

Hg-CEMS 烟气预处理关键问题研究与进展

段钰锋, 李海洋, 汤红健, 黄天放, 金启航, 孙利娜, 尚瑜, 李晨池, 周玉星, 李天硕, 刘晓硕,
左言骏, 童姜毅, 金睿

(东南大学 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: 鉴于汞在化石燃料和矿物资源中的天然禀赋以及能源与资源利用过程中汞污染物的排放与监管, 研发我国自主知识产权的汞连续在线监测系统 (Hg-CEMS) 成为汞排放浓度监测的国家重大需求。烟气预处理技术是 Hg-CEMS 系统中最关键的组成部分, 也是限制我国 Hg-CEMS 技术发展与应用的核心技术。对 Hg-CEMS 烟气预处理技术中的 4 个关键模块——稀释采样模块、 Hg^0/Hg^{2+} 分离模块、 Hg^{2+} 还原模块、 Hg^{2+} 标气发生模块的研究进展进行全面综述。首先, 介绍稀释采样技术的原理与应用, 阐述音速小孔和热稀释引射器的结构和设计要点, 论述数值模拟与优化设计相结合的方法。其次, 针对 Hg^0/Hg^{2+} 分离技术, 综述湿法吸收、物理吸附和化学吸附的研究新进展, 讨论选择性吸附剂 KCl 和 CaO 的理论和实验研究结果。第 3, 针对 Hg^{2+} 还原技术, 概述湿化学还原、低温还原和高温分解还原的技术, 论证低温还原技术中固态还原剂的活性成分、反应温度以及烟气成分对氧化态汞还原的影响, 探讨高温分解还原技术中填充材料、酸性气体组分以及除酸剂对 Hg^{2+} 还原和抑制 Hg^0 再氧化的新研究进展。最后, 针对 Hg^{2+} 标气发生技术面临的技术难点, 提出固态标气发生新技术理念并指出其工业应用的可行性。结合当前 Hg-CEMS 技术的研究发展和应用现状, 提出上述 4 个关键模块的研究思路、解决方案与应用前景。

关键词: Hg-CEMS; 预处理装置; 稀释采样; Hg^0/Hg^{2+} 分离转化; Hg^{2+} 标气

中图分类号: X511 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)02-1037-15

Research and development of Hg-CEMS flue gas pre-treatment technology

DUAN Yufeng, LI Haiyang, TANG Hongjian, HUANG Tianfang, JIN Qihang, SUN Lina, SHANG Yu, LI Chenchi,
ZHOU Yuxing, LI Tianshuo, LIU Xiaoshuo, ZUO Yanjun, TONG Jiangyi, JIN Rui

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

Abstract: In view of the natural endowment of mercury in fossil fuels and mineral resources, as well as the mercury emission controlling and regulating in the energy and resource utilization processes, the research and development on the mercury continuous emissions monitoring system (Hg-CEMS) with proprietary intellectual property rights is the most important requirement in science and technology in China. As a critical component of the Hg-CEMS system, the flue gas pre-treatment system is a core technology that limits the development and application of the Hg-CEMS technology in China. This paper presents a comprehensive review of the research progress in the four key modules of the Hg-CEMS flue gas pretreatment technology, including the dilution sampling, Hg^0/Hg^{2+} separation, Hg^{2+} reduction and Hg^{2+} calibration gas generation. Firstly, the dilution sampling techniques are highlighted in their characteristics and principles. The working

收稿日期: 2023-10-08 修回日期: 2023-11-11 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.ZZ23.1251

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFC0201105); 国家自然科学基金资助项目(51876039); 江苏省生态环境科研课题资助项目(2016030)

作者简介: 段钰锋(1963—), 男, 河北石家庄人, 教授, 博士。Tel: 025-83795652, E-mail: yfduan@seu.edu.cn

引用格式: 段钰锋, 李海洋, 汤红健, 等. Hg-CEMS 烟气预处理关键问题研究与进展[J]. 煤炭学报, 2024, 49(2): 1037-1051.

DUAN Yufeng, LI Haiyang, TANG Hongjian, et al. Research and development of Hg-CEMS flue gas pre-treatment technology[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(2): 1037-1051.



移动阅读

principles, structures, and design considerations of the critical parameters for both critical hole and thermal dilution injectors are summarized. Emphasis is focused on the connection of numerical simulation with the optimal design methodology for the thermal dilution injector and critical hole. Secondly, regarding the $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ separation technology, various partitioning methodologies encompassing the wet absorption separation, physical adsorption separation and chemical adsorption separation are discussed. Particular attention is given to the separation and adsorption efficiency of the advanced dry chemical adsorption techniques involving the novel selective adsorbents of KCl and CaO with their updated theoretical and experimental outcomes under practical operating conditions. Thirdly, in aspect of the Hg^{2+} reduction technology, a comparative analysis of wet chemical reduction, low-temperature reduction and high-temperature reduction techniques is expatiated. Particular focus is on the active components of solid-state reducing agents, the impact of temperature on the reduction of divalent mercury, and the detrimental influences of flue gas components on the re-oxidation of the reduced elemental mercury in the low-temperature reduction techniques. An in-depth investigation of the impact of filler materials, acidic gas components and acid removal techniques on the reduction of divalent mercury in the high-temperature reduction techniques is highlighted. Finally, facing the technical problems, a solid generation method of the Hg^{2+} calibration gas is invented and its industrial utilization feasibility is verified in chemistry and experiments. In conjunction with the current status of research and application of the Hg-CEMS technology, the research technical routs, the solutions to some problems and development prospect for the above-mentioned four key modules are put forward.

Key words: Hg-CEMS; pre-treatment unit; dilution sampling; $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ partitioning and transformation; Hg^{2+} calibration gas

重金属汞及其化合物是大气主要污染物之一,具有剧毒性、持久性、高挥发性、大气迁徙性、生物富集性等特征,对人体健康和生态环境造成严重损害。自20世纪中期日本水俣病爆发后,汞污染在国际社会引起广泛关注^[1-2]。2018年联合国环保署指出全球向大气中的人为汞排放量约为2 220 t,占全球大气总汞排放量的30%,煤炭燃烧、有色冶炼、水泥生产等行业是大气汞污染的重要来源^[3]。鉴于全球能源需求不断增长,煤炭资源在世界能源体系中占重要比例,煤燃烧造成的汞排放已成为最受关注的环境问题之一。为有效控制燃煤汞排放,多国签署了《关于汞的水俣公约》,并相继制定了严格的汞排放标准^[4]。我国作为首批签署成员国之一,2011年首次将汞纳入《火电厂大气污染物排放标准》中,燃煤烟气汞排放限值为 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$,该标准已于2015-01-01起正式实施。随后,各地方政府也相继出台了更加严格的汞排放标准^[5-6]。

燃煤烟气中气相汞包括单质汞(Hg^0)和氧化态汞(Hg^{2+}),2种形态的汞具有不同的物理化学特性、生物特性和环境迁移能力^[7-8]。 $\text{Hg}^0(\text{g})$ 是环境大气中汞的主要形式,具有较高的挥发性和较低的水溶性,是最难控制的形态; $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ 易溶于水,可通过湿法脱硫装置脱除,也易于被颗粒物除尘装置捕获^[6,9]。因此,实时监测固定源烟气中不同形态汞的排放浓度是汞污染治理的必要手段。目前,燃煤电厂大气汞排放浓度的检测方法主要分为3种:湿化学取样分析法(Ontario Hydro Method, OHM)^[10]、吸附剂碳管取样分

析法(EPA Method, 30B)^[11]、汞在线连续监测法(Hg-CEMS)^[12]。OHM和30B属于离线监测方法,OHM存在取样、恢复和分析过程繁琐,试剂消耗量大,易引入人为误差等缺点。30B碳管法精度较高,只能在无尘环境使用,受烟气组分影响较大,氧化态汞检测精度低。烟气汞形态在线监测系统(Hg-CEMS)高度集成了烟气连续采样模块、汞形态分离转化模块、汞浓度检测分析模块、仪器校准模块以及数据采集传输模块,能够实现烟气中 Hg^0 和 Hg^{2+} 的实时在线监测,为汞排放控制和环境监测监管提供了技术支撑^[6,13]。

Hg-CEMS系统的高保真特性来源于烟气样气的原位取样,为保证样品始终处于露点以上不产生冷凝,一般同时采用以下2种方式:①采用加热方式保持取样管线的温度高于烟气各组分的露点温度,通常要求 180°C 以上;②采用热稀释方法,降低烟气组分的饱和蒸气压使其冷凝温度降低。热稀释的作用是有有效降低烟气组分的浓度,维持恒定的稀释比,保障分析仪器的精度和长期运行的安全性和稳定性,因此热稀释成为在线连续监测装置的核心技术之一。Hg-CEMS系统汞浓度的分析准确性来源于烟气中 Hg^{2+} 和 Hg^0 的高效分离与转化技术。通常汞浓度的检测原理包含冷原子吸收光谱^[14]和冷原子荧光光谱^[15],但只能检测 Hg^0 ,不能直接检测 Hg^{2+} , Hg^{2+} 需转化为 Hg^0 后得到 Hg^T ,进而得到 Hg^{2+} 浓度。因此,实现 Hg^{2+} 和 Hg^0 的高效分离和转化是Hg-CEMS系统的又一核心技术。目前该技术为国外所掌握,国内尚属空白。Hg-

CEMS 系统汞浓度的检测精度来源于 Hg^{2+} 和 Hg^0 标气的发生技术和装置, 目前 Hg^0 的标气技术成熟, 但 Hg^{2+} 的标气技术尚未商业化。因此, Hg^{2+} 标气发生技术和装置也是汞在线连续监测系统的核心技术之一。由于我国的汞在线监测技术研究和开发起步较晚, 上述几项核心技术一直制约着我国 Hg-CEMS 系统的发展与应用, 核心问题是没有解决关键科学与技术问题, 没有形成自主知识产权, 造成目前我国商业化应用的汞在线监测系统装置全部引进国外产品。

Hg-CEMS 技术起源于 20 世纪 90 年代的欧美国家, 目前美国 Tekran、Thermo Scientific 和英国 PS Analytical、俄罗斯 Ohio Lumex、日本等公司均推出各自的 Hg-CEMS 产品^[16], 价格昂贵。我国目前尚无成熟、自主知识产权的商业化 Hg-CEMS 设备, 国内机构使用的 Hg-CEMS 主要依赖进口。据估测, 我国火电行业的 Hg-CEMS 产业超过 40 亿元, 若推广到其他非电行业, 预计有数百亿的市场预期^[17]。因此, 研发国产 Hg-CEMS 技术极具科学研究意义和工程应用价值。笔者详细论述和讨论 Hg-CEMS 烟气预处理装置中的样品稀释、 Hg^0/Hg^{2+} 分离、 Hg^{2+} 还原 Hg^0 、 Hg^{2+} 标

气发生等关键科学与技术问题, 并结合当前 Hg-CEMS 技术的研究发展和应用现状, 提出上述 4 个关键核心技术问题的研究思路、解决方案与应用前景, 以期为国产 Hg-CEMS 技术和装置的研发提供一定的借鉴和参考。

1 Hg-CEMS 系统

Hg-CEMS 包括烟气预处理和汞浓度检测两大系统, 如图 1 所示。烟气预处理系统的作用是实现烟气的原位在线连续取样、对烟气样进行稀释、将稀释后的烟气样进行汞形态的分离和转化, 形成原位无损的 Hg^0 和 Hg^T 气态样品送入后续的汞浓度检测系统, 通常包括烟气连续采样装置、稀释装置、汞形态转化单元、标气校准单元等。汞质量浓度检测装置通常采用冷原子吸收光谱法和冷原子荧光光谱法。笔者团队提出了一种排除烟气干扰的双光路荧光检测系统, 一路检测含汞烟气包含杂质气体荧光干扰的总荧光信号 I_0 , 一路采用通常的金汞齐原理吸收汞的光谱信号后剩余的其他杂质气体的背景信号 I_1 , 二者之差 $I(Hg) = I_0 - I_1$ 作为汞质量浓度的有效光谱信号检测汞浓度。

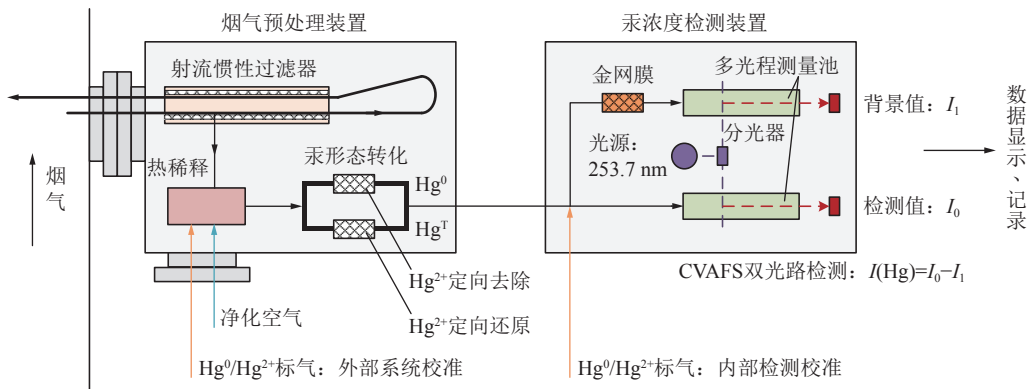


图 1 Hg-CEMS 系统示意

Fig.1 Schematic diagram of Hg-CEMS system

2 样气稀释技术

CEMS 的烟气抽取技术根据取样方式与检测原理可以分为直接抽取式与稀释抽取式^[18], 直接抽取式又可分为冷干法与热湿法, 稀释抽取式则可分为烟道

内抽取法与烟道外抽取法。烟气抽取方法的特点比较见表 1。

稀释抽取法的特点是用数十或数百倍的稀释气体引射少量的烟气样, 降低烟气样的分压和露点, 有效避免酸性气体和水蒸气的冷凝^[23-24], 实现烟气的高保

表 1 烟气抽取方法对比^[19-22]

Table 1 Comparison of flue gas extraction methods^[19-22]

抽取方法	直接抽取式		稀释抽取式	
	冷干法	热湿法	烟道外抽取	烟道内抽取
原理	快速冷凝烟气进行干燥除湿, 测量结果为“干基”	全程加热高于烟气露点, 测量结果为“湿基”	空气或氮气作为稀释气引射烟气样气, 降低露点, 避免凝结, 保持原位取样	
特点	冷凝水可能析出, 易导致气室腐蚀, 目标气体溶解导致测量误差	结果能反映烟气原始状态, 能够减少目标气体溶解产生的测量误差	能够减少采集的烟气量和除尘除湿处理量, 各模块位于烟道外	能够减少采集的烟气量和除尘除湿处理量, 各模块位于烟道内

真原位取样。稀释后的样气浓度极低,确保 CEMS 系统连续长期安全稳定的运行状态,同时减少样气对设备的腐蚀和侵蚀,大大延长化学试剂的使用寿命。对 Hg-CEMS 的稀释模块而言,重要的是确保恒定的稀释比。

通常的 CEMS 稀释抽取法的原理如图 2 所示。压缩空气或氮气作为稀释气体进入热稀释引射器,在引射器喉部达到音速状态并产生较大的负压,该负压又使上游的音速喷嘴达到音速状态,吸引烟气样气进

入音速喷嘴。热稀释引射器和音速喷嘴产生的音速临界条件,能够确保样气流量和稀释气流量保持恒定,因此确保了稀释比的恒定。稀释抽取的核心是维持稳定的稀释比,这也是 CEMS 稀释取样的关键要素。热稀释引射器和音速喷嘴的精确结构设计需采用流体力学原理进行数值模拟计算,确定临界条件下的几何结构参数,并与实验结果进行对比分析,最终得出优化设计方案。

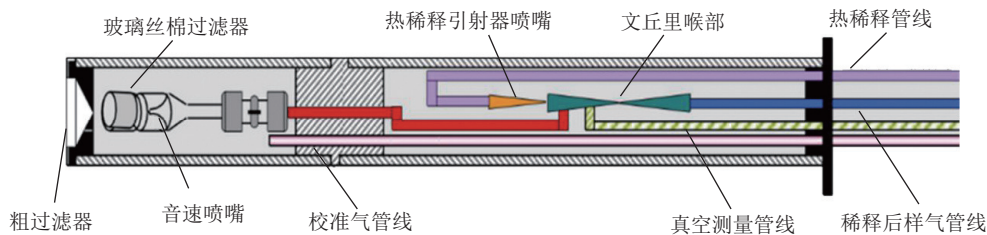


图 2 CEMS 稀释抽取示意^[25]

Fig.2 Schematic diagram of CEMS dilution extraction^[25]

2.1 Hg-CEMS 音速小孔设计

稀释法 CEMS 中音速小孔一般遵从基于 ISO 9300—2005 中的高精度音速喷嘴的设计原理^[26]。音速喷嘴的关键特征参数是临界背压比与流出系数。临界背压比是指音速喷嘴在临界条件下出口压力与进口压力之比。在实际测量中,音速喷嘴的流量通常在 50~200 mL/min,音速喷嘴的喉部直径一般控制在 0.07~0.15 mm。在这种情况下,音速喷嘴的喉部雷诺数较低,会出现提前非临界现象,导致音速喷嘴的实际临界背压比降低^[27]。一些研究者针对低雷诺数下音速喷嘴的临界背压比进行了研究。NAKAO 等^[28]研究了氮气条件下雷诺数在 40~30 000 的 ISO 型音速喷嘴,结果表明低雷诺数下的临界背压比与雷诺数有关,与喉口直径无关。PARK 等^[29]进行了低雷诺数下扩散段角度为 2°~8°音速喷嘴的临界背压测试,结果表明扩散段角度在 2°~6°时,实验结果符合 ISO 9300 模型的理论预测,而角度为 8°时出现较大的偏差。以音速喷嘴的流出系数来修正音速喷嘴在临界条件下实际流量与理论状态下流量之间的差异。LI 等^[30]认为,当喉径小于 0.5 mm 时,喉径和扩散角度对流出系数有显著影响。曹培娟^[31]与丁红兵^[32]分别给出了雷诺数在 10⁴ 以上的音速喷嘴流出系数的理论解析解。Hg-CEMS 音速小孔处于低雷诺数流动,其收缩段、扩散段几何参数对流出系数的影响,需要对现有理论模型进行修正^[33],修正后的 Hg-CEMS 音速小孔设计如图 3 所示。

2.2 Hg-CEMS 热稀释引射器设计

热稀释引射器是控制 Hg-CEMS 稀释比的核心部件,同时提供抽取烟气样气的动力。引射器结构如图 4

所示,包括喷嘴、吸入室、混合室和扩散室等^[34]。高压稀释气高速进入喷嘴,在喉部达到音速,在吸入室产生负压,将次流气体(样气)引入到混合室,然后经扩散室流出。

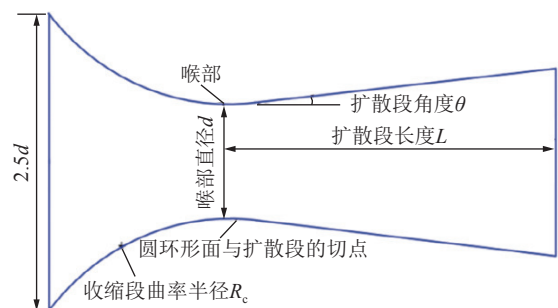


图 3 ISO 9300 圆环音速喷嘴

Fig.3 ISO 9300 circular sonic nozzle

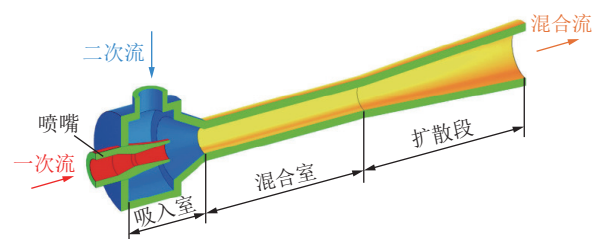


图 4 超音速引射器结构示意图^[34]

Fig.4 Schematic diagram of structure of the supersonic eductor^[34]

热稀释引射器的结构参数设计与优化需要综合考虑本身的结构和流动特性,为上游的音速喷嘴达到临界背压提供所需的临界压力条件。引射器的性能指标包括次流真空度和引射比,前者决定了音速喷嘴在临界条件下的稀释气压力及流量,而后者决定了稀

释比。研究表明^[35], 引射器的喉部尺寸和位置对引射比存在显著影响。引射器喷嘴位置远离混合室入口时, 引射比会增加, 存在一个最佳值。吸入室角度在 $5^{\circ}\sim 15^{\circ}$ 时, 引射比达到最佳性能^[36]。引射器的面积比, 即等截面段面积与喷嘴临界截面积的比值, 同样对引射器的性能存在重要影响。LI等^[37]通过对 MERS 中引射器的研究发现, 较大面积比能够带来更高的引射比, 并且二者之间存在线性关系。需要注意的是, 不同应用场景下的引射器性能特性各异, 因此不能将引射器的一般设计理念直接用于 Hg-CEMS 热稀释系统的设计中, 需要借助数值模拟方法研究引射器结构参数对性能的影响, 并根据系统核心参数进行优化。Hg-CEMS 中热稀释引射器的性能评价更侧重于吸入室产生的负压, 这是确保前端音速喷嘴达到临界状态所必需的。这个负压限制了实际稀释气流量和稀释比, 因此通常被用作评估 Hg-CEMS 热稀释引射器性能的关键指标。

基于 ISO 9300, 笔者团队^[33]通过 fluent 数值模拟设计了音速喷嘴和热稀释引射器。音速喷嘴设计所使用模型基于 ISO 9300—2005 的圆环型音速喷嘴, 入口直径为 2.5 倍喉部直径, 曲率半径为 2 倍喉部直径; 基于热稀释引射器的内部结构, 选用扩散角 12° 、扩散段长度 22.5 倍喷嘴喉部直径作为基础模型, 并通过迭代的方法得到数值解。基于上述方法, 设计了喉部直径分别为 0.15 mm 和 0.35 mm 的音速喷嘴及相应的热稀释引射器, 并进行了实验测试, 结果如图 5 所示。实验与数值模拟的流量误差均在 4% 以内, 对喉部直径 0.15 mm 的音速喷嘴, 当背压比达到 0.55 时, 音速喷嘴达到了恒流, 其临界背压比在 0.55~0.60, 数值模拟结果为 0.571。对喉径 0.35 mm 的喷嘴, 实验测得临界背压比在 0.47~0.50, 而数值模拟结果为 0.59, 实际临界背压比较低, 这可能是发生了提前临界现象。

在常温常压下, 对热稀释引射器稀释气流量与次流真空度的关系进行试验研究, 结果如图 6(a) 所示。实验测试结果与数值模拟结果的误差在 9% 以内, 随着稀释气流量的增加, 次流进口压力先减小后增大, 在稀释气流量为 15 L/min 时达到最小值。当引射器的平直段达到音速时, 稀释气流在喷嘴出口处会形成激波, 被引射的二次流在平直段的进口处形成雍塞, 使其等效通流截面积最小, 此时进口压力最小。再度增大稀释气总压会使引射气在扩散段达到超音速流动状态, 此时前端马赫数几乎不变而后端扩散段产生壅塞, 使得整体压力升高, 从而导致二次流进口压力同步升高。基于模拟计算结果设计的音速喷嘴与热稀释引射器, 在 Hg-CEMS 样机上进行了稀释比的

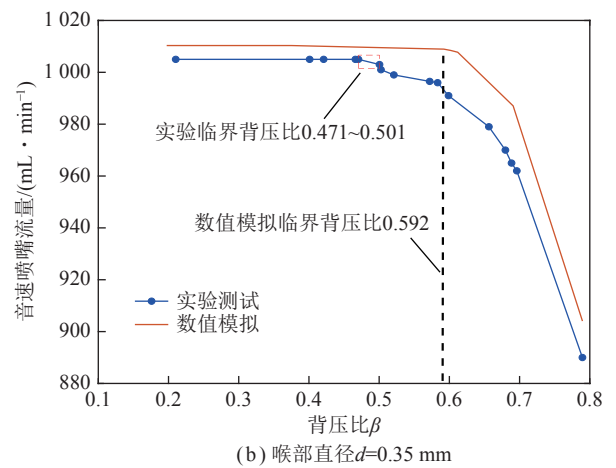
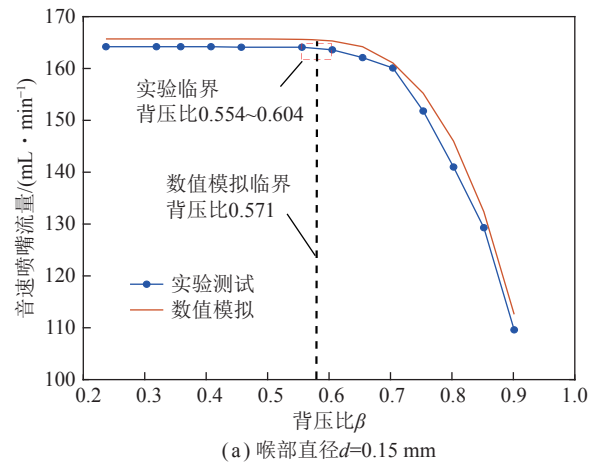


图 5 背压比与音速喷嘴流量的关系

Fig.5 Relationship of back pressure ratio with flow rate of the sonic nozzle

实验。采用 Hg^0 渗透管为汞源, 载汞气汞的质量浓度为 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 流量为 1 L/min, 稀释气量为 16 L/min, 音速小孔流量为 160 mL/min。热稀释实验结果如图 6(b) 所示, 稀释后汞的质量浓度在 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右, 该结果与设计的稀释比基本一致。

3 $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ 分离技术

氧化态汞常见形态包括 HgCl_2 、 Hg_2Cl_2 、 HgO 、 HgS 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 HgSO_4 等, 而在燃煤烟气中仅有 HgCl_2 能够稳定存在^[13, 38], 因此 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ 选择性分离转化为 HgCl_2 和 Hg^0 的选择性分离。

3.1 HgCl_2 和 Hg^0 的选择性物理吸附

目前, HgCl_2 和 Hg^0 选择性分离的方法主要有湿法吸收和干法吸附(表 2)。湿法吸收主要利用 HgCl_2 和 Hg^0 在水中溶解度的差异进行分离。当含有 HgCl_2 和 Hg^0 的烟气经过水溶液时, HgCl_2 被水溶液吸收, 而 Hg^0 仍停留在气相中。加拿大 Tekran 公司开发的商业 Hg-CEMS 就利用该技术去除样气中的 HgCl_2 , 保留 Hg^0 进入光学测量单元。然而, HgCl_2 在

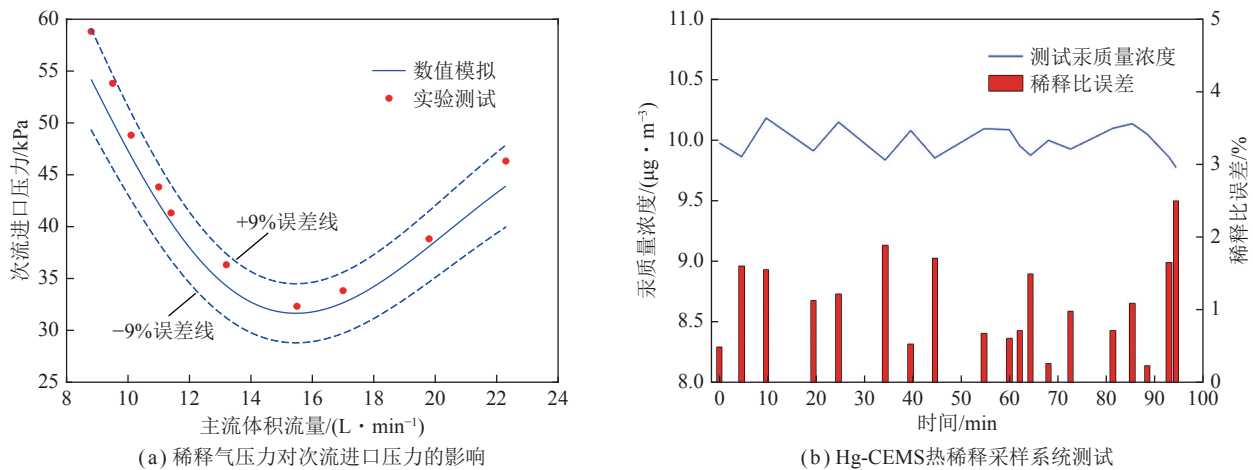


图6 稀释气压力对次流进口压力的影响及Hg-CEMS热稀释采样系统测试

Fig.6 Effect of dilution gas pressure on sub-stream inlet pressure and test of Hg-CEMS dilution sampling

表2 价态汞分离方法对比

Table 2 Comparison of divalent mercury separation methods

价态汞分离方法	湿法吸收分离	干法吸附分离	
		物理吸附	化学吸附
优势	吸收容量大, 不存在吸收饱和现象	吸附剂利用率高, 具有可再生性	吸附作用强, 吸附产物稳定、处理成本低
劣势	Hg ²⁺ 易被还原, 产生含Hg ²⁺ 废水, 处理成本高	吸附作用弱, 仍处于研究阶段	吸附容量受限, 不可再生

水中的解离度很小, 解离平衡常数 (7.1×10^{-15}) 远小于溶解平衡常数 (0.11), 使得 HgCl₂ 在水中的溶解程度和速率受到限制^[39]。此外, 烟气中的 SO₂ 等酸性气体也会溶解于水中, 形成质量浓度远高于 Hg²⁺的 SO₃²⁻, 使 Hg²⁺被还原成 Hg⁰ 而再次进入气相中, 导致测量结果产生误差^[40]。此外, 湿法吸收分离会产生含汞废液, 需后续净化处理。

干法吸附分离按照吸附原理分为化学吸附和物理吸附。物理吸附基于分子尺寸 HgCl₂ (0.816 nm) 和 Hg⁰ (0.34 nm) 的差异, 采用分子筛和有机金属骨架等有序多孔材料的分子筛效应实现对 HgCl₂ 和 Hg⁰ 的选择性吸附分离。HUANG 等^[41]采用尼龙膜材料来捕集气相中的氧化态汞, 但尼龙膜在吸附氧化态汞的同时, 气相 Hg⁰ 也会被其吸附, 进而会对 Hg 形态浓度的测量结果造成偏差。笔者团队^[42]探讨了准确描述 Hg⁰ 和 HgCl₂ 分子间作用力的力场参数, 探究了 Hg⁰ 和 HgCl₂ 在金属有机骨架材料 UiO-66 中的物理吸附分离机制。认为孔径是选择分离 Hg⁰ 和 HgCl₂ 的关键, 从理论层面证实了分子筛效应在选择性分离气相 Hg⁰ 和 HgCl₂ 的可行性, 利用分子尺寸的差异可有效规避 SO₂ 等酸性气体竞争吸附的影响。然而, 目前物理吸附法的研究仅停留在理论研究阶段, 同时 UiO-66 等选择性吸附剂制备工艺复杂、成本高, 目前尚未实现工业应用。开发合适孔径、廉价多孔吸附材料用于 Hg⁰ 和 HgCl₂ 选择性吸附分离是未来的研究热点。

3.2 HgCl₂ 和 Hg⁰ 的选择性化学吸附

化学吸附是 Hg-CEMS 中高效选择性分离价态汞的可行技术。HgCl₂ 为直线型弱酸性分子^[43], 易与碱性物质反应, 利用 Hg²⁺ 与 Cl⁻ 的配位性质, 通过不同杂化易形成以 Hg²⁺ 为中心的配合物/化合物。学者针对碱金属和碱土金属及其形成的盐对 HgCl₂ 选择性吸附能力展开了深入研究^[44-45]。笔者团队研究指出, 能够与 Hg²⁺ 形成化学配位结构的碱金属氯化物和碱土金属氧化物均为潜在的价态汞分离材料。基于密度泛函理论计算筛选了碱金属氯化物 (LiCl、NaCl、KCl、RbCl) 和碱土金属氧化物 (BeO、MgO、CaO、SrO), 结果表明, Hg⁰ 与碱金属氯化物和碱土金属氧化物表面的吸附作用微弱, 属于物理吸附, 吸附构型不稳定; 而 HgCl₂ 与碱金属氯化物和碱土金属氧化物表面的吸附作用显著, Cl 和 O 位点是吸附活性位点, 路易斯酸碱作用是吸附成键的本质^[46]。GHORISHI^[44] 研究发现, 在反应温度 100 °C 下, 弱酸性的 HgCl₂ 倾向于吸附在 CaO 表面的碱性吸附位上, 而 CaO 对烟气中的 Hg⁰ 无吸附作用。SASMAZ 等^[47] 通过密度泛函理论计算证实了 CaO(001) 表面氧吸附位对 HgCl₂ 存在化学吸附, 而 Hg⁰ 在 CaO(001) 表面上仅呈现较弱的物理吸附。美国环保署^[48-49] 对钙基类物质的汞脱除性能进行了系统性研究, 发现钙基类物质对 Hg⁰ 的吸附效率较低, 而 CaO、Ca(OH)₂ 对 Hg²⁺ 均具有较高的吸附效果。然而, CaO、Ca(OH)₂ 对 Hg²⁺ 的吸附会受到

烟气中酸性气体的影响。钙基材料对 Hg^{2+} 的吸附效率达 85%, 但烟气中存在 SO_2 时, 吸附效率会明显下降。SASMAZ 等^[44, 47]通过理论计算也得到了相似的结论。笔者团队实验研究了烟气中的 SO_2 对 CaO 吸附 HgCl_2 影响, 指出 SO_2 具有竞争吸附和还原作用。DFT 理论计算揭示了 SO_2 竞争吸附和还原作用的微观机理, SO_2 与 HgCl_2 竞争 CaO 表面上碱性位点, 形成致密的 CaSO_3 产物层, 堵塞吸附剂微孔结构, 减少吸附剂碱性位点, 从而削弱吸附剂对 HgCl_2 的吸附能力。同时, SO_2 与 HgCl_2 在 CaO 表面发生非均相的氧化还原反应, 形成 HgO 和 Hg_2SO_4 的中间产物, 在 SO_2 过量条件下, 吸附态的 HgO 会被直接还原成 Hg^0 ; 在少量 SO_2 条件下, HgO 先被还原成 Hg_2SO_4 , Hg_2SO_4 进一步分解生成 Hg^0 , SO_2 强还原性是 Hg^0 再释放现象的本质原因^[42]。此外, 镀有 KCl 涂层的石英扩散管也被证明对气相中的氧化态汞具有良好的捕集效果, 测量结果表明, 在实验室条件下镀有 KCl 涂层的石英管对 Hg^{2+} 的捕集效率超过 90%, 此方法已被广泛应用于大气中 Hg^{2+} 质量浓度的监测^[50-51]。但诸多研究表明, 含有 KCl 镀层的扩散管对气相氧化态汞的吸附易受其他气相组分 (O_3 、 H_2O) 的干扰, 使得实际被 KCl 镀层捕集的氧化态汞量偏低^[52]。GACNIK 等^[53]指出, 虽然 KCl 镀层扩散管具有很高的选择性, 但在重复使用时效率会急剧下降。HUANG 等^[41]报道了采用 KCl 镀层的尼龙膜和阳离子交换膜来捕集气相中的氧化态汞 (图 7)。尼龙膜表面存在较强的物理吸附能力, 在吸附氧化态汞的同时, 气相 Hg^0 也会被其吸附, 造成测量结果偏差。PRESTBO 等^[45]提出的 MESA 方法采用 KCl 改性的碱石灰 (CaO 和 NaOH 的混合物) 进行燃煤烟气中 Hg^{2+} 取样测试, 19 个站点的测试平均质量平衡达 97%, 其结果与 EPA 方法吻合。因此, CaO 和 KCl 等固体吸附材料可作为 HgCl_2 和 Hg^0 的选择性分离材料。但实际应用存在 2 个问题: 烟气组分的竞争反应以及 CaO 、 KCl 等固体吸附材料的失活。针对上述缺陷, 采用多孔材料充分分散活性组分, 提高吸附材料寿命, 同时增加改性添加剂提高对 HgCl_2 化学吸附作用, 削弱 SO_2 的竞争作用, 制备具有发达孔隙结构的选择性吸附剂是行之有效的解决途径。

3.3 HgCl_2 和 Hg^0 的选择性吸附

笔者团队研发了以多孔材料 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiC 为载体, 以 CaO 、 KCl 为活性组分的 $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ 选择性吸附剂^[10, 42, 54]。在 N_2 和 N_2+SO_2 气氛下, 对 4 种 Hg^{2+} 选择性吸附剂的活性组分 CaO 、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 KCl 、 $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 4 种载体 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiC 进行 $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ 选择性吸附实验和载体筛选实验。结果

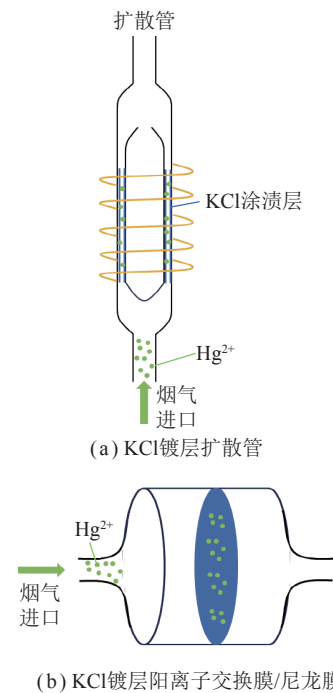


图 7 KCl 镀层扩散管及 KCl 镀层阳离子交换膜/尼龙膜^[41]

Fig.7 KCl-coated diffusion tube and KCl-coated cation exchange membrane/nylon membrane^[41]

表明, 4 种吸附剂活性组分对 Hg^0 不吸附 (图 8(a)), 对 Hg^{2+} 具有良好的选择性和吸附容量 (图 8(b)); Al_2O_3 载体的效果最佳 (图 8(b))。这可能是由于 Al_2O_3 自身含有丰富的碱性位点, 能对 Hg^{2+} 产生剧烈的化学吸附。在 N_2 气氛下 (图 8(c)), 以 Al_2O_3 为载体, 以 CaO 、 KCl 为活性组分制备负载型 $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ 选择性吸附剂, 3 h 吸附过程中, 其对 Hg^{2+} 的吸附效率均高于 95%。这是由于多孔材料能够使得活性组分充分暴露, 有更多的碱性活性位点用于吸附 Hg^{2+} 。

为验证上述负载型 $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ 选择性吸附剂在 Hg-CEMS 预处理装置样机条件下的吸附效果, 以空气为稀释气、模拟烟气组分 ($20\% \text{O}_2+1\% \text{CO}_2+2\times 10^{-6} \text{HCl}+10\times 10^{-6} \text{SO}_2+10\times 10^{-6} \text{NO}+0.5\% \text{H}_2\text{O}$), 进行该负载型选择性吸附剂的长时间原位样机实验, 结果如图 8(d) 所示。当连续吸附时间达到 12 h 后, $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 选择性吸附剂对 Hg^{2+} 的吸附效率分别为 89.91% 和 71.72%。活性组分氧化钙易与烟气中的酸性气体反应, 从而降低了吸附效率, 而活性组分氯化钾则不易与烟气中的酸性气体反应, 因而保持了较高的吸附效率。再将上述烟气组分稀释 10 倍 ($2\% \text{O}_2+0.1\% \text{CO}_2+0.2\times 10^{-6} \text{HCl}+10^{-6} \text{SO}_2+10^{-6} \text{NO}+0.05\% \text{H}_2\text{O}$), 进行 100 h 吸附实验, $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的吸附效率仍保持在 88.24%(图 8(d))。因此, 在 Hg-CEMS 预处理装置样机实际运行条件下, 当稀释比为 100 时, 上述负载型 $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ 选择性吸附剂可满足长时间使用要求。

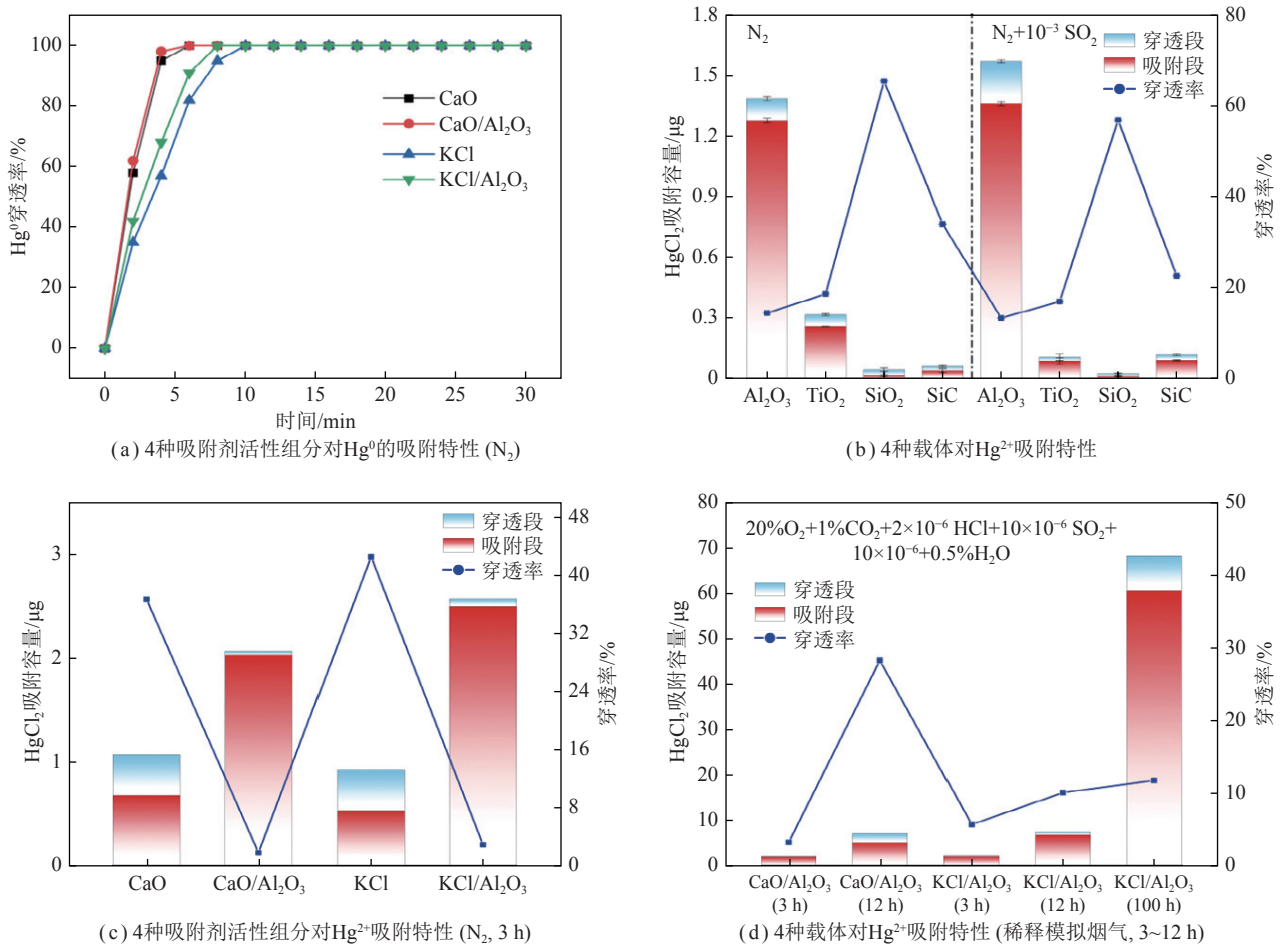


图8 不同条件下吸附剂活性组分和载体的吸附性能

Fig.8 Adsorption properties of the active components of the adsorbent and the carrier under different conditions

4 Hg²⁺还原技术

现阶段 Hg²⁺还原技术主要有湿化学还原法、低温固态还原法、高温分解还原法。3种方式的对比见表3。

4.1 湿化学还原法

湿化学还原法是利用化学试剂将 Hg²⁺还原成 Hg⁰的方法,其中最常用的化学试剂为氯化亚锡 (SnCl₂) 溶液,此外还有硼氢化钾 (KBH₄) 溶液和次亚磷酸钠溶液 (NaH₂PO₂·H₂O) 等^[55]。该法还原率高,

常用于实验室和现场取样测汞,但将其用于汞在线监测系统仍存在一些问题^[56-57]。首先,湿化学法所用试剂需人工配置,溶液要频繁更换,易引入人为误差,使用后的化学溶液需处理,工作量较大。其次,烟气中的 SO₂、NO_x、HCl 等组分会影响 Hg²⁺的还原效率,消耗溶液中的还原成分。英国 PSA 公司在 1998 年研制出第 1 台 Hg-CEMS 仪器 (The Sir Galand II),采用湿化学还原法还原 Hg²⁺,但随着固态催化还原剂的出现,目前湿化学还原法已很少在 Hg-CEMS 上使用。

表3 Hg²⁺还原方法比较Table 3 Comparison of Hg²⁺ reduction methods

还原方法	商业应用	优点	缺点
湿化学还原	日本NIC SGM-8在线测汞仪	设备简单轻便	转化率低,测量精度受烟气组分干扰
固态还原法	ENDAs-Hg5200, Thermo Mercury Freedom	固体催化还原剂,转化效率高,使用方便	催化剂易中毒,使用寿命有限
高温热解法	Thermo 固体除酸剂, Tekran 3300高温裂解	Hg ²⁺ 转换效率高,测量精度高,无需化学试剂和催化剂	除酸剂使用寿命短

4.2 低温固态还原法

低温还原法是利用固态还原剂在温度较低 (200~400 °C) 条件下,通过还原反应将 Hg²⁺转化为

Hg⁰的方法^[57]。该方法具有还原效率高、操作简易等优势,具有良好的发展前景,但催化还原剂在酸性气氛下易中毒、使用寿命短。日本学者石川使用固态亚

硫酸钾 (K_2SO_3) 颗粒作为 Hg^{2+} 还原剂, 用于汞在线连续监测装置 (ENDA-Hg5200) 的研发中, 温度为 $377\text{ }^\circ\text{C}$, 起初还原效率接近 100% , 但烟气中的 HCl 会导致还原效率大幅下降, 因此需在还原剂前加装 HCl 洗涤器。CAO 等^[58]对煤粉锅炉的烟气汞进行监测时, 采用固态 $SnCl_2$ 作为 Hg^{2+} 还原剂, 但该还原剂短期内完全失活, 这是因为烟气中富含的 Se 元素, 易富集在固态 $SnCl_2$ 表面, 且会与汞发生相互作用。TAO 等^[59]将浸染了 $SnCl_2$ 和 $NaBH_4$ 溶液的 Kimwipe 纸作为 Hg^{2+} 还原剂, 还原效率可达 90% 以上, 采用 $NaBH_4$ 浸染制作的还原剂效率为 80% 。此外, YANG 等^[60]利用热化学模拟软件 HSC 对 Zn 、 Cd 、 Y 、 Ni 等过渡元素的 Hg^{2+} 还原性能进行模拟, 结果显示 Y 元素还原效果最好, Zn 和 Cd 的还原效果不易受烟气组分影响, 反应温度不超过 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 。HAM 等^[61]利用固定床实验对过渡金属单质 Fe 、 Cu 、 Ni 和 Co 的 Hg^{2+} 还原性能

进行探究, 结果显示 4 种过渡金属元素均展现出高活性。目前, 低温还原法固态还原剂在国外一些 Hg-CEMS 中得到应用, 但技术封锁严重, 国内研究基本上空白。

笔者团队^[56]提出以 Zn 、 Fe 、 Ni 、 K_2SO_3 为活性组分, SiO_2 为载体, 制备出 Hg^{2+} 还原剂, 实验结果如图 9 所示。在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 氮气气氛下的还原效率均达到 95% 以上, 而在低浓度模拟烟气 ($0.5\% O_2+1\% H_2O+1\% CO_2+2\times 10^{-6} HCl+10\times 10^{-6} SO_2+10\times 10^{-6} NO$) 条件下, 无 HCl 时, 以金属单质 Zn 为活性组分的还原效果基本不受烟气组分的影响, 还原效率未降低; 但以 K_2SO_3 为活性组分的还原效率下降较大。在 HCl 存在时, 几种还原剂的还原效率均大幅降低。通过在还原剂前加装 HCl 洗涤器来除去 HCl , 可提高还原剂的还原效率。以 Zn 和 K_2SO_3 为活性组分的还原剂具有进一步研究的潜力。

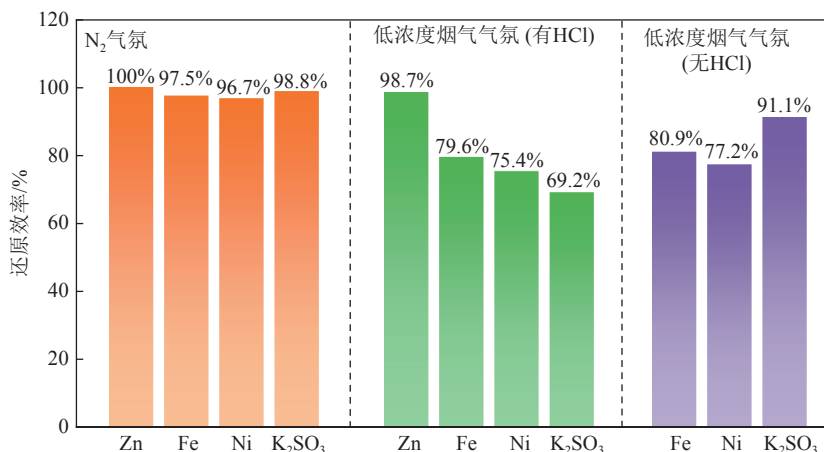


图9 不同工况下固态价态汞还原剂的还原效率

Fig.9 Reduction efficiency of solid mercury reductants under different operating conditions

4.3 高温分解还原法

高温分解还原法是基于氧化态汞在高温下 (通常 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上) 易发生化学键断裂, 分解为元素汞的原理^[62-63]。该方法操作简单、高效、可靠, 被普遍用于检测固体样品中的汞含量。CHEN 等^[64]采用热解法对样品中痕量汞直接分析测量, 该技术无需样品预处理步骤。Hg-CEMS 中普遍采用高温分解法进行 Hg^{2+} 的还原, 如 MERCEm300Z (SICK, 德国)、Tekran 3300Xi (Tekran, 美国)、Thermo ScientificTM (Thermo Fisher Scientific, 美国)。

该方法存在 2 个主要问题: ① 热反应区的反应条件不佳导致价态汞分解不充分; ② $HgCl_2$ 分解产物 (反应 (1)~(3)) 及烟气组分导致 Hg^0 再氧化^[7]。WANG 等^[63]指出, 加入适量填料能够改善反应区热条件, 确保含汞气流充分受热分解为 Hg^0 。许多学者尝试向反

应炉中填加不同尺寸的石英砂以改善换热条件^[63, 65]。笔者团队^[16]对比了加入填料前后的高温分解还原效率, 如图 10 所示, 填料的存在延长了含汞气流在反应区的停留时间, 提供了更多的接触位点, 从而提高了高温分解还原效率。然而, 改善反应区热条件并不能实现 $HgCl_2$ 的完全分解, 本质原因在于 $HgCl_2$ 分解产物中含有强氧化性的 Cl , 在温度较低的裂解炉出口会将 Hg^0 二次氧化 (反应 (4)、(5))^[7]。此外, 烟气成分对高温分解产生的影响各不相同。实验结果进一步表明, HCl 和 O_2 均对高温分解产生抑制作用。其中 HCl 的抑制机理是在高温条件下分解成 Cl , 促进了 Hg 的二次氧化 (反应 (6)、(7))^[66]。 O_2 则是将 $HgCl_2$ 分解物 Cl 进一步活化 (反应 (8)、(9)), 因此 O_2 的抑制程度明显高于 HCl ^[67]。值得注意的是, HCl 和 O_2 的共同作用抑制效果更加明显, 一方面 O_2 将 HCl 与

HgCl₂产生的Cl进一步活化,另一方面O₂和HCl结合成强氧化性气体Cl₂(反应(10))^[13],Cl与Cl₂共同作用将还原后的Hg⁰几乎全部再氧化,导致该气氛下HgCl₂高温分解彻底失效。

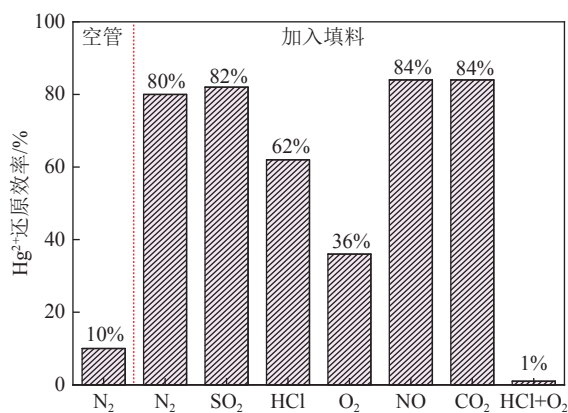
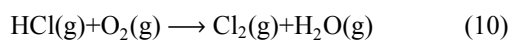
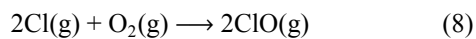
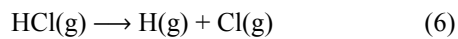
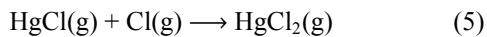
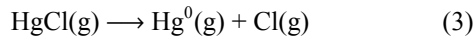
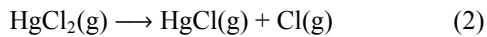
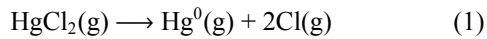


图10 高温分解的影响因素^[7]

Fig. 10 Influence of high-temperature reduction^[7]

针对Hg⁰被Cl及HCl等烟气组分再氧化问题,相关学者提出了不同的解决方法。主要包括向热解炉注入H₂、水洗调质、固态除酸技术。注入H₂吸收HCl的原理是,H₂与烟气中的O₂生成H₂O进而将烟气中的HCl吸收,避免Hg⁰再氧化^[68]。MEISCHEN等^[69]通过现场测试发现,注入H₂后能够消除HCl对高温分解的不利影响,并通过与OHM结果对比验证了其可靠性。水洗调质是将热解炉出口的气流通向水路,将Cl、HCl等氧化性气体吸收,该技术被Tekran公司成功应用于Hg-CEMS商业装置中。注入H₂和直接水洗调质均是通过H₂O将酸性气体吸收,从而避免高温分解再氧化,但这2种方法都会产生大量含汞

的废水。因此,不少学者将固态除酸技术作为消除Cl和HCl对高温分解再氧化的一种解决方案。研究表明^[5,70],向热解炉中加入碱性物质(如MgO),可显著改善Hg⁰再氧化,因为碱性物质既能消除酸性气体又能延长气流停留时间。类似地,FENG等^[14]研究了MgO和Ni在高温分解炉中对HCl的吸收效果,发现Ni对HCl的吸附能力强于MgO。由于高温分解温度较高,固态除酸材料易发生烧结。因此,近年来学者致力于开发负载型除酸剂,以此提高材料的寿命。笔者团队^[71]将CaO负载在不同载体表面(γ-Al₂O₃、SiC、SiO₂、TiO₂),材料抗烧结能力和碱性强度均得到一定提高,如图11所示,在20×10⁻⁶HCl+O₂气氛下,几种材料在2h内的高温分解还原效率维持在90%以上。为验证该除酸剂的使用寿命,将200mgCaO/SiC在低浓度模拟烟气下(0.2%O₂+0.4%CO₂+0.2×10⁻⁶HCl+10⁻⁶SO₂+2×10⁻⁶NO)测试7d,高裂解效率仍可保持90%以上。

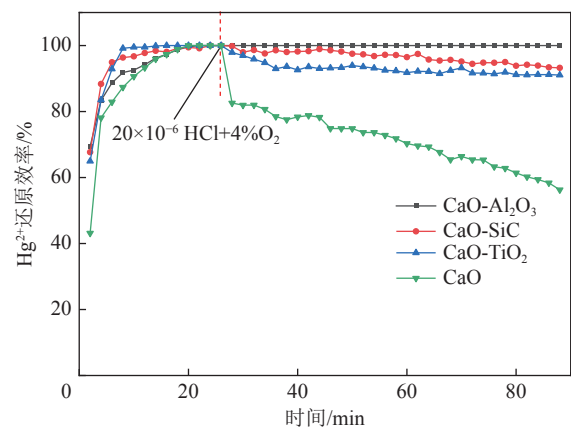


图11 不同除酸剂对高温分解还原的影响^[71]

Fig. 11 Effect of different acid removers on high-temperature reduction^[71]

5 Hg²⁺标气发生技术

Hg-CEMS中校准模块的功能是对采样和检测分析系统进行不定期地系统性误差校准,确保在线测量结果的准确性和测量精度。因此,稳定的Hg⁰和Hg²⁺标气发生器是确保Hg-CEMS系统监测数据精度控制和质量控制的关键模块。

对于Hg⁰标气的发生,目前普遍采用饱和蒸发法。WON等^[72]基于饱和蒸发法构建了Hg⁰校准器并对其性能进行了验证,该系统表现出良好的Hg⁰蒸气发生稳定性,且该校准气体的实际浓度与理论浓度之间有良好的吻合性。NIST Prime发生器同样是利用Hg⁰饱和蒸发法产生Hg⁰标气,饱和蒸发法产生的Hg⁰与稀释气混合,可实现最低0.5 μg/m³的Hg⁰标气精度,

不确定度小于 3%^[73]。现有 Hg-CEMS 系统均采用 Hg⁰ 渗透管作为 Hg⁰ 标气发生源^[16, 50, 74]。

不同于 Hg⁰, Hg²⁺ 开壳的电子结构决定了其化学性质异常活泼^[46, 75]。因此, 稳定的 Hg²⁺ 标气发生器也是 Hg-CEMS 研发的一个难点技术模块。现阶段, 鉴于 HgCl₂ 能够以气态形式稳定存在, 同时也是燃煤烟气中 Hg²⁺ 的主要形式, 几乎所有成熟的 Hg-CEMS 产品都使用 HgCl₂ 作为 Hg²⁺ 校准气体。Hg-CEMS 中常用的 HgCl₂ 校准器有 2 种, 即蒸发型校准器和转化型校准器^[76], 如图 12 所示。蒸发校准器使用 HgCl₂ 溶液作为 Hg²⁺ 的来源。蠕动泵以固定的速率将 HgCl₂ 溶液蒸发成气态, 然后使用惰性气体将其输送到检测模块进行系统校准。溶液浓度和蒸发速率需维持恒定才能确保蒸发校准器中 HgCl₂ 源的稳定性^[76]。然而, 溶液制备、储存和运输的复杂性限制了其应用。转化型校准器一般采用含氯物质作为氯源, Hg⁰ 作汞源, 通过均相/非均相反应将 Hg⁰ 氧化为 HgCl₂。正常情况下, 高温为反应提供能量^[38]。为提高 Hg⁰ 氧化成

Hg²⁺ 的转化率, 反应过程中 HCl/Cl₂ 的输入量远大于氧化反应所需的消耗量, 导致反应后的 HCl/Cl₂ 残留^[72, 76]。Thermo 公司的 Hg-CEMS 采用氯气钢瓶作为氯源, 反应过程中将 900×10⁻⁶ 的 Cl₂ 通入反应室, 在 400 °C 与 Hg⁰ 发生均相反应生成 HgCl₂^[77]。Tekran 公司则以 HCl 为氯源, 在催化剂作用下将 Hg⁰ 转化为 HgCl₂^[38]。

为消除 HgCl₂ 标气中残留的 HCl/Cl₂, 笔者团队发明了固态氧化法实现 HgCl₂ 标气的发生技术^[78], 其原理是采用固态氧化剂将 Hg⁰ 完全氧化为价态汞, 该方法无需额外的 HCl/Cl₂ 输入, 得到几乎纯净的 HgCl₂ 标气, 且在 60~180 °C 内, 具有较好的 HgCl₂ 发生效果, 在 N₂+Hg⁰ 气氛下的实验结果如图 13(a) 所示, 2 h 内转化效率高于 95%。如图 13(b) 所示, 在 180 °C 条件下, 24 h 后 Hg⁰ 向 HgCl₂ 的转化效率高于 90%。该方法克服了传统转化型校准器对气态氯源的依赖, 产物纯净, 为 Hg-CEMS 的校准系统构建开辟了新的技术途径。

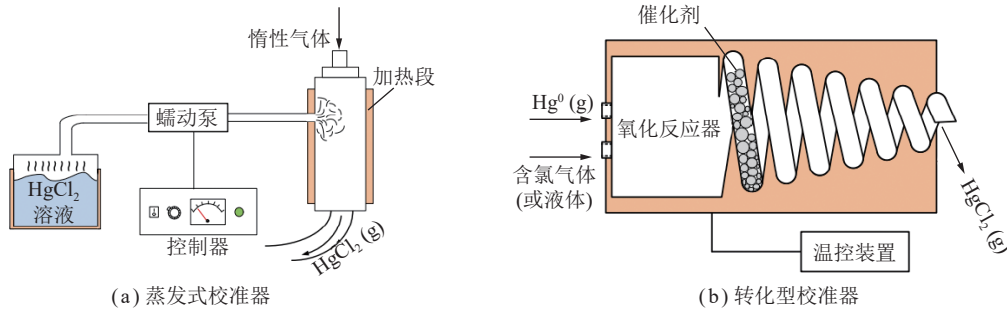


图 12 商用 HgCl₂ 校准器装置

Fig.12 Diagram of commercial HgCl₂ calibrator unit

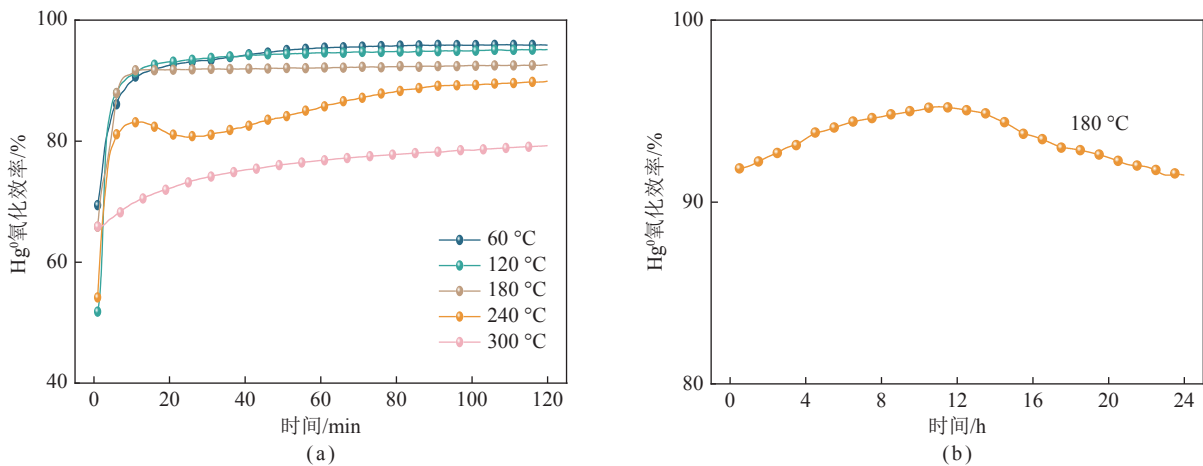


图 13 不同条件下 HgCl₂ 生成效率

Fig.13 HgCl₂ generation efficiency at different conditions

6 结论与展望

6.1 结论

烟气预处理技术是 Hg-CEMS 系统中最关键的组

成部分, 也是限制我国 Hg-CEMS 技术发展与应用的核心技术。笔者对 Hg-CEMS 烟气预处理技术的 4 个关键模块: 稀释采样模块、Hg⁰/Hg²⁺ 分离模块、Hg²⁺ 还原模块、Hg²⁺ 标气发生模块, 进行综述和讨论。

(1) 稀释采样技术是 Hg-CEMS 预处理模块实现原位、高保真取样的关键技术。音速喷嘴临界背压和流出系数与其结构设计密切相关。热稀释引射器的设计需要借助流体力学模拟计算和实验研究相结合的方法,进行精准的结构设计优化与性能预测,以确保热稀释模块的工作能效。

(2) $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ 高效分离与转化技术是 Hg-CEMS 的核心关键技术。固态选择性吸附剂的化学吸附是主要的研究方向,但需要解决烟气组分的竞争吸附问题。湿法吸收分离技术已有商业应用,国内的研发工作需要跟进和发展。高温裂解还原效率较高,但需要解决元素汞的再氧化问题。固态催化还原剂的研发目前尚未成熟,但具有非常好的工业应用前景。

(3) HgCl_2 标气的稳定发生技术是 Hg-CEMS 精度控制和质量控制的关键。蒸发型校准器和转化型校准器的商业应用目前尚存在很大的不确定性、不可靠性。固态氧化法 HgCl_2 标气发生转化技术,因消除了残留的 HCl/Cl_2 , 得到几乎纯净的 HgCl_2 标气,具有商业应用前景。

6.2 展 望

迄今,我国自主知识产权的商业化汞连续在线监测系统,尚未得到广泛应用,原因是 Hg-CEMS 相关核心技术尚未成熟,与国外尚有很大差距。特别在 $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ 高效分离与转化技术、 HgCl_2 标气发生技术的研发和应用方面,亟待取得研究进展。

(1) 稀释采样技术的稀释比通常为 100~150,高稀释比导致样气中汞浓度极低,需要汞浓度检测仪具有高检出限和精度。高稀释比也带来能耗的增加。研发低稀释比采样系统可扩展 Hg-CEMS 监测系统的适应性。

(2) $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ 高效分离与转化技术仍存在许多问题。在定向吸附剂方面应注重 MOF 材料的研发,提高物理吸附能力;在高效性方面,应注重烟气中酸性气体的中毒研究,提高吸附剂的使用寿命;在高温裂解还原过程中,应注重研究含氯组分对元素汞的再氧化问题。同时,应注重开发新型 $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ 高效分离与转化技术,如 Hg^{2+} 的液体分离技术、 Hg^{2+} 的固态还原技术等。

(3) Hg^{2+} 标气的常规发生技术,因产物中掺杂过量的含氯物质,不能起到校准标气的作用。固态氧化法能够产生高纯度的标气,应尽快走出实验室实现其商业化应用。

参考文献(References):

[1] MACKAY T K, CONTRERAS J T, LIANG B A. The minamata con-

vention on mercury: Attempting to address the global controversy of dental amalgam use and mercury waste disposal[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 125–129.

- [2] WEIYI Z, CHANGXING H. Effect of temperature and SO_2 on mercury removal performance on a Ce-Cu/Al catalyst in low-temperature flue gas[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, 2418(1): 146734.
- [3] PACYNA E G, PACYNA J M, SUNDSETH K, et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(20): 2487–2499.
- [4] GRAY J E, PLUMLEE G S, MORMAN S A, et al. In vitro studies evaluating leaching of mercury from mine waste calcine using simulated human body fluids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12): 4782–4788.
- [5] LU J Y, SCHROEDER W H, BERG T, et al. A device for sampling and determination of total particulate mercury in ambient air[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(11): 2403–2408.
- [6] HUANG T, DUAN Y, LUO Z, et al. Influence of flue gas conditions on mercury removal by activated carbon injection in a pilot-scale circulating fluidized bed combustion system[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(34): 15553–15561.
- [7] HUANG T, GENG X, LIU X, et al. Reduction of HgCl_2 to Hg^0 in flue gas at high temperature. Part I: Influences of oxidative species[J]. *Fuel*, 2022, 324: 2389–2400.
- [8] CHANG W, YULEI M, PENGJIAN L, et al. Hg^0 conversion over Sulfureted HPMo/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with HCl at Low Temperatures: Mechanism, kinetics, and application in Hg^0 removal from coal-fired flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 356: 1178–1198.
- [9] MARTINEZ A I, DESHPANDE B K. Kinetic modeling of H_2O_2 enhanced oxidation of flue gas elemental mercury[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(10): 982–987.
- [10] ZHENG Y, DUAN Y, TANG H, et al. Experimental research on selective adsorption of gaseous mercury (II) over SiO_2 , TiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Fuel*, 2019, 237: 202–208.
- [11] LAUDAL D L, THOMPSON J S, PAVLISH J H, et al. Use of continuous mercury monitors at coal-fired utilities[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(6–7): 501–511.
- [12] NORTJE J. Determination of total mercury in sorbent tubes using direct mercury analysis[J]. *American Laboratory*, 2008, 40(14): 22–33.
- [13] ZHAO S, PUDASAINEE D, DUAN Y, et al. A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 73: 26–44.
- [14] FENG X B, SOMMAR J, ABUL-MILH M, et al. Modified on-line monitoring of total gaseous mercury in flue gases using Semtech (R) Hg 2000 analyzer[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*,

- 2000, 368(5): 528–533.
- [15] DUMAREY R, BROWN R J C, CORNS W T, et al. Elemental mercury vapour in air: The origins and validation of the Dumarey equation' describing the mass concentration at saturation[J]. *Accreditation and Quality Assurance*, 2010, 15(7): 409–414.
- [16] 黄天放, 段钰锋, 耿新泽, 等. 气相氧化态汞还原技术在汞在线监测系统中的应用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(1): 44–55.
HUANG Tianfang, DUAN Yufeng, GENG Xinze, et al. Application of gaseous oxidized mercury reduction technology in mercury continuous emission monitoring system[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2021, 52(1): 44–55.
- [17] MCRANIE R. Mercury CEMs significant and technical issues and recent results[C]//Proceedings of the EPRI Hg Measurements Workshop. 2007.
- [18] JORDANOV V T. Real time digital pulse shaper with variable weighting function[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 2003, 505(1–2): 347–351.
- [19] 高炜, 徐伟利. 烟气 CEMS 样气除水技术及应用浅析[J]. *中国环保产业*, 2018(5): 41–45.
GAO Wei, XU Weili. Brief analysis of flue gas CEMS sample gas water removal technology and application[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2018(5): 41–45.
- [20] 金义忠, 夏黎明. 在线分析样气除湿新技术的应用研究[J]. *分析仪器*, 2010(2): 65–70.
JIN Yizhong, XIA Liming. Application research on new technology of dehumidification for online analysis of sample gas[J]. *Analytical Instruments*, 2010(2): 65–70.
- [21] 李峰. 一种创新的冷干直抽法 CEMS 样气预处理技术的应用研究[J]. *分析仪器*, 2013(2): 71–76.
LI Feng. Application research on an innovative cold-dry direct extraction CEMS sample gas pretreatment technology[J]. *Analytical Instruments*, 2013(2): 71–76.
- [22] 孙搏. 热湿抽取式烟气排放实时监测系统设计[D]. 天津: 天津大学, 2012.
SUN Bo. Design of real-time monitoring system for heat and moisture extraction flue gas emissions[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [23] 王新培, 许明扬. 超低排放燃煤电厂 CEMS 技术探讨[J]. *电力科技与环保*, 2020, 36(2): 29–32.
WANG Xinpei, XU Mingyang. Discussion on CEMS technology for ultra-low emission coal-fired power plants[J]. *Electric Power Technology and Environmental Protection*, 2020, 36(2): 29–32.
- [24] 熊健, 罗鹏, 魏庆, 等. 烟气 CEMS 稀释法取样中音速喷嘴研究[J]. *自动化仪表*, 2021, 42(2): 6–9, 15.
XIONG Jian, LUO Peng, WEI Qing, et al. Research on sonic nozzles for flue gas CEMS dilution method sampling[J]. *Automated Instruments*, 2021, 42(2): 6–9, 15.
- [25] 王胜, 陈启福, 刘文梅, 等. 稀释法 CEMS 在王滩电厂中的应用[J]. *化学工程与装备*, 2011(10): 142–145.
WANG Sheng, CHEN Qifu, LIU Wenmei, et al. Application of dilution method CEMS in Wangtan Power Plant[J]. *Chemical Engineering and Equipment*, 2011(10): 142–145.
- [26] WRIGHT P. The application of sonic (critical flow) nozzles in the gas industry[J]. *Flow Measurement and Instrumentation*, 1993, 4(2): 67–71.
- [27] 周立媛. 微小音速喷嘴临界背压比测试系统建立及影响因素研究[D]. 杭州: 中国计量大学, 2019.
ZHOU Liyuan. Establishment of microsonic nozzle critical back pressure ratio testing system and research on influencing factors[D]. Hangzhou: China Jiliang University, 2019.
- [28] NAKAO S-I, TAKAMOTO M. Choking phenomena of sonic nozzles at low Reynolds numbers[J]. *Flow Measurement and Instrumentation*, 2000, 11(4): 285–291.
- [29] PARK K A, CHOI Y M, CHOI H M, et al. The evaluation of critical pressure ratios of sonic nozzles at low Reynolds numbers[J]. *Flow Measurement and Instrumentation*, 2001, 12(1): 37–41.
- [30] LI C H, PENG X F, WANG C. Influence of diffuser angle on discharge coefficient of sonic nozzles for flow-rate measurements[J]. *Flow Measurement and Instrumentation*, 2010, 21(4): 531–537.
- [31] 曹培娟. 基于表面结构与热效应的音速喷嘴流出系数研究[D]. 天津: 天津大学, 2021.
CAO Peijuan. Study on outflow coefficient of sonic nozzle based on surface structure and thermal effect[D]. Tianjin: Tianjin University, 2021.
- [32] 丁红兵. 音速喷嘴边界层发展及凝结现象研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
DING Hongbing. Research on boundary layer development and condensation phenomenon of sonic nozzle[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [33] 金启航, 李天硕, 李海洋, 等. 在线监测系统中音速喷嘴的数值模拟分析[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2023, 53(3): 559–566.
JIN Qihang, LI Tianshuo, LI Haiyang, et al. Numerical simulation analysis of sonic nozzle in online monitoring system[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2023, 53(3): 559–566.
- [34] TASHTOUSH B M, AL-NIMR M D A, KHASAWNEH M A. A comprehensive review of ejector design, performance, and applications[J]. *Applied Energy*, 2019, 240: 138–172.
- [35] PIANTHONG K, SEEHANAM W, BEHNIA M, et al. Investigation and improvement of ejector refrigeration system using computational fluid dynamics technique[J]. *Energy Conversion and Management*, 2007, 48(9): 2556–2564.
- [36] YADAV R L, PATWARDHAN A W. Design aspects of ejectors: Effects of suction chamber geometry[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(15): 3886–3897.
- [37] LI C, LI Y, CAI W, et al. Analysis on performance characteristics of ejector with variable area-ratio for multi-evaporator refrigeration system based on experimental data[J]. *Applied Thermal Engineering*,

- 2014, 68(1): 125–132.
- [38] SENIOR C L, SAROFIM A F, ZENG T F, et al. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 63(2-3): 197–213.
- [39] KOZIN L F, HANSEN S C. Mercury handbook; chemistry, applications and environmental impact[M]. London: Royal Society of Chemistry, 2013.
- [40] LIU Y, WANG Q, MEI R, et al. Mercury re-emission in flue gas multipollutants simultaneous absorption system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 14025–14030.
- [41] HUANG J, GUSTIN M S. Uncertainties of gaseous oxidized mercury measurements using KCl-coated denuders, cation-exchange membranes, and Nylon membranes: Humidity influences[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 6102–6108.
- [42] 汤红健. 燃煤烟气氧化态汞选择性吸附机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- TANG Hongjian. Research on the selective adsorption mechanism of oxidized mercury in coal-fired flue gas[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [43] KIM B G, LI X, BLOWERS P. Adsorption energies of mercury-containing species on CaO and temperature effects on equilibrium constants predicted by density functional theory calculations[J]. *Langmuir*, 2009, 25(5): 2781–2789.
- [44] GHORISHI S 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(12): 1191–1198.
- [45] PRESTBO E M, BLOOM N S. Mercury speciation adsorption (MESA) method for combustion flue-gas-methodology, artifacts, intercomparison, and atmospheric implications[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 80(1–4): 145–158.
- [46] TANG H, DUAN Y, ZHU C, et al. Theoretical evaluation on selective adsorption characteristics of alkali metal-based sorbents for gaseous oxidized mercury[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 711–719.
- [47] SASMAZ E, WILCOX J. Mercury species and SO₂ adsorption on CaO(100)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(42): 16484–16490.
- [48] GHORISHI B, GULLETT B K. Experimental study on mercury sorption by activated carbons and calcium hydroxide[M]. New York: US Environmental Protection Agency, Air Pollution Prevention and Control, 1998.
- [49] WAUGH E, JENSEN B, LAPATNICK L, et al. Mercury control on coal-fired flue gas using dry carbon-based sorbent injection: pilot-scale demonstration[C]//Proceedings of the Fourth International Conference on Managing Hazardous Air Pollutants. Washington, 1997.
- [50] LANDIS M S, STEVENS R K, SCHAEDELICH F, et al. Development and characterization of an annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic reactive gaseous mercury in ambient air[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13): 3000–3009.
- [51] HUANG J, MILLER M B, WEISS-PENZIAS P, et al. Comparison of gaseous oxidized Hg measured by KCl-coated denuders, and nylon and cation exchange membranes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7307–7316.
- [52] MCCLURE C D, JAFFE D A, EDGERTON E S. Evaluation of the KCl Denuder method for gaseous oxidized mercury using HgBr₂ at an in-service AMNet site[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19): 11437–11444.
- [53] GACNIK J, ZIVKOVIC I, RIBEIRO GUEVARA S, et al. Behavior of KCl sorbent traps and KCl trapping solutions used for atmospheric mercury speciation: Stability and specificity[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2021, 14(10): 6619–6631.
- [54] 李春峰. 汞形态定向吸附特性实验研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- LI Chunfeng. Experimental study on directional adsorption characteristics of mercury forms[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.
- [55] FERRUA N, CERUTTI S, SALONIA J A, et al. On-line preconcentration and determination of mercury in biological and environmental samples by cold vapor-atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 693–699.
- [56] 罗正康. 燃煤烟气中 Hg²⁺ 固态催化还原剂特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
- LUO Zhengkang. Study on characteristic of Hg²⁺ solid catalytic reductant in coal-fired flue gas[D]. Nanjing: Southeast University, 2020.
- [57] HAIMING Z. Continuous monitoring system for mercury emissions from flue gas of stationary sources[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring, Papers*, 2009, 21(1): 9–12.
- [58] CAO Y, CHENG C M, CHEN C W, et al. Abatement of mercury emissions in the coal combustion process equipped with a Fabric Filter Baghouse[J]. *Fuel*, 2008, 87(15–16): 3322–3330.
- [59] TAO S Q, MILLER G P. On-line mercury speciation in exhaust gas by using solid-phase chemical reduction[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17(10): 1344–1348.
- [60] 杨海寅. 气态二价汞金属催化还原的研究[J]. *化工设计通讯*, 2017, 43(11): 174, 204.
- YANG Haiyin. Research on catalytic reduction of gaseous divalent mercury metal[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2017, 43(11): 174, 204.
- [61] HAM S-W. Catalytic reduction of oxidized mercury to elemental form by transition metals for Hg-CEMS[J]. *Clean Technology*, 2014, 20(3): 269–76.
- [62] WIELAND K. Thermal decomposition of HgCl₂ vapour[J]. *Nature*, 1945, 156: 504–515.
- [63] WANG J, XIAO Z, LINDQVIST O. Online measurement of mercury in simulated flue-gas[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 80(1–4): 1217–1226.
- [64] CHEN B, WANG X R, LEE F S C. Pyrolysis coupled with atomic absorption spectrometry for the determination of mercury in Chinese

- medicinal materials[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 447(1-2): 161-169.
- [65] SCHROEDER W H, JACKSON R A. An instrumental analytical technique for speciation of atmospheric mercury[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1985, 22(1-2): 1-18.
- [66] SHAO D, HUTCHINSON E J, CAO H, et al. Behavior of chlorine during coal pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 1994, 8(2): 399-401.
- [67] SURIYAWONG A, BISWAS P. Homogeneous mercury oxidation under simulated flue gas of oxy-coal combustion[J]. *Engineering Journal*, 2013, 17(4): 35-46.
- [68] VAN PELT V J, MEISCHEN S J. Determination of total mercury in exhaust gases[Z]. Google Patents, 1999.
- [69] MEISCHEN S J, VAN PELT V J, ZARATE E A, et al. Gas-phase mercury reduction to measure total mercury in the flue gas of a coal-fired boiler[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2004, 54(1): 60-67.
- [70] LU J Y, SCHROEDER W H. Comparison of conventional filtration and a denuder-based methodology for sampling of particulate-phase mercury in ambient air[J]. *Talanta*, 1999, 49(1): 15-24.
- [71] 刘江. Hg-CEMS 中价态汞高温裂解实验研究[D]. 南京: 东南大学, 2021.
- LIU Jiang. Experimental study on high-temperature cracking of mercury in Hg-CEMS[D]. Nanjing: Southeast University, 2021.
- [72] WON J H, LEE J-Y, CHUNG D, et al. Design and production of Hg⁰ calibrator, Hg²⁺ calibrator, and Hg²⁺ to Hg⁰ converter for a continuous Hg emission monitor[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(5): 1560-1565.
- [73] LONG S E, NORRIS J E, CARNEY J, et al. Traceability of the output concentration of mercury vapor generators[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2020, 11(4): 3578-3589.
- [74] DEXTER M A, ATHEAUX I, CORNS W T, et al. Development and Testing of an oxidised mercury calibration gas source for CEMs and Instrumental Reference Methods[C]//Pittcon, 2007.
- [75] DOLG M, KÜCHLE W, STOLL H, et al. Ab initio pseudopotentials for Hg to Rn: II. Molecular calculations on the hydrides of Hg to At and the fluorides of Rn[J]. *Molecular Physics*, 1991, 74(6): 1265-1285.
- [76] GORECKI J, OKONSKA A. The construction and testing of the portable Hg²⁺ ultrasonic calibrator for the control of mercury speciation systems[J]. *Talanta*, 2016, 147: 28-34.
- [77] DUNHAM G, MIBECK B, SCHULZ R, et al. Catalyst for generating oxidized mercury for testing mercury continuous emission monitors (CEM)[Z]. Google Patents, 2010.
- [78] 段钰锋, 周玉星, 李海洋. 一种可再生的 HgCl₂ 标气发生剂及其制备方法与应用: 202311055490.0[P]. 2023-08-21.