为 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$,但美国等发达国家汞排放限值为 $2 \sim 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,我国汞排放限值制定时间晚、起点低,未来仍有进一步收紧的空间^[2]。旨在削减全球汞排放的《关于汞的水俣公约》即将于2017年8月生效,这标志着汞减排成为具有法律约束效力的国际义务。为满足绿色发展的内在需求与汞公约的外在约束,研发高效低成本的燃煤烟气脱汞技术成为必然趋势。

目前,国内电厂常用现有污染物控制装置协同

收稿日期:2017-05-18;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.04.004

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0600604)

作者简介:周煜明(1995—),男,河北石家庄人,硕士研究生,从事燃煤烟气脱汞方面的研究。通讯作者,赵永椿,E-mail:yczao@hust.edu.cn

引用格式:周煜明,杨建平,赵永椿,等.可循环再生吸附剂脱汞技术现状及发展趋势[J].洁净煤技术,2017,23(4):29-35.

Zhou Yuming, Yang Jianping, Zhao Yongchun, et al. Review of regenerable sorbents for mercury removal from coal-fired flue gas [J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(4): 29-35.

脱汞,在降低成本的基础上获得了一定的脱汞效果,但脱汞效率受不同煤质和锅炉工况波动的影响变化较大,无法实现稳定高效脱汞^[3]。面对日趋严格的排放标准和环境形势,需要配套专门脱汞技术。活性炭喷射技术可实现有效脱汞,但为维持脱汞效率需要喷射大量活性炭吸附剂,导致运行成本过高,同时过高的碳汞比会造成飞灰品质的降低^[4]。为兼顾烟气脱汞效果和经济成本,研发脱汞效果良好的可循环再生吸附剂成为必然趋势。本文总结了当前常用协同脱汞技术与可再生脱汞吸附剂研发现状,提出了飞灰磁珠循环脱汞的新思路,对可再生吸附剂的发展趋势进行了展望。

1 污染物控制装置协同脱汞技术

由于具有脱汞成本低、无需新增设备等特点,使用现有污控设备进行协同脱汞成为研究热点,但其脱汞效率与烟气中汞的形态密切相关:元素汞(Hg^0)是汞的主要存在形式,由于具有化学性质较稳定、难溶于水、易挥发等特点而难以脱除;氧化态汞(Hg^{2+})水溶性好,可通过湿法脱硫装置去除;颗粒汞(Hg^p)是低温烟气中 Hg^0 在亚微米飞灰颗粒上吸附的产物,易被除尘设备捕获去除^[5-6]。不同形态的汞在污控设备中表现出不同的性质,从而对脱除效果产生影响。

1.1 常规污染物控制设备协同脱汞

选择性催化还原(SCR)催化剂能够促进 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转化。许月阳等^[3]对国内20个典型燃煤电厂进行了测试,发现烟气通过SCR装置后, Hg^0 浓度明显降低,而 Hg^{2+} 含量大幅增加,说明 Hg^0 受到了显著的催化氧化作用。但烟气中总汞(Hg^T)含量下降不明显。SCR装置虽然没有实现直接脱汞,但烟气中较高的 Hg^{2+} 比例将为后续湿法脱硫装置脱汞创造有利条件。

汞吸附在颗粒物上形成 Hg^p ,可在除尘装置中随颗粒物被一同脱除。王运军等^[7]对比了静电除尘器(ESP)和布袋除尘器(FF)在不同装机容量机组中的脱汞效率,发现FF的脱汞效率显著高于ESP,这主要是由于ESP对于总颗粒物的脱除效率虽可达到98%以上,但对于易于富集 Hg^{2+} 的亚微米(0.1~1 μm)尺寸颗粒物的捕获能力较弱,而FF却对亚微米尺寸颗粒物具有较好的拦截、捕获能力^[8]。此外,颗粒物的表面特性、矿质组成和烟气组分等因素均可能对除尘装置的协同脱汞能力产生

影响^[9-10]。目前,我国燃煤电厂所配备的除尘设备以ESP为主,增强ESP对汞的脱除能力具有重要的现实意义。

湿法烟气脱硫装置(WFGD)对水溶性好的 Hg^{2+} 可以达到约90%的协同脱除效率,但对不溶于水的 Hg^0 没有明显的脱除效果,因此, Hg^{2+} 占烟气中总汞的比例是影响WFGD系统脱汞效果的主要因素^[11]。此外,脱硫浆液中 Hg^{2+} 的还原和再释放问题也影响了WFGD系统对于汞的脱除能力。陈传敏等^[12]研究发现,较低的pH值、较高的 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^{2-}$ 比值和温度的升高会促进 Hg^{2+} 向 Hg^0 的转化,导致脱除的汞二次释放;Wo等^[13]通过试验探究了 Hg^{2+} 在不同pH值、反应温度、 Cl^- 浓度的情况下在模拟脱硫浆液中的还原情况,发现提高pH值、降低脱硫浆液温度、添加 Cl^- 均可有效抑制 Hg^{2+} 的再释放。WFGD可实现颗粒物、 SO_2 、汞等多种污染物的联合脱除,是实现协同脱汞的重要选择。

1.2 超净排放电厂 WESP 协同脱汞

面对日趋严格的环保标准,部分燃煤电厂通过超净排放改造,提高SCR、ESP和WFGD等常规污控装置的工作能力,实现多污染物高效协同脱除,使 SO_2 、 NO_x 、烟尘等主要污染物排放指标基本达到燃气机组水平,对汞等重金属也表现出明显的协同脱除作用,其原因是超净排放脱硝环节提高了烟气总汞中 Hg^{2+} 的比例,在脱硫过程中实现了汞的高效协同脱除,但更多的汞转移到脱硫石膏中,在石膏的资源化利用过程中易导致汞的二次释放污染^[14]。

为达到10 mg/m^3 的烟尘超净排放标准,可在WFGD后增加湿式静电除尘装置(WESP),其除尘原理与传统ESP相同,但使用连续水膜清灰代替传统振打清灰,实现了更高的除尘效率,可同时脱除烟气中的细颗粒物、 SO_3 及汞等重金属,是实现超净排放的终端污控设备^[15]。经过ESP和WFGD协同脱汞后,烟气残余总汞量较低,WESP能够继续去除剩余的大部分 Hg^p 和 Hg^{2+} ,且对 Hg^0 也具有一定的脱除作用,通过SCR+ESP+WFGD+WESP协同脱除后,烟气中汞含量远低于30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的国家标准,实现了烟气高效脱汞,但脱除的汞进入脱硫石膏和飞灰等固相产物,仍会造成汞的二次污染,未能从根本上隔绝汞进入环境^[16]。此外,WESP对污染物的脱除效果受烟气流速影响较大,脱汞效率不稳定,且脱除的汞进入湿电废水中,后续净化处理成本较高^[17-18]。

2 贵金属基可再生脱汞吸附剂

汞具有能够与 Pd、Pt、Au、Ag、Ir 等贵金属发生汞齐化反应、生成合金的特殊性质,从而使多种贵金属元素具有潜在的脱汞性能,且加热后汞齐能够发生分解,被捕获的汞得以释放,从而实现脱汞吸附剂的再生。由于贵金属成本较高,常见应用方式是利用活性炭、 Al_2O_3 等作为载体,制备负载型吸附剂。

试验表明,Pb 能够实现长时间高效脱汞。Hou 等^[19]研究发现,以 Al_2O_3 为载体的 Pb 吸附剂在 270 °C 下获得了 90% 以上的脱汞效率,在 400 °C、 N_2 气氛下加热 1 h 即可使 Hg 从吸附剂中分离,失活的 Pb/ Al_2O_3 吸附剂得到再生,在 5 次循环再生脱汞试验中维持了高效稳定脱汞,表现出良好的再生性能。贵金属在吸附剂上的负载量、分散度和烟气中的酸性组分是脱汞效率的主要影响因素^[20]。试验发现,浸渍法制备的 Pb 吸附剂活性组分分散效果最好,有利于提高脱汞效率^[21]。一定范围内 Pb 和 Pt 在 Al_2O_3 上负载量的增加能够改善脱汞效果,但过高的负载量下脱汞效率反而下降,其原因在于分散率与吸附剂比面积的降低^[22]。西班牙 CISC 的 Rodríguez-Pérez 等采用碳为载体负载 5% 金后同样获得了非常好的脱汞性能和再生性能,在多次循环再生脱汞试验中获得了接近 100% 的脱汞效率,其脱汞能力来自于金汞齐反应和碳基载体对 Hg^{2+} 的捕获,使用后的吸附剂在 240 °C 下加热可实现汞的分离与回收^[23]。考虑到载金吸附剂成本较高,使用载银吸附剂同样可以获得良好的脱汞效果。Xu 等^[24]的研究表明,石墨烯载银吸附剂在 25 °C 下的 6 次循环再生脱汞试验中维持了较高的脱汞效率,且抗酸性气体效果好,但高温下脱汞效率大幅降低,仅适用于常温脱汞。

贵金属吸附剂虽然可实现接近完全脱汞,但成本限制使得高效回收成为吸附剂应用的必要条件。 Fe_3O_4 纳米颗粒具有比表面积大,磁特性好等理化特性,通过化学修饰法制备 Ag 包裹的 Fe_3O_4 颗粒作为复合吸附剂可同时实现高效再生与脱汞,且易于从飞灰中筛选回收,防止汞进入环境。孙青柯等^[25]利用固定床吸附试验考察了磁性 Fe_3O_4 -Ag 复合纳米颗粒的脱汞性能,结果表明,脱汞效率达 90% 以上,经过 350 °C 高温处理后, Hg^0 完全从吸附剂中分离,5 次循环活化吸附试验中脱汞效率几乎不变,说明吸附剂再生性能好且活化过程简便。Dong 等^[26]

提出采用天然沸石作为载体合成 Ag 纳米颗粒负载的磁性吸附剂,获得了较好的脱汞性能和再生循环性能。虽然这些磁性吸附剂脱汞效率较高,但是合成过程复杂,成本较高,适用环境条件苛刻,目前仅处于试验阶段。

3 金属氧化物基可再生脱汞吸附剂

Fe、Mn、Ce 等过渡金属元素的氧化物具有特殊的晶体结构,具有一定的储氧能力,可通过晶格氧和化学吸附氧吸附氧化烟气中的 Hg^0 ,而烟气中的 O_2 可补充被消耗的晶格氧和化学吸附态氧,实现持续高效脱汞,氧化生成的 HgO 经高温处理分解,完成吸附剂的再生活化。

锰氧化物具有一定的脱汞能力。Xu 等^[27]在 150 °C、 $\text{N}_2+4\% \text{O}_2$ 气氛下测试了 MnO_x /石墨烯吸附剂的脱汞效率和再生能力,发现脱汞效率超过 90% 且活化再生性能良好。文献[28]在高表面积 γ - Al_2O_3 上负载 12% 的 MnO_2 作为蜂窝状堇青石上覆盖的薄层(40 μm) 制备而成的脱汞吸附剂,在 50 ~ 300 °C 内获得了良好的脱汞效果,但温度更高时会导致汞的脱附,500 °C 下加热可实现吸附剂的活化再生。

某些多金属氧化物复合吸附剂可产生一定的协同作用从而促进汞的脱除。Xie 等^[29]利用浸渍法制备了以柱状活性焦为载体的 Mn-Ce 复合金属氧化物吸附剂进行脱汞试验,在 190 °C、 N_2+O_2 气氛下获得了 94.87% 的脱汞效率。由于 CeO_2 具有巨大的储氧体积,可以补充 MnO_x 中的晶格氧空位,并利用烟气中的剩余 O_2 补充自身被消耗的晶格氧,实现脱汞能力再生。Zr-Mn 双金属氧化物吸附剂中的高价锰能够促进被吸附的 Hg^0 氧化,Zr 的加入显著增加了脱汞能力,试验中得到的单位质量吸附剂汞吸附量最高为 5 mg/g,远高于以往贵金属基吸附剂 0.044 ~ 0.5 mg/g 的水平,在 350 °C 下加热实现吸附剂再生,实现了高效低成本脱汞,但脱汞能力受 SO_2 影响较大^[30]。Zeng 等^[31]使用低温等离子体处理脱汞后的 FeMnO_x 磁性吸附剂,补充了脱汞过程中被消耗的晶格氧,实现了脱汞能力的高效再生。

总体来看,贵金属和金属氧化物吸附剂的优点在于脱汞效率极高而再生活化工艺简单,但过高的运行成本限制了在工业上的应用。烟气组分与温度也是影响脱汞效率的重要因素。 SO_2 、 H_2S 等酸性组分能够与吸附剂反应生成金属硫化物覆盖脱汞活性

位点,导致汞与活性位点结合的几率减少,脱汞效率降低,而 O_2 可以促进 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转化从而促进汞的脱除。吸附剂适用温度集中于 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 内,较低的适用温度决定了吸附剂应设置在烟道中烟温较低的位置,考虑到吸附剂回收工序,实际应用中可在脱硝出口后、ESP前喷射吸附剂。

为同时实现汞的彻底脱除与较低的运行成本,脱汞吸附剂必须满足以下3个条件:①脱汞效率高;②脱汞后的吸附剂可有效回收再生、循环使用;③吸附剂再生活化过程中,被脱除的汞可富集回收,避免汞进入环境造成污染。因此,有必要开发新型可再生脱汞吸附剂。

4 可再生磁珠脱汞吸附剂

飞灰是燃煤电厂产生的主要固体废弃物,其中的含铁组分在高温下分解、氧化生成的磁珠对汞具有一定的氧化脱除能力,具有潜在的应用价值^[32-33]。通过提取磁珠制取脱汞吸附剂可以实现变废为宝,以“废”脱“毒”。2015年我国粉煤灰产量达6.2亿t^[34],不同飞灰中磁珠含量在0.5%~18.1%^[35]范围内,按1%的分选比例保守估计,磁珠年产量可达620万t,将为脱汞吸附剂的制备提供充足的原材料,且成本极低。不同飞灰中磁珠含量和晶型相差明显,导致原始磁珠脱汞能力较弱,增强低氯烟气中的磁珠脱汞性能是吸附剂开发面临的首要问题。

通过试验开发了磁珠负载 Co_3O_4 或 $CuCl_2$ 的改性方法以增强脱汞性能,并在模拟烟气中验证了改性磁珠的脱汞性能,验证了吸附剂循环再生能力与抗烟气组分干扰的能力。

4.1 改性磁珠抗烟气干扰能力

燃煤锅炉烟气组分复杂多变,其中的 SO_2 、 NO 等酸性组分通过竞争吸附、消耗吸附剂表面化学吸附态氧或晶格氧等途径对脱汞效率产生影响^[36-38],良好的抗烟气组分干扰能力是吸附剂实际应用的基础。在试验室小型试验台架上测试了酸性气体组分对不同方法改性磁珠脱汞效率的影响,如图1所示。

通过对比负载 Co_3O_4 或 $CuCl_2$ 两种改性磁珠在复杂烟气气氛下的脱汞效率,发现 $CuCl_2$ 改性效果更佳,具有良好的抗酸性气体干扰能力。在烟气组分中添加 $1\ 200\times 10^{-6}\ SO_2$ 或 $300\times 10^{-6}\ NO$ 后, Co_3O_4 负载改性磁珠脱汞效率出现明显下降,在 NO 存在的情况下脱汞能力减弱尤为明显,进一步添加4%

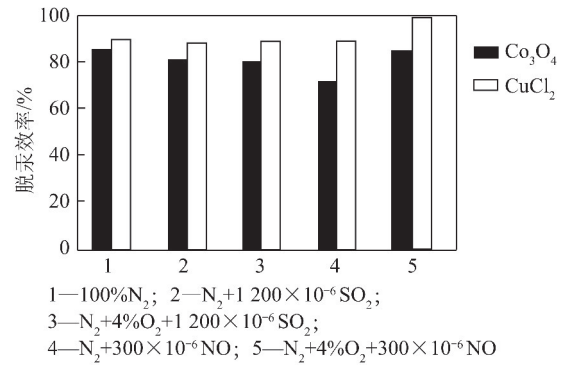


图1 酸性气体对脱汞效率的影响

Fig. 1 Effect of acid gas on mercury removal efficiency

O_2 后,脱汞能力部分恢复,但仍较 $CuCl_2$ 改性磁珠差,后者在不同烟气组分中均保持了90%左右的脱汞效率。

4.2 改性磁珠脱汞效率受烟温影响规律

烟气温度是影响吸附剂脱汞效率的重要因素。对于实际烟气,其温度随锅炉负荷波动而不断发生变化,为实现高效稳定脱汞,要求吸附剂在一定温度范围内能够维持较高的脱汞效率。在不同烟气温度下对2种改性磁珠的脱汞效率进行了试验,如图2所示。

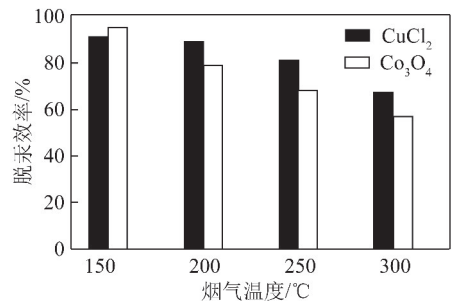


图2 烟气温度对脱汞效率的影响

Fig. 2 Effect of flue gas temperature on mercury removal efficiency

试验发现,2种改性磁珠的最佳脱汞温度均为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, $CuCl_2$ 改性磁珠在较大温度范围内表现出了更为稳定的脱汞效率,对高温烟气具有更好的适应能力。在实际应用中,应将改性磁珠在烟气温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右处喷入,因此吸附剂喷射装置应设置在ESP前。

4.3 改性磁珠循环脱汞能力

吸附剂的高效循环使用可以突破成本限制,是实现工业应用的重要条件。对进行脱汞试验后的改性磁珠,使用高温热处理法进行再生,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、低氯模拟烟气($N_2 + 4\% O_2 + 12\% CO_2 + 1\ 200\times 10^{-6} SO_2 +$

300×10^{-6} NO + 10×10^{-6} HCl) 条件下进行多次吸附-再生循环试验,结果如图3所示。

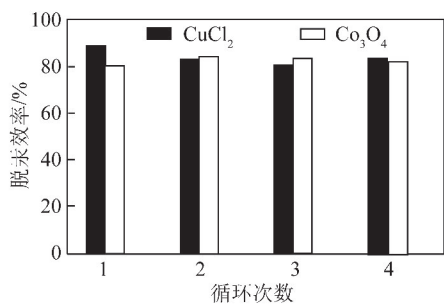


图3 循环再生脱汞效率

Fig. 3 Mercury removal efficiency used by regenerable sorbents

对比2种改性磁珠的4次吸附-再生循环脱汞效率,发现 Co_3O_4 和 CuCl_2 改性磁珠的循环脱汞效率均维持在80%左右,实现了高效稳定再生。

综合考虑改性磁珠制备工艺复杂程度、抗烟气组分干扰能力、不同温度下的脱汞效率及循环再生效果, CuCl_2 改性磁珠更适用于燃煤电厂实际烟气脱汞。

4.4 磁珠吸附剂喷射脱汞工艺路线

结合 CuCl_2 改性磁珠作为可再生循环脱汞吸附剂的思路,提出配套飞灰磁珠脱汞工艺路线^[39],如图4所示。

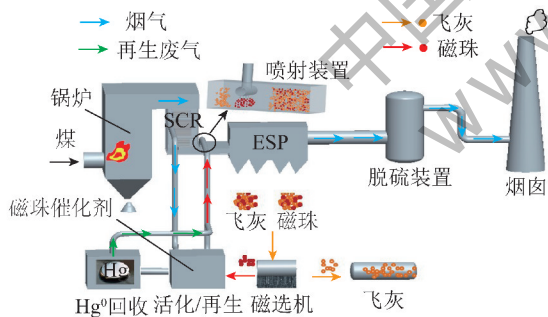


图4 飞灰磁珠脱汞工艺路线图

Fig. 4 Technological process for the application of magnetopheres

磁珠吸附剂喷射脱汞流程包括:①磁选机分离磁珠;②磁珠吸附剂的改性制备;③在静电除尘器最后一级电场前喷入磁珠吸附剂捕获 Hg^0 ;④磁珠随飞灰一同被除尘器捕获;⑤再次磁选分离磁珠;⑥磁珠的活化再生与汞的回收利用;⑦磁珠循环利用。整套磁珠脱汞设备由4部分组成:磁选装置、活化装置、喷射装置和汞回收装置。该工艺流程简单、初次投资小,适用于对存量机组进行改造。未来

研究方向将集中于开发适用于中试试验平台的、可工业放大的吸附剂喷射装置和控制系统,进行喷射脱汞试验,测定达到烟气汞排放标准所需的吸附剂用量及喷入的吸附剂对烟气流动的影响,并进行运行成本估算。

5 结论及展望

1) 污染物控制装置协同脱汞技术运行成本低,无需增加新设备,适用于存量机组改造,但应采取技术手段进一步开发其协同脱汞能力;研发适用于 Hg^0 氧化的催化剂,提高烟气中 Hg^{2+} 比例,为后续 WFGD 脱汞创造有利条件;改进 ESP 结构,增强对 Hg^0 的捕获能力;采取控制脱硫浆液温度、pH 值,添加 Cl^- 等方式,抑制 Hg^{2+} 还原,阻止汞的再释放。

2) 贵金属和金属氧化物基吸附剂具有脱汞效率高且再生活化工艺简单的特点,但制备与使用成本过高,其研发仍处于初始阶段。未来研究方向应着重于提高吸附剂的回收与循环利用性能,可通过采用负载性能更佳的基底材料、提高贵金属和金属氧化物的分散度来实现。此外,还应开发抗酸性气体中毒效果好的吸附剂。

3) CuCl_2 改性磁珠能够实现低氯复杂烟气环境中的高效稳定脱汞,且再生循环能力优良。设计了磁珠吸附剂喷射脱汞工艺流程:磁选机分离磁珠;磁珠吸附剂的改性制备;喷射脱汞;磁珠随飞灰一同被除尘器捕获;再次磁选分离;磁珠的活化再生与汞的回收利用,最终实现磁珠的循环利用。该方法兼顾了高效脱汞与较低的运行成本,通过回收再利用有效避免汞进入环境造成污染,实现了煤中汞与环境的隔绝。

参考文献 (References):

- [1] Unep. Global mercury assessment 2013: Sources, emissions, releases and environmental transport [R]. 2013.
- [2] 宋国君,赵英爽,耿建斌,等.中美燃煤电厂空气污染物排放标准比较研究[J].中国环境管理,2017(1):21-28.
Song Guojun, Zhao Yingjiong, Geng Jianbin, et al. A comparative study on the emission standards for coal-fired power plant between USA and China [J]. Chinese Journal of Environmental Management, 2017(1):21-28.
- [3] 许月阳,薛建明,王宏亮,等.燃煤烟气常规污染物净化设施协同控制汞的研究[J].中国电机工程学报,2014,34(23):3924-3931.

- Xu Yueyang, Xue Jianming, Wang Hongliang, et al. Research on mercury collaborative control by conventional pollutants purification facilities of coal-fired power plants[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(23):3924-3931.
- [4] Padak B, Wilcox J. Understanding mercury binding on activated carbon[J]. Carbon, 2009, 47(12):2855-2864.
- [5] 杨建平, 赵永椿, 张军营, 等. 燃煤电站飞灰对汞的氧化和捕获的研究进展[J]. 动力工程学报, 2014, 34(5):337-345.
- Yang Jianping, Zhao Yongchun, Zhang Junying, et al. Research process on mercury oxidation and capture with fly ash of coal-fired power plant[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2014, 34(5):337-345.
- [6] 李洋, 陈敏东, 薛志钢, 等. 燃煤电厂协同脱汞研究进展及强化措施[J]. 化工进展, 2014, 33(8):2187-2191.
- Li Yang, Chen Mindong, Xue Zhigang, et al. Research on synergistic mercury removal of coal-fired power plants[J]. Chemistry Industry and Engineering Progress, 2014, 33(8):2187-2191.
- [7] 王运军, 段钰锋, 杨立国, 等. 燃煤电站布袋除尘器和静电除尘器脱汞性能比较[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(1):23-29.
- Wang Yunjun, Duan Yufeng, Yang Liguang, et al. Comparison of mercury removal characteristic precipitators of coal-fired power plants[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(1):23-29.
- [8] 王鹏, 骆仲泐, 徐飞, 等. 复合式静电除尘器脱除电厂排放PM_{2.5}研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11):1789-1792.
- Wang Peng, Luo Zhongyang, Xu Fei, et al. PM_{2.5} removal from coal-fired power plant with combined ESP and pulse charge pretreatment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(11):1789-1792.
- [9] Lu Y, Rostam-Abadi M, Chang R, et al. Characteristics of fly ashes from full-scale coal-fired power plants and their relationship to mercury adsorption[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(4):2112-2120.
- [10] 殷立宝, 嵇玉群, 徐齐胜, 等. 中国燃煤电厂汞排放规律[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(29):1-10.
- Yin Libao, Zhuo Yuqun, Xu Qisheng, et al. Mercury emission from coal-fired power plants in China[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(29):1-10.
- [11] 杨宏旻, Liu Kunlei, Cao Yan, 等. 电站烟气脱硫装置的脱汞特性试验[J]. 动力工程, 2006, 26(4):554-557, 567.
- Yang Hongmin, Liu Kunlei, Cao Yan, et al. Demercurization property of flue gas desulfurization installations in power plants[J]. Journal of Power Engineering, 2006, 26(4):554-557, 567.
- [12] 陈传敏, 张建华, 俞立. 湿法烟气脱硫浆液中汞再释放特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(5):48-51.
- Chen Chuanmin, Zhang Jianhua, Yu Li. Study on the characteristics of mercury reemission from wet flue gas desulfurization solution[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(5):48-51.
- [13] Wo J, Zhang M, Cheng X, et al. Hg²⁺ reduction and re-emission from simulated wet flue gas desulfurization liquors[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2-3):1106-1110.
- [14] 宋畅, 张翼, 郝剑, 等. 燃煤电厂超低排放改造前后汞污染排放特征[J]. 环境科学研究, 2017, 30(5):672-677.
- Song Chang, Zhang Yi, Hao Jian, et al. Mercury emission characteristics from coal-fired power plant before and after ultra-low emission retrofitting[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(5):672-677.
- [15] 赵永椿, 马斯鸣, 杨建平, 等. 燃煤电厂污染物超净排放的发展及现状[J]. 煤炭学报, 2015, 40(11):2629-2640.
- Zhao Yongchun, Ma Siming, Yang Jianping, et al. Status of ultra-low emission technology in coal-fired power plant[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(11):2629-2640.
- [16] 钟晨曦. 燃煤电厂现有烟气净化系统协同脱汞的效率分析[J]. 电力科技与环保, 2015(6):16-19.
- Zhong Chenxi. Efficiency analysis about synergic mercury removal technology for existing flue-gas cleaning devices of coal-fired power plant[J]. Electric Power Environmental Protection, 2015(6):16-19.
- [17] 陈瑶姬. 燃煤电厂超低排放系统中烟气汞的迁移规律研究[J]. 电力科技与环保, 2017(1):9-11.
- Chen Yaoji. Migration law of flue gas mercury from coal-fired plant ULE system[J]. Electric Power Environmental Protection, 2017(1):9-11.
- [18] 莫华, 朱法华, 王圣, 等. 湿式电除尘器在燃煤电厂的应用及其对PM_{2.5}的减排作用[J]. 中国电力, 2013(11):62-65.
- Mo Hua, Zhu Fahua, Wang Sheng, et al. Application of WESP in coal-fired power plants and its effect on emission reduction of PM_{2.5}[J]. Electric Power, 2013(11):62-65.
- [19] Hou W, Zhou J, Yu C, et al. Pd/Al₂O₃ sorbents for elemental mercury capture at high temperatures in syngas[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(23):9909-9914.
- [20] Antonia Lopez-Anton M, Fernandez-Miranda N, Rosa Martinez-Tarazona M. The application of regenerable sorbents for mercury capture in gas phase[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(24):24495-24503.
- [21] 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.
- [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] Rodriguez-Perez J, Antonia Lopez-Anton M, Diaz-Somoano M, et al. Regenerable sorbents for mercury capture in simulated coal combustion flue gas[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260:869-877.
- [24] Xu H, Qu Z, Huang W, et al. Regenerable Ag/graphene sorbent for elemental mercury capture at ambient temperature[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 476:83-89.

- [25] 孙青柯,黄亚继,王靓,等. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ 复合纳米颗粒吸附剂脱汞性能实验研究[J]. 化工进展, 2017, 36(3): 1101-1106.
Sun Qingke, Huang Yaji, Wang Liang, et al. Experimental study on mercury removal efficiencies of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ composite nanoparticles[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(3): 1101-1106.
- [26] Dong J, Xu Z, Kuznicki S M. Mercury removal from flue gases by novel regenerable magnetic nanocomposite sorbents[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3266-3271.
- [27] Xu H, Qu Z, Zong C, et al. $\text{MnO}_x/\text{graphene}$ for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6823-6830.
- [28] Scala F, Anacleria C, Cimino S. Characterization of a regenerable sorbent for high temperature elemental mercury capture from flue gas[J]. Fuel, 2013, 108: 13-18.
- [29] Xie Y, Li C, Zhao L, et al. Experimental study on Hg^0 removal from flue gas over columnar $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{activated coke}$ [J]. Applied Surface Science, 2015, 333: 59-67.
- [30] Xie J, Qu Z, Yan N, et al. Novel regenerable sorbent based on Zr-Mn binary metal oxides for flue gas mercury retention and recovery[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 206-213.
- [31] Zeng X, Xu Y, Zhang B, et al. Elemental mercury adsorption and regeneration performance of sorbents FeMnO_x , enhanced via non-thermal plasma[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 503-512.
- [32] Galbreath K C, Zygarlicke C J, Tibbetts J E, et al. Effects of NO_x , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and HCl on mercury transformations in a 7-kW coal combustion system[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(4): 429-448.
- [33] Dunham G E, DeWall R A, Senior C L. Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(2-3): 197-213.
- [34] 钟常运,王洪江,吴爱祥,等. 全尾砂膏体充填粉煤灰活性效应研究[J]. 金属矿山, 2017(2): 184-187.
Zhong Changyun, Wang Hongjiang, Wu Aixiang, et al. Study on fly ash activation of paste backfill with unclassified tailings[J]. Metal Mine, 2017(2): 184-187.
- [35] Vassilev S V, Menendez R, Borrego A G, et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates[J]. Fuel, 2004, 83(11): 1563-1583.
- [36] Hu C, Zhou J, Luo Z, et al. Oxidative adsorption of elemental mercury by activated carbon in simulated coal-fired flue gas[J]. Energy & Fuels, 2011, 25: 154-158.
- [37] Guedes A, Valentim B, Prieto A C, et al. Characterization of fly ash from a power plant and surroundings by micro-Raman spectroscopy[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73(3/4): 359-370.
- [38] 屈文麒,刘晶,袁锦洲,等. NO对未燃尽炭吸附汞影响的机理研究[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(3): 523-526.
Qu Wenqi, Liu Jing, Yuan Jinzhou, et al. Effect of nitric oxide on mercury adsorption capacity on unburned carbon[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(3): 523-526.
- [39] Yang J, Zhao Y, Zhang J, et al. Regenerable cobalt oxide loaded magnetosphere catalyst from fly ash for mercury removal in coal combustion flue gas[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(24): 14837-14843.

(上接第 28 页)

- [34] 郭蕾. 水污染物排放总量控制研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2010.
- [35] 杨波,尚秀莉. 日本环境保护立法及污染物排放标准的启示[J]. 环境污染与防治, 2010(6): 94-97.
Yang Bo, Shang Xiuli. Enlightenment of Japan's environmental protection legislation and emission standards[J]. Environmental Pollution and Control, 2010(6): 94-97.
- [36] 赵华林,郭启民,黄小赠. 日本水环境保护及总量控制技术政策的启示——日本水污染物总量控制考察报告[J]. 环境保护, 2007(24): 82-87.
Zhao Hualin, Guo Qimin, Huang Xiaozeng. Enlightenment of Japanese environmental protection and total amount control of water and technology policy: Investigation report on total amount control of water pollution in Japan[J]. Environmental Protection, 2007(24): 82-87.
- [37] 梁淑轩,孙汉文. 中国工业废水污染状况及影响因素分析[J]. 环境科学与技术, 2007(5): 43-47, 118.
Liang Shuxuan, Sun Hanwen. Industrial wastewater in china: pollution and affecting factors analysis[J]. Environmental Science & Technology, 2007(5): 43-47, 118.
- [38] 邓佳佳. 燃煤电厂烟气脱硫吸收塔内过程优化及脱硫废水的零排放处理[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [39] 牛建敏,钟昊亮,熊晔. 美国、欧盟、日本等地污水处理厂水污染物排放标准对比与启示[J]. 资源节约与环保, 2016(6): 301-302.
Niu Jianmin, Zhong Haoliang, Xiong Ye. Enlightenment and comparison on wastewater treatment plant water discharge standard of pollutants from United States, European Union, Japan[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2016(6): 301-302.
- [40] 陈瑶,刘红磊,卢学强,等. 我国行业水污染物排放标准的制定现状、问题及建议[J]. 环境保护, 2016(19): 51-55.
Chen Yao, Liu Honglei, Lu Xueqiang, et al. China's industrial emission standards in water pollutants: status, problems and suggestion[J]. Environmental Protection, 2016(19): 51-55.