

第八条的要求拟订最佳可得技术/最佳环境实践指导意见草案的报告

新出现的技术

新出现的技术

编制关于最佳可得技术和最佳环境实践指导意见的技术专家确定了若干技术，这些技术虽然可能还未投入使用或尚处于试点阶段，但已经在汞控制成效方面显露前景。这些新出现的技术将被专门用于汞排放控制，或被设计用于多污染物排放控制。下文提供了有关部分技术的信息。认识到这些技术可能还未能广泛普及，一些缔约方需要进行能力建设并开展培训，以便能够不断审查这些技术和评估其适用性。

1 新出现的技术：燃煤电厂和燃煤工业锅炉

用于燃煤电厂汞排放控制的新出现的技术很多。虽然这些技术可能仍然处于实验或试用阶段，一些技术已经显示出很有希望的汞控制效力，而且成本低。新出现的技术要么专用于控制汞排放，要么为控制多种污染物而设计。关于一些此类技术的信息如下。

1.1 非碳基吸附剂

TiO₂ 等金属氧化物是烟道气汞的非碳基吸附剂。美国的实验室研究和试用情况研究 (Suriyawong 等人, 2009 年) 显示, 利用紫外线照射, 捕汞率高达 94%。铜基吸附剂也用于控制燃煤烟道气汞的排放。据发现, CuO_x 浸渍中性 Al₂O₃ (CuO_x-Al₂O₃) 在有 HCl 的情况下能加强元素汞的催化氧化, 在早期除汞过程中汞吸收率超过 75% (Du 等人, 2015 年)。非碳基吸附剂也可与活性炭混合使用提高性能。CuO_x-Al₂O₃ 与活性炭混合能去除 90 以上的元素汞, 对工业应用来说成本较低 (Du 等人, 2015 年)。

1.2 非热等离子体

非热等离子体 (NTP) 对于元素汞氧化是很有希望的技术。据认为, NTP 对于同时去除 NO、SO₂ 和元素汞具有潜力。由脉冲电晕放电生成的诸如 O、OH、HO₂、O₃ 等化学活跃物质引起 Hg⁰ 的氧化。HCl 可帮助汞氧化, 因为在等离子过程中有氯原子产生 (Ko 等人, 2008 年)。介质阻挡放电 (DBD) 系统的元素汞氧化率平均约为 59% (Jia 等人, 2013 年)。另一项研究显示, 脉冲电晕放电 (PCD) 产生的 NO、SO₂ 和元素汞氧化率分别达到 40%、98% 和 55% (Xu 等人, 2009 年)。

1.3 铈处理过的活性焦

活性焦是控制多种污染物 (NO、SO₂ 和元素汞) 的再生型吸附剂。初炼活性焦能去除 30-40% 的元素汞, 加入 5% 的 CeO₂ 后, 活性焦去除稳定元素汞的效率可超过 60% (Hua 等人, 2010 年)。

1.4 吸附剂聚合物复合模

这个技术利用吸附剂和聚合物复合材料（SPC），安装在模块上，放在现有 APCS 的下游。SPC 介质能吸收元素汞和氧化汞。模块可以叠放，每一模块有特定的捕汞潜力。因此，除汞量取决于所用模块数。

SPC 技术可与其他 APCS 结合使用。SPC 的最佳吸汞温度为 85 °C，如果烟道气温度较高，可在 SPC 模块上游安装蒸发式冷却器。

SPC 模块系列具有减少汞排放 90% 以上的能力。SPC 技术的一个特征是在所收集的汞与净化器水、石膏、飞灰等燃煤残余物相分离。

目前，SPC 已经在大约 1 000 MW 的燃煤电厂安装使用（ZMWG，2015 年）。

2 新出现的工艺和其他工艺：有色金属（《公约》附件 D 具体列出的铅、锌、铜和工业用金）生产中使用的冶炼和焙烧工艺

本节讨论新出现或尚未得到广泛应用的除汞工艺。

2.1 硒净化器

硒净化器（Sundström, 1975 年；Reimers 等人, 1976 年；Habashi, 1978 年）是利用汞与硫酸里非晶态固体硒反应的一种湿法净化器，主要用于去除蒸气里高浓度的汞。酸浓度保持在 20-40%。酸浓度必须保持在这个范围内，因为酸浓度低时会生成复杂、非常易于溶解的硒硫化合物，使之与气体里的汞反应无效。酸浓度偏高时，酸的氧化能力强，会生成二氧化硒和亚硒酸钠。

如果被处理的气体里含有充分的硒，那就可能不需要在净化液里补充硒。硒净化器的减汞效率约为 90-95%，处理后的汞浓度约为 0.2 mg/m³。但如果输入的汞浓度低，除汞效率可能低于 90%。

2.2 与硫酸反应除汞

2.2.1 说明

冶炼和焙烧汞排放控制的一些技术是在与硫酸反应的基础上开发的。Bolkem 工艺在酸厂操作，用 99% 的硫酸除汞。硫酸来自酸厂的吸收部分，在环境温度下将汞氧化。此后含汞硫酸稀释为 80% 的浓度，在硫代硫酸盐的作用下，汞形成硫化物沉降。硫酸滤去硫化汞后，输回供吸收阶段之用。因此在这过程中没有消耗硫酸。

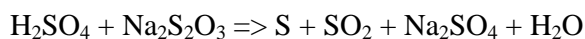
汞也可以在酸厂的清洗阶段去除。¹在床式填料塔里用温度约 190°C、浓度 90% 的硫酸反向冲洗温度约 350°C 的气体。气体里的 SO₃ 即形成酸。这一工艺是以把气体里的元素汞转变为硫酸盐为基础的。硫酸重新循环，直至溶液里 HgSO₄ 饱和、开始沉淀为止。随后，HgSO₄ 晶体从增稠剂里分离。除了除汞外，净化器也去除气体里的其他污染物。汞可用氧化钙与固体混合的方法回收，然后加热蒸馏除汞，接着再根据《公约》的规定予以处理。

作为另一个办法，汞可予沉降，汞淤浆从冷却的酸里移除，过滤并清洗。一部分酸随后返回供净化阶段之用。对这一工艺的一种调整是，用硒离子溶液清洗的方法去除气体里的汞，由此产生硒金属和硒化汞。

Schulze（2009 年）还介绍了硫代硫酸盐工艺。用这一工艺时，吸汞效率取决于酸的强度和温度。酸温度越低，浓度越高，吸收效率就越高。为了避免成品酸里汞积累，必须在两级干燥塔里吸收汞蒸气。干燥塔里使用不同的酸浓度，第二级干燥塔里的酸浓度高于下游吸收组件的酸浓度。

干燥塔里的含汞酸在输入吸收巡回前必须予以清洗。酸流汇聚后在反应组件里用硫代硫酸钠（Na₂S₂O₃·5H₂O）处理。

两个干燥塔的所有硫酸在一个汽提塔里用空气剥离，去除分解的二氧化硫。经过剥离的酸注入反应池，池里加入 40% 的硫代硫酸钠溶液和助滤介质。硫以下列反应形式生成：



¹ http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/GasCleaning/gcl_hg.htm; 2015 年 4 月 16 日查阅。

硫与酸里的汞反应，生成硫化汞后沉降。这一阶段的温度约为 50°C，酸浓度按重量计约为 80%。经处理的酸溢出到另一池子里，在那里完成反应。

本节列入了这些工艺，但不清楚目前有多少冶炼厂或焙烧厂在使用这些工艺。

3.1 高效率活性炭吸附器

现已开发了高效率活性炭吸附器，商标名为“JFE-Gas-Clean-DX”，活性炭装在活性炭盒里，有固定的床部和侧流式结构，因而使烟道气和活性炭能高效接触。

图 7 为活性炭吸附装置图示，图 8 为活性炭盒图示。该装置有两个活性炭盒，体积小，在装置内易于取出，也易于安装。烟道气与活性炭高效接触是靠固定的床部和侧流式结构。

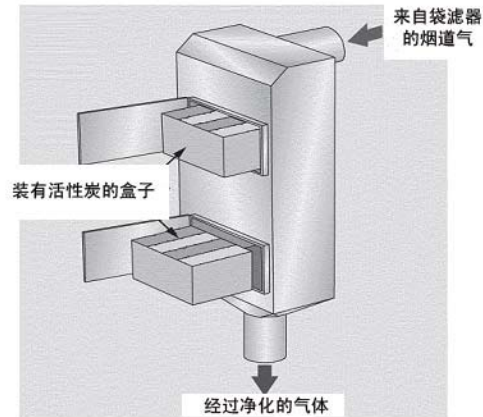


图 7. 活性炭吸附器

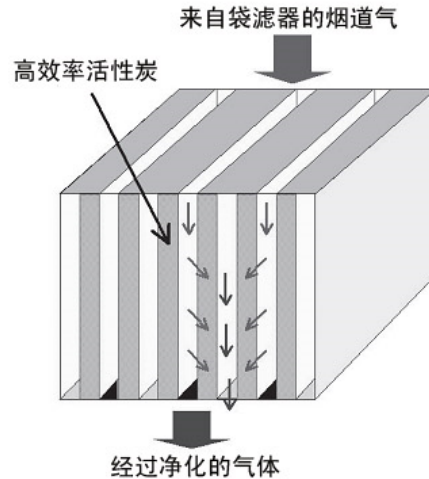


图 8. 装有活性炭的盒子

如图 8 所示，烟道气通过活性炭盒里多层活性炭薄片时均匀弥散。这样，活性炭与烟道气里微量有害物质接触的效率很高，所需活性炭量大幅减少。另一个好处是，由于用了多层活性炭薄片，与常规移动床式活性炭吸附器相比，压力损失较低。用常规吸附器的压力损失约为 2-3 kPa。由于在每个活性炭盒使用的阶段压力损失不超过 0.5 kPa，电力消耗可保持低水平。为了防止粉尘阻塞活性炭填充床，使用该装置时的基本方法是安装在袋滤器之后。因此，应该使用点火预防性能强的活性炭，这样最高操作温度可达 200°C，这也是普通袋滤器的温度。

在一家废物焚烧厂的试验显示，气体进入时的汞浓度为 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，而经过净化的气体里的汞浓度低于 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的检测限度。这家废物焚烧厂在六个月后仍然把汞浓度保持在最低检测限度之下。

附带好处

附带好处包括减少二氧化苊等其他有害物质和其他重金属。

3.2 椰子炭作为煤基活性炭的替代

作为活性炭的替代，现已开发了椰子纤维和椰子髓的碳。椰子壳是椰子加工的废物，在热带很常见。

试验显示，在试验条件下，椰子髓吸收元素汞的能力强于椰子纤维。在这些试验中，椰子髓碳吸收元素汞的能力 ($3142 \mu\text{g}/\text{g}$) 远远强于煤基活性炭 ($119 \mu\text{g}/\text{g}$)。这可能意味着来自椰子髓的活性炭可能是未来吸附剂来源，将取代现有吸附剂，如 AC (Khairiraihanna 等人，2015 年)。

附带好处

椰子壳等废物的利用能减少添加剂数量，从而减少废物处置问题，此外还具有经济效益。受汞污染的椰子碳将仍然需要适当处置。

References

Coal

- Du W, Yin L B, Zhuo Y Q, Xu Q S, Zhang L, Chen C H (2015) Performance of CuO_x-neutral Al₂O₃ sorbents on mercury removal from simulated coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology*, 131: 403–408
- Hua X Y, Zhou J S, Li Q K, Luo Z Y, Cen K F (2010) Gas-Phase Elemental Mercury Removal by CeO₂ Impregnated Activated Coke. *Energy Fuels*, 24 (10): 5426–5431
- Jia B J, Chen Y, Feng Q Z, Liu L Y (2013) Research progress of plasma technology in treating NO, SO₂ and Hg₀ from flue gas. *Applied Mechanics and Materials*, 295-298: 1293–1298
- Ko K B, Byun Y, Cho M, Hamilton I P, Shin D N, Koh D J, and Kim K T (2008) Pulsed Corona Discharge for Oxidation of Gaseous Elemental Mercury. Chemistry Faculty Publications. Paper 2. http://scholars.wlu.ca/chem_faculty/2.
- Suriawong A, Smallwood M, Li Y, Zhuang Y, Biswas P (2009) Mercury capture by nano-structured titanium dioxide sorbent during coal combustion: lab-scale to pilot scale studies. *Aerosol and Air Quality Research*, 9:394–403
- Xu F, Luo Z, Cao W, Wang P, Wei B, Gao X, Fang M, Cen K (2009) Simultaneous oxidation of NO, SO₂ and Hg₀ from flue gas by pulsed corona discharge, *Journal of Environmental Sciences*, 21: 328–332.
- ZMWG (2015) ZMWG Comments on Guidance on BAT/BEP for Coal-fired power plants and Coal-fired industrial boilers 1 August 2015; http://mercuryconvention.org/Portals/11/documents/BAT-BEP%20draft%20guidance/Submissions/ZMWG_3.pdf

Smelting and roasting processes used in the production of non-ferrous metals (lead, zinc, copper and industrial gold as specified in Annex D to the Convention)

- Coleman, R.T.J. (1978). Emerging Technology in the Primary Copper Industry. Prepared for the U.S. EPA; data2.collectionscanada.ca/pdf/pdf001/p000001003.pdf; accessed on 7 April 2014, Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. *Environmental Science & Technology* 12, pp. 1372–1376.
- Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. *Environmental Science & Technology* 12, pp. 1372–1376.
- Reimers, J. H., et al. (1976). A review of Process Technology in Gases in the Nonferrous Metallurgical Industry for the Air Pollution Control Directorate, nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=91018I2W.txt; accessed on 7 April 2014, Jan H. Reimers and Associates Limited, Metallurgical Consulting Engineers, Oakville, Ontario, Canada.
- Schulze, A. (2009). Hugo Petersen – Competence in gas cleaning systems downstream nonferrous metallurgical plants. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy – Sulphur and Sulphuric Acid Conference 2009, pp. 59–76.
- Sundström, O. (1975). Mercury in Sulfuric Acid: Bolden Process Can Control Hg Levels during or after Manufacture. *Sulfur No. 116*, The British Sulfur Corp., January–February 1975; pp. 37–43.
-