

模拟烟气中气态痕量元素污染物发生方法的研究现状

胡鹏博^{1,2)}, 翁麒宇^{1,2)}, 李端乐^{1,2)}, 吕 涛^{1,2)}, 王淑娟^{1,2,3)}, 褚玉群^{1,2,3)}✉

1) 清华大学能源与动力工程系, 北京 100084 2) 清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084 3) 清华大学盐碱地区生态修复与固碳研究中心, 北京 100084

✉通信作者, Email: zhuoyq@tsinghua.edu.cn

摘 要 目前燃煤电厂对于 SO₂、NO_x 和 PM 等主要污染物已经有较为成熟的控制方法, 但针对具有长期环境危害性的痕量污染物尚缺乏有效的排放控制手段。为全面掌握痕量污染物在煤燃烧过程中的释放、迁移和转化规律并开发相应的控制技术, 建立稳定可靠的模拟烟气痕量污染物发生方法是开展相关研究的前提条件。通过文献调研, 对常见痕量污染物的四种发生方法进行了总结、归纳和对比: 溶液蒸发法较为简单易用, 但产物中易含有副产物, 这些副产物会带来一定的影响; 燃烧法产生的痕量污染物最接近实际情况, 但受实验条件影响较大, 并且产物成分较为复杂; 升华法获得的产物浓度较为准确, 但适用范围较窄, 仅用于某几种气态痕量污染物的发生; 氢化物氧化法可准确地控制产物的发生速率, 但也仅适用于少量痕量污染物, 并且装置较为复杂。分析比较了不同方法的适用情形, 最后提出多种方法联用的思路以期得到更加接近实际情形并且成分可控的结果。

关键词 煤燃烧; 燃煤烟气; 痕量污染物; 蒸发; 氧化; 发生方法

分类号 TK09

Research status of methods for generating gaseous trace element pollutants in simulated flue gas

HU Peng-bo^{1,2)}, WENG Qi-yu^{1,2)}, LI Duan-le^{1,2)}, LÜ Tao^{1,2)}, WANG Shu-juan^{1,2,3)}, ZHUO Yu-qun^{1,2,3)}✉

1) Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2) Key laboratory of Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3) Engineering Research Center for Ecological Restoration and Carbon Fixation of Saline-alkaline and Desert Land, Tsinghua University, Beijing 100084, China

✉ Corresponding author, E-mail: zhuoyq@tsinghua.edu.cn

ABSTRACT Technologies for the emission and control of pollutants have been widely applied in coal-fired power plants in China to control the emissions of SO₂, NO_x, and particulate matter (PM). SO₂ and NO_x belong to the pollutants of major elements, with PM pertaining to the solid products. Control technologies for the above three pollutants, such as flue gas desulfurization, selective catalytic reduction, and electrostatic precipitators, have been proven to be highly efficient at removing the abovementioned pollutants in practical settings. The emission and control of Hg pollutants have also been extensively studied. However, control technologies for pollutants from trace elements, including Cd, Cr, Pb, Se, and As, which are also hazardous to long-term human health and the ecosystem, must be further developed both experimentally and theoretically. As a first step in future studies and analyses, the development of accurate and reliable methods for generating trace element pollutants is extremely important for the development of their future control technologies. In this paper, different ways of generating trace elements pollutants in simulated flue gas have been summarized

收稿日期: 2020-03-05

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0605105-2)

and compared, including solution evaporation, combustion, sublimation, and hydride oxidization methods. The detailed procedures of these methods have been presented, and the advantages and disadvantages of each method have been discussed in detail. The findings indicate that the solution evaporation method is simple and feasible, but includes water vapor and other possible gaseous by-products that will have a negative effect on the results of subsequent experiments. The combustion method offers a realistic simulated flue gas, although factors related to the fuel or combustion conditions might influence the results and the product constituents are somewhat complex. The sublimation and hydride oxidation methods provide the most accurate trace element pollutants, but they are only suitable for the generation of certain types of gaseous trace pollutants and the installation of the hydride oxide apparatus is complicated. The applicability of these methods has also been discussed carefully in this study. A joint method for generating trace element pollutants has been proposed to obtain results that are closer to the actual situation and more precise than those obtained using any single method.

KEY WORDS coal combustion; coal-fired flue gas; trace pollutants; evaporation; oxidation; generation methods

我国经济高速发展,对电力需求逐年上升,而燃煤发电是最主要的发电方式.我国 2018 年总发电量为 6.9947×10^{12} kW·h,其中 4.4821×10^{12} kW·h 来自 600 MW 及以上燃煤发电机组,燃煤发电量占比超过 64%^[1].我国发电量近 10 年年平均增长率超过 7.4%,来自 600 MW 及以上机组的燃煤发电量年平均增长率超过 5.1%^[1].逐年增加的燃煤发电量所带来的是急剧增加的燃煤烟气排放量,而由于实际的燃煤烟气排放量受到各种因素的干扰,很难准确测量并进行合计,因此需要进行合理的估算,如下所进行的燃煤烟气排放量的估算全部建立在已有数据的演绎推算之上.研究表明,我国每千瓦时发电量消耗 298.8 g 标准煤^[2],将实际用煤折算为标准煤得到燃烧 1 kg 标准煤排放烟气为 11.096 m^3 ^[3],计算可得我国 2017 年燃煤发电排放烟气体积超过 $1.486 \times 10^{13} \text{ m}^3$,与燃煤烟气一起排放的各种污染物是我国大气污染物的主要来源,减少燃煤烟气污染物排放是我国大气环境保护的重要内容^[4].

为了有效减少燃煤电厂大气污染物的排放,环境保护部(现生态环境部)于 2011 年颁布了《火电厂大气污染物排放标准》^[5],将细颗粒物(PM)、二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)及汞(Hg)的排放限值分别规定为 20、50、100 和 0.03 mg·m⁻³.2015 年 12 月,国务院常务会议决定于 2020 年前对燃煤电厂全面实施超低排放和节能改造^[6],将 PM、SO₂ 和 NO_x 的排放限值降低到 5、35 及 50 mg·m⁻³.《火电厂大气污染物排放标准》及“超低排放”标准的实施已显著减少了燃煤电厂 PM、SO₂、NO_x 等污染物的排放总量^[7],并通过污染控制设备的协同效应^[8],有效减少了 Hg 污染物的排放^[9].同时,目前针对燃煤烟气脱硫和选择性催化还原(SCR)脱硝的研究已经可以有效控制 SO₂ 和 NO_x 的排放^[10-11].

目前已有研究表明,在“超低排放”技术背景下,燃煤释放的 As、Se、Pb、Cd、Cr 等痕量元素一部分会在飞灰中富集^[7, 12-14],其余会排放进入大气或进入脱硫废水.对于这些痕量元素在烟气流动过程中的迁移转化机理、吸附脱除规律及大气排放总量等问题,目前缺乏实验室研究和工业数据的支持.

As、Se、Pb、Cd、Cr 等痕量元素污染物在环境中和生物体内具有累积效应,会对生态系统和人体健康造成长期的危害.随着对环境保护要求的不断提高,燃煤痕量元素污染物的排放问题日益引人关注^[15-18].美国环保署 2011 年颁布的燃煤电厂大气污染物排放标准中已对包括 As、Se、Pb、Cd、Cr 等在内的 11 种痕量元素污染物规定了排放限值^[19],要求燃煤电厂采取有针对性的控制措施,与此同时,我国也系统性地开始了与燃煤痕量元素污染物迁移转化和排放控制相关的基础研究和技术开发^[20].

痕量元素污染物普遍具有含量极低、化学形态复杂等研究难点^[21-22],无论是建立准确的分析方法,还是开发高效的脱除技术,首先均需要在实验室层次建立可靠的气态痕量元素污染物发生方法,以深入研究燃煤烟气条件下痕量元素污染物的反应机理和转化规律^[23-26].截至目前,除气态单质汞和氧化汞已有较为成熟的发生方法外^[27],其他痕量元素污染物还没有得到普遍认可的发生方法,不同研究者所使用的方法差异较大,造成实验数据的可重复性不足,不同研究者研究成果的可比性较差,研究成果的普适性下降.针对这一现状,本文综述了 5 种气态痕量元素污染物(Cd、Cr、Pb、Se、As)常用的实验室发生方法,并着重讨论这些方法的优缺点及其在不同研究情形下的适用性,为最终建立稳定、可靠的气态痕量元素污染

物发生方法提供必要的参考。

1 气态痕量污染物发生方法

1.1 溶液蒸发法

溶液蒸发法通过蒸发含有痕量元素化合物的溶液以得到其相应的气态形式。实验室常用的含有痕量元素的溶液可分为两种，即标准溶液^[28]和标准使用液^[29](或称标准储备液)。标准溶液由具有标准物质生产资质的单位制备，浓度精准，适用于高精度定量实验，可在“国家标准物质资源共享平台”^[30]上购买。标准使用液是实验者根据实验要求自行配制，将某一含有痕量元素的化学药品或标准溶液溶于特定溶剂中，配制所需浓度的溶液。

通过溶液蒸发获得气态痕量元素污染物的方法起源于化学工程、生物工程等领域的相关研究，如雷霆^[31]设计了一种硫酸镍溶液蒸发器控制系统，夏斌等^[32]设计了一种氯化铁酸性溶液蒸发的系统，李志鹏等^[33]采用溶液蒸发法获得并研究了左旋葡聚糖等。韩晓婉等^[34]研究了LiCl溶液的蒸发特性。这些前期研究为动力工程领域通过溶液蒸发法产生气态痕量元素污染物提供了重要的参考。

采用溶液蒸发法产生气态痕量元素污染物时，首先将蒸气发生器的蒸发温度设置为相应的蒸发

温度或模拟烟气温度，通过蠕动泵等装置将溶液连续输运至蒸气发生器内，将溶液蒸发得到气相(或呈细颗粒态的固相)痕量元素与水蒸气的混合物，最后通过载气(常用氮气)将气态痕量元素引入模拟烟气。对于实验室适用的蒸气发生器，其所产生蒸气的体积流量范围为0.054~0.916 m³·h⁻¹^[35-36]。溶液蒸发系统示意图(图1)由参考文献[31]中图2.1简化得到。

标准溶液(或标准使用液)是溶液蒸发过程的起点，溶液中溶质的化学性质对整个蒸发过程而言至关重要，如痕量元素化合物的热分解特性表1所示。

对于标准溶液而言，其样品溯源性及定值方法、特征值不确定度、均匀性及稳定性检验等均符合严格的规定，可直接用作溶液蒸发法的原料。以砷酸根溶液标准物质为例，其质量摩尔浓度为0.233±0.005 μmol·g⁻¹，质量分数为(0.00175±0.00004)% (以砷计)和(0.00324±0.00007)% (以砷酸根计)^[49]。对于标准使用液，其溶液配制过程可能会引入一定的误差，但一般说来，在没有人为失误的情况下，实验室内自行配置标准使用液的浓度误差对实验结果造成的影响可以忽略，通过灵活配制不同浓度的标准使用液，可以完成较宽浓度范围的实验研究。

蒸发溶液法的优点在于发生过程较为简单，

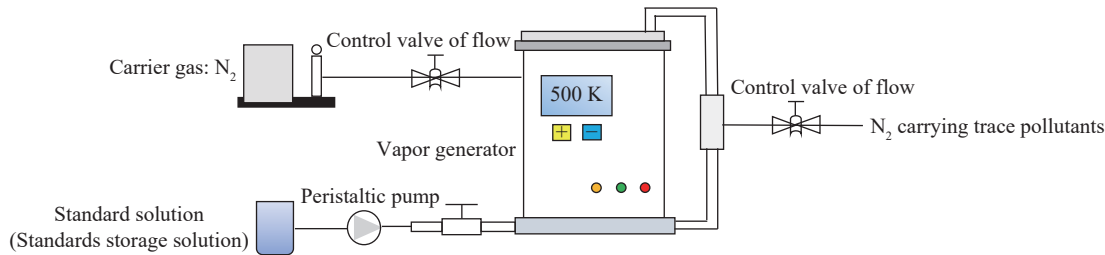


图1 溶液蒸发系统示意图^[31]

Fig.1 Schematic of a solution evaporation system^[31]

表1 痕量元素化合物热分解特性

Table 1 Thermolysis properties of trace element compounds

Elements	Characteristics of thermolysis
Cr ^[37-38]	Cr(NO ₃) ₃ and Cr(CO) ₆ decompose to Cr ₂ O ₃ and Cr at 373 K and 383 K, respectively ^[39] . Cr ₂ O ₃ is stable below 2000 K ^[40] . CrCl ₃ and Cr ₂ (SO ₄) ₃ are stable below 1200 K ^[40] .
Pb ^[41-42]	Pb(NO ₃) ₂ and Pb(CH ₃ COO) ₂ decompose to Pb and PbO at 743 K and 473 K, respectively ^[39] . PbO is stable below 2000 K ^[40] . PbCl ₂ is stable below 1200 K ^[40] .
Se ^[43]	H ₂ SeO ₄ decomposes to H ₂ SeO ₃ at 533 K ^[44] . H ₂ SeO ₃ decomposes to SeO ₂ at 343 K ^[45] . SeO ₂ is stable below 1500 K ^[40] .
As ^[46-47]	H ₃ AsO ₄ decomposes to As ₂ O ₅ at 433 K ^[39] . As ₂ O ₅ decomposes to As ₂ O ₃ at 588 K ^[39] . As ₂ O ₃ is stable below 732 K ^[40] .
Cd ^[48]	CdCl ₂ is stable below 1236 K ^[40] . CdSO ₄ is stable below 1408 K ^[40] .

通过选择适当的痕量元素化合物和蒸发温度,可以在模拟烟气中产生不同化合形态或价态的气态痕量元素污染物.但值得注意的是,蒸发过程本身可能会对气态痕量元素污染物的发生产生不可控制的影响,如蒸发器加热不均匀、溶液蒸发不完全、化合物分解不完全等,且无法排除模拟烟气中水蒸气对实验结果的影响.当溶液中化合物选用可溶的氯化物、硫酸盐或硝酸盐时,还应注意其阴离子部分在蒸发及受热分解后的变化,以防止可能产生的 HCl 、 SO_2 和 NO_x 等副产物对模拟烟气组分的影响.此外,从在蒸气发生器中产生到最后引出的过程中,气态痕量污染物会经历一段较长的管内流动,在流动时可能会由于管壁温度低于蒸发温度而发生部分气体液化并附着于管壁的现象,进而影响气态痕量污染物的产生速率及后续其他实验的准确性,为了避免上述液化附着管壁现象的发生,在实际实验时,可以根据实验需求和气态痕量污染物的蒸发特性选择在管壁外侧增加加热带,以尽可能避免液化现象的发生.溶液蒸发法发生的气态痕量元素污染物与实际烟气中存在的气态痕量元素污染物相比,无论是浓度还是化学形态,都可能存在较大差异,因此常用于与痕量元素污染物迁移转化和吸附脱除方面的机理性研究或定性分析.

1.2 燃烧法

燃烧法通过在实验室模拟燃烧装置中燃烧煤粉等实际燃料的方法,产生含有气态痕量元素污染物的烟气,用以研究痕量元素污染物的生成释放和迁移转化规律^[50-51].一般而言,在实验室中采用燃烧法获得所需模拟烟气前需要对实验煤样进行元素分析及其他检测,进行这些分析和检测的目的有以下两点:第一,获得理论空气量、生成氮气等气体理论容积及实际烟气容积,用以设计送气和排气装置的尺寸和安装位置;第二,获得不同

气体产物,特别是痕量元素的气态产物的含量,进而计算理论痕量元素污染物浓度,为下一步应用烟气中的痕量元素气态产物提供支持.

基于燃烧法,张小锋等^[52]采用一维炉实验台燃烧液化石油气产生含铅的烟气,并研究了铅元素的排放特性. Zhou 等^[53]采用燃烧含砷烟煤产生高砷飞灰,用于研究煤中含砷化合物的化学性质. 刘海彪^[54]采用室内模拟燃烧方法研究不同煤种排放 As 等痕量元素污染物的特征.

为尽可能地符合实际过程,实验室用于产生烟气的燃烧系统与燃煤电厂或其他工业设备的布置基本相同,首先将实验煤样进行磨制成粉,使其粒度与电厂实际煤粉基本一致,然后将磨制好的煤粉以固定速率经给料装置送入燃烧系统,燃烧产生含有痕量元素污染物的烟气和飞灰,用于相关的分析研究.一般而言,燃烧法产生的烟气流量没有固定范围,其随着送排气装置的尺寸、给煤速率、燃烧状况等影响因素的改变而改变.整个燃烧系统可通过控制装置实现对不同燃烧工况的调整,燃烧法系统示意图(图 2)由参考文献^[55]中图 2.3 简化得到.

采用燃烧法可以获得最接近于真实情况的气态痕量污染物,但在实际应用过程中会在以下两个方面产生误差:第一,在实验前采用微波消解对实验煤样进行处理,再采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对消解样品中需要研究的痕量元素进行含量检测,在此过程中由于消解过程处理时赶酸等操作使得部分痕量元素离开待测样品,造成 ICP-MS 所检测痕量元素含量与真实值相比较^[57];第二,在实验煤样燃烧产生烟气的过程中,由于管壁附着、FGD 等设备处理吸附等原因造成出口烟气的痕量元素痕量低于 ICP-MS 检测值^[58],由于燃烧法系统的复杂性,在管壁外增加加热带的方法不适用,可以通过预实验建立痕量污

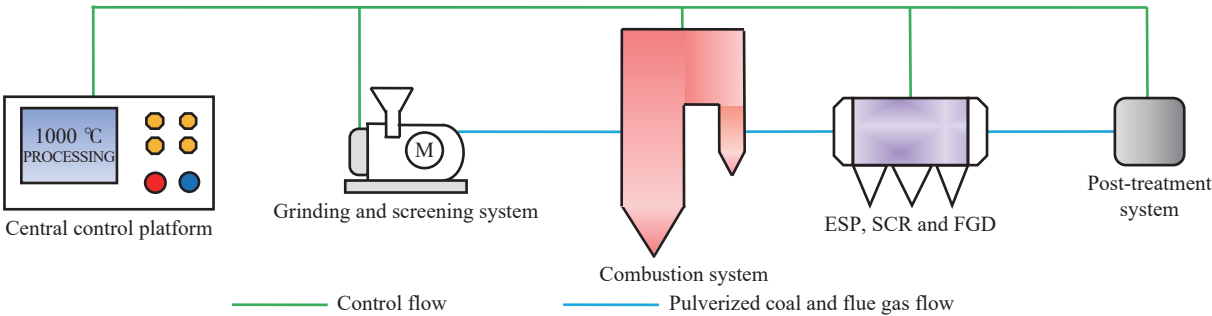


图 2 燃烧法系统示意图^[55-56]

Fig.2 Schematic of a combustion system^[55-56]

染物管壁附着量和设备吸附量的经验公式，来估算出口处痕量污染的产生速率和浓度。

在实验室中，通过燃烧系统产生的烟气或飞灰非常接近真实情况，气态痕量元素污染物所经历的物理、化学过程也与实际过程非常相似，利用这种方式可以发生与工程实际情况近乎一致的气态痕量元素污染物，因而十分有利于脱除技术开发等面向工程应用的研究。但是，燃烧法的缺点也非常明显，煤等燃料的成分复杂，虽然燃烧产物中气态痕量元素污染物的特点符合实际，但往往难以判断哪些因素在气态痕量元素污染物的生成和转化过程中起到了怎样的作用。因此，在使用燃烧法发生气态痕量元素污染物时，对燃料的选择就显得尤为重要，一方面希望选择痕量元素含量尽可能高的燃料，以提高样品采集的可靠性和分析测量的准确性，另一方面也需要关注燃料中可能对痕量元素迁移转化产生较大影响的卤素和碱金属等矿物组分，以保证实验结果的代表性和普适性。

1.3 升华法

升华法通过加热装置加热 As、Se 等易挥发元素的单质或氧化物，使其从固态形式直接升华为气态形式，并由 N₂ 等载气携带入模拟烟气。

楼宇^[59]设计了一种 SeO₂ 发生及反应的固定床装置，其原理为：N₂ 载气通过固体 SeO₂ 固定床使其升华为气体，随 N₂ 载气一起流向反应固定床，与其负载的物质（吸附剂或催化剂等）反应。上

述固定床反应器被放置在一个封闭的加热炉内，反应器各个部位的管段均处在加热中，因此不会发生气态痕量污染物在管壁处液化而沾壁的现象。此固定床反应器允许辅助载气参与吸附反应，辅助载气可用来加速 N₂、SeO₂ 气体在管内的流动，也可以用于与 SeO₂ 进行反应以验证相关机理，SeO₂、辅助载气及固定床上的物质形成混合多相反应体系，以研究气固反应机理，SeO₂ 发生装置示意图(图 3)由参考文献 [59] 中图 2.5 简化得到。

Sterling 和 Helble^[60]采用将固体 As₂O₃ 加热，通过升华产生气态 As₂O₃，并研究了砷蒸气与飞灰复合物的反应。Li 等^[61]加热固体 As₂O₃ 升华产生气体 As₂O₃，研究了从烟气中同时除去 SO₂ 和 As₂O₃ 的机理。As₂O₃ 的沸点温度较高，为了防止 As₂O₃ 气体参与反应前在管道中出现液化沾壁现象，需要在 As₂O₃ 气体流动的管道外缠绕一层加热带以提高管壁温度，As₂O₃ 发生装置示意图(图 4)由参考文献 [61] 中图 1 扩展得到。

对于升华法而言，气态痕量污染物的产生速率(或以体积流量表示)主要与该易挥发元素的单质或氧化物在不同温度下的升华特性有关，如楼宇^[59]采用热重分析仪(TGA)研究了 SeO₂ 在纯 N₂ 氛围下不同温度的升华特性，李玉忠^[62]采用 TGA 研究了 SeO₂、As₂O₃ 在高纯 N₂ 氛围下的升华特性。一般而言，为了达到实验所需的气态痕量污染物浓度，需要掌握相应单质或氧化物的升华特性，通过进行 TGA 实验探究或者查找文献和化学

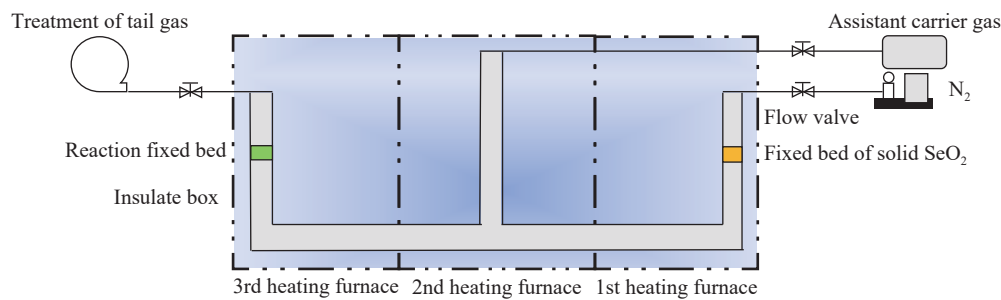


图 3 SeO₂ 发生及反应固定床装置^[59]
Fig.3 Fixed-bed device for the generation and reaction of SeO₂^[59]

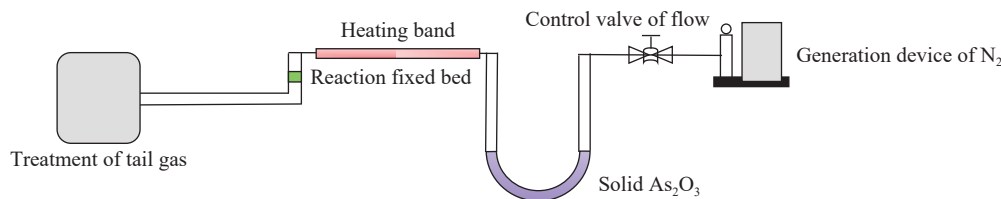


图 4 As₂O₃ 发生及反应固定床装置^[61]
Fig.4 Fixed-bed device for the generation and reaction of As₂O₃^[61]

手册可以得到相应的升华速率-温度曲线, 选择相应温度作为发生固定床装置的加热温度即可^[63].

由图 3 和图 4 可以看出, 升华法的主要过程为: 高温载气经过固态痕量元素氧化物, 痕量元素污染物蒸发并与载体混合向后继续流动. 此蒸发流动过程所产生的误差来自以下两个方面: 第一, 由于高温载气经过固态痕量元素氧化物时属于强制对流传热, 其热量传递受到氧化物形状、载气流速等多因素影响, 而热量传递效果与氧化物蒸发速率直接关联, 因此随着蒸发过程的进行, 氧化物形状会发生变化, 影响载气向固态氧化物的热量传递, 进而改变了固态氧化物的蒸发速率, 蒸发速率的改变会引起出口气体中气态痕量污染物含量的变化, 对后续其他实验造成影响, 引起误差^[64-65]; 第二, 载气负载气态痕量污染物在管内的流动状态尚未得知, 载气刚进入管内时可能属于层流, 而在后续流动过程中由于与管弯角、固定床的碰撞及气态痕量元素污染物的混入, 混合气体的流动状态会变成紊流, 但其贴近管壁处仍有可能是层流边界层, 对于这种复杂的流动状态, 无法得知气态痕量污染物在其中的分布情况, 会造成出口气体中气态痕量污染物含量分布不均的现象, 对后续实验造成干扰^[66-67].

升华法的优点是升华速率可控, 所得气态痕量元素无掺杂, 避免了水蒸气、化合物阴离子和其他因素的影响, 易于分析结果. 但实际烟气中砷或硒的存在形式多样, 特别烟气中有矿物组分存在时, 一部分 As、Se 会以砷酸盐/亚砷酸盐和硒酸盐/亚硒酸盐的形式存在^[68-69], 仅研究气态 SeO_2 或 As_2O_3 的性质, 并不足以全面反映烟气中实际气态痕量元素污染物的性质.

1.4 氢化物氧化法

氢化物氧化法首先生成 As、Se 等痕量元素的氢化物, 再将其与氧气反应生成对应的气态氧化

物. 采用 H_2Se 或 AsH_3 的氧化反应来产生 SeO_2 或 As_2O_3 蒸气是目前常用的发生方法, 其发生过程如下: 将 Na_2SeO_3 或 NaAsO_2 溶解于 HCl 溶液中形成 Na_2SeO_2 或 NaAsO_2 溶液, 并在氢化物发生器中与 HCl 溶液和 KBH_4 溶液混合反应生成 H_2Se 或 AsH_3 气体, H_2Se 或 AsH_3 气体再由氩气作为载气携带进入反应器, 并在氧化性气氛中被加热到 973 K, 反应生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 SeO_2 或 As_2O_3 气体, 可得到较高纯度的气态 SeO_2 或 As_2O_3 , 引出即可作为硒源或砷源. 一般而言, 氢化物氧化法产生 SeO_2 或 As_2O_3 的速率(或以体积流量计)与氢化物发生器的生产厂家和型号有关, 以常用的北京曙光电子光源仪器有限公司所生产的 A 型氢化物发生器为例, 其采用自动进样的方式, 定量进样每次 3 mL, 进样时间间隔可以按需要设置^[70]. 采用氢化物氧化法发生痕量污染物系统示意图(图 5)由参考文献 [71] 中图 1 简化得到.

在实验室研究中, Chen 等^[71] 采用砷的氢化物来制备 As_2O_3 蒸气, 以研究温度对 CaO 吸附 As_2O_3 的影响. Hu 等^[72] 以 AsH_3 制备得到的 As_2O_3 作为砷源, 研究了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 As_2O_3 的吸附性能. Huang 等^[73] 采用氢化物氧化法制备 As_2O_3 来研究 SO_2/NO 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 As_2O_3 的影响.

氢化物氧化法制备气态痕量元素污染物的主要步骤是两次化学反应, 包括三种溶液反应生成氢化物和氢化物氧化成相应氧化物. 因此, 除了有与升华法相同的载气负载气态痕量元素污染物流动带来的误差之外, 氢化物氧化法还可能会有以下三方面的误差: 第一, 氢化物发生器和反应器内的化学反应涉及的影响因素较多, 与温度、压力和反应物浓度等很多因素有关, 随着反应的进行, 痕量元素污染物的生成速率可能会变化, 影响出口气态痕量元素污染物的浓度; 第二, 氢化物发生器内是液相反应物反应生成气相产物的过程, 所生

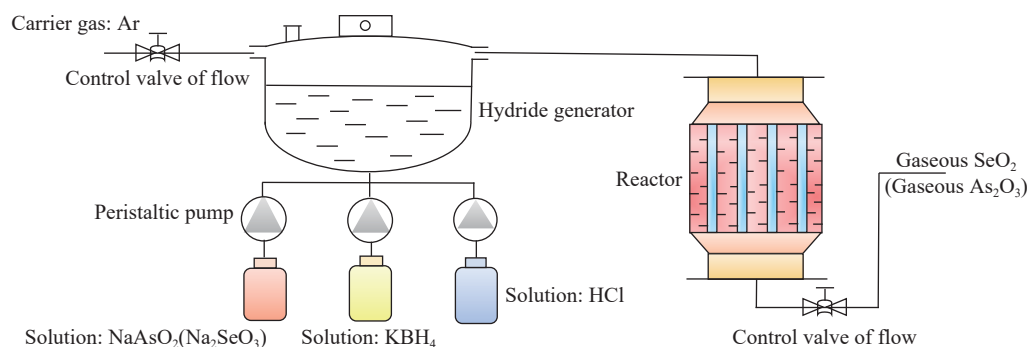


图 5 氢化物氧化反应系统示意图^[71]

Fig.5 Schematic of a hydride oxidation reaction system^[71]

成的气相痕量元素污染物中可能会携带液相反应物,如 KBH_4 溶液的小液滴,并且由于 HCl 溶液较易挥发,气相产物也会携带部分 HCl 气体,因此这会造成出口产物纯净度下降,可能影响后续的实验过程;第三,在氢化物发生器内产生的氢化物向反应器流动过程中及在反应器内产生的气态痕量污染物向引出口流动过程中,均有较长一段距离的管内流动,而氢化物或气态痕量污染物在管内流动过程中可能会发生液化沾壁的现象,进而造成后续步骤的误差,为了尽可能减少这种误差,可以根据实际装置的特点,选择将上述两处管段置于氢化物发生器或反应器内以保持管壁温度,或者可以在管外侧使用加热带以提高管壁温度。

氢化物氧化法的优点在于操作流程标准化、产物纯度较高,对于 SeO_2 或 As_2O_3 的体积流量控制更为精确,但相较其他方法而言,此方法成本较为昂贵,因而更适用于高精度或大尺寸、长周期、系统性实验。氢化物氧化法的产物只有单一 SeO_2 或 As_2O_3 蒸气,与实际烟气对应成分种类差异较大,这一不足之处与升华法相类似。同时需要说明的是, NaAsO_2 、 KBH_4 等溶液毒性较大、管控严格,在实际使用过程中对实验室安全管理也有更加严格的要求。

2 结论

本文针对 As 、 Se 、 Pb 、 Cd 、 Cr 等燃煤气态痕量污染物的发生方法进行了总结,主要包括溶液蒸发法、燃烧法、升华法和氢化物氧化法等。通过文献调研发现,目前尚缺乏这些气态痕量污染物发生方法的专门研究,不同研究者在使用自行开发的发生方法进行研究时,亦普遍没有对方法的误差范围、适用条件和注意事项等进行必要的说明。本文对这些发生方法进行了汇总和分析讨论,并结合方法的特点对其适用情形进行了概括,更加可靠、准确、普适的气态痕量污染物发生方法还需要在今后的研究中进行更进一步的开发。

为使不同气态痕量元素污染物更加接近实际烟气中对应成分的含量,在后续的研究中可以考虑将不同痕量污染物发生方法进行组合,再将发生的气态痕量污染物混合,作为实验室模拟烟气中多种痕量元素的来源,以研究复杂实际工况下气态痕量污染物的性质。

参 考 文 献

[1] China Electricity Council. List of basic data of power statistics

from 2009 to 2018 [EB/OL]. *China Electricity Council* (2018-12-20) [2020-03-05]. <https://cec.org.cn/menu/index.html?217>

(中国电力企业联合会. 2009-2018年电力统计基本数据一览表 [EB/OL]. 中国电力企业联合会 (2018-12-20) [2020-03-05]. <https://cec.org.cn/menu/index.html?217>)

[2] Li Z, Zhang Z Q, Lu M F, et al. Comparative analysis of coal consumption for thermal power generation. *Sci Technol Innovation Herald*, 2016(24): 42

(李泽, 张志强, 卢明飞, 等. 火电机组发电煤耗算例对比分析. 科技创新导报, 2016(24): 42)

[3] Zhang J Z, Chen Q Z, Ji J F, et al. Calculation method of pollutant emissions based on volume-to-heat ratio of coal-fired flue gas. *Huadian Technol*, 2017, 39(12): 50

(张金柱, 陈启召, 吉金芳, 等. 基于燃煤烟气体积热值比的污染物排放量计算方法. 华电技术, 2017, 39(12): 50)

[4] General Office of the State Council of the People's Republic of China. Notice of the General Office of the State Council on Printing and Distributing the Pilot Work Plan for the Construction of "No Waste City" [EB/OL]. *English.gov.cn* (2019-01-21) [2010-03-05]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2019-01/21/content_5359620.htm

(中华人民共和国国务院办公厅. 国务院办公厅关于印发“无废城市”建设试点工作方案的通知 [EB/OL]. 中国政府网 (2019-01-21) [2020-03-05]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2019-01/21/content_5359620.htm)

[5] Ministry of Environment Protection of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB 13223—2011 *Emission Standard of Air Pollutants for Thermal Power Plants*. Beijing: China Environmental Science Press, 2012

(中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 13223—2011 火电厂大气污染物排放标准. 北京: 中国环境科学出版社, 2012)

[6] The Central People's Government of the People's Republic of China. State Council Executive Meeting of the Central People's Government of the People's Republic of China [EB/OL]. *English.gov.cn* (2015-12-02) [2020-03-05]. http://www.gov.cn/guowuyuan/2015-12/02/content_5019050.htm

(中华人民共和国中央人民政府. 中华人民共和国中央人民政府国务院常务会议[EB/OL]. 中国政府网(2015-12-02) [2020-03-05]. http://www.gov.cn/guowuyuan/2015-12/02/content_5019050.htm)

[7] Sheng H C, Zhou W L, Lou J, et al. Practice of an ultra-low emission retrofit project for a coal-fired power plant. *Environ Eng*, 2019, 37(3): 124

(盛洪产, 周为莉, 楼军, 等. 燃煤热电厂烟气超低排放改造工程实践. 环境工程, 2019, 37(3): 124)

[8] Wu B H, Li S Y, Niu G P, et al. Synergistic removal technologies for flue gas pollutants and their engineering application in coal-fired units. *Thermal power generation*, 2017, 46(11): 103

(武宝会, 李帅英, 牛国平, 等. 燃煤机组烟气污染物协同脱除技

- 术及应用. 热力发电, 2017, 46(11): 103)
- [9] Zhao Y, Han L P. Synergistic removal of mercury by low-low temperature ESP for ultra-low emission coal-fired power plants. *J Chin Soc Power Eng*, 2019, 39(4): 319
(赵毅, 韩立鹏. 超低排放燃煤电厂低低温电除尘器协同脱汞研究. 动力工程学报, 2019, 39(4): 319)
 - [10] Li J, Lü R T, Wang C. Experimental study on dry desulphurization of sodium bicarbonate. *J Beijing Univ Technol*, 2020, 46(4): 353
(李坚, 吕瑞彤, 王川. 碳酸氢钠干法脱硫的实验研究. 北京工业大学学报, 2020, 46(4): 353)
 - [11] Liang Q M, Liang W J, Fan X, et al. Effects of different factors on low-temperature NO conversion of $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ catalysts. *J Beijing Univ Technol*, 2019, 45(7): 699
(梁全明, 梁文俊, 樊星, 等. 不同因素对 $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ 催化剂低温NO转化率的影响. 北京工业大学学报, 2019, 45(7): 699)
 - [12] Sun D M. *Upgrading and Operating Performance of Ultra-Low Emission System for Coal-fired Power Plants Flue Gas* [Dissertation]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2018
(孙冬梅. 燃煤电厂烟气超低排放升级改造及运行性能[学位论文]. 石家庄: 河北科技大学, 2018)
 - [13] Chen J, Zheng Z M, Xu L, et al. Technical application analysis of ultra-low emission standard of flue gas. *Appl Energy Technol*, 2019(5): 39
(陈坚, 郑庄明, 徐林, 等. 实现烟气超低排放标准的技术应用分析. 应用能源技术, 2019(5): 39)
 - [14] Wang L. *Study on the Partitioning Characteristics of Hg, As, Se and Other Hazardous Elements in Ultra-Low Emission Coal Fired Power Plants* [Dissertation]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018
(王丽. 超低排放机组中汞、砷和硒等重金属的迁移特性研究[学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2018)
 - [15] Li Y, Zhang Y P. Study on the health risk assessment of pollutants from coal burning in Taiyuan. *J Environ Occupational Med*, 2005, 22(6): 506
(李岩, 张燕萍. 太原市燃煤污染物对人体健康的危险度评价. 环境与职业医学, 2005, 22(6): 506)
 - [16] Kang Y. *Environmental Biogeochemistry of Arsenic in Coal Mining Area* [Dissertation]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014
(康彧. 煤矿区中砷的环境生物地球化学研究[学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014)
 - [17] Lin M. *The Research on Environmental Impact Assessment in Coal-burning Power Plants* [Dissertation]. Baoding: North China Electric Power University, 2008
(林明. 燃煤电厂环境影响评价研究[学位论文]. 保定: 华北电力大学, 2008)
 - [18] The State Council of the People's Republic of China. Implementation Regulations of the People's Republic of China on Environmental Protection Tax Law [EB/OL]. *English.gov.cn* (2017-12-30) [2020-03-05]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2017-12/30/content_5251797.htm
(中华人民共和国国务院. 中华人民共和国环境保护税法实施条例 [EB/OL]. 中国政府网 (2017-12-30) [2020-03-05]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2017-12/30/content_5251797.htm)
 - [19] United States Environmental Protection Agency. RIN 2060-AU70 *Mercury and Air Toxics Standards for Power Plants Electronic Reporting Revisions*. Research Triangle Park: United States Environmental Protection Agency, 2020
 - [20] Zhang P, Pan W G, Guo R T, et al. Advances in pollutants collaborative control technologies from coal-fired flue gas. *Appl Chem Ind*, 2017, 46(12): 2447
(张萍, 潘卫国, 郭瑞堂, 等. 燃煤烟气污染物协同控制技术的研究进展. 应用化工, 2017, 46(12): 2447)
 - [21] Shu X, Shen Z Y, Sun Z Q, et al. Research and analysis of trace element migration and transformation in coal combustion // *Seminar on Clean Combustion and Comprehensive Pollutants Treatment for Coal-fired Power Generation*, China Power Engineering Society Environmental Protection Technology and Equipment Special Committee Annual Meeting in 2016. Shanghai, 2016: 251
(舒喜, 申智勇, 孙尊强, 等. 燃煤中痕量元素迁移转化研究分析 // 2016年燃煤发电清洁燃烧与污染物综合治理技术研讨会、中国动力工程学会环保技术与装备专委会年会论文集. 上海, 2016: 251)
 - [22] Xu H, Zhang C, Yuan C L, et al. Study on arsenic adsorption characteristics by mineral elements in simulated flue gas atmosphere. *J Fuel Chem Technol*, 2019, 47(7): 876
(许豪, 张成, 袁昌乐, 等. 模拟烟气气氛下矿物元素组分对砷的吸附特性研究. 燃料化学学报, 2019, 47(7): 876)
 - [23] Zhang L. *Research on Mercury Emission Measurement and Estimate from Combustion Resources* [Dissertation]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007
(张乐. 燃煤过程汞排放测试及汞排放量估算研究[学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2007)
 - [24] Yang H. Effects of calcium-based desulfurizing adsorbents on the emission of arsenic during coal combustion. *J Wuhan Univ Technol*, 2011, 33(3): 126
(杨华. 钙基固硫剂控制燃煤砷排放的实验研究. 武汉理工大学学报, 2011, 33(3): 126)
 - [25] Gu T X. *Study on the Migration and Transformation of the Coal-Fired Pollutant in the Vadose Zone* [Dissertation]. Changchun: Jilin University, 2018
(谷天雪. 燃煤电厂污染物组分在包气带中迁移转化规律研究[学位论文]. 长春: 吉林大学, 2018)
 - [26] Guo S L. *Research on the Characteristics of Movement and Transformation and Pollution Control of Heavy Metals in Coal Combustion* [Dissertation]. Chongqing: Chongqing University, 2014
(郭胜利. 燃煤重金属迁移转化特征及其污染控制研究[学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2014)
 - [27] He S. *Experimental and Mechanism Study on Mercury Catalytic Oxidation in Coal-fired Flue Gas* [Dissertation]. Hangzhou:

- Zhejiang University, 2009
(何胜. 燃煤烟气汞催化氧化的试验和机理研究[学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2009)
- [28] Li S, Rao Z. Uncertainty evaluation for the results from the preparation of cadmium standard solution. *Rock Miner Anal*, 2009, 28(5): 479
(李松, 饶竹. 镉标准溶液配制结果的不确定度评定. 岩矿测试, 2009, 28(5): 479)
- [29] Xu C F. *Study on Detection Methods and Pretreatment of Lead, Cadmium, Mercury and Arsenic in Corn* [Dissertation]. Harbin: Heilongjiang University, 2014
(徐春峰. 玉米中重金属铅镉汞砷检测方法 & 前处理研究[学位论文]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2014)
- [30] State Administration for Market Regulation, National Institute of Metrology, China. National Sharing Platform for Reference Materials [EB/OL]. *National Institute of Metrology, China* (2020-01-01) [2020-03-05]. <https://www.ncrm.org.cn/Web/Home/Index>
(国家市场监督管理总局, 中国计量科学研究院. 国家标准物质资源共享平台[EB/OL]. 中国计量科学研究院 (2020-01-01)[2020-03-05]. <https://www.ncrm.org.cn/Web/Home/Index>)
- [31] Lei T. *Nickel Sulfate Solution MVR Evaporator Control System Design* [Dissertation]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018
(雷霆. 硫酸镍溶液MVR蒸发器控制系统研究与应用[学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2018)
- [32] Xia B, He F, Zhang L, et al. Summary of ferric chloride acid solution evaporation system. *China Chlor-Alkali*, 2019(2): 21
(夏斌, 何飞, 张龙, 等. 三氯化铁酸性溶液蒸发系统概述. 中国氯碱, 2019(2): 21)
- [33] Li Z P, Ding R, Zhou H W, et al. Study on the growth of Levulucosan single crystal by solution evaporation method. *J Synth Crystals*, 2018, 47(11): 2300
(李志鹏, 丁瑞, 周恒为, 等. 溶液蒸发法左旋葡聚糖单晶生长的研究. 人工晶体学报, 2018, 47(11): 2300)
- [34] Han X W, Zou T H, Chen J B, et al. Experimental study on evaporation of LiCl solution in low vacuum. *Chin J Vac Sci Technol*, 2019, 39(9): 775
(韩晓婉, 邹同华, 陈剑波, 等. LiCl溶液真空蒸发过程的实验研究. 真空科学与技术学报, 2019, 39(9): 775)
- [35] Chen X B, Yu Y J, Ye J Y. Research on accurate control method of steam quantity of steam generator. *Mod Manuf Technol Equip*, 2018(7): 56
(陈旭波, 余云加, 叶江勇. 蒸汽发生器蒸汽量的精确控制方法研究. 现代制造技术与装备, 2018(7): 56)
- [36] Su F, Yang Q, Yue X F, et al. Research on steam generator based on heat pump. *Energy Conservation*, 2017, 36(2): 62
(苏帆, 杨强, 岳献芳, 等. 基于热泵的蒸汽发生装置研究. 节能, 2017, 36(2): 62)
- [37] National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook [DB/OL]. *National Institute of Standards and Technology* (2018-12-31) [2020-03-05]. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [38] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound [DB/OL]. *National Center for Biotechnology Information* (2020-01-31) [2020-03-05]. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound>
- [39] ChemNet of China. Chem YQ [DB/OL]. *ChemNet of China* (2020-01-31) [2020-03-05]. <http://www.chemyq.com/xz.htm>
(中国化工网. 化工引擎 [DB/OL]. 中国化工网 (2020-01-31) [2020-03-05]. <http://www.chemyq.com/xz.htm>)
- [40] Ihsan B. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Beijing: Science Press, 2003
(伊赫桑·巴伦. 纯物质热化学数据手册. 北京: 科学出版社, 2003)
- [41] Beijing Chemical Book NetTech Ltd. Chemical Book [DB/OL]. *Beijing Chemical Book NetTech Ltd* (2020-01-20) [2020-03-05]. <https://www.chemicalbook.com/ProductIndex.aspx>
(北京西林布克网络科技有限公司. 化学手册 [DB/OL]. 北京西林布克网络科技有限公司 (2020-01-20) [2020-03-05]. <https://www.chemicalbook.com/ProductIndex.aspx>)
- [42] DrugFuture. Chemical Index Database [DB/OL]. *DrugFuture* (2020-01-20) [2020-03-05]. <https://www.drugfuture.com/chemdata/>
(药物在线平台. 化学物质索引数据库 [DB/OL]. 药物在线平台 (2020-01-20) [2020-03-05] <https://www.drugfuture.com/chemdata/>)
- [43] Mark W. The periodic table of the elements [DB/OL]. *Web-Elements* (2020-01-30) [2020-03-05]. <https://www.webelements.com>
- [44] Shanghai Wingch chemical engineering technology Ltd. Basechem [DB/OL]. *Shanghai Wingch chemical engineering technology Ltd* (2020-01-31) [2020-03-05]. <http://www.basechem.org/>
(上海物竞化工科技有限公司. 物竞数据库 [DB/OL]. 上海物竞化工科技有限公司 (2020-01-31) [2020-03-05]. <http://www.basechem.org/>)
- [45] Beijing Zhitu Technology Ltd. SOMSDS [DB/OL]. *Beijing Zhitu Technology Ltd* (2020-01-30) [2020-03-05]. <http://www.somds.com/>
(北京之途科技有限公司. SOMSDS [DB/OL]. 北京之途科技有限公司 (2020-01-30) [2020-03-05]. <http://www.somds.com/>)
- [46] Zhang Y, Wang C B, Li W H, et al. Removal of gas-phase As₂O₃ by metal oxide adsorbents: effects of experimental conditions and evaluation of adsorption mechanism. *Energy Fuels*, 2015, 29(10): 6578
- [47] Du X S, Tang J Y, Chen Y R, et al. Adsorption of As₄O₆ from flue gas by zeolites: Influence of pore structure and Al substitution. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 243: 22
- [48] Speight J G. *Lange's Handbook of Chemistry*. 16th Ed. New York: McGraw-Hill Companies, 2004
- [49] National Institute of Metrology, China. Certificate of reference materials (arsenic acid solution) [EB/OL]. *National Institute of Metrology, China* (2018-04) [2020-03-05]. <https://www.ncrm.org.cn/Repository/2732d687-5ae0-47db-8a8a-6d5c85a2f3c2.pdf>

- (中国计量科学研究院. 标准物质证书(磷酸根溶液标准物质) [EB/OL]. 中国计量科学研究院 (2018-04) [2020-03-05]. <https://www.ncrm.org.cn/Repository/2732d687-5ae0-47db-8a8a-6d5c85a2f3c2.pdf>)
- [50] Li X Y, Li Y, Jin L J, et al. Removal of Hg^0 from simulated flue gas by MnO_x modified activated carbon. *CIESC J*, 2019, 70(8): 3078
(李向阳, 李扬, 靳立军, 等. MnO_x 改性活性炭用于模拟烟气中 Hg^0 的脱除. 化工学报, 2019, 70(8): 3078)
- [51] Chen C M, Nie G X, Jia W B, et al. Catalytic oxidation of elemental mercury over $\text{CuO-WO}_3/\text{TiO}_2$ in simulated coal-fired flue gas. *Electr Power*, 2019, 52(6): 179
(陈传敏, 聂国欣, 贾文波, 等. $\text{CuO-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化氧化燃煤烟气中 Hg^0 试验研究. 中国电力, 2019, 52(6): 179)
- [52] Zhang X F, Yao Q, Song Q, et al. Experimental study on the emission characteristics of lead during combustion. *Proc CSEE*, 2007, 27(32): 18
(张小锋, 姚强, 宋蕾, 等. 燃烧中铅元素排放特性的实验研究. 中国电机工程学报, 2007, 27(32): 18)
- [53] Zhou C C, Liu G J, Xu Z Y, et al. Effect of ash composition on the partitioning of arsenic during fluidized bed combustion. *Fuel*, 2017, 204: 91
- [54] Liu H B. *Size Distribution of Heavy Metals in Particles Emitted from Domestic Coal Burning and the Establishment of Emission Inventory* [Dissertation]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2017
(刘海彪. 民用燃煤排放颗粒物中重金属粒径分布及清单构建 [学位论文]. 南京: 南京信息工程大学, 2017)
- [55] Huang Q. *Effect of Mineral on the Particulate Formation and Ash Deposition during Pulverized Coal Combustion* [Dissertation]. Beijing: Tsinghua University, 2017
(黄骞. 矿物质对煤粉燃烧颗粒物生成和沉积特性的影响机理 [学位论文]. 北京: 清华大学, 2017)
- [56] Cheng Y L, Shi H B, Zhang N, et al. Comparative experiments of two high sodium coal mixed burning slagging characteristics. *J China Coal Soc*, 2017, 42(11): 3021
(程友良, 施宏波, 张宁, 等. 两种高钠煤的掺烧结渣特性对比实验. 煤炭学报, 2017, 42(11): 3021)
- [57] Liu W, Lü T, Tao M J. ICP-MS determination of 19 trace elements in graphene powder materials with microwave digestion. *Phys Test Chem Anal (Part B Chem Anal)*, 2019, 55(11): 1318
(刘巍, 吕婷, 陶美娟. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定石墨烯粉末材料中19种痕量元素. 理化检验(化学分册), 2019, 55(11): 1318)
- [58] Li J B. *Study on Heat Transfer and Dynamic Characteristics of Heat Recovery Steam Generator in Multi-Component Complex Medium Condition* [Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2017
(李金波. 多组分复杂介质余热锅炉传热与动态特性研究 [学位论文]. 济南: 山东大学, 2017)
- [59] Lou Y. *Experimental Study on the Promotion by Steam on CaO Adsorption SeO_2 at Medium Temperature Range* [Dissertation]. Beijing: Tsinghua University, 2018
(楼宇. 中低温水蒸气促进氧化钙固硫实验及机理研究 [学位论文]. 北京: 清华大学, 2018)
- [60] Sterling R O, Helble J J. Reaction of arsenic vapor species with fly ash compounds: kinetics and speciation of the reaction with calcium silicates. *Chemosphere*, 2003, 51(10): 1111
- [61] Li Y Z, Tong H L, Zhuo Y Q, et al. Simultaneous removal of SO_2 and trace SeO_2 from flue gas: Effect of product layer on mass transfer. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(13): 4306
- [62] Li Y Z. *Experimental Study on Simultaneous Removal of Trace Selenium and Arsenic in Flue Gas Desulphurization within Medium Temperature Range* [Dissertation]. Beijing: Tsinghua University, 2006
(李玉忠. 中温脱硫过程联合脱除痕量硒、砷的实验研究 [学位论文]. 北京: 清华大学, 2006)
- [63] Agnihotri R, Chauk S, Mahuli S, et al. Selenium removal using Ca-based sorbents: reaction kinetics. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(12): 1841
- [64] Zhang H H, Wang Y Z, Tao W Q. Investigation of forced convective heat transfer using naphthalene sublimation technique. *J Eng Thermophys*, 1985, 6(1): 49
(张惠华, 王允中, 陶文铨. 强制对流换热的萘升华模拟研究. 工程热物理学报, 1985, 6(1): 49)
- [65] Chen M, Xie J C, Ji Y, et al. Applicability research of convective heat transfer coefficients measured with the naphthalene sublimation method under conditions of high temperature and strong radiation. *Build Sci*, 2019, 35(12): 62
(陈默, 谢静超, 姬颖, 等. 高温、强辐射条件下萘升华法测量对流换热系数的适用性研究. 建筑科学, 2019, 35(12): 62)
- [66] Jia W H. *Numerical Analysis on the Heat Transfer and Flow Characteristics of Condensation in Special Type Heat Exchange Tube about the Mixed Gas* [Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2019
(贾文华. 异形管内混合气体流动凝结换热特性数值模拟 [学位论文]. 济南: 山东大学, 2019)
- [67] Liu Z Y, Lu W, Jin X, et al. Study of dry-out characteristics of carbon dioxide during flow boiling in tube. *CIESC J*, 2019, 70(12): 4575
(刘忠彦, 逯玮, 金旭, 等. CO_2 管内流动沸腾干涸特性研究. 化工学报, 2019, 70(12): 4575)
- [68] Kong M. *Study on Synergetic Deactivation Mechanism of Mercury, Arsenic and Potassium in Coal-Fired Flue Gas on $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ Catalyst* [Dissertation]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
(孔明. 燃煤烟气中汞砷与钾对 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 脱硝催化剂协同作用失活机制研究 [学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2018)
- [69] Yu X H, Zhang Y, Chang L, et al. Se partitioning and species in WFGD and WESP system of the ultra-low emission coal-fired power plant. *Clean Coal Technol*, 2019, 25(3): 100
(余学海, 张翼, 常林, 等. 超低排放燃煤电站湿法脱硫和湿式电除尘器中硒含量分布及形态演变. 洁净煤技术, 2019, 25(3):

- 100)
- [70] Beijing Shuguangming Electronics Instrument Co., Ltd. Hydride generator-type A [EB/OL]. *Beijing Shuguangming Electronics Instrument Co., Ltd* (2020-01-30) [2020-03-05]. http://www.shuguangming.com/cn/pd.jsp?id=22#_pp=103_330 (北京曙光电子光源仪器有限公司. 氢化物发生器A型 [EB/OL]. 北京曙光电子光源仪器有限公司 (2020-01-30) [2020-03-05]. http://www.shuguangming.com/cn/pd.jsp?id=22#_pp=103_330)
- [71] Chen D K, Hu H Y, Xu Z, et al. Findings of proper temperatures for arsenic capture by CaO in the simulated flue gas with and without SO₂. *Chem Eng J*, 2015, 267: 201
- [72] Hu H Y, Chen D K, Liu H, et al. Adsorption and reaction mechanism of arsenic vapors over gamma-Al₂O₃ in the simulated flue gas containing acid gases. *Chemosphere*, 2017, 180: 186
- [73] Huang Y D, Yang Y H, Hu H Y, et al. A deep insight into arsenic adsorption over γ -Al₂O₃ in the presence of SO₂/NO. *Proc Combust Inst*, 2019, 37(3): 2951