

综述与专论

# 湿法脱硫工艺对汞的脱除性能研究进展

何安恩 马宵颖 张东霞

(华北电力大学环境科学与工程系,河北保定,071003)

**摘要:**汞是煤中一种有毒的重金属痕量元素,汞污染对人类和生物环境造成极大危害,汞具有在大气中的停留时间长,毒性大,在生物体内累积等特性,成为近年来全球研究的热点。本文重点从湿法脱硫工艺上对汞的脱除进行了综述,主要从提高烟气中二价汞比例,同时要抑制脱硫浆液中的二价汞的还原这两方面进行了研究综述,提高 WFGD 系统脱汞效率的措施有添加氧化剂,气相氧化技术,液相氧化技术,催化氧化技术,光氧化技术,以及电氧化脱汞技术,本文给出它们各自的研究进展及各自的优缺点;抑制零价汞的再释放主要是通过添加沉淀剂的方法实现,在 WFGD 系统中添加  $S^{2-}$ 、 $H^{\ominus}$  等还原性离子,使  $Hg^{2+}$  形成沉淀从而抑制零价汞的再释放。

**关键词:**湿法脱硫;气相氧化;液相氧化;汞再释放

中图分类号:X701

文献标识码:B

文章编号:1006-8759(2017)04-0005-10

## RESEARCH PROGRESS ON REMOVAL PERFORMANCE OF MERCURY BY WET DESULFURIZATION

HE An-en, MA Xiao-ying, ZHANG Dong-xia

(Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding, 071003, China)

**Abstract:** Mercury is a toxic heavy metal trace element in coal. Mercury pollution has caused great harm to human and biological environment. Mercury has the characteristics of long residence time in the atmosphere, large toxicity, accumulation in the body and so on. It has become a global hot spots research in recent years. In this paper, the removal of mercury from the wet desulfurization process was reviewed, mainly from the improvement of the  $Hg^{2+}$  in flue gas and the reduction of  $Hg^0$  in desulfurization slurry. Measures to improve the mercury removal efficiency of the WFGD system include the addition of oxidants, gas phase oxidation, liquid phase oxidation, catalytic oxidation, photooxidation, electrooxidation and mercury removal. In this paper, the progress and their advantages and disadvantages were given. The re-release of  $Hg^0$  is mainly achieved by adding precipitant. The addition of  $S^{2-}$ ,  $H^{\ominus}$  and other reducing ions in the WFGD system to precipitate  $Hg^{2+}$  in order to suppressing the re-release of zero-valent mercury.

**Key words:** wet desulfurization; gas phase oxidation; liquid phase oxidation; mercury release.

根据烟气中单质汞和二价汞的比例不同,据美国能源部(DOE)和EPRI在电站的现场测试,WFGD对烟气中总汞的脱除率在10%~80%范

围内<sup>[1]</sup>。因二价汞具有水溶性,而单质汞难溶于水,当烟气通过WFGD系统时,只有二价汞被脱除。研究发现,WFGD系统对二价汞的脱除效率一般在80%~95%,而对元素汞的脱除率很低。甚至很多电站测量结果表明元素汞的脱除率为负值,

即烟气经脱硫系统后元素汞不但没有被去除反而增加了<sup>[2]</sup>。因此,要提高 WFGD 的脱汞性能,首先分析其影响脱汞性能的因素,找到提高烟气中二价汞比例方法,同时要抑制脱硫浆液中的二价汞的还原。

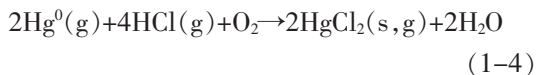
## 1 WFGD 系统脱汞性能的影响因素

### 1.1 燃煤种类

不同种类的煤燃烧后烟气中二价汞,元素汞和颗粒汞的含量各不相同。据美国国家能源技术实验室(NETL)报道<sup>[3]</sup>,烟煤燃烧烟气中,氧化态汞、元素汞及颗粒汞分别占总汞的 35%、20%和 45%;无烟煤燃烧烟气中,氧化态汞、元素汞及颗粒汞分别占总汞的 20%、65%和 15%;褐煤燃烧烟气中,氧化态汞、元素汞及颗粒汞分别占总汞的比例分别为 10%、85%和 5%。由此可见,烟煤燃烧后氧化态汞含量较高,这主要是因为烟煤中 Cl 含量高,有利于煤中单质汞的氧化,从而提高脱汞效率。因此,煤中 Cl 含量也可以影响 WFGD 系统的脱汞效率。据对国内燃煤电站实测数据的汇总,得到了 WFGD 系统脱汞率与煤中氯含量的关系:脱汞率随煤中氯含量的增加有升高的趋势<sup>[2]</sup>。

### 1.2 烟气组分

煤燃烧后烟气中各组分会直接影响汞的形态分布从而影响脱汞效率。烟气中的 O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、HCl 能够与汞快速发生如下反应:



由上面的方程式可以看出,当烟气中存在 O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> 和 HCl 时,有利于汞的氧化从而提高 WFGD 系统的脱汞效率。烟气中氮氧化物的存在也能在一定程度上促进汞的去除,提高脱汞效率。另外,当烟气中 SO<sub>2</sub> 增多时会降低 WFGD 系统的脱汞效率。这是因为 SO<sub>2</sub> 被脱硫浆液吸收后生成的亚硫酸盐和亚硫酸氢盐能将 Hg<sup>2+</sup> 还原为 Hg<sup>0</sup>,造成汞的重新排放,从而降低系统的脱汞效率。不同气体存在时氧化态汞与元素态汞的比例将不同,具体见下表:

### 1.3 烟气温度、湿度

研究发现,烟气温度高于 800 °C 时,汞主要是

表 1-1 不同气体组分存在条件下汞的形态分布<sup>[11]</sup>

气体组分	氧化态汞, %	元素态汞, %
Cl <sub>2</sub>	84.8	15.2
飞灰	1.0	99.0
HCl	0.3	99.7
SO <sub>2</sub>	0.7	99.3
飞灰、Cl <sub>2</sub> 、SO <sub>2</sub>	28.5	71.5
飞灰、HCl、SO <sub>2</sub>	1.3	98.7
NO/NO <sub>2</sub>	2.1	97.9
飞灰、NO/NO <sub>2</sub> 、Cl <sub>2</sub>	78.5	21.5
飞灰、NO/NO <sub>2</sub> 、SO <sub>2</sub>	37.1	62.9
SO <sub>2</sub> 、NO/NO <sub>2</sub> 、HCl	0.1	99.7
飞灰、HCl、SO <sub>2</sub> 、NO/NO <sub>2</sub> 、Cl <sub>2</sub>	46.7	53.7

以 Hg<sup>0</sup>(g) 的形式存在,同时含有少量 Hg<sup>2+</sup>,温度低于 470 °C 时,汞存在的主要形式是 Hg<sup>2+</sup>。由此可见,烟气温度越低,越有利于气相单质汞的氧化,从而有利于汞的脱除。烟气中水蒸气的存在会减少单质汞的氧化,因此当烟气湿度增加时,WFGD 系统的脱汞效率会降低<sup>[3]</sup>。

### 1.4 操作液气比

不同液气比下 WFGD 系统的汞脱除效率也会不同。随着液气比的增大,汞脱除效率也越高。这是由于液气比的增加改善了喷淋塔内液气混合及传质强度,从而提高了 WFGD 系统对二价汞的脱除效率。

### 1.5 过量空气系数

过量空气系数对 Hg<sup>0</sup> 与 Hg<sup>2+</sup> 比例也有影响,氧化性气氛对元素汞的氧化有促进作用,还原性的气氛对元素汞的氧化有抑制作用,而大部分锅炉烟气都是还原性气氛,这正是总汞的主要部分为元素态汞的重要原因之一。

## 2 提高 WFGD 系统脱汞效率的措施

### 2.1 添加氧化剂

WFGD 脱汞技术的原理就在于脱硫浆液对氧化态汞的吸收及汞的再释放的抑制。因此,提高烟气中氧化态汞的比例有利于提高 WFGD 系统的脱汞效率,这就需要添加氧化剂来实现。

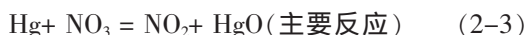
在氧化剂的筛选上,需要遵循一定的原则。为了使氧化反应充分进行,氧化还原电势应相差 0.4 V, Hg<sup>2+</sup>/Hg<sup>0</sup> 的电势差为 0.85 V,因此,所选的氧化剂标准电位应在 1.2 V 以上。在酸性溶液中,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 电对的氧化还原电位为 0.93 V,因此,氧化剂在氧化汞时也可能同时将 SO<sub>2</sub> 和溶液中的 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 氧化消耗氧化剂用量,增加成本。因此,氧化剂选

择时还应该考虑选择性氧化问题。除此以外,氧化剂产生的副产物不能对环境造成二次污染。

### 2.1.1 气相氧化技术

#### 2.1.1.1 用臭氧作为氧化剂

在酸性溶液中, $O_3/O_2$ 的标注电极电势为2.07 V,因此具有较强的氧化性。臭氧是一种强氧化剂,通过烟气时会生成一系列的氧化性离子,例如 $O_3$ 、 $OH$ 、 $H_2O_2$ 、 $NO_2$ 和 $NO_3$ 等,这些粒子可以有效地氧化零价汞,同时也能氧化NO。温正城<sup>[6]</sup>等人认为影响 $Hg^0$ 氧化的关键基元反应有三个:



其中反应2-3是直接影响 $Hg^0$ 氧化的基元反应, $NO_3$ 的生成量是影响氧化的最关键因素,而 $NO_3$ 的生成主要受反应2-1、2-2及反应 $NO_2 + NO_3 = N_2O_5$ 的影响。并且, $O_3/NO$ 越大, $Hg^0$ 氧化效果越好。这主要是因为 $O_3/NO$ 增大可以增大 $NO_3$ 的生成量从而提高 $Hg^0$ 的氧化率。Wang<sup>[7]</sup>等也研究表明,当 $O_3/NO$ 为1.5时, $Hg^0$ 的氧化率为39.7%, $NO$ 氧化率则达到100%,当 $O_3/NO$ 为2时, $Hg^0$ 的氧化率能达到95%,由此也可证明, $O_3/NO$ 越大, $Hg^0$ 氧化效果越好。

综上, $O_3$ 氧化性强,且具有选择性,能有效氧化NO和 $Hg^0$ 。研究还发现, $SO_2$ 对 $O_3$ 氧化NO和 $Hg^0$ 没有什么影响,因此不需要对WFGD系统进行改进,而且使用 $O_3$ 作为氧化剂产物清洁,不会造成二次污染。但 $O_3$ 气体不稳定,高温下易分解,不便于储存和运输。而且 $O_3$ 发生器耗电量大, $O_3$

产量小,用于实际烟气治理工程量较大,会使投资和运行费用较大,不适于大规模的工业化应用。

#### 2.1.1.2 用卤素及其化合物作为氧化剂

热力学分析表明,氯对汞的形态分布有比较大的影响。在汞-煤-氯系统中<sup>[8]</sup>,氧化性气氛下不同氯含量直接影响汞的氧化态和元素态的分布。有学者研究认为,活性氯是燃煤烟气中氯化汞形成的关键,零价汞能被活性氯快速氧化为氯化汞( $HgCl_2$ )。温度较低时,汞主要是以比较稳定的氯化物形式存在,温度较高时则主要以单质形态存在。烟气中氯元素含量越大,氯化汞作为稳定相的温度范围越宽。Laudal等<sup>[9]</sup>对 $Cl_2$ 和HCl气体氧化 $Hg^0$ 进行了实验。结果表明,实验条件下 $Hg^0$ 氧化率可达到78%以上。但是 $SO_2$ 、NO、水蒸气等对氧化反应有较大的抑制作用。这主要是因为这些物质会与 $Cl_2$ 反应而消耗了氧化剂。 $SO_2$ 和NO对汞的氧化抑制作用如式2-4和2-5所示:



Hans等<sup>[10]</sup>研究指出,随着温度降低, $Cl_2$ 对 $Hg^0$ 的氧化率逐渐提高, $Cl_2$ 和水反应产生的HClO及ClO-会对 $Cl_2$ 氧化单质汞起到促进作用。加利福尼亚大学和上海交通大学<sup>[12]</sup>进行了气态溴、氯化溴、硫氯化物、硫溴化合物作为氧化物的研究,取得了比单独用氯气或气态溴更好的氧化效果。用卤素作为氧化剂价格便宜,氧化效果显著。但卤素气体有毒,储存和运输都不方便,且卤素在脱硫系统中进入脱硫废水,因此对脱硫废水的处理要求较高,增加了废水处理难度。

表 2-1 气相氧化技术总结

氧化剂	可氧化 $Hg^0$ 的依据	优点	缺点	主要影响因素
$O_3$	酸性条件下,电势为2.03V;产生的氧化性离子有 $O_3$ 、 $H_2O_2$ 等。	氧化性强,具有选择性;不需要对WFGD系统进行改进;产物清洁,不造成二次污染。	运输不便,高温下易分解,投资成本高,不适合大规模的工业生产。	$O_3/NO$ 比例,比例越高,脱汞效率越高。
$Cl_2$	$Cl_2$ 的氧化还原电位高于0.85V;产生的氧化性离子有ClO-和HClO。	价格便宜,效果显著;卤素化合物氧化效果比单质好。	有毒;储存和运输不便;增加了脱硫废水的处理难度。	温度;烟气中Cl元素的含量; $SO_2$ 、NO会抑制 $Hg^0$ 的氧化。

气相 $Hg^0$ 氧化技术优点是可选择性地氧化 $Hg^0$ ,氧化剂不会被 $SO_2$ 大量消耗而增加成本,均相反应接触面积大,利于反应进行。面临的主要问题是新元素的引入对后续设备及废水处理的影响,高效廉价的气相氧化剂还有待开发和研究。

### 2.1.2 液相氧化技术

#### 2.1.2.1 用 $KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$ 作为氧化剂

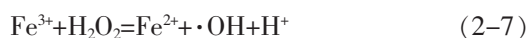
$KMnO_4$ 是一种强氧化剂,对单质汞的氧化起促进作用,叶群峰等利用鼓泡器,通过改变各种影响因素,考察了氧化剂 $KMnO_4$ 对气态 $Hg^0$ 研究表明, $KMnO_4$ 在强酸和强碱条件下,均有利于零价汞的氧化。强酸条件下, $H_2SO_4$ 的存在促进了 $Hg^0$ 在 $MnO_2$ 上的吸附,而强碱条件下, $\cdot OH$ 参与氧化反应,间接氧化了 $Hg^0$ 。Zhao等<sup>[13]</sup>研究了 $K_2Cr_2O_7$ 、



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 吸收液脱汞技术,并取得了较好的效果。他们同时发现,HNO<sub>3</sub> 可大大增强吸收效率,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 也会起一定的正效应,但是 HCl 的存在对吸收有抑制作用。但由于 KMnO<sub>4</sub> 和 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 还原后产物会对环境造成二次污染,因此废液需进行处理才能排放,会增加设备投入,因此不适于工业化应用。

#### 2.1.2.2 用 Fenton 试剂作为氧化剂

Fenton 试剂是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与催化剂 Fe<sup>2+</sup> 构成的氧化体系。研究表明,Fenton 试剂的加入有利于 WFGD 系统对汞的脱除。有学者等认为于 Fenton 试剂氧化汞的过程经过下面一系列的反应<sup>[14]</sup>:



这个反应的关键就是 Fe<sup>3+</sup> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成的·OOH 具有强氧化性从而 Hg<sup>0</sup> 氧化为 Hg<sup>2+</sup>,并且在实验条件下得到了平均 75 % 的氧化率。他们还分别研究了铁基芬顿试剂和铜基芬顿试剂对汞的氧化效果,结果表明,铁基芬顿试剂比铜基芬顿试剂更能增强汞的氧化反应,更有发展前景。吸收液的 PH 值对氧化效果也有很大影响。芬顿试剂氧化反应适宜的 PH 值范围为 1.0~3.0。

在湿法脱硫工艺中添加芬顿试剂为氧化剂既经济又环保。因为在脱硫脱汞过程中只消耗 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,Fe<sup>3+</sup> 作为催化剂并不会减少,工业中如果能将脱硫液循环利用,则只需添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,不需添加 Fe<sup>3+</sup>,这样可以大大节省运行费用,提高经济性。而且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应终产物为 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub>,不会造成环境污染,清洁环保。但芬顿试剂氧化反应适宜的 PH 值范围为 1.0~3.0,而脱硫系统的最佳 PH 值范围应控制在 5.8~6.2,因此在脱硫系统中不能直接加入芬顿试剂。

#### 2.1.2.3 用 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 作为氧化剂

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的标准电极电势为 2.01 V。有学者在对 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 研究时,得到结论常温下脱汞率低,氧化反应在常温下进行虽然缓慢,但在一些过渡金属盐的催化作用下可加快其氧化速率。孙冠<sup>[15]</sup>等人考察了 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 浓度、吸收温度、催化剂等因素对脱汞效率的影响,实验表明 AgNO<sub>3</sub> 和 CuSO<sub>4</sub> 对 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 脱汞都具有催化作用,且 0.3 mmol/L 浓度的催化剂比 0.1 mmol/L 的催化效果要好。CuSO<sub>4</sub> 的催化

机理是 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 在 Cu<sup>2+</sup> 的催化作用下产生·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 自由基和·OH 自由基,自由基将 Hg 氧化为 Hg<sup>2+</sup>。

使用 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 作为氧化剂脱汞,反应后产物为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,易于回收利用,不会造成二次污染,而且烟气本身就含有一种过渡金属盐催化剂,所以在这些金属盐催化剂作用下,K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 作为氧化剂脱汞具有很大前景。但烟气中 SO<sub>2</sub> 含量较高时,会大量消耗 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,降低了廉价钙基吸收剂的利用率,增加了运行费用。因此为了提高其经济性必须对脱硫塔进行改造,如对脱硫塔进行分层,使 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 可以循环利用且不被 SO<sub>2</sub> 还原消耗。

#### 2.1.2.4 用黄磷乳浊液做为氧化剂

美国劳伦斯伯克利国家实验室(Lawrence Berkeley Laboratory)曾提出用含碱的黄磷乳浊液脱除 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的方法,称为 PhoSNO<sub>x</sub> 法<sup>[6]</sup>,用此方法也能同时达到脱汞的目的。因为含碱的黄磷乳浊液喷射到烟气中与烟气逆流接触,黄磷会与烟气中的氧气接触反应生成臭氧和氧原子,而臭氧具有较强的氧化性可以将 Hg<sup>0</sup> 氧化为 Hg<sup>2+</sup>,从而达到脱汞的目的。

黄磷乳浊液对汞的氧化效果较好,用于湿法脱硫系统作为添加剂时不需要添加其他设备或对脱硫塔进行改造,操作费用较低,具有较好的经济性。而且黄磷乳浊液反应终产物为硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐,不仅不会对环境造成污染,还能作为有用的肥料回收利用。

#### 2.1.2.5 用含氯化物作为氧化剂

刘盛余<sup>[17]</sup>等对次氯酸钾氧化汞做了实验研究,发现次氯酸钾在合适的反应条件下可以氧化 Hg<sup>0</sup>,氧化率随 PH 值的升高而降低,随汞进口浓度的增加而降低,随反应温度的升高先增加后降低。次氯酸钾在强碱性环境下不能氧化 Hg<sup>0</sup>,但在酸性和中性环境中能将 Hg<sup>0</sup> 氧化。美国 Argonne 国家实验室的 Mendelsohn<sup>[18]</sup>等人开发了一种新型的 Hg<sup>0</sup> 氧化剂被称为 NO<sub>x</sub>SORB,即 22.3 % 的 NaClO<sub>3</sub> 与 17.8 % 的 HClO<sub>3</sub> 的混合物。他们将此新型氧化剂喷入 149 °C 的烟气中,结果发现,在最佳条件下几乎所有的 Hg<sup>0</sup> 都被氧化,同时 NO 的含量也接近于零。因此认为 NO<sub>x</sub>SORB 可以同时脱除汞和氮氧化物。马宵颖<sup>[19]</sup>对 NaClO<sub>2</sub> 湿法脱汞进行了实验研究发现,脱汞率随吸收液浓度增大而增大,且最佳吸收液浓度为 5 mmol/L 左右;溶液初始

PH 值对吸收剂的脱汞率有较大的影响,低 PH 值更利于汞的脱除;反应温度对脱汞率影响不大;烟气中 NO 的存在有利于汞的去除,SO<sub>2</sub> 对汞的去除没有太大的影响。

用含氯化合物作为氧化剂氧化效果好,价格低廉,作为脱汞添加剂时也不需要脱硫塔进行改进,因此经济性较好。但含氯化合物的氧化产物为氯离子,不能直接排放,需要进行处理脱除。

表 2-2 液相氧化技术总结

氧化剂	可氧化 Hg <sup>0</sup> 的依据	优点	缺点	主要影响因素
KMnO <sub>4</sub> 、K <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub>	强氧化剂	强酸强碱下均有利于 Hg <sup>0</sup> 的氧化;氧化效果好,氧化彻底。	引入新离子;还原产物为重金属离子,会造成二次污染;增加设备投入,不适用于工业化应用。	KMnO <sub>4</sub> 的浓度,c(KMnO <sub>4</sub> ) ≤ 5mmol/L 时,脱汞效率随浓度升高而升高。
Fenton 试剂	Fe <sup>3+</sup> 与 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 反应生成具有强氧化性的·OOH	经济环保;铁基芬顿试剂和铜基芬顿试剂都对 Hg <sup>0</sup> 有较好的氧化效果。	对设备进行改进;增加成本;芬顿试剂不能直接加入。	氧化反应的适宜 PH 范围为 1.0-3.0。
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 的电极电势为 2.01V。	反应产物易于回收利用;不造成二次污染;具有很大发展前景。	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 利用率低;运行成本高;对脱硫塔要进行改造。	常温下脱汞率低;加入过渡金属盐可加快其氧化效率。
黄磷乳浊液	黄磷与烟气中的氧气接触反应,生成具有强氧化性的 O <sub>3</sub> 和氧原子。	经济性好;氧化效果好;不需要对设备进行改造;不造成环境污染;具有很大的发展前景。	碱性条件下进行;脱汞率随着 PH 值的降低而下降;引入新离子。	烟气中 O <sub>2</sub> 含量;P <sub>4</sub> 用量;乳浊液的 PH 值。
含氯化合物	强氧化剂	价格低廉;氧化效果好;不需要对脱硫塔进行改造。	只能在酸性和中性环境下氧化 Hg <sup>0</sup> ;增加了脱硫废水的处理难度;引入新离子。	PH;汞进口浓度;反应温度;吸收液浓度。

液相氧化技术面临的主要问题是引入新的离子,可能带来设备腐蚀结垢等危害和环境的二次污染;氧化剂在氧化 Hg<sup>0</sup> 的同时氧化 SO<sub>2</sub>,会消耗氧化剂,造成浪费;由于是非均相反应,Hg<sup>0</sup> 氧化速率受液气接触面积的影响较大,对液气比要求较高。

## 2.2 催化氧化技术

目前对汞催化氧化技术的研究主要致力于催化剂的开发,现有的催化剂主要分为有金属及金属氧化物催化剂和 SCR 催化剂。下面对这些催化剂的催化氧化性能一一介绍。

### 2.2.1 金属及金属氧化物催化剂

研究发现,一些金属及金属氧化物可以将烟气中的 Hg<sup>0</sup> 氧化为 Hg<sup>2+</sup>。Akimasa Yamaguich<sup>[20]</sup> 等发现纳米 CuO 在少量 HCl 存在的情况下,能氧化 Hg<sup>0</sup>。他们通过实验得出,当温度从 573 K 下降到 363K 时,Hg<sup>0</sup> 向 Hg<sup>2+</sup> 的转化率会升高;随着 CuO 颗粒尺寸的增大,氧化率会降低;当区速度在 47 到 235 m<sup>3</sup>/(h m<sup>2</sup>) 之间变化时,氧化速率不会受到很大影响,但区速度超过 100 m<sup>3</sup>/(h m<sup>2</sup>) 时,用直径为 1.1μm 的 CuO 颗粒氧化汞时,氧化率会下降。K.C. Galbreath<sup>[21]</sup> 等人用铁及其氧化物作为催化剂催化氧化 Hg<sup>0</sup>,结果发现,在 250 °C 条件下,含有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的飞灰比不含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的飞灰对 Hg<sup>0</sup> 的氧化效

率要高得多。通过晶型分析,发现三氧化二铁以 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在。Fanhai Kong<sup>[22]</sup> 等人研究了纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Hg<sup>0</sup> 的氧化作用发现纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的氧原子及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 内的晶格氧能把 Hg<sup>0</sup> 氧化为 Hg<sup>2+</sup>。

### 2.3.2 SCR 催化剂

近年来,许多学者研究了脱硝催化剂催化氧化零价汞的性能,并取得了较大的进展。运用 SCR 催化剂能同时脱除烟气中的 NO<sub>x</sub> 和汞,因此,SCR 催化剂的研究越来越引起人们的注意。

典型的 SCR 催化剂是 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·WO<sub>3</sub> 负载于 TiO<sub>2</sub> 上。何胜<sup>[23]</sup> 通过实验研究了钒系 SCR 催化剂对烟气中 Hg<sup>0</sup> 形态分布的影响。他通过实验结合表面分析技术,揭示了钒系 SCR 催化剂对零价汞催化氧化的机理主要是钒系 SCR 催化剂对零价汞有化学吸附作用,主要跟催化剂表面的 V=O 物种有关,活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为反应提供了所需的活性中心,并且汞的吸附作用随催化剂 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负载量的增大而增强。在反应条件下,氨气由于竞争吸附对汞吸附有抑制作用,而 O<sub>2</sub> 促进 H-O-V 物种转化为 V=O,从而使汞的吸附作用增强。他还通过浸渍法制备了锰系催化剂(MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),发现催化剂比表面积大,锰分散度好。且催化剂对于元素汞的捕捉和低温选择性都具有很好的效果,是一种比较

有前景的催化剂。

李俊华<sup>[24]</sup>等研究了新型非钒系催化剂  $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  的脱汞性能,发现这种催化剂能脱除模拟烟气中 90 %~95 %左右的  $\text{Hg}^0$ ,其脱汞效率优于  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  约 5 %~10 %,还具有较好的抗硫抗水性能和抗烟气中碱金属中毒的能力。同时,氨气由于竞争吸附位从而降低催化剂的脱汞效率, $\text{H}_2\text{O}$  也能通过竞争吸附和覆盖催化剂表面而抑制脱汞效率。

池桂龙<sup>[32]</sup>等研究模拟 SCR 反应器烟气组分下,考察了过渡金属改性掺杂对 SCR 催化剂单质汞( $\text{Hg}^0$ )氧化性能的影响。采用  $\text{N}_2$  吸附-脱附和 X 射线衍射(XRD)对催化剂理化性能进行表征。结果表明,金属改性掺杂 SCR 催化剂减小了原催化剂的比表面积和总孔容,但对催化剂的孔径分布没有太大的影响,8 %的负载量使催化剂表面出现了相应的金属氧化物衍射峰。金属改性掺杂 SCR 催化剂不同程度提高了催化剂  $\text{Hg}^0$  氧化效率,其中,8 %  $\text{Ce}/\text{SCR}$  和 8 %  $\text{Cu}/\text{SCR}$  催化剂,在 SCR 温度区间内表现出了相对稳定和高效的  $\text{Hg}^0$  氧化效率,8 %  $\text{Co}/\text{SCR}$  催化剂  $\text{Hg}^0$  氧化效率受温度影响较大。同时,8 %  $\text{Ce}$  改性催化剂拓宽了原催化剂的脱硝温度窗口,提高了原催化剂脱硝效率,有利于实现脱硝脱汞一体化应用。金属改性掺杂的催化剂在低  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}$  烟气组分中表现出了较好的  $\text{Hg}^0$  氧化效率,当烟气组分中添加  $\text{HCl}$  时,促进更加明显;而当催化剂在高  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}$  烟气组分条件下,即使有  $\text{HCl}$  的存在,对  $\text{Hg}^0$  氧化效率影响也不大。

SCR 系统对烟气中  $\text{Hg}^0$  的形态转化的影响,主要是通过其催化剂催化作用,使烟气中  $\text{HCl}$  和  $\text{O}_2$  形成具有强氧化性的  $\text{Cl}_2$  及相关联的  $\text{Cl}$  原子或氧原子而作用于  $\text{Hg}^0$ ,最终反应形成  $\text{HgCl}_2$ ;SCR 烟气脱硝技术能够加强汞的氧化而增加将来气脱硫(WFGD)对汞的去除率,在除汞方面具有良好的前景。

## 2.3 其他氧化技术

### 2.3.1 光氧化脱汞

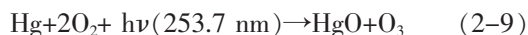
实验表明, $\text{Hg}^0$  的脱除率  $\eta$  随温度的升高而降低;在 ESP 出口及 ESP 的上游各设备的位置温度都在 150 °C 以上,因此将不利于光催化反应脱除单质汞;在脱硫塔入口位置的温度较高,光催化脱汞效率比较低;而脱硫塔出口位置的温度较低,

光催化脱汞效率较高,适合光催化脱汞装置的布置。

实验表明紫外线光照强度对  $\text{Hg}^0$  的脱除有较大影响作用, $\text{Hg}^0$  的脱除率  $\eta$  随着紫外线光强升高而增强。

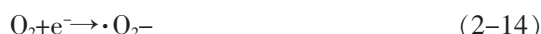
实验表明, $\text{Hg}^0$  的脱除率  $\eta$  随着  $\text{TiO}_2$  负载质量增加而升高。随着  $\text{TiO}_2$  质量的增加,有效吸附位的数量增加,提高了对  $\text{Hg}^0$  的吸附量,从而提高了  $\text{Hg}^0$  的脱除率。发现各个因素对光催化脱汞性能影响程度大小关系为  $B(\text{光强}) > C(\text{TiO}_2 \text{质量}) > A(\text{反应区温度})$ ,因素  $B(\text{光强})$  为光催化脱汞性能最大影响因素;且当反应温度=55 °C,光照强度=279.82  $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $m(\text{TiO}_2)=0.6 \text{ g}$  时,最佳脱汞率  $\eta=89.8 \%$ 。

L.Jia<sup>[39]</sup>等人在反应室中对模拟烟气和半工业规模下的烟气进行光化学氧化,试验发现紫外线照射对  $\text{Hg}^0$  也有氧化作用。当用波长为 253.7 nm 的紫外线照射时,有 65.5 %被氧化。光化学氧化的反应机理主要为:对烟气进行紫外线(253.7 nm)照射时, $\text{Hg}^0$  由于受到激发而产生了激发态的汞,激发态的汞再接着与烟气中的氧气发生反应而产生激发态的氧,激发态的氧再将  $\text{Hg}^0$  氧化生成  $\text{HgO}$  和  $\text{O}_3$ 。其总反应式为:



其中,温度对汞的氧化率有较大的影响,当温度升高到 137.8 °C 时, $\text{Hg}^0$  的氧化率会大大下降, $\text{NO}$  的存在也会降低紫外线的氧化效率。甲烷的存在对氧化有积极作用,这可能是由于当  $\text{CH}_4$  与激发态的汞发生碰撞时,产生了自由的氢原子,并引发了一系列的链式反应。

张国英<sup>[26]</sup>研究了光催化氧化脱汞性能,发现当光催化剂  $\text{TiO}_2$  受到波长小于 387.5 nm 的紫外光照射后,产生电子-空穴对。氧气和水与光生电子-空穴发生反应生成具有较强氧化性的自由基团,能够将  $\text{Hg}^0$  氧化为  $\text{Hg}^{2+}$  从而达到脱除的目的。主要的反应途径如下:



$\text{TiO}_2$  以其光化学性质稳定、催化效率高、氧化



能力强、无二次污染、可回收等优点被公认为迄今为止最理想的光催化剂。许多学者对  $\text{TiO}_2$  进行了深入研究,研发了许多新型的催化剂,如采用溶胶-凝胶法合成的具有较高比表面积的硅-钛纳米复合物,在硅酸铝纤维(fiber)表面及活性炭(AC)表面成功负载纳米  $\text{TiO}_2$  制备  $\text{TiO}_2$ -fiber 与  $\text{TiO}_2$ -AC 复合物,单-锐钛矿晶型结构的粉体  $\text{TiO}_2$  等,都可作为光催化氧化汞的有效催化剂。

光氧化脱汞技术具有氧化能力强,反应条件温和,反应产物清洁无二次污染,设备简单等成本低优点,被氧化的汞再通过 WFGD 系统捕集脱除,在电厂烟气脱汞方面有较好的发展前景。

### 2.3.2 纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化剂合成技术

目前,制备纳米  $\text{TiO}_2$  的方法可归纳为气相法和液相法两大类。液相法的优点为合成温度低、设备简单、易操作、成本低等。合成纳米  $\text{TiO}_2$  的液相方法主要有液相沉淀法、溶胶-凝胶法、醇盐水解(沉淀)法、微乳液法以及水热法等。气相法是利用气态物质在固体表面进行化学反应,生成固态沉积物的过程。CVD(Chemical Vapor Deposition)法又分为气相水解法、气相氧化法和气相热解法。张汝冰以偏钛酸为原料,采用均匀沉淀法制备纳米  $\text{TiO}_2$ ,所制得的纳米微晶平均粒径为 8.5 nm,并能在 700 °C 保持锐钛矿型晶体结构。当它应用于染料溶液的光催化分解,具有较好的催化活性。微乳液法是近年来才开始被研究和应用的方法。施利毅等以非离子表面活性剂 Triton X100、环己烷、正己醇、 $\text{TiCl}_4$ 、氨水为原料,采用微乳液法制备  $\text{TiO}_2$  粉体,在 1 000 °C 煅烧得金红石型粉体,平均粒径 54 nm。 $\text{TiCl}_4$  气相氧化法的原理是在反应初期, $\text{TiCl}_4$  与  $\text{O}_2$  发生均相化学反应,生成  $\text{TiO}_2$  的前驱体分子,通过成核形成  $\text{TiO}_2$  的分子簇或粒子。气相法还有低温等离子体化学法、激光化学反应法、金属有机化合物气相沉积法、强光离子束蒸发法、乳液燃烧法等,虽然这些方法制得的粉体纯度高、粒径分布窄、分散性好,但是由于生产成本高,应用价值不大。在上述各种方法中, $\text{TiCl}_4$  气相氧化法由于经济、环保和生产工艺温和而最具竞争力。

### 2.3.3 电氧化脱汞技术

晏乃强<sup>[27]</sup>等人提出了一种提高 WFGD 系统脱汞效率的方法,用电晕将  $\text{Hg}^0$  氧化为  $\text{Hg}^{2+}$ ,再通过

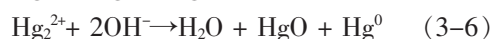
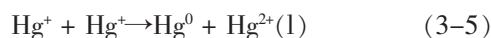
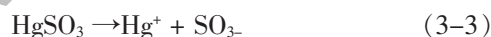
WFGD 系统脱除。高能量的脉冲电晕会产生 OH、O 和  $\text{O}_3$  等原子团能高效地氧化单质汞。XU Fei<sup>[28]</sup> 等也采用脉冲电晕对 NO、 $\text{SO}_2$  和  $\text{Hg}^0$  进行氧化,发现氧化率会随着脉冲的峰值电压、脉冲频率、电极数和滞留时间的增大而增大。 $\text{Hg}^0$  的初始速率为  $15\mu\text{g}/\text{m}^3$  时,其氧化率可达到 55 %。

## 3 添加沉淀剂抑制零价汞的再释放

### 3.1 引起汞再释放的原因

由于脱硫液中还原性物质的存在,当烟气通过脱硫塔时,有些二价汞会重新还原为元素汞,造成汞的再释放,使 WFGD 系统的脱汞效率降低。因此,要提高脱汞效率,必须想办法抑制二价汞的重新还原。目前认为还原氧化态汞的物质主要有亚硫酸氢根、亚硫酸根和一些金属离子 M(如铁、锰、镍、钴、锡)等,这些物质与二价汞发生还原反应的反应式如下<sup>[2]</sup>:

$\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{SO}_3^{2-}$  的反应:



$\text{Hg}^{2+}$  与金属离子 M 反应:



### 3.2 影响二价汞还原的因素

影响二价汞再次还原释放的因素主要来源于脱硫液中的杂质离子,脱硫液的温度,PH 值也会对二价汞的还原有一定影响。沃静静<sup>[29]</sup>通过实验模拟工业脱硫液,采用单一变量法,研究了温度、PH 值、 $\text{S(IV)}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  对二价汞再次还原的影响,得出了以下结论:提高温度有助于到达反应所需的活化能,从而明显提高了  $\text{Hg}^{2+}$  的还原速率;初始 PH 值对  $\text{Hg}^{2+}$  的还原速率也有比较大的影响,随着初始 PH 值的升高, $\text{Hg}^{2+}$  的还原速率逐步减小,主要是因为 PH 升高, $\text{Hg}^{2+}$  会和  $\text{OH}^-$  反应生成络合物,抑制还原反应;随着  $\text{S(IV)}$  浓度的升高,二价汞的还原被抑制,并且过量的  $\text{S(IV)}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  会生成比  $\text{HgSO}_3$  更稳定的  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ ,较难被还原为  $\text{Hg}^0$ ;  $\text{Cl}^-$  的存在对  $\text{Hg}^{2+}$  的还原有明显的

抑制作用,因为  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Hg}^{2+}$  反应生成了  $\text{ClHgSO}_3$  和  $\text{Cl}_2\text{HgSO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}_2\text{HgSO}_3^{2-}$  不会转化为  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{ClHgSO}_3^{2-}$  转化为  $\text{Hg}^0$  的速度也较慢;降低溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子的存在可以抑制  $\text{Hg}^{2+}$  的还原;而提高溶液中  $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  离子浓度也可以抑制  $\text{Hg}^{2+}$  的还原。

陈传敏在研究各种离子对二价汞还原的影响实验中,得出结论表明,  $\text{Hg}^0$  再释放速率随着浆液中  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度的降低、PH 值降低、 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^{2-}$  比值的增大、反应温度的升高而增大。提高浆液的 PH 值、增加  $\text{S}(\quad)$  浓度、降低  $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^{2-}$  比值、降低反应温度可以抑制或者减缓湿法烟气脱硫浆液中  $\text{Hg}^0$  的再释放。

### 3.3 抑制单质汞再释放的措施

二价汞的重新还原主要是在脱硫液中发生的,若在脱硫液中添加稳定剂将二价汞沉淀固定到石膏中,二价汞的还原将受到抑制。而在石膏的综合利用过程中,汞的再释放率也较小,不会对环境造成二次污染。因此,要抑制汞的再释放,最好的办法就是添加络合剂将汞稳定在固相中。

#### 3.3.1 添加 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{HS}^-$ 离子

向脱硫液中加入  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{HS}^-$  离子时,脱硫液中的  $\text{Hg}^{2+}$  会与之发生反应,形成不溶于水的  $\text{HgS}$  沉淀而得到固定,反应式如下:



B&W 公司在 WFGD 系统前的烟气中喷射  $\text{H}_2\text{S}$  结果也发现汞的再释放现象消除了。原因也是  $\text{H}_2\text{S}$  在气液表面生成  $\text{HgS}$  沉淀使  $\text{Hg}^{2+}$  得到固定。喷射  $\text{H}_2\text{S}$  气体需输送气体并配气栅格。为了简化系统 B&W 直接将  $\text{NaSH}$  加入 WFGD 系统,但得出的效果并不稳定,有的燃煤电厂测试效果好,有的效果并不理想。

用  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{HS}^-$  离子作为汞的稳定剂对脱硫液的 PH 值变化的适应范围较窄,在低 PH 之下,反应过程中容易产生  $\text{H}_2\text{S}$  气体,对环境造成二次污染。

#### 3.3.2 添加 $\text{Na}_2\text{S}_4$

北京大学刘阳生<sup>[30]</sup>等人在烟气中加入  $\text{Na}_2\text{S}_4$  来抑制二价汞的再释放。研究发现,  $\text{Na}_2\text{S}_4$  能够直接分解为  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{S}$ ,  $\text{S}^{2-}$  与  $\text{Hg}^{2+}$  反应生成稳定的  $\text{HgS}$  沉淀,而  $\text{S}$  则能与  $\text{Hg}^0$  直接反应生成  $\text{HgS}$ , 这样就既去除了二价汞,又去除了零价汞,也不需再对零价汞进行氧化。而且,在反应过程中,  $\text{Na}_2\text{S}_4$  与汞的比例为 1:4, 与其他硫化物相比利用率较高。

还有人研究了在液相中添加  $\text{Na}_2\text{S}_4$  对  $\text{Hg}^{2+}$  沉淀效果的影响,发现当 0.00125 % 的  $\text{Na}_2\text{S}_4$  添加到浆液中时,零价汞的再释放问题得到了很好的抑制。当添加量为 0.025 % 时,零价汞的再释放问题基本能被完全控制<sup>[31]</sup>。

#### 4.3.3 添加 HI

当向脱硫液中添加 HI 时,溶液中的  $\text{Hg}^{2+}$  离子会与  $\text{I}^-$  发生反应生成  $\text{HgI}_2$  沉淀,从而将  $\text{Hg}^{2+}$  稳定在  $\text{HgI}_2$  沉淀中,抑制了汞的再释放,反应式如下:



HI 的添加量越大,对汞的再释放抑制效果越好,但要有效的控制汞的再释放,需要添加的 HI 的量很大。

#### 3.3.4 添加 TMT-15 沉淀剂

TMT-15 名为三巯基三嗪钠,化学式为  $\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{Na}_3$  是一种环状化合物,含有三个  $\text{S}^{2-}$ , 将 TMT-15 添加到脱硫液中,  $\text{Hg}^{2+}$  会与 TMT 发生反应生成难溶的硫-汞复合物  $\text{Hg}_3\text{TMT}_2$  反应式如下:

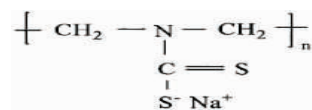


武成利<sup>[31]</sup>研究了三种不同添加量的 TMT 对二价汞再还原的影响,发现添加剂量增加时,对零价汞再析出控制效率逐渐提高,但差别并不是特别大。因此,从经济性和操作费用方面考虑,添加量为 0.0005 % (体积比) 时,就能达到较好的控制效果。

用 TMT-15 作为添加剂形成的沉淀物  $\text{Hg}_3\text{TMT}_2$  热稳定性好,可以热干燥处理,不会造成汞的再释放。而且反应过程中在低 PH 下不会释放  $\text{H}_2\text{S}$  气体,不会对环境造成二次污染。TMT 无味无危险,不易分解易于储存。用 TMT-15 作为添加剂适用 PH 值范围宽,酸性碱性环境都适用。

#### 3.3.5 添加二硫代氨基甲酸盐(DTCR)沉淀剂

DTCR 是一种长链高分子物质,并且是一种液态的螯合树脂。它是由多个二硫代氨基甲酸盐作为螯合基团的高分子聚合物,合成基本方法是用多胺获乙烯与二硫化碳在强碱中反应而制得,可无限溶于水。其基本结构式为:



DTCR 含有大量极性基,这些极性基能捕捉阳离子生成难溶的氨基二硫代甲酸盐(DTC 盐)。沃静静<sup>[29]</sup>研究了 DTCR-2 对二价汞还原的影响,



结果发现加入沉淀剂 DTCR-2 后, 二价汞的还原率由没加入前的 54.23 % 降低为 3.13 %。这说明了加入沉淀剂后, DTCR-2 迅速与  $Hg^{2+}$  发生螯合反应, 大部分的二价汞被 DTCR-2 以沉淀物的形式稳定到固相中, 从而抑制了  $Hg^{2+}$  的还原。而且

DTCR-2 用量、PH 值对二价汞的还原没有太大影响, 温度的升高有利于二价汞的去除, 而 Cl 的存在会抑制二价汞的去除。由此可以看出, DTCR-2 沉淀剂对二价汞的还原抑制效果很好。

表 3-1 抑制  $Hg^0$  再释放的总结

添加剂	反应机理	优点	缺点	主要影响因素
$S^{2-}$ 、 $HS^-$	液相中, $S^{2-}$ 、 $HS^-$ 会与 $Hg^{2+}$ 反应生成 $HgS$ 沉淀。	抑制单质汞再释放效果较好; 反应较彻底。	在酸性条件下易产生 $H_2S$ 有毒气体, 对环境造成二次污染。	PH 值, 在碱性条件下有利于二价汞的沉淀。
$Na_2S_4$	气相中, 能直接分解为 $S^2$ 和 $S$ ; $S^2$ 与 $Hg^{2+}$ 反应生成 $HgS$ 沉淀, $S$ 与 $Hg^0$ 直接反应生成 $HgS$ 沉淀。	既可以去除 $Hg^0$ , 也可以去除 $Hg^{2+}$ 。	药品的成本高, 不适合工业大规模使用。	$Na_2S_4$ 与汞的比例
HI	液相中, $Hg^{2+}$ 与 I 反应生成 $HgI_2$ 沉淀。	廉价; 抑制 $Hg^0$ 再释放的效果较好。	强腐蚀性; 性质不稳定, 在热的条件下产生有毒碘蒸气; 引入新离子。	HI 的添加量, 添加量越多, 对 $Hg^0$ 的有效抑制效率越高。
TMT-15	液相中, $Hg^{2+}$ 与 TMT 反应生成难溶的硫-汞复合物 $Hg_2TMT_2$	热稳定性好; 不造成二次污染; 无味无危害; 易储存; 适用 PH 范围宽。	价格较高, 操作成本偏高	TMT-15 的添加量。
DTCR	液相中, DTCR 含有大量极性基, 极性基能捕捉 $Hg^{2+}$ , 生成难溶的 DTC 盐。	效果较好, 有很大的发展前景。	DTCR 用量、PH 值对 $Hg^{2+}$ 的还原影响不大。	温度; Cl 的存在会对 $Hg^{2+}$ 的固定有抑制作用。

## 参考文献

- [1] Chang R, Hargrove B, Carey T, et al. Power Plant Mercury Control Options and Issues. Orlando, Fla: Proc. Power -Gen'96 International Conference, 1996, 12.
- [2] 刘玉坤, 褚玉群, 陈昌和, 徐旭常. 燃煤电站脱硫系统的脱汞性能. 节能与环保, 2011, 44(2): 68-72.
- [3] 鲍静静, 杨林军, 蒋振华, 黄永刚, 颜金培. 湿法脱硫工艺对汞的脱除性能研究进展. 现代化工, 2008, 28(3): 31-35.
- [4] 王岳军. 气相零价汞催化氧化及二价汞液相吸收、还原过程研究. 浙江大学, 2011.
- [5] Behrooz Ghorishi, Bill Downs, Scott Renninger. Role of Sulfides in the Sequestration of Mercury by Wet Scrubbers. Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium, 2006, 8.
- [6] 温正城, 王智化, 杨卫娟, 周俊虎, 岑可法. 臭氧在烟气中氧化零价汞的机理研究. 浙江大学学报(工学版), 2009, 43(9): 1625-1631.
- [7] Wang Z H., Zhou J H., Zhu Y. Q. Simultaneous removal of NOX, SO2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection. Experimental results. Fuel Processing Technology, 2000, 66: 157-165.
- [8] 刘迎辉, 郑楚光, 游小清, 邱建荣. 氯元素对烟气中汞的形态和分布的影响. 魂晶科学学报, 2001, 21(1): 69-73.
- [9] Laldal D.L., Brown T.D., Nott B.R. Effects of flue gas constituents on mercury speciation. Fuel Processing Technology, 2000, 66: 157-165.
- [10] Hans A., Carlos E. R., Harvey G. S. Comparing and interpreting laboratory results of Hg oxidation by a chlorine species. Fuel Processing Technology, 2007, 88: 723-730.
- [11] A.I. Martinze, B.K. Deshpande. Kinetic modeling of H2O2-enhanced oxidation of flue gas elemental mercury. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(15): 5567-5574.
- [12] Shou-heng liu, Nai-qiang yan, Zhao-rong liu, Zan qu, H. paul wang,

- Shin-ger chang, Charles miller. Using Bromine Gas To Enhance Mercury Removal from Flue Gas of Coal-Fired Power Plants Environ. Sci. Technol, 2007, 41: 1405-1412.
- [13] Zhao L., Rochelle G.T. Mercury absorption in aqueous oxidants catalyzed by mercury ( ). Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(2): 380-387.
- [14] Dennis Lu, Edward J. Anthony, Yewen Tan, et al. Mercury removal from coal combustion by Fenton reactions-Part A: Bench-scale tests. Fuel, 2007(86): 2789-2797.
- [15] 孙冠, 杨晓秋, 史惠祥, 汪大翠. 过硫酸钾脱除气态元素汞的试验研究. 环境污染与防治, 2007, 29(3): 168-170.
- [16] 沈迪新. 用黄磷乳浊液控制 NOX 和 SO2 的新技术. 化工环保, 1991, 11(3): 85-86.
- [17] 刘盛余, 能子礼超, 赖亮, 万书宇, 刘沛, 曲兵. 燃煤烟气中单质汞的氧化吸收研究. 煤炭学报, 2010, 35(2): 303-306.
- [18] Mendelsohn M.H., Wu J., Huang H., et al. Elemental Mercury Removals Observed in a Laboratory-Scale Wet FGD Scrubber System. Emerging Clean Air Technologies and Business Opportunities, Toronto, Canada, Sept. 1994, 26-30.
- [19] 马育颖. 液相烟气脱汞实验研究. 华北电力大学, 2007.
- [20] Akimasa Yamaguich, Hiroyuki Akiho, Shigeo Ito. Mercury oxidation by copper oxides in combustion flue gases. Power Technology, 2008(180): 222-226.
- [21] K.C. Galbreath, C.J. ygarlicke, J.E. Tibbetts, R.L. Schulz, G.E. Dunham. Effects of NOX,  $\alpha$ -Fe2O3,  $\gamma$ -Fe2O3, and HCl on mercury transformations in a 7-KM coal combustion system. Fuel Processing Technology, 2005, 86(4): 429-448.
- [22] Fanhai Kong, Jiangrong Liu, Hao Liu, et al. Catalytic oxidation of

gas-phase elemental mercury by nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Environmental Science*, 2011, 23(4): 699-704.

[23] 何胜. 燃煤烟气汞催化氧化的实验和机理研究. 浙江大学, 2009.

[24] 李俊华, 常化振, 万奇, 杨士建, 郝吉明. 燃煤烟气脱硝协同除汞控制原理. 清华大学环境学院, 2012.

[25] L.Jia, R.Dureau, V.Ko, and E.J.Anthony. Oxidation of Mercury under

Ultraviolet (UV) Irradiation. *Energy Fuels*, 2010, 24, 4351-4356.

[26] 张国英. 光氧化反应脱汞技术发展综述. *环境科学与技术*, 2012, 35(12): 126-129.

[27] 晏乃强, 吴忠标, 贾金平, 徐华新, 汪大翠. 强化施法烟气脱汞系统除汞作用的方法. 中国专利: CN1895745, 2006.

[28] Xu Fei, Luo Z, Cao W, Wang P, Wei B, Gao X, Fang M, Cen K.

Simultaneous oxidation of NO, SO<sub>2</sub> and Hg<sup>0</sup> from flue gas by pulsed corona discharge. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(3): 328-332.

[29] 沃静静. 烟气脱硫液中汞离子还原释放机制及二次污染控制研究. 杭州: 浙江大学, 2010.

[30] Y.S. Liu, S.D.Xie, Y.Q.Li. Novel Mercury Control Technology For Solid Waste Incineration: Sodium Tetrasulfide (STS) as Mercury Capturing Agent. *Environmental Science and Technology*, 41(5): 1735-1739.

[31] 武成利. 燃煤烟气中汞再析出及抑制研究. 安徽理工大学, 2010.

[32] 池桂龙, 沈伯雄, 朱少文, 等. 改性 SCR 催化剂对单质汞氧化性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2016(6).

.....

(上接第 4 页)

## 参考文献:

[1] 谢玉静, 朱继业, 王腊春. 合肥市大气降尘粒度特征及污染物来源[J]. *城市环境与城市生态*, 2008, 21(1): 30-33.

[2] 袁春欢. 哈尔滨市大气可吸入颗粒物组分及来源研究[D]. 哈尔滨: 2006.

[3] 徐文哲, 魏钢. 唐山市大气降尘污染趋势[J]. *黑龙江科技信息·生态与环境*, 2009, 01: 212.

[4] 闫旭. 西安市大气、土壤、降水中重金属的污染特征研究[D]. 西安: 2013.

[5] 杨丽萍, 陈发虎. 兰州市大气降尘污染物来源研究[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(4): 499-502.

[6] 秦霏, 刘迎新, 鲁安怀等. 北京市中关村地区大气降尘的来源与垂向分布特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 2007, 26(6): 591-596.

[7] 陈圆圆, 孙小静, 王军等. 上海市宝山区大气降尘污染时空变化特征[J]. *环境化学*, 2009, 28(6): 859-862.

[8] 国家环境保护局. GB/T15265-94. 环境空气降尘的测定-重量法. 最新中国环境保护标准汇编——大气环境分册. 北京: 中国环境科学出版社, 1994. 147-150.

[9] Clough W S. The deposition of particles on moss and grass surfaces. *Atmospheric Environment*, 1975, 9(12): 1113-1119.

[10] 方文稳. 安庆市大气降尘重金属污染及其风险评价[D]. 兰州: 2016.

[11] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社.

[12] 李应硕. 长春市城区大气降尘特征及来源研究 [D]. 长春: 2007.

[13] 李晗. 焦作市大气降尘重金属分布特征及健康风险评价[D]. 焦作: 2015.

[14] 黄春锋. 中子活化分析在成都城东区大气颗粒物污染研究中的应用[D]. 成都: 2010

[15] 殷汉琴. 铜陵市大气降尘源解析及其对土壤重金属累积的影响[D]. 合肥. 环境科学. 2006

[16] 容波, 李华, 胡塔峰, 董俊刚. 秦俑馆室内降尘的扫描电镜分析研究[A]. 中国文物保护技术协会 故宫博物院文保科技部, 中国文物保护技术协会第五次学术年会论文集[C]. 中国江苏南京: 中国文物保护技术协会第五次学术年会. 2007. 244-249.

[17] 刘咸德, 贾红, 齐建兵, 等. 青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别[J]. *环境科学研究*, 1994, 7(3): 10-17.

[18] 董树屏, 刘涛, 孙大勇, 等. 用扫描电镜技术识别广州市大气颗粒物主要种类[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(3): 202-207.

[19] 房春生, 王菊, 张子宜, 钟宇红, 董德明. 化学质量平衡法在环境空气总悬浮颗粒物源解析中的应用 [J]. *科技咨询导报*, 2007, 19: 67.

[20] 汪林. 富集因子法判定大气中颗粒物来源[A]. 中国环境科学学会, 中国环境科学学会学术年会优秀论文集[C]. 中国重庆: 中国环境科学学会学术年会. 2008: 941-943.

[21] 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦. 喀斯特地下水文系统物质循环的地球化学特征[D]. 贵阳: 2002.

[22] 高峰, 张树扎, 郭二果. 城市大气研究方法综述[J]. *北方环境*,