

溴添加对燃煤烟气汞形态转化的影响

段振亚¹, 黄文博¹, 王凤阳^{2,3}, 张磊^{2,3}, 王书肖^{2,3*} (1.青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2.清华大学环境学院, 北京 100084; 3.国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室, 北京 100084)

摘要: 在一维管式沉降炉燃烧试验装置上,以汞的氧化率为评价指标,进行了溴化物种类、添加浓度、添加方式等因素对燃煤烟气汞形态转化影响的实验研究.结果表明:溴对汞的氧化起促进作用,汞氧化率在一定的范围快速增加,超过此范围缓慢增加.不同的煤质,不同的溴添加物,这个范围是不同的;综合考虑添加成本,操作难易程度以及汞的氧化率,添加同浓度的溴化物时,汞的氧化率由低到高的排列顺序依次是:HBr 炉后 < HBr 炉前 < CaBr₂ < NaBr.在本实验条件下,汞的氧化效果最佳的条件是,褐煤中添加 200mg/kg 溴化钠,汞的氧化率约 72%;亚烟煤添加 1000mg/kg 溴化钠,汞的氧化率约 83%.

关键词: 燃煤烟气; 褐煤; 亚烟煤; 溴; 汞氧化率

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2015)07-1975-08

Impacts of bromine addition on mercury transformation in coal-fired flue gas. DUAN Zhen-ya¹, HUANG Wen-bo¹, WANG Feng-yang^{2,3}, ZHANG Lei^{2,3}, WANG Shu-xiao^{2,3*} (1.College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3.State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of Air Pollution Complex, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*, 2015,35(7): 1975~1982

Abstract: Impacts of bromide type, concentration, and addition mode on mercury oxidation in coal-fired flue gas from a drop-tube furnace was investigated. The experimental results indicated that bromine promoted mercury oxidation in coal-fired flue gas. The oxidation rate increased rapidly in a specific bromine concentration range and slowed when the concentration exceeded the range. This optimal range varied by coal quality and bromide type. Regarding the cost, operability and effectiveness of the bromine addition mode, the effectiveness followed the sequence post-combustion HBr injection < pre-combustion HBr injection < CaBr₂ addition to coal < NaBr addition to coal. The highest mercury oxidation rate for lignite (72%) was obtained by adding NaBr at 200mg/kg, and the highest rate for sub-bituminous coal (83%) was obtained by adding NaBr at 1000mg/kg.

Key words: coal-fired flue gas; lignite; sub-bituminous; bromine; mercury oxidation

汞是一种痕量重金属污染物,具有持久性、易迁移性和高度生物蓄积性,对人类健康和生态环境构成了严重威胁^[1-3].燃煤是我国大气汞排放的主要来源之一^[4-6],燃煤烟气中的汞主要以气态元素汞(Hg⁰)、气态氧化态汞(Hg²⁺)和颗粒态汞(Hg^p)存在^[7],其中 Hg^p、Hg²⁺易被现有的空气污染控制设备(APCDs)去除^[8],而 Hg⁰易挥发,难溶于水,是燃煤电厂主要的汞排放形式,现有污染控制设备难以将其脱除,是燃煤烟气脱汞的难点^[9-12].借助适当的氧化剂或催化剂将烟气中的 Hg⁰转化为 Hg²⁺,并充分利用现有的 APCDs 脱汞是近期广受关注的热点^[13-16].

现有研究表明,氯、溴对 Hg⁰具有明显的氧化作用^[17-18],且溴对燃煤烟气 Hg⁰的氧化作用比氯更显著^[19-21].目前,关于氯对汞形态转化的理论和实验较多^[22-23],但溴对汞形态转化的理论和实验则鲜有报道^[24-25],已有的数据很难进行汞的氧化机理的深入理解.因此亟待加强使用中式实验装置在真实燃烧条件下研究溴添加对燃煤烟气中汞形态分布的影响,并对不同的溴化物的添加效果进行系统研究和效果评估.

收稿日期: 2014-11-24

基金项目: 国家“973”项目(2013CB430001)

* 责任作者, 教授, shxwang@tsinghua.edu.cn

本研究利用一维管式沉降炉连续给料燃烧实验装置,探讨了溴化物的种类、添加浓度、添加方式等因素对燃煤烟气汞形态转化的影响,研究结果对认知和理解溴对燃煤烟气汞形态转化的规律具有重要作用,为推动燃煤汞污染控制技术和多污染物联合脱除方面具有极为重要的现实意义。

1 材料与方 法

1.1 实验装置

一维管式沉降炉连续给料燃烧实验装置如图 1 所示,其由配气单元、给料单元、燃烧单元、烟道单元和监测单元组成。配气单元由空压

机、储气罐、质量流量控制器、转子流量计等组成。工作时,常压空气经空压机加压后被送入储气罐内并维持一定的压力,然后在储气罐出口处分为两部分,一部分向 Thermo 在线监测系统供给 0.6MPa 的气体,另一部分向炉体燃烧供气,气体流量为 10L/min。

给料单元主要包括自动微量给料机及其控制器。实验时将煤样装入活塞式给料桶内,活塞缓慢匀速推进,进料系统依靠内置转刷的吹扫作用,将进料管中匀速上升的煤样吹扫出来,并与气源供给的气体混合,将燃料送入沉降炉内燃烧。本实验的煤样给料速率为 14.12g/h。

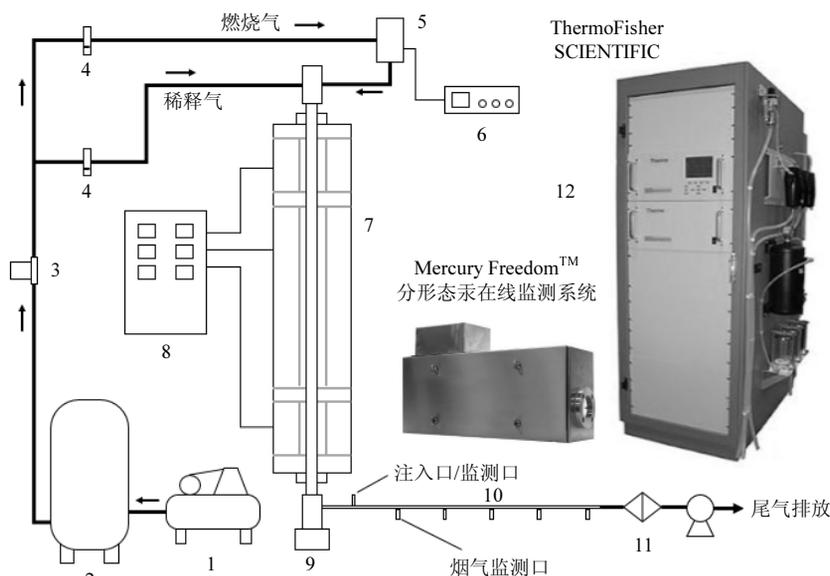


图 1 一维管式沉降炉连续给料燃烧实验装置

Fig.1 Configuration of the drop-tube furnace system with continuous coal feeding

1.空压机;2.储气罐;3.质量流量控制器;4.转子流量计;5.微量给料机;6.给料机控制器;7.管式沉降炉;8.分段温控仪;9.灰斗;10.烟气管道;11.尾气处理装置;12.分形态汞在线监测系统

燃烧单元采用程序升温一维管式沉降电炉,其依靠炉体中的 24 根硅碳棒加热,内置温度传感器,用于温度的显示和控制。炉体分为上、中、下三部分,由温控仪三段独立控温,最高加热温度为 1400℃,实验时设定温度为 1100℃。炉体底部连接衬有石英玻璃内壁的不锈钢连接件,连接件下部有一个用于接收底灰的灰斗,连接件侧面开孔并与长石英玻璃管相连,玻璃管上依次开有 6 个

小孔,详细尺寸如图 2 所示。烟气停留时间对汞形态转化有着重要影响^[26-28],考虑到燃煤电厂中烟气的实际停留时间大约为 5~7s,因此在本实验中选择停留时间为 5.08s 的孔 1 为 HBr 气体的注入口,停留时间为 6.78s 的孔 2 为烟气采样口。不锈钢连接件、灰斗和石英玻璃管外部分别设有加热套,对烟气进行 200℃ 保温。烟气从燃烧炉流出,先经过不锈钢连接件,之后流经石英玻璃管,最后经

过尾气处理装置排放到大气中。

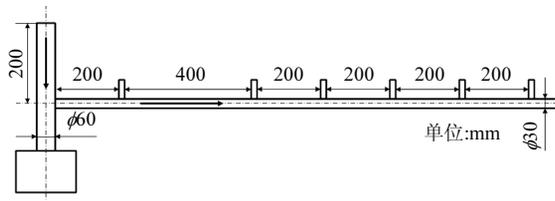


图2 实验系统烟道示意

Fig.2 Schematic for the flue gas system and sampling sites

对烟气中汞含量的测量,采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Mercury FreedomTM 在线烟气分形态汞测定仪,该仪器的采样前段装有螺旋分离器,可以去除烟气中的颗粒物,从而将颗粒态汞

(Hg^p)去除,随后仪器测定了烟气中元素态汞(Hg⁰)和总汞(Hg^t),从而可以得知氧化态汞(Hg²⁺)的含量.监测系统对烟气汞的检测限为 0.01 μg/m³.

1.2 实验材料

实验所用煤样的特性参数由双样测试结果的均值得到,详见表 1.煤样的工业分析采用 GB/T 212-2001 标准方法,元素分析采用 GB/T 476-2001 标准方法.煤中汞含量采用 ASTM D6722-01 标准方法,即直接热解-冷原子吸收分光光度法,仪器使用意大利 Milestone 公司生产的 DMA-80 直接汞分析仪.煤中的氯含量分析采用 GB/T 3558-1996 标准方法.煤中溴含量的测定还没有标准方法,现有研究认为中子活化(NAA)法^[29]是测定煤和其他矿物燃料中痕量元素的重要方法。

表 1 实验煤样的特性

Table 1 Results from proximate and ultimate analysis for tested coal samples

编号	煤样种类	省份	工业分析(%)				元素分析(%)					Hg (mg/kg)	Cl (mg/kg)	Br (mg/kg)
			M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}	C	H	O	N	S			
01	褐煤	陕西	4.07	24.58	36.24	36.60	45.20	2.91	9.61	0.71	1.26	0.365	90	63.29
02	亚烟煤	内蒙古	0.83	14.79	31.85	52.97	56.62	2.92	4.67	0.88	2.23	0.452	80	50.32

注:M_{ad}:水分;V_{ad}:挥发分;A_{ad}:灰分;FC_{ad}:固定碳

表 2 浸渍煤炭的信息

Table 2 Information on coal impregnation with bromide solutions

序号	添加 Br		NaBr 溶		CaBr ₂ 溶		换算成烟气 中溴浓度 [×10 ⁻⁶ (V/V)]
	浓度 (mg/kg)	液浓度 (g/L)	液体积 (mL)	液浓度 (g/L)	液体积 (mL)		
1	5	0.05	5.80	0.05	5.74	0.03	
2	10	0.05	11.59	0.05	11.48	0.06	
3	50	1	2.90	0.10	28.71	0.30	
4	100	2	2.90	1	5.74	0.60	
5	200	1	11.59	1	11.48	1.20	
6	400	1	23.18	2	11.48	2.40	
7	500	2	14.49	2	14.35	3.00	
8	800	2	23.18	2	22.51	4.80	
9	1000	2	28.98	2	28.71	6.00	
10	2000	10	11.59	10	11.48	12	
11	3000	2	86.93	2	86.12	18	
12	5000	2	144.89	2	143.53	30	
13	7500	10	43.47	10	43.06	45	
14	10000	10	57.96	10	56.27	60	

此方法使用中子源产生的中子轰击被测元素原子的原子核,使之发生核反应,形成放射性核素(称之为活化),然后通过测量这些经过活化之后的放射性素的半衰期产生射线的波长能量等对元素进行分析.NAA 方法对溴的检测限达到了 9×10⁻⁵ μg,故本文采用此法测定所选煤样的溴含量.煤样的制备是将每种煤样用球磨机磨碎,过 80 目筛,在 39℃ 的恒温干燥箱中干燥 72h,装入自封袋中保存。

实验分别采用固体浸渍和气体添加的方式研究溴元素对汞形态转化的影响.固体浸渍是将 NaBr、CaBr₂ 分别以溶液的形式浸渍到 45g 原煤样品中,将样品和溶液充分搅拌均匀,在 39℃ 的恒温干燥箱中干燥 72h,待煤样充分干燥后,重新研磨至 80 目.添加的详细信息如表 2 所示。

气体添加方式分为炉前添加和炉后添加.炉前添加,即煤样进口处添加 HBr 气体,使其与煤样充分混合后,在 1100℃ 的条件下燃烧.炉后添加,

即温度为 200℃ 的石英玻璃管第 1 个孔注入 HBr 气体。HBr 气体的浓度为 5000×10^{-6} (N_2 为平衡气), 添加信息如表 3 所示。

表 3 添加 HBr 气体的信息
Table 3 Information on HBr addition

序号	HBr 浓度 $10^{-6}(l/l)$	添加的 HBr 浓度 $10^{-6}(l/l)$	HBr 流量 $10^{-6}(l/l)$
1	5000	0.3	0.0006
2	5000	5	0.010
3	5000	15	0.030
4	5000	25	0.050
5	5000	60	0.121
6	5000	100	0.204
7	5000	150	0.309
8	5000	250	0.526
9	5000	350	0.752
10	5000	450	0.989

1.3 计算方法

汞氧化率用 E_{oxi} 表示, 采用公式(1)计算

$$E_{\text{oxi}}(\%) = \frac{C_{\text{Hg}}^t - C_{\text{Hg}}^0}{C_{\text{Hg}}^t} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_{\text{Hg}}^t, C_{\text{Hg}}^0$ 分别表示烟气总汞浓度和烟气氧化态汞浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。文中所给烟气的汞氧化率是由每个样品平行试验的均值得到, 平行样的标准偏差不超过 10%。经计算得出褐煤空白样(无添加), 汞的氧化率约为 30%; 亚烟煤空白样(无添加), 汞的氧化率约为 53%。

2 结果与讨论

2.1 煤炭浸渍 NaBr

褐煤中浸渍不同浓度的 NaBr 得到的实验结果如图 3 所示。未添加 NaBr 时, 汞的氧化率约为 30%, 当 NaBr 浓度由 5mg/kg 增加到 200mg/kg 时, 汞的氧化率由 49% 迅速增加到 72%, 提高添加量至 400, 800mg/kg 时, 氧化率增加趋势缓慢, 分别为 66% 和 63%。由上述分析可知: 添加 NaBr 能有效地促进 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转化, 且添加的浓度范围在 5~200mg/kg 时, 汞的氧化率随浓度的增加增长较快, 浓度在 200~800mg/kg 时, 汞的氧化率随浓度的增加而增长缓慢。

亚烟煤中浸渍不同浓度 NaBr 的结果如图 3 所示。无添加时, 亚烟煤的汞氧化率约为 53%, 添加浓度至 5mg/kg 时, 氧化率达到 64%, 继续增加 NaBr 的添加量, 氧化率持续上升, 添加浓度至 1000mg/kg 时, 汞的氧化率达到 83%, 当添加浓度大于 1000mg/kg 后, 氧化率的增加趋势缓慢, 当添加浓度为 2000~10000mg/kg 时, 汞的氧化率在 84%~88% 之间。

综合图 3 可以看出, 两种煤样添加 NaBr 后, 汞的氧化率均明显提高, 但氧化率的增长不是线性的, 其随浓度的增长趋势是先快速增加后缓慢增加, 且快速增加的区间也不同。在不考虑腐蚀, 仅考虑汞的氧化率、投资成本时, 褐煤的最佳添加浓度在 200mg/kg 左右, 汞的氧化率约为 72%, 比未添加时增加了 42%; 亚烟煤的添加在 1000mg/kg 左右, 汞的氧化率约为 83%, 比未添加时增加了 30%。从中可以看出, 褐煤所需 NaBr 的添加量小于亚烟煤, 导致此结果的原因可能是: 不同的煤质其元素成分不同, 产生的烟气成分不同, 因而造成烟气中汞的形态分布也不同^[30]。

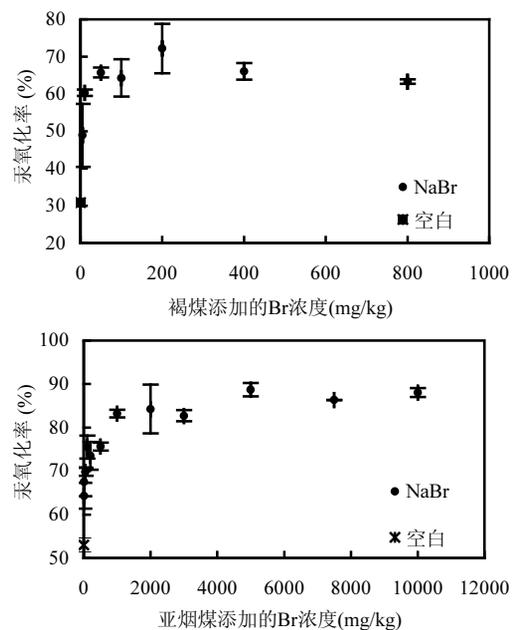


图 3 添加 NaBr 对汞的氧化率的影响
Fig.3 Impact of NaBr addition on mercury oxidation rate

2.2 煤炭浸渍 CaBr₂

图4为褐煤浸渍 CaBr_2 后对汞的氧化率的影响,当 Br 的添加浓度在 5~200mg/kg 时,汞的氧化率在 35%~62%之间,当溴浓度增加到 500mg/kg、1000mg/kg 时,汞的氧化率约为 64%、66%。由此可见, CaBr_2 的浓度在 0~200mg/kg 时,汞的氧化率增长迅速,在 500~1000mg/kg 时,汞的氧化率增长较缓慢。为更加准确的得出 CaBr_2 对汞形态转化的规律,在亚烟煤中将 CaBr_2 添加浓度增加至 10000mg/kg,实验结果如图4所示。Br 的添加浓度范围为 0~2000mg/kg 时,汞的氧化率增加显著,氧化率由 57%增加到 82%,随浓度的继续增加,汞的氧化率增加缓慢,添加浓度为 3000mg/kg 时,氧化率为 83%,而当添加浓度达到 10000mg/kg 时,汞的氧化率也仅达到 88%。

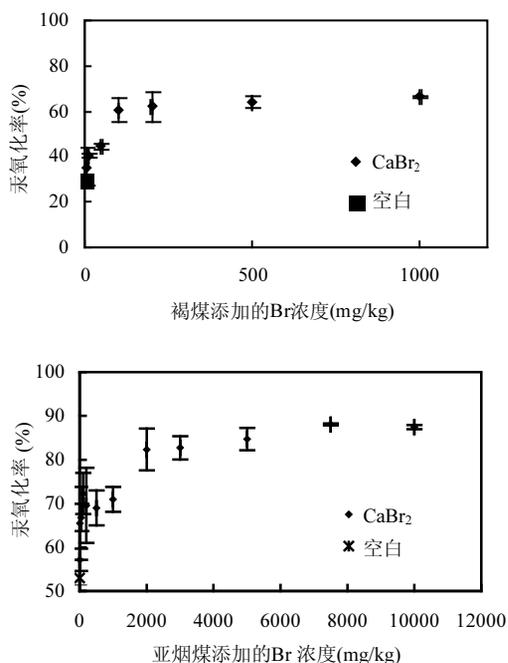


图4 添加 CaBr_2 对汞的氧化率的影响

Fig.4 Impact of CaBr_2 addition on mercury oxidation rate

由图4可知,无论将 CaBr_2 添加在褐煤还是亚烟煤中,均能促进汞的氧化,汞的氧化率随着浓度的增加,先快速增加后缓慢增加。但汞的氧化率快速增加的区间不同。本实验不考虑腐蚀,仅考虑汞的氧化率、添加成本,得到褐煤的最佳添加浓度约在 200mg/kg,汞的氧化率约为 62%,亚烟煤

的添加浓度约在 2000mg/kg,汞的氧化率约为 82%。

史晓宏等^[31]曾在 300MW 燃煤机组(SCR 脱硝装置、静电除尘器和 WFGD)上进行了 CaBr_2 添加及 FGD 协同脱汞试验,添加 CaBr_2 浓度分别为 20,50,100,200mg/kg,分别使烟气中汞的平均浓度下降 20%、30%、60%和 30%。可知,添加 100mg/kg CaBr_2 时,脱汞效率最高。由于文献没有介绍电厂所用的煤质,不能直接与本文实验的结果进行对比,但仍说明不同的煤质得到较高的汞氧化率时,需要添加的溴浓度不同。

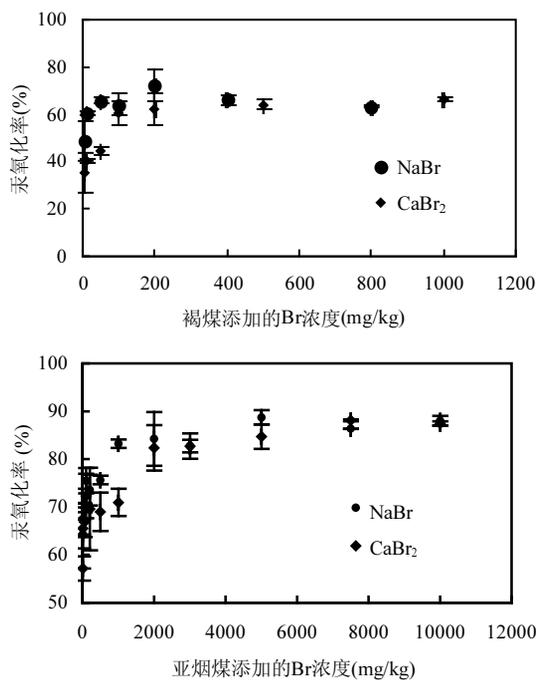


图5 NaBr 与 CaBr_2 对汞氧化效果的对比

Fig.5 Comparison of effectiveness on mercury oxidation by adding NaBr and CaBr_2

图5比较了 NaBr 和 CaBr_2 对汞形态转化的影响,在相同的 Br 添加浓度条件下,NaBr 对 Hg^0 的氧化效果略好于 CaBr_2 。产生此现象的原因可能是不同的金属组分会导致不同的汞氧化率。已有研究^[32-33]认为,Na、K、Ca 等碱金属与氯之间存在竞争,活性大的金属优先与氯结合成为氯化物,金属对氯的竞争反应使汞的氧化受到抑制。本实验选取的溴元素也是卤族元素,与氯具有相似

的性质.故 Na、Ca 等元素也可能优先与溴结合,而钙的金属活性比钠强,与溴结合的能力强,对汞氧化的抑制作用也强,导致 CaBr_2 对汞的氧化略低于 NaBr.

2.3 添加 HBr 气体

如图 6 所示,炉前添加 HBr 浓度至 0.3×10^{-6} ,汞的氧化率为 36%,浓度增长至 25×10^{-6} 时,汞的氧化率达到了 56%.浓度继续增加至 $(45 \sim 60) \times 10^{-6}$,汞的氧化率在 51%~54%之间.炉后添加 HBr 浓度为 $(0.3 \sim 25) \times 10^{-6}$,汞氧化率增加较快,氧化率由 30%增长至 52%,在 $(60 \sim 450) \times 10^{-6}$ 之间,汞氧化率增加缓慢,得到的最高氧化率为 54%.如图 6 所示,燃烧亚烟煤时,炉前添加 HBr 浓度至 $(0.3 \sim 60) \times 10^{-6}$,汞氧化率增加迅速,氧化率由 60%增长到 79%,添加浓度在 $(150 \sim 450) \times 10^{-6}$ 时,汞氧化率为 74%~90%.炉后添加 HBr 浓度在 $(0.3 \sim 25) \times 10^{-6}$ 时,汞氧化率增加迅速,大于此浓度,汞氧化率增加缓慢.由以上分析可知:添加 HBr 时,氧化率均在低浓度时快速增加,高浓度时缓慢增加.本文选用的褐煤和亚烟煤的汞氧化率较高的添加浓度分别为 25×10^{-6} , 60×10^{-6} .

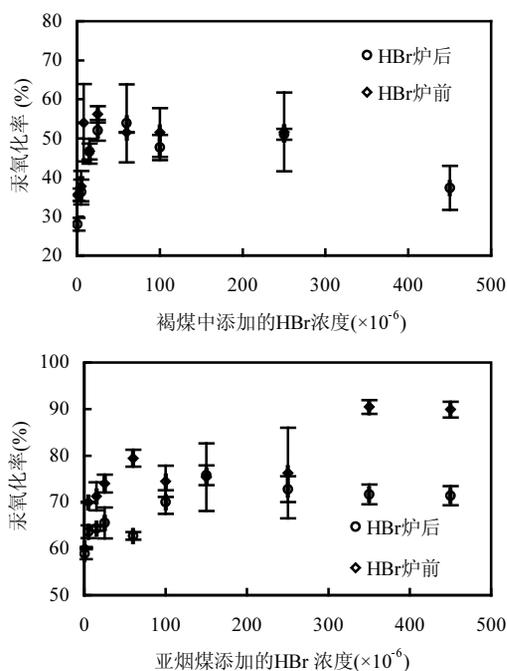
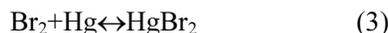
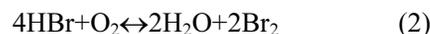


图 6 添加 HBr 气体对汞的氧化率的影响

Fig.6 Impact of HBr addition on mercury oxidation rate

图 6 表明,HBr 能促进汞的氧化.目前比较认可的反应机理是 HBr 发生迪肯反应,产生的 Br_2 直接与汞发生氧化反应^[21,34]:



而关于炉前添加 HBr 气体对 Hg^0 的氧化效果好于炉后添加的机理还没有相关研究,根据实验结果分析产生此现象的原因可能是:(1)温度对汞氧化率的影响^[35-36],炉前注入 HBr 气体,汞在高温下进行氧化反应,促进 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转化;炉后注入时,烟气的温度较低,汞氧化作用减弱.(2)停留时间对汞氧化率的影响^[37],不同的位置注入 HBr 气体,其与烟气的接触及反应时间不同,炉前比炉后的停留时间多 5.08s,导致汞氧化率不同.综合考虑汞的氧化率及添加成本,采用炉前添加 HBr 气体的方式,汞氧化率较高.

2.4 不同溴化物添加以及添加方式的综合分析

采用固体浸渍和气体添加的方式,研究了溴元素对汞形态转化的影响.采用煤样浸渍的方法时,在炉前添加同浓度的 Br 时,NaBr 的氧化效果好于 CaBr_2 .采用 HBr 气体注入时,炉前添加对汞的氧化效果好于炉后添加.表 4 详细比较了不同溴化物方案的添加结果.

从添加浓度、汞的氧化率分析得出,褐煤中添加 NaBr、 CaBr_2 的最佳浓度是 200mg/kg,换算成烟气中的 HBr 气体浓度仅为 1.2×10^{-6} ,而直接添加 HBr 气体的最佳浓度范围在 $(25 \sim 60) \times 10^{-6}$,此浓度是前者添加浓度的 21~50 倍,得到的汞氧化率比固体浸渍低 16%.亚烟煤的试验结果中也得出了固体浸渍的方式远远好于气体添加的方式.故无论从煤质、添加浓度还是汞的氧化效果分析,溴化物采用固体浸渍的方式好于气体添加.从操作难易程度方面,添加气体,需要增设专门的气体发生装置,成本昂贵,需要对系统进行改造,不容易实现,添加溴化物是一种很好的汞氧化剂,喷射系统简单,除汞成本低^[38].加上我国近年脱硫、脱硝系统在燃煤电厂的推广,在燃煤中添加溴化物与现有烟气污染控制设备联合除汞具有很好发展前景的汞排放控制手段.综合对比分析得出对 Hg^0 氧化效果的增强顺序依次是:HBr 炉

后 HBr 炉前 CaBr_2 NaBr .

表 4 溴添加方式的对比

Table 4 Comparison of different bromine addition modes

煤质	添加种类	添加方式	烟气中添 加的 Br 浓 度($\times 10^{-6}$)	氧化率 (%)	添加难 易程度	投资成 本
褐煤	NaBr	浸渍	1.2	72	易	低
	CaBr ₂	浸渍	1.2	62	易	低
	HBr	炉前	25	56	难	高
	HBr	炉后	60	54	难	高
亚烟煤	NaBr	浸渍	6	83	易	低
	CaBr ₂	浸渍	12	82	易	低
	HBr	炉前	60	79	难	高
	HBr	炉后	150	76	难	高

3 结论

3.1 溴对汞形态的转化有增强作用,但这种增强的趋势不是线性的,在一定的范围迅速增加,超过此范围缓慢增加.不同的煤质,不同的溴添加物,这个范围是不同的.本实验最佳添加浓度是褐煤中添加 200mg/kg 溴化钠,汞的氧化率约 72%;亚烟煤添加 1000mg/kg 溴化钠,汞的氧化率约 83%.

3.2 溴的添加方式及添加种类对汞形态转化有重要影响,综合考虑添加成本,操作难易程度以及对汞的氧化效果等因素得出, HBr 炉后 HBr 炉前 CaBr_2 NaBr .

3.3 NaBr 固体添加技术可应用在燃煤电厂中,燃煤中添加含溴物质简单易行,同时省去了烟气脱汞设备的庞大投资和运行费用,再联合现有污染物控制设备能起到良好的汞排放控制作用,是一种很有前途的汞排放控制方法.

参考文献:

- [1] Cao Y S, Zhang Z, Wu J W, et al. A critical review on the heterogeneous catalytic oxidation of elemental mercury in flue gases [J]. Environmental Science and Technology, 2013,47(19): 10813-10823.
- [2] Wang S X, Zhang L, Zhao B, et al. Mitigation potential of mercury emissions from coal-fired power plants in China [J]. Energy and Fuels, 2012,26(8):4635-4642.
- [3] Pavlish J H, Sondreal E A, Mann M D, et al. Status review of

mercury control options for coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 2003,82:89-165.

- [4] Zhang L, Wang S X, Meng Y, et al. Influence of mercury and chlorine content of coal on mercury emissions from coal-fired power plants in China [J]. Environmental Science and Technology, 2012,46(11):6385-6392.
- [5] 王书肖,张 磊.燃煤电厂大气汞排放控制的必要性与防治技术分析 [J]. 环境保护, 2012(9):31-33.
- [6] Wang S X, Zhang L, Wang L, et al. A review of atmospheric mercury emissions, pollution and control in China [J]. Frontiers of Environmental Science and Engineering, 2014,8(5):631-649.
- [7] McClure C D, Jaffe D A, Edgerton E S. Evaluation of the KCl denuder method for gaseous oxidized mercury using HgBr [J]. Environmental Science and Technology, 2014,48(19):11437-11444.
- [8] Rupp E C, Wilcox J. Mercury chemistry of brominated activated carbons-Packed-bed breakthrough experiments [J]. Fuel, 2014, 117:351-353.
- [9] Wang Y J, Duan Y F, Yang L G, et al. Experimental study on mercury transformation and removal in coal-fired boiler flue gases [J]. Fuel Processing Technology, 2009,90(5):643-651.
- [10] Xu W Q, Wang H R, Zhu T Y, et al. Mercury removal from coal combustion flue gas by modified fly ash [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013,25(2):393-398.
- [11] Zhan F M, Li C T, Zeng G Z, et al. Experimental study on oxidation of elemental mercury by UV/Fenton system [J]. Chemical Engineering Journal, 2013,232:81-88.
- [12] 孙 巍,晏乃强,贾金平.载溴活性炭去除烟气中的单质汞 [J]. 中国环境科学, 2006,26(3):257-261.
- [13] Preciado I, Young T R, Silcox G D. Mercury oxidation by halogens under air-fired and oxygen-fired conditions [J]. Energy and Fuels, 2013,28:1255-1261.
- [14] Cao Y, Gao Z Y, Zhu J S, et al. Impacts of halogen additions on mercury oxidation, in a slipstream selective catalyst reduction (SCR), reactor when burning sub-bituminous coal [J]. Environmental Science and Technology, 2008,42(1):256-261.
- [15] Chi Y, Yan N Q, Qu Z, et al. The performance of iodine on the removal of elemental mercury from the simulated coal-fired flue gas [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,166(2/3):776-781.
- [16] Qu Z, Yan N, Liu P, et al. Bromine chloride as an oxidant to improve elemental mercury removal from coal-fired flue gas [J]. Environmental Science and Technology, 2009,43(22):8610-8615.
- [17] 张梦泽,董 勇,王 鹏,等.燃煤烟气中单质汞吸附与氧化机理研究进展 [J]. 化工进展, 2014,33(6):1582-1595.
- [18] Ling L X, Zhao S P, Han P, et al. Toward predicting the mercury removal by chlorine on the ZnO surface [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,244:364-371.

- [19] Cao Y, Wang Q H, Chen C W, et al. Investigation of mercury transformation by HBr addition in a slipstream facility with real flue gas atmospheres of bituminous coal and powder river basin coal [J]. *Energy and Fuels*, 2007,21(5):2719-2730.
- [20] Bisson T M, Maclean L C W, Hu Y F, et al. Characterization of mercury binding onto a novel brominated biomass ash sorbent by X-ray absorption spectroscopy [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012,46(21):12186-12193.
- [21] Niksa S, Padak B, Krishnakumar B, et al. Process chemistry of Br addition to utility flue gas for Hg emissions control [J]. *Energy and Fuels*, 2010,24(2):1020-1029.
- [22] 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.
- [23] Jang H N, Kim J H, Jung S J, et al. Mercury emission characteristics from coal combustion by supplying oxygen and carbon dioxide with limestone injection [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014,125:217-222.
- [24] 王全海,陈世凯,吴小君.溴元素对烟气中汞的形态和分布的影响 [J]. *燃烧科学与技术*, 2011,17(2):160-164.
- [25] Li H L, Wu C Y, Li L Q, et al. Kinetic modeling of mercury oxidation by chlorine over CeO₂-TiO₂ catalysts [J]. *Fuel*, 2013,113:726-732.
- [26] Pavlish J H, Sondreal E A, Mann M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003,82(2/3):89-165.
- [27] Zhuang Y, Thompson J, Zygarlicke C, et al. Impact of calcium chloride addition on mercury transformations and control in coal flue gas [J]. *Fuel*, 2007,86(15):2351-2359.
- [28] 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.
- [29] 彭炳先,吴代赦,李 萍.煤中痕量溴的分析测试方法研究进展 [J]. *岩矿测试*, 2010,29(6):763-769.
- [30] 吴 辉.燃煤汞释放及转化的实验与机理研究 [D]. 武汉:华中科技大学, 2011.
- [31] 史晓宏,温武斌,薛志刚,等.300MW 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.
- [32] 黄永琛.燃煤烟气中金属及氯对汞氧化的影响 [D]. 武汉:华中科技大学, 2007.
- [33] Kevin C G, Christopher J Z. Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996,30(8):2421-2426.
- [34] Niksa S, Maik C V, Berry M S, et al. Interpreting enhanced Hg oxidation with Br addition at plant miller [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009,90(11):1372-1377.
- [35] Hall B, Schager P, Ljungstrom E. The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone [J]. *Water, Air and Soil pollution*, 1995,80:301-315.
- [36] Senior C L, Sarofim A F, Zeng T, et al. Gas-phase transformations in coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000,63:197-213.
- [37] O'Dowd W J, Hargis R A, Granite E J, et al. Recent advances in mercury removal technology at the Nation Energy Technology Laboratory [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004,85:533-548.
- [38] 刘 昕,蒋 勇.美国燃煤火力发电厂汞控制技术的发展及现状 [J]. *高科技与产业化*, 2009,92-95.

作者简介: 段振亚(1974-),男,河南漯河人,副教授,博士,主要从事大气污染与控制工程.发表论文 30 余篇.