

液化天然气工艺中汞的危害及脱汞吸附材料研究进展*

王青峰^{1,2} 李仲根² 张 辉²

(1. 遵义师范学院 资源与环境学院 贵州 遵义 563002; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550081)

摘要: 液化天然气(LNG)是一种重要的清洁化石能源。近年来,液化天然气工业得到了极大的发展,但天然气中的汞在液化工艺过程中却带来了诸多问题,因而对天然气中汞进行有效脱除十分必要。天然气中汞的主要脱除技术是吸附法,脱汞吸附剂主要包括改性活性炭、分子筛、金属硫化物和其他近年来开发的一系列新型吸附剂。

关键词: 液化天然气; 汞; 危害; 换热设备; 吸附剂

DOI: 10. 13205/j. hjgc. 201805019

THE HAZARD OF MERCURY DURING NATURAL GAS LIQUEFIED PROCESS AND RESEARCH PROGRESS OF MERCURY ADSORPTION MATERIALS

WANG Qing-feng^{1,2}, LI Zhong-gen², ZHANG Hui²

(1. School of Resources and Environment, Zunyi Normal University, Zunyi 563002, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: Liquefied natural gas (LNG) was an important clean fossil fuel. In recent years, the liquefied natural gas (LNG) industry has got rapid development, but the mercury in natural gas during the natural gas (LNG) liquefied process brought many problems. Therefore, it was very necessary to remove mercury from natural gas. Mercury in nature gas mainly was removed by adsorption, and the adsorbents included modified activated carbon, molecular sieve, metal sulfide and other series of new developed adsorbents in recent years.

Keywords: liquefied natural gas; mercury; hazard; heat transfer equipment; adsorbents

0 引言

天然气被认为是最清洁的化石燃料,相较于其他化石燃料,其环境影响更小,产生单位热量所释放的污染物要远低于煤和石油^[1](见表1)。研究表明^[2],

以天然气为燃料的火电厂产生1 MW·h的电量所需费用仅为燃煤发电费用的50%,核电的67%,陆上风力发电的80%。天然气是全球需求量增长最快的化石能源,具有巨大的市场需求^[3-4]。

表1 天然气、石油和煤燃烧产生1.055 × 10⁹ kJ能量所产生的污染物量^[1]

化石燃料	CO ₂	CO	NO _x	SO ₂	颗粒物	甲醛	汞
天然气	53 070.31	18.14	41.73	0.27	3.18	0.34	0
石油	74 389.15	14.97	203.21	508.93	38.10	0.09979	0.00318
煤	94 347.21	94.35	202.76	1 175.26	1 244.66	0.10024	0.00726

天然气贸易主要分为管道输送贸易和液化天然气(LNG)灌装输送贸易。管道输送适于近距离的贸易,但存在着输送管最大安装深度有限,输送管道安

装价格昂贵且不安全,输送管道只能在一个气田和特定的消费区域永久安装,管道输送还受到压差和季节性波动的影响等缺点^[5]。而液化天然气灌装输送具有经济、安全和受政治因素影响小等优点,尤适合长距离的贸易^[1],其贸易量将在未来一段时期内急剧增加^[6-7](见图1)。为满足这一巨大的液化天然气市场需求,已有包括中国在内的许多国家正着手建造液

* 中国博士后科学基金资助项目(2016M602720);贵州省科技支撑计划项目([2017]1200);贵州省教育厅青年科技人才成长项目(KY[2016]252);遵义师范学院博士科研启动课题(BS[2015]06)。

收稿日期:2017-08-25

化天然气工厂,天然气的液化量预计将在2035年增加至约 $5.380 \times 10^9 \text{ m}^3$ [8-9]。

1 LNG 工艺流程和天然气中汞的含量及危害

1.1 LNG 工艺流程

天然气液化项目通常投资极其巨大,通常其工艺过程主要包括前处理、液化过程及储运3个步骤 [4] (见图2)。在液化天然气产业链中,液化成本在总成本中所占比例高达约40% [1,4],因此对液化设备的保护尤为重要。前处理的目的是防止汞等杂质对液化设备的内部腐蚀及在冷却过程中固体物质的形成而对设备的损害。

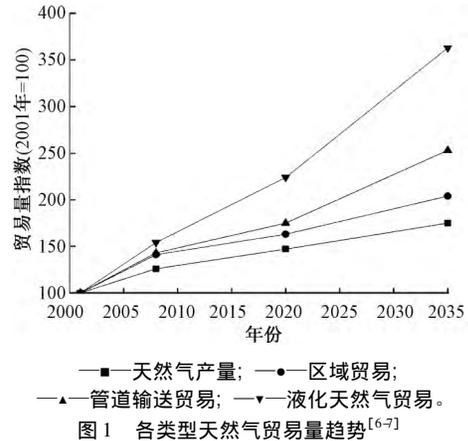


图1 各类型天然气贸易量趋势 [6-7]

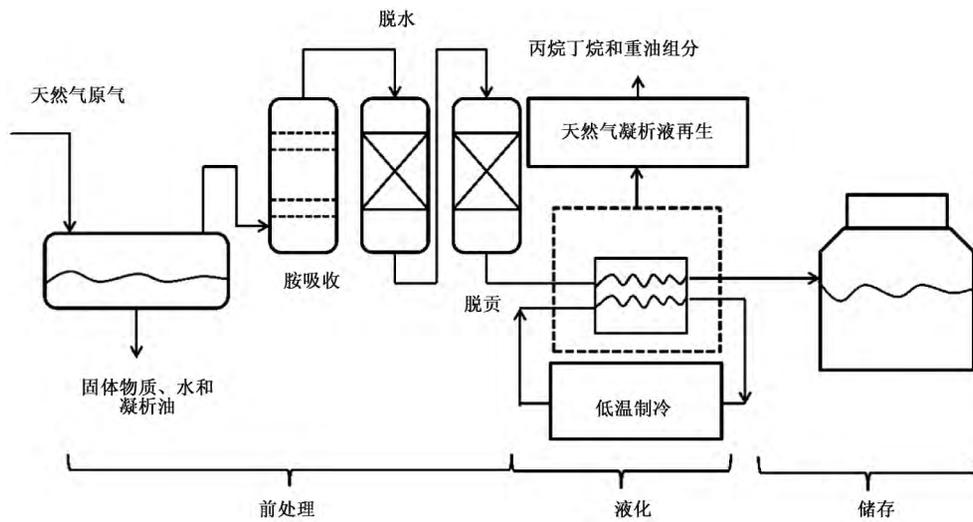


图2 天然气工艺流程 [4]

Fig.2 Natural gas liquefied processes

1.2 天然气中的汞含量及危害

天然气中汞浓度通常在 $1 \sim 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间 [10-11], 由于地理位置及地质原因,汞含量可高达 $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [12], 其中尤以亚太地区天然气汞含量最高(见图3)。天然气中汞主要以 Hg^0 的形式存在 [13-15], 在液化过程中汞不仅会腐蚀铝制换热设备,污染管路及工艺设备,使下游贵金属催化剂中毒,还会使工人在设备维护期间暴露在高浓度的汞环境中 [11,13]。在汞的危害中,汞对铝制换热设备的腐蚀尤其受到人们的关注。

液化换热设备的主要材料是镁铝合金,其表面通常有一层致密的 Al_2O_3 氧化膜。汞的腐蚀作用主要归结于汞的脆化作用 (liquid metal embrittlement, LME) [16] 和汞齐化腐蚀作用 (amalgam corrosion, AMC) [13]。近年来,我国天然气液化工厂中因汞对换热设备的腐蚀而造成多次重大的事故,带来了巨大的财产经济损失 [17]。因此,天然气中汞的高效脱除对

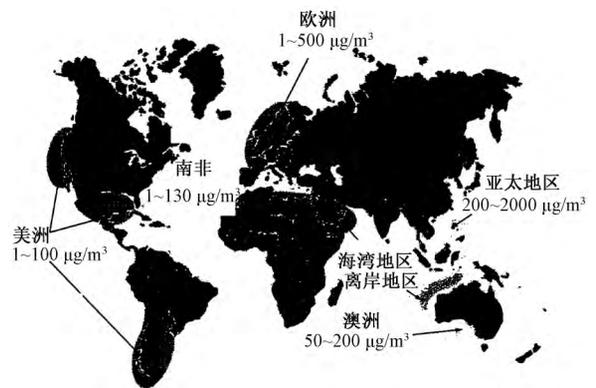


图3 世界范围内天然气井口汞浓度的分布

Fig.3 Mercury levels reported in natural gas reservoirs in various geographic locations [16]

推动我国液化天然气产业的发展具有重要意义。

2 天然气液化工艺中汞的脱除技术

对天然气中的汞进行有效脱除是天然气液化工

厂得以安全运行的重要基础。在液化工艺过程中换热设备的腐蚀是一个持续的过程,为保证换热器的安全,天然气中汞浓度通常需要控制在 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下^[18],这对脱汞技术提出了巨大的挑战。液化天然气工艺中汞的脱除方法主要包括液相吸收法和吸附法。由于汞的液相吸收法存在污染液化系统及腐蚀相关设备等难以克服的缺点,未能广泛应用。吸附法是当前液化天然气工艺中脱汞的常用方法,该方法在固定操作单元上利用吸附剂吸附脱汞。早在1990年,BINGHAM等^[11]就在其研究中概述了常见的天然气脱汞方法,如表2所示。其中利用硫负载活性炭吸附脱汞的方法仍然是当前LNG工艺过程中最普遍使用的方法。

表2 常见的液化天然气脱汞技术及其主要特点

Table 2 Common LNG mercury removal technologies and their main features

主要的脱汞技术	技术特点
硫负载的活性炭吸附	工业上主要的应用技术
活性炭吸附	汞吸附量低
分子筛吸附	普通的分子筛吸附量低;吸附床层
碘负载的分子筛吸附	适宜于高浓度汞的吸附
与金属以形成合金去除如铝、银负载的铝、银负载的沸石、铜、金、金属氧化物、金属硫化物	投资费用高,吸附量低
氧化溶液吸收:高锰酸钾、次氯酸钠、钒酸钠	吸收液再生,系统污染
酸性溶液吸收:高锰酸和铬酸	增加腐蚀,低吸附量,系统污染
与 H_2S 反应去除	增加腐蚀, H_2S 浓度受到天然气类型限制
冷凝分离	脱除效率低,液态污染
在液态烃中剥离	脱除效率低,液态污染

近年来,气态汞吸附脱除技术的研究主要集中在燃煤烟气汞吸附脱处上,鲜有天然气液化过程脱汞技术的相关报道。由于汞具有强烈的亲硫亲卤素性能,能与贵金属银等活性物质结合,因此,现有汞吸附剂开发多将这些活性物质以不同的方法负载或分散在多孔材料上制得。所涉及多孔材料主要包括活性炭、活性氧化铝、分子筛、石墨烯和膨润土等^[19-21],制备方法主要包括水热法、超临界水法和低温等离子体负载^[22-24]等。然而,燃煤烟气脱汞吸附剂与天然气脱汞吸附剂相比在使用环境上存在显著的区别,这也对天然气脱汞吸附剂提出了与燃煤烟气脱汞吸附剂完全不同的要求。

当前,天然气脱汞吸附剂的关键技术掌握在国外少数公司手中,相关技术均处于专利保护状态^[25-29]。

天然气脱汞吸附剂分为可再生吸附剂和非可再生吸附剂。与可再生吸附剂相比,非可再生吸附剂操作简单但需要确定吸附容量以便及时更换。此外,由于吸附剂吸附了汞和其他重金属,其处置费用非常昂贵,这是非可再生吸附剂的主要缺点。非可再生吸附剂主要有改性活性炭,可再生吸附剂主要包括以分子筛为基底材料的吸附剂和金属硫化物吸附剂,现将主要的吸附剂类型介绍如下。

2.1 改性活性炭

液化天然气脱汞工艺中应用最广泛的吸附剂是载硫活性炭,该吸附剂一直以来皆被认为是最有效且经济的液化天然气汞吸附剂^[30-31]。利用载硫活性炭可将天然气中的汞浓度从 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 降低至 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下^[11-42]。但吸附汞后的吸附剂难以处理,在填埋过程中还可能污染土壤和地下水^[32]。载硫活性炭对汞的吸附效果受到诸多因素的影响,其中浸渍温度和碳硫比是影响硫在活性炭孔道及表面分布的最重要因素^[33]。此外,载碘活性炭也是液化天然气脱汞工艺中较有潜力的汞吸附材料。RUNGNIM等^[34]的研究表明卤素的种类对汞吸附能影响微弱,但显著地影响着卤化汞的形成能垒,其中 HgI 的形成能垒最低。

2.2 分子筛吸附剂

分子筛吸附剂是以分子筛为基底材料的吸附剂。最常见的是载银分子筛吸附剂,该吸附材料可再生,常用于吸附浓度较低、气体流量大、深度脱汞的情况。作为一种成熟的汞吸附剂,早在20世纪80~90年代便以专利的形式保护起来,研究者先后开发出载元素硫^[35]、载多硫化物^[36]和载银分子筛吸附剂^[37]。其中,载元素硫分子筛具有良好的抗水性能,载多硫化物分子筛可用于液相或气相中脱汞,载银分子筛具有良好的可再生性能,可同时去除水和汞^[38-39]。载银分子筛吸附剂的典型代表有环球油品公司(UOP)的 HgSIV 吸附剂^[40],该吸附剂以单质银为活性物质,同时兼具脱水和脱汞两种功能,其脱汞机理是单质汞与银之间发生的齐化反应,在加热条件下,汞齐分解释放汞,吸附剂得以再生。

2.3 金属硫化物吸附剂

金属硫化物是当前天然气脱汞的主要材料。吸附剂的活性物质包括硫化铜^[25]、 MoS_2 ^[19]和其他多价金属硫化物^[41]等,以 MoS_2 为例,其汞吸附量在 138°C 时可高达到 $8.8 \text{ mg}/\text{g}$ 。金属硫化物吸附剂的

典型代表有英国庄信万丰催化剂公司 (Johnson Matthey) 的 PURASPEC 系列吸附剂^[42] 和阿克森斯公司 (Axens) 的 AxTrap™ 系列吸附剂^[43]。这些吸附剂多以氧化铝为载体具有很好的抗水性能。

由于金属硫化物纳米材料具有优良的光、电、磁、催化等性能,近年来,该类材料制备得到了巨大的发展,众多的金属硫化物纳米材料被合成出来^[44-45]。金属硫化物纳米材料具有大的比表面积、高表面结合能等优异特性,其作为脱汞吸附剂具有吸附速度快、吸附容量高、吸附产物稳定等优良特性^[46]。OH 等^[47]用超临界干燥法制备出了一系列 K-Pt-S_x ($x = 3 \sim 6$) 气凝胶,汞吸附实验结果表明, S 含量越高,汞吸附量越大,汞吸附量最高可达 2.05 g/g。SUBRAHMANYAM 等^[23]也利用超临界干燥法制备了一种 MoS_x 非晶气凝胶,汞吸附量同样高达 2 g/g。LI 等^[48]利用液相沉淀法制备出了高比表面积的 ZnS 纳米颗粒材料,在 140 ~ 260 °C 范围内表现出优异的汞吸附性能。在进口汞浓度为 65 μg/m³ 的条件下,出口汞浓度可低至 0.1 μg/m³。ZHAO 等^[24]以水热合成法制备出了以 MoS₂ 纳米片为活性物质的 CoMoS/γ-Al₂O₃ 汞吸附材料,在较低温范围内(50 ~ 150 °C)模拟烟气条件下汞脱除效率接近 100%。这表明金属硫化物纳米材料汞吸附材料在液化天然气工艺中将可能具有巨大的应用前景。

2.4 离子液体吸附剂等新型的吸附剂

当前,新型天然气脱汞吸附剂取得了一定的进展。将离子液体负载于高比表面积的基底材料上,可制得新型的离子液体汞吸附剂。离子液体是指全部由离子组成的液体,其具有的许多传统溶剂所无法比拟的优点而广泛应用于化学化工工业中。ABAI 等^[12]将氯铜酸盐离子液体负载在高比表面积的基底材料(如硅胶)上,制成汞吸附剂,并成功的在马来西亚的液化天然气工厂上运行测试 3 年,其平均汞吸附效率高达 99.998%。ABBAS 等^[49-50]以活性炭为基底材料制备出不同离子液体类型负载的汞吸附剂,表现出优异的汞吸附性能和较好的汞吸附稳定性。除离子液体吸附剂外此外,以石墨烯为基底材料的汞吸附剂同样受到人们的关注。XU 等^[51-52]以石墨烯为基底材料负载 MnO_x 和 Ag 的吸附材料并应用于燃煤烟气脱汞,表现出良好的低温汞吸附性能。由于液化天然气的操作温度通常在低温下进行(≤50 °C),因而石墨烯脱汞吸附剂在天然气脱汞方面将具有巨大的

潜力。但受限于石墨烯脱汞吸附材料制备过程复杂及价格昂贵等方面的缺陷,该吸附材料将在近期无法大规模使用。

3 展望

天然气作为清洁的化石能源,对于保障国家能源供应安全及应对气候变化问题具有不可替代的战略意义。我国天然气工业正在蓬勃发展,因而将在未来的一段时间,将存在巨大的脱汞吸附剂的市场需求,脱汞吸附剂的开发将变得十分迫切。天然气脱汞吸附技术的开发可以考虑以下 3 个方面的内容: 1) 现有的成熟汞吸附剂如载硫活性炭、金属硫化物吸附剂等合成条件和方法、负载量等关键参数的优化研究; 2) 合成和筛选出其他高活性的汞吸附活性物质和价廉、性能优良的脱汞吸附材料; 3) 新型合成方法的研究如超临界水干燥法的廉价简单替代方法的研究等。

参考文献

- [1] Lim W Choik, Moon I. Current status and perspectives of liquefied natural gas (LNG) plant design [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(9): 3065-3088.
- [2] Ikealumba W C, Wu H. Some recent advances in liquefied natural gas (LNG) production, spill, dispersion, and safety [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 3556-3586.
- [3] Jacobs D. The global market for liquefied natural gas [J]. *Natural Gas*, 2011, 168(29): 59.
- [4] Khan M S, Karimi I A, Wood D A. Retrospective and future perspective of natural gas liquefaction and optimization technologies contributing to efficient LNG supply: A review [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, 45: 165-188.
- [5] Keyaerts N, Hallack M, Glachant J M, et al. Gas market distorting effects of imbalanced gas balancing rules: Inefficient regulation of pipeline flexibility [J]. *Energy Policy*, 2011, 39(2): 865-876.
- [6] Kumar S, Kwon H T, Choi K H, et al. LNG: An eco-friendly cryogenic fuel for sustainable development [J]. *Applied Energy*, 2011, 88(12): 4264-4273.
- [7] Conti J, Holtberg P, Doman L E. International energy outlook 2011 [R]. Washington, DC: US Energy Information Administration, 2011.
- [8] Birol F, Tanaka N. World energy outlook 2010 [R]. Paris: International Energy Agency, IEA, 2010.
- [9] Lin W, Zhang N, Gu A. LNG (liquefied natural gas): A necessary part in China's future energy infrastructure [J]. *Energy*, 2010, 35(11): 4383-4391.
- [10] Shafawi A, Ebdon L, Foulkes M, et al. Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by atomic fluorescence spectrometry [J]. *Analyst*, 1999, 124(2): 185-189.

- [11] Bingham M D. Field detection and implications of mercury in natural gas [J]. SPE Production Engineering, 1990, 5(2): 120-124.
- [12] Abai M, Atkins M P, Hassan A, et al. An ionic liquid process for mercury removal from natural gas [J]. Dalton Transactions, 2015, 44(18): 8617-8624.
- [13] Wilhelm S M. Risk analysis for operation of aluminum heat exchangers contaminated by mercury [J]. Process Safety Progress, 2009, 28(3): 259-266.
- [14] Rios J A, Coyle D A, Durr C A, et al. Removal of trace mercury contaminants from gas and liquid streams in the LNG and gas processing industry [R]. Tulsa, United States: Gas Processors Association, 1998.
- [15] Jay G, Vladislav K. Mercury removal in ethylene plants: an update [R]. Austin, Texas: Conference: Ethylene Producers Conference, 2015.
- [16] Coade R, Coldham D. The interaction of mercury and aluminium in heat exchangers in a natural gas plants [J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2006, 83(5): 336-342.
- [17] 李剑, 韩中喜, 严启团 等. 中国气田天然气中汞的成因模式 [J]. 天然气地球科学, 2012, 23(3): 413-419.
- [18] Carnell P J H, Row V A, McKenna R. A re-think of the mercury removal problem for LNG plants [R]. Washington, DC: Johnson Matthey Group, 2007.
- [19] Granite E J, Penline H W, Haargis R A. Novel sorbents for mercury removal from flue gas [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(4): 1020-1029.
- [20] Ling L, Fan M, Wang B, et al. Application of computational chemistry in understanding the mechanisms of mercury removal technologies: A review [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(11): 3109-3133.
- [21] 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): 89-165.
- [22] Zhang B, Zeng X, Xu P, et al. Using the Novel Method of Nonthermal Plasma To Add Cl Active Sites on Activated Carbon for Removal of Mercury from Flue Gas [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(21): 11837-11843.
- [23] Subrahmanyam K S, Malliakas C D, Sarma D, et al. Ion-exchangeable molybdenum sulfide porous chalcogen: Gas adsorption and capture of iodine and mercury [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(43): 13943-13948.
- [24] Zhao H, Yang G, Gao X, et al. Hg⁰ capture over CoMoS/γ-Al₂O₃ with MoS₂ nanosheets at low temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(2): 1056-1064.
- [25] Sugier A, Villa F L A. Process for removing mercury from a gas or a liquid by absorption on a copper sulfide containing solid mass: 4094777 [P]. 1978-6-13.
- [26] Yan T Y. Removal of mercury from natural gas and liquid hydrocarbons utilizing silver on alumina adsorbent: 5053209 [P]. 1991-10-1.
- [27] Broderick T E. Method for removal and stabilization of mercury in mercury-containing gas streams: 6942840 [P]. 2005-9-13.
- [28] Cross J B, Dodwell G W, Johnson M M, et al. Mercury removal sorbent: 7744763 [P]. 2010-6-29.
- [29] Den Boestert J L W C, Nijmeijer A, Smit C J. Method for reducing the mercury content of natural gas condensate and natural gas processing plant: 9034175 [P]. 2015-5-19.
- [30] Zakria M H, Omar A A, Bustam M A. Mercury removal of fluctuating ethane feedstock in a large scale production by sulphur impregnated activated carbon [J]. Procedia Engineering, 2016, 148: 561-567.
- [31] Karatza D, Lancia A, Musmarra D, et al. Study of mercury absorption and desorption on sulfur impregnated carbon [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2000, 21(1): 150-155.
- [32] Fan M, Tong S, Jia C Q, et al. Adsorption and stability of mercury on different types of impregnated activated carbon [C]// Computer Distributed Control And Intelligent Environmental Monitoring (CDCIEM), 2011 International Conference on. IEEE, 2011: 1929-1932.
- [33] 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(4): 531-538.
- [34] Rungnim C, Promarak V, Hannongbua S, et al. Complete reaction mechanisms of mercury oxidation on halogenated activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 310: 253-260.
- [35] Ambrosini R F, Anderson R A, Fornoff L L, et al. Selective adsorption of mercury from gas streams: 4101631 [P]. 1978-7-18.
- [36] Audeh C A. Use of polysulfide treated molecular sieves to remove mercury from liquefied hydrocarbons, 4877515 [P]. 1989-10-31.
- [37] Markovs J. Purification of Fluid Streams Containing Mercury, 4874525 [P]. 1989-10-17.
- [38] Yan T Y. Simultaneous removal of mercury and water from fluids, U. S. 4892567 [P]. 1990-1-9.
- [39] Yan T Y. A novel process for Hg removal from gases [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994(33): 3010-3014.
- [40] Markovs J. Simultaneous water and mercury removal from natural gas [R]. New York, United States: American Institute of Chemical Engineers, 1995.
- [41] Lovell J S, Turchi C S, Broderick T E. High capacity regenerable sorbent for removal of mercury from flue gas: 6719828 [P]. 2004-4-13.
- [42] Carnell P J, Row V A. Examine the origins of mercury in fossil fuels and the means of removal and safe disposal [J]. Johnson Matthey Process Technologies, LNG industry, 2014(5): 1-4.
- [43] Jubin C, Ducreux O. Mercury Removal Units Operation at Front-end Location [R]. Abu Dhabi: Society of Petroleum Engineers, 2014.

(下转第109页)

- components and activated carbon injection on mercury capture of municipal solid waste incineration in China [J]. *Chemical Engineering Journal* 2017, 326: 561-569.
- [9] Sun P, Zhang B, Zeng X B, et al. Deep study on effects of activated carbon's oxygen functional groups for elemental mercury adsorption using temperature programmed desorption method [J]. *Fuel* 2017, 200: 100-106.
- [10] Zhang J, Duan Y F, Zhou Q, et al. Adsorptive removal of gas-phase mercury by oxygen non-thermal plasma modified activated carbon [J]. *Environ Manage* 2016, 294: 281-289.
- [11] Fu Y L, Zhang Y, Li G Q, et al. NO removal activity and surface characterization of activated carbon with oxidation modification [J]. *Journal of the Energy Institute* 2017, 5(90): 813-823.
- [12] Juana M Rosas, Ramiro Ruiz-Rosas, José Rodríguez-Mirasol. Kinetic study of SO₂ removal over lignin-based activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal* 2017, 307: 707-721.
- [13] Rungnim C, Promarak V, Hannongbua S, et al. Complete reaction mechanisms of mercury oxidation on halogenated activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2016, 310: 253-260.
- [14] Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(6): 673-686.
- [15] Fu P, Yi W, Bai XY, et al. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues [J]. *Bioresour Technol* 2011, 102(17): 8211-8219.
- [16] Fuente-Cuesta A, Diaz-Somoano M, Lopez-Anton M A, et al. Biomass gasification chars for mercury capture from a simulated flue gas of coal combustion [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 98(5): 23-28.
- [17] 朱纯, 段钰锋, 尹建军, 等. 卤化铵盐改性生物质稻壳焦的汞吸附特性 [J]. *东南大学学报(自然科学版)* 2013, 43(1): 99-104.
- [18] 洪亚光. 模拟烟气吸附剂喷射脱汞协同脱硫脱硝实验研究 [D]. 南京: 东南大学, 2015.
- [19] Hsi H C, Chen C T. Influences of acidic/oxidizing gases on elemental mercury adsorption equilibrium and kinetics of sulfur-impregnated activated carbon [J]. *Fuel* 2012, 98: 229-235.
- [20] 屈文麒, 刘晶, 袁锦州, 等. NO 对未燃尽炭吸附汞影响的机理研究 [J]. *工程热物理学报* 2010, 31(2): 523-526.
- [21] Pavlish J, Sondreal E, Mann M, et al. Steven A Benson. Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 82: 89-165.
- [22] 黄娜. SCR 催化剂和生物质灰吸附剂脱除燃煤烟气气态 Hg⁰ 污染物效果研究 [D]. 上海: 东华大学, 2015.
- [23] Shawn Kellie, Cao Y, Duan Y F, et al. Factors affecting mercury speciation in a 100-MW coal-fired boiler with low-NO_x burners [J]. *Fuels* 2005, 19(3): 800-806.
- [24] Li H, Wh C, Li Y, et al. CeO₂-TiO₂ catalysts for catalytic oxidation of elemental mercury in low-rank coal combustion flue gas [J]. *Environmental Science & Technology* 2011, 45(17): 7394-7400.
- [25] Sliger R, Kramlich J, Marinov N. Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65/66(1): 423-424.
- [26] Liu Y, Xu Z H, Steven M K. Development of a novel mercury cartridge for mercury analysis [J]. *Energy Fuels* 2010, 24(1): 10-17.
- 第一作者: 杨茹(1980-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气污染防控和能源高效清洁利用与节能转换技术。601288213@qq.com
通信作者: 刁永发(1968-), 教授, 从事能源高效清洁利用与节能转换技术和工业与民用建筑通风空调节能技术研究。1149196@dhu.edu.cn

(上接第 93 页)

- [44] Joo J, Na H B, Yu T, et al. Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(36): 11100-11105.
- [45] Lai C H, Lu M Y, Chen L J. Metal sulfide nanostructures: synthesis, properties and applications in energy conversion and storage [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(1): 19-30.
- [46] 黄雪琼, 孔龙, 黄寿强, 等. 金属硫化物纳米吸附剂 [J]. *化学进展*, 2017, 29(1): 83-92.
- [47] Oh Y, Morris C D, Kanatzidis M G. Polysulfide chalcogels with ion-exchange properties and highly efficient mercury vapor sorption [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(35): 14604-14608.
- [48] Li H, Zhu L, Wang J, et al. Development of nano-sulfide sorbent for efficient removal of elemental mercury from coal combustion fuel gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9551-9557.
- [49] Abbas T, Gonfa G, Lethesh K C, et al. Mercury capture from natural gas by carbon supported ionic liquids: Synthesis, evaluation and molecular mechanism [J]. *Fuel*, 2016, 177: 296-303.
- [50] Abbas T, Kallidanthiyil Chellappan L, Mutalib M I A, et al. Stability and performance of physically immobilized ionic liquids for mercury adsorption from a gas stream [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(48): 12114-12123.
- [51] Xu H, Qu Z, Zong C, et al. MnO_x/graphene for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6823-6830.
- [52] Xu H, Qu Z, Huang W, et al. Regenerable Ag/graphene sorbent for elemental mercury capture at ambient temperature [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 476: 83-89.
- 第一作者: 王青峰(1988-), 男, 在站博士后, 主要研究方向为气态汞污染控制。457892463@qq.com