

学校编码: 10384

分类号

密级

学号: 22620071152348

UDC _____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

模拟烟气中汞形态转化的影响因素研究

Studies On The Influencing Factors Of Mercury Species

Transformation In Simulated Flue Gas

黄华伟

指导教师姓名: 罗津晶副教授

专 业 名 称: 环境工程

论文提交日期: 2010 年 月

论文答辩时间: 2010 年 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2010 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外，该学位论文为()课题(组)的研究成果，获得()课题(组)经费或实验室的资助，在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
表索引.....	IV
LIST OF TABLES.....	V
图索引.....	VI
LIST OF FIGURES	VII
第一章 绪论	1
1.1 汞的综述	2
1.1.1 汞的理化性质	2
1.1.2 汞的危害	3
1.1.3 汞的来源	4
1.1.4 汞污染现状	4
1.1.5 汞污染防治	6
1.2 研究现状	7
1.2.1 国外研究现状	8
1.2.2 国内研究现状	9
1.3 本课题研究的目 的、内容和技术路线.....	10
1.3.1 研究目的	10
1.3.2 研究内容	10
1.3.3 研究技术路线	11
1.4 本章小结	12
第二章 燃煤烟气中汞的形态分析技术	13
2.1 煤中的汞	13
2.2 烟气中汞的形态	14
2.3 烟气中汞的测量技术	15

2.3.1 EPA 法 29 和 EPA 法 101A	15
2.3.2 汞形态吸附法(MESA)	15
2.3.3 MIT 固体吸附剂法	15
2.3.4 有害元素取样链法(HEST)	16
2.3.5 扩散管和扩散网技术	16
2.3.6 美国 EPA 的 OHM 法(Ontario Hydro Method)	16
2.4 燃煤电站汞的控制技术	16
2.4.1 洁净煤技术	16
2.4.2 吸附剂吸附法	17
2.4.3 湿法烟气脱硫(WFGD)除汞法	18
2.4.4 光化学氧化反应法	19
2.5 影响烟气中汞形态转化的因素	19
2.5.1 煤种	19
2.5.2 燃烧方式	20
2.5.3 烟气组分	21
2.5.4 烟气温度	22
2.5.5 飞灰	22
2.5.6 除尘、脱硫装置	23
2.6 本章小结	23
第三章 样品的准备及表征	24
3.1 概述	24
3.2 不同粒径样品的制备	24
3.3 不同飞灰成份样品的制备	25
3.3.1 氧化物样品的准备	25
3.3.2 不含未燃烬炭飞灰样品制备	26
3.4 飞灰样品的特性描述	26
3.4.1 微观结构	26
3.4.2 化学组成	28
3.4.3 矿物组成	31
3.4.4 未燃烬炭含量	33
3.4.5 比表面积	33

3.5 本章小结	35
第四章 实验设计	36
4.1 实验装置和分析方法	36
4.1.1 模拟烟气部分	36
4.1.2 反应部分	37
4.1.3 吸收装置	38
4.1.4 元素汞测定装置	38
4.1.5 尾气处理部分	40
4.2 药品和仪器	41
4.3 分析方法	42
4.3.1 溶液的配制	42
4.3.2 分析步骤	44
4.4 氧化率的计算	45
4.5 实验工况设计	46
4.6 本章小结	47
第五章 实验结果及分析	48
5.1 实验系统的稳定可靠性	48
5.2 水浴温度与进口汞浓度间的关系	48
5.3 烟气成分对汞氧化的影响	49
5.3.1 氧气浓度对汞氧化的影响	49
5.3.2 氯化氢浓度对汞氧化的影响	50
5.3.3 二氧化硫对汞转化的影响	52
5.3.4 多种气氛下各气体组分对汞转化的影响	54
5.4 反应温度对汞转化的影响	55
5.5 飞灰及其成分对汞转化的影响	58
5.5.1 多种气氛下飞灰对汞转化的影响	58
5.5.2 飞灰组分对汞转化的影响	60
5.6 飞灰粒径对于汞转化的影响	62
5.7 反应器类型对于汞转化的影响	63
5.8 脱硫剂对于汞转化的影响	64
5.8.1 吸附剂浓度对汞转化的影响	64

5.8.2 吸附剂颗粒尺寸对汞转化的影响	65
5.9 本章小结	66
第六章 总结	68
6.1 全文总结	68
6.2 主要创新点	70
6.3 不足之处	70
6.4 进一步的工作及建议	70
参考文献	72

厦门大学博硕士学位论文摘要

厦门大学博硕士学位论文摘要库

TABLE OF CONTENTS

ABSTRACT(IN CHINESE)	I
ABSTRACT(IN ENGLISH)	II
LIST OF TABLES	IV
LIST OF FIGURES	VII
CHAPTER 1 PREFACE	1
1.1 Review of mercury	2
1.1.1 Physical and chemical properties of mercury.....	2
1.1.2 The hazard of of mercury	3
1.1.3 Source of mercury	4
1.1.4 The pollution status of mercury.....	4
1.1.5 Pollution control of mercury	6
1.2 Research status	7
1.2.1 Abroad	8
1.2.2 Domestic.....	9
1.3 Objectives、 contents and technical approach of this research	10
1.3.1 Objectives.....	10
1.3.2 Contents.....	10
1.3.3 Technical approach.....	11
1.4 Conclusions	12
CHAPTER 2 ANALYTICAL SPECIATION METHODS OF MERCURY IN COAL COMBUSTION FLUE GAS	13
2.1 Mercury in coal	13
2.2 Speciation of mercury in flue gas	14
2.3 Measurement technology of mercury in flue gas	15
2.3.1 EPA method 29 and EPA method 101A	15

2.3.2 Mercury species adsorption method.....	15
2.3.3 MIT Solid sorbent method.....	15
2.3.4 Harmful elements sampling method.....	16
2.3.5 Diffuser techniques.....	16
2.3.6 Ontario Hydro Method	16
2.4 Mercury control of coal-fired power plant.....	16
2.4.1 Clean coal technology	16
2.4.2 Absorption method	17
2.4.3 Wet flue gas desulfurization	18
2.4.4 Photochemical oxidation reaction	19
2.5 Factors in speciation transformation of mercury in flue gas	19
2.5.1 Coal type.....	19
2.5.2 Combustion mode.....	20
2.5.3 Component of flue gas	21
2.5.4 Gas temperature.....	22
2.5.5 Fly ash	22
2.5.6 Dust removing and desulfuration device.....	23
2.6 Conclusions	23

CHAPTER 3 PREPARATION AND CHARACTERISATION OF

SAMPLES..... 24

3.1 Summary	24
3.2 Preparation of samples with different grain diameter	24
3.3 Preparation of ash composition.....	25
3.3.1 Preparation of oxide samples.....	25
3.3.2 Preparation of fly ash without carbon	26
3.4 Characteristic description of fly ash	26
3.4.1 Micro-structure	26
3.4.2 Chemical composition	28
3.4.3 Mineral composition.....	31
3.4.4 The content of unburned carbon.....	33
3.4.5 Specific surface area.....	33

3.5 Conclusions	35
CHAPTER 4 EXPERIMENT DESIGN	36
4.1 Experimental equipment and analytical method.....	36
4.1.1 Simulated flue gas	36
4.1.2 Reactor.....	37
4.1.3 Absorption device.....	38
4.1.4 Measuring apparatus of elemental mercury	38
4.1.5 Tail gas treatment.....	40
4.2 Drugs and apparatus.....	41
4.3 Analytical method.....	42
4.3.1 Preparation of solutions	42
4.3.2 Analytic procedure.....	44
4.4 Calculation of oxidation rate	45
4.5 Operating condition of experiment.....	46
4.6 Conclusions	47
CHAPTER 5 RESULT AND ANALYSE	48
5.1 Stability and reliability of experiment system.....	48
5.2 Relation of water bath temperature and mercury concentration	48
5.3 Impact of flue gas component on mercury oxidization	49
5.3.1 Impact of oxygen on mercury oxidization.....	49
5.3.2 Impact of hydrogen chloride on mercury oxidization	50
5.3.3 Impact of sulfur dioxide on mercury oxidization.....	52
5.3.4 Impact of flue gas component on mercury oxidization.....	54
5.4 Impact of temperature on the transformation of mercury speciation.....	55
5.5 Impact of fly ash on the transformation of mercury speciation.....	58
5.5.1 Impact of fly ash.....	58
5.5.2 Impact of fly ash components.....	60
5.6 Impact of fly ash size	62
5.7 Impact of reactor type.....	63
5.8 Impact of desulfurizer	64
5.8.1 Impact of desulfurizer concentration.....	64

5.8.2 Impact of desulfurizer size	65
5.9 Conclusions	66
CHAPTER 6 SUMMARY	68
6.1 General conclusions.....	68
6.2 Innovation	70
6.3 Disadvantages of this research	70
6.4 Future work and suggestions.....	70
REFERENCE	72

厦门大学博硕士学位论文摘要

摘要

汞是煤中的有毒痕量元素之一，在煤的燃烧过程中释放到大气中。汞具有较强的生理毒性和生物累积性，被排放到大气中时会通过降雨等形式污染水资源，并进入食物链，最终危害到人体的健康。煤炭是我国能源结构的主要部分，由于燃煤而产生的汞污染已经引起人们的关注，汞污染的防治工作在我国已迫在眉睫，必须积极开展相关研究，进一步探索有效的汞控制措施。

本文以飞灰、烟气和气态汞为研究对象，建立了模拟烟气实验台。准备了飞灰和飞灰组分样品，采用固定床和流化床反应器，对各种样品进行实验研究。并对实验数据进行统计分析，找出影响烟气中汞形态转化的原因。

首先，飞灰原样取自厦门嵩屿电厂第一除尘器前的烟气管道，用标准筛对原始飞灰样品进行筛分，得到粒径分布不同的飞灰颗粒。对飞灰样品进行分析，得到飞灰样品的微观结构、化学组成、矿物组成、未燃烬炭和比表面积等信息。同时针对飞灰的成分，准备了氧化钙、氧化铝、二氧化硅、氧化铁和氧化镁等样品。

其次，烟气成分是影响烟气中汞形态转化的重要因素，本文针对 O_2 、 SO_2 、 HCl 三种气体对汞形态转化的作用做了研究，实验表明：当三种气体单独存在时，都能促进汞的转化，其影响效果由高到低分别是 HCl 、 O_2 和 SO_2 ；在 HCl 存在的前提下，加入 O_2 或者 SO_2 都会不同程度地抑制汞的转化，其中加入 SO_2 的抑制作用更明显；在 N_2 - SO_2 烟气体系中，随着反应温度升高汞的氧化率降低，在其他以 O_2 、 SO_2 、 HCl 组成的烟气体系中，反应器温度的升高都能促进汞的转化。

飞灰也是影响烟气中汞形态转化的因素，实验表明：飞灰对烟气中汞的转化起关键作用，当烟气中不存在飞灰时，汞的转化率较低；用 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 等五种氧化物以及未燃烬炭代表飞灰的主要成分，测试其对于烟气中汞形态转化的影响，结果表明飞灰的各组分都能促进汞的转化，其作用效果由高到低分别是： Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 ，同时，飞灰中的未燃烬炭也能促进汞的转化。

最后，测试了反应器类型和脱硫剂对于汞形态转化的影响，通过实验得出：对比固定床和流化床，当以固定床作为反应器时，会得到更高的汞氧化率；同时增加脱硫剂的浓度，增大脱硫剂的颗粒粒径，也能大大促进烟气中汞的转化。

关键词：汞；烟气；飞灰；形态转化

ABSTRACT

Mercury is one of the poisonous elements in coal, it is emitted into the atmosphere during the coal combustion process. Mercury in atmosphere will be taken into the water when raining, then it transfer in food chain, and harm the health of human because of its high physiological toxicity and bioaccumulation. Coal is the main part of China energy structure, mercury pollution generated by coal combustion has arosed great attention, the control of mercury emission demands immediate actions in China, correlation study of it should development for finding effective measures to control mercury.

In this research, fly ash, flue gas and mercury was established as research object, and a bench-scale testing apparatus was constructed. Fly ash and components of it were prepared as samples, and used different reactors to evaluate the the effect of reactor type on mercury conversion during the research. The data was analyzed to find the the factors effect on mercury converseon in the simulate flue gas.

Firstly, Fly ashes were were derived form 1st boilers of a Power Plant in Xiamen, and got fly ash samples into different particle sizes. Besides some analysis apparatuses were used to descryibe the characterization of these fly ash samples including Morphology, chemical composition, surface area, unburned carbon etc. Samples of CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ and MgO were prepared at first.

Secondly, the composition of flue gas has great effect on mercury oxidation, O₂, SO₂, HCl were chosed as research object in this article, experiment were done to find the interaction between mercury and them, the conclusions are as follows: without other gases, these three had significant effect on mercury oxidation. Of the gases added to the N₂, the gas species having the greatest effect on mercury oxidation was HCl. Next in significance with respect mercury oxidation was O₂. The oxidation ability of SO₂ was less significant than HCl and O₂; The presence of O₂ or SO₂ actually appears to inhibit oxidation in the presence of HCl, especially the presence of SO₂; The temperature of reactor has impact on the mercury transformation, in different kinds of atmosphere composition, conversion ratio of Hg²⁺ to total Hg

become higher when add the temperature of reactor. But the result was opposition when SO₂ was added to N₂.

Consider the effect of fly ash on mercury oxidation, the result indicated that fly ash was an important factor to mercury conversion, there were almost no mercury oxidation when fly ash absence. The main compositions of fly ash are: Al₂O₃, SiO₂, MgO, CaO and Fe₂O₃, all of them could enhance oxidation of Hg, especially Al₂O₃ and CaO. The unburned carbon in fly ash have a significant effect on mercury oxidation.

Finally, the result show that fixed bed reactor had the most significant effect on mercury oxidation. Increase the concentration or the size of desulfurizer can get higher conversion ratio of Hg²⁺ to total Hg.

Key Words: mercury; flue gas; fly ash; species transformation

表索引

表 1-1 汞的理化性质表	3
表 1-2 与汞相关的公约	7
表 2-1 各省煤炭中汞含量(mg/kg)	20
表 3-1 各样品的杂质含量(%)	25
表 3-2 各样品的粒度分布(%)	26
表 3-3 扫描电子显微镜的性能参数	27
表 3-4 飞灰样品能谱分析表	31
表 3-5 各飞灰样品的未燃烬炭含量	33
表 3-6 飞灰的物理性质	34
表 3-7 各飞灰样品的粒径分布特征	35
表 4-1 JEROME 431-X 测汞仪的性能参数	40
表 4-2 实验仪器	41
表 5-1 实验系统的稳定可靠性测试	48
表 5-2 飞灰对汞氧化率的影响	60

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库