

燃煤电厂汞排放与控制技术研究进展

段钰锋,朱纯,余敏,姚婷,赵士林,汤红健,黄天放,刘猛

(东南大学 能源与环境学院 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室,江苏 南京 210096)

摘要:燃煤锅炉排放的汞已成为我国最大的人为汞排放污染源。汞具有神经剧毒性、大气迁移性和生物累积性等特征,对自然环境和人类健康构成严重危害,已在全球范围内引起广泛关注。目前我国燃煤电厂汞排放控制主要采用现有污染物控制装置(APCDs)的协同脱汞技术。随着我国燃煤电厂“近零排放”目标的实施,烟气汞排放浓度、灰渣和废水汞含量的排放限值将日趋严格。笔者首先概述了当前我国燃煤电厂汞污染物大气排放标准快速更新的现状,指出应对日趋严格的汞排放限值需要对燃煤锅炉系统进行深度脱汞。然后介绍了烟气汞浓度检测技术的发展,以应对大气汞排放浓度的监测和监管。第三,综述了燃煤脱汞技术,详述了 APCDs 协同脱汞、烟气喷射吸附剂脱汞技术的研究进展,指出了新型脱汞吸附剂的研发趋势。第四,论述了我国燃煤电厂正在实施的超低排放改造对汞减排的效果。最后,针对目前燃煤电厂脱汞技术存在的问题,提出前瞻性的脱汞研究课题,以期对燃煤电厂实现“汞零排放”和副产物中汞的稳定化提供科学参考。

关键词:燃煤电厂;汞排放;烟气汞检测;脱汞技术;脱汞吸附剂;超低排放;协同脱汞

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)02-0001-17

Research progress on mercury emission and control technologies in coal-fired power plants

DUAN Yufeng, ZHU Chun, SHE Min, YAO Ting, ZHAO Shilin, TANG Hongjian, HUANG Tianfang, LIU Meng

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Mercury emissions from coal-fired boilers have been the largest anthropogenic source of mercury pollution in China. With the characteristics of neurotoxicity, atmospheric mobility and bioaccumulation, mercury brings a serious harm to the natural environment and human health, which has aroused a worldwide concern. At present, mercury control is mainly based on the synergistic removal techniques by utilizing the conventional air pollution control devices (APCDs) in China's coal-fired power plants (CFPPs). Along with accomplishment of the "near-zero emissions" target, mercury emission limits for the flue gas, fly ash and waste water in power plant will be further tightened. This paper firstly summarizes the current status of rapid update of atmospheric emission standards for mercury pollutants from CFPPs in China, and points out that it is necessary to carry out the deeper mercury removal for coal-fired boiler systems in response to increasingly stringent mercury emission limits. Secondly, the technologies progress in the flue gas mercury measurement is introduced to meet the requirement of atmospheric mercury monitoring and regulation. Thirdly, the removal technologies for mercury from coal combustion are reviewed, especially the research progress in techniques regarding mercury removal by APCDs and flue gas sorbent injection. The development trend of new mercury removal adsorbents is proposed. Fourthly, the removal effect of ultra-low emission retrofit implemented in CFPPs in China on mercury emission reduction has been discussed. Finally, a prospective mercury removal research topic is proposed considering the problems existed in current mercury removal techniques, which aims to provide a scientific reference for the realization of "near-zero mercury emission" and the stabilization of mercury in coal combustion by-products in CFPPs.

Key words: coal-fired power plant; mercury emission; flue gas mercury monitoring; mercury removal technologies; mercury removal sorbent; ultra-low emission; mercury synergistic removal

收稿日期:2018-12-20;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18122010

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600203);国家自然科学基金资助项目(51876039,51576044,51376046)

作者简介:段钰锋(1963—),男,河北石家庄人,教授,博士生导师,主要从事燃煤电厂汞和重金属控制技术研究。E-mail: yfduan@seu.edu.cn(通讯作者)

引用格式:段钰锋,朱纯,余敏,等.燃煤电厂汞排放与控制技术研究进展[J].洁净煤技术,2019,25(2):1-17.

DUAN Yufeng, ZHU Chun, SHE Min, et al. Research progress on mercury emission and control technologies in coal-fired power plants[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(2): 1-17.



移动阅读

0 引言

重金属汞是继粉尘、 SO_x 、 NO_x 之后的燃煤第四大污染物,具有神经剧毒性、大气迁移性、生物累积性和隐蔽潜伏性等特征,对自然环境和人类健康构成严重危害,已在全球范围内引起了广泛关注。气态单质汞(Hg^0)是燃煤汞排放的主要存在形式,可在大气中发生一系列的转化形成颗粒态汞(Hg^p)和氧化态汞(Hg^{2+}),参与生物地球化学循环^[1]。中国的大气汞排放占全球总量的27%^[2],煤燃烧是大气人为汞排放的最主要来源,占汞排放总量的37%~54%^[3]。中国环境与发展国际合作委员会2011年工作年会报告^[4]指出,中国大气汞排放中约19%来自燃煤电厂,33%来自燃煤工业锅炉,燃煤汞排放份额与美、欧50%的比例相当^[5-6]。针对我国“富煤、贫油、少气”的能源资源特征,中国工程院《中国煤炭清洁高效可持续开发利用战略研究》^[7]表明,截至2030年,我国煤炭消费占比仍将高达50%~55%。由此可见,煤炭资源在未来相当长时期内仍将是我国能源结构的重要组成部分。因此,长期来看我国仍然面临着比其他国家更为严峻的汞污染现状。

1 汞排放标准

2011年12月16日,美国环保署(EPA)颁布了汞及其有毒有害气体排放限制标准^[8],规定了2004年1月30日以后新建的燃煤电站锅炉的汞排放限值(表1)。加拿大出台了国家汞排放标准,对现有电厂以省为单位进行总量控制,指出2018年年底汞的排放量应减少80%以上,对新建电厂规定了汞的排放限值(表2)。

表1 美国新建燃煤电厂汞排放限值^[8]

Table 1 Mercury emission limits for newly built coal-fired power plants^[8]

煤种	排放限值/ ($\text{kg} \cdot (\text{TW} \cdot \text{h})^{-1}$)	排放限值/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
烟煤	9	0.007
次烟煤(降水量>635 mm/a)	30	0.020
次烟煤(降水量<635 mm/a)	44	0.035
褐煤	80	0.060
煤矸石	7.3	0.006

德国于2004年修订了《大型燃烧装置法》(GFAVO),规定了燃煤电厂汞的排放限值,即汞及其化合物的日均排放不得超过 0.03 mg/m^3 ^[8]。

表2 加拿大新建燃煤电厂汞排放限值^[8]

Table 2 Mercury emission limits for new coal-fired power plants in Canada^[8]

煤种	排放限值/($\text{kg} \cdot (\text{TW} \cdot \text{h})^{-1}$)	排放限值/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
烟煤	3	0.002 3
次烟煤	8	0.006 2
褐煤	15	0.011 6
混煤	3	0.002 3

近年来,为减轻环保压力,减少国内空气质量的日益恶化,我国高度重视燃煤烟气汞排放的控制,并颁布了一系列全国性和地方性的排放标准。2015年1月1日起实施的《火电厂大气污染物排放标准(GB 13223—2011)》规定,燃煤电厂排放的汞及其化合物限值为 0.03 mg/Nm^3 ^[9]。中国环境与发展国际合作委员会特别政策研究组(SPS Team)建议,这一汞排放限值至2020年或将进一步严格修订为 $3 \mu\text{g/Nm}^3$ ^[10]。2015年5月,北京市环保局和质量技术监督局联合发布《锅炉大气污染物排放标准(DB 11/139—2015)》,规定锅炉大气汞及其化合物排放限值为 $0.5 \mu\text{g/Nm}^3$ ^[11]。2015年12月1日开始施行的上海环境保护局《大气污染物综合排放标准(DB 31/933—2015)》规定,自2017年1月1日起,全面执行汞及其化合物排放限值 0.01 mg/Nm^3 ^[12]。由此可见,随着国家和地方对大气汞排放限值的日趋严格,对燃煤电厂锅炉和工业锅炉进行深度脱汞技术的需求日渐强烈。

2 烟气汞浓度检测

随着我国环保部门对汞排放监控监管力度的加强,燃煤锅炉烟气汞浓度在线监测技术的研发和市场需求成为必然趋势。目前我国烟气汞监测设备的商业化发展较为滞后,烟气汞在线监测设备几乎全部依赖进口,价格昂贵。因此,研发具有我国自主知识产权的燃煤烟气在线汞监测技术装置具有重要的科研意义和巨大的经济社会和环保效益。

目前国际上广泛应用的燃煤烟气汞形态浓度测量方法主要有安大略湿化学法(Ontario hydro method, OHM)、碳吸附管法(EPA Method 30B)和连续排放检测系统(mercury continuous emission monitoring system, Hg-CEMS)^[13]。

2.1 安大略法(OHM)

安大略湿化学取样方法(OHM)来自美国ASTM D6784标准^[14],是针对燃煤烟气中 Hg^0 、 Hg^{2+} 、 Hg^p 的标准检测方法,已广泛应用于燃煤烟气汞取样测

试^[15-18]。OHM 烟气汞浓度等速取样系统如图 1 所示,取样温度保持 120 ℃,以防止汞蒸汽的凝结。取样系统主要包含由高硼硅玻璃取样管和电加热装置组成的取样枪、烟尘过滤器(纤维滤筒)、一组放在冰浴中的吸收瓶、流量计、真空表和抽气泵等。 Hg^p 由位于取样枪前端的玻璃纤维滤筒捕获; Hg^{2+} 由 3 个盛有 1 mol/L KCl 溶液的吸收瓶收集; Hg^0 由 1 个装有 5% HNO_3 +10% H_2O_2 (V/V) 溶液和 3 个装有 4% $KMnO_4$ (w/V)+10% H_2SO_4 (V/V) 溶液的吸收瓶收集,再由装有变色硅胶的吸收瓶吸收烟气中的水蒸汽。取样结束后,进行样品恢复,并对空白溶液和各吸收液样品进行消解,再利用冷原子吸收光谱(CVAAS)测定消解液中汞浓度并最终通过换算得到实际烟气中的气相汞浓度。

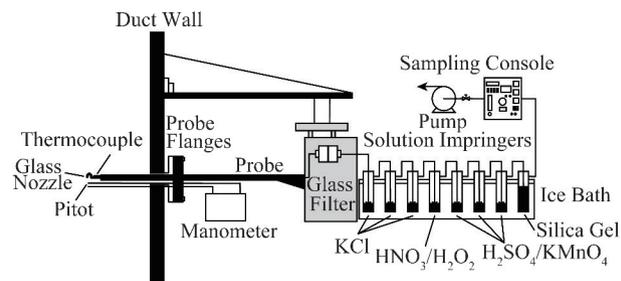


图 1 OHM 法取样系统

Fig. 1 Diagram of OHM sampling system

该方法被认为是固定污染源烟气汞形态测量的标准方法,适用于不同烟道位置的汞取样测试。其不足之处是现场取样操作以及取样后的样品消解分析等过程较繁琐,为降低误差,对取样测试人员的专业性提出了极高的要求。此外,在烟气含硫量较高的环境下,还原性 SO_2 的存在会严重影响 Hg^{2+} 的测试精度, KCl 溶液中 Hg^{2+} 易被 SO_2 还原为 Hg^0 ^[14]。

2.2 碳吸附管法(EPA Method 30B)

碳吸附管干法取样通过填充固体吸附剂的吸附管进行烟气汞采样,然后通过热分解方法进行汞含量测定,是美国环保署发布的标准方法(EPA Method 30B)^[19],取样系统如图 2 所示。在采样探头的顶端,安装一对填充有固体吸附剂的吸附管进行烟气汞取样。用于测量烟气总汞浓度的吸附管为两段式(图 3(a)),用于测量烟气汞形态浓度的价态汞吸附管为四段式(图 3(b)),吸附剂之间用惰性玻璃纤维隔开。碳吸附管分为总汞碳管和价态汞碳管,总汞碳管由 2 段吸附剂组成,烟气中气相总汞主要被前段吸附剂有效吸附;价态汞碳管由 4 段吸附剂组成,烟气中的 Hg^{2+} 被前 2 段选择性吸附剂有效

吸附, Hg^0 则完全穿透前 2 段吸附剂,进入后 2 段总汞碳管。采样后的固体吸附剂根据 EPA7471、EPA7473 方法进行相应的处理后,通过冷原子光谱吸收原理进行汞含量测定。

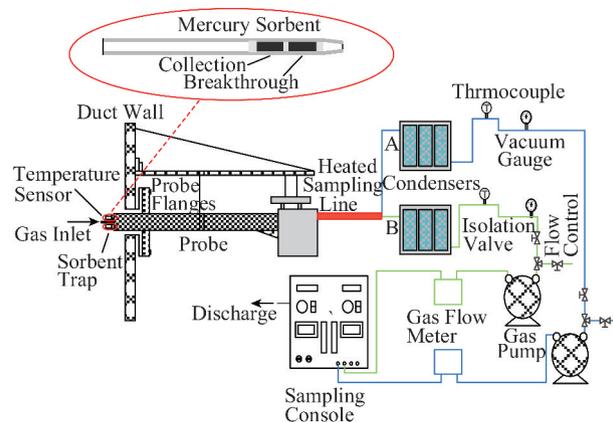


图 2 EPA Method 30B 取样系统

Fig. 2 Diagram of EPA Method 30B sampling device

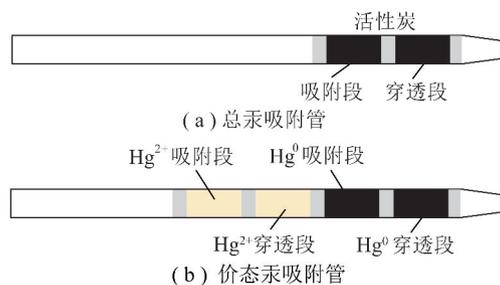


图 3 EPA 30B 汞吸附管

Fig. 3 EPA 30B carbon trap

EPA 制定了严格的质量保证以及质量控制(QA/QC)标准用以评价 EPA Method 30B 汞测试结果的准确性。EPA Method 30B 具有操作简单、方便、测量精度高等特点,但烟尘颗粒不入吸附剂中会极大地影响测量精度,因此目前主要应用于颗粒物浓度相对较低的取样测试点(如烟筒)。由于 EPA Method 30B 法与 OHM 法相比具有较为明显的优势,因此在离线汞测试方面,更倾向于采用 EPA Method 30B 的方法^[13]。

2.3 汞在线连续监测(Hg-CEMS)

汞在线连续监测主要是通过气相汞在线连续监测系统(Hg-CEMS)对烟气中的价态汞含量进行连续监测,详见美国环保署制定的 EPA Method 30A^[20]、PS12A^[21]方法。图 4 为 Hg-CEMS 系统,主要由采样探头、伴热管线、转换装置、元素汞校准器、离子汞校准器、汞分析仪、控制单元等系统模块组成^[22]。Hg-CEMS 原理示意如图 5 所示。

1) 采样系统。采样探头材质可选用不锈钢或

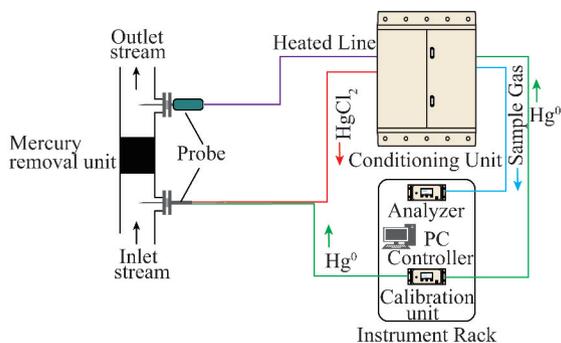


图4 Hg-CEMS 取样系统

Fig. 4 Diagram of Hg-CEMS sampling system



图5 Hg-CEMS 原理示意

Fig. 5 Schematic diagram of Hg-CEMS

涂覆石英的镍基合金 C276 等。探头内部加热可达 250 °C, 探头内过滤器可有效去除烟气中的颗粒物, 避免对 Hg-CEMS 测量造成影响。Hg-CEMS 配置稀释探头或惯性分离探头。采样探头备有动态加标口, 进行动态加标测试。

2) 转换装置。由于冷原子吸收光谱仪 (CVAAS) 和冷原子荧光光谱仪 (CVAFS) 只能测定

Hg^0 , 因此测定样品的总汞时, 必须将 Hg^{2+} 转化为 Hg^0 , 转换方法有湿化学还原法、热催化转化法和高温热转化法^[23]。

湿化学转化法是采用液体转化单元(如常用的氯化亚锡 SnCl_2) 将 Hg^{2+} 转化成 Hg^0 , 在结构上通常分为 2 路样气处理单元: ① Hg^{2+} 被完全去除, 仅剩 Hg^0 , 此时测量结果为 Hg^0 ; ② Hg^{2+} 被还原成 Hg^0 , 此时测量结果为气态总汞 Hg^T , 二者之差即为 Hg^{2+} 浓度。当使用 SnCl_2 时, 烟气中的 SO_2 会影响 Hg^{2+} 的转化, 对汞的形态分布有较大影响, 同时, 化学试剂存在寿命问题, 需要定期更换^[23-24]。

Hg^{2+} 的热催化法是在 400 °C 左右的温度下, 采用催化还原剂实现 Hg^{2+} 向 Hg^0 转化。热催化法面临的主要问题是酸性气氛下催化剂易中毒、寿命短, 对 Hg^{2+} 不能保持长时间的高转化率。

高温转化法是通过热解炉将气体加热到 750 °C 以上, Hg^{2+} 高温分解成气相 Hg^0 。这种转化技术要求在 Hg^{2+} 转化后迅速除去氧化性气体介质, 以防止降温过程对 Hg^0 的再次氧化作用; 同时降低气相组分中酸性气体对后续金汞齐效率的影响^[25]。高温直接转化法无需任何化学试剂和催化剂, 转化方法可控可靠, 但仪器的一次性投入较大, 精度要求较高。3 种转化方法的优缺点^[26-27]见表 3。

表 3 3 种 Hg^{2+} 转化方法对比^[26-27]Table 3 Comparison of three methods for Hg^{2+} conversion^[26-27]

转化方法	商业应用示范	优点	缺点
湿化学还原法	NIC SGM-8	转化精度高, 与 OHM 吻合度高	工作量大, 需进行化学废物处理, 工艺繁琐
热催化法	Durag HM-1400TR Thermo 北京雪迪龙 SCS-900Hg	有效防止元素汞的二次氧化	催化剂中毒及寿命有限, 必须依靠双检测或转化系统
高温热解法	Tekran 3300	二价汞转化效率高, 无需化学试剂和催化剂消耗	设备成本高, 汞测量单元要求精度高

3) 传输系统。用采样管线连接取样探头、转换器、样品处理设备和分析仪, 伴热采样管内有反吹气管(用于清洁探头)、校准气管。采样气体经过采样探头时, 经催化剂催化转化或高温转化。为避免 Hg^{2+} (如 HgCl_2) 溶于水, Hg^{2+} 和 Hg^0 被吸附, 伴热管线温度保持在 180 °C。采样气体进入预处理单元后首先经过气水分离器, 将采样气体的温度降至室温, 冷却后的采样气体经过二次过滤后进入分析仪单元。

4) 汞分析仪。汞分析检测单元用于测量烟气中的汞含量, 汞分析方法主要包括冷蒸气原子吸收光谱法 (CVAAS)、金汞齐与 CVAFS 结合、紫外差分

吸收光谱法 (UV-DOAS) 等。

5) 校准单元。分析仪校准方式一般采用 Hg^0 / Hg^{2+} 标准气体, 一种是在线监测系统自带的内置汞蒸气发生校准装置, 另一种是采用加标的方式从取样口加入标准样气进行校准。

6) 数据采集及传输单元。数据采集系统是连续排放监测系统的核心, 实现数据采集、存储、传输、形成报表等功能, 为环保部门提供监管依据。

采用 Hg-CEMS 进行监测, 可以实时获得连续的汞排放数据, 且无需人员现场采样监测, 具有测量精度高、 Hg^0 和 Hg^{2+} 同时监测等优点。但系统复杂、维护成本和难度均较高, 且设备昂贵, 因此该方法通

常用于测定固定烟道位置的汞排放数据。

2.4 OHM、30B 与 Hg-CEMS 对比

东南大学采用生物质活性炭制成 30B 总汞碳管^[28]和钙基选择性价态汞碳管^[29],应用于某燃煤电厂 660 MW 超低排放机组(图 6)烟气汞形态浓度的取样测试,并与 OHM 进行对比。在 100% BMCR 和 75% BMCR 两种机组负荷条件下,对选择性催化还原装置(SCR)前、SCR 后、静电除尘器(ESP)后、湿法烟气脱硫装置(WFGD)后、湿式静电除尘器(WESP)后的 5 个取样点进行烟气汞同时取样,以提高燃煤电厂汞测试的精度,结果见表 4。

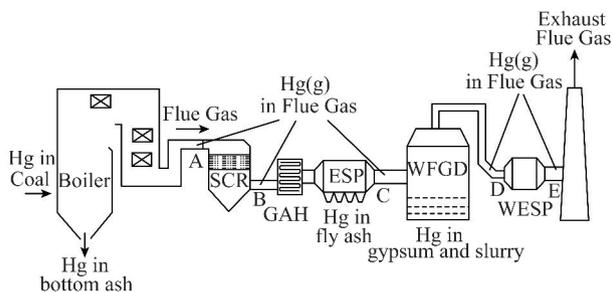


图 6 660 MW 燃煤电厂汞取样点分布

Fig. 6 Distribution of mercury sampling point in the 660 MW coal-fired power plant

表 4 EPA Method 30B 和 OHM 汞测试结果对比

Table 4 Comparison of mercury test results between EPA Method 30B and OHM

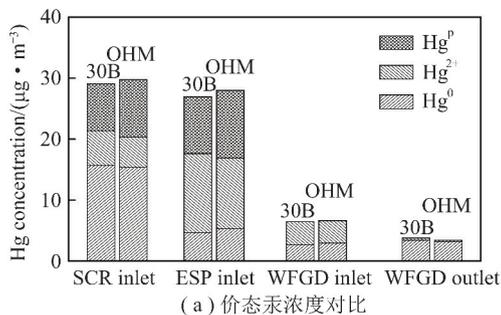
取样点	100% BMCR			75% BMCR		
	$C_{30B}/(\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3})$	$C_{OHM}/(\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3})$	相对偏差/%	$C_{30B}/(\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3})$	$C_{OHM}/(\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3})$	相对偏差/%
A	13.21	12.63	4.60	10.02	9.42	6.39
B	11.59	12.31	5.88	9.88	10.38	4.75
C	6.17	5.71	8.38	6.72	7.18	6.43
D	3.76	4.10	8.36	3.28	3.55	7.62
E	0.65	0.80	18.69	1.54	1.41	9.35

相同条件下,EPA Method 30B 碳吸附管法对烟气总汞、价态汞的浓度取样测试结果与 OHM 取样结果对比见表 4 和图 7。在 2 个锅炉机组负荷下,2 种方法测得的总汞和价态汞的相对偏差均满足 EPA Method 30B 的 QA/QC 精度控制要求。EPA Method 30B 具有操作简单、测试灵活性高、结果精确等特点;EPA Method 30B 碳吸附管法的汞形态测试精度完全满足 QA/QC 精度控制标准,可代替 OHM 对燃煤电厂锅炉机组烟气汞进行现场检测。

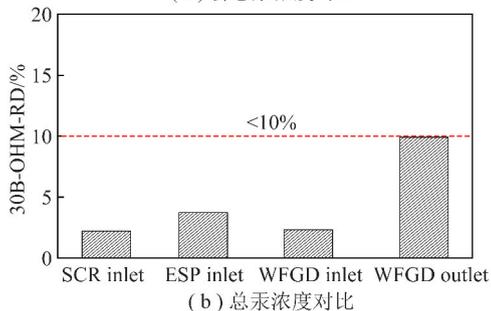
OHM 是固定源烟气汞形态测量的标准方法,适用于不同烟道位置的汞形态/浓度取样测试。然而,该方法前期配置溶液过程复杂繁琐,现场取样操作以及取样后的样品消解分析等步骤,均极易引入人为误差。这些因素限制了 OHM 的广泛应用。EPA Method 30B 具有操作简单方便、测量精度高等特点,具有广阔的应用前景,成为目前离线检测烟气汞形态/浓度的首选方法。Hg-CEMS 可以实现汞排放数据分形态连续在线监测。然而,受限于其系统复杂,设备昂贵,维护成本高等问题,该方法通常只应用于烟囱位置进行汞排放数据的实时在线监测。尚不能用于高含灰烟气中汞的在线检测。

3 燃煤脱汞技术

燃煤排放的烟气汞主要有 3 种形态: Hg^0 、 Hg^{2+}



(a) 价态汞浓度对比



(b) 总汞浓度对比

图 7 EPA Method 30B 和 OHM 烟气中汞形态浓度取样结果对比

Fig. 7 Comparison of mercury speciation/concentration sampling results for EPA Method 30B and OHM

和 Hg^0 。 Hg^{2+} (HgCl_2) 易溶于水,可被电厂的 WFGD/WESP 去除; Hg^0 以颗粒态形式存在,主要被电厂常规的静电除尘器/布袋除尘器(ESP/FF)去除; Hg^0 由于具有高挥发性、不溶于水,且可在空气中长时间存在,成为燃煤汞污染控制的重点和难点。

近20年,燃煤汞排放控制技术所经历的主要技术路线有:①以选煤及热处理技术为代表的燃烧前汞脱除技术;②以煤中添加剂为代表的燃烧中汞脱除技术,即在入炉煤中添加少量氧化剂(如卤化物),在燃烧过程中增加易被脱除的气态 Hg^{2+} 或 Hg^0 的份额;③燃烧后汞脱除技术,主要有利用燃煤电厂现有空气污染物控制装置(APCDs)协同脱汞和烟气喷射吸附剂脱汞技术。

3.1 燃烧前脱汞

燃烧前脱汞主要包括煤炭清洗分选、煤热解、化学法和生物法等,其中煤炭分选脱汞是燃烧前除汞的最主要方法。

煤炭分选脱汞的原理是利用煤与矿物的密度和疏水性差异来实现煤与矿物的分离,由于煤中的汞主要存在于矿物中,因此可在去除矿物的同时完成汞的脱除^[30]。物理选煤技术在一定程度上可降低燃煤烟气中的汞浓度,但洗脱的汞被转移到选煤废液中,易造成二次污染。目前,我国原煤的入选率为22%,远低于发达国家的40%~100%,提高原煤入选率是有效降低汞排放的方法之一。

煤热解是煤转化利用和清洁燃烧技术的前提。在热解过程中,煤中的汞析出,从而达到脱汞的目的。研究表明,在400℃,热解能去除烟煤中70%~80%的汞^[31],但目前热解除汞技术仍处于研究阶段。另外,化学法和微生物法脱汞也有较多研究^[32],但化学法成本较高,难以推广;微生物法清洁环保,具有较好的应用前景,但目前还处于研究阶段,距工程应用距离较远。

3.2 燃烧中脱汞

燃烧中汞脱除技术是在煤中添加氧化剂(如卤素等),通过燃烧调整影响汞的形态分布^[33],将 Hg^0 转化成易被脱除的 Hg^{2+} 或 Hg^p ,再利用后续的湿法脱硫、除尘装置脱除。高正阳等^[34]采用高温管式电加热炉,在煤中加入1%、2%、3%溴化钙进行燃烧试验,结果表明,溴化钙的添加使 Hg^p 的含量和比例均增加。马晶晶等^[35]在石英固定反应器上进行六枝烟煤中添加NaBr的燃烧试验,研究了煤粉燃烧过程中NaBr对汞形态的转化和NO还原规律的影响。结果表明,250~400℃时NaBr对 Hg^0 的氧化具有促进作用。潘卫国等^[36]利用数值模拟和试验相结合的方法研究了添加 NH_4Cl 对燃煤生成Hg和NO的影响,发现随着 NH_4Cl 加入量的增加,总汞中气态 Hg^0 和 Hg^{2+} 的比例均不同降低, Hg^p 比例增加,在合适的温度范围内 NH_3 有利于烟气脱硝。史晓宏等^[37]在300MW亚临界燃煤机组上开展了煤中添

加溴化钙协同脱汞的试验,结果表明当溴/煤质量比达到20 mg/kg时, Hg^{2+} 在气态总汞的质量分数从35%提高到90%以上(烟气汞测点位置在SCR后);在脱硫塔运行条件下,溴/煤比在50~100 mg/kg时可取得较高的脱汞效率,在100 mg/kg时脱汞效率最高。喻敏^[38]综述分析了氯元素对燃煤烟气脱汞的影响,并比较了Cl作为烟气组分、活性碳改性物以及燃料添加剂等3种方式对燃煤汞脱除的优缺点,结果见表5。

表5 不同氯添加方案的比较^[38]

Table 5 Comparison of different chlorine addition schemes^[38]

氯的添加方式	成本	难易程度	效果
烟气中注入 HCl/Cl ₂	高	难	好
氯改性活性炭	高	易	良
燃煤中添加氯化物	低	易	好

溴化添加剂脱汞技术在一台装备脱硝装置SCR、ESP和烟气湿法脱硫的600MW燃煤机组的应用结果表明^[39],脱汞效果显著。在煤里加入质量比 4×10^{-6} 溴,汞的净脱除率可达64%,总汞的控制率达80%;若加入 12×10^{-6} 溴,总脱汞率近88%。Zhao等^[40]在6kW CFB小型煤燃烧试验装置上进行煤中添加0.3% NH_4Br 试验,发现烟气中 Hg^0 和 Hg^{2+} 含量均减少, Hg^p 含量显著增加, Hg^0 转化率达78.85%。溴化添加剂脱汞技术具有效率高、成本低、操作简单等优点,具有广泛的应用前景。

3.3 烟气脱汞

3.3.1 APCDs 协同脱汞

选择性催化还原装置(SCR)能促进烟气中 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转化,有利于燃煤烟气中汞的脱除。研究表明,燃用烟煤时,在装有SCR的电厂烟气中 Hg^{2+} 含量为30%~98%^[41-42];燃用无烟煤时,其烟气中 Hg^{2+} 含量为0~26%^[43]。在SCR系统中,烟气中HCl含量升高有助于 Hg^0 的氧化,而 NH_3 会抑制 Hg^0 的氧化^[44-45]。在德国和荷兰,SCR设备入口和出口处的 Hg^0 含量从40%~60%降至2%~12%^[46]。在燃煤电厂中同时采用WFGD和SCR系统时,捕集的总汞含量最高可达90%^[47]。若除尘、脱硫、脱硝装置同时运行,其联合脱汞效率可达90%以上^[48]。

颗粒物控制装置(PCD)主要包括FF和ESP。烟气中的飞灰与气相汞相互作用,使部分汞吸附在飞灰表面,与飞灰一起被颗粒物控制装置捕捉。同时,飞灰对烟气中的 Hg^{2+} 也有一定的脱除作用。美

国 ICR (information collection request) 的统计结果^[49]表明,冷端静电除尘器(CS-ESP)、热端静电除尘器(HS-ESP)和 FF 的平均脱汞效率分别为 27%、4% 和 58%,其中 Hg^0 所占份额分别为 47%、66% 和 23%。PCD 对燃烧烟煤与亚烟煤排放的烟气汞具有非常高的脱除效果。ESP 对汞的脱除能力明显小于 FF,主要是由于在 FF 装置中滤袋表面形成的灰层与汞发生非均相氧化作用。

湿法脱硫装置(WFGD)对烟气中的可溶性 Hg^{2+} 具有较高的脱除作用^[50-51],但对于不溶于水的 Hg^0 的捕捉效果较差。据 DOE 和 EPRI 燃煤电站测试结果,WFGD 对烟气中总汞的脱除率在 10% ~ 80%^[52]。烟气中飞灰、HCl 和 NO_x 均会影响 Hg^0 转化为 Hg^{2+} 的转化率,同时也影响 WFGD 的脱汞能力^[53]。如果采用催化剂使烟气中的 Hg^0 转化为 Hg^{2+} ,当 Hg^{2+} 是烟气中汞的主要存在形式时,WFGD 的除汞效率会大大提高^[54]。杨宏旻等^[55]对 2 台 500 MW 煤粉锅炉配套的 WFGD 进行了现场测试,结果表明,WFGD 对烟气中 Hg^{2+} 脱除效率可达 89.24% ~ 99.1%;增加脱硫浆液和烟气体积比,有利于提高 WFGD 对 Hg^{2+} 的脱除效率;WFGD 对烟气中总汞的脱除效率可达 50% 以上。王运军^[56]对我国 8 个典型燃煤电厂进行了汞排放浓度的现场测试,结果表明,烟气中 Hg^{2+} 浓度较高时,WFGD 对 Hg^{2+} 的脱除效率在 90% 左右,但其浓度较低时,WFGD 对其脱除作用不明显。

3.3.2 活性炭喷射脱汞

活性炭烟气喷射脱汞(ACI)是燃煤电厂最高效的脱汞技术,脱汞效率在 90% 以上。在锅炉空预器之后向烟道中喷入改性活性炭,可高效吸附脱除烟气汞,脱汞后的吸附剂随飞灰一同被颗粒物控制装置(FF 或 ESP)有效捕获。目前,美国开发的载溴活性炭吸附剂烟气喷射高效脱汞技术,已处于商业化运行阶段,截至 2010 年 6 月,美国已经有 169 个燃煤机组安装了汞污染物控制装置,其中 155 个是 ACI 技术^[57]。美国活性炭喷射脱汞技术的发展经历了实验室研究、中试和燃煤电厂示范运行 3 个阶段。实验室研究主要是在固定床上对脱汞吸附剂的性能进行评价,同时考察活性炭及各种化学改性方法对汞的吸附性能^[58-62],考察的因素包括活性炭量、反应温度、活性炭颗粒尺寸、汞的入口浓度、烟气组分等^[58-60]。国外学者^[63-65]搭建了模拟烟气气流床试验装置,模拟吸附剂在烟道中对汞的流动吸附。Serre 等^[63]在一个流动反应器上考察了不同商业活性炭的汞吸附特性,结果表明,温度越低,吸附

剂粒径越小,停留时间越长,炭汞比越大,越有利于汞的脱除,且汞的吸附过程受传质控制影响较小。Sjostrom 等^[64]在模拟烟道喷射系统中测试了实际烟气成分条件下不同活性炭对汞的吸附性能,指出烟气成分和停留时间是影响汞吸附的 2 个关键因素。Ghorishi 等^[65]测试了氯改性活性炭的脱汞性能,在完成实验室基础试验后,又进行了一系列的中试和燃煤电厂商业示范脱汞试验,测试结果见表 6。

表 6 ACI 技术在 7 个燃煤电站的脱汞测试结果^[65]

Table 6 Mercury removal test results of ACI technology in 7 coal-fired power stations

煤种	颗粒物控制	脱汞率/ %	喷射率/ ($mg \cdot m^{-3}$)	等级
烟煤低硫	FF	94	8.01	气流床
烟煤高硫	CS-ESP	70	64.11	全等级
烟煤低硫	HS-ESP	>80	102.58	全等级
混亚烟煤	CS-ESP	90	48.08	全级
亚烟煤	CS	>90	48.08	全等级
亚烟煤	CS	89	78.54	气流床
亚烟煤	FF	87	8.01	气流床
亚烟煤	SD/FF	82	<28.85	气流床
褐煤	SD/FF	95	24.04	全等级
褐煤	CS-ESP	70	24.04	全等级

美国的烟气喷射脱汞作为汞控制的主要方法已在燃煤电厂实现商业化运行,我国燃煤电厂烟气脱汞现阶段主要采用 APCDs 协同脱除技术,目前尚未有燃煤电厂商业化的、经济高效的脱汞技术及装备。国内学者开展了各种脱汞吸附剂的特性研究,包括钙基吸附剂、改性活性炭、生物质焦、燃煤飞灰等^[62-73]。对脱汞技术的研究主要集中在小型试验装置,如固定床^[66-74]、沉降炉^[75-76]、模拟烟气和实际烟气管道喷射脱汞试验研究等方面^[77-79]。王运军等^[66]和尹建军等^[67]选用卤素分别改性氢氧化钙和生物质焦作为脱汞吸附剂在固定床上对汞吸附特性进行研究,结果表明,对非碳基吸附剂进行化学改性可显著提高其脱汞性能。曾汉才等^[68]利用活性炭纤维(ACF)进行燃煤烟气脱汞试验,发现 ACF 对汞有良好的吸附效果,其表面含氧、含氮官能团及水分对 Hg^0 的吸附氧化具有促进作用。杜雯等^[78]在燃煤电厂烟气中测试了氯化铜分别改性氧化铝和沸石的喷射脱汞性能,结果表明,吸附剂喷射量越大,脱汞率越高。蒋从进等^[79]在某燃煤电厂测试了改性飞灰的喷射脱汞性能,结果表明,飞灰基吸附剂喷射脱汞是一种高效脱汞技术,能够在现有 APCDs 的基础上使汞排放浓度降低 30% ~ 50%,综合脱汞率

达75%~90%。

目前我国燃煤电厂主要采取APCDs协同脱汞技术。随着汞排放限值的进一步降低,燃煤电厂采用吸附剂喷射脱汞技术将成为必然发展趋势。价廉、高效、可再生脱汞吸附剂将成为促进我国燃煤烟气喷射脱汞技术发展的直接动力。

3.4 新型脱汞吸附剂

3.4.1 生物质焦

降低煤质活性炭的生产成本、减少碳排放、开发可再生脱汞吸附剂是烟气汞脱除技术的发展方向。生物质焦具有来源广泛、低碳环保、孔隙结构丰富等特性,经活化改性可转换为性能优良的脱汞吸附剂。Zhu等^[80]研究了HBr、NH₄Br、CaBr₂、(NH₄)₂SO₄和NH₄OH改性稻壳焦对汞的脱除性能,结果表明,卤素改性在汞脱除过程中起重要作用。Li等^[81-82]采用NH₄Br、NH₄Cl、NH₄I改性棉花秸秆焦进行了模拟烟气的汞脱除,结果表明,这3种卤素改性吸附剂的汞吸附容量从高到低依次为NH₄I(7 643.1 μg/g) > NH₄Br(842.0 μg/g) > NH₄Cl(365.3 μg/g),说明卤素改性可显著提升生物质焦的脱汞性能。

3.4.2 飞灰

燃煤电厂飞灰粒径小、含炭低,具有较丰富的孔隙结构和表面特性,富含多种能够催化氧化汞吸附的金属化合物和矿物组分,作为一种潜在的高效脱汞吸附剂而被广泛研究^[83]。飞灰主要由单质碳和无机矿物组成,如Fe₂O₃、SiO₂和无水石膏等。Dunham等^[84]研究发现,类晶石型结构的氧化铁是汞氧化的活性物质,飞灰表面的理化特性对Hg⁰的氧化和吸附具有重要影响。未改性飞灰的汞吸附效率较低,很多学者提出了相应的改性方法,以提高其吸附效率。Maroto-Valer等^[85]研究发现,飞灰表面的卤素及氧化官能团的存在有利于提高汞的吸附性能;潘雷^[86]指出,改性后的飞灰对汞的脱除率可提高74.34%。

3.4.3 钙基吸附剂

燃煤烟气脱汞所采用的钙基类物质主要指脱硫剂,包括CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃、CaSO₄·2H₂O等。Ghorishi等^[87]研究表明,钙基类物质(如Ca(OH)₂)对HgCl₂的吸附效率可达85%,但对Hg⁰脱除效率很低,SO₂存在时,仅为18%。任建莉等^[88]利用熟石灰、石灰、熟石灰和飞灰混合物进行脱除Hg⁰试验,结果表明,无SO₂时,3种物质对Hg⁰的吸附效率不高;SO₂存在时,对Hg⁰的脱除效率增加15%~20%,且高温更有利于汞吸附。钙基吸附剂对Hg²⁺具有一

定的吸附能力,但是对于Hg⁰的脱除效率不高。

3.4.4 矿物吸附剂

矿物类吸附剂由于具有储量丰富、价格低廉、对环境无毒无害等优点而用于燃煤烟气脱汞的研究,主要包括沸石、蛭石、高岭土、膨润土、硅土、浸盐碳纤维等。Morency等^[89]对2种天然沸石进行脱汞特性研究,结果表明,汞脱除效率随着沸石/汞比增大而显著提高。Jurng等^[90]在固定床模拟烟气试验台上研究了沸石、膨润土、活性炭和木材焦对汞的脱除性能,结果表明,1s内,沸石和膨润土对汞的脱除效率约为50%;而活性炭和木材焦对汞的脱除效率在0.5s内可达约100%。任建莉^[91]研究了沸石、膨润土和蛭石以及化学改性对气态汞的吸附,指出改性后3种矿石样品的吸附时间延长,汞的吸附能力也得到提高。因此,矿物吸附剂对燃煤烟气汞具有一定的脱除作用,通过化学改性能够提升其脱汞能力。

4 超低排放与汞减排

4.1 超低排放发展进程

美国于2011年5月3日颁布的燃煤电厂大气污染物排放限值成为当时全球的最严标准,即烟尘、二氧化硫、氮氧化物排放浓度分别不高于12.3、136.1、95.3 mg/m³^[92],我国国家环境保护部于2011年7月29日正式发布了我国“史上最严”《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011),要求燃煤锅炉从2014年7月1日起执行烟尘30 mg/m³、二氧化硫200 mg/m³、氮氧化物100 mg/m³、汞及其化合物的排放限值0.03 mg/m³的标准^[9]。2014年9月,国家发展改革委、环境保护部、国家能源局联合制定出台了《煤电节能减排升级与改造行动计划(2014—2020年)》^[93],要求东部地区新建燃煤发电机组的大气污染物排放浓度要基本达到燃气轮机排放限值(即超低排放),在基准氧含量6%的条件下,烟尘、二氧化硫、氮氧化物排放浓度分别不高于10、35、50 mg/m³,一些现役大型燃煤机组环保改造后也要达到该限值。由此可见,与美国的燃煤电厂污染物排放标准相比,我国现实行的污染物超低排放标准更严格,SO₂、NO_x及烟尘排放限值均明显降低。2015年12月国家发布的《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》中提出,到2020年,全国所有具备改造条件的燃煤电厂力争实现超低排放,并将东部地区、中部地区计划改造完成时间分别提前至2017年和2018年^[94]。2013年初湖南益阳电厂300 MW燃煤机组湿式电除尘器正式投运,标

志着我国超低排放技术进入全面实施阶段,测试结果表明,烟尘去除率在70%以上,消除了“石膏雨”现象。目前我国投运与在建的燃煤电厂数量已超过世界上其他国家的总和。

4.2 超低排放技术对汞的协同脱除

针对我国燃煤机组超低排放限值要求,各发电集团、环保公司等对烟尘、SO₂和NO_x的超低排放控制技术进行了研究探索与实践。目前燃煤电厂的超低排放技术已涵盖并集成了多种先进高效的除尘、脱硫、脱硝技术,对汞的协同脱除起到巨大的作用和效果。

4.2.1 除尘装置

我国燃煤电厂以电除尘器为主,随着环保要求的日趋严格,除尘效率要求也越来越高,除了增加电场数量,高效电除尘技术也得到了广泛应用。干式电除尘器具有处理烟气量大、除尘效率高、适应范围广、设备阻力低、使用简单可靠、运行维护费用低且无二次污染等优点。较成熟的高效除尘技术包括烟气调质、高频开关电源、移动电极、低低温电除尘、预荷电凝聚技术等。但干式除尘器由于振打清灰会引起二次扬尘、对粒径小于2.5 μm甚至亚微米级的超细颗粒捕获率低。袋式/电袋复合除尘技术、湿式电除尘技术的应用,不仅增大了对超细颗粒物的捕获效率,还增强了协同脱除颗粒汞的能力^[95]。

4.2.2 脱硫装置

湿法脱硫技术是目前世界上最为成熟、应用最广泛的脱硫工艺,脱硫效率可达99%,具有脱硫剂

来源广泛、煤种适应性强、价格低廉、副产物可回收利用等优点。但传统的石灰石-石膏法已无法满足超低排放限值。各燃煤电厂因地制宜采用了喷淋增效环技术、性能增强环技术、双塔串联技术、单/双塔双循环技术、海水脱硫技术、单双托盘塔技术、单塔一体化脱硫除尘深度净化技术等新型超低排放技术。此外,对石灰石品质、液气比(L/G)、pH值调节等运行工艺进行了优化和改进,大大提高了脱硫效率,改进后的WFGD脱硫工艺对烟气中Hg²⁺的脱除起到明显的增效作用。

4.2.3 脱硝装置

我国燃煤电厂氮氧化物控制采用以低NO_x燃烧与烟气脱硝相结合的技术路线,该工艺技术成熟,运行可靠。主要包括选择性非催化还原法(SNCR)、SCR和SNCR-SCR联合脱硝技术,其中以高效SCR技术为主。“十二五”是我国燃煤电厂脱硝改造的高峰期,目前90%以上的燃煤机组采用SCR脱硝装置或SCR提效技术等^[95]。SCR可同时催化氧化烟气中Hg⁰,显著提高烟气中Hg²⁺的氧化率,从而提高了后续除尘、脱硫工艺对总汞的脱除效率。

4.2.4 超低排放电厂的汞排放

燃煤电厂超低排放技术中,为除尘、脱硫、脱硝提效而采用的新设备和新技术对烟气汞的进一步脱除具有显著作用。表7为超低排放空气污染物控制装置对污染物的协同脱除作用^[96]。

表7 超低排放空气污染物控制装置对污染物的协同脱除作用^[96]
Table 7 Co-removal effects of some ultra-low emission APCDs^[96]

装置	PM	NO _x	SO ₂	SO ₃	Hg
SCR	粉尘易在催化剂表面沉积结垢	NO _x 脱除效率约90%	部分转化为SO ₃	NH ₃ 和SO ₃ 易产生硫酸盐引起积灰	部分Hg ⁰ 转化为Hg ²⁺
低温省煤器	烟尘比电阻降低,提高ESP脱除效率	无耦合作用	酸露点形成,部分转化为SO ₃	部分SO ₃ 被粉尘吸附	烟温降低,易于Hg ⁰ 向Hg ^p 转化
低低温电除尘器	粉尘比电阻降低,烟气流速降低,除尘效率提高	低温等离子脉冲电源提高NO _x 脱除率	部分转化为SO ₃ 的产物易被脱除	沉积在粉尘上的SO ₃ 被脱除	Hg ^p 随粉尘被脱除
电袋除尘器	提高粉尘脱除率	无耦合作用	无耦合作用	部分可脱除	提高Hg ^p 脱除率
WFGD	粉尘被洗涤脱除,并产生新的亚微米颗粒	无耦合作用	高效脱除SO ₂	进一步脱除	部分Hg ²⁺ 被脱硫浆液还原为Hg ⁰
湿式电除尘器	对PM _{2.5} 捕集效率高	低温等离子脉冲电源提高NO _x 脱除率	SO ₂ 氧化形成硫酸液滴,荷电被捕集	SO ₃ 形成硫酸液滴,荷电被捕集	Hg ²⁺ 沉积在液滴或颗粒表面被捕集

Zheng等^[97]研究了超低排放除尘系统对汞及其他污染物排放的影响。结果表明,低低温静电除尘器(LLT-ESP)和电袋除尘器(EFF)对Hg的脱除能力比普通CS-ESP大。LLT-ESP和EFF对

Hg的逃逸率为0.8%~36.1%,而CS-ESP对Hg的逃逸率为42.1%~90.6%。通过皮尔森相关分析和灰色关联分析,ESP对汞脱除具有显著作用,LLT-ESP的低入口温度不仅对Hg去除有明显的

促进作用,而且对 SO_3 及其他痕量元素排放都有较好的脱除作用。

华晓宇等^[98]对某台1 000 MW超超临界燃煤机组的超低排放设备进行了汞测试,结果显示,超低排放改造后总汞脱除率提升了13.9%,主要原因是烟气汞形态分布发生了变化, Hg^{2+} 比例提高153%。SCR影响汞的形态分布,但不改变总汞含量,高负荷工况不利于SCR对 Hg^0 的氧化。超低排放改造后 Hg^p 比例增大,ESP可大幅降低 Hg^p 浓度,有利于总汞的脱除。WFGD对气相中 Hg^{2+} 的脱除效果较好,对 Hg^0 无脱除效果,且由于亚硫酸盐对部

分 Hg^{2+} 的还原作用使WFGD设备出口的 Hg^0 浓度上升。

神华集团制定了煤电大气污染物“超低排放”原则性技术路线,即采用炉内低氮燃烧(LNB)+低温省煤器(LTE)+ESP+LTE+高效WFGD(三级除雾)+WESP(刚性极板),系统流程如图8所示^[99]。采用EPA Method 30B和Hg-CEMS对该“超低排放”系统检测的汞排放浓度仅为0.51~1.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,已达到美国目前采用的烟气喷射活性炭脱汞系统装置的汞排放浓度。燃煤机组实施超低排放改造提高了APCDs的联合协同脱汞效率^[100]。

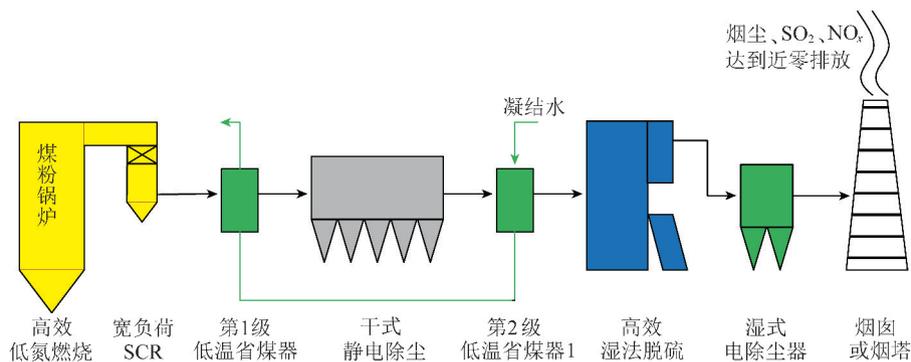


图8 神华集团“超低排放”原则性技术路线

Fig. 8 Shenhua Group's "ultra-low emission" principle technical route

Zhao等^[101]采用OHM取样方法,对某台以低氯低硫烟煤为燃料的超低排放机组进行多点同时等速汞取样,结果表明,烟囱中排出的 Hg^0 占排放总汞的38.95%,是 Hg^{2+} 的约13倍,45.47%的 Hg^0 在SCR装置中被氧化为 Hg^{2+} 后被WFGD脱除。在APCDs系统中,总汞的去除率从大到小依次为WFGD > ESP > WESP。另外,在WFGD和WESP废水中测得的汞浓度超过水环境的允许值0.001 mg/L,对WFGD、WESP排放废水中的汞含量应给予重视。

Zhang等^[102]对我国超低排放燃煤电厂汞的排放和迁移特性进行了研究,锅炉和烟囱出口烟气中汞浓度分别为4.46~5.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和0.51~1.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。SCR+LTE+ESP+WFGD+WESP系统的总气态汞去除率为88.5%~89.6%。超低排放系统中的汞质量分布显示,固体和液体中的汞占燃烧后产物总汞的70%,气态汞占30%。超低排放改造后燃煤电厂的大气汞排放因子在0.39~0.81 g/TJ,远低于改造前的2.18~2.34 g/TJ。

为研究超低排放改造对脱汞的影响,宋畅等^[103]对300 MW亚临界自然循环燃煤机组改造前和改造后分别进行汞取样,结果表明,超低排放改造前汞排放浓度为1.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,改造后为0.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。超低排放改造前,35.0%的汞存在于灰中,

29.5%的汞存在于石膏中,35.4%的汞从烟囱排出;改造后,36.1%的汞存在于灰中,55.2%的汞存在于石膏中,8.7%的汞从烟囱排出。因此,燃煤电厂的超低排放改造有利于对汞的协同脱除。

5 前瞻性脱汞研究

5.1 可再生脱汞吸附剂

目前燃煤烟气喷射活性炭脱汞技术具有高效性,但依赖于高碳能源活性炭,煤质要求高,生产成本低,限制了该技术的广泛应用。因此,开发来源广泛、价格低廉、高效可再生的脱汞吸附剂成为烟气喷射脱汞技术可持续发展的前沿性研究课题。

贵金属可与汞发生汞齐反应,具有较强的脱汞能力和较好的可再生性,但成本高。Ballestero和Izquierdo等^[104-105]将Au负载在活性炭表面进行汞吸附和热再生试验,结果表明,在120 $^{\circ}\text{C}$ 入口 Hg^0 浓度为200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的条件下,Au/活性炭具有良好的脱除效果;吸附饱和后的吸附剂在低于220 $^{\circ}\text{C}$ 时,吸附态汞能完全释放实现吸附剂的再生。孙青柯^[106]以 Fe_3O_4 -Ag纳米颗粒作为脱汞吸附剂进行脱汞和再生试验,脱汞效率为90%,且多次再生后其脱汞性能不变,因其具有良好的磁性易从飞灰中分离。

相比贵金属吸附剂,由金属氧化物、金属硫化物

制备的可再生脱汞吸附剂的再生方法更具多样化,机理也更复杂。Zeng 等^[107]利用低温等离子技术处理通过共沉淀法制备的 FeMnO_x 脱汞吸附剂具有可再生性,经低温等离子处理后产生的晶格氧能弥补氧化 Hg^0 后 Mn 价态的降低引起的失活,并将低价态锰氧化为高价态,从而实现吸附剂的再生。许静^[108]采用浸渍法制备 $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂,选用热再生和低温等离子再生,再生后 $\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{3+})$ 含量显著增加。Yao^[109]研究了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载型锰基吸附剂的热再生循环脱汞性能,结果表明,热再生的同时,伴随表面高价锰氧化物 (MnO_2) 向低价锰氧化物 (Mn_2O_3) 的热还原转化,该过程不可逆,这是负载型锰基吸附剂热再生失活的主要原因。Scale^[110]在蜂窝状堇青石表面附着一层以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的锰氧化物,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 实现了热再生,经多次循环后吸附剂脱汞性能未降低。Ozaki^[111]和吴圣姬等^[112]采用程序升温法将吸附 Hg^0 的 FeS_2 进行热脱附试验,发现 Hg^0 在 FeS_2 表面主要以 $\beta\text{-HgS}$ 形式存在, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热脱附, Hg^0 全部析出,汞回收率达 100% 。

相比贵金属型吸附剂,过渡金属氧化物/硫化物制备的可再生脱汞吸附剂成本较低,且对烟气中酸性气体的耐腐蚀性增强,是今后可再生脱汞吸附剂发展的主要方向。

5.2 WFGD 浆液 Hg^0 的再释放

研究表明,WFGD 脱硫浆液中, Hg^{2+} 在 SO_3^{2-} 和金属离子的还原作用下,转变为 Hg^0 重新释放到烟气中,使 WFGD 装置后 Hg^0 浓度升高^[113]。

WFGD 脱硫浆液汞再释放受浆液特性和浆液成分的影响。陈传敏等^[114]研究表明,不同 pH 值下,浆液中 Hg^{2+} 浓度均随时间的延长呈下降趋势;高 pH 值条件下, Hg^{2+} 浓度下降速度明显低于 pH 值低的工况;随反应温度的升高,脱硫浆液中 Hg^0 再释放速率提高。

浆液成分中 SO_3^{2-} 及金属阳离子对 Hg^0 再释放具有重要影响。 Hg^0 再释放的途径是 Hg^{2+} 和 SO_3^{2-} 形成 HgS(IV) 络合物, HgS(IV) 络合物经分解释放出 Hg^0 ; Hg^0 再释放速率随浆液中 SO_3^{2-} 浓度的升高而降低^[115]。姜雨泽等^[115]探究了 WFGD 中金属阳离子浓度对 Hg^0 再释放特性的影响规律,主要包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $\text{Fe}^{3+/2+}$ 、 Mn^{2+} 等,其中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 由于与 SO_3^{2-} 形成难溶的 CaSO_3 或 MgSO_3 ,使 SO_3^{2-} 浓度降低;而 $\text{Fe}^{3+/2+}$ 、 Mn^{2+} 可直接与 Hg^{2+} 发生还原反应,加速 Hg^0 的再释放速率。

WFGD 在高效脱硫、脱除 Hg^{2+} 的过程中,同时也发生 Hg^0 的再释放。因此,研制 WFGD 脱硫浆液中抑制 Hg^0 再释放的添加剂成为新的研究课题。

5.3 WFGD 产物的汞稳定化

Lee 等^[116]采用 TPD 方法研究了美国脱硫石膏和石膏板中汞的形态,表明其主要以 HgCl_2 和 Hg_2Cl_2 为主。Rallo 等^[117]采用 TPD 方法对西班牙 2 种脱硫石膏中汞的形态进行了研究,结果表明一个主要为 HgS ,另一个主要为 HgCl_2 。Liu 等^[118]采用 TPD 方法对多个中国脱硫石膏中的汞形态研究表明,汞的主要存在形式为 HgS 、 HgCl_2 、 Hg_2Cl_2 、 HgO 和 HgSO_4 。Sui 等^[119]对脱硫石膏的 TPD 研究也表明,其中 50% 以上的汞以 HgS 形式存在,同时还存在一定量的 Hg_2Cl_2 、 HgCl_2 、 HgO 和 HgSO_4 。Rumayor 等^[120]对 4 个西班牙脱硫石膏样品的 TPD 研究也显示,其中汞主要以 HgS 形式存在。因此,脱硫石膏样品中汞的形态存在显著差异。

脱硫石膏中的 HgCl_2 ,其可能来源于以下 3 个方面:① 吸附在脱硫石膏颗粒表面的 HgCl_2 ;② 在脱硫石膏浆液中因为局部过饱和而以固体沉积下来的 HgCl_2 ;③ 脱硫石膏自由水中溶解的 HgCl_2 。 HgS 普遍存在于脱硫石膏中,但在脱硫石膏浆液中通常不存在 S^{2-} 。Blythe 等^[121]研究发现,脱硫石膏浆液中的 SO_3^{2-} 可发生歧化反应生成 S^{2-} ,且该反应能够被汞催化生成 HgS 。 HgS 溶解度低,易从溶液中沉淀,促进了 SO_3^{2-} 的歧化反应及随后的沉淀反应,最终导致脱硫石膏中 HgS 的形成。

尽管在自然界中红色的 HgS 是较为常见和稳定的 HgS 存在形态,但脱硫石膏中的 HgS 主要是黑色的 HgS 。汞离子和硫离子在较低温度下沉淀反应的产物主要是黑色的 HgS ^[122]。卤素元素能显著促进红色 HgS 的生成^[123],而脱硫石膏中含有一定量的氯元素。

脱硫石膏样品中挥发释放的汞可能来源于 HgS 、 HgCl_2 和 Hg_2Cl_2 自身分解生成的 Hg^0 ,也可能来自脱硫石膏中的 Hg^{2+} 与残留的 S(IV) 发生还原反应生成。Wo 等^[123]和 Tang 等^[124]研究也证明 Hg^{2+} 在脱硫石膏浆液中能够被 S(IV) 还原生成 Hg^0 。

WFGD 脱硫产物石膏通常作为建筑、水泥行业的辅料,其中汞及其化合物的存在及潜在的汞再释放,对其再利用过程产生较大的环境影响^[125]。因此,WFGD 脱硫石膏中汞的稳定化是其再利用过程中急需解决的问题。

5.4 脱硫废水中汞的脱除

烟气湿法脱硫会产生脱硫废水。行业标准《火

电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》(DL/T 997)中,对脱硫废水总汞的最高排放限值为 0.05 mg/L ^[121]。WFGD 脱硫废水中含有汞的多种化合物,因此,脱硫废水中汞的稳定化处理是实现燃煤电厂“零排放”的环境目标中的重要课题。脱硫废水中汞的稳定化处理技术包括以中和沉淀法、化学沉淀法、螯合沉淀法为代表的新型处理技术。

中和沉淀法是将碱性的石灰浆液加入到脱硫废水中,随着 pH 值升高,大部分金属离子形成难溶的氢氧化物,而后加入絮凝剂使其浓缩成污泥堆放至灰场^[126-127]。化学沉淀法是在废液中加入可溶的硫化物(如硫化钠、硫化氢钠等),与 Hg^{2+} 形成难溶的 HgS 沉积至槽底^[128]。螯合沉淀法^[129-131]是利用含硫有机物在常温下可与脱硫废水中汞等重金属离子反应生成不溶于水的螯合盐而将重金属离子捕集,螯合沉淀稳定度高,形成螯合沉淀物后重金属基本不会因为 pH 值的变化而再度浸出。

郭敏辉等^[131]针对电石渣脱硫废水中汞等重金属超标问题,采用螯合沉淀法,以二硫代氨基甲酸盐(DTCR)为螯合剂处理了含汞的实际电石渣脱硫废水。邓樱花等^[132]研究了 2,4,6-三巯基均三嗪三钠盐(TMT)对汞离子的捕集效果,讨论了 TMT 的用量、溶液 pH 值及反应时间 3 个因素对捕集效果的影响,试验表明,在 0.2 mg/L TMT 用量 4 mL 、 $\text{pH} = 4$ 、反应时间 40 min 条件下,汞的去除率为 99.99%,废水中汞离子浓度低于国家排放标准。每立方米废水中含有 $12\,000 \text{ mL}$ TMT-15(15%的水溶液)时,不会对鱼类的生存造成生态影响,说明 TMT 是一种环境友好型的脱硫废水固汞剂^[133]。

6 结 语

面对我国煤炭资源将在今后相当一段时期内仍作为主要一次能源的现状,燃煤电厂锅炉和工业锅炉燃烧煤炭带来的严峻的大气汞排放问题,结合我国目前正在实施的燃煤电厂超低排放改造对汞减排的影响,基于我国燃煤电厂“近零排放”长远目标的实施策略,本文首先对国内外燃煤电厂的汞排放标准进行了比较,阐明了我国目前实施的最严格的燃煤电厂污染物排放标准对烟气汞需要进行深度脱除的必要性和迫切性,实施燃煤电厂汞排放的高效控制技术势在必行。其次介绍了烟气汞浓度检测技术的发展,强调了建立健全我国燃煤烟气汞排放浓度检测方法和检测标准的必要性和实时性,开发具有自主知识产权汞在线检测设备、实现燃煤电厂汞排放浓度实时监测的重要意义,以应对大气汞排放浓

度的监测和监管。第三,综述了燃煤脱汞技术,详述了 APCDs 协同脱汞、烟气喷射吸附剂脱汞技术的研究进展,指出提高我国原煤入选率可有效降低汞排放浓度,采用煤中添加剂可有效提高烟气中 Hg^0 向易脱除的 Hg^{2+} 或 Hg^{p} 转化,提升现有 APCDs 的协同脱汞效率还有较大的技术潜力,开发经济高效的燃煤烟气喷射脱汞技术是深度脱汞实现“汞零排放”的必然发展趋势,开发价廉高效的再生脱汞吸附剂是推动烟气喷射脱汞技术在我国广泛应用和发展的前提条件。第四,论述了我国燃煤电厂正在实施的超低排放改造对汞减排的脱除效果,讨论了超低排放 APCDs 对汞脱除的提效作用。最后,应对目前燃煤电厂脱汞技术存在的问题,提出了前瞻性脱汞研究课题,以期对燃煤电厂实现“汞零排放”和副产物中汞的稳定化提供科学参考。

致谢 本文参考了国内外相关领域研究的许多文献,并引用了研究者的部分数据、图和表,使本文得以付梓。在此向参考文献的作者们表达诚挚的谢意!本文的工作相继获得了国家“973”计划、国家自然科学基金、江苏省环保科研课题、国家科技支撑计划、江苏省产学研联合创新基金、国家重点研发计划等项目、课题、子课题的资助,以及许多企业委托科研项目的资助。在此一并致谢!感谢东南大学“燃煤汞污染控制”研究团队的已毕业和在读的博士生和硕士生们,你们长期以来不断的科学求索、问知、积累,为本文的完成打下了坚实的基础!

参考文献 (References):

- [1] 张玉卿,刘汝海,崔雪晴,等. 青岛霾天气下大气汞的污染特征分析[J]. 中国环境科学,2014,34(8):1905-1911.
ZHANG Yuqing, LIU Rumei, CUI Xueqin, et al. The characteristic analysis of atmospheric mercury during haze days in qingdao[J]. China Environmental Science, 2014, 34(8):1905-1911.
- [2] ARCTIC Monitoring and Assessment Programme, United Nations Environment Programme (AMAP/UNEP): Technical background report for the global mercury assessment[R]. Switzerland: AMAP/UNEP, 2013.
- [3] HU D. Atmospheric mercury emissions from anthropogenic activities in China[D]. Beijing: Peking University, 2013.
- [4] 中国环境与发展国际合作委员会. 2011 年年会给中国政府的政策建议[R]. 北京: 中国环境与发展国际合作委员会, 2011: 1-35.
- [5] JACKSON, LISA P. National emission standards for hazardous air pollutants from coal and oil-fired electric utility steam generating units and standards of performance for fossil-fuel-fired electric utility, industrial - commercial - institutional, and small industrial-commercial-institutional steam generating units: Notice

- of partial stay[R]. Washington DC:US EPA,2011.
- [6] IE Agency. International energy agency. Coal information 2010 [M]. Paris:IEA,2010;II.5-II.6.
- [7] 谢克昌. 中国煤炭清洁高效可持续开发利用战略研究(综合卷)[M]. 北京:科学出版社,2014.
- [8] 李辉,王强,朱法华. 燃煤电厂汞的排放控制标准要求与监测方法[J]. 环境工程技术学报,2011,1(3):226-231.
LI Hui, WANG Qiang, ZHU Fahua. The control requirements and monitoring methods for mercury emission in coal-fired power plants [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2011,1(3):226-231.
- [9] 环境保护部. 火电厂大气污染物排放标准:GB 13223—2011 [S]. 北京:中国电力出版社,2011.
- [10] China Council for International Cooperation on Environment and Development. Special policy study on mercury management in China[R]. Beijing:CCIED 2014 Annual General Meeting,2011.
- [11] 北京市环境保护局,北京市质量技术监督局. 锅炉大气污染物排放标准:DB 11/139—2015[S]. 北京:中国环境科学出版社,2015.
- [12] 上海市环境保护局,上海市质量技术监督局. 大气污染物综合排放标准:DB 31/933—2015[S]. 上海:[s. n.],2015.
- [13] 钟犁,肖平,江建忠,等. 燃煤电厂大气汞排放监测方法分析及试验研究[J]. 中国电机工程学报,2012,32(S1):158-163.
ZHONG Li, XIAO Ping, JIANG Jianzhong, et al. Study on several measuring methods of mercury emission from coal-fired power plants[J]. Proceedings of the CSEE, 2012,32(S1):158-163.
- [14] Environmental Protection Agency. Standard test method for elemental, oxidized, particle-bound and total mercury in flue gas generated from coal-fired stationary sources(OHM Method): ANSI/ASTM D 6784-2002[S]. West Conshohocken:ASTM, 2008.
- [15] 李志超,段钰锋,王运军,等. 300 MW 燃煤电厂 ESP 和 WFGD 对烟气汞的脱除特性[J]. 燃料化学学报,2013,41(4):491-498.
LI Zhichao, DUAN Yufeng, WANG Yunjun, et al. Mercury removal by ESP and WFGD in a 300 MW coal-fired power plant[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2013,41(4):491-498.
- [16] 卢平,吴江,潘伟平. 860 MW 煤粉锅炉汞排放及其形态分布的研究[J]. 动力工程学报,2009,29(11):1067-1072.
LU Ping, WU Jiang, PAN Weiping. Mercury emission and its speciation from flue gas of a 860 MW pulverized coal-fired boiler [J]. Journal of Power Engineering, 2009,29(11):1067-1072.
- [17] BILIRGEN H, ROMERO C. Mercury capture by boiler modifications with sub-bituminous coals[J]. Fuel, 2012,94:361-367.
- [18] PUDASAINEE D, KIM J H, YOON Y S, et al. Oxidation, reemission and mass distribution of mercury in bituminous coal-fired power plants with SCR, CS-ESP and wet FGD[J]. Fuel, 2012,93:312-318.
- [19] EPA Method 30B. Determination of total vapor phase mercury emissions from coal-fired combustion sources using carbon sorbent traps[S]. Washington DC:[s. n.],2008.
- [20] EPA Method 30A. Determination of total vapor phase mercury emissions from stationary sources[S]. Washington DC:[s. n.], 2008.
- [21] Performance Specification 12A. Specification and test procedures for total vapor phase mercury continuous emission monitoring system in stationary sources[S]. Washington DC:[s. n.],2008.
- [22] 张洁. 燃煤电厂大气汞排放在线监测技术及应用[J]. 华电技术,2011,33(7):72-76.
ZHANG Jie. Online monitoring technology for mercury emission into air from coal-fired power plants and its application[J]. Huadian Technology, 2011,33(7):72-76.
- [23] 郑海明. 固定污染源烟气中汞排放连续监测系统[J]. 环境监测管理与技术,2009(1):8-12.
ZHENG Haiming. Continuous monitoring system for mercury emissions from flue gas of stationary sources[J]. Administration & Technique of Environmental Monitoring, 2009(1):8-12.
- [24] 赵传军. 焚烧烟气中汞的在线监测方法[J]. 中国环保产业, 2013(1):57-59.
ZHAO Chuanjun. Monitoring process of mercury on line in flue gas of incineration [J]. China Environmental Protection Industry, 2013(1):57-59.
- [25] U. S. Environmental Protection Agency. Interim EPA traceability protocol for qualification and certification of oxidized mercury gas generators [E/OL]. [2009-05-17]. <https://www.epa.gov/air-research/epa-traceability-protocol-assay-and-certification-gaseous-calibration-standards>.
- [26] 王强,周刚,钟琪,等. 美国 NIST 元素汞发生器的基准溯源传递方法[J]. 环境监测管理与技术,2014(2):7-11.
WANG Qiang, ZHOU Gang, ZHONG Qi, et al. The method of prime traceability and delivery on element mercury generator from the NIST in USA [J]. Administration & Technique of Environmental Monitoring, 2014(2):7-11.
- [27] SENIOR C L, SAROFIM A F, ZENG T, et al. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 2000,63(2):197-213.
- [28] TANG H J, DUAN Y F, ZHU C, et al. Characteristics of a biomass-based sorbent trap and its application to coal-fired flue gas mercury emission monitoring[J]. International Journal of Coal Geology, 2017,170:19-27.
- [29] LI C F, DUAN Y F, TANG H J, et al. Mercury emissions monitoring in a coal-fired power plant by using the EPA method 30B based on a calcium-based sorbent trap [J]. Fuel, 2018,221:171-178.
- [30] DRONEN L C, MOORE A E, KOZLIAK E I, et al. An assessment of acid wash and bioleaching pre-treating options to remove mercury from coal[J]. Fuel, 2004,83(2):181-186.
- [31] WANG M, KEENER T C, KHANG S J. The effect of coal volatility on mercury removal from bituminous coal during mild pyrolysis [J]. Fuel Processing Technology, 2000,67(2):147-161.
- [32] IWASHITA A, TANAMACHI S, NAKAJIMA T, et al. Removal of mercury from coal by mild pyrolysis and leaching behavior of mercury[J]. Fuel, 2004,83(6):631-638.
- [33] 郭少青. 煤转化过程中汞的迁移行为及影响因素[M]. 北京:化学工业出版社,2012.
- [34] 高正阳,殷立宝,周黎明,等. 不同煤燃烧过程颗粒汞生成特

- 性的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(9): 1135-1141.
- GAO, Zhengyang YIN Libao, ZHOU Liming, et al. Formation characteristics of Hg particulates during combustion of different coals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(9): 1135-1141.
- [35] 马晶晶, 姚洪, 罗向前, 等. NaBr 对煤燃烧 NO 还原和汞氧化影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(8): 1407-1410.
- MA Jingjing, YAO Hong, LUO Xiangqian, et al. Effect of sodium bromide on nitric oxide reduction and mercury oxidation during coal combustion[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(8): 1407-1410.
- [36] 潘卫国, 吴江, 王文欢, 等. 添加 NH₄Cl 对煤燃烧生成 Hg 和 NO 影响的研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(29): 41-46.
- PAN Weiguo, WU Jiang, WANG wenhuan, et al. Study on the effect of NH₄Cl addition on Hg and NO produced coal combustion [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(29): 41-46.
- [37] 史晓宏, 温武斌, 薛志刚, 等. 300 MW 燃煤电厂溴化钙添加与烟气脱硫协同脱汞技术研究[J]. 动力工程学报, 2014, 34(6): 482-486.
- SHI Xiaohong, WEN Wubin, XUE Zhigang, et al. Study on simultaneous desulfurization and demercurization with CaBr₂ in a 300 MW coal-fired power plant[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2014, 34(6): 482-486.
- [38] 喻敏. 粉煤灰陶粒制备及其在曝气生物滤池处理城市污水应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [39] 睢辉, 董勇, 王鹏, 等. 氯元素对燃煤烟气脱汞的影响研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(7): 1610-1614.
- SUI Hui, DONG Yong, WANG Peng, et al. Progress of effects of chloride on mercury removal for coal-fired flue gas[J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2012, 31(7): 1610-1614.
- [40] ZHAO Shilin, DUAN Yufeng, ZHOU Qiang, et al. Effects of NH₄Br additive on mercury transformation and removal during CFB coal[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2017, 92: 391-398.
- [41] CHU P, LAUDAL D L, BRICKETT L, et al. Power plant evaluation of the effect of SCR technology on mercury[C]//Proceedings of the combined power plant air pollutant control symposium - The mega symposium. Washington DC: [s. n.], 2003.
- [42] LAUDAL D L, THO PSON J S, PAVLISH J H, et al. Evaluation of mercury speciation at power plants using SCR and SNCR NO_x control technologies. [C]//3rd International Air Quality Conference. Arlington: [s. n.], 2002: 1-15.
- [43] MACHALEK T, RAMAVAJJALA M, RICHARDSON M, et al. Pilot evaluation of flue gas mercury reactions across an SCR unit [C]//Proceedings of the Combined Power Plant Air Pollutant Control Symposium - The Mega Symposium. Washington DC: [s. n.], 2003.
- [44] SENIOR C L. Oxidation of mercury across selective catalytic reduction catalysts in coal-fired power plants [J]. J. Air Waste Manage. Assoc., 2006, 56: 23-31.
- [45] ZHUANG Y, LAUMB J, LIGGETT R, et al. Impacts of acid gases on mercury oxidation across SCR catalyst[J]. Fuel Process. Technol., 2007, 88: 929-934.
- [46] 王雪峰, 骆晓春. 燃煤电厂烟气脱汞技术及经济分析[J]. 广东电力, 2012, 25(5): 41-45.
- WANG Xuefeng, LUO Xiaochun. Flue gas demercurization technology of coal-fired power plants and the economic analysis[J]. Guangdong Electric Power, 2012, 25(5): 41-45.
- [47] MEIJ R V, WINKEL H T. The fate and behavior of mercury in coal-fired power plants [J]. Air Waste Manage. Assoc., 2002, 52(8): 912-917.
- [48] BROWN T D, SMITH D N. Mercury easurement and its control: What we know, have learned, and need to further investigate[J]. Air & Waste Manage. Assoc., 1999, 6: 1-99.
- [49] PAVLISH J H, SONDRAL E A, MANNEL M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82: 89-165.
- [50] CHANG R, OWENS D. Developing mercury removal methods for power plants[J]. EPRI J., 1994, 56: 46-49.
- [51] MENDELSON M H, HARKNESS J B L. Enhanced flue-gas denitrification using ferrous EDTA and a polyphenolic compound in an aqueous scrubber system [J]. Energy & Fuels, 1991, 5(2): 244-247.
- [52] CHANG R, HARGROVE B, CAREY T, et al. Power plant mercury control options and issues[C]//Proc. Power-Gen '96 International, Conference Orlando. Orlando: [s. n.], 1996.
- [53] GHORISHI S B, LEE C W, KILGROE J D. Mercury speciation in combustion systems: studies with simulated flue gases and model fly ashes[C]//Presented at the 92nd Annual Meeting of Air and Waste Management Association. St. Louis: [s. n.], 1999.
- [54] GULLETT B K, GHORISHI S B, JOZEWICZ W. The advantage of illinois coal for FGD removal of mercury[R]. [S. l.]: [s. n.], 2001.
- [55] 杨宏旻, 刘坤磊. 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.
- YANG Hongmin, LIU Kunlei. Demercurization property of flue gas desulfurization installations in power plants[J]. Journal of Power Engineering, 2006, 26(4): 554-557.
- [56] 王运军. 燃煤烟气汞形态转化及汞吸附机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2010.
- [57] LEE S H, RHIM Y J. Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury[J]. Fuel, 2006, 85(2): 219-226.
- [58] YAN R, LIANG D T, TSEN L, et al. Bench-scale experimental evaluation of carbon performance on mercury vapor adsorption[J]. Fuel, 2004, 83: 2401-2409.
- [59] HUTSON N D, ATTWOOD B C, SCHECKEL K G. XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon [J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41(5): 1747-1752.
- [60] IR D, SKODRA G, SAKELLAROPOULOUS G P. Sorption of mercury by activated carbon in the presence of flue gas components [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(2): 158-163.
- [61] 赵鹏飞, 郭欣, 郑楚光. 载银稻壳基吸附剂的制备与表征及其

- 脱除 Hg⁰ 的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(5): 61-67.
- ZHAO Pengfei, GU Xin, ZHENG Chuguang. Synthesis and characterizations of silver-loaded rice husk ash sorbents and their performance for elemental mercury removal[J]. Proceeding of the CSEE, 2012, 32(5): 61-67.
- [62] 熊银伍, 杜铭华, 步学鹏, 等. 改性活性焦脱除烟气中汞的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 17-22.
- XIONG Yingen, DU Minghua, BU Xuepeng, et al. Experimental research of removing mercury from flue gas by modified activated coal[J]. Proceeding of the CSEE, 2007, 27(35): 17-22.
- [63] SERRE S D, GULLETT B K, GHORISHI S B. Entrained-flow adsorption of mercury using activated carbon[J]. Air & Waste Management Association, 2001, 51: 733-741.
- [64] SJOSTROM S, EBNER T, LEY T, et al. Assessing sorbents for mercury control in coal-combustion flue gas[J]. Air & Waste Management Association, 2002, 52(8): 902-911.
- [65] GHORISHI S B, KEENEY R M, SERRE S D, et al. Development of a Cl-impregnated activated carbon for entrained-flow capture of elemental mercury[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 4454-4459.
- [66] WANG Y J, DUAN Y F, HUANG Z J, et al. Vapor-phase elemental mercury adsorption by Ca(OH)₂ impregnated with MnO₂ and Ag in fixed-bed system[J]. Asia-Pac. J. Chem. Eng., 2010, 5(3): 479-487.
- [67] 尹建军, 段钰锋, 王运军, 等. 生物质焦的表征及其吸附烟气中汞的研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(4): 390-396.
- YIN Jianjun, DUAN Yufeng, WANG Yunjun, et al. Characterization of biomass char and its mercury adsorption performance[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(4): 390-396.
- [68] 曾汉才, 王欣, 李松柳, 等. 活性炭纤维脱除燃煤烟气中汞的试验研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2006, 34(7): 1-4.
- ZENG Hancan, WANG Xin, LI Songliu, et al. Experimental research of removing mercury from flue gas by activated carbon fibers[J]. J. Huazhong Univ. of Sci. & Tech. (Nature Science Edition), 2006, 34(7): 1-4.
- [69] 赵毅, 刘松涛, 马宵颖, 等. 改性粉煤灰吸收剂对单质汞的脱除研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(20): 55-60.
- ZHAO Yi, LIU Songtao, MA Xiaoying, et al. Removal of elemental Hg by modified fly ash absorbent[J]. Proceeding of the CSEE, 2008, 28(20): 55-60.
- [70] 赵毅, 刘松涛, 马宵颖, 等. 改性钙基吸附剂的汞吸附特性实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(8): 50-54.
- ZHAO Yi, LIU Songtao, MA Xiaoying, et al. Experimental investigation on mercury adsorption characteristics by modified Ca-based sorbent[J]. Proceeding of the CSEE, 2009, 29(8): 50-54.
- [71] 张安超, 向军, 胡松, 等. 银改性壳聚糖/膨润土吸附剂表征及气态汞脱除特性[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(29): 18-24.
- ZHANG Anchao, XIANG Jun, HU Song, et al. Characterization and property of silver modified chitosan/bentonite sorbents for gas-phase elemental mercury removal[J]. Proceeding of the CSEE, 2013, 33(29): 18-24.
- [72] 沈伯雄, 蔡记, 陈建宏, 等. KBr 和 KI 改性黏土脱除模拟烟气中的单质汞[J]. 化工学报, 2014, 65(2): 711-717.
- SHEN Boxiong, CAI Ji, CHEN Jianhong, et al. Removal of elemental mercury from simulated flue gas by clay modified with KBr and KI[J]. CIESC Journal, 2014, 65(2): 711-717.
- [73] 郑全梅, 骆骏, 罗光前, 等. 液溴改性非碳基吸附剂对单质汞吸附的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(12): 2137-2140.
- ZHENG Quanmei, LUO Jun, LUO Guangqian, et al. Experimental study of mercury capture by Br-impregnated sorbents[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(12): 2137-2140.
- [74] 罗光前. 燃煤汞形态识别及其脱除的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [75] 胡长兴, 周劲松, 骆仲泐, 等. 烟气脱汞过程中活性炭喷射量的影响因素[J]. 化工学报, 2005, 56(11): 2172-2177.
- HU Changxing, ZHOU Jinsong, LUO Zhongyang, et al. Factors affecting amount of activated carbon injection for flue gas mercury control[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(11): 2172-2177.
- [76] 丁建东, 陈博, 刁永发, 等. 碳汞比对燃煤烟气中 Hg 脱除影响的实验研究[J]. 环境工程, 2012, 30(1): 58-61.
- DING Jiandong, CHEN Bo, DIAO Yongfa, et al. The experimental study on the influence of C/Hg ratio on removal of elemental mercury in simulated flue gas[J]. Environmental Engineering, 2012, 30(1): 58-61.
- [77] 何伯述, 王欣, 朱玲, 等. 燃煤电厂活性炭喷射脱汞的实验研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2010, 18(5): 823-831.
- HE Boshu, WANG Xin, ZHU Ling, et al. Mercury removal experiments for a full-sea coal-fired plant with activated carbon injection[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2010, 2010, 18(5): 823-831.
- [78] 杜雯, 殷立宝, 褚玉群, 等. 100 MW 燃煤电厂非碳基吸附剂喷射脱汞实验研究[J]. 化工学报, 2014, 65(11): 4413-4419.
- DU Wen, YIN Libao, ZHUO Yuqun, et al. Experimental study on mercury capture using non-carbon sorbents in 100 MW coal-fired power plants[J]. CIESC Journal, 2014, 65(11): 4413-4419.
- [79] 蒋丛进, 刘秋生, 陈创社. 国华三河电厂飞灰基改性吸附剂脱汞技术研究[J]. 中国电力, 2015, 48(4): 54-56.
- JIANG Congjin, LIU Qiusheng, CHEN Chuangshe, et al. Application of new type of low NO_x m-pm burner in 700 MW unit[J]. Electric Power, 2015, 48(4): 54-56.
- [80] ZHU C, DUAN Y F, WU Y C, et al. Mercury removal and synergistic capture of SO₂/NO by ammonium halides modified rice husk char[J]. Fuel, 2016, 172: 160-169.
- [81] LI G L, WANG S X, WU Q R, et al. Mercury sorption study of halides modified bio-chars derived from cotton straw[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 305-313.
- [82] LI G L, WANG S X, WU Q R, et al. Mechanism identification of temperature influence on mercury adsorption capacity of different

- halides modified bio-chars [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 251-261.
- [83] 王立坤. 吸附法去除电厂汞的研究进展 [J]. *当代化工*, 2014, 43(2): 213-215.
WANG Likun. Research progress in adsorption of mercury in power plant flue gas [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2014, 43(2): 213-215.
- [84] 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): 197-213.
- [85] MAROTO-VALER M M, ZHANG Y, GRANITE E J, et al. Effect of porous structure and surface functionality on the mercury capacity of a fly ash carbon and its activated sample [J]. *Fuel*, 2005, 84(1): 105-108.
- [86] 潘雷. 燃煤飞灰与烟气汞作用机理的研究 [D]. 上海: 上海电力学院, 2011.
- [87] GHORISHI S B, SEDMAN C B. Low concentration mercury sorption mechanisms and control by calcium-based sorbents: application in coal-fired processes [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1998, 48: 1191-1198.
- [88] 任建莉, 周劲松, 骆仲泐, 等. 钙基类吸附剂脱除烟气中气态汞的试验研究 [J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(5): 557-561.
REN Jianli, ZHOU Jinsong, LUO Zhongyang, et al. Ca-based sorbents for mercury vapor from flue gas [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, 34(5): 557-561.
- [89] MORENCY J, PANAGIOTOU T, SENIOR C L. Zeolite sorbent that effectively removes mercury from flue gases [J]. *Filtration & Separation*, 2002, 39: 24-26.
- [90] JURNG J, LEE T G, LEE G W, et al. Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents [J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 907-913
- [91] 任建莉. 燃煤过程汞析出及模拟烟气中汞吸附脱除试验和机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [92] 朱法华, 王临清. 煤电超低排放的技术经济与环境效益分析 [J]. *环境保护*, 2014, 42(21): 28-33.
ZHU Fahua, WANG Lingqing. Analysis on technology economy and environment benefit of ultra-low emission from coal-fired power units [J]. *Environmental Protection*, 2014, 42(21): 28-33.
- [93] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 煤电节能减排升级与改造行动计划 (2014—2020 年) [EB/OL]. [2014-09-12]. http://bgt.ndrc.gov.cn/zcfb/201409/t20140919_626242.html.
- [94] 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.
- [95] 赵金龙, 胡达清, 单新宇, 等. 燃煤电厂超低排放技术综述 [J]. *电力与能源*, 2015, 36(5): 701-708.
ZHAO Jinlong, HU Daqing, SHAN Xinyu, et al. Overview of ultra-low emission technology in coal-fired power plants [J]. *Power & Energy*, 2015, 36(5): 701-708.
- [96] 史文峥, 杨萌萌, 张绪辉, 等. 燃煤电厂超低排放技术路线与协同脱除 [J]. *中国电机工程学报*, 2016, 36(16): 4308-4318.
SHI Wenzheng, YANG Mengmeng, ZHANG Xuhui, et al. Ultra-low emission technical route of coal-fired power plants and the cooperative removal [J]. *Proceeding of the CSEE*, 2016, 36(16): 4308-4318.
- [97] ZHENG C H, WANG L, ZHANG Y X, et al. Co-benefit of hazardous trace elements capture in dust removal devices of ultra-low emission coal-fired power plants [J]. *Journal of Zhejiang University Science A: Applied Physics & Engineering*, 2018, 19(1): 68-79.
- [98] 华晓宇, 章良利, 宋玉彩, 等. 燃煤机组超低排放改造对汞排放的影响 [J]. *热能动力工程*, 2016, 31(7): 110-116.
HUA Xiaoyu, ZHANG Liangli, SONG Yucai, et al. Influence of the ultra low emission modification of a coal-fired unit on the mercury emission [J]. *Journal of Engineering for thermal Energy & Power*, 2016, 31(7): 110-116.
- [99] 王树民, 宋畅, 陈寅彪, 等. 燃煤电厂大气污染物“近零排放”技术研究及工程应用 [J]. *环境科学研究*, 2015, 28(4): 487-494.
WANG Shumin, SONG Chang, CHEN Yinbiao, et al. Technology research and engineering applications of near-zero air pollutant emission coal-fired power plants [J]. *Research of Environmental Science*, 2015, 28(4): 487-494.
- [100] 王树民, 余学海, 顾永正, 等. 基于燃煤电厂“近零排放”的大气污染物排放限值讨论 [J]. *环境科学研究*, 2018, 31(6): 975-984.
WANG Shumin, YU Xuehai, GU Yongzheng, et al. Discussion of emission limits of air pollutants for “Near-Zero Emission” coal-fired power plants [J]. *Research of Environmental Science*, 2018, 31(6): 975-984.
- [101] ZHAO S, DUAN Y, YAO T, et al. Study on the mercury emission and transformation in an ultra-low emission coal-fired power plant [J]. *Fuel*, 2017, 199: 653-661.
- [102] ZHANG Y, YANG J, YU X, et al. Migration and emission characteristics of Hg in coal-fired power plant of China with ultra low emission air pollution control devices [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 158: 272-280.
- [103] 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, HE Jian, et al. Mercury emission characteristics from coal-fired power plant before and after ultra-low emission retrofitting [J]. *Research of Environmental Science*, 2017, 30(5): 672-677.
- [104] BALLESTERO D, GIMENEZ C G, DIEZ E G, et al. Influence of temperature and regeneration cycles on Hg capture and efficiency by structured Au/C regenerable sorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 247-254.
- [105] IZQUIERDO M T, BALLESTERO D, JUAN R, et al. Tail-end Hg capture on Au/carbon-monolith regenerable sorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193: 304-310.
- [106] 孙青柯. 非炭基吸附剂脱除燃煤烟气中汞的研究 [D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [107] ZENG X B, XU Y, ZHANG B, et al. Elemental mercury adsorp-

- tion and regeneration performance of sorbents FeMnO_x enhanced via non-thermal plasma [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 503-512.
- [108] 许静. $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 可再生脱汞吸附剂特性研究[D]. 南京:东南大学, 2017.
- [109] YAO T, DUAN Y, ZHU C, et al. Investigation of mercury adsorption and cyclic mercury retention over MnO_x/ced via sorbent [J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 358-65.
- [110] SCALA F, ANACLERIA C, CIMINO S. Characterization of a regenerable sorbent for high temperature elemental mercury capture from gas [J]. *Fuel*, 2013, 108: 13-18.
- [111] OZAKI M, UDDIN M A, SASOKA 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: 3610-3615.
- [112] 张坤, 刘婷婷, 吴圣姬, 等. 硫化铁/活性炭混合吸附剂脱除燃煤烟气中汞的研究[C]//中国环境科学学会年会论文集. 北京:中国环境出版社, 2011.
- [113] 何安恩, 马宵颖, 张东霞. 湿法脱硫工艺对汞的脱除性能研究进展[J]. *能源环境保护*, 2017, 31(4): 5-14.
- HE Anen, MA Xiaoying, ZHANG Dongxia, et al. Research progress on removal performance of mercury by wet desulfurization [J]. *Energy Environmental Protection*, 2017, 31(4): 5-14.
- [114] 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, ZHUANG 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.
- [115] 姜雨泽, 陈传敏, 刘松涛. 阳离子对湿法脱硫浆液中汞再释放特性研究[R]. 深圳:山东电力研究院, 2011.
- [116] LEE J Y, CHO K, CHENG L, et al. Investigation of a mercury speciation technique for flue gas desulfurization materials. [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2009, 59(8): 972-979.
- [117] RALLO M, LOPPEZ-ANTON M A, PERRY R, et al. Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition [J]. *Fuel*, 2010, 89(8): 2157-2159.
- [118] LIU X, WANG S, ZHANG L, et al. Speciation of mercury in FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China [J]. *Fuel*, 2013, 111: 621-627.
- [119] SUI Z, ZHANG Y, LI W, et al. Partitioning effect of mercury content and speciation in gypsum slurry as a function of time [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(3): 1611-1618.
- [120] RUMAYOR M, DUMAYOR M, LUMAYOR M, et al. Temperature programmed desorption as a tool for the identification of mercury fate in wet-desulfurization systems [J]. *Fuel*, 2015, 148: 98-103.
- [121] BLYTHE G M, DEBERRY D W, Pletcher S. Bench-scale kinetics study of mercury reactions in FGD liquors [R]. Austin: [s. n.], 2008.
- [122] MCCORMACK J K. The darkening of cinnabar in sunlight [J]. *Mineralium Deposita*, 2000, 35(8): 796-798.
- [123] WO J, ZHANG M, CHENGX, et al. Hg^{2+} reduction and re-emission from simulated wet flue gas desulfurization liquors. [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2): 1106-1110.
- [124] TANG T, XU J, LU R, et al. Enhanced Hg removal and Hg re-emission control from wet fuel gas desulfurization liquors with additives [J]. *Fuel*, 2010, 89(12): 3613-3617.
- [125] 朱振武, 嵇玉群, 杜雯. 脱硫石膏中汞在自然条件下再释放研究[C]//中国硅酸盐学会固废分会成立大会固废处理与生态环境材料学术交流会. 北京: [s. n.], 2015.
- [126] 中国电力企业联合会. 火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标: DL/T 1997-2006 [S]. 北京: 中国电力出版社, 2006.
- [127] CHANG J C S, GHORISHI S B. Simulation and evaluation of elemental mercury concentration increase in flue gas across a wet scrubber [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(24): 5763-5766.
- [128] BELZIL N, LANG C Y, CHEN Y W, et al. The competitive role of organic carbon and dissolved sulfide in controlling the distribution of mercury in freshwater lake sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 405(1/2/3): 226.
- [129] 高鸣远. 螯合剂处理重金属污水实验研究 [J]. *环境科技*, 2004, 17(4): 3-5.
- GAO Mingyuan. The research of wastewater treatment using chelating agent [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 17(4): 3-5.
- [130] 王文丰, 黄翠萍. 螯合沉淀法处理含重金属离子废水 [J]. *中国给水排水*, 2002, 18(11): 49-50.
- [131] 郭敏辉, 于洁, 官宝红. 电石渣脱硫废水中超标重金属的去除 [J]. *水处理技术*, 2014, 40(10): 28-31.
- GUO Minhui, YU Jie, GUAN Baohong. Heavy metals removal from the carbide slag desulfurization waste water [J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(10): 28-31.
- [132] 邓樱花, 胡玲, 郑平, 等. 2,4,6-三巯基-1,3,5-三嗪三钠盐对废水中铅和汞捕集效果研究 [J]. *湖北第二师范学院学报*, 2010, 27(8): 31-33.
- DENG Yinghua, HU Ling, ZHENG Ping, et al. The study of the trap performance of 2,4,6-trithione-1,3,5-triazine trisodium salt for lead and mercury [J]. *Journal of Hubei University of Education*, 2010, 27(8): 31-33.
- [133] 廖冬梅, 罗运柏, 于萍, 等. 用 TMT 处理含铜氨络合物废水的研究 [J]. *中国给水排水*, 2006, 22(S1): 315-320.
- LIAO Dongmei, LUO Yunbo, YU Ping, et al. Study on Treatment of Wastewater containing copper-ammine species with TMT and analyses of the precipitate [J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22(S1): 315-320.