

燃煤电厂汞脱除特性及迁移规律

车 凯,李振海,韩忠阁,郁金星,陈崇明

(国网河北省电力有限公司电力科学研究院,河北 石家庄 050021)

摘 要:为了研究燃煤电厂汞的脱除特性及迁移规律,采用美国 EPA 推荐使用的 OHM 标准方法测试了不同燃煤电厂煤粉炉排放烟气中汞的形态及质量浓度,分析了主要烟气净化设施对汞排放的影响。结果表明,SCR 系统催化剂可将部分 Hg^0 催化氧化成 Hg^{2+} ,促进了汞在飞灰上的吸附和在 WFGD 系统内的吸收,ESP 系统和 WFGD 系统对汞脱除起主要作用,脱除效率合计超过 60%,WESP 系统对烟气中汞的脱除效果有限;煤中灰分含量能够影响颗粒汞与气态汞之间的比例;烟气中 SO_2 浓度会对 Hg^{2+} 的吸收产生抑制作用,造成 Hg^0 的重新排放;炉渣对汞的富集能力有限,电场灰和石膏对汞具有很强的富集作用,且飞灰的粒径越小,对汞的吸附能力越强。

关键词:燃煤电厂;汞;迁移;煤种;排放

中图分类号:TQ534;TQ132.4

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2018)02-0114-05

Removal properties and migration patterns of mercury in coal-fired power plant

CHE Kai, LI Zhenhai, HAN Zhongge, YU Jinxing, CHEN Chongming

(State Grid Hebei Electric Power Research Institute, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: In order to study the characteristics of mercury distribution and migration, EPA OHM method was used to determine the Hg concentrations in flue gases emitted from two typical pulverized coal-fired boilers. Then the effect of major flue gas purification systems on Hg emission was clarified. Experimental results indicate that Hg^0 will be catalytic oxidation into Hg^{2+} in SCR system that promotes the mercury be absorbed by fly ash and desulfurization slurry in WFGD system. ESP system and WFGD system plays the leading role for mercury removal which the total removal efficiency reach more than 60% and WESP system has only limited removal effect. Ash content of coal particles can affect the ratio of granular mercury between the gaseous mercury. The absorption of Hg^{2+} will be inhibition by SO_2 , caused Hg^0 emissions again, which affects mercury removal efficiency of WFGD system. In addition, most of the Hg is transferred into desulfurization gypsum and fly ash, and smaller particle size of fly ash has the stronger adsorption ability to mercury, while the enrichment ability of bottom slag is limited.

Key words: coal-fired power plant; Hg; migration patterns; coal; emissions

0 引 言

汞是具有较大危害性的污染物,因其剧毒性、生物富集性等特点受到广泛关注^[1]。化石燃料尤其煤炭的燃烧是汞排放的主要来源。作为耗煤大户,燃煤电厂汞的排放控制已经引起了相关部门的高度重视^[2]。根据环保部颁布的 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》,自 2015 年 1 月 1 日起,对

现有和新建的火力发电燃煤锅炉,汞及其化合物都需执行 0.03 mg/m^3 的污染物排放限值。

我国关于燃煤电厂汞排放研究相对较晚,现有研究已证实国内燃煤电厂汞主要以烟气形式排放^[3]。但有关常规烟气污染控制设施,如脱硝系统、除尘器、脱硫系统等对烟气中汞的形态分布及迁移规律影响研究较少^[4-5],而烟气中汞的形态分布和迁移规律对选择脱除设备和汞脱除效率有重要影

收稿日期:2017-10-31;责任编辑:李柏熹 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.02.021

作者简介:车 凯(1985—),男,河北石家庄人,工程师,硕士,主要从事电力环保工作。E-mail:chekai311@163.com

引用格式:车凯,李振海,韩忠阁,等.燃煤电厂汞脱除特性及迁移规律[J].洁净煤技术,2018,24(2):114-118.

CHE Kai, LI Zhenhai, HAN Zhongge, et al. Removal properties and migration patterns of mercury in coal-fired power plant[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2): 114-118.

响。本文采用美国 EPA 推荐的 OHM 汞浓度现场测试分析方法,使用美国 APEX 公司的 OHM 取样装置,对不同电厂 2 台 600 MW 燃煤机组常规烟气污染控制设施前后烟气汞形态和质量浓度进行了测试,采集得到的样品用汞分析仪配套热解装置分析,重点研究了煤燃烧过程中烟气汞的迁移排放及电厂现有污染控制设备对汞形态浓度分布的影响规律和转化机理。为燃煤电厂汞的排放控制与治理提供了试验依据。

1 试验

1.1 燃煤锅炉与烟气净化设施

选取不同火电厂 A、B 两台典型煤粉锅炉进行汞排放测试与分析(工况 A、B)。A 炉为 600 MW 超临界机组,锅炉为一次中间再热、单炉膛平衡通风、固态排渣 II 型锅炉,四角切向燃烧。A 炉在烟气排放系统中依次设置了选择性催化还原脱硝装置(selective catalytic reduction, SCR)、静电除尘器(electro static precipitation, ESP)、湿法脱硫装置(wet flue gas desulfurization, WFGD)和湿式电除尘器(wet electro static precipitation, WESP); B 炉为 600 MW 超临界燃煤空冷汽轮发电机组,锅炉为墙式燃烧对冲布置超临界参数变压直流炉,单炉膛、一次中间再热、平衡通风、固态排渣 II 型锅炉, B 炉烟气排放系统中同样依次设置了 SCR、ESP、WFGD 和 WESP 系统。

1.2 采样点设置

对系统中各主要输入、输出物料进行了采样和汞含量测试。其中输入物料主要包括煤、石灰石、WFGD 脱硫工艺水和 WESP 给水;输出物料包括锅炉底渣、ESP 电场灰、WFGD 脱硫产物石膏、WFGD 脱硫废水、WESP 废水和烟气排放等^[6]。现场采样点设置如图 1 所示。

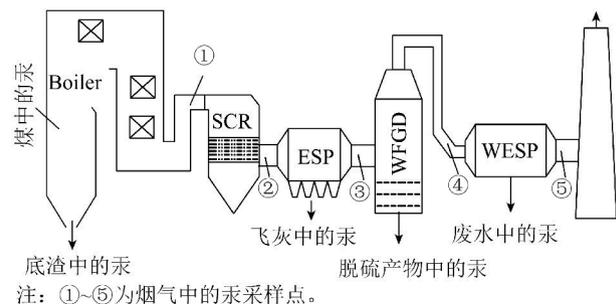


图 1 现场采样点设置

Fig. 1 Points of field sampling layout

1.3 烟气样品与固、液样品采集

采用美国 EPA 推荐使用的 OHM 标准方法(ASTM D 6784—02)进行烟气中汞的取样、恢复、消解等处理^[7],仪器选用美国 APEX 公司汞排放采样系统。采用过滤和分段吸收的方式分形态测定烟气中的颗粒态汞($Hg^{(p)}$)、气相元素汞(Hg^0)和气相氧化汞(Hg^{2+})。采样系统从烟气中等速取样,取样管线维持在 120 °C, $Hg^{(p)}$ 由前端的石英滤膜捕获, Hg^{2+} 由 3 个盛有 1 mol/L KCl 溶液的吸收瓶收集, Hg^0 由 1 个装有 5% HNO_3 +10% H_2O_2 和 3 个装有 4% $KMnO_4$ +10% H_2SO_4 溶液的吸收瓶收集,最后由盛有干燥剂的吸收瓶吸收烟气中的水分^[8-9]。OHM 标准方法烟气汞形态浓度取样枪和汞形态分离吸收瓶组系统如图 2 所示。收集的固体样品置于洁净的塑料封口袋内,液体样品盛于洁净的玻璃瓶中,带回实验室后立即分析。为保证各输入、输出物料的对,烟气与其他固、液样品的采集同时进行。

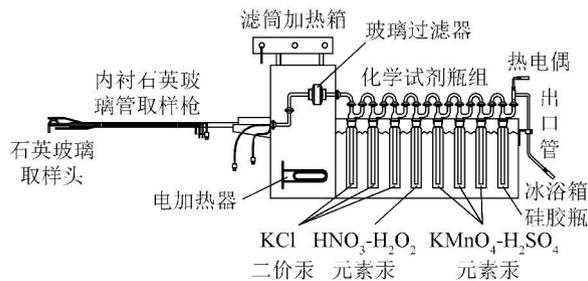


图 2 OHM 方法烟气汞取样枪和汞形态分离吸收瓶组

Fig. 2 OHM method for mercury sampling system diagram

1.4 样品分析

采集得到的样品用俄罗斯 LUMEX 公司生产的 RA-915M 型汞分析仪配套 PYRO-915 热解装置分析汞浓度,其中烟气中颗粒态 $Hg^{(p)}$ 和 ESP 电场灰可直接送到汞分析仪进样舟中分析,入炉煤与石灰石研磨后分析,炉渣和脱硫石膏在烘干与研磨后测定。采集得到的液体样品和脱硫废水需通过液体分析池引入分析仪检测。

2 试验结果与讨论

2.1 样品分析结果

2.1.1 煤样

试验采用的 2 组燃煤的煤质分析结果见表 1。2 组燃煤的灰分为 17.19% 和 28.51%, 硫分为 0.52% 和 1.26%, 汞质量分数为 76.33 和 135.72 $\mu g/g$, 不同煤种中汞质量分数差异显著。

2.1.2 固体样品中汞浓度

工况 A 和 B 中各固体样品中汞的质量分数见

表 2。2 台测试机组电除尘器均为双室四电场,因此分别采集了 4 个电场灰样进行分析。

表 1 燃煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

工况	工业分析/%				$Q_{ar,net}/$ (MJ · kg ⁻¹)	元素分析		
	M_{ar}	A_{ar}	V_{ar}	FC_{ar}		$S_{ar}/%$	Cl/%	$Hg_{ar}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
A	13.01	17.19	23.69	46.11	22.89	0.52	0.02	76.33
B	8.40	28.51	14.71	48.38	20.56	1.26	0.03	135.72

表 2 固体样品中汞质量浓度

Table 2 Hg concentration of the solid sample

工况	质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)							
	煤	炉渣	石灰石	一电场灰	二电场灰	三电场灰	四电场灰	石膏
A	80.33	6.63	153.64	112.49	118.38	139.71	174.33	869.32
B	145.72	10.21	118.85	133.31	140.39	159.58	195.44	1 065.84

由表 2 可知,炉渣对汞的富集能力较弱,2 种工况下炉渣中汞含量仅有 6.63、10.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$,表明煤中汞在炉膛高温燃烧过程中几乎全部转化为气态烟气流汞。而电场灰则对汞有很强的富集能力,且四电场灰斗中灰样汞浓度明显高于前三级电场,原因是电场越靠后收集的烟尘粒径越细,比表面积越大,对汞的吸附能力越强^[10-11]。此外,石灰石和脱硫石膏测定结果表明,石灰石中含有微量汞元素,而石膏则是汞输出重要的固体载体之一。2 种工况下石灰石中汞的质量浓度分别为 153.64、118.85 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。脱硫石膏中汞的质量浓度分别高达 869.32、1 065.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.1.3 液体样品中汞浓度

在该研究中,WFGD 工艺水和 WESP 给水中均未检测到汞存在;而 WESP 废水则是导入脱硫吸收塔内,并无外排,因此不检测;工况 A 对应的脱硫废水中汞的质量浓度为 0.22 $\mu\text{g}/\text{L}$;工况 B 中脱硫废水中汞的质量浓度为 0.28 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.2 烟气中汞浓度及形态分布

分别测试了 2 种工况下 5 个烟道位置烟气中不同形态汞的质量浓度。工况 A 和 B 烟气中汞含量测试结果如图 3 所示。

2.2.1 SCR 系统的影响

由图 3 看出,2 种工况下烟气中汞形态分布较一致。工况 A 下 SCR 入口处 Hg^0 和 Hg^{2+} 份额合计为 80.93%,高于工况 B 的 71.59%; $Hg^{(P)}$ 份额为

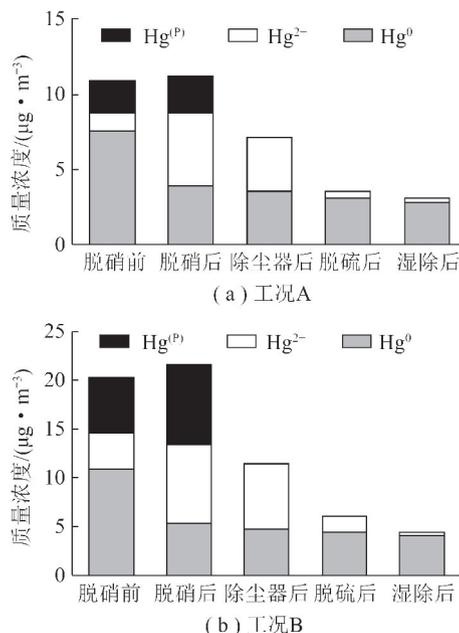


图 3 工况 A、B 下烟气污染物处理设施对烟气中 Hg 形态的影响

Fig. 3 Effect of flue gas pollutant treatment facilities on Hg speciation under the condition A and B

19.07%, 低于工况 B 的 28.41%。这是由于工况 B 中燃煤灰分较高,导致烟气中烟尘浓度高,吸附更多的气态汞形成颗粒态汞所致。说明,烟气中汞的形态与燃煤灰分相关,灰分越高, $Hg^{(P)}$ 浓度越高。

经过 SCR 系统后,在工况 A 和 B 中,烟气中 Hg^0 分别减少了 46.70% 和 50.69%,与此同时 Hg^{2+} 分别增加了 269.46% 和 119.50%, $Hg^{(P)}$ 分别增加

了 12.62% 和 43.30%, 而总汞量变化不大, 说明部分 Hg^0 转化成了 Hg^{2+} 和 $\text{Hg}^{(P)}$ 。研究证实, 脱硝催化剂是引起这种现象的原因^[12-13]。在 SCR 系统中, 当烟气中 Hg^0 经过 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的表面活性中心时, 在烟气中 HCl 及 O_2 的参与下会发生化学反应。 Hg^0 会被催化氧化成 Hg^{2+} , 使 Hg^{2+} 的含量增加。同时由于 Hg^{2+} 的吸附性很强, 容易被飞灰吸附, 因此 $\text{Hg}^{(P)}$ 增加。

2.2.2 ESP 系统的影响

ESP 对烟气中汞浓度的影响主要表现为飞灰对汞的吸附作用以及除尘器对飞灰的分离脱除, 电除尘器在脱除烟尘的同时将烟气中汞脱除。由于电除尘器的除尘效率很高(一般在 99.5% 以上), 因此, 其对汞的去除效果明显^[14]。烟气经过 ESP 后, 烟气中颗粒汞浓度极低, OHM 取样装置取到的飞灰样品中未检测出颗粒汞, 故 ESP 后测点中颗粒汞份均视为 0, 与此同时 Hg^{2+} 持续被飞灰吸附转变成 $\text{Hg}^{(P)}$ 并被电除尘器捕集, Hg^{2+} 浓度也有不同程度的降低, 因此综合测算电除尘器的脱汞效率为 20% ~ 40%。

2.2.3 WFGD 系统的影响

经过 WFGD 系统, 2 种工况下烟气中 Hg^{2+} 和 Hg^0 的浓度均有不同程度减少。工况 A 中 Hg^{2+} 去除率为 85.75%, Hg^0 去除率为 12.43%; 工况 B 中 Hg^{2+} 去除率为 75.03%, Hg^0 去除率为 5.81%, 表明 WFGD 系统对 Hg^{2+} 的脱除效果更明显。

此外, 工况 B 的汞脱除效率低于工况 A, 且经现场测试得出工况 A 中 WFGD 入口烟气 SO_2 质量浓度为 1 100 mg/m^3 , 工况 B 中 WFGD 入口烟气 SO_2 质量浓度为 2 620 mg/m^3 。根据文献[14]可知, Hg^{2+} 的脱除率会随着烟气中 SO_2 浓度增加而降低。因为 SO_2 溶于水生成的 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 能还原被脱硫浆液吸收的 Hg^{2+} , 造成 Hg^0 的重新排放, 降低了 WFGD 脱汞效率。而溶液中生成的 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 浓度会随烟气中的 SO_2 含量增大而增加^[15-16]。

2.2.4 WESP 系统的影响

WESP 系统对烟气中汞浓度的影响主要表现为对含汞飞灰的分离脱除以及极板冲洗水对汞溶解携带。由图 3 看出, WESP 对 Hg^{2+} 有一定去除率, 而对 Hg^0 的影响很小。经过 WESP 系统后, 烟气中 Hg^{2+} 仅剩 0.23 ~ 0.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Hg^0 仅剩 2.83 ~ 3.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由于经过 ESP 和 WFGD 处理已将大部分烟尘和 Hg 脱除, 进入 WESP 系统的烟气中携带的

部分脱硫浆液和细小粉尘本身吸附汞或已接近饱和状态, 且 WESP 系统冲洗水量不大, 对烟气中游离的 Hg^{2+} 吸附能力有限, 因此 WESP 系统对烟气中 Hg 的脱除效果有限。

2.3 汞的迁移规律

汞的主要来源是煤粉和石灰石等矿石原料。煤粉在锅炉炉膛内燃烧, 由于高温的作用, 煤中的汞几乎全部转化为气态汞, 只有极少部分汞富集在炉渣中被排出, 大部分则被烟气带出炉膛。随着烟温降低及脱硝催化剂的作用, 部分 Hg^0 被催化氧化成 Hg^{2+} , 并被飞灰吸附形成 $\text{Hg}^{(P)}$ 。然后, 飞灰吸附的汞经过除尘器时随烟尘被脱除, 最终富集在粉煤灰中。剩余的气态汞则随烟气进入湿法脱硫系统。经过 WFGD 系统, 大部分 Hg^{2+} 和少量 Hg^0 被洗涤随石膏排出, 余下的汞则随烟气进入 WESP 系统, 随后从烟囱排入大气^[16]。

综上, 入炉煤总汞中 20% ~ 40% 的汞富集于飞灰颗粒中并被 ESP 有效脱除; 20% ~ 35% 的汞被 WFGD 有效脱除; 对汞脱除起主要作用的是 ESP 和 WFGD 系统, 去除效率合计 60% 以上。而 SCR 系统中催化剂主要作用是促进 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转化, 因此如能采取措施促进 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转化, 无论对飞灰的吸附还是脱硫浆液的吸收都有促进作用, 从而有效降低烟气汞的排放^[17]。WESP 对烟气中汞脱除能力有限。

锅炉排放烟气中汞的形态以 Hg^0 为主, 约占排放总汞浓度的 92%。因此燃煤电厂烟气汞控制研究的重点应该是 Hg^0 向 Hg^{2+} 的转化技术。此外, 2 种工况下总汞排放浓度值均低于当前 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》中汞排放限值 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

3 结 论

1) 烟气中飞灰浓度能够直接影响到颗粒汞与气态汞之间的平衡比例, 从而影响汞的综合脱除效率。飞灰的粒径越小, 对汞的吸附能力越强。

2) SCR 系统会对汞的形态产生影响, 经过 SCR 系统部分 Hg^0 被催化氧化成 Hg^{2+} , 间接促进了汞在飞灰上的吸附和在湿法脱硫系统内的吸收。

3) 湿法脱硫系统对 Hg^{2+} 的吸收能力较强, 但烟气中 SO_2 浓度会对 Hg^{2+} 的吸收产生抑制作用, 造成 Hg^0 的重新排放, 进而降低 WFGD 系统的脱汞效率。

4) 对汞脱除起主要作用的主要是 ESP 和 WF-

GD系统,去除效率合计超过60%。锅炉排放烟气中汞的形态以 Hg^0 为主。

参考文献(References):

- [1] LEE W, BAE G N. Removal of elemental mercury (Hg^0) by Nano sized V_2O_5/TiO_2 catalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(5):1522-1527.
- [2] RALLO M, LOPEZ-ANTON M A, CONTRERAS M L, et al. Mercury policy and regulations for coal-fired power plants[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(4):1084-1096.
- [3] 吴晓云, 郑有飞, 林克思. 我国大气环境中汞污染现状[J]. 中国环境科学, 2015, 35(9):2623-2635.
WU Xiaoyun, ZHENG Youfei, LIN Kesi. Chinese atmospheric mercury pollution status[J]. China Environmental Science, 2015, 35(9):2623-2635.
- [4] 惠霖霖, 张磊, 王祖光, 等. 中国燃煤电厂汞的物质流向与汞排放研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(8):2241-2250.
HUI Mulin, ZHANG Lei, WANG Zuguang, et al. The mercury mass flow and emissions of coal-fired power plants in China[J]. China Environmental Science, 2015, 35(8):2241-2250.
- [5] 程轲, 王艳, 薛志钢, 等. 《火电厂大气污染物排放标准》实施对燃煤电厂大气汞减排的影响[J]. 环境科学研究, 2015, 28(9):1369-1374.
CHENG Ke, WANG Yan, XUE Zhigang, et al. Impacts of implementation of emission standard of air pollutants for thermal power plants on reduction of atmospheric mercury emissions from coal-fired power plants[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(9):1369-1374.
- [6] ZHU Z W, ZHUO Y Q, FAN Y M, et al. Fate of mercury in flue gas desulfurization gypsum determined by temperature programmed decomposition and sequential chemical extraction[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 43(5):169-176.
- [7] 朱珍锦, 薛来, 谈仪, 等. 300 MW 煤粉锅炉燃烧产物中汞的分布特征研究[J]. 动力工程, 2002, 22(1):1594-1597.
ZHU Zhenjin, XUE Lai, TAN Yi, et al. Study on the mercury distribution of combustion products for 300 MW pulverized coal-fired boiler[J]. Power Engineering, 2002, 22(1):1594-1597.
- [8] 钟隆春. 燃煤电厂飞灰汞吸附性能评价及其机理研究[D]. 北京:华北电力大学, 2014.
- [9] KAMATA H, UENO S I, NAITO T, et al. Mercury Oxidation over the $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ Commercial SCR catalyst[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47(21):8136-8141.
- [10] 于敦喜, 温昶. 燃煤 $PM_{2.5}$ 和 Hg 控制技术现状及发展趋势[J]. 热力发电, 2016, 45(12):1-8.
YU Dunxi, WEN Chang. Current status and development of control technologies for $PM_{2.5}$ and Hg during pulverized coal combustion[J]. Thermal Power Generation, 2016, 45(12):1-8.
- [11] RUMAYOR M, FERNANDEZ - MIRANDA N, LOPEZ - ANTON M A, et al. Application of mercury temperature programmed desorption (Hg TPD) to ascertain mercury/char interactions[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 132:9-14.
- [12] 赵毅, 薛方明, 董丽彦, 等. 燃煤锅炉烟气脱汞技术研究进展[J]. 热力发电, 2013, 42(1):9-19.
ZHAO Yi, XUE Fangming, DONG Liyan, et al. Flue gas mercury removal technology for coal-fired boiler[J]. Thermal Power Generation, 2013, 42(1):9-19.
- [13] 施雪, 吴江, 卢平, 等. 静电除尘器对烟气汞脱除作用的试验研究[J]. 华东电力, 2013, 41(2):459-462.
SHI Xue, WU Jiang, LU Ping, et al. Experiment study on the flue gas mercury removal capability of ESP[J]. East China Electric Power, 2013, 41(2):459-462.
- [14] 钟丽萍, 曹晏, 李文英, 等. 燃煤电厂污染控制单元对汞释放控制作用[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(6):641-646.
ZHONG Liping, CAO Yan, LI Wenying, et al. Effect of the existing air pollutant control devices on mercury emission in coal-fired power plants[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(6):641-646.
- [15] 王运军, 段钰锋, 杨立国, 等. 法烟气脱硫装置和静电除尘器联合脱除烟气中汞的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(29):64-69.
WANG Yunjun, DUAN Yufeng, YANG Liguang, et al. Experimental study oil mercury removal by combined wet flue gas desulfurization with electrostatic precipitator[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(29):64-69.
- [16] 唐念, 盘思伟. 大型煤粉锅炉汞的排放特性和迁移规律研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(4):484-490.
TANG Nian, PAN Siwei. Study on mercury emission and migration from large-scale pulverized coal-fired boiler[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(4):484-490.
- [17] 杨建平, 赵永椿, 张军营, 等. 燃煤电站飞灰对汞的氧化和捕获的研究进展[J]. 动力工程, 2014, 34(5):337-345.
YANG Jianping, ZHAO Yongchun, ZHANG Junying, et al. Research process on mercury Oxidation and capture with fly ash of coal-fired power plant[J]. Journal of Power Engineering, 2014, 34(5):337-345.