

燃煤烟气汞排放控制技术研究进展

徐晓亮, 代旭东, 缪明烽

(中环(中国)工程有限公司, 南京 210008)

摘要: 针对目前燃煤锅炉烟气中汞的排放状况以及存在形态, 综述了燃煤电站烟气中汞污染控制技术的研究进展。首先介绍了常规烟气污染控制装置对燃煤烟气中汞的脱除能力, 然后探讨了吸附法以及化学氧化法对汞的脱除效果; 最后, 结合我国经济发展实际状况, 对燃煤汞排放控制技术发展方向提出建议。

关键词: 燃煤烟气; 汞; 控制技术

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2012)01-0001-04

RESEARCH PROGRESS OF MERCURY CONTROL TECHNOLOGIES FOR COAL-FIRED FLUE GAS

XU Xiao-liang, DAI Xu-dong, MIAO Ming-feng

(GCL Engineering Limited, Nanjing, 210008, China)

Abstract: On the base of introducing mercury emission and speciation in coal-fired flue gas, the research development of mercury removal technologies for coal-fired power plants were summarized. Firstly, the mercury removal capability of the existing air pollution control devices was reviewed. Secondly, the mercury removal efficiency of the emerging mercury control technologies was evaluated, including adsorption and chemical oxidation. Finally, In accordance with the actual situation of national economy, the major research tendency to mercury control technologies was recommended

Keywords: coal-fired flue gas, mercury, control technology

煤作为一次性能源的主要利用方式是燃烧, 其燃烧产物会对环境造成严重的破坏。煤燃烧过程中生成的污染物除 SO_2 、 NO_x 和 CO_2 以外, 还有各种形态的汞。汞是人们熟知的一种有毒性的重金属污染物, 大气中的汞可以通过呼吸作用随气体进入人体, 也可以沿食物链通过消化系统被人体吸收, 对人体危害极大。我国是世界第一产煤大国, 煤炭长期以来在中国能源生产与消费结构中的比重一直在 70% 左右, 由于中国燃煤技术普遍落后, 燃煤释放的汞对生态环境的污染更为严重, 已成为中国面临的重要环境问题。煤燃烧过程中,

大部分汞随尾部烟气排入大气环境。据美国环保署的数据资料, 大气环境中约 31% 的汞来自于燃煤电厂的煤燃烧, 居人为汞排放源第一位^[1]。

燃煤过程中汞的形态分布直接影响到烟气中汞的毒性及其控制。燃煤烟气中的汞排放主要以气态单质汞 (Hg^0)、气态氧化汞 (Hg^{2+}) 和颗粒态汞 (Hg_p) 三种形态存在^[2]。电厂烟气中气态汞的形态差别也很大, 气态汞中 Hg^0 与 Hg^{2+} 的比例从 9:1 到 1:9 不等, 大约在 7:3 左右, 主要取决于煤种、燃烧条件、温度、烟气组成等。不同形态汞的物理、化学性质差异较大。气态元素汞具有较高的平衡蒸气压, 且难溶于水, 是相对比较稳定的形态, 难以捕集。但在一定的温度条件下可以被吸附在固体表面; 气态二价汞通常与卤族元素结合成化合物, 易溶

于水,易于湿法洗涤系统脱除;固态颗粒汞指的是与颗粒表面结合的汞,它容易被除尘器捕获脱除。

1 烟气脱汞技术

汞排放控制技术的研究目前主要集中在3个方面:燃烧前脱汞、燃烧中脱汞和燃烧后脱汞,其中燃烧后脱汞即烟气脱汞是目前研究的重点。综合国内外文献,重点介绍几种国内外较为成熟的用于燃煤电厂汞控制技术。

1.1 常规烟气污染控制装置脱汞技术

1.1.1 SCR 装置对汞的转化

SCR 脱硝设施对于烟气中汞的总量基本上没有脱除,但对汞的存在形态有着很大的影响。选择性催化还原(SCR)装置在还原 NO_x 的同时,能够将 Hg^0 氧化成 Hg^{2+} , Hg^{2+} 相对更易被湿式喷淋装置脱除。 Hg^0 被 SCR 装置催化氧化效率的高低受催化反应器的空塔速度、反应的温度、氨的浓度、催化剂的寿命、气流中氯的浓度等多种因素影响。周劲松教授等^[3,4]通过实验研究发现,烟气中的汞氧化效率与烟气中的氯化氢浓度有较大的关系。烟气中 HCl 在 SCR 催化剂的作用下生成中间产物,通过 Cl-Deacon 反应将 HCl 催化氧化成 Cl ,为汞氧化反应提供活性 Cl 原子起着重要的促进作用。同时还有研究表明^[5],汞的氧化效率随着氨浓度的增加而减小,随着烟气中氯浓度的增加而增大。

1.1.2 除尘装置脱汞

研究表明^[6],运行良好的除尘设备可以有效去除颗粒态汞,对气态氧化汞的含量影响不大,对吸附在飞灰上的部分气态单质汞有一定的去除作用。根据统计数据显示,袋式除尘器的脱汞效率高于电除尘器^[7]。以颗粒态形式存在的汞的比例较低,且这部分汞大多存在于亚微米级颗粒中,而一般的电除尘器对该粒径范围内的颗粒脱除效果较差,因此电除尘器的除汞能力有限。布袋除尘器在脱除高比电阻粉尘和细粉尘方面有独特效果。由于细颗粒上富集了大量的汞,因此布袋式除尘器有很大潜力,能够除去约 70% 的汞。

1.1.3 湿法烟气脱硫装置脱汞

烟气中的 Hg^{2+} 化合物较易溶于水,在湿法烟气脱硫系统(WFGD)中,无论是用石灰或石灰石作为吸收剂,均可除去约 90% 的 Hg^{2+} ,而对 Hg^0 没有明显的脱除作用。目前研究的焦点在于如何将烟气中的 Hg^0 氧化成 Hg^{2+} ,然后通过 WFGD 吸收

捕集来脱除。在湿法洗涤脱硫过程中,使用 H_2S 和加入少量乙二胺四乙酸(EDTA)试剂,并控制各运行参数,可显著增加 WFGD 系统的汞捕捉率。美国 B&W 公司和 MTI 公司曾分别在 600MW 和 1300MW 燃煤电厂进行现场试验。结果表明,两个电厂 WFGD 对气态氧化汞的脱除效率超过 90%,而前者的总脱汞率达到了 77%,后者则有 52% 除汞率。值得注意的是,后者的 Hg^0 不但不会被吸收,还有一定的增加。这可能是由于部分 Hg^{2+} 被还原造成的。

2 专用汞排放控制技术

2.1 吸附剂吸附法

这类方法采用活性炭或其它吸附剂去除烟气中汞。吸附剂通过以下 2 种方式吸附烟气中的汞:一种是喷射法,即在颗粒去除装置前喷入粉末状吸附剂,捕获了汞的吸附剂颗粒经过除尘器时被去除;另一种是固定床法,即将烟气通过装有吸附剂的固定式吸附床,但如果吸附剂颗粒太细会引起较大的压降。但是对于燃煤电站锅炉巨大的烟气量来讲,吸附剂喷射是不会产生巨大压降的可行方法。

2.1.1 活性炭

活性炭(AC)吸附剂具有较高的汞吸附效率,是目前研究最为广泛的脱汞吸附剂。活性炭对汞的吸附是一个多元化的过程,与吸附剂本身的物理性质、温度、烟气成分、停留时间和 C/Hg 比例等因素有关^[8,9]。由于活性炭的非选择性吸附特性,烟气中的其他成分易于抢占活性中心,大大降低了活性炭的利用率。目前,许多学者主要通过用化学预处理等手段对活性炭进行改性以提高其利用率。Radisav 等人研究发现,颗粒活性炭经过氯化物浸泡后能有效提高吸附性能,最高脱汞效率达到 95%~98%。Uddin 等^[10]则发现经 SO_2 或 H_2SO_4 预处理后活性炭脱汞效率得到了显著提高。周劲松等^[11]采用活性 MnO_2 浸渍、 FeCl_3 浸渍和不同温度下渗硫等方法对活性炭进行改性预处理。与原活性炭吸附剂相比,改性活性炭吸附剂对汞蒸气的吸附能力有较大提高。造成改性后活性炭吸附能力显著提高的原因主要在于在吸附汞蒸气的过程中,除了物理吸附外同时还发生了化学吸附。晏乃强等^[12]利用溴对活性炭进行处理,研究载溴活性炭对气体中的 Hg^0 的去除行为。结果表明,载溴

可使活性炭对单质汞的吸附量显著增加,并加快对单质汞的吸附速率。对活性炭进行化学处理虽然可以提高活性炭的利用率,但用化学方法进行预处理同样会使得活性炭的应用成本增加,使活性炭进行大规模实际应用受到了限制^[13]。

2.1.2 飞灰

由煤粉炉产生的飞灰炭具有细小的粒径和实用性,并且早已被作为一种潜在的汞吸收剂而进行研究。飞灰对汞的吸附主要通过物理吸附、化学吸附、化学反应以及三者结合的方式。将飞灰重新注入烟气中可进一步捕集汞。飞灰吸附主要受到温度、飞灰粒径、碳含量、烟气气体成分以及飞灰中无机成分对汞的摧毁等多种因素的影响。江贻满^[14]等采用氮气等温吸附的方法研究了 ESP 飞灰对燃煤锅炉烟气汞的吸附特征。发现飞灰颗粒粒径越小,比表面积越大,其吸附量趋于增加,飞灰含碳量与汞含量呈正相关关系,亚微米级颗粒物对汞的吸附与比表面积的利用率有关,在静电除尘过程中飞灰的空隙结构在不断地变化和发展,孔分布越宽,微孔越发达越有利于汞的吸附。烟气成分对燃煤飞灰汞吸附的影响也被报道^[15,16]。试验发现飞灰对 Hg^0 的吸附受到 HCl 、 SO_2 、 NO 等气体成分和含量的影响,上述气体的存在可以提高飞灰对汞的吸附容量。这也证明了飞灰对 Hg^0 的吸附不仅是物理吸附的过程,同时也包括化学吸附的过程。扫描电镜 SEM 针对飞灰表面性质的分析,发现飞灰表面汞富集区域与该处的碳含量有直接关系^[17]。含碳量高的飞灰以及较低温度对汞的吸附是有利的,不同煤种的飞灰也有差别。但是炭含量过高(大于 1%)会限制飞灰作为混凝土添加剂的商业应用,这一点不利于飞灰再注入技术的发展。再者,高含碳量的飞灰电阻率低,也会降低 ESP 的除尘效率。

2.1.3 钙基吸附剂

相对于活性炭而言,钙基吸附剂($Ca(OH)_2$ 、 CaO 、 $CaCO_3$ 等)价格低廉,可以降低烟气脱汞的成本。钙基吸附剂对汞的脱除效率不太高。主要原因在于它虽能有效吸附烟气中的 Hg^{2+} ,但对 Hg^0 的吸附并不明显。任建莉等^[18]利用模拟燃煤烟气进行脱汞试验,结果发现,无 SO_2 时,两种钙基吸附剂对单质汞的吸附效率不高,只有在 SO_2 存在的情况下,对单质汞的脱除效率可增加 15%~20%。其原因在于 SO_2 同钙基吸附剂之间的化学

反应,在钙基物质表面产生了活性区域,有利于提高对 Hg^0 的捕捉效率,化学吸附起到了促进作用。密度泛函理论研究表明,钙基物质如 $Ca(OH)_2$ 对 $HgCl_2$ 的吸附效率可达到 85%, CaO 同样也可以很好的吸附 $HgCl_2$,但是 $Ca(OH)_2$ 和 CaO 对于单质汞的吸附效率却很低^[19]。因此,需要加强钙基吸附剂对 Hg^0 吸附的研究。目前主要从两个方面进行尝试,一方面是增加钙基类物质捕捉 Hg^0 的活性区域;另一方面是把氧化性物质加到钙基吸附剂中。黄治军等^[20]对氢氧化钙进行了 2 种改性,并研究其对模拟烟气中 Hg^0 的脱除效果。 $KMnO_4$ 改性的 $Ca(OH)_2$ 在可以将大部分的 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} ,在有 SO_2 或 HCl 存在的条件下可以脱除烟气中 50% 以上的 Hg ,改性后的吸附以化学吸附为主;利用 $AgNO_3$ 改性的 $Ca(OH)_2$ 对汞的吸附能力极大增强,脱除效率可达 90%,主要原因是银汞齐反应的发生。赵毅等^[21]研究结果表明,在 $Ca(OH)_2$ 中加入适当的添加剂,可以较大程度促进对 Hg^0 的吸附,有添加剂的 $Ca(OH)_2$ 对 Hg^0 的吸附效率比改性前增加约 30%。

2.2 化学氧化法

化学氧化法是利用氧化方式将不易被现有大气污染控制装置捕集的单质汞氧化,再利用现有设备或其他设备对其进行捕集。常见的化学氧化法包括光催化氧化、臭氧法、溴化物添加剂法等

2.2.1 光催化氧化法

光催化氧化技术,是针对现有湿法烟气脱硫(WFGD)设备中 Hg^{2+} 的脱除效率较高而 HgO 脱除效率甚低的现象而开发的,将 HgO 氧化处理的新技术,处理效果可达到 99%^[22]。其机理是: TiO_2 经过紫外线照射后,在其表面会产生 $\cdot OH$,当烟气通过 TiO_2 的表面时, HgO 被 $\cdot OH$ 氧化成 HgO ,进而被吸附在 TiO_2 颗粒的表面。Li 等^[23]报道了利用 TiO_2-SiO_2 进行紫外光照射可以实现光催化氧化单质汞去除效果。张军营等^[24]以活性炭为载体,制备纳米 TiO_2 -活性炭复合物(TiO_2-AC),考查其光催化氧化脱除单质汞的性能。结果表明,负载锐钛矿型 TiO_2 复合物较金红石型复合物显示出更强的光催化脱汞效果。 TiO_2-AC 能够达到预期的结合 TiO_2 光催化氧化性能与活性炭强吸附能力的效果,脱汞性能显著。

2.2.2 臭氧法

臭氧作为一种强氧化剂,通入烟气中可生成

一系列的氧化性粒子,如 O_3 、 OH 、 H_2O_2 、 NO_2 和 NO_3 等,而这些强氧化性的化学粒子可将燃煤烟气中难以吸收和脱除的零价汞氧化成易于吸收和脱除的二价汞,从而达到有效控制煤燃过程中汞的排放的目的^[25]。温正城等^[26, 27]采用试验研究及动力学模拟结合的方法对臭氧在烟气中氧化零价汞机理进行深入分析与探讨。结果表明, $\varphi(O_3)/\varphi(NO)$ 增大或烟气温度升高,可提高 NO_3 的生成量,而 NO_3 生成量提高可直接使 Hg^0 氧化效果增强。动力学模拟与试验研究结果取得了很好地吻合,验证了所构建反应机理的正确性。

2.2.3 卤族添加剂法

煤燃烧烟气中汞的氧化与烟气中卤素含量密切相关,在尾部烟气中喷入卤素氢酸,可以促进汞的氧化^[28]。相比较而言,喷入 HBr 的效果远远超过 HCl 的效果,而且机理分析表明 Br 还可以促进 Cl 与单质 Hg 的反应^[29]。马晶晶等^[30]则在烟煤中添加溴化钠 ($NaBr$) 也同样对 Hg^0 氧化起到了促进作用。雅保化工刘昕^[31]则报道了炉前溴化添加剂脱汞技术。该技术就是在电厂输煤皮带上或给煤机里加入溴化盐溶液,可也直接将溶液喷入锅炉炉膛。在烟气中溴离子氧化元素汞形成二价汞,脱硝装置 SCR 可加强元素汞和溴的氧化形成更多的二价汞,二价汞溶于水从而被脱硫装置捕获,达到除汞目的。这种技术对装备了 SCR 和脱硫装置的燃煤电厂脱汞效果好,成本低。

3 结语

我国对汞污染控制技术的研究尚处于起步阶段,而且汞形态受到煤种、燃烧方式、烟气气氛及烟气成分等多种因素的影响,造成烟气中汞的形态分布差异很大。因此,目前还没有一项完善的脱汞技术适用于燃煤电站脱汞。国际上应用较为成熟的技术是活性炭喷射技术,但该技术成本过高,并不适合我国国情。结合我国经济发展的实际状况,在利用国内外研究成果的基础上,我们对我国燃煤汞排放控制技术发展提出一些建议:

(1)通过催化氧化以及改良吸附剂特性等新技术来提高对汞的脱除效率,结合我国丰富的资源开发新型廉价高效的吸附剂和与之配套的新工艺;

(2)充分利用现有除尘和脱硫脱硝等常规烟气污染控制装置来实现协同脱汞。可以考虑在燃

煤电站的不同位置添加氧化剂(如:溴化钙)以提高常规烟气污染控制装置的协调除汞效率。

(3)对于装有静电除尘但未安装湿法烟气脱硫的电厂,可考虑通过混煤、静电除尘改造来脱汞。根据烟气中零价汞和二价汞比例,考虑是否需要喷射活性炭。

参考文献

- [1] 吴成军,段钰锋,王运军,等. 410t/h 煤粉锅炉的汞排放及其 NID 系统除汞特性研究[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(5): 540~544.
- [2] 高洪亮,周劲松,骆仲决,等. 燃煤烟气中汞在活性炭上的吸附特性[J]. 煤炭科学技术, 2006, 34(5):49~52.
- [3] 胡长兴,周劲松,何胜,等. SCR 氮氧化物脱除系统对燃煤烟气汞形态的影响[J]. 热能动力工程, 2009, 24(4): 499~502.
- [4] 何胜,周劲松,朱燕群,等. 钒系 SCR 催化剂对汞形态转化的影响[J]. 浙江大学学报(工学版), 2010, 44(9): 1773~1780.
- [5] Eswaran S, Stinger H G. Understanding mercury conversion in selective catalytic reduction (SCR) catalysts. Energy Fuels, 2005, 19(6): 2328~2334
- [6] 徐玮,王娟,王文华. 燃煤烟气的除尘脱硫处理对不同形态汞的去除效果初探[J]. 华东电力, 2010, 38(1): 47~50.
- [7] Pavlish J H, Sondreal E A, Mann M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. Fuel Process Technology, 2003, 82(2-3): 89~165.
- [8] Li Y H, Lee C W, Gullett B K. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption[J]. Fuel, 2003, 82(4): 451~457.
- [9] 胡长兴,周劲松,骆仲决,等. 烟气脱汞过程中活性炭喷射量的影响因素[J]. 化学学报, 2005, 56(11): 2172~2177.
- [10] Uddin M A, Yamada T, Ochiai R, et al. Role of SO_2 for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon[J]. Energy & Fuel, 2008, 22(4): 2284~2289.
- [11] 高洪亮,周劲松,骆仲决,等. 改性活性炭对模拟燃煤烟气中汞吸附的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(8): 26~30.
- [12] 孙巍,晏乃强,贾金平. 载溴活性炭去除烟气中的单质汞[J]. 中国环境科学, 2006, 26(3): 257~261.
- [13] Jones A P, Hoffmann J W, Smith D N, et al. DOE/NETL's Phase II Mercury Control Technology Field Testing Program: Preliminary Economic Analysis of Activated Carbon Injection [J]. Environment Science Technology, 2007, 41(4): 1365~1371.
- [14] 江贻满,段钰锋,杨祥花,等. ESP 飞灰对燃煤锅炉烟气汞的吸附特性[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2007, 37(8): 436~440.
- [15] 黄治军,段钰锋,王运军,等. 电厂飞灰对烟气中汞吸附性能的试验研究[J]. 锅炉技术, 2008, 39(6): 70~74.
- [16] 孟素丽,段钰锋,黄治军,等. 烟气成分对燃煤飞灰汞吸附的影响[J]. 中国机电工程学报, 2009, 29(20): 66~73.
- [17] Hower J C, Maroto-Valer M M, Taulbee D N, et al. Mercury capture by distinct fly ash carbon forms[J]. Energy & Fuel, 2000, 14

表2 该项目第y年份的减排量

| 年份 | 基准线排放量估算(tCO ₂ e) | 项目活动排放量估算(tCO ₂ e) | 泄漏估算(tCO ₂ e) | 减排量估算(tCO ₂ e) |
|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 第y年 | 214,717 | 7,2030 | 207,514 | |
| 10年总减排量(t-CO ₂ e) | | | | 2,075,140 |
| 年平均减排量(t-CO ₂ e) | | | | 207,514 |

3 结论

生物质能是世界上能源消费总量仅次于煤炭、石油、天然气而居于第四位的能源。我国生物质能资源非常丰富，为我国生物质能的开发和利用提供了物质基础。^[5]该项目建成后10年共减少

了二氧化碳排放量2,075,140 t，平均每年可减少排放二氧化碳207,514 t，实现了废弃生物质的减量化、资源化、无害化，进一步改善生态环境，促进我国经济、环境、社会的可持续发展。

参考文献

- (上接第4页)
- (1): 224~226.
- [18] 任建莉, 周劲松, 骆仲决, 等. 钙基类吸附剂脱除烟气中气态汞的试验研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(5): 557~561.
- [19] 郭欣, 郑楚光, 吕乃霞. 簇模型 CaO(001)面上吸附汞与氯化汞的密度泛函理论研究[J]. 中国机电工程学报, 2005, 25(13): 101~104.
- [20] 黄治军, 段钰锋, 王运军, 等. 改性氢氧化钙吸附脱除模拟烟气中汞的试验研究[J]. 中国机电工程学报, 2009, 29(17): 56~62.
- [21] 赵毅, 刘松涛, 马宵颖, 等. 改性钙基吸附剂的汞吸附特性实验研究[J]. 中国机电工程学报, 2009, 29(8): 50~54.
- [22] Pitoniak E, Wu C Y, Londeree D, et al. Nanostructured silica-gel doped with TiO₂ for mercury vapor control [J]. Journal of nanoparticle research, 2003, 5(3~4): 281~292.
- [23] Li Y, Murphy P, Wu C Y. Removal of elemental mercury from simulated coal-combustion flue gas using a SiO₂-TiO₂ nanocomposite[J]. Fuel processing technology, 2008, 89(6): 567~573.
- [24] 杨珊, 张军营, 赵永椿, 等. 纳米 TiO₂-活性炭的制备及光催化脱汞初探[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(2): 339~342.
- [25] Pal B, Ariya P A. Studies of ozone initiated reactions of gaseous mercury: kinetics, product studies, and atmospheric implications[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6(3): 572~579.
- [26] 温正城, 周俊虎, 王智化, 等. 臭氧在烟气中氧化零价汞的量子化学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2008, 14(5): 417~422.
- [27] 温正城, 王智化, 杨卫娟, 等. 臭氧在烟气中氧化零价汞的机理研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2009, 43(9): 1625~1631.
- [28] Zhuang Y, Laumb J, Liggett R, et al. Impacts of acid gases on mercury oxidation across SCR catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(10): 929~934.
- [29] Cao Y, Wang Q, Chen C, et al. Investigation of Mercury Transformation by HBr Addition in a Slipstream Facility with Real Flue Gas Atmospheres of Bituminous Coal and Powder River Basin Coal [J]. Energy & Fuel, 2007, 21(5): 2719~2730.
- [30] 马晶晶, 姚洪, 罗光前, 等. NaBr 对煤燃烧 NO 还原和汞氧化影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(8): 1407~1410.
- [31] 刘昕, 蒋勇. 美国燃煤火力发电厂汞控制技术的发展及现状[J]. 高科技与产业化, 2009, 31(3): 92~95.