

# 煤燃烧过程中汞释放的研究现状

王泉海, 邱建荣, 吴 昊

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

**摘要:** 我国煤中汞平均含量高于美国和其它国家。我国燃烧型煤汞污染比较严重。文中总结了煤中汞的分布特征、迁移转化和排放特性及其控制。

**关键词:** 汞; 煤; 分布规律; 迁移; 转化; 排放

中图分类号: TQ534 文献标识码: A

## 1 引言

汞作为一种非常重要的全球性的污染物而倍受关注, 即使是在浓度非常低的情况下, 它对人类和野生动植物也有相当大的毒性。大气环境中汞的来源除一部分来自天然排放外(例如火山活动、矿藏释放等), 很大一部分来自人为活动, 约占 10% ~ 30%。美国环保局(EPA)估计 1994 ~ 1995 年, 美国年平均由于人为释放汞大约有 159 t, 其中近 87% 是来自燃烧<sup>[1]</sup>。

我国一次性能源以煤炭为主, 1995 年全国燃煤共排放汞 302.9 t, 其中向大气中排汞量为 213.8 t, 排入灰渣及产品中的汞为 89.07 t。自 1978 至 1995 年, 全国燃煤大气汞排放量的年平均增长速度为 4.8%, 其中汞排放最大的行业为电力<sup>[2]</sup>。因此, 燃

煤汞排放也是我国面临的重要环境问题。

## 2 煤中汞的分布

任德贻等人分析认为<sup>[3]</sup>, 我国煤中汞几何均值为 0.579 mg/kg, 高于地壳汞丰度(0.08 mg/kg)和世界煤(0.012 mg/kg), 甚至美国煤(0.17 mg/kg)。我国不同煤种汞的含量分布见表 1。各煤种汞含量由高到低依次为: 瘦煤 > 褐煤 > 焦煤 > 无烟煤 > 气煤 > 长焰煤。从地域上看, 我国煤中汞含量分布也很不均匀, 东北、内蒙、山西等煤中汞含量比较低, 向西南到贵州、云南汞含量增加, 煤中汞有自北向南增加的趋势<sup>[4~6]</sup>。我国煤中汞含量最高区主要分布于贵州, 其汞含量算术均值高达 1.094 mg/kg。

表 1 我国不同煤种汞的含量/mg·kg<sup>-1</sup>

	干基	灰分基
无烟煤	0.184	0.569
瘦煤	0.729	3.080
焦煤	0.268	0.867
气煤	0.144	0.532
长焰煤	0.072	0.318
褐煤	0.383	2.289

煤中汞含量与硫、灰分含量呈极显著正相关, 煤中的汞主要

以固溶物赋存于黄铁矿中。另外, 也可能有部分微细的独立矿物分布于黄铁矿和有机组分中。但冯新斌等人认为汞在黄铁矿中不是以固溶体形式存在<sup>[5]</sup>, 而是以细小的机械包裹物的独立矿物(辰砂)形式存在于黄铁矿中, 并且不同期次形成的黄铁矿中汞的分布有显著不同。国内外研究发现<sup>[7~9]</sup>, 凡是含硫高的煤层, 绝大部分都与海水有关。当硫酸盐含量平均为 0.6% 的海水入侵煤层后, 因为海水中有大量的硫酸根离子, 当海水退去时, 就有相当的硫酸根离子留在地表, 这为煤中的汞提供了丰富的载体。因此海陆交互的石炭系煤中含汞量高于陆相的二叠系煤中含汞量。我国贵州西南地区高汞煤的成因主要是原始沉积煤层受到后期汞矿化热液蚀变作用的结果<sup>[10]</sup>。

## 3 煤燃烧过程中汞的迁移转化

汞是煤中最易挥发的痕量元素之一, 而且危害极大。在煤燃烧过程中(如图 1), 煤中汞将经历复杂的物理和化学变化, 最后进入气相和气溶胶。其中绝大部

收稿日期: 2002-03-11

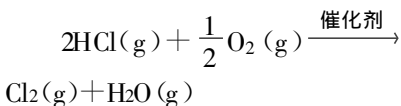
基金项目: 教育部骨干教师基金资助项目(2202); 国家自然科学基金资助项目(50176015)

作者简介: 王泉海(1974-), 男, 江西广丰人, 华中科技大学博士研究生。

分是蒸发释放,以金属汞蒸汽的形态存在于烟气中。Finkelman 等人发现煤中的汞可以在 150 °C 左右的低温下挥发<sup>[12]</sup>。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,它们将分解成元素汞。因此,在炉膛内的高温下,几乎所有煤中的汞转变成元素汞并停留在烟气中。

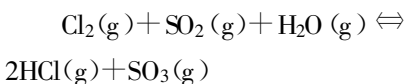
在烟气到达烟囱出口的过程中,随着烟气流经各个换热设备,烟气温度逐步降低,烟气中的汞将进一步发生变化。元素汞将保持为元素汞形式或与烟气中的其它成分发生化学反应生成二价汞化合物。氯化汞的生成,即  $Hg^0(g)$  和  $HCl(g)/Cl_2(g)$  反应生成  $HgCl_2(g)$ , 通常被认为是冷却烟气中汞迁移转化的主要机理之一。Hall 等人用小规模台架实验研究了汞在燃煤烟气中的化学反应<sup>[13~14]</sup>,发现元素汞可以与烟气中的  $O_2(g)$ 、 $HCl(g)$ 、 $Cl_2(g)$  发生快速反应,反应产物是氧化汞和氯化汞。Hall 同时还发现尽管  $HCl(g)$  可以氧化  $Hg^0(g)$ ,但是汞-氯系统中  $Cl_2(g)$  的活性更大。氯元素在煤燃烧过程中主要以  $HCl(g)$  形式蒸发。当温度下降到 430~475 °C 时,  $Cl_2(g)$  可以通过

下面反应生成:



刘迎晖等人利用化学热力平衡分析方法研究发现少量的氯元素可以大大地增强汞元素的蒸发<sup>[15]</sup>,如图 2。汞在单质汞与二价汞之间的分布主要依赖于煤及烟气中  $HCl(g)$  和其它污染物的浓度。当给煤中的氯含量增大时,二价汞的含量增大,它作为稳定相的温度范围也越宽。

同时,烟气中的  $SO_2(g)$  也会影响汞在烟气中的分布,但它不是直接和汞发生反应,而是通过抑制氯化物的形成:



或减少飞灰的催化活性。因此,高硫-氯比例将抑制  $Cl_2(g)$  的形成,从而抑制  $HgCl_2(g)$  的形成。温度低于硫酸露点时,烟气中  $SO_3(g)$  和  $H_2O(g)$  反应生成的  $H_2SO_4(g)$  在灰粒表面凝结,使得汞组分可能以  $HgSO_4(l)$  形式吸附。

除了  $HCl(g)$ 、 $Cl_2(g)$  和  $SO_2(g)$ 、 $O_2(g)$  和  $NO_2(g)$  也是汞化学中潜在的反应物。然而,有限的化学动力以及烟气在烟道中停留

时间相对较短均抑制了这类均相反应的发生,包括  $Hg^0(g)$  与  $O_2(g)/NO_2(g)$  之间的反应。但烟气中存在无机物和含碳灰粒时,情况有所变化。Hall 等人注意到温度分别为 100 °C 和 300 °C 时<sup>[13]</sup>,  $O_2(g)$  的存在会促进活性碳和飞灰对  $Hg(g)$  的吸附。Laudal 等人利用模拟烟气研究烟气组分 ( $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $N_2$ 、 $SO_2$ 、 $HCl$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $HF$ 、 $Cl_2$ ) 对  $Hg^0(g)$ -飞灰和  $Hg^0(g)$ -碳吸附反应的影响<sup>[16]</sup>,发现温度低于 200 °C 时,  $NO_2(g)$  的存在抑制飞灰和碳对  $Hg^0(g)$  的吸附,但会促进  $Hg^{2+}(g)$  的形成。Carey 等人也发现飞灰和某些灰成份 (Fe 和 Al) 可以促进  $Hg^0(g)$  转化为  $Hg^{2+}(g)$ <sup>[17]</sup>。显然,烟气中的氧化物和氮化物以及飞灰表面上的氧化催化剂都是控制  $Hg^0(g)$  转化为固相  $Hg(p)$  和  $Hg^{2+}(g)$  的重要因素。

另外,  $Hg^{2+}(s, g)$  的还原可能也是烟气中汞迁移转化机理之一。例如  $HgO(s, g)$  被  $SO_2(g)$  和  $CO(g)$  还原:

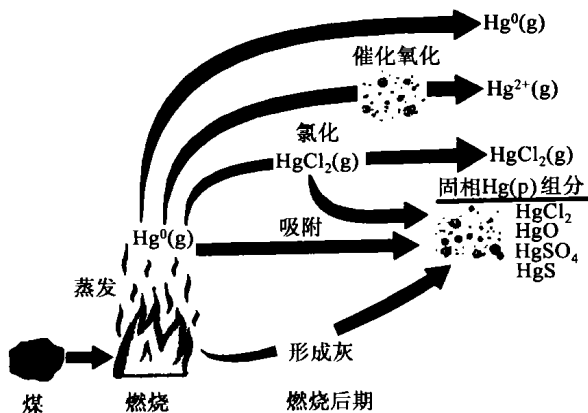
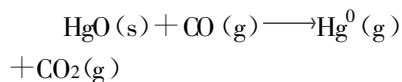
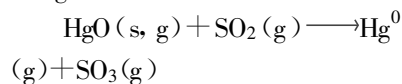


图 1 煤燃烧过程中及其烟气中潜在汞迁移机理<sup>[11]</sup>

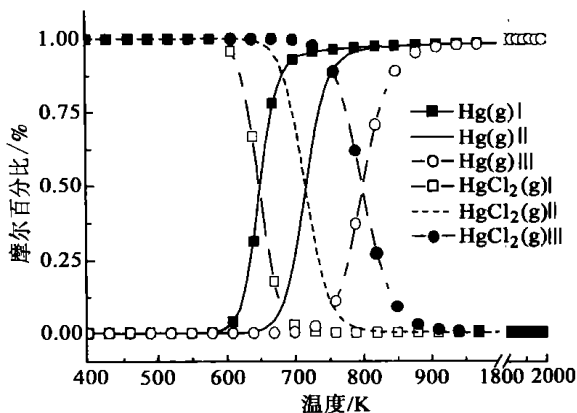
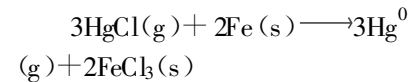


图 2 氯含量对汞的形态和分布的影响<sup>[14]</sup>

Schager 还通过实验发现  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  可以被炽热的铁表面还原<sup>[18]</sup>:



#### 4 汞的排放特性

煤燃烧中, 绝大部分汞随烟气离开烟囱排放进入大气环境。燃煤电站汞的排放总量除与煤中汞的含量、烟气温度和组成烟气中颗粒碳的含量、电站使用的空气污染控制装置有关外, 还强烈地依赖于汞在烟气中的形态分布<sup>[19]</sup>。汞释放的形式也是汞从大气沉积的形式和数量的一个关键问题。

从形态分布来看, 燃烧过程中扩散进入空气的汞有三种价态:  $\text{Hg}^0$  (元素汞),  $\text{Hg}^{2+}$  (离子汞) 和  $\text{Hg}^{2+}$  (二价汞化合物)。由于在典型烟气中的低浓度环境下  $\text{Hg}_2^{2+}$  不稳定, 所以一般认为  $\text{Hg}^{2+}$  为烟气中汞的主要氧化形式。Prestbo 在 14 个电站进行的现场实验表明<sup>[20]</sup>: 单质汞和二价汞在燃煤电站烟气中的相对百分比分别为 6% ~ 60% 和 40% ~ 94%。Carpi 认为在燃煤烟气中<sup>[19]</sup>, 20% ~ 50% 的汞为元素汞, 50% ~ 80% 的汞为二价汞。单质汞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非常易溶于水, 例如氯化汞的水溶性大于  $6.9 \times 10^{10} \text{ ng/L}$ , 因此二价汞在大气中仅仅可以停留

几天或者更少, 在释放点附近沉积。

从排放源来看, 煤炭燃烧过程中汞的归宿可分为三部分: 除尘器飞灰、底灰和大气。据估计<sup>[21]</sup>, 残留在底灰中的汞的含量小于 2%, 而烟气中以颗粒形式存在的汞占煤燃烧中汞的排放总量的比例小于 5%, 飞灰颗粒越细则汞含量越高, 90% 以上的固态汞存在于  $< 0.125 \text{ mm}$  粒径的飞灰粒子上, 显示出表面富集的特征, 而除尘器一般对  $1 \mu\text{m}$  以下的灰粒很难捕获, 特别是在  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  范围内, 除尘效果最低, 即在此范围内富集汞元素的飞灰颗粒很难被捕获。因此布袋除尘器或静电除尘器等除尘设备只能部分除去飞灰中的汞。大部分汞存在于气相中, 它们更难于被控制。Hall 指出<sup>[13]</sup>, 在燃煤烟气中汞在气相中的浓度一般小于  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。Meij 在荷兰电站进行的现场实验研究表明<sup>[22]</sup>, 从烟囱排放的汞的平均浓度为  $4.1 \pm 5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

一旦进入大气的汞沉积到土壤和水中, 它可以在微生物作用下转化为甲基汞和二甲基汞, 一种有机形式, 它们可以富集于藻类、鱼类和其它水生生物中, 而二甲基汞还可挥发进入大气, 在酸性条件和紫外线作用下分解, 转化为游离价汞, 随雨一起降落于水或陆地上, 因此应采取相应防治措施。

#### 5 汞的排放控制

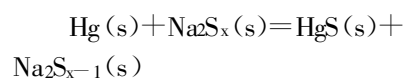
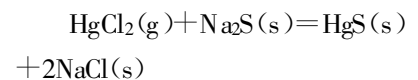
目前, 汞排放控制的研究主要集中在燃烧前脱汞、燃烧后脱汞和汞形态转化三个方面。

燃烧前脱汞的主要手段是改进煤的洗选技术。在洗煤过程中

煤中至少有 51% 的汞可以被脱除。目前, 我国原煤入洗率只有 22%, 发达国家为 40% ~ 100%<sup>[5]</sup>。因此, 从保持环境的角度出发, 应尽快提高我国原煤入洗率。

燃烧后脱汞的研究主要包括以下几方面内容: 第一, 利用一些吸收剂(包括气相添加剂)来吸附汞, 如碱灰、石灰、氢氧化钠等固体吸收剂、石灰石基湿式吸收剂和活性碳粒; 第二, 改进燃煤电站现有大气污染物控制设备; 第三, 开发新的汞污染控制技术。

汞形态转化研究是利用添加剂和催化剂将  $\text{Hg}^0$  转化为  $\text{Hg}^{2+}$ , 以便进一步脱除。因为  $\text{Hg}^{2+}$  易溶于水, 在湿式烟气脱硫系统中, 可除去 80% ~ 95% 的  $\text{Hg}^{2+}$ , 而湿式烟气脱硫系统中对  $\text{Hg}^0$  没有明显的脱除。这项研究工作尚处于实验阶段。Aunela 曾提出利用硫化钠作为添加剂将  $\text{Hg}^0$  转化为  $\text{Hg}^{2+}$ <sup>[23]</sup>:



另外, 如何避免脱除的汞重新回到大气形成二次污染, 也是一个重要的研究课题。

目前在燃煤电站还没有一项成熟的、可应用的脱汞技术。最接近应用的技术是烟气中喷入活性碳颗粒脱汞。美国目前已将该技术用于垃圾焚烧炉汞污染控制上, 并取得较好效果。但是, 这项技术在燃煤电站中应用还存在一些问题: 第一, 烟气中的含汞量低, 而处理的烟气量很大; 第二, 活性碳可吸附的其它物质含量很高; 第三, 除尘器前烟气停留时间短; 第四, 在  $\text{SO}_2$  浓度大于  $1600 \text{ mg/kg}$  和  $\text{HCl}$  浓度大于  $50 \text{ mg/kg}$

情况下, 活性碳吸附的效率明显下降。

可以预见, 对燃煤电站有害金属元素排放机理和排放控制方法的研究将是 21 世纪最重要的环保课题之一。

#### 参考文献:

- [1] 王起超, 马如龙. 煤及其灰渣中的汞 [J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 76-78.
- [2] 王起超, 沈文国, 麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算 [J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 318-321.
- [3] 周义平. 老厂矿区煤中汞的成因和赋存状态 [J]. 煤田地质与勘探, 1994, 22(3): 17-21.
- [4] 冯新斌, 洪业汤, 倪建宇, 等. 贵州煤中汞的分布、赋存状态及对环境的影响 [J]. 煤田地质与勘探, 1998, 26(2): 12-14.
- [5] 冯新斌, 洪业汤, 洪冰, 等. 煤中汞的赋存状态研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(2): 71-78.
- [6] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地壳化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [7] SPEARS D A, MARTINEZ-TARAZONA M R. Geological and mineralogical characteristics of a power station feed-coal, Eggborough, England [J]. **International Journal of Coal Geology**, 1993, 22(2): 1-20.
- [8] 聂爱国, 龙江平. 贵州西南地区高砷煤与低温元素矿化的关系 [J]. 贵州地质, 1995 12(4): 317-321.
- [9] NRIAGU J O, PACYNA J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals [J]. **Nature**, 1988, 333(5): 134-139.
- [10] REN D Y, ZHAO F H, WANG Y Q, *et al.* Distributions of minor and trace elements in Chinese coals [J]. **International Journal of Coal Geology**, 1999, 40(6): 109-118.
- [11] KEVIN C G, CHRISTOPHER J Z. Mercury transformations in coal combustion flue gas [J]. **Fuel Processing Technology**, 2000 66(6): 289-310.
- [12] FINKELMAN R B, PALMER C A, HOLUB V. Modes of occurrence of sulfide minerals and chalcophile elements in several high sulfur Czechoslovakian coals [A]. **Ed by B N. B M. B r 29<sup>th</sup> Internat Geol Cong Absl C J**. Kyoto Japan: 1992, 216-220.
- [13] HALL B, SCHAGER P, LINDQVIST O. Chemical reactions of mercury in combustion flue gases [J]. **Water, Air and Soil Pollution**, 1991, 56(4): 3-14.
- [14] HALL B, LINDQVIST O, LJUNGSTROM E. Mercury chemistry in simulated flue gases related to waste incineration conditions [J]. **Environmental Science and Technology**, 1990 24(1): 108-111.
- [15] 刘迎晖, 郑楚光, 游小清, 等. 氯元素对烟气中汞的形态和分布的影响 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(1): 69-73.
- [16] LAUDAL D L, BROWN T D, NOTT B R. Effects of flue gas constituents on mercury [J]. **Fuel Processing Technology**, 2000, 65-66(6): 157-165.
- [17] CAREY T R, SKARUPA R C, HARGROVE O W. Enhanced control of mercury and other HAPs by innovative modifications to wet FGD processes [R]. Contract DE-AC22-95PC95260, USA: the U S Department of Energy, 1998.
- [18] SCHAGER P. The behaviour of mercury in flue gases [R]. Report FBT-91-20, Sweden: Statens energiverk, National Energy Administration, 1990.
- [19] CARPI A. Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere [J]. **Water, Air and Soil Pollution**, 1997, 98(9): 241-254.
- [20] PRESTBO E M, BLOOM N S. Mercury speciation adsorption (MESA) method for combustion flue gas: Methodology, Artifacts, Intercomparison, and Atmospheric Implications [J]. **Water, Air and Soil Pollution**, 1995 80(4): 145-158.
- [21] 王起超, 马如龙. 煤及其灰渣中的汞 [J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 76-77.
- [22] MEIJ R. The fate of mercury in coal-fired power plants and the influence of wet flue-gas desulphurization [J]. **Water, Air and Soil Pollution**, 1991, 56(4): 21-33.
- [23] AUNELA L T. A study of trace element in two modern coal-fired power plant: II Trace element balance in two plant equipped with semi-dry flue gas desulphurization facilities [J]. **Fuel Processing Technology**, 1998, 55(4): 13-34.

(渠 源 编 辑)

# 喜 迎 2003 年 !

煤燃烧过程中汞释放的研究现状 = **Recent Advances in the Study of Mercury Release in a Coal Combustion Process** [刊, 汉] / WANG Quan-hai, QIU Jian-rong, WU Hao (National Key Laboratory of Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(6). — 547 ~ 550

The average content of mercury in Chinese coals is higher than that found in coals of the United States and other countries, resulting in a relatively serious mercury-related pollution. The authors have summed up some study results concerning such pollution, focusing on the following aspects: distribution features of mercury found in coal, migration/transformation and emission characteristics as well as their control. **Key words:** mercury, coal, distribution law, migration/transformation, emission of pollutants

IGCC 电站中气化炉控制系统研究 = **A Study of the Control System of a Gasifier in a IGCC Power Plant** [刊, 汉] / NI Wei-dou WEI Si-liang, LIU Shang-ming (Department of Thermal Energy Engineering, Tsinghua University, Beijing, China Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(6). — 551 ~ 554

By way of analyzing the operating characteristics of a gasifier in an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant the basic configuration of a control system of the gasifier has been determined. On the basis of the gasifier dynamic characteristics a control system was designed. The results of its simulation indicate that the coupling factor between the two major links of the gasifier, namely, its temperature and syngas heating value, is relatively low. By using the control system designed by the authors it is possible to fulfill the main control aim of the gasifier. **Key words:** integrated gasification combined cycle (IGCC), gasifier, control system

部分煤气化结合流化床燃烧技术的联合循环 (PGFBC-CC) 发电系统参数分析 = **Parametric Analysis of a Partial Gasification and Fluidized Bed Combustion-based Combined Cycle (PGFBC - CC) Power Generating System** [刊, 汉] / YU Yan-fang, LIN Zhong-da, CAI Ning-sheng (Power Engineering Department, Southeastern University, Nanjing, China. Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(6). — 555 ~ 558

A relatively comprehensive parametric analysis was performed with respect to a typical partial gasification and fluidized bed combustion-based combined cycle (PGFBC-CC) power generating system and the main parameters influencing the system performance were identified. Furthermore, some beneficial measures and proposals have been put forward with a view to enhancing the performance of this type of power generating systems. **Key words:** partial gasification and fluidized bed combustion-based combined cycle system, power generating system, parametric analysis

超声波检测汽轮机中水蒸气湿度方法的探讨 = **Exploratory Study of an Ultrasonic Method for Detecting Steam Wetness in a Steam Turbine** [刊, 汉] / LI Kai, SHANG De-min (Department of Thermal Energy and Power Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(6). — 559 ~ 560, 564

The use of an ultrasonic method for detecting the two-phase flow wetness of wet steam is theoretically explored with an accurate analytical expression being obtained. The determination of sonic speed in a two-phase flow by the use of a pulse time-difference method features simplicity, rapidity and precision. The composition and operating principles of a wetness-detection ultrasonic device are predicted from an theoretical perspective. **Key words:** ultrasonic method, water steam, wetness, sonic speed, detection

热力学分析与经济理论结合的新探讨——从热力学定律中揭示其内含的经济理论 = **A New Exploratory Study on the Combination of Thermodynamic Analysis with Economic Theory - an Economic Theory Aimed at**