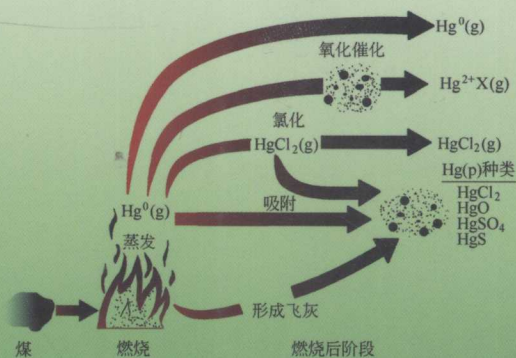


工业企业节能减排技术丛书

燃煤汞污染及其控制

王立刚 刘柏谦 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

工业企业节能减排技术 **丛书**

燃煤汞污染及其控制

王立刚 刘柏谦 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2008

内 容 简 介

本书在介绍当今世界流行的燃煤脱汞技术的基础上,论述了符合我国国情的残炭吸附脱汞技术以解决相关的燃煤汞污染问题。

本书前半部分讲述了燃煤汞污染物形成及演化规律,并系统介绍了目前主流的燃煤烟气汞污染控制技术及使用效果。本书后半部分介绍了作者研究的一套新型的闭路处理系统,该系统可使资源循环利用,并变废为利,此工艺具有良好的应用前景。

本书可供相关专业科技工作者及工程技术人员参考,也可作为高等学校研究生及本科高年级学生教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

燃煤汞污染及其控制/王立刚,刘柏谦著. —北京:
冶金工业出版社, 2008. 7

(工业企业节能减排技术丛书)

ISBN 978-7-5024-4578-2

I. 燃… II. ①王… ②刘… III. 汞—重金属
污染—污染防治—研究 IV. X758

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 089362 号

出版人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 王楠 美术编辑 张媛媛 版式设计 张青

责任校对 白迅 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4578-2

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 7 月第 1 版, 2008 年 7 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 5.625 印张; 148 千字; 167 页; 1-2000 册

19.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

出版者的话

近年来，我国经济快速增长，各项建设取得了巨大成就，但经济发展与资源、环境的矛盾却日趋尖锐。

国家“十一五”规划纲要提出，到2010年我国万元GDP能耗降低20%左右、主要污染物排放减少10%，并将其列为重要的约束性指标。为了国民经济的可持续发展和社会和谐，国家对实现节能减排目标的决心和工作力度前所未有。

实现节能减排目标面临的形势虽然十分严峻，但通过各行各业的努力，节能减排及其技术研发工作也取得了积极进展，为了总结经验，交流技术，推动节能减排技术的进步，冶金工业出版社将有重点地组织有实践经验的专家、技术人员，将其取得的最新科技成果及时归纳总结，撰写成著作，编入《工业企业节能减排丛书》陆续出版。同时，这也是让更多的科技工作者共享研究成果，记录我国工业企业节能减排技术的发展历程。

希望广大读者对本丛书的编辑出版多提宝贵意见，并欢迎有关专家踊跃参与编撰工作。

2008年4月

前 言

煤炭作为历史悠久的非清洁化石燃料，在世界各国得到广泛的应用，但是在使用过程中所产生的污染问题也一直困扰着人类。当前国内工业界对 SO_2 、 NO_x 等污染物关注较多，而对其中微量有害元素的大气污染研究不足，特别是对氟、汞等挥发性元素的大气环境污染还未引起足够重视。

汞污染物具有挥发性高、化学性质稳定等特点，在自然环境和生物有机体中具有累积性，其污染控制受到人们的普遍关注。但是汞污染物具有独特的物理及化学性质，使得其在污染控制方面的检测和捕获的难度较大。由于人类的普遍重视和不断努力，化工制造和金属冶炼工业的汞排放量已得到大幅度缩减。目前人们的关注重点已转向化石燃料燃烧和固体垃圾焚烧方面，在工业发达国家，如美国，这两方面就占整个人为汞污染物排放量的 85%，其中燃煤电厂每年向大气排放 77t 汞。

由燃煤而引起的汞危害主要表现在两方面。在煤炭燃烧过程中，由于高温的作用，赋存于煤中的绝大部分汞会伴随其他微量元素，以气相形式释放。气相汞经过烟气净化装置的处理，部分被飞灰颗粒组分吸附而进入燃煤固体产物流中，其余则直接进入大气层。排入大气中的汞会成为大气层污染物，进入燃煤飞灰的汞会在飞灰的利用和处理过程中产生潜在的危害。在现阶段，人们的关注目光主要集中在燃煤汞污染的大气危害，而对燃煤产物中的汞危害研究还极少涉及。

本书前半部分讲述了燃煤汞污染物形成及演化规律，并系统介绍目前主流的燃煤烟气汞污染控制技术及其使用效果。

本书后半部分基于国家自然科学基金资助项目(50306010)的研究,讲述了一套新型的闭路处理系统,包括从飞灰中分离未燃尽炭,残炭再生并作为活性炭的替代物重新喷入烟道气中。其中残炭再生过程中的回收汞可作为成品销售,而除炭后的达标飞灰可进行安全处理或综合利用。通过综合成本估算,本工艺系统显示出良好的应用前景。

针对目前燃煤电厂汞污染问题和飞灰未燃尽炭含量超标的问题,本着“以废制废”的思想,在介绍当今世界流行的燃煤脱汞技术的基础上,本书在后半部分还论述了符合我国国情的残炭吸附脱汞技术以解决相关的燃煤汞污染问题。

本书可供相关专业科技工作者及工程技术人员参考,也可作为高等学校研究生及本科高年级学生教学用书。

本书由北京科技大学王立刚负责撰写第1章、第2章、第4章一部分、第5章、第6章、第7章、第8章和第10章,北京科技大学刘柏谦负责撰写第3章、第4章一部分和第9章。

本书的试验研究部分得到了清华大学陈昌和教授的支持和帮助,浮选试验得到了中国矿业大学水煤浆实验室谢华老师、化学环境系矿物加工实验室刘文礼老师的帮助,飞灰及残炭的物化性质分析得到了清华大学分析中心王辉高级工程师、周群老师和中国矿业大学扫描电镜室许泽胜副教授、地质大学XRD分析室陈建华老师的帮助,在此表示衷心的感谢。

本书的部分研究成果承蒙国家自然科学基金的专项经费资助,特致诚挚谢意。感谢洛伊奖学金对本书的出版提供资助。

王立刚
2008年3月

目 录

1 概论	1
2 汞的基本性质及污染危害	4
2.1 汞的基本性质	4
2.1.1 汞的发现及历史应用	4
2.1.2 丰度及赋存状态	5
2.1.3 汞的冶炼	6
2.1.4 主要物理性质	7
2.1.5 主要化学性质	9
2.1.6 毒理学和危害	10
2.1.7 汞污染控制的相关标准和法规	11
2.2 大气圈中汞的种类及汞循环	14
2.2.1 汞的种类	14
2.2.2 大气圈汞污染源	15
2.2.3 大气圈汞循环	17
3 煤燃烧过程中汞污染物形成及演化的热力学过程	19
4 燃煤汞污染现状及控制	24
4.1 中国原煤及燃煤产物中汞的含量	24
4.1.1 中国原煤中汞的含量	24
4.1.2 飞灰和底灰中汞的含量	27
4.1.3 飞灰中汞的粒度分布	28
4.2 中国燃煤汞排放	29
4.2.1 中国燃煤汞排放的环境风险	31
4.2.2 中国和美国燃煤电厂汞排放状况的比较	32
4.3 当今燃煤汞污染控制综述	33

4.3.1	洗选煤技术	34
4.3.2	锅炉中捕集	36
4.3.3	除尘器捕获	38
4.3.4	吸附剂喷射方法	38
4.3.5	湿法脱硫工艺	58
4.3.6	选择性催化还原剂	61
4.3.7	组合工艺	61
4.3.8	电晕放电等离子体技术	62
4.3.9	活性炭汞脱除机理的研究	63
4.3.10	未燃残炭对燃煤烟气中汞的脱除研究	64
4.4	汞污染控制技术的发展趋势	65
4.5	结论	67
5	飞灰未燃尽残炭的浮选柱分离	70
5.1	燃煤飞灰的基本性质	70
5.1.1	形态特征	70
5.1.2	化学成分	70
5.1.3	物相组成及其他性质	71
5.2	飞灰的综合利用	72
5.2.1	燃煤飞灰的资源特性	73
5.2.2	燃煤飞灰的利用现状	75
5.3	飞灰残炭的分离技术	75
5.3.1	浮游分选	75
5.3.2	电选	77
5.3.3	重力分选	79
5.4	双射流浮选柱的设计特点及配套流程	81
5.4.1	设计特点	81
5.4.2	配套流程	82
5.5	入料的物化性质	83
5.6	残炭浮选柱的分离	84
5.6.1	浆料制备	84

5.6.2	浮选柱分选过程	85
5.6.3	结果分析	86
5.7	结论	90
6	飞灰汞分布及残炭物化性质	92
6.1	飞灰来源和分析方法	92
6.2	飞灰各组分的汞分布	93
6.3	残炭粒径分布	93
6.4	残炭化学组成	95
6.5	残炭单体微晶结构	96
6.6	残炭微观形态	101
6.6.1	原状灰微观形貌观察	101
6.6.2	残炭微观形貌观察	101
6.7	残炭比表面积及孔径/体积分布	105
6.8	残炭的表面官能团	113
6.9	结论	114
7	分离残炭对气相汞的模拟吸附试验	116
7.1	吸附的有关概念	116
7.1.1	定义	116
7.1.2	物理吸附和化学吸附	116
7.1.3	物理吸附的势能	117
7.1.4	吸附焓/热	119
7.1.5	毛细管凝结	121
7.1.6	吸附等温线和吸附回线	122
7.1.7	吸附研究中的重要变量	123
7.2	试验原料	123
7.3	气相汞发生系统	124
7.4	气相汞分析	125
7.5	实验过程	126
7.5.1	静态吸附实验	126

7.5.2 动态吸附实验	127
7.6 测试结果	128
7.6.1 未燃残炭和商业活性炭的汞吸附特性	128
7.6.2 残炭的动态吸附试验	129
7.7 吸附机理	132
7.7.1 试验残炭吸附等温线分析	132
7.7.2 活性点位的汞吸附	135
7.7.3 汞在炭质上吸附的概念模型	138
7.7.4 凝结机理	140
7.8 汞吸附等温线的数学描述	141
7.9 结论	146
8 载汞残炭的汞脱附研究	148
8.1 概述	148
8.2 试验原料制备	149
8.3 试验步骤	149
8.4 试验结果	149
8.5 再生残炭的汞吸附试验	150
8.6 结论	151
9 燃煤电厂汞污染控制成本估计	152
索 引	158
参考文献	162

1 概 论

人类很早就发现并利用金属汞。在汞的提炼和利用过程中，人类也随之认识到汞对人体健康和自然环境的危害。汞污染物具有挥发性高、化学性质稳定等特点，在自然环境中不易分解，可持续累积（如甲基汞），且对神经健康有持续危害。在 1999 年的美国洁净空气修正案（CAAA）中被定为主要的大气污染有害微量元素之一。因为汞污染物在自然环境和生物有机体中具有累积性，所以其污染控制受到了人们的普遍关注。但是汞污染物具有独特的物理及化学特征，使得其在污染控制方面的检测和捕获难度较大。

人为的汞污染物排放源有多种类型，从 1970 年起，由于人们的普遍重视和不断努力，化工制造和金属冶炼工业的汞排放量已大幅度缩减，目前人们的关注重点已转向化石燃料燃烧和固体废物焚烧方面。在工业化发达国家，如美国，这两方面就占整个人为汞污染物排放量的 85%，其中燃煤电厂每年向大气排放 77t 汞。

由燃煤而引起的汞危害主要表现在两方面。在煤炭燃烧过程中，由于高温的作用，赋存于煤中的绝大部分汞会伴随其他微量元素，以气相形式释放。气相汞经过烟气净化装置的处理，部分被飞灰颗粒组分吸附而进入燃煤固体产物流中，其余则直接进入大气层。排入大气中的汞会成为大气层污染物，进入燃煤飞灰的汞会在飞灰的利用和处理过程中产生潜在性的危害。现阶段人们主要关注燃煤汞污染的大气危害，而对燃煤产物中的汞危害研究还极少涉及。

因为燃煤烟气的独特性质，所以燃煤汞污染的控制对工程界具有挑战性。首先，燃煤烟气中的汞污染物以多种形式存在，包

括单质气相汞、气相氯化汞及氧化汞、固相硫酸汞及氯化汞等。再者，燃煤烟气中汞的质量浓度非常之低（ $4 \sim 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。另外，烟气的流量较高（可高达 $1300 \text{m}^3/\text{s}$ ）。

到目前为止，从气相流中脱除汞的工程技术可分为液相湿法吸附、金属汞齐化法和吸附剂吸附法等。其中吸附剂吸附法在自然气流、氯-碱加工车间的通风气流和各种燃烧过程中烟气汞脱除方面得到广泛应用。最常应用的吸附剂是活性炭、沸石或其化学浸渍态。最近，有分离提取固体废物组分作吸附剂的报道，如从燃煤飞灰中回收未燃残炭和使用焚化烟灰^[1,2]。

对于燃煤烟气的汞污染控制，活性炭是主流吸附剂。可应用于固定床吸附和直接喷入烟道气流中。其中活性炭过滤床在欧洲得到广泛应用，而在美国则更多地使用活性炭喷入技术，其在控制固体废物焚化的汞污染问题更加有效。美国电力研究院（EPRI）于1996年对此项技术在现行应用规模上进行了一系列综合检验和评估。结果表明此技术存在运行费用高和飞灰对载汞炭粒的潜在污染问题，2000年8月美国国家科学研究院完成了对自然环境中汞污染物控制的系统研究，提出每天每千克体重汞的摄入量超过 $0.1 \mu\text{g}$ 将会对婴幼儿的神经和发育造成显著危害。2000年11月美国环保局提出到2007年燃煤锅炉汞的排放量应得到控制。完整的燃煤电厂汞排放标准在2004年出台，并在2007年得到完全推广，整个时间表的制定为发展相应的汞污染控制技术提供了缓冲时间。在目前，没有一项污染控制技术能够在燃烧不同类型煤炭的各种燃烧系统中均达到较高控制标准，因此要达到预期目标可能会面临重大挑战。现有主流的燃煤汞污染控制技术成本比较高，每脱除 1kg 汞的技术成本为 $\$ 11023 \sim 61728$ ^[3]，折合到电价中的涨幅为 $0.1 \sim 0.8$ 美分/ $(\text{kW} \cdot \text{h})$ ，越小电厂（200MW），其电价涨幅值越高。美国环保局（EPA）经济评估表明活性炭喷射技术的应用可导致燃煤电价增加4.4%，而其中价格增长的95%来自活性炭的成本。因此，廉价吸附剂的应用，协同其他因素，是此项技术能在燃煤汞污染控制

方面成功商业化应用的关键因素。所以本书在后半部分提出一套闭路系统以处理燃煤汞污染问题，并研究与此相关的基本理论问题。

在此系统中，从燃煤飞灰中分离得到的未燃残炭，作为吸附剂应用于常规炭粉喷入技术中，以控制燃煤汞污染。包括从飞灰中分离载汞残炭、残炭的再生和汞的脱附和回收，并将再生残炭回注至燃煤烟气中。该系统的应用有助于解决燃煤电厂所存在的双重汞污染问题。

其中的具体研究内容涉及到：

- (1) 高效的飞灰残炭浮选柱分离工艺；
- (2) 飞灰颗粒组分中汞的赋存分布；
- (3) 分离残炭的基本吸附特性；
- (4) 未燃残炭的汞吸附等温线研究。

实验选择测试不同类型的飞灰及残炭样品，并选择商业气相吸附活性炭样品做平行对比试验。其中汞吸附模拟试验为本研究的重点，分析的重点放在吸附等温线和吸附机理解释和处理方面。

虽然本研究针对燃煤电厂烟气的汞污染控制，但此技术可拓展至其他含汞气流的污染控制，如焚化炉烟气、自然气流和氯-碱加工车间的通风气流等，并具有潜在应用价值。

2 汞的基本性质及污染危害

本章主要内容包括：汞的一般性质、汞排放源特点、燃煤烟气中的汞系污染物类型、当前主要的汞污染控制技术和从飞灰中分离富集残炭的技术回顾。

2.1 汞的基本性质

2.1.1 汞的发现及历史应用

人类利用汞的历史悠久。20 世纪初中国河南省安阳县出土的殷墟遗址文物中，就有涂饰优质朱砂的矛戈盔甲。另外，在大约建于公元前 1500 年的埃及古墓中，也发现了用朱砂作颜料的事实。这些考古发现表明，早在几千年前具有鲜艳红色的天然硫化汞就被人类应用于装饰艺术了。

在中国出土的公元前三四世纪的青铜文物上有镀金技术，根据历史记载推断，这种技术为汞齐“镀金（镑金）法”。例如汉武帝（公元前 140 ~ 公元前 88 年）时，司马迁所著《史记·封禅书》^[4]中，记有“丹沙化为黄金”，故可认为当时人类已能利用金属汞了。

古代文学史所公认的最重要著作之一，由后汉许慎所著的收录约一万条字义的《说文解字》^[5]中，指出“丹”字的来源是由“井”字内加“、”这一象形文字演变而来，并说明：“丹者，巴越之赤石”。此字象征取丹之井及代表井中之石的“、”。所以丹字指的就是硫化汞。

《史记》中也记述有这类采掘方法的内容，如“巴蜀（今之四川省）因能坚守先祖之丹穴，得以致富而自立”。这段记载较《说文解字》更早。

后汉时期所编的《神农本草经》^[6]中记载有“水银”条目，其注释为：“别名汞，有治恶疮、疥癣、寄生虫性秃发及堕胎之效”且“可溶化金钗钢锡”。可以看出，当时对其疗效的记载与现今的汞软膏完全一致；而且，当时已充分掌握了有关汞齐的丰富知识。该书以“丹沙”为名记载有硫化汞条目，其注释中除有长生不老或今称为镇静剂等的药效之外，尚记述有“能转化为汞”的字句，这表明在公元前人类业已掌握了用硫化汞冶炼出金属汞的技术。

现代的天然硫化汞矿石称为辰砂，因为“以辰州产者品质最佳，故称辰砂”^[7]。辰州位于今之湖南省。昔日中国的主要产汞地区，以长江中游的内陆山区为最盛，尚有甘肃省东部及盛产越砂的广西山区；15世纪以前，上述地区为我国三大产汞地区。

2.1.2 丰度及赋存状态

汞的地壳丰度平均值为 $8 \times 10^{-6}\%$ ，微量金属矿床一般多见于以火成岩为母岩的矿床中。原始矿床是由含有岩石成分和各种金属元素的熔融岩浆，在地壳内凝固过程中形成。汞含量在 0.1% 以上的矿石具有经济价值；但对现代冶炼技术来说，矿石中汞含量最好在 0.2% ~ 0.3% 左右，故一般将高、低品位矿石混合冶炼。从世界范围看，辰砂及天然汞是最主要的矿石；已知的汞矿石还有：汞齐（Amalgam Ag-Hg）、晒汞矿（Hg-Se）、硫汞锑矿（Livingstonite $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ ）、橙红石矿（Montroydite HgO ）、氯汞矿（Eglestonite $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}$ ）、铍汞矿（Mosesite Hg-NH_4 ）、碲汞矿（Coloradoite HgTe ）等。表 2-1 列举了不同岩石、化石燃料及城市固体垃圾中汞的丰度水平。

表 2-1 地壳岩石和人为排放固体废物的平均汞含量

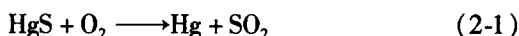
来源	平均汞含量	报告者
酸性火成岩	$4 \times 10^{-6}\%$	A. Buhorpanob (1956)
碱性火成岩	$9 \times 10^{-6}\%$	A. Buhorpanob (1956)
超碱性火成岩	$1 \times 10^{-6}\%$	A. Buhorpanob (1956)

续表 2-1

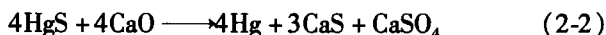
来源	平均汞含量	报告者
火成岩	$(8 \sim 50) \times 10^{-6} \%$	A. Rankan (1950)
石灰岩	$3 \times 10^{-6} \%$	K. P. Krauskopt (1955)
砂岩	$(1 \sim 3) \times 10^{-5} \%$	K. P. Krauskopt (1955)
页岩	$4 \times 10^{-5} \%$	K. P. Krauskopt (1955)
花岗岩	$8 \times 10^{-6} \%$	K. Turekiank (1961)
玄武岩	$9 \times 10^{-6} \%$	K. Turekiank (1961)
变质岩	$(0.2 \sim 10) \times 10^{-6} \%$	U. S. Geolog. Surv. (1970)
变质泥岩	$(0.2 \sim 250) \times 10^{-6} \%$	U. S. Geolog. Surv. (1970)
煤	$[1 \sim 500 (30)] \times 10^{-6} \%$	Fergusson (1990)
铅/铜精矿	$2 \times 10^{-3} \%$	Bodle et al.
天然气	$180 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Smith (1987)
城市固体垃圾	$(3 \sim 5) \times 10^{-4} \%$	Radian Corjip. (1988)

2.1.3 汞的冶炼

早在公元前，人类就根据将辰砂加高温使汞气化，然后冷却生成金属汞滴的简单原理，以辰砂为原料进行了汞的制造。在现代冶炼法中，由烧结气体形成的烟道烟袋内，可用肉眼观察到金属汞微粒，分析结果表明金属汞含量达 97%。由此也可推测，辰砂矿的烧结冶炼法，是自古以来就已为人所熟知的方法。古代文献中载有许多关于炼汞法的图解，其具体方法是将辰砂矿石及生石灰等装入锅灶内，用薪柴在外部加热；锅中形成的汞蒸气经导管引入水瓮，使其在瓮壁或水中冷却而形成金属汞滴。这种技术，即使在今天，也仍然在回收废催化剂中汞等手工业中沿用。在通风式操作法中，其化学反应式如下：



在用生石灰或铁屑做脱硫剂的方法中，其化学反应式如下：





后一方法多用于冶炼高品位矿石，而处理含有低品位矿石的大量矿石时，主要应用前一种空气氧化法。这类方法的加热温度通常为 600 ~ 700℃，用以保持适宜的汞蒸气压。

2.1.4 主要物理性质

汞的原子序数为 80，相对原子质量为 200.59，是常温下呈液态的唯一金属，难溶于水。液态汞呈银白色金属光泽，汞的主要物理性质见表 2-2。其中与本研究有关的物理性质主要为熔点、沸点和蒸气压。

表 2-2 汞的主要物理性质

原子序数	80
电子构造	5d ¹⁰ 6s ²
熔点/℃	-38.87
沸点/℃	356.58
黏度/Pa·s	1.685 × 10 ³ (0℃), 1.407 × 10 ³ (50℃), 1.240 × 10 ³ (100℃)
表面张力/N·m ⁻¹	0.464
溶解度(水, 20℃)/g·100mL ⁻¹	2 × 10 ⁻⁶
熔解热/kJ·g ⁻¹	11.7152
蒸发热/kJ·g ⁻¹	283.6752
热导率/W·(m·K) ⁻¹	8.34
原子半径/nm	0.144
质量热容/J·(kg·K) ⁻¹	141(0℃), 140(25℃), 138(100℃)
电负性	1.9
电离能/kJ·mol	1008(I ₁), 1777.4(I ₂)

汞蒸气压显著 (20℃时为 15mg/m³; 100℃时为 72 mg/m³)，可用式 (2-4) 计算，

$$\log P_0 = -\frac{0.05223a}{T} + 7.752 \quad (2-4)$$