

制备方法对 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 吸附剂脱汞性能的影响张志会¹, 路 好¹, 张安超¹, 温小萍¹, 周长松², 孙路石²

(1. 河南理工大学 机械与动力工程学院, 河南 焦作 454003; 2. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:针对燃煤烟气中单质汞不溶于水, 难以脱除的问题, 采用水热合成法 (HT) 和沉积-沉淀法 (DP) 制备了 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 单质汞 (Hg^0) 吸附剂, 在固定床实验台架上考察 2 种吸附剂 (MnTi-HT 和 MnTi-DP) 的脱汞性能; 利用 N_2 吸附/脱附、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、 H_2 程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等技术对吸附剂进行物化表征。结果表明: 物理吸附不是吸附剂脱汞的主要因素。 MnTi-DP 对 Hg^0 的吸附剂量为 $620\text{ }\mu\text{g/g}$, 远高于 MnTi-HT 的 $236\text{ }\mu\text{g/g}$, 说明制备方法对吸附剂的脱汞性能有较大影响。 MnTi-DP 吸附剂中 Mn 含量较高, Mn^{4+} 含量约为 34%, 远高于 MnTi-HT 的 Mn^{4+} (22%); MnTi-DP 中化学吸附态氧和晶格氧的强度均高于 MnTi-HT , 表明 MnTi-DP 中化学吸附态氧的总体含量高于 MnTi-HT , 有利于增强 MnTi-DP 还原特性, 提高脱汞能力。

关键词: 锰; 脱汞; 水热合成法; 沉积-沉淀法

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2015)02-0072-05

Effects of preparation method on $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ sorbent for Hg^0 removalZHANG Zhihui¹, LU Hao¹, ZHANG Anchao¹, WEN Xiaoping¹, ZHOU Changsong², SUN Lushi²

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China;

2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Aiming at the difficulty of Hg^0 removal from flue gas because of its indissolubility in water, the $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ sorbents were prepared by hydrothermal synthesis method (HT) and deposition-precipitation method (DP) and characterized by N_2 adsorption/desorption, TEM, XRD, $\text{H}_2\text{-TPR}$ and XPS. The Hg^0 capacities of the two sorbents were investigated in a laboratory-scale fixed-bed reactor. The results showed that the physical characteristic wasn't the main contributor for higher Hg^0 removal. The Hg^0 capacity of MnTi-DP was about $620\text{ }\mu\text{g/g}$ which was greatly higher than that of MnTi-HT ($236\text{ }\mu\text{g/g}$). It indicated that the preparation method had a great influence on sorbent performance. The Mn^{4+} content in MnTi-DP was 34%, while it was 22% in MnTi-HT . The higher intensity of chemisorbed oxygen and lattice oxygen in MnTi-DP showed that there was more total chemisorbed oxygen in MnTi-DP than that in MnTi-HT . A lot of chemisorbed oxygen enhanced the reduction ability of sorbent which played an important role in Hg^0 removal.

Key words: manganese; mercury removal; hydrothermal synthesis method; deposition-precipitation method

0 引 言

汞污染是全球性问题, 已在世界范围内引起广泛关注。燃煤电站是人为汞排放的主要来源^[1]。

燃煤烟气中的汞主要以单质汞 (Hg^0)、二价汞 (Hg^{2+}) 和颗粒态汞 (Hg^p) 3 种形式存在。 Hg^0 熔点低、易挥发且难溶于水, 与 Hg^{2+} 和 Hg^p 相比更难从烟气中脱除。如何经济有效地控制燃煤烟气中 Hg^0

收稿日期: 2015-01-27; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.016

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51306046, 51376073); 河南理工大学青年骨干教师资助项目 (YBT2013004)

作者简介: 张志会 (1989—), 男, 河南洛阳人, 硕士研究生, 从事燃煤烟气多种污染物控制技术的研究。E-mail: zhangzhphu@qq.com。通讯作者:

路 好, E-mail: luhao813@qq.com

引用格式: 张志会, 路 好, 张安超, 等. 制备方法对 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 吸附剂脱汞性能的影响[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 72-76.

ZHANG Zhihui, LU Hao, ZHANG Anchao, et al. Effects of preparation method on $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ sorbent for Hg^0 removal[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 72-76.

排放是当今汞污染控制领域的难题^[2]。近年来,由于金属氧化物吸附剂/催化剂价格低廉、脱汞性能高效,已在燃煤烟气脱汞领域得到广泛研究^[3]。诸多过渡金属氧化物中,以锰氧化物(MnO_x)为主的吸附剂/催化剂对 Hg^0 具有较强的吸附能力和氧化活性^[3-8]。Ji 等^[6]以 CO 为还原剂,发现 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂不仅具有较强的 Hg^0 吸附能力,低温选择性催化还原技术(SCR)下还具有较高的脱硝效率。Qiao 等^[7]在 HCl 参与的条件下,考察了 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 Hg^0 的脱除活性,结果表明,150 °C 时 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的脱汞效率高达 90%。已有研究表明,吸附剂/催化剂制备方法不同时,其活性差别亦较大。Reddy Putluru 等^[9]采用浸渍法和沉积-沉淀法制备了 Mn/TiO_2 和 $\text{Mn-Fe}/\text{TiO}_2$ 吸附剂,发现同等条件下沉积-沉淀法制备的 SCR 催化剂的脱硝活性优于浸渍法。Gao 等^[10]采用浸渍法、共沉淀法和溶胶-凝胶法制备了 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂,发现溶胶-凝胶法制备的催化剂具有良好的脱硝性能和抗硫活性。由此可见,吸附剂/催化剂的制备方法对其活性具有一定影响。锰基吸附剂/催化剂在燃煤烟气脱汞方面的研究较多,但制备方法对其脱汞性能影响的报道还很少见。基于此,笔者以水热合成法和沉积-沉淀法制备的 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 吸附剂为研究对象,考察基本烟气条件下 2 种吸附剂对 Hg^0 的吸附性能,利用 N_2 吸附/脱附,透射电子显微镜(TEM),X 射线衍射(XRD)、 H_2 -程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段对吸附剂进行表征,以期揭示 2 种制备方法下吸附剂脱汞活性与结构的关系。

1 试验部分

1.1 吸附剂制备

采用水热合成法和沉积-沉淀法制备 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 吸附剂,其中 Mn/Ti 物质的量比为 1/10。

水热合成法:将 25 mL 无水乙醇和 25 mL 去离子水加入烧杯中,缓慢加入 8 mL 乙酸和 42.6 mL 钛酸丁酯并搅拌均匀。磁力搅拌下再加入 2.91 mL 硝酸锰溶液(分析纯,质量分数为 50%),磁力搅拌 2 h 后,将所得溶液置于水热反应釜中,于真空烘箱中 180 °C 下反应 4 h。用去离子水洗涤至中性,置于 110 °C 烘箱中烘干 24 h,最后置于马弗炉中空气氛围下 450 °C 煅烧 5 h,研磨、筛分至 0.18 ~ 0.25 mm,

所得样品记为 MnTi-HT。

沉积-沉淀法:取 10 g 商业 TiO_2 (Degussa P25, 德国)溶于 80 mL 去离子水中并剧烈搅拌成浆状溶液;取 2.91 mL 硝酸锰加入上述溶液中并持续搅拌 1 h;再加入适量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (质量分数 15%) 和 NH_4HCO_3 (质量分数 15%) 混合溶液,直至溶液 pH=10。然后,置于 60 °C 水浴锅中静置 2 h,洗涤、过滤至中性,置于 110 °C 烘箱中烘干 24 h,最后置于马弗炉中空气氛围下 450 °C 煅烧 5 h,研磨、筛分至 0.18 ~ 0.25 mm,所得样品记为 MnTi-DP。

1.2 试验台架

吸附剂活性评价试验在固定床反应器中完成,该装置主要由气源、汞渗透管、吸附床、温控炉和汞在线分析仪组成^[11]。由于已有较多文献深入研究了 SO_2 、NO 和 H_2O 对脱汞性能的影响^[12-13],本文不做深入研究。为快速得到制备方法对吸附剂活性的直观评价,试验在基本烟气成分(N_2 、 O_2 和 CO_2)下完成,其中 O_2 和 CO_2 体积分数分别为 6% 和 12%, N_2 为平衡气。气体总流量为 1.0 L/min,进口 Hg^0 质量浓度约为 $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (标准状况下)。吸附剂用量为 50 mg,反应时间为 10 h。反应前后 Hg^0 质量浓度采用 SG-921 在线测汞仪(江苏江分电分析仪器有限公司)进行在线记录。试验采用美国环境保护署(EPA)推荐的 Ontario Hydro 方法,研究表明,吸附试验尾气中 Hg^{2+} 含量很少。Xie 等^[14]采用 SnCl_2 溶液还原脱汞尾气,并利用测汞仪再次检测发现,从固定床出来的废气中 Hg^{2+} 浓度基本可以忽略。因此, Hg^0 浓度的降低为吸附反应所致,且主要以吸附态氧化汞形式存在。吸附剂对 Hg^0 的吸附量 Q 为

$$Q = \frac{C_{\text{in}}}{m} \int_0^{t_1} \left(1 - \frac{C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \right) \cdot V \cdot dt$$

式中, C_{in} 、 C_{out} 分别表示反应器进口和出口的 Hg^0 质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; m 为吸附剂质量, g; t_1 为吸附反应的时间, min; V 为模拟烟气的体积流量, m^3/min 。

1.3 表征方法

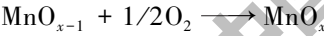
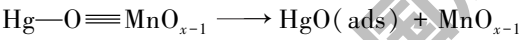
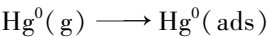
N_2 吸附/脱附分析在贝士德仪器科技(北京)有限公司的 3H-2000PS2 型比表面及孔径分析仪上完成。XRD 分析在德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行,测定条件为 Cu 靶(K_α),所加电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描步幅为 0.02°。TEM 测试在美国 FEI 公司的 Tecnai G20 型透射电

子显微镜上完成,加速电压为 200 kV。H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)试验在美国 Micromeritics 公司 Auto-Chem II 2920 型程序升温仪上完成,试验前样品在 Ar 氛围下 200 ℃ 预处理 2 h,样品用量约为 100 mg,还原组分为 15% H₂ 与 85% Ar,气流量为 30 mL/min,升温速率为 10 ℃/min,热导检测器(TCD)检测耗氢量,升温区间为 50 ~ 800 ℃。XPS 分析在美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪上进行,X 射线激发源为 Al Kα (Al 激光发射源的能量 $h\nu = 1486.6$ eV),能量分析器固定透过能为 30 eV,以 C 1s 结合能 284.6 eV 为内标。

2 结果与讨论

2.1 Hg⁰ 吸附量

在基本烟气成分下,MnTi-DP 对 Hg⁰ 的吸附量为 620 μg/g,远高于 MnTi-HT 的 236 μg/g,表明制备方法对吸附剂的脱汞性能有较大影响。2 种制备方法中,沉积-沉淀法制备的吸附剂具有良好的脱汞活性。Granite 等^[3] 指出金属氧化物对 Hg⁰ 的脱除遵循 Mars-Maessen 机理,反应式如下



即 Hg⁰ 先吸附在金属氧化物表面,后与吸附剂中的晶格氧或化学吸附态氧相结合生成氧化汞,消耗的晶格氧或化学吸附态氧可被气相中的 O₂ 补充,从而使金属氧化物吸附剂具备良好的脱汞效果。

2.2 吸附剂表征

2.2.1 N₂ 吸附/脱附与 TEM 分析

TiO₂ 和 2 种制备方法下 MnO_x-TiO₂ 的孔结构参数见表 1。

表 1 TiO₂ 和不同制备方法下吸附剂的孔结构参数

吸附剂	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔 径/nm
TiO ₂	49.63	0.260	20.56
MnTi-HT	128.87	0.224	6.98
MnTi-DP	48.76	0.214	17.67

由表 1 可知,TiO₂ 的比表面积、总孔容和平均孔径分别为 49.63 m²/g、0.260 cm³/g 和 20.56 nm。

与 TiO₂ 相比,MnTi-DP 的孔结构参数均有所降低,但降低幅度不大。MnTi-HT 吸附剂的比表面积大幅提高,其比表面积增加约 2.6 倍。通常情况下,比表面积越大,吸附剂对 Hg⁰ 等吸附质的物理吸附能力越强。然而,MnTi-HT 的脱汞能力远低于 MnTi-DP,说明对于 MnO_x-TiO₂ 吸附剂,物理吸附并不是其有效脱汞的主要因素^[15]。2 种制备方法下吸附剂的 TEM 分析如图 1 所示。由图 1 可知,与 MnTi-DP 相比,MnTi-HT 的粒径较小,且分散性较差。

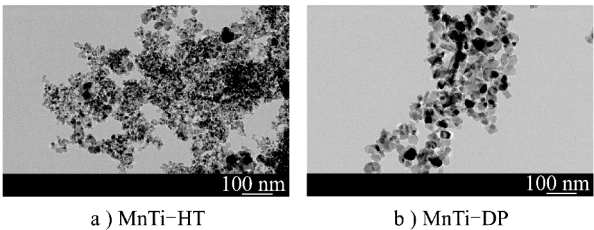


图 1 2 种制备方法下吸附剂的 TEM 分析

2.2.2 XRD 与 H₂-TPR 分析

2 种吸附剂的 XRD 分析如图 2 所示。

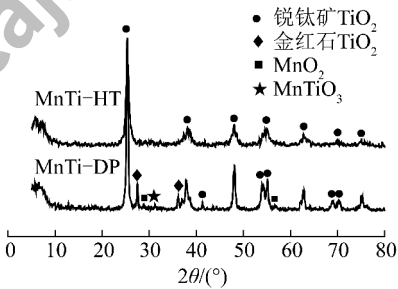


图 2 2 种制备方法下吸附剂的 XRD 分析

由图 2 可看出,MnTi-HT 中 TiO₂ 以锐钛矿为主,MnTi-DP 以锐钛矿和金红石混合形式存在,且以锐钛矿为主。与 MnTi-HT 相比,MnTi-DP 吸附剂在 2θ = 28.7° 和 56.7° (JCPDS 24-0735) 处出现了 MnO₂ 的特征衍射峰^[16],表明 MnTi-DP 吸附剂中 Mn 主要以 MnO₂ 形态存在。研究表明,MnO₂ 对 Hg⁰ 具有较强的催化氧化作用^[6-7,14]。另外,尽管吸附剂中 Mn/Ti 物质的量比高达 10%,但 MnTi-HT 吸附剂中并未发现明显的 MnO_x 特征衍射峰,可能是 MnO_x 在 TiO₂ 表面高度分散,也可能是吸附剂制备时的水洗过程导致部分锰氧化物流失。由此可见,制备方法的不同导致吸附剂表面活性成分和含量不同,进而影响吸附剂的活性。

采用 H₂-TPR 研究了 2 种吸附剂的还原特性,结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,MnTi-HT 出现了 3 个微弱

的还原峰,分别对应 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的还原^[17-18]。 MnTi-DP 出现的 2 个较强还原峰,分别对应 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}$ 的还原。对比发现, MnTi-DP 吸附剂的还原峰大幅前移,且 MnTi-DP 的耗氢量远大于 MnTi-HT ,表明 MnTi-DP 吸附剂中含有较多的氧化物。已有研究表明,还原特征的增强有利于吸附剂的脱汞活性^[15]。

2.2.3 XPS 分析

为进一步了解吸附剂表面各原子的存在形态及

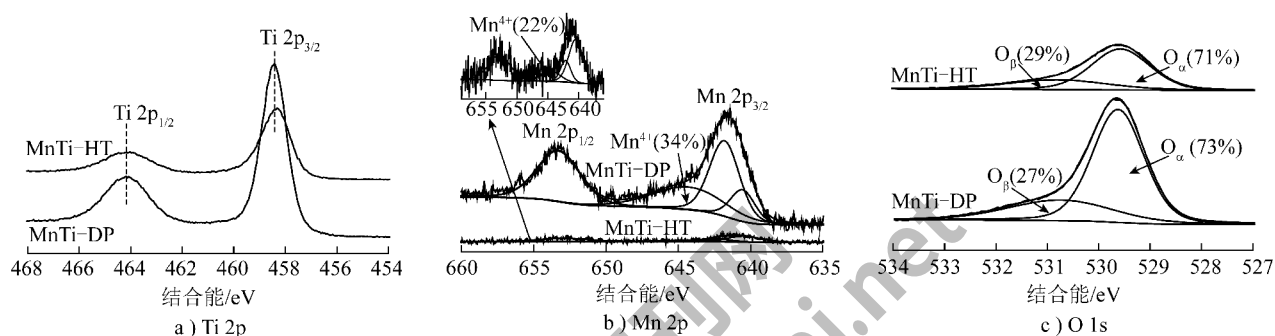


图 4 2 种制备方法下吸附剂中 Ti、Mn 和 O 的 XPS 分析

由图 4a 可知, MnTi-HT 和 MnTi-DP 分别在 464.4 和 458.7 eV 处存在 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 的特征峰,表明 2 种吸附剂中的钛均以 Ti^{4+} 形式存在。由图 4b 可知,吸附剂 MnTi-DP 和 MnTi-HT 的 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 峰出现在约 653.0 eV 处, $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 峰出现在约 641.8 eV 处,表明吸附剂中的 Mn 以 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的混合价态存在^[14]。同时 MnTi-DP 吸附剂中 Mn 的峰强度远强于 MnTi-HT ,说明 MnTi-DP 吸附剂中 Mn 含量较高,且 MnTi-DP 吸附剂中 Mn^{4+} 含量约为 34%,远高于 MnTi-HT 中的 Mn^{4+} (22%)。由图 4c 可知,2 种吸附剂中的 O 均以 2 种形式存在,位于 531.0 eV 处的特征峰归属于化学吸附态氧 (O_β), 529.6 eV 处的特征峰为金属氧化物中的晶格氧 (O_α)。可以看出,虽然 MnTi-DP 中化学吸附态氧的含量(27%)略低于 MnTi-HT (29%),但 MnTi-DP 中化学吸附态氧和晶格氧的强度均高于 MnTi-HT ,表明 MnTi-DP 中化学吸附态氧的总体含量高于 MnTi-HT ,这可能是 MnTi-DP 吸附剂具有较高脱汞效率的原因之一^[6-8]。

3 结 论

1) 与沉积-沉淀法相比, 水热合成法制备的 MnTi-HT 吸附剂具有较大的比表面积和较小的

表面含量,采用 XPS 方法对 2 种吸附剂进行表征,结果如图 4 所示。

平均孔径,但脱汞效果较差。 MnTi-DP 对 Hg^0 的吸附量为 620 $\mu\text{g/g}$,远高于 MnTi-HT 的 236 $\mu\text{g/g}$,表明物理吸附不是 $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ 吸附剂脱汞的主要因素。

2) MnTi-DP 吸附剂中 Mn 和 O 的峰强度远强于 MnTi-HT ,说明 MnTi-DP 吸附剂中 Mn 和 O 的含量较高,且 MnTi-DP 吸附剂中 Mn^{4+} 含量约为 34%,远高于 MnTi-HT 中的 Mn^{4+} 。与水热合成法相比,沉积-沉淀法制备的吸附剂不但可以提高表面 Mn、 Mn^{4+} 含量和化学态吸附氧含量,还可以增强其还原特性,使 MnTi-DP 具备良好的脱汞性能,表明制备方法对吸附剂的脱汞活性有较大影响。

参考文献:

- [1] Uddin M A, Yamada T, Ochiai R. Role of SO_2 for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon[J]. Energy and Fuels, 2008, 22(1): 2284-2289.
- [2] 史亚微,白中华,姜军清,等. 中国烟气脱汞技术研究现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 104-108.
- [3] Granite E J, Pennline H W, Hargis R A. Novel sorbents for mercury removal from flue gas[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000, 39(4): 1020-1029.
- [4] Yang S, Guo Y, Yan N, et al. Remarkable effect of the incorporation of titanium on the catalytic activity and SO_2 poisoning resistance of magnetic Mn-Fe spinel for elemental mercury capture[J].

- Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 101(3/4): 698-708.
- [5] He J, Reddy G K, Thiel S W, *et al.* Ceria-modified manganese oxide/titania materials for removal of elemental and oxidized mercury from flue gas [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2011, 115(49): 24300-24309.
- [6] Ji L, Sreekanth P M, Smirniotis P G, *et al.* Manganese oxide/titania materials for removal of NO_x and elemental mercury from flue gas [J]. Energy and Fuels, 2008, 22(4): 2299-2306.
- [7] Qiao S, Chen J, Li J, *et al.* Adsorption and catalytic oxidation of gaseous elemental mercury in flue gas over MnO_x/alumina [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48(7): 3317-3322.
- [8] Li J, Yan N, Qu Z, *et al.* Catalytic oxidation of elemental mercury over the modified catalyst Mn/α-Al₂O₃ at lower temperatures [J]. Environmental and Science Technology, 2010, 44(1): 426-431.
- [9] Reddy Putluru S S, Schill L, Jensen A D, *et al.* Mn/TiO₂ and Mn-Fe/TiO₂ catalysts synthesized by deposition precipitation-promising for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 628-635.
- [10] Gao X, Jiang Y, Fu Y, *et al.* Preparation and characterization of CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Catalysis Communications, 2010, 11(5): 465-469.
- [11] 张安超, 向军, 孙路石, 等. 改性壳聚糖吸附剂表征及脱除Hg⁰的实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2010, 31(9): 1607-1610.
- [12] 吴鹏, 苗文华, 姜军清, 等. 煤基吸附剂脱除燃煤电厂烟气中汞的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18(6): 102-105.
- [13] Li H, Wu C-Y, Li Y, *et al.* Role of flue gas components in mercury oxidation over TiO₂ supported MnO_x-CeO₂ mixed-oxide at low temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 243: 117-123.
- [14] Xie J, Qu Z, Yan N, *et al.* Novel regenerable sorbent based on Zr-Mn binary metal oxides for flue gas mercury retention and recovery [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 206-213.
- [15] Wan Q, Duan L, He K, *et al.* Removal of gaseous elemental mercury over a CeO₂-WO₃/TiO₂ nanocomposite in simulated coal-fired flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(2/3): 512-517.
- [16] Rezaei E, Soltan J. Low temperature oxidation of toluene by ozone over MnO_x/γ-Alumina and MnO_x/MCM-41 catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198/199: 482-490.
- [17] Khan A, Smirniotis P G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 280(1/2): 43-51.
- [18] Liu F, He H, Ding Y, *et al.* Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 93(1/2): 194-204.

(上接第71页)

是充分利用低温煤粉浓相燃烧为脱硫创造的有利条件,实现了煤粉燃烧与烟气净化的自闭合,达到了提高脱硫效率、降低脱硫成本的目的。

2)与湿式钠钙双碱法脱硫相比,NGD脱硫除尘一体化技术在耗水、占地、系统集成、工艺可操作性及运行成本等方面均具有明显优势。因此,该技术更适合高效煤粉工业锅炉。

3)在高效煤粉工业锅炉系统上进行脱硫工业示范。结果证实,在理想工况下,脱硫反应器出口SO₂排放质量浓度<100 mg/m³,脱硫效率>95%,装置达到了预期脱硫效果。

参考文献:

- [1] 王善武,吴晓云,张浩,等.中国工业锅炉行业年鉴(2009—2011) [R].上海:工业锅炉分会秘书处,2011:1-3.
- [2] 吴立新,陈贵锋,余洁,等.工业锅炉高效燃烧与污染控制技术的跟踪研究 [R].北京:煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院,2010:10-12.
- [3] GB 13271—2014,锅炉大气污染物排放标准 [S].
- [4] 马培根,房靖华,雷小云.关于煤粉工业锅炉的技术分析与政策思考 [J].环境与可持续发展,2011(5):55-56.
- [5] 赵钦新,王善武.我国工业锅炉未来发展分析 [J].工业锅炉,2007(1):1-9.
- [6] 何海军,纪任山,王乃继.高效煤粉工业锅炉的研发与应用 [J].煤炭科学技术,2009,37(11):1-4.
- [7] 梁兴.高效煤粉工业锅炉与水煤浆工业锅炉的对比分析 [J].洁净煤技术,2012,18(5):88-91.
- [8] 范玮.煤粉工业锅炉产业发展现状及投资分析 [J].洁净煤技术,2012,18(4):4-7.
- [9] 冯现河,尚庆雨,王乃继,等.新型大容量高效煤粉蒸汽锅炉 [J].工业锅炉,2013(2):8-14.
- [10] 罗伟,何海军,纪任山,等.高倍率灰钙循环耦合脱硫除尘技术研究 [J].煤化工,2012(5):73-75.
- [11] 李婷,肖翠微,张鑫,等.粉煤灰在燃煤锅炉烟气脱硫中的应用 [J].洁净煤技术,2013,19(5):82-84.
- [12] 周屈兰,刘尧祥,惠世恩.高钙粉煤灰直接应用于烟气脱硫的试验研究 [J].动力工程,2007,27(1):117-121.
- [13] 钱玲,侯浩波.简述粉煤灰在烟气脱硫方面的应用 [J].粉煤灰综合利用,2005(2):46-47.
- [14] 卢芬,刘书敏,郑原超,等.钠-钙双碱法烟气脱硫工艺 [J].广东化工,2010,37(3):159-160.
- [15] 高晓燕,张惠娟,韩玉霞.湿法烟气脱硫技术及其应用 [J].能源研究与应用,2008(3):43-45.