

燃煤烟气汞形态转化及脱除技术

赵彬, 易红宏*, 唐晓龙, 李倩, 刘丁丁

(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:介绍了煤中 Hg 的含量、不同燃烧时段的形态及其转化, 并总结了国内外研究开发的燃煤烟气汞污染物脱除技术, 其中着重介绍了活性炭吸附技术和催化氧化技术, 最终对该领域的研究方向做了展望。

关键词:燃煤烟气; 汞; 存在形态及转化; 脱除

中图分类号: X51

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0058-05

Form transformation and removal technologies of mercury from coal-fired flue gas

ZHAO Bin, YI Hong-hong*, TANG Xiao-long, LI Qian, LIU Ding-ding

(Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The concentration of Hg in various coals, the form and transformation in different periods of coal combustion are introduced. The research development of Hg-removal technology from coal-fired flue gas at home and abroad is summarized. The activated carbon adsorption and catalytic oxidation technology are introduced in detail. Finally, the research directions in this field are prospects.

Key words: coal-fired flue gas; mercury; existing form and transform; removal

汞属于过渡元素中的一种,有毒,常温下即可挥发,温度越高越容易挥发。释放到大气中的汞可通过各种途径对人体健康、动植物和自然环境造成极大的威胁^[1-3]。元素汞可在复杂条件下被微生物作用转化为甲基汞^[4],汞的这种二次污染对人体的毒害更大,可对人体的神经系统造成严重的损伤^[5]。人类的活动,特别是化石燃料的燃烧是产生汞污染的主要原因。我国不仅是产煤大国同时也是耗煤大国,每年煤炭的生产量和消耗量都十分惊人,据《中国统计年鉴2013》^[6]发布的数据显示:2011年我国的煤炭可供量为360 561.5万t,其中自产351 600.0万t,进口18 209.8万t,总消费量为342 950.2万t,在所有的消费中电力消耗175 578.5万t,约占总消耗量的52%。煤燃烧后在释放出热量同时也会产生大量污染物,这些物质中不仅有CO₂、SO₂、NO_x等污染物,还会有重金属物质,如汞、铅、砷等^[7]。煤中的汞在经过燃烧以后会随着高温烟气以元素汞的形式挥发出来,只有小部分(<5%)残留至底渣中,如Wang等^[8]在检验现有大气污染控制装置(air pollution control devices, APCDs),考察国内4座装有静电除尘器(electrostatic precipitator, ESP) + 湿法脱硫装置(wet flue gas desulfurization, WFGD)的燃煤电厂汞

脱除效果时发现,电厂底灰中汞的质量浓度在0.42~49.3 μg/kg,约占总汞的0.11%~2.50%,可见煤中汞大部分被释放到烟气中。每年我国电厂向大气环境中排放的汞量都在不断增加,燃煤年释放汞量由1980年的57.8 t增长至2007年的195.3 t,预计2020年我国燃煤烟气汞释放量将会高达620 t^[9],可见排放量增长速度十分惊人。

现阶段我国燃煤电厂烟气治理的对象主要是SO_x、NO_x和PM,鉴于当前汞污染的严峻形势,环境保护部于2011年发布了《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011),新标准不仅对燃煤电厂烟气中硫氧化物、氮氧化物的排放浓度做了更为严格的限制,也首次对燃煤烟气中汞的排放浓度给出了限值,从2015年1月1日开始燃煤烟气中汞及其化合物排放限值为0.03 mg/m³。由此可见,积极展开相关的科学研究以应对严峻的污染状况显得十分迫切。

1 汞在煤中的含量、燃烧过程中存在形态及其转化

1.1 汞在煤中的含量

汞是煤中痕量元素之一,由于煤的品位千差万

收稿日期:2014-07-18

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-0776);中央高校基本科研业务费专项资金项目(FRF-TP-13-041)

作者简介:赵彬(1991-),男,硕士生;易红宏(1976-),女,教授,博士生导师,主要从事大气污染控制、环境功能材料等研究,通讯联系人,010-62332747, yhhxtl@163.com。

别,煤炭中的汞含量也不尽相同。我国的王启超、陈冰如等一些学者对不同地区不同等级煤中汞的含量做了细致的研究并得出了不同的结论。陈冰如等^[10]认为我国煤中汞含量的范围为0.3~15.9 mg/kg;王起超等^[11]对我国各个地区燃煤汞排放清单估算后认为煤中汞的平均含量为0.22 mg/kg;Feng等^[12]采用的是我国煤中汞平均含量为0.3 mg/kg。大多数认为中国煤炭中汞的平均含量为0.22 mg/kg。不同区域的煤中汞含量可能有较大的差别,如河南、北京、贵州产的煤中汞含量普遍高于平均水平(≥ 0.3 mg/kg),其中贵州的煤炭中汞含量可达0.52 mg/kg^[13],而新疆、江西、四川的煤中汞含量较低,都小于平均值。

1.2 燃烧过程中存在形态及其转化

一般而言,汞在不同燃烧时段的析出转化是按照下面过程进行的:送入炉膛中的煤经燃烧后产生1 000℃以上的高温环境,在高温的条件下煤中的汞(煤中的汞主要和无机矿物质结合存在,如硫磺、雄黄)^[14]以 Hg^0 的形态释放到炉膛内,因为 Hg^0 是此温度条件下唯一热力学稳定形态^[15],之后,烟气在传输的过程中温度不断降低,随着温度的变化汞的形态会发生改变,烟气中部分 Hg^0 在金属及其氧化物的催化作用下被均相氧化为 Hg^{2+} ,还有部分 Hg^0 和生成的 Hg^{2+} 在飞灰与固态产物上发生气固吸附作用变成颗粒态汞 Hg^p ,所以,在最终释放出来的废气中,汞有3种不同的形态。燃煤烟气中汞的转化受烟气成分的影响,不同的组分对汞的转化产生的作用不同。朱燕群等^[16]用数值模拟的方式研究了

不同烟气组分对汞转化的影响,结果表明, O_2 和HCl是有利于汞转化的,并且HCl的这种作用大于 O_2 。对于其他组分,NO对汞的氧化基本没什么影响,水蒸汽的存在可以抑制汞的氧化。烟气中3种不同形态汞的不同性质决定了各自的去除难易程度。 Hg^p 在经过颗粒物净化装置[如袋式除尘器(fabric filter, FF),静电除尘器等]后较容易被脱除,烟气中的 Hg^{2+} 具有水溶性,较容易在水中溶解形成盐类,所以通过湿法脱硫设备也很容易除去,大多数烟气脱汞技术都是基于此原理开发出来的。然而 Hg^0 因为其稳定性、高平衡蒸气压(25℃时0.25 Pa)和难溶于水(25℃时溶解度60 mg/m³)的特点,APCDs对 Hg^0 几乎不起什么作用,所以它是最终被释放到大气中的主要形态, Hg^0 占中国燃煤电厂汞释放量的66%~94%,而这一比例在美国德克萨斯州是67%^[17]。鉴于这种情况,现阶段烟气脱汞技术研究的重点应是如何提升 Hg^0 至 Hg^{2+} 的转化效率。

2 燃煤烟气脱汞技术

按照燃烧的不同阶段可以把燃煤烟气汞脱除技术分为3种,燃烧前脱汞、燃烧中脱汞和燃烧后脱汞。燃烧前脱汞技术主要指的是洗煤、选煤技术,洗选煤的初衷是减少灰分,提升煤的品位,由于煤中的大部分汞以无机化合物的形式存在,所以在洗选煤的工艺过程中也可以除去部分的汞,常规的洗选煤技术能去除50%~80%的灰分,30%~40%的硫和约37%的汞^[18];燃烧中脱汞主要指的是通过研究

(上接第57页)

[23] Phuhiran C, Takarada T, Chaiklangmuang S. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of eucalyptus using nickel-loaded Thai brown coal char catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(8): 3649–3656.

[24] Wang Q H, Rong N, Fan H T, et al. Enhanced hydrogen-rich gas production from steam gasification of coal in a pressurized fluidized bed with CaO as a CO₂ sorbent[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(11): 5781–5792.

[25] Li W N, Li Q H, Chen R, et al. Investigation of hydrogen production using wood pellets gasification with steam at high temperature over 800℃ to 1 435℃[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(11): 5580–5588.

[26] Huang B S, Chen H Y, Chuang K H, et al. Hydrogen production by biomass gasification in a fluidized-bed reactor promoted by an Fe/CaO catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012,

37(8): 6511–6518.

[27] Li J F, Liu J J, Liao S Y, et al. Hydrogen-rich gas production by air-steam gasification of rice husk using supported nano-NiO/-Al₂O₃ catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(14): 7399–7404.

[28] Acharya B, Dutta A, Basu P. An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(4): 1582–1589.

[29] Skoulou V, Swiderski A, Yang W, et al. Process characteristics and products of olive kernel high temperature steam gasification (HTSG)[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(8): 2444–2451.

[30] Hu G, Xu S P, Li S G, et al. Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(5): 375–382. ■

燃烧条件对汞释放量的影响来优化操作条件,在尽可能不影响能源利用效率的基础上来控制汞的释放,这种技术的重点是控制燃烧条件,例如延长烟气在炉内的停留时间有利于飞灰对汞的吸附作用,也就间接提高了颗粒物控制装置对汞的捕集概率,另有报道称流化床锅炉的使用也会降低末端尾气中汞和其他重金属的排放^[19]。该领域中前 2 种方法研究的都较少,而燃煤烟气末端的治理由于其效率高、可操作性强等特点成为燃煤烟气脱汞技术研究的重点。

2.1 吸附技术

吸附技术指的是把炭基吸附剂、飞灰、钙基吸附剂或者膨润土与烟气充分接触,利用这些材料的多孔吸附性能把烟气中的汞吸附储存于吸附剂中的一种技术。现主要以活性炭材料展开论述,它是较早被开发利用的烟气脱汞技术之一,也是比较成熟的技术,该工艺过程分为固定床式和注入式。注入式又分为 2 种,一种指的是将活性炭粉末在除尘器前喷入烟道,之后利用除尘器将吸附饱和的炭收集到灰斗中去,实现气相汞至固相汞的转移,另一种工艺是在 ESP 的后边加上一个小型 FF,而活性炭注入的位置则在 2 个除尘器之间,这样可以避免粉尘和饱和吸附剂的大规模接触^[20]。固定床吸附工艺指的是烟气流经填充有活性炭吸附剂的固定床反应器,烟气中的汞将会被转移至床内的活性炭上,吸附饱和的活性炭被间歇取出,通过不断向床内充填再生后的活性炭以实现吸附操作的连续进行。

活性炭吸附技术在脱汞实验中表现出较好的脱除效果。Srivastava 等^[20]在研究 TOXCON 工艺(ESP + 活性炭注入 + 小型 FF)在亚拉巴马州一电厂的烟气脱汞效果时发现,在电厂满负荷的情况下,当活性炭注入比 $< 0.7 \text{ lb/MMacf}$,布袋除尘器的气布比为 $8.0 \text{ ft}^2/\text{min}$ 时,汞脱除率可达到 $80\% \sim 90\%$ 。虽然活性炭技术表现出较好的脱除效果,但是其运行费用高,可再生性能差,对煤品质要求高等特点成为制约该技术推广使用的局限,例如活性炭吸附技术对煤中氯含量的要求较高,煤炭中氯越多,烟气中的 HCl 含量也越大,效果就越好,一般来讲褐煤和次烟煤烟气中氯成分较少,而烟煤燃烧之后烟气中含有较多氯,所以活性炭吸附技术对烟煤烟气脱汞有较好的效果。为了应对这些缺点,不少研究者对活性炭进行改性,其中的方式有溴化、硫浸渍和碘处理等,改性活性炭的吸附性能有了较大的改观,不仅

脱除效率得以提升,而且被吸附的汞不易脱附。Nick 等^[21]开发出的溴化活性炭在次烟煤燃烧产生烟气中依然可以表现出约 90% 的汞脱除效率,而同样条件下用常规的活性炭处理则只有 65% 的脱除率,且注入比为 $10 \sim 20 \text{ lb/MMacf}$,远远高于上述改性活性炭的注入比 ($< 5 \text{ lb/MMacf}$),对该材料经过 XPS、XAS 表征后发现,被吸附的汞是以氧化态存在于活性炭表面的,并且汞存在于活性炭的溴活性位上或者与硫酸物种结合,其中硫酸物种来自于烟气中 SO_2 。硫浸渍活性炭也可以提升活性炭吸附性能,这主要是通过活性炭上生成 HgS 来实现的, HgS 的形成增加了吸附剂的化学吸附性能,并且也可以保证吸附的汞不易脱附,而原始活性炭对汞的脱除原理主要是物理吸附,当温度升高到 150°C 时,与硫浸渍活性炭相比,原始活性炭的吸附效率几乎忽略不计^[22]。Liu 等^[22]研究了不同制备条件对硫浸渍活性炭脱汞效果的影响,并筛分出最适宜的条件。他们以浸渍温度和硫炭比作为实验的 2 个变量,设置不同的参数并制备出不同的吸附剂,最后发现温度是制约硫浸渍活性炭性能的主要因素,温度越高,材料吸附汞的效果越好,如 BPL-S-4/1-600 (BPL-S-4/1-600 为某类型烟煤活性炭在 600°C ,硫炭比为 4:1 时制得的样品)对 Hg 的吸附容量可达 $2\ 200 \mu\text{g/g}$,BPL-S-4/1-250 的吸附容量只有 $550 \mu\text{g/g}$,这主要是因为温度是影响硫在活性炭表面形态的主要因素,S 的同素异形体有 S_2 、 S_4 、 S_5 、 S_6 、 S_7 、 S_8 ,高温下形成的物种(如 600°C 下 S_6 是主要形态,可占 59%)可以提供较多的活性位,这种活性位有利于活性炭对汞化学吸附。Le 等^[23]制作出一种新型的硫浸渍粉末活性炭(power activated carbon, PAC)材料,这种材料不同于一般的硫浸渍过程,它需要分别浸渍 Na_2S 溶液和气态 S^0 , Na_2S 的浸渍是在溶液中进行的,而 S^0 浸渍是通过让活性炭和硫磺烟气接触实现的,接着考察了不同的浸渍顺序($\text{Na}_2\text{S} + \text{S}^0$ 或 $\text{S}^0 + \text{Na}_2\text{S}$)得到的活性炭材料对汞(Hg^0 和 Hg^{2+})的吸附性能,结果表明,无论是 Hg^0 或者是 Hg^{2+} ,复合浸渍的活性炭都表现出较好的吸附效果,且 $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}^0/\text{PAC}$ 的效果最好。通过实验不同材料对 Hg^0 吸附性能后发现, $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}^0$ 复合活性炭的吸附容量可达 $33\ 789 \mu\text{g/g}$,是同样条件下 $\text{S}^0 + \text{Na}_2\text{S}$ 复合活性炭吸附容量的 1.98 倍。通过 BET 表征后发现, $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}^0$ 复合活性炭活性较高的原因之一是高温浸渍 S^0 过程可以重新打开活性炭

表面被 Na_2S 浸渍过程所掩盖的微孔,扩大了该材料的微孔孔容,从而为高吸附性能提供了可能。

2.2 催化氧化技术

基于汞在3种不同形态下的不同性质,研究人员考虑把 Hg^0 氧化为二价汞,这样大大提升了现存烟气处理设施对汞的脱除比例。由于气态汞在常温下基本不和氧气反应,所以需要开发催化剂将烟气中的汞从气态转为吸附态参加反应,或者直接以气态在催化剂表面与表面活性氧反应,即分别遵循 Langmuir-Hinsholwood、Rideal-Eley 机理反应,这样可以实现汞和氧的高效反应,提高烟气处理的效率。常见的催化剂有炭基催化剂、SCR 催化剂、分子筛催化剂等。

在催化氧化过程中,影响汞氧化效率的因素很多,如负载金属种类、金属负载量、反应温度、气体组分等。

在负载金属方面,金属 Ce 的掺杂在许多催化剂制作过程中都有显现,它特殊的价态 (Ce^{3+} 、 Ce^{4+}) 在氧化还原的过程中为反应过程提供氧,烟气中的氧可以被吸附而转化为活性氧,所以 Ce 具有储氧的功能,它的添加有益于 Hg^0 的氧化。Tao 等^[24] 在研究 CeCl_3 负载活性焦对汞脱除效果影响时发现, CeCl_3 的负载可以增加活性焦表面的 CeO_2 和 C-Cl 官能团,这些官能团对于汞的氧化过程十分有利。 CeCl_3 的负载使得催化剂对汞的氧化效果由原来的约 54% 上升至 80% 以上,对于所有不同负载量的材料中,AICC6(活性焦浸渍 6% 的 CeCl_3) 表现最好,当温度为 170℃ 时,AICC6 对 Hg^0 的氧化效率和脱除效率分别为 97% 和 92%。

在气体组分方面,HCl 被认为是氧化过程最重要的气体成分^[25],一般来说燃烧烟煤的锅炉产生的烟气更容易实现汞氧化过程,这是由煤中氯的含量所决定的。Hua 等^[26] 在研究不同气体成分对汞去除影响时发现,当气路中瞬间添加 50×10^{-6} 的 HCl 时,气路中原有 $20.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 Hg^0 和 $1.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 Hg^{2+} 经过装有负载 CeO_2 的活性焦催化剂后,尾气中 2 种汞的浓度瞬间降为 $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$,出现这种现象的原因之一,HCl 的添加可以增加催化剂表面的 C-Cl 活性位,这种活性位可以与元素汞反应,从而增强了脱汞效果。

2.3 新型脱汞技术

除了上述 2 种技术以外,随着科研的不断开展,一些新型的技术如光催化氧化技术、低温等离子体

技术等也被用于汞的脱除实验中,这些技术也都表现出了较好的脱除效果。

光催化氧化技术的原理是: TiO_2 这种半导体材料具有特殊的能带结构,通常是由 1 个充满电子的低能价带和 1 个空的高能导带构成,价带和导带之间的区域称为禁带。当紫外光等光源的照射能量等于或大于半导体禁带宽度时,其价带上的电子被激发,越过禁带进入导带,同时在价带上产生相应的空穴。光生空穴具有极强的氧化能力,能与吸附在催化剂表面的 OH^- 或 H_2O 发生作用生成活性很高的 $\text{HO}\cdot$,光生电子具有很强的还原能力,能与 O_2 作用生成 $\text{O}_2\cdot^-$ 等活性基,这些自由基具有很强的氧化能力,能将气体中的汞氧化为高价态。Li 等^[27] 用溶胶凝胶法制备出了硅钒钛催化剂,并探讨了不同条件下催化剂的脱汞效果,通过研究 $\text{SiO}_2/12\% \text{TiO}_2$ 在紫外线照射条件下的脱汞性能时发现, $\text{SiO}_2/12\% \text{TiO}_2$ 的氧化效率和脱除效率都接近 50%,而无紫外线条件下相应的效率则可以忽略不计。Yuan 等^[28] 研究了一种新型二氧化钛硅铝酸盐催化剂在紫外光照射下同时去除 SO_2 、NO 和 Hg 的效果,结果发现,500℃ 焙烧的样品拥有最大的表面积和光催化活性,120℃ 反应温度,3 mW/cm UV 强度时可实现 33% 的 SO_2 、31% 的 NO 和 80% Hg 脱除效果。

等离子体被称为是除液体、固体和气体外的物质第四态,是由电子、离子、原子、分子等组成的电中性粒子团。根据体系能量状态、温度和离子密度的不同,等离子体通常可以分为高温等离子体和低温等离子体。高温等离子体指的是体系处于平衡状态,而相应的低温等离子体指的是体系处于非平衡状态,各种离子的温度并不相同^[29],且表现温度较低,所以称为低温等离子体。由于低温等离子体处于非平衡过程,释放的能量较高,气体被激发后解离,形成自由基、电子及各种离子,这些粒子有助于汞的转化,所以已经有人尝试利用该技术处理烟气中的汞。周波等^[30] 研究了低温等离子技术联合净化烟气中的 NO_x 和 Hg 的效果,发现 H_2O 和 O_2 是有利于该技术中 Hg^0 的氧化过程的,当气体中 H_2O 的体积分数为 9.3% 时, Hg^0 的氧化效率可以达到 92.5%,当气体中的 O_2 体积分数达到 10% 时,可实现高达 98.7% 的氧化效率。

3 展望

进入 21 世纪,全球经济的快速发展需要更多的

能源供给,燃料的无节制消耗特别是燃煤电厂中煤的燃烧加剧了全球环境污染。虽然已有不少人开展了汞脱除方面的研究工作,但现有的技术还有很多缺陷,诸如活性炭注入技术有着运行费用高、可再生性能不好等缺点。而催化氧化技术是一种可操作性强的脱汞技术,结合现有的烟气处理设施(脱硫、脱硝和除尘设备)开发出来一种高效、低廉、稳定可靠、可实践程度高的催化氧化技术,将会成为日后该领域研究的主要内容。

参考文献

- [1] Pavlish J H, Holmes M J, Benson S A, *et al.* Application of sorbents for mercury control for utilities burning lignite coal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85: 563 - 576.
- [2] Stein E D, Cohen Y, Winer A M. Environmental distribution and transformation of mercury compounds [J]. *Critical Reviews in Environment Science and Technology*, 1996, 26(1): 1 - 43.
- [3] Luo G Q, Ma J J, Han J, *et al.* Hg occurrence in coal and its removal before coal utilization [J]. *Fuel*, 2013, 104: 70 - 76.
- [4] Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation [J]. *Critical Reviews in Environment Science and Technology*, 2001, 31(3): 241 - 293.
- [5] 陈雷. 典型燃煤电站汞排放现场试验和模拟研究 [D]. 北京: 清华大学, 2006.
- [6] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2013 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.
- [7] Liu Q Y, Liu Z Y. Carbon supported vanadia for multi-pollutants removal from flue gas [J]. *Fuel*, 2013, 108: 149 - 158.
- [8] Wang J, Wang W H, Xu W, *et al.* Mercury removals by existing pollutants control devices of four coal-fired [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(11): 1839 - 1844.
- [9] 樊晓鹏, 李彩亭. 低温 SCR 脱硝催化剂脱除燃煤烟气中 Hg^0 的实验研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [10] 陈冰如, 钱琴芳, 杨亦男, 等. 我国一百零七个煤矿样中微量元素的浓度分布 [J]. *科学通报*, 1985, (1): 27 - 29.
- [11] 王起超, 沈文国, 麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算 [J]. *中国环境科学*, 1999, 19(4): 318 - 321.
- [12] Feng X B, Hong Y T. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China [J]. *Fuel*, 1999, 78: 1181 - 1188.
- [13] 蒋靖坤, 郝吉明, 吴焯, 等. 中国燃煤汞排放清单的初步建立 [J]. *环境科学*, 2005, 26(2): 34 - 39.
- [14] Wlicox J, Rupp E, Ying S C, *et al.* Mercury adsorption and oxidation in coal combustion and gasification processes [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 90: 4 - 20.
- [15] 刘迎晖, 郑楚光, 游小清, 等. 氯元素对烟气中汞的形态和分布的影响 [J]. *环境科学学报*, 2001, 21(1): 69 - 73.
- [16] 朱燕群, 周劲松, 蔡小舒, 等. 燃煤过程中不同烟气组分对汞形态转化的影响 [J]. *浙江大学学报*, 2007, 41(2): 356 - 360.
- [17] Li H L, Wu C Y, Li Y, *et al.* Role of flue gas components in mercury oxidation over TiO_2 supported MnO_x - CeO_2 mixed-oxide at low temperature [J]. 2012, 243: 117 - 123.
- [18] 杨立国, 赵长遂, 段钰锋. 燃煤烟气汞形态转化及脱出机理研究 [D]. 南京: 东南大学, 2008.
- [19] 谭增强, 牛国平. 烟气汞脱除的研究进展 [J]. *热力发电*, 2013, 42(10): 1 - 8.
- [20] Srivastava R, Hutson N, Martin B, *et al.* Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 1385 - 1393.
- [21] Nick D, Huston, Brain C, *et al.* XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 1747 - 1752.
- [22] Liu W, Vidic R D, Brown T D. Optimization of sulfur Impregnation protocol for fixed-bed application of activated carbon-Based sorbents for gas-phase mercury removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32: 531 - 538.
- [23] Le L R, Hung C H, Jen Y S, *et al.* Adsorption of vapor-phase elemental mercury (Hg^0) and mercury chloride ($HgCl_2$) with innovative composite activated carbons impregnated with Na_2S and S^0 in different sequences [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 469 - 476.
- [24] Tao S S, Li C T, Fan X P, *et al.* Activated coke impregnated with cerium chloride used for elemental mercury removal from simulated flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 547 - 556.
- [25] Cao Y, Chen B, Wu J, *et al.* Study of mercury oxidation by a selective catalytic reduction catalyst in a pilot-scale slipstream reactor at a utility boiler burning bituminous coal [J]. *Energy Fuels*, 2007, 21: 145 - 156.
- [26] Hua X Y, Zhou J S, Li Q K, *et al.* Gas-phase elemental mercury removal by CeO_2 impregnated activated coke [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24: 5426 - 5431.
- [27] Li Y, Murphy P D, Wu C Y, *et al.* Development of silica/vanadia/titania catalysts for removal of elemental mercury from coal-combustion flue gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 5304 - 5309.
- [28] Yuan Y, Zhang J Y, Li H L, *et al.* Simultaneous removal of SO_2 , NO and mercury using TiO_2 -aluminum silicate fiber by photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 21 - 28.
- [29] 于开录, 刘昌俊, 夏清, 等. 低温等离子体技术在催化剂领域的应用 [J]. *化学进展*, 2002, 14(6): 456 - 461.
- [30] 周波, 杨宏晏. 低温等立体联合净化烟气中的 Hg/NO_x 的实验与反应动力学研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2009. ■