

郭少青 著

煤转化过程中 汞的迁移行为 及影响因素

MEI ZHUANHUA GUOCHENG ZHONG
GONG DE QIANYI XINGWEI JI YINGXIANG YINSU



化学工业出版社

郭少青 ◎ 著

煤转化过程中 汞的迁移行为 及影响因素

藏书章



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共分 11 章, 将热解反应系统和元素汞检测系统耦合, 建立了煤热分解过程气相元素汞生成特性的在线分析系统, 系统研究了中国典型动力煤种在煤转化过程中汞的迁移行为; 通过采用不同的热解气氛以及热解条件研究影响汞迁移行为的各种因素; 同时考察了煤中氟、氯在不同热解条件下的阶段逸出行为, 并通过在煤上担载氯化钠和氟化钠, 考察了氟和氯对煤中汞迁移行为的影响; 通过对原煤进行分步酸洗, 研究了不同酸洗煤在热解条件下气态元素汞的阶段生成特征, 并据此介绍了汞在煤中可能的赋存形态及其热稳定性。

本书可供环境工程、化学工程等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考, 也可供高等学校相关专业师生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

煤转化过程中汞的迁移行为及影响因素/郭少青著.
北京: 化学工业出版社, 2012.10
ISBN 978-7-122-15309-8

I. ①煤… II. ①郭… III. 煤-转化-研究②汞-重金属
污染-环境污染-研究 IV. ①TQ530.2②X501

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 213803 号

责任编辑: 刘兴春
责任校对: 蒋 宇

文字编辑: 刘砚哲
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 14½ 字数 216 千字 2012 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

汞是有毒的重金属之一，在煤炭的利用过程中，煤中的汞释放到大气中对大气环境造成污染，对人类身体健康以及其他生物造成危害。由于汞的积累性、持久性及长距离迁移性，导致汞污染问题成为全球性的环境问题。

环境中汞的来源有天然排放和人为排放，其中人为排放占较大比重。据联合国环境规划署发布的“全球汞状况评估”报告，燃煤电厂是最大的汞人为排放源，因此控制燃煤电厂汞污染物的排放成为控制人为汞污染源的首要任务。为寻找有效的汞控制技术，国内外学者在对燃煤烟气中汞控制技术研究的同时，也加大了对煤中汞基础研究的力度，研究成果引起人们的普遍关注。

作为一名能源环境科学领域的学者，作者对煤转化过程中汞的迁移行为及影响因素进行了较为系统的研究，为将研究成果与读者共享，在本书中对其做了详细介绍，希望能够引起读者的兴趣。全书共分为 11 章，第 1 章主要讲述了研究背景以及研究目的和意义；第 2 章主要讲述了煤样及焦样中汞含量测定方法的建立；第 3 章讲述了煤热解过程中气态汞动态分析方法的建立；第 4 章讲述了程序升温热解过程中元素汞的释放行为及影响因素；第 5 章讲述了瞬时升温热解过程中元素汞的释放行为及影响因素；第 6 章讲述了利用气态汞动态分析方法对煤中汞赋存形态的研究过程及结果；第 7 章讲述了煤热解过程中总汞的释放行为以及总汞与元素汞释放行为的差异；第 8 章讲述了煤热解过程中氟氯的释放行为以及氟氯的释放对汞释放行为的影响；第 9 章讲述了担载氯化钠或氟化钠对煤中汞释放行为的影响；第 10 章综述了燃煤电厂脱汞技术的研究现状；第 11 章对全书进行了总结与展望。

本书部分研究成果是在太原科技大学博士科研基金（20082002）的支持下完成的，在此表示衷心感谢。同时，作者在研究和撰写本书过程中引用了部分期刊文献、专著和资料，在此对上述作品的作者表示感谢。

限于作者的知识水平和时间，不妥和疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

著 者
2012 年 6 月
于太原

目录

1	绪论	1
1.1	研究背景	1
1.2	汞的性质	4
1.2.1	汞的理化性质	4
1.2.2	汞的毒性效应	5
1.2.3	环境中汞的来源	8
1.2.4	全球汞污染状况	11
1.2.5	中国汞污染状况	13
1.3	煤中汞	14
1.3.1	煤中汞的成因	14
1.3.2	煤中汞的分布及含量	15
1.4	燃煤成为大气汞排放的主要来源	18
1.4.1	世界燃煤汞排放现状	19
1.4.2	中国燃煤汞排放现状	19
1.5	研究目的及意义	22
	参考文献	23

2	煤样及焦样中汞含量的测定	30
2.1	煤样中汞含量的测定	30
2.1.1	实验部分	33
2.1.2	结果与讨论	36

2.2 焦样中汞含量的测定	41
2.3 小结	42
参考文献	42

3 煤热解过程中气态汞动态分析方法的建立和应用 ····· 44

3.1 气态汞分析方法现状	44
3.1.1 烟气中总汞的测量方法	45
3.1.2 烟气中形态汞的测量方法	47
3.2 气态汞动态分析方法的建立	54
3.2.1 程序升温热解-原子荧光光谱 (TPD-AFS)	55
3.2.2 瞬时升温热解-原子荧光光谱 (IHD-AFS)	63
3.2.3 测汞仪器的改进方案设想	63
3.3 小结	67
参考文献	68

4 程序升温热解过程中元素汞的逸出行为 ····· 71

4.1 实验部分	74
4.1.1 实验装置及过程	74
4.1.2 实验煤样	75
4.1.3 汞的分析方法	76
4.2 实验结果及讨论	77
4.2.1 N_2 气氛下程序升温热解过程中元素汞的逸出行为	77
4.2.2 CO_2 气氛下程序升温热解过程中元素汞的逸出行为	84
4.2.3 空气气氛下程序升温热解过程中元素汞的逸出行为	91
4.3 小结	96
参考文献	97

5 瞬时升温热解过程中元素汞的逸出行为 ····· 100

5.1 实验部分	101
----------	-----

5.1.1	实验装置及过程	101
5.1.2	实验煤样	101
5.1.3	汞的分析方法	102
5.2	实验结果及讨论	102
5.2.1	晋城煤瞬时升温热解过程中元素汞的动态逸出行为	102
5.2.2	大同煤瞬时升温热解过程中元素汞的动态逸出行为	109
5.2.3	霍林河煤瞬时升温热解过程中元素汞的动态逸出行为	114
5.3	小结	117
	参考文献	118

6 煤中汞的赋存形态研究 119

6.1	实验部分	121
6.1.1	煤样	121
6.1.2	热解实验	122
6.2	实验结果与讨论	122
6.2.1	原煤中汞在热解过程中的动态逸出行为	122
6.2.2	HCl-HF 脱灰煤热解过程中汞的动态逸出行为	124
6.2.3	HCl-HF-HNO ₃ 脱灰煤热解过程中汞的动态逸出行为	128
6.3	小结	130
	参考文献	131

7 煤热解过程中总汞与元素汞的逸出行为对比 133

7.1	实验部分	134
7.1.1	实验煤样	134
7.1.2	热解实验	135
7.1.3	原煤、半焦及气相产物中汞含量的分析方法及 数据处理	136
7.1.4	数据处理	136
7.2	实验结果与讨论	137

7.2.1 程序升温热解过程中总汞与元素汞的逸出行为对比	137
7.2.2 瞬时升温热解过程中总汞与元素汞的逸出行为对比	144
7.3 小结	147
参考文献	148

8 煤热解过程中氟氯的释放行为以及对汞

释放的影响	150
8.1 实验部分	151
8.1.1 实验煤样	151
8.1.2 热解实验	152
8.1.3 原煤、半焦中氟、氯含量的分析方法	152
8.1.4 数据处理	154
8.2 实验结果与讨论	154
8.2.1 程序升温热解过程中氟、氯的析出行为	154
8.2.2 瞬时升温热解过程中氟、氯的析出行为	158
8.2.3 热解过程中汞、氟、氯析出行为的比较	160
8.3 小结	161
参考文献	161

9 担载氯化钠或氟化钠对煤中汞迁移行为的影响

9.1 实验部分	165
9.1.1 实验煤样	165
9.1.2 热解实验	165
9.2 实验结果与讨论	165
9.2.1 担载氯化钠前后煤中汞在热解过程中的析出行为	165
9.2.2 担载氟化钠前后煤中汞在热解过程中的析出行为	174
9.3 小结	180
参考文献	181

10 燃煤电厂脱汞技术研究现状 183

10.1 燃烧前脱汞	183
10.1.1 洗选煤脱汞	183
10.1.2 煤热解脱汞	185
10.1.3 其他方法	186
10.2 燃中脱汞	186
10.3 燃后脱汞	187
10.3.1 吸附剂脱汞	188
10.3.2 利用现有的烟气控制设备脱汞	200
10.3.3 氧化法脱汞	205
10.4 结语	209
参考文献	209

11 总结与展望 217

11.1 全书总结	217
11.2 工作设想与展望	219

1

绪 论

1.1 研究背景

能源是国民经济发展的基础，也是人类活动的物质基础。煤炭是地球上蕴藏量丰富、分布地域广阔的化石能源。据世界能源委员会的评估，中国、美国、俄罗斯、德国是煤炭储量丰富的国家，也是世界上主要产煤国，其中中国的煤炭资源在世界居于前列，仅次于美国和俄罗斯，同时中国也是世界上煤产量最高的国家，是世界上最大的煤炭生产和消费国。煤炭消费量在我国能源消费中占有绝对优势。2010年，煤炭占一次能源产量的76.8%，占一次能源消费量的68.0%，煤炭消费量达32.2亿吨。由于我国石油、天然气储量较低，煤炭储量丰富，这种资源禀赋特点，决定了我国以煤为主的能源结构在今后相当长的时期内不会改变，在今后相当长时间内，我国仍然是一个以煤炭为主要能源的国家^[1~4]。

在煤炭的利用过程中,煤中含有的有害污染元素释放到环境中将会对环境造成严重的污染。据美国学者 Swaine 研究,煤中除含有常量有害元素硫、氮外,还含有多种有害或潜在有害的微量元素^[5]。Swaine 将煤中 24 种微量元素列为有害微量元素,按照对环境影响程度的大小,将其划分为四类:Ⅰ类元素,如砷、镉、铬、汞、硒等;ⅡA 类元素,如硼、氯、氟、锰、钼、镍、铅等;ⅡB 类元素,如铍、铜、磷、钍、铀、钒、锌等,其中铀、钍具有放射性;Ⅲ类元素是有负效应的元素,如钡、钴、锑、锡、铊等^[5]。上述元素虽然在煤中含量甚微,但在特殊的地质条件下可能在煤中富集,并在煤炭的燃烧、加工利用过程中释放出来,从而对环境和人类身体健康造成危害。对于燃煤电厂来说,由于煤炭消耗量巨大,微量有害元素对环境的影响已成为人类共同面临的难题^[6]。

1990 年,美国国会通过的“清洁大气修正案”将煤中 16 种微量元素列入“有害大气污染物”之中。根据此修正案,美国环保总署(EPA)对燃煤电厂的 189 种有害大气污染物(HAPs)包括汞、砷、硒等对人类健康和环境的影响进行了评估。1997 年,美国环保署专门针对汞的排放对环境和对健康的影响向国会提交报告,并制定了开发燃煤电厂汞的排放控制技术的计划^[7]。自此,对煤中汞的研究成为能源环境科学的研究热点和研究前沿。与此同时,对燃煤电站汞排放的控制也引起有关国家的重视,并相继出台一系列控制汞排放的政策。2005 年 3 月,美国环保署第一次颁布了针对燃煤电厂汞的排放控制法规 CAMR(The Clean Air Mercury Rule)以严格规范燃煤电厂的汞排放量^[8,9]。同年,欧盟制定了削减汞排放的战略目标^[10]。其中,美国环保署在针对燃煤电厂汞的排放控制法规中将汞排放量的削减计划分为两个阶段:第一阶段,2005~2010 年,将汞的排放量从 48t/a 降到 38t/a;第二阶段,2010~2018 年,将汞的排放量最终降低到 18t/a,2018 年后,美国国内汞的排放量降低到目前排放水平的 30%以下^[8,9]。

据联合国环境规划署全球环境展望报告 GEO2005 年报, 亚洲是全球大气污染最严重的地区之一, 且由于燃煤在大部分亚洲国家的能源结构中占主要地位, 因此大气污染主要由燃煤引起^[11]。我国作为亚洲大国, 由于 2/3 以上的煤炭用于燃烧, 因此燃煤已成为破坏我国大气环境质量和生态环境的重要污染源, 严重制约了我国国民经济和社会的可持续发展, 同时也使我国成为国际上关注的环境保护焦点。

为保护环境, 我国采取了一系列措施控制燃煤污染物的排放, 并对常规污染物的防治工作取得一定的成效, 相继出台并强制实施关于 SO_2 和 NO_x 等大气常规污染物的排放控制标准, 且排放控制标准日趋严格^[12~14]。为更好地适应“十二五”环境保护工作的新要求, 环境保护部在总结实践经验的基础上, 对《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2003) 进行了修订, 并于 2011 年 9 月和国家质量监督检验检疫总局联合发布了新修订的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011), 新标准自 2012 年 1 月 1 日起实施。在《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011) 中, 首次将汞及其化合物作为燃煤锅炉的污染物项目, 并提出 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ 的严格的排放限值, 并规定汞及其化合物的排放标准自 2015 年 1 月 1 日起执行^[14]。环保部此次对《火电厂大气污染物排放标准》的修订中增列汞及其化合物项目, 体现了对燃烧电厂汞污染的重视程度, 之所以规定其延迟至 2015 年 1 月 1 日起执行, 是因为考虑到现实的诸多因素, 但主要因素是目前缺乏成熟的汞污染治理技术以供燃煤电厂使用。

近年来, 我国对微量元素汞的排放及污染问题的基础研究有了一定的进展^[15~19], 但在燃煤汞污染防治理论及控制技术方面的研究远落后于国外。因此, 加强煤中汞的基础研究, 包括开展煤中汞的分析测试技术研究, 煤中汞在热转化过程中的迁移行为及影响因素的研究以及煤中汞赋存形态的研究, 对于促进国内汞排放的测量技术和控制技术的发展具有重要意义。

基于此, 根据多年的研究积累, 作者在本书中将对煤热转化

过程中汞的迁移行为及影响因素进行较为深入、系统的介绍，以期煤转化过程中汞排放控制技术的开发提供必要的基础数据和理论依据。

1.2 汞的性质

1.2.1 汞的理化性质

汞为重金属元素，原子序数 80，属于过渡金属，和 Zn、Cd 同位于元素周期表 II B 族，密度为 $13.6\text{g}/\text{cm}^3$ ，相对原子质量 200.6，原子半径 0.160nm ，电负性为 1.9。

汞俗称水银，常温下为银白色发光易流动的液体，是室温下唯一呈现为液体的金属。其熔点低，为 -38.87°C ，在 356.95°C 沸腾，具有较高的挥发性，易形成单原子蒸气而具有较高的蒸气压，温度越高，蒸发越多。汞蒸气压随温度变化的数据如表 1-1 所列。

表 1-1 汞的蒸气压

温度/ $^\circ\text{C}$	蒸气压/ Pa	温度/ $^\circ\text{C}$	蒸气压/ Pa
0	0.025	30	0.371
10	0.065	40	0.810
20	0.160	50	1.689

汞具有较高的电离势 ($241\text{kcal}/\text{mol}$)，因此大气中汞通常以还原态汞的形式存在，呈现相对惰性的特征。汞在常温干燥气体中是一种稳定的金属，室温下与氧及干燥空气几乎不起反应，但易和其他金属形成合金，如汞和金、银等金属可形成汞齐，在分析检测中可利用汞易形成汞齐的性质对环境中的微量汞进行富

集，以便于检测。汞具有较高表面张力，较低的电阻，在液态温度范围内体积膨胀系数恒定，在商业、工业、矿业、制造、制药、冶金上具有广泛的用途。

汞在自然界以金属汞、无机汞和有机汞的形式存在，有三种价态：元素汞 Hg^0 、一价汞 Hg^+ 和二价汞 Hg^{2+} 。元素汞 Hg^0 易挥发，微溶于水，是大气环境中相对稳定的形态，可在大气中被长距离地运输，在大气中的平均停留时间长达半年至两年。一价汞 Hg^+ 和二价汞 Hg^{2+} 两种离子态中，二价汞比较稳定，且多数二价态的汞易溶于水。二价汞 Hg^{2+} 与硫离子 (S^{2-}) 有很强的亲和力，二者相遇，可形成稳定的硫化汞沉淀。

汞的天然矿物存在形态多种多样，主要以朱砂 (HgS) 形式存在。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质种类和汞化合物形态及环境条件有关。汞的有机化合物（例如一甲基汞和二甲基汞）是环境中最具毒性的形态，并且在水生食物链中的生物积累因子可以高达 10^5 ，因而在环境中备受关注。汞的无机化合物中，水溶性的汞盐有氯化汞、硫酸汞、硝酸汞和氯酸汞等；有机汞化合物中，甲基汞、氯化甲基汞、乙基汞和氯化乙基汞不溶于水，乙酸苯基汞微溶于水，乙酸汞具有最大溶解度。在水体中，有机汞化合物占较大比例，无机汞化合物占较少比例。

1.2.2 汞的毒性效应

自 20 世纪 50 年代爆发了震惊全世界的“水俣病”后，汞作为一种全球性的污染物，引起了人们的普遍关注，尽管如此，近几十年来仍然有汞污染的事件发生。80 年代末期，科学家在北欧和北美一些偏远地区的湖泊中发现某些鱼体中的汞含量远高于世界卫生组织建议的水产品汞含量标准^[20]。90 年代初，在美国某些地区，通过对大量鱼体中汞含量的调查，证实了在溪流、湿

地、水库和湖泊中汞污染已广泛存在^[21]。

汞之所以会造成污染，是因为环境中的汞化合物被人类和动植物吸收后，会危害人体健康和动植物生长，造成一定的毒性效应。如，高汞含量的土壤，不但能使汞在植物体内累积，还会对植物产生毒害。大气中的汞化合物、喷施的有机汞农药以及土壤中的汞蒸气均能被植物吸收，造成植物吸收过量的汞，从而使叶片遭受损害。通常有机汞和无机汞化合物以及汞蒸气，均会引起植物汞中毒。植物中的汞可通过食物链等其他途径进入动物体内，引起动物汞中毒。农作物中的汞被人类食用后对人体造成危害。

汞污染的另一重要途径是汞生物富集。汞生物富集是水生生物从水体摄入被汞污染的食物而将汞富集在自己体内。大气与土壤中的汞转移到水体中，可造成水体中水生生物的汞生物富集。汞在水体中的甲基化是生态系统中汞生物富集的关键环节，富集程度随着水生生物在食物链中所处的营养地位的增高而逐渐增大。例如，肉食性鱼类由于在水生生物的食物链中居最高营养地位，所以其体内所含的甲基汞也处于最高水平。

对水体中的鱼类来说，过高的剂量可引起鱼类死亡，以及生殖率降低、生长受抑制或出现畸形等问题，其中最主要的是对生殖系统的影响^[22]。对鸟类和哺乳动物，除上述影响外，还将出现肝脏、肾脏和神经系统的损害^[23]。对于植物，过高的汞含量可造成死亡以及亚致死量毒性，其中陆生植物的亚致死量毒性表现为根、叶受损，抑制根部生长；水生植物的亚致死量毒性表现为衰老，抑制生长和降低叶绿素含量^[24]。对于人体来说，短时间吸入汞可引起急性中毒，使人感到头痛、头昏、乏力、失眠、牙痛甚至糜烂出血，有的可引起急性腹泻并损害肾脏；长期接触汞，还会出现腹泻、蛋白尿、血尿等症状。

汞摄入人体的途径有呼吸、饮水和饮食。有机汞化合物，一般通过饮食途径摄入人体被肠道吸收。对于无机汞化合物来说，在肠道的吸收量较小，其平均率约为7%。汞蒸气主要经由呼吸

道侵入体内，由于汞蒸气具有高蒸气压、高脂溶性以及对蛋白和其他含巯基物质的高度亲和力，致使通过肺部吸入的汞蒸气得以透过肺泡进入血液，汞蒸气经肺泡吸收的量约占人体吸入汞量的75%~80%^[25]。在上述汞侵入人体的途径中，最主要的途径是通过食物链侵入人体。

汞化合物侵入人体后，被血液吸收，迅速弥散到全身各器官，对身体造成毒害作用。所幸的是，人体对汞具有一定的解毒和排毒能力。这要归功于人体血液和组织中蛋白质的巯基，它们可与血液中的汞迅速结合，并将汞集中到人体具有解毒功能的肝脏和肾脏，将汞暂时蓄积起来，随着进入人体汞量的增加，体内蓄积的汞量也增高。但当肾内蛋白质的巯基与汞结合到极限时，人体对汞的解毒和排毒能力随之降低，汞在对身体造成毒害作用的同时还会引起肾脏损害。

汞的毒性以有机汞化合物毒性最大，如日本水俣病的致病物质即为有机汞化合物中的甲基汞。甲基汞侵入机体，与人体血液和组织中蛋白质的巯基结合而形成硫醇盐，使一系列含巯基酶如氧化酶、细胞色素酶、琥珀酸氧化酶、琥珀酸脱氢酶、葡萄糖脱氢酶等的活性受到抑制。由于含巯基酶与甲基汞结合失去活性，从而破坏了细胞的基本功能和代谢，破坏了肝脏细胞的解毒作用，损害了肝脏合成蛋白质的功能和其他功能。同时，甲基汞可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，并引起离子渗出细胞膜，导致细胞坏死，肾功能衰竭。除此之外，甲基汞还可作用于体内的中枢神经系统、周围神经系统及植物神经系统，引起神经系统的损害，不仅使末梢感觉神经元出现强烈的变性，也使中枢神经各处产生细胞变性，脱落，发生感觉障碍^[26]。另外，甲基汞还可通过母体影响胎儿的神经系统，使出生婴儿有智能发育障碍、运动机能受损、流涎等脑性小儿麻痹样症状。根据美国环保署信息收集中心（ICR）的调查报告，美国每年大约有60000名新生儿童由于受汞的影响而使神经系统受损^[27]。