

# 湿法脱硫工艺对燃煤烟气中汞再析出及抑制研究

武成利 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

# 湿法脱硫工艺对燃煤烟气中 汞再析出及抑制研究

武成利 著

中国矿业大学出版社

## 内 容 简 介

本书主要介绍了燃煤电厂空气污染控制装置对汞的释放规律、湿法脱硫工艺对燃煤烟气中零价汞再析出的影响因素和机理、采用外加剂对零价汞再析出进行抑制研究。全书分为七章:第一章绪论;第二章燃煤电厂烟气污染物控制装置对汞形态转化和脱除的研究;第三章不同湿法脱硫工艺对汞脱除的研究;第四章湿法脱硫模拟装置中零价汞再析出研究;第五章化学添加剂对控制零价汞再析出的试验研究;第六章燃煤电厂脱硫浆液零价汞再析出及抑制试验研究;第七章总结与展望。

本书可以作为环境工程、环境科学和环境化学等专业的研究人员和教学人员的参考用书。本书亦可作为从事环境评价、环境工程设计、生产、管理和开发的工程技术人员的参考用书。

## 图书在版编目(CIP)数据

湿法脱硫工艺对燃煤烟气中汞再析出及抑制研究/武成利著.  
—徐州:中国矿业大学出版社, 2016.5  
ISBN 978-7-5646-2825-3

I. ①湿… II. ①武… III. ①煤烟污染—湿法脱硫—  
烟气脱硫—影响—汞污染—污染控制—研究 IV. ①X701.3②X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 214285 号

书 名 湿法脱硫工艺对燃煤烟气中汞再析出及抑制研究  
著 者 武成利  
责任编辑 于世连 何晓惠  
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司  
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)  
营销热线 (0516)83885307 83884995  
出版服务 (0516)83885767 83884920  
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com  
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司  
开 本 787×1092 1/16 印张 7.25 字数 181 千字  
版次印次 2016 年 5 月第 1 版 2016 年 5 月第 1 次印刷  
定 价 42.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

## 前 言

汞污染已经成为世界关注的焦点。利用 EPA 认定的标准方法安大略法 (OHM) 采集美国燃煤电厂烟气中各种形态的汞 (零价汞、氧化态汞和颗粒态汞); 在美国西肯塔基大学燃烧科学与环境研究所建立实验室规模的湿法脱硫模拟系统, 对氧化态汞在浆液中还原成零价汞进行模拟, 研究各操作参数对零价汞再析出的影响, 并采用化学添加剂对零价汞再析出进行抑制。

本书对一代表性的 190 MW 旋风锅炉燃煤机组的各个污染物控制装置进出口处烟气中汞进行现场采样并进行浓度分析。当催化还原脱硝装置 (SCR) 关闭时, 在 SCR 进口处零价汞占烟气中总汞的绝大多数比例 (占 74.0%~98.0%); 当催化还原脱硝装置 (SCR) 运行时, 在 SCR 进口处零价汞占烟气中总汞的比例为 30.0%~70.0%。煤中氯含量影响烟气中汞的形态变化, 氯含量高, 氧化态汞比例高。催化还原脱硝装置具有氧化零价汞的作用, 其氧化效率达到 71.0%。冷侧静电除尘器能通过飞灰脱除颗粒态汞。在非臭氧季节, 静电除尘器对汞的捕获效率范围为 2.6%~5.8%。在臭氧季节, 静电除尘器对汞的捕获效率稍高, 捕获范围为 7.9%~15.1%。在 SCR 关闭时, 湿法脱硫的总汞脱除效率为 54.9%~68.8%; 在 SCR 运行时, 湿法脱硫的总汞脱除效率为 78.0%~90.2%。因此, 湿法脱硫系统被认为是一种经济并且除汞和除污染物的联合控制技术。燃煤机组的汞质量平衡率为 0.84~1.08, 对各污染物控制装置的除汞贡献率进行了衡算, 结果表明: 湿法脱硫系统具有较高的脱汞效率, 臭氧季节其脱汞效率达到近 90.0%, 飞灰和底灰对除汞的贡献率较小。

本书研究了四套湿法脱硫系统对汞的形态转化和总汞脱除效率。SCR 运行和关闭时相比较, 除了机组 4 外, 经过湿法脱硫系统获得较高的总汞脱除效率, SCR 运行时效果好于 SCR 关闭时效果。经过 SCR 关闭时的四套湿法脱硫系统, 烟气中总汞脱除效率为 30.89%~77.39%, 而在 SCR 运行时, 烟气中总汞脱除效率为 37.84%~89.47%。在机组 2 和机组 4, 经过湿法脱硫系统出现零价汞的再析出现象, 零价汞再析出是由于浆液中含有的亚硫酸根离子和低化合价的过渡金属离子还原氧化态汞生成零价汞; 而在机组 1 和机组 3 未发现汞再析出现象。

作者建立了湿法脱硫模拟装置对零价汞再析出现象进行了模拟。氧化态汞采用微量注射器按照设定的注射速度注入到浆液中, 模拟了烟气中的氧化态汞溶于脱硫系统浆液的过程。基线测试选用了氧化钙浆液。随着氧化态汞的

注入,氧化钙浆液中未发现零价汞再析出现象,说明氧化态汞没有在氧化钙浆液 中发生转化。使用亚硫酸钠浆液模拟了双碱法脱硫系统。亚硫酸钠具有较好的溶解性。亚硫酸钠浆液中含有较高浓度的亚硫酸根离子,导致零价汞再析出率高,达到 36%。使用亚硫酸钙浆液模拟了自然氧化或限制氧化的石灰石—石膏湿法脱硫系统。由于亚硫酸钙在浆液中难溶,亚硫酸钙浆液的零价汞再析出程度稍弱。使用亚硫酸钙和硫酸钙浆液模拟了强制氧化石灰石—石膏湿法脱硫系统,系统中有较弱的零价汞再析出。对不同操作条件(温度、浆液 pH 值、氧气浓度和不同载气)对零价汞再析出进行了考察。测试结果表明: HCl 和 NO 浓度对零价汞再析出影响不大,而  $\text{SO}_2$  浓度对零价汞再析出有一定的影响。低化合价的过渡金属离子( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{AsO}_2^-$ 、 $\text{Cu}^+$  和  $\text{Sn}^{2+}$ )和高价离子( $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ )配制成毫摩尔每升浓度级的稀溶液,模拟了脱硫浆液中的微量过渡金属离子,测试结果表明:  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{AsO}_2^-$  和  $\text{Cu}^+$  能使氧化态汞还原,这些离子浓度愈高,其还原氧化态汞的能力愈强,而  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  不能使氧化态汞还原。对相同条件下的零价汞浓度趋势线进行了积分计算,定量比较了零价汞再析出率,比较结果得出,离子还原氧化态汞的能力顺序为:  $\text{Sn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{AsO}_2^- > \text{Ni}^{2+}$ 。溶液的氧化还原电位和零价汞再析出存在一定性关系:浆液的氧化还原电位(ORP)为负值,能发生零价汞的再析出现象;浆液的 ORP 为正值,不能出现零价汞的再析出。

由于  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{I}^-$  能与浆液中的氧化态汞生成不溶的沉淀  $\text{HgS}$  和  $\text{HgI}_2$ ,选择含  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{I}^-$  物质(如  $\text{Na}_2\text{S}_4$ 、TMT-15 和  $\text{NaHS}$  及  $\text{HI}$ )作为添加剂,考察了不同添加量抑制零价汞再析出效率的影响,并进行了定量评价。从零价汞再析出控制效果看, $\text{Na}_2\text{S}_4$  添加剂控制效果最好, $\text{HI}$  添加剂控制效果最差。从环境友好、操作安全性和副产物的利用来看,TMT-15 是较好的添加剂;当 TMT-15 添加量为 0.000 5%(V/V)时,抑制零价汞再析出效率为 70.42%。对 TMT 加入抑制零价汞再析出试验进行了汞的质量平衡评价。对实验室自制 PY 系列添加剂抑制零价汞再析出的效果进行了评价。

对燃煤电厂的循环脱硫浆液和脱硫废水进行了零价汞再析出及其抑制的实验室研究。自循环脱硫浆液中释放的零价汞浓度迅速升到  $14\ 000\ \text{ng}/\text{Nm}^3$  左右;而脱硫废水中含有较弱的还原性离子,所以随载气释放的零价汞浓度较低(为  $1\ 380\ \text{ng}/\text{Nm}^3$  左右),并且零价汞短时间释放出来。分别对原料、焙烧产物和焙烧吸收液三种添加剂抑制零价汞再析出的效果进行评价。

本书是在董众兵教授和曹晏教授精心指导下完成的,在此表示衷心的感谢!由于作者水平有限,书中存在不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

作 者

2016 年 4 月

## 目 录

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论                        | 1  |
| 1.1 本书研究内容的背景                   | 1  |
| 1.2 本书研究内容的提出                   | 1  |
| 1.3 文献综述                        | 2  |
| 第 2 章 燃煤电厂烟气污染物控制装置对汞形态转化和脱除的研究 | 20 |
| 2.1 引言                          | 20 |
| 2.2 采样方法与设备材料                   | 21 |
| 2.3 测试机组                        | 28 |
| 2.4 结果与讨论                       | 30 |
| 2.5 本章小结                        | 40 |
| 第 3 章 不同湿法脱硫工艺对汞脱除的研究           | 41 |
| 3.1 引言                          | 41 |
| 3.2 测试部分                        | 41 |
| 3.3 结果与讨论                       | 43 |
| 3.4 本章小结                        | 54 |
| 第 4 章 湿法脱硫模拟装置中零价汞再析出研究         | 56 |
| 4.1 引言                          | 56 |
| 4.2 试验部分                        | 57 |
| 4.3 亚硫酸根离子对零价汞再析出的影响            | 60 |
| 4.4 过渡金属离子对零价汞再析出的影响            | 69 |
| 4.5 本章小结                        | 74 |
| 第 5 章 化学添加剂对控制零价汞再析出的试验研究       | 76 |
| 5.1 引言                          | 76 |
| 5.2 试验部分                        | 76 |
| 5.3 试验结果与讨论                     | 77 |
| 5.4 本章小结                        | 90 |
| 第 6 章 燃煤电厂脱硫浆液零价汞再析出及抑制试验研究     | 92 |
| 6.1 引言                          | 92 |

|                 |            |     |
|-----------------|------------|-----|
| 6.2             | 试验部分.....  | 92  |
| 6.3             | 结果与讨论..... | 93  |
| 6.4             | 本章小结.....  | 97  |
| 第7章 总结与展望 ..... |            | 98  |
| 7.1             | 总结.....    | 98  |
| 7.2             | 建议与展望..... | 99  |
| 参考文献.....       |            | 101 |

# 第1章 绪 论

## 1.1 本书研究内容的背景

我国是煤炭消耗的大国,燃煤所造成的大气污染是我们面临的问题,这成为制约我国国民经济和社会可持续发展的一个重要因素。燃煤污染的研究内容除了  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的防治问题外,还有对有害微量元素污染问题的基础研究。

作为造成环境污染的主要人为排放源,燃煤锅炉已在全世界范围内引起了广泛关注。根据 EPA 的数据,大气环境中约 31% 的汞来自燃煤电厂的煤燃烧,居人为汞排放源第一位。作为一次性能源,煤的利用方式在我国主要是燃烧,我国每年生产的煤炭有 84% 直接用于燃烧,煤燃烧是我国生态环境的最大污染源。我国大型发电站绝大部分是常规的燃煤发电站,2007 年,我国原煤产量已达 30 多亿吨,其中 80% 原煤以上用于发电,2007 年全国火电装机容量达 5.54 亿 kW。预计到 2020 年,全国用电量将达 46 000 亿 kWh 以上,所需的发电装机容量约为 11 亿 kW、燃煤机组约为 6.5 亿 kW 以上。可以说,煤炭仍是我国今后相当长时间内的主要能源,燃煤发电仍是主要的能源转换方式。

汞是一种长期存在于环境中且具有全球迁移性的污染物。汞及其化合物的释放会对包括大气、水体以及土壤在内的生态环境产生严重污染,它们不为微生物所降解,可在人体内长期沉淀,并转化为毒性更大的金属有机化合物,对人体健康产生直接或间接的危害。典型的例子有我国的第二松花江的汞污染事件和震惊世界的日本水俣病。煤中的汞是微量存在的,但对于燃煤总量来说,由于煤燃烧释放的汞是不容忽视的。

汞污染的不断加剧给人类健康和环境造成了极大危害。持久性、易迁移性和高度的生物富集性使得汞成为目前全球最引人关注的环境污染物之一。汞污染引起了人们的高度重视,许多国家现已着手立法进行限制汞排放。对汞污染的研究已从对环境污染状况、对人体健康影响深入到汞污染的来源剖析,从单个企业的汞污染原因、汞排放状况逐步扩展到对各个行业领域的汞污染研究,以期减少汞污染带来的危害。

## 1.2 本书研究内容的提出

汞具有较高的挥发性。煤炭在锅炉内高温燃烧时汞变为汞蒸气,经过一系列烟气污染物控制装置(选择性催化还原脱硝装置、静电除尘器、湿法脱硫等)后,汞的形态和浓度发生变化,最后经烟囱随烟气排入大气。一般来说,汞在烟气中有三种形态存在,即元素汞(零价汞)、氧化态汞(二价汞)和颗粒态汞。汞的形态对汞的脱除效率有着至关重要的影响。有关汞的排放及控制已经成为煤燃烧污染防治中的一个重要的研究领域。我国在汞的污染控制方面已进行实验室研究和燃煤电厂的汞测试,但总体上来说,对燃煤电厂汞分析测试技术还

不成熟,对于烟气污染物控制装置对汞的形态和控制效率的研究还不广泛,亟待需要对我国燃煤电厂的汞排放规律进行研究,并对我国燃煤电厂的汞释放提出可行性控制方案。

本研究利用美国的先进汞测试技术,选择代表性的燃煤电厂,对经过一系列烟气污染物控制装置汞的形态和脱除效率进行研究,对其固体样品(煤样、底灰、飞灰、脱硫石膏等)进行分析,对汞的质量平衡进行衡算。由于氧化态汞具有水溶性,湿法脱硫系统对其脱除效率高,因此着重对湿法脱硫系统中汞的形态转化进行研究。由于部分燃煤电厂的湿法脱硫工艺对汞的形态有还原作用,发生零价汞再析出现象,造成总汞的脱除效率降低,使得燃煤电厂投入资金进行汞再析出的控制。本研究建立一套实验室规模的湿法脱硫系统,对汞再析出进行模拟,研究不同脱硫浆液、浆液性质、模拟烟气组成、温度、低价态过渡金属离子等因素对汞再析出的影响;选择化学添加剂添加入脱硫浆液中,探究汞再析出抑制效率及其抑制机理;选取现场脱硫浆液,通入载气使脱硫浆液中的汞释放,并加入化学添加剂进行控制。本研究主要内容如下。

(1) 通过对代表性燃煤电厂各个烟气污染物控制装置对汞各形态浓度的测试,评价其对汞控制效率,为燃煤电厂的汞释放控制提供第一手资料,为汞的控制提供基础依据;对汞经过各个烟气污染物控制装置的质量平衡进行衡算,验证整个采样过程和分析过程的有效性。

(2) 选择四个不同锅炉负荷、煤源、烟气污染物控制装置和不同的湿法脱硫条件的湿法脱硫系统,对燃煤电厂的湿法脱硫系统进行汞形态变化和脱除效率评价。观察催化还原脱硝装置运行和关闭时,湿法脱硫系统对汞的脱除的影响。不同的燃煤机组有不同的汞脱除效果,湿法脱硫系统和催化还原脱硝装置联合控制  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和汞的排放,是脱除汞比较经济的方法。在测试湿法脱硫工艺中,吸收的氧化态汞有一部分还原成零价汞,导致零价汞自烟囱再次释放,给燃煤电厂带来汞控制的副效应。

(3) 建立实验室规模的湿法脱硫工艺,考察不同浆液、pH 值、温度、模拟烟气组成对零价汞再析出的影响,探讨零价汞再析出的机理,找出抑制零价汞再析出的因素。

(4) 选择高效化学添加剂对零价汞再析出的抑制进行实验室研究,考察不同添加剂、不同添加量对控制零价汞再析出的效率,为燃煤电厂控制零价汞再析出找出解决途径。

## 1.3 文献综述

### 1.3.1 汞的特征、毒性及污染来源

#### 1. 汞的物化性质

汞在常温的干燥气体中是一种稳定的金属。在室温下,氧及干燥的空气与汞几乎不起反应,加热到  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上时汞与氧作用形成氧化汞,但加热到  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上时,氧化汞再度分解,汞又游离出来。汞在自然界以金属汞、无机汞和有机汞的形式存在。二价汞离子与硫离子( $\text{S}^{2-}$ )有很强的亲和力,一旦  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{S}^{2-}$  相遇,便迅速结合成稳定的  $\text{HgS}$  沉淀。有机物、黏土矿物、金属氧化物等固体物质对汞化合物具有吸附能力,其吸附作用与固体物种类和汞化合物形态及环境条件有关。

有机汞包括甲基汞、二甲汞、苯基汞和甲氧基乙基汞等。微生物可使无机汞转化为甲基

汞,某些生物物质具有可使周围任何形式的汞化合物甲基化的能力。有机物经光照射可以产生甲基游离基,然后与  $\text{Hg}^{2+}$  作用生成甲基汞。自然环境中存在着简单有机物受光照射生成甲基汞的可能性。同时,自然环境中的甲基汞还会发生降解。甲基汞的降解有微生物的和化学的两种途径,最后产物是金属汞和甲烷。

## 2. 汞的毒性

汞广泛地存在于生活环境之中,但它不是动植物所必需的物质,而且对高等动物具有毒害作用。如土壤中含汞量过高,则汞不但能在植物体内累积,还会对植物产生毒害。通常有机汞、无机汞化合物以及汞蒸气,都会引起植物汞中毒。甲基汞的毒性多认为是甲基汞侵入机体,与巯基结合而形成硫醇盐,使一系列含巯基酶的活性受到抑制。这些酶包括过氧化酶、细胞色素氧化酶、琥珀酸氧化酶、琥珀酸脱氢酶、葡萄糖脱氢酶等,它们与甲基汞结合失去活性,破坏细胞的基本功能和代谢,破坏肝脏细胞的解毒作用,中断肝脏的解毒过程,损害肝脏合成蛋白质的功能和其他功能。另一方面,甲基汞能使细胞的通透性发生改变,破坏细胞离子平衡,抑制营养物质进入细胞,引起离子渗出细胞膜,导致细胞坏死、肾衰竭。同时,甲基汞还将引起神经系统的损害,在末梢神经中感觉神经元出现强烈变性,中枢神经中各处均可产生神经细胞变性、脱落,发生感觉障碍。

对于生物来说,汞是一种具有严重生理毒性的化学物质。它可以通过呼吸道、食道和皮肤进入体内,人体内吸收过量的汞会引起汞中毒。环境中任何形态的汞均可在一定条件下转化成剧毒的甲基汞。甲基汞进入人体后主要侵害人的神经系统,尤其是中枢神经系统。对人体的最近的病理学研究表明,甲基汞可以穿过胎盘屏障侵害胎儿,使新生儿发生先天性疾病。汞除了对人体的神经系统进行损害外,还有对儿童的免疫系统和循环系统的发育进行侵害。

人类受甲基汞侵害的途径,主要是食用了被汞污染的鱼贝类和海洋哺乳动物。汞的中毒阈值低,植物较容易从土壤中吸收汞,鱼类也易吸收汞。微量汞通过呼吸系统和消化系统进入人体后还可以积蓄。20世纪50年代日本熊本县水俣湾附近的渔村出现第一例严重的甲基汞中毒事件(称为水俣病)。20世纪80年代末期,在北欧和北美的一些偏远地区湖泊中,人们发现某些鱼种鱼体汞含量高得惊人,远远超过世界卫生组织建议的食用水产品汞含量标准。不同研究领域的科学家们对汞及其化合物的生物地球化学,以及对环境汞污染的研究给予了高度的重视。

## 3. 汞的来源

大气中汞的来源有自然排放(如火山喷发等)和人为排放。人为排放主要来自于燃煤和燃油等工业活动,包括燃煤锅炉发电、电池和荧光灯生产、汞矿开采、非铁行业(铅、铜、锌、金等)冶炼、钢铁生产和水泥生产等。1995~2003年,汞的总释放量以平均每年2.9%的速度增长,煤中汞的含量虽然很少,但它可能造成的环境污染却是人们应特别关注的问题。随着煤炭需求量的不断增长,燃煤排放的汞量不断增加。20世纪90年代初,汞的人为排放量已接近自然排放量。大气中的汞随液相、固相沉降地面,进入水体和土壤中。通常温度范围内,元素汞是汞的热力学稳定形式,大部分汞的化合物分解成元素汞。汞蒸气在某些条件下可以与氧、氯和  $\text{HCl}$  反应生成二价汞化物,还有部分汞凝结在亚微米级灰灰颗粒表面或被飞灰里的残炭吸收,这样在燃烧过程中,绝大部分汞被排入大气。汞在水溶液中能够与有机物质形成各种络合物和螯合物。在该环境中任何形式的汞均可在一定条件下转化为甲基

汞,且易为生物所积累。汞的弥散性强,在大气中可长距离传输,因而其造成的危害是很大的。国际上非常关注燃煤向大气中排放汞的问题。含汞金属冶炼、煤和石油燃烧过程中会排放含汞废气和颗粒态汞尘,是大气汞污染的主要来源。汞的来源不是单一的,它来自各项工业活动。

### 1.3.2 煤中汞含量、赋存状态和燃烧存在形式

#### 1. 煤中汞含量

汞是煤中的痕量重金属元素之一。不同地区、不同煤种、不同矿层的煤中汞含量是不同的,含量差别很大。美国所产煤中汞含量为  $0.09 \sim 0.51 \text{ mg/kg}$ ,平均为  $0.22 \text{ mg/kg}$ ;澳大利亚所产煤中汞含量为  $0.03 \sim 0.25 \text{ mg/kg}$ ,平均为  $0.087 \text{ mg/kg}$ ;我国所产煤炭中汞量分布很不均匀。陈冰如等人研究我国煤中微量元素分布时指出,我国煤中汞元素浓度范围为  $0.308 \sim 15.9 \text{ mg/kg}$ ;王起超和马如龙等人估算我国煤炭中平均汞含量为  $0.22 \text{ mg/kg}$ ;冯新斌和洪业汤采用的全国煤平均含汞含量为  $0.30 \text{ mg/kg}$ 。我国煤中汞含量最高的地区为贵州黔西断陷区,平均达到  $1.611 \text{ mg/kg}$ 。Bouska 依据 2 066 个褐煤样品中汞含量分析数据的统计,多数值的汞含量范围为  $0 \sim 0.3 \text{ mg/kg}$ ,检测到的汞含量最大值为  $4.06 \text{ mg/kg}$ ;计算出世界褐煤中汞含量的算术平均值为  $0.13 \text{ mg/kg}$ ,几何平均值为  $0.08 \text{ mg/kg}$ 。Swaine 提出世界多数煤中汞含量多数为  $0.02 \sim 1.0 \text{ mg/kg}$ 。唐修义等对我国 1 458 个煤样进行汞含量统计分析,发现:我国多数煤中汞含量为  $0.01 \sim 0.5 \text{ mg/kg}$ ,其算术平均值为  $0.1 \text{ mg/kg}$ ;从个别样品中检测到汞含量为  $2.0 \sim 6.0 \text{ mg/kg}$ (采自河南平顶山矿区、云南老厂矿区、贵州六枝矿区、贵州水城矿区、贵州安龙县等地的个别煤样);在贵州省的兴仁县二叠纪高砷煤中检测到汞含量最高值为  $45.0 \text{ mg/kg}$ ,这是罕见的异常高值。

正确分析煤中汞含量对估算燃煤汞排放量有着重要意义。王起超等估算的 1995 年全国燃煤排入大气的汞量为  $213.8 \text{ t}$ 。冯新斌和洪业汤估算的 1994 年我国燃煤排出的汞量更多,为  $296 \text{ t}$ 。吴烨等对 1995~2003 年的燃煤汞排放量进行估算,汞排放量从 1995 年的  $202 \text{ t}$  增长到 2003 年的  $257 \text{ t}$ 。这些燃煤释放出的汞排放量是不同的,估算值差别较大,与估算者所选取的重要参数(燃煤量、单位质量煤的汞含量和燃烧过程中汞的排放率)有关。不同研究者所采用的参数值有差异,导致汞排放量估算值差别大。汞是全球性循环元素,减少因燃煤向大气排放汞是人类的共同任务。恰当推算我国和各地区向大气排放的汞量对评估全球大气环境和地区性大气环境十分重要。

#### 2. 煤中汞的赋存状态

煤中汞含量甚微,以矿物、单质、螯合物等形式存在于煤中,在燃烧一开始时就产生分离,在燃烧的高温阶段继续分解并发生转移,直至煤粒在炉膛中彻底热解和燃烧。汞经过复杂的物理化学作用过程之后,分别向炉渣、底灰、飞灰和燃烧气体中转化而得以重新分配。这个再分配过程分别与元素在煤中的分布赋存形式、元素的物理化学表现、煤中有机碳总量和燃烧中硅酸盐矿物含量等因素有关。

煤中汞的存在形式也是影响汞排放的一个重要因素,尽管有学者提出煤中存在与有机煤岩组分结合的有机汞化合物,但汞主要还是以与无机物结合形式的存在。确定汞的赋存形态有相当的难度,因为汞在煤中的浓度相当低,又易挥发。Finkelman 在煤中发现了含汞的硫化物和硒化物。赵峰华用逐级化学提取分析煤中汞的赋存状态,其中水溶态和可交换

态占 10.84%~90.91%，碳酸盐和氧化物态占 0~32.52%，腐殖酸和富里酸结合态占 0~24.59%，有机汞占 0~41.62%，进入矿物晶格的汞占 0~9.09%，不同煤种中其含量变化很大。冯新斌等也用此方法分析贵州煤中汞的赋存状态，汞在水溶态、可交换态、碳酸盐及氧化物表面结合态的含量很低，煤中绝大部分汞（平均 83.3%）赋存于硝酸浸取的溶液中。张军营分析贵州煤中汞的赋存状态，其中水溶态和可交换态占 20.97%~31.58%。汞含量与煤氧化程度有关，有机态汞仅在个别样品中检测到，硫化物结合态汞含量较高。煤中汞主要以固溶物的状态分布于黄铁矿中，也可能有部分微细的独立汞矿物分布于黄铁矿和有机组分中，而且汞在其中的分布是不均匀的。煤样中汞含量与硫含量呈显著正相关关系，与铁之间也存在一定的相关性，而与铝、钙、镁的相关性很差。

### 3. 煤燃烧时汞的存在形态

煤粉燃烧时，炉膛温度（为 1 100~1 600 ℃）一般高于痕量元素的熔沸点温度，痕量元素在炉膛内会部分或全部气化。这些气化了了的痕量元素蒸气在烟道里与烟气中的其他组分发生化学反应。痕量元素有不同的特性和存在形式，有的挥发性低，一般和飞灰富集在一起；有的挥发性高，很难富集。有些气化的痕量元素到达温度较低的尾部烟道时，这些痕量元素蒸气会发生吸附、冷凝、凝结和结核等物理化学变化而富集在亚微米颗粒表面。亚微米颗粒很难被现有的除尘和脱硫设备脱除，有的会排入大气中。

要研究汞的脱除效率，须先了解汞的形态分布。形态分布是指一个样本中某种元素的各种物理、化学形式的分布。不同化学形态的汞具有不同的物理特性、化学特性、生物特性和环境迁徙能力。了解燃煤烟气中汞的形态对掌握汞的迁徙富集规律、抑制汞排放、正确评估汞对人类健康和环境的危害等问题具有重要意义。

烟气中的汞主要有三种形式：单质汞又称零价汞（ $\text{Hg}^0$ ）、二价汞（ $\text{Hg}^{2+}$ ）和颗粒态汞（ $\text{Hg}_p$ ）。单质汞具有较高的蒸气压，一般以气体的形式存在，是环境大气中汞的主要形式。它具有较高的挥发性和较低的水溶性，极易在大气中通过长距离的大气运输形成全球性的汞污染，它在大气中的平均停留时间长可达半年至两年，是最难控制的形态之一。二价汞可以形成许多有机和无机的化合物，二价汞的无机化合物比较稳定，在环境中普遍存在，许多二价态汞的化合物易溶于水。不同电厂烟气中的  $\text{Hg}^0$  和  $\text{Hg}^{2+}$  比例差别很大。研究表明，电厂烟气中汞的形态分布各具特色，零价汞与氧化态汞的比例从 90 : 10 到 10 : 90 不等，大约为 70 : 30，影响因素很多。

对气相汞来说，在温度小于 400 ℃ 时以  $\text{Hg}^{2+}$  为主。Constance 等人认为： $\text{Hg}^{2+}$  多数为  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ ；温度大于 600 ℃ 时以  $\text{Hg}^0$  为主；400~600 ℃ 时，两者共存。固态颗粒汞指的是与颗粒表面结合的那部分汞，它较容易被除尘器脱除。由于在典型烟气中的低浓度的一价汞（ $\text{Hg}^+$ ）不稳定，一般认为  $\text{Hg}^{2+}$  为烟气中汞的主要氧化形式。二价汞比较稳定，并且许多二价形态的汞非常易于溶于水，易被湿法洗涤系统所捕获而脱除。氧化状态的汞蒸气在烟气中可以部分或全部被颗粒炭吸收，其吸收的程度取决于烟气的温度。吸收了汞的炭颗粒可以被除尘设备从烟气中除去，所以排入大气的  $\text{Hg}^{2+}$  的量比较少；而  $\text{Hg}^0$  具有较高的蒸气压，并难溶于水，是相对比较稳定的形态，难以被污染控制装置收集而直接排入大气。

煤粉进入炉膛后，经过燃烧，其中的汞主要分为两部分。一部分伴随着灰渣的形成，直接存留在灰渣和飞灰中。赵毅等对 2 个电厂的实测结果表明，灰渣中汞的质量浓度为 0.23~0.35 mg/kg，占原煤中总汞的 13%。煤中另一部分汞在火焰温度（>1 400 ℃）下随着煤

中黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )和朱砂( $\text{HgS}$ )等含汞物质的分解,以单质的形态释放到烟气中。煤中汞的具体形态和结果并不影响这一燃烧转化机理,也就是说,在火焰温度下,气态汞主要以单质形态( $\text{Hg}^0$ )存在,进入炉膛的煤粉中的汞绝大部分在火焰温度下转化为单质汞。

烟气中的汞在单质汞和二价汞之间的分布与煤中 S 和 Cl 的含量,烟气中  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 、Cl 原子和其他组分的浓度,以及燃烧方式和温度、尾部受热面的温度和形式,常规污染物脱除装置的类型和特性等多种因素有关。当煤中的氯含量增大时,二价汞的含量增大。颗粒态汞一般吸附在亚微米飞灰颗粒表面上或飞灰中的残炭上,一般随颗粒物一起脱除。朱珍锦等对燃用山西贫煤的锅炉在不同负荷下烧成的炉底渣进行取样,测得其中的汞含量为  $0 \sim 0.044 \text{ mg/kg}$ 。

脱除汞的有效性取决于汞的形态分布即烟气中的汞以何种形式存在,烟气中汞的形态分布与飞灰成分、温度、烟气成分(如氯化物、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 等)的影响有很大关系。Meij 在荷兰电站进行的现场试验研究表明,从烟囱排放的汞的平均浓度为  $4.1 \pm 0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在通常的炉膛温度范围内,元素汞是汞的热力稳定形式,而大部分汞的化合物是热力不稳定的,它们将分解成单质汞。因此,在炉膛内的高温下,煤中的汞大部分转变为元素汞并停留在烟气中。据估计,残留在底灰中的汞含量小于 2%。

在烟气到达烟囱出口的过程中,烟气流经各个换热设备时烟气温度逐步降低,烟气中的汞将经历一系列物理变化和化学变化,元素汞将与烟气中的其他成分发生化学反应生成二价汞化合物。在这个过程中,所有的气相单质汞将会发生以下几种不同的变化:一部分气相单质汞被飞灰通过物理吸附、化学吸附和化学反应这几种途径吸收,转化为以颗粒态存在的汞( $\text{Hg}_p$ ),这部分汞包括  $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{Hg}^0$ 、 $\text{HgSO}_4$  和  $\text{HgS}$  等。一部分气相单质汞在烟气温度降到一定范围时,被烟气中的含氯物质氧化,生成气相氯化汞( $\text{HgCl}_2$ )。试验证明,含氯物质对气态单质汞的氧化起最主要作用,烟气中气态二价汞被认为多数为  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ 。气相氧化态汞中一部分保持气态,随烟气一起排出;一部分被飞灰颗粒吸收,形成颗粒态汞。一部分气态单质汞在烟气温度降低的过程中受到飞灰颗粒表面物质的催化氧化作用,被氧化成气态二价汞。最后一部分气相单质汞保持不变,随烟气排出。汞在燃煤电厂的转化如图 1-1 所示。

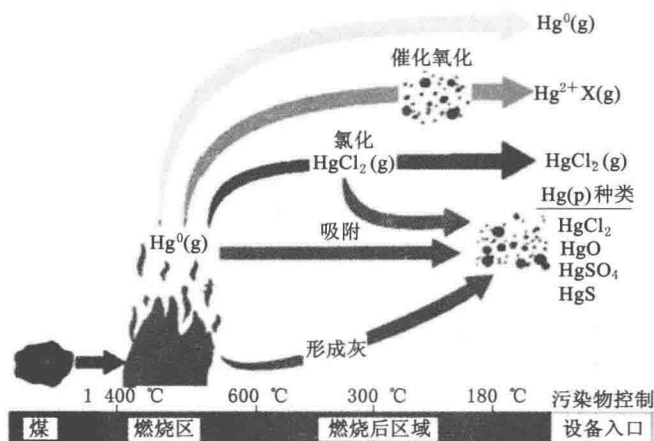


图 1-1 汞在燃煤电厂的转化

Capi 认为:在燃煤烟气中,20%~50%的汞为元素汞,50%~80%的汞为二价汞;汞在单质汞和二价汞之间的分布依赖于煤和烟气排放物中 HCl 和其他污染物的浓度;当煤中的氯含量增大时,二价汞的含量增大。

#### 4. 影响汞形态转化的因素

汞的形态转化与以下几个因素相关:煤种、燃烧温度、烟气气氛、烟气成分、除尘脱硫系统的布置。

##### (1) 煤种的影响

烟煤燃烧产生的烟气中,汞的形态以氧化态为主,大约 70%的汞以二价形态存在,另外 30%的汞基本以元素汞的形态存在;无烟煤燃烧产生的烟气中氧化态与元素态汞的比例大约相当;褐煤燃烧产生的烟气中汞的形态以元素态为主。

##### (2) 燃烧温度的影响

相同条件下,循环流化床产生的烟气中氧化态汞的比例要大一些,这应该是与该种燃烧器相对较低的炉膛温度有关。由化学热力平衡计算可知,普通煤粉炉燃烧温度(一般为 1 200 °C)以下,绝大部分的汞为元素态,而在循环流化床燃烧温度(850~950 °C)下,有部分的汞为二价汞形态。

由 Senior 等人进行的平衡模拟计算表明,当温度大约为 975 K 以上时,烟气中的汞主要以气相单质汞的形式存在,只存在极少量的氧化汞(约 1%)。在这个条件下,基本上可以认为不发生汞的氧化反应,这表明在锅炉的炉膛温度条件下,烟气中的汞主要以单质形态存在。这是由于在炉膛温度下,单质态是汞的热力稳定状态。大多数汞的化合物在这个温度水平下是不稳定的,会发生分解生成单质汞。该平衡计算还表明,汞的氧化反应发生的界限温度为 800~850 K,当温度低于 725 K 时,平衡计算预测所有的汞都以氧化态存在。但在锅炉的实际运行条件下测得的结果并非如此,实测值表明,单质汞并没有全部被氧化。这是由于汞的氧化受反应动力学因素的制约,烟气中使汞氧化的主要物质 HCl 和 Cl<sub>2</sub> 的反应也受动力学因素的制约,在实际燃烧条件下,烟气在炉内的停留时间较短,冷却速率较快,因此汞不会全部被氧化。据实测结果,烟气中氧化态汞占气相总汞的百分率为 30%~90%。Gibb 等人的研究表明,随着烟气温度的升高,汞在灰渣中的滞留比率下降,当灰渣含碳量一定时,烟气温度从 450 °C 下降至 150 °C,汞在灰渣中的滞留比率随之线性增加。

##### (3) 烟气成分的影响

###### ① 烟气气氛的影响

过量空气系数对 Hg<sup>0</sup> 和 Hg<sup>2+</sup> 比例影响较大,氧化性烟气气氛对元素汞的氧化有促进作用,而还原性烟气气氛则不利于氧化态汞的生成。大部分锅炉烟气是还原性气氛,这是元素汞占主要部分的原因。

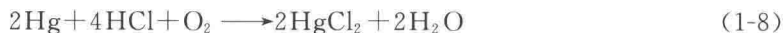
###### ② 氯气和氯化氢气体的影响

在实验室研究结果中,卤族元素对汞的氧化有重要作用。尽管目前的测量手段还无法直接从实际锅炉的烟气中分辨出 HgCl<sub>2</sub>(g),但无论是对烟气中汞氧化的模拟计算研究,还是利用模拟烟气对汞化学进行的研究都表明,含氯物质对汞的氧化起最主要作用。由于煤中含有氯元素,已经确定的是氯的存在有助于汞的氧化。研究表明,元素汞氧化成二价汞的量是煤中氯含量的函数,当氯含量增加时,烟气中气态汞含量明显降低,而易去除的氯化汞的含量随之增加。当烟气经过除尘器温度降低时,氯化氢的存在能够使得元素汞转化为氯

化汞的进程加快,此时生成的氯化汞容易吸附在飞灰表面而被除尘器除去。Senior 等人进行的动力学计算结果表明,在火焰温度下,含氯物质主要以 HCl 的形式存在,而气相中的  $\text{Cl}_2$  倾向于在低温下生成。氯在煤中的存在形式有两种:一种是以溶解在在水孔中的氯离子形式(碱或碱金属氯化物)存在,另一种氯富集在微孔内表面的有机质中。在燃烧过程中,煤中的氯最初以氯原子形式存在,随后形成氯化氢气体或氯气,反应式如下:



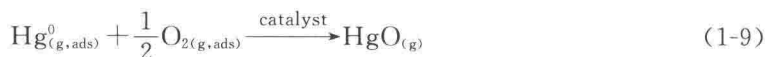
同时,煤中的单质汞与氯反应生成氧化态汞(主要为氯化汞),反应式如下:



热动力学分析和计算预言,典型燃烧环境中温度小于  $450\text{ }^\circ\text{C}$  时,大部分的单质汞转化为氧化态汞。但是也有研究结果表明,在温度低于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  时,单质汞仍然存在于烟囱排出的烟气中。生成  $\text{HgCl}$  是汞氧化的最初步骤,反应速度快。生成  $\text{HgCl}_2$  的反应是慢反应,主导整个汞氧化反应。

### ③ $\text{O}_2$ 及 $\text{NO}_x$ 的影响

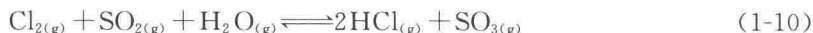
$\text{O}_2$  和  $\text{NO}_x$  是烟气中能与汞发生反应的潜在物质。 $\text{O}_2$  对  $\text{Hg}^0$  的氧化可能包括被吸附的  $\text{Hg}^0$  和  $\text{O}_2$  之间的多相反应或  $\text{Hg}^0(\text{g})-\text{O}_2(\text{g})$  之间的催化反应。最有可能的整体反应式如下:



$\text{NO}_x$  在通常条件下并不与  $\text{Hg}^0$  直接发生反应,但在有飞灰(表面含有可能的催化剂)存在的情况下,能将  $\text{Hg}^0$  氧化,可能有汞的硝酸盐及亚硝酸盐作为中间产物,但它们在大于  $250\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下是不稳定的。

### ④ $\text{SO}_2$ 的影响

没有任何研究表明  $\text{SO}_2$  会与单质汞发生直接反应。但有研究表明,烟气中  $\text{SO}_2$  的存在会通过以下反应减少  $\text{Cl}_2$  的浓度,从而部分抵消  $\text{Cl}_2$  对单质汞的氧化作用。



$\text{SO}_2$  还会降低飞灰对汞的催化氧化的活性。烟气中由  $\text{SO}_2$  生成的  $\text{SO}_3$  会与烟气中的  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  有可能将烟气中的单质汞氧化。除此之外,在还原性气氛下, $\text{SO}_2$  还可能通过以下反应将氧化汞还原成单质汞:



### ⑤ CO 的影响

有研究表明,在还原性气氛下,CO 可能通过以下反应将氧化汞还原,反应式如下:



通过分析影响汞形态转化的因素,可以发现这些因素具有很大的不确定性,因此当未来

排放标准提高以后,有必要强制进行汞的形态转化,也就是通过添加合适的添加剂和催化剂将  $\text{Hg}^0$  转化为  $\text{Hg}^{2+}$ ,以便进一步将其脱除。

虽然大部分汞存在于烟气之中,但在锅炉中的底灰、除尘器捕获的飞灰以及湿式洗涤后所产生的石膏和污水中都含有少量的汞,若将其直接填埋或作为建筑材料,由于汞存在环境条件的改变(比如存在络合剂),会使汞重新进入环境而造成二次污染,需对其加以适当处理,使其无害化后再进行填埋或再次利用。

### 1.3.3 汞控制法规发展历程

从 20 世纪 60 年代起,国外一些学者就已经注意到煤中微量元素对环境的影响问题。20 世纪 70 和 80 年代,国外很多学者研究了煤燃烧过程中微量元素的迁移转化规律及其对环境的污染。在 20 世纪 90 年代,美国一些研究机构、大学和电厂之间联合进行汞测试和控制的研究。化石燃料燃烧、金属冶炼等不断向大气释放汞,经大气扩散而导致全球范围内汞本底浓度逐年增加,环境汞污染加剧。汞被公认为“全球性污染物”而再次受到人们关注,引发了新一轮汞污染问题的研究热潮。大气汞污染研究已成为学术界关心的热点之一。

从 1990 年开始,每年定期召开一次汞全球污染物国际会议。于 2009 年在我国贵阳召开的第九次汞污染物国际会议讨论了汞的释放现状、汞控制技术和汞释放的估算等问题。到目前,仍然没有现有的燃煤电厂排放汞的大气标准。从 2000 年开始,发达国家开始制定汞的控制法规并采取措施进行汞的减排。2000 年 12 月 14 日,按照 CAAA(《空气洁净法修正案》),EPA 宣布开始控制燃煤电厂锅炉烟气中汞的释放,采取最大可利用的技术进行汞的控制。2002 年,美国已将汞和  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  一并列为计划削减的大气污染物。

2003 年 2 月 3 日,联合国环境规划署(UNEP)在内罗毕发表了“全球汞状况评估”的报告。该报告指出,自工业革命以来,汞在全球大气、水和土壤中的含量已增加了 3 倍左右,工业区附近汞的含量更高。该报告指出,各种人类活动每年向大气排放汞的量为 1 900~2 200 t,其中以煤为燃料的火力发电、焚烧垃圾每年向大气中排放的汞达 1 500 t,占人类向大气排放汞的 70% 左右。

2005 年 3 月,EPA 发布了洁净空气汞排放条例,计划将燃煤电厂的汞降低排放量过程分为两个阶段:第一阶段,从现在起到 2010 年,将当前的排放量从 48 t/a 降低到 38 t/a;第二阶段,到 2018 年,最终降低到 15 t/a。这个规定的制定和实施是美国首次控制发电厂金属汞排放的标志,也使美国成为世界上第一个控制燃煤电厂汞排放的国家。这项规定的制定是以排污权交易体系为基础的。这种体系允许以市场交易的方式买卖污染物的排放权。根据这个新的体系,那些不能适应这项新规定的厂家有机会向那些通过改良升级设备从而达到排放标准的厂家购买剩余数量的汞的排放权。这种强制性的倾斜政策和对违规企业较大力度的处罚措施,将保证汞排放的顺利完成并持续减排。电厂间汞排放权的交易提供了一个可以尽早解决汞减排的巨大契机,可以使电厂实现在生产控制技术方面的持续发展。而后,其他发达国家也出台了汞的排放限制规定。

### 1.3.4 汞控制技术发展

由于汞极易挥发,煤燃烧过程中汞难以控制,进入环境中的汞会产生长期危害。汞污染治理困难,因此应控制含高汞煤的直接利用。目前,减少燃煤污染的主要措施包括:① 寻找

和开采利用汞含量低的煤层;② 开发高效、低成本的燃煤烟气的净化技术;③ 查清原煤中微量有害元素的赋存机理,开发生产清洁燃煤的新工艺。烟气汞的治理方法大致可分为燃烧前脱汞、燃烧中除汞、燃烧后脱汞三个方面。

## 1. 燃烧前脱汞

燃烧前脱汞主要是洗煤技术以及煤热处理技术。

### (1) 洗煤技术

采用洗煤技术控制汞排放是基于煤中有机物与无机物密度不同的一种物理清洗技术。汞主要存在于无机物质中,在洗选时汞会富集在浮选废渣中。煤中汞的分布与黄铁矿密切相关,因此,选煤设施的性能应注重黄铁矿的脱除,以进一步提高汞的脱除率。

传统的物理洗煤技术包括利用不同密度分离杂质的淘汰技术、重介质分流技术、旋流器和利用表面物理化学性质不同浮选煤技术等。据估计,常规洗煤方法可以去除 50%~80% 的灰分和 30%~40% 的硫分,同时随着硫和灰分的部分脱除,可以取得 21%~37% 的汞去除率,这与煤的种类,煤的清洗、分选技术,原煤中的含汞水平以及汞的分析仪器种类都有很大关系。通过浮选方法除去汞的去除率,与煤种、煤粉颗粒、矿物种类和浮选药剂有关。

采用磁分离法去除黄铁矿,同时也除去了与黄铁矿结合在一起的汞,可以低成本、有效除汞,因而磁分离法有较好的应用前景。磁分离法主要通过煤粉炉电站内部气流循环,给磨煤机中加入游离态的  $\text{FeS}_2$ ,利用磁性不同达到去除黄铁矿的目的。

尽管采用洗煤技术可脱除煤中的一部分汞,但是洗煤并不能完全解决汞的排放控制问题,并且我国目前用煤的洗煤率非常低,因此,燃烧后脱汞的研究仍是十分必要的。

另外,化学方法、微生物法等方法也可将汞从原煤中分离,其中化学方法由于成本昂贵,不具有实用价值。

### (2) 煤热处理技术

由于汞的高挥发性,在煤加热的过程中,汞会因受热而挥发出来。Keener 等研究了几种烟煤中汞的热散发过程。他们的研究结果显示,在 400 °C 的范围内可以达到最高 80% 的脱汞率。然而,在此范围内也发生了煤的热分解,这就导致了在挥发性物质减少的情况下产物的热值也有很大降低。Moriham 等在流化床反应器上研究了 Powder 河流域煤的汞燃烧前预脱除过程,其研究结果显示:在 280 °C 的范围内大约可以脱除 80% 的汞,在此工艺温度下,煤中只有少量的挥发性物质损失。虽然该项研究展示了燃煤预处理的应用前景,但缺乏商业应用潜力的足够评估。Guffey 等研究了主要的操作参数对汞热处理脱除的影响,其研究结果显示,在温度低于 150 °C 时汞并没有排放并且在温度为 270 °C 时汞的排放量达到一个常数。汞的脱除量随着停留时间的增长而增加,在大约 4 min 以后达到一个稳定值。

比较洗煤技术与热处理技术两种工艺,前者技术相对成熟。目前,我国原煤入洗率只有 2%,发达国家的为 10%~40%。因此,从保护环境的角度出发,应尽快提高我国原煤入洗率。热处理脱汞技术目前处于实验室阶段,还有待进一步研究。

## 2. 燃烧中除汞

可利用改进燃烧方式和现有的技术,在降低  $\text{NO}_x$  的同时抑制一部分汞的排放。流化床燃烧方式能在降低  $\text{NO}_x$  排放的同时降低烟气中汞及其他微量重金属的排放,在流化床燃烧器中进行的高氯烟煤(氯含量达到 0.42%)燃烧试验中,汞几乎全部被氧化成了  $\text{HgCl}_2$ 。在烟气中鼓入 15% 的二次风(基于最初的气/煤比)对 Hg 的捕集是十分有利的,大约 5% 的