

# 火电厂脱汞技术综述

赵宝江

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221008)

**摘要:**火电厂烟气汞污染已受到高度重视,已成为科研机构当前重点研究内容之一。结合汞的形态特性,从煤燃烧前、燃烧中和燃烧后三方面综述了火电厂烟气脱汞技术最新进展。

**关键词:**烟气脱汞;脱汞率

中图分类号:X1311

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2012)02-0001-04

## MERCURY REMOVAL TECHNOLOGY ADVANCES OF COAL-FIRED POWER PLANTS

ZHAO Bao-jiang

(*Environment science and spatial informatics school, China university of mining and technology, jiangsuxuzhou 221008, China*)

**Abstract:** Flue gas mercury pollution has been attached great importance, and to research institutions it has become one of the current focus of research. Combination of morphological characteristics of mercury, from coal before combustion, combustion and post-combustion synthesis the latest developments of thermal power plants flue gas mercury removal technology.

**Keywords:** flue gas mercury removal; mercury removal rate; technology

在我国一次能源中煤炭约占70%,据有关专家预测,到2050年,我国煤炭在一次能源中所占比例仍会在50%以上,即在很长一段时间内,煤炭的基础能源地位不会变。根据中国科学院长春地理研究所等单位的研究结果,中国主要产煤区煤中汞的含量值见表1。王起超等人在1995年曾对中国各省煤中的汞含量进行了测量,汞的平均含量为0.22 mg/kg。燃煤电厂是最大的人为汞污染源,电力煤燃烧贡献了9%~17%的汞。“十二五”期间新开工建设火电规模将达2.6亿至2.7亿千瓦,其中2011年拟开工火电8000万千瓦,2011年全国电厂发电供热生产电煤消耗将超过17亿吨。而新出台的《火电厂烟气排放标准》(GB13223-2011)中明确规定汞及其化合物浓度限值为0.03 mg/m<sup>3</sup>(2015年1月1日起实施),这必将给我国火电厂污染治理带来严峻的考验,技术、经济及环

境可行的脱汞技术必将成为发展的需要。

### 1 汞的排放形态与特性

表1 中国主要产煤区煤中汞的含量值

省份	汞含量范围	省份	汞含量范围	省份	汞含量范围
安徽	0.14~0.33	内蒙古	0.06~1.07	山东	0.07~0.30
北京	0.23~0.54	江西	0.08~0.26	河南	0.14~0.81
吉林	0.08~1.59	河北	0.05~0.28	四川	0.07~0.35
黑龙江	0.02~0.63	山西	0.02~1.95	新疆	0.02~0.05
辽宁	0.02~1.15	陕西	0.02~0.61	贵州	0.096~2.67
云南	0.03~3.8				

煤燃烧时汞大部分随烟气排入大气,进入飞灰和底灰的只占小部分,飞灰中汞约占23.1%~26.9%,烟气中汞占56.3%~69.7%,进入底灰的汞仅占约2%<sup>[1]</sup>。燃煤烟气中的汞常以气态零价汞(Hg<sup>0</sup>)、气态二价汞(Hg<sup>2+</sup>)及颗粒态汞(Hg<sup>p</sup>)三种形态存在,Hg<sup>0</sup>、Hg<sup>2+</sup>和Hg<sup>p</sup>在中国燃煤大气气排放中所

占的比例分别为 16%、61%和 23%<sup>[2]</sup>。烟气中汞的形态受到煤种、燃烧条件及烟气成分等多种因素影响。通常而言,  $Hg^{2+}$  很容易被吸附法、洗涤法脱除, 颗粒态汞( $Hg^p$ ) 容易通过颗粒控制装置(如 ESP 或 FF) 得到脱除。尽管我国燃煤排放的大气汞  $Hg^0$  含量最低, 但由于其不溶于水, 且挥发性极强, 排放后可在大气中停留 1 年以上, 极易通过大气扩散造成全球性的汞污染, 是汞附存方式中相对难以脱除的部分。

## 2 燃煤电厂汞控制技术

烟气中汞的控制方法根据燃煤的不同阶段大致可分为三种: 燃烧前燃料脱汞、燃烧中控制和燃烧后烟气脱汞。燃烧后脱汞是燃煤烟气汞污染控制的主要措施。

### 2.1 燃烧前燃料脱汞

洗选煤技术是当前主要的煤炭燃烧前脱汞控制技术, 通过分选除去原煤中的部分汞, 阻止汞进入燃烧过程。传统的物理洗煤技术, 有按密度不同分离杂质的跳汰技术、重介质分选技术和旋流器等, 还有利用表面物理化学性质不同的浮游选煤技术和选择性絮凝技术等, 这些都是有效控制煤粉在燃烧过程中重金属汞排放的方法。David 采用传统洗煤技术对有毒痕量元素的脱除进行了研究, 发现采用传统洗煤技术可以除去 38.78% 的 Hg。如果采用先进的商业洗煤技术, 还可以减少更多的痕量元素。美国能源部(DoE) 研究开发出一系列先进的洗选煤技术, 使煤在进入锅炉之前就得到进一步清洁, 如浮选柱、选择性油团聚和重液旋流器等方法在提高煤除汞方面很有潜力, 这些高级的洗选煤技术联用对汞的去除率能够达到 60%。

采用物理洗煤技术由于其价格相对便宜, 并且可以同时控制  $SO_2$ 、 $NO_x$  等进行控制, 是一种非常有潜力的痕量元素控制方法, 但是它对痕量元素的控制率受煤种影响非常大。磁分离法去除黄铁矿, 同时也除去与黄铁矿结合在一起的汞, 可以低成本有效除汞, 因而磁分离法应用前景较广。另外化学方法、微生物法等也可以将汞从原煤中分离, 其中化学法由于成本昂贵, 不具有实用价值。

### 2.2 燃烧中控制脱汞

#### 2.2.1 改变燃烧工况

陆晓华根据实验数据得到煤灰中部分重金属

元素含量与煤粉细度, 煤灰粒径, 燃烧气氛和燃烧工况的关系模型如下:

$$C = a_0 + a_1 \log T + a_2 \log R + a_3 \log A + a_4 \log D$$

式中:  $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4$  是系数;  $T, R, A, D$  分别为炉膛温度、煤粉细度的倒数、燃烧气氛和灰粒粒径的倒数。因此, 在没有对痕量元素采取其它的控制方法时, 改变燃烧工况(如采用较大颗粒的煤粉, 还原性气氛和降低炉膛温度等措施) 可以降低锅炉中痕量元素的排放。

#### 2.2.2 转换燃烧方式

当燃烧方式采用流化床时, 较长的炉内停留时间致使微颗粒吸附汞的机会增加, 对于气态汞的沉降更为有效; 操作温度较低, 导致烟气中氧化态汞含量的增加, 同时抑止了氧化态汞重新转化成  $Hg^0$ ; 氯元素的存在大大促进了汞的氧化。在流化床燃烧器中进行的高氯烟煤(氯含量达到 0.42%) 燃烧试验中, 汞几乎全部被氧化成了  $Hg-Cl_2$ 。在烟气中鼓入 15% 的二次风(基于最初的气/煤比) 对 Hg 的捕集是十分有利的。大约 55% 的  $Hg^{2+}$  被飞灰所捕集。给煤中只有 4.5% 的汞以气态  $Hg^0$  的形式散逸到空气中<sup>[3]</sup>。

#### 2.2.3 喷入固体吸附剂

在煤燃烧过程中, 亚微米气溶胶颗粒主要是由于烟道温度冷却时由汽化的矿物质发生均相结核形成的。为了减少痕量元素的排放就必须抑制亚微米颗粒的形成, 因此向炉膛喷入粉末状的固体吸附剂颗粒是一种可行的控制方法。向炉膛喷入固体吸附剂可为气态物质冷凝提供表面积, 同时吸附剂还能与痕量元素蒸汽发生化学反应, 达到控制痕量元素排放的目的。Gullett 等把水合石灰, 石灰石, 高岭土, 铝土矿注入 1 000 °C, 1 150 °C, 1 300 °C 的炉中, 其控制微量元素释放的效果与金属的种类, 吸附剂和注入方式有关。当注入熟石灰和石灰石, 高岭土时, 亚微米级的微量元素浓度会减少, 同时微量元素的捕获效率也升高了。

### 2.3 燃烧后烟气脱汞

#### 2.3.1 吸收剂脱汞

##### A 活性炭吸附

活性炭吸附法脱除烟气中的汞可以通过以下两种方式进行: 一种是在颗粒脱除装置前喷入活性炭 ACI(Activated Carbon Injection), 吸附了汞的活性炭颗粒经过除尘器时被除去; 另一种是将烟气通过活性炭吸附床 GAC(Granular Activated Car-

bon), 一般安排在脱硫装置和除尘器的后面作为烟气排入大气的最后一个清洁装置, 但如果活性炭颗粒太细会引起较大的压降。

#### a. 活性炭喷射吸附法

该方法在除尘器上游位置将活性炭粉喷入烟气中, 使其在流动过程中吸附烟气中的汞, 活性炭粉再通过下游的除尘装置与飞灰一起收集, 从而实现烟气中汞的去除。选择合适的炭汞(C/Hg) 比例, 可以获得 90% 以上的脱汞效率。影响该技术汞去除效率的主要因素有: 汞系污染物类型和质量浓度、烟气中其他组分(如  $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $NO_x$  和  $SO_x$ ) 的影响、烟气温度、所用活性炭的种类、数量及接触时间等。

另外, 运用化学方法将活性炭表面渗入硫或者碘, 可以增强活性炭的活性, 且由于硫或碘与汞之间的反应能防止活性炭表面的汞再次蒸发逸出, 可提高吸附效率。然而, 由于存在低容量、混合性差、低热力学稳定性的问题, 使得活性炭注入法非常昂贵。一般燃煤电厂难以承受。据美国能源部(DOE) 估算结果表明: 若要达到 90% 的处理效率, 每脱除 1 磅汞需耗资 2.5~7 万美元; 其次, 混入飞灰中的活性炭(与飞灰一起收集) 会影响飞灰利用价值; 此外, 一般的 ACI 技术对零价汞去除效果较差。

#### b. 活性炭吸附床

活性炭吸附床除了能去除汞, 还能去除有机污染物, 如二氧(杂) 芑、呋喃和酸性气体如  $SO_2$ 、 $HCl$ 。烟气通过水平滤床, 由吸附剂迁移至滤床。

#### B 飞灰

飞灰对汞的吸附主要通过物理吸附、化学吸附、化学反应或者三种方式结合的方式。炭含量高的飞灰具有相当于活性炭等吸附剂的吸附作用, 这种方法主要是将气态的汞吸附转化为颗粒态汞, 进而达到脱除的目的。同时, 飞灰对元素汞具有一定的氧化能力, 残炭表面的含氧官能团  $C=O$  有利于 Hg 的氧化和化学吸附。飞灰容易获得, 而且价格低廉。飞灰对汞的吸附也与飞灰粒径大小有关, 研究表明, 飞灰中汞的含量随着粒径的减小而增大, 飞灰粒径越小, 比表面积越大, 这一规律表明汞在飞灰中呈表面富集状态。温度对汞的吸附也有影响, 较低温度对飞灰的吸附更有利。另外, 不同煤种的飞灰去除率也不一样, 烟煤比次烟煤、褐煤的飞灰表现出更高的氧化率和吸附率。

#### C 钙基吸附剂

钙基类物质 ( $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) 的脱除效率与燃煤或废弃物燃烧烟气中汞存在的化学形态有很大关系, 美国 EPA 研究结果表明, 钙基类物质如  $Ca(OH)_2$  对  $HgCl_2$  的吸附效率可达到 85%,  $CaO$  同样也可以很好地吸附  $HgCl_2$ , 但是对于单质汞的吸附效率却很低。而燃煤烟气中单质汞  $Hg^0$  的比例要高一些, 因此可以得到在钙基类物质用于燃煤烟气中汞的去除效果却不如人意。

由于钙基类物质容易获取, 而且价格低廉, 同时又是脱除烟气中  $SO_2$  的有效脱硫剂, 如果能够在除汞方面取得一定突破, 那么将会在多种污染物同时脱除方面有重要意义, 因而如何加强钙基类物质对单质汞的脱除能力, 成为实现同时脱硫脱汞的技术关键和研究热点, 目前主要从两方面进行尝试, 一方面是增加钙基类物质捕捉单质汞的活性区域, 另一方面是往钙基类物质中加入氧化性物质。经华北电力大学赵毅教授实验研究, 添加液态次氯酸、氯化钠溶液等氧化剂时, 湿法烟气脱硫装置表现出较好的除汞效率。

#### D 其它吸附剂

Urnig 等比较了沸石, 膨润土, 活性炭, 木炭四种吸附剂对汞吸附能力, 发现有机吸附剂的吸附能力大于无机吸附剂。HO 等研究了五种吸附了汞的吸附剂(铝土矿, 沸石, 石灰, 氧化铝和活性炭) 在升温时的脱附情况。发现铝土矿和活性炭比其他三种吸附剂保持汞的能力要强。

在实验室模拟试验中<sup>[4,5]</sup>, 将  $TiO_2$  喷入到高温燃烧器中, 产生大量  $TiO_2$  凝聚团, 凝取团的大表面积可氧化并吸附汞蒸气, 然后通过除尘装置被除去。但由于其松散的结构和反应效率低, 对汞的捕捉效果不明显。再加以低强度的紫外光照射, Hg 在  $TiO_2$  表面氧化为  $Hg^{2+}$  并与  $TiO_2$  结合为一体, 显示出很好的除汞能力。

其他吸附剂如贵金属、金属氧化物或硫化物也被人用于对汞的吸附。贵金属和汞能形成化合物, 称为汞齐。在烟气温度下能重复吸附大量的汞及其化合物, 而在热处理温度远高于烟气温度下又能脱除汞。

#### 2.3.2 选择性催化氧化

燃煤电厂通常使用选择性催化还原烟气脱硝技术 (SCR) 用于尾气脱硝处理, 而此过程能够增

加汞的氧化并且改善其脱除率, 实验室研究表明  $\text{Hg}^0$  的氧化效率可以达到 90~95%<sup>[6]</sup>。欧洲有报道在实验室中通过使用适量 HCl, 可将所有  $\text{Hg}^0$  氧化成  $\text{HgCl}_2$ ; 在电厂的全规模测试中发现, 元素汞可以从 40~60% 减少到 2~12%。

### 2.3.3 光催化氧化技术

光催化氧化技术, 是针对现有 WFGD 设备中  $\text{Hg}^{2+}$  的脱除效率较高而  $\text{Hg}^0$  脱除效率甚低的现象而开发的将  $\text{Hg}^0$  氧化处理的新技术。利用紫外光 (UV) 照射含有  $\text{TiO}_2$  的物质, 使烟气通过时, 发生光触媒催化氧化反应, 将  $\text{Hg}^0$  氧化为  $\text{Hg}^{2+}$ , 便于后面在 WFGD 设备中被吸收, 提高总汞的脱除率。

### 2.3.4 氧化剂氧化技术

WFGD 对烟气中总汞的脱除率在 45%~55% 范围内, 由于  $\text{Hg}^{2+}$  易溶于水, 容易与石灰石或石灰吸收剂反应,  $\text{Hg}^{2+}$  的去除率可以达到 80~95%, 而不溶性的  $\text{Hg}^0$  去除率几乎为 0<sup>[7]</sup>。如果通过改进 WFGD 操作参数, 添加氧化剂使烟气中的  $\text{Hg}^0$  转化为  $\text{Hg}^{2+}$ , WFGD 的除汞效率就会大大提高。同样吸收法也极易将  $\text{Hg}^{2+}$  脱除, 因此  $\text{Hg}^0$  的脱除效率直接影响汞的总去除效果。已有研究者用  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$  等溶液进行  $\text{Hg}^0$  的氧化, 并取得了不错的效果。

### 2.3.5 电催化氧化联合处理技术

ECO 污染物联合处理流程分三个步骤: 首先, 烟气流中的灰尘在经过 ESP 后大部分被捕捉, ESP 之后是一个介质阻挡放电反应器, 它可以把烟气中的气态污染物成分高度氧化, 例如,  $\text{NO}_x$  经过氧化反应后形成  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{SO}_2$  被氧化后成为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Hg}$  被氧化成  $\text{HgO}$ ; 这些氧化产物随后通过湿式除尘器 WESP 被去除, 同时小颗粒物 (PM) 也被捕获。ECO Process 需要消耗电站电力输出的 5%,  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓缩后成为可销售的副产品<sup>[8]</sup>。

### 2.3.6 电化学技术

电化学技术是在常温下利用电导性多孔吸附剂捕获烟气中的元素态汞  $\text{Hg}^0$ , 气态  $\text{Hg}^0$  被电离成

$\text{Hg}^{2+}$  从而附着在吸附剂表面。汞吸附剂可在电化学单元的阳极再生, 同时氧化态汞  $\text{Hg}^{2+}$  以固态  $\text{Hg}^0$  的形态在阴极再生。此工艺可有效回收利用烟气中的汞。

## 3 总结与展望

1) 相比燃烧前和燃烧中脱汞, 燃烧后脱汞是一种有效可行的燃煤烟气脱汞途径。

2) 现有研究大多是吸附剂如何增加汞去除效率, 很少研究吸附后的汞从吸附剂上解吸的过程, 以确保汞不再解吸和蒸发, 否则长期堆积的吸附剂上的汞仍然会蒸发造成二次污染及局部更强的污染。因此需加强这方面的研究工作。

3) 发展与现有烟气处理设备结合的脱汞技术, 实现脱硫脱硝除汞一体化。

## 参考文献

- [1] 王起超, 马如龙. 煤及其灰渣中的汞. 中国环境科学, 1997, 17(1): 76~78.
- [2] 蒋靖坤, 郝吉明等. 中国燃煤汞排放清单的初步建立. 环境科学, 2005, (2): 34~39.
- [3] 周劲松, 午旭杰等. 循环流化床锅炉汞排放及控制试验研究[J]. 热力发电, 2004, (1): 72~75.
- [4] Aranson B J, Blanford C F, Stein. A Solution-Phase Grafting of Titanium Dioxide onto the Pore Surface of Mesoporous Silicates: Synthesis and Structural Characterization. Chem Mater, 1997, 9(12): 2842~2851.
- [5] Pitoniak E, Wu C Y, Mazyck D W, Powers K W, Sigmund W. Adsorption Enhancement Mechanisms of Silica-Titania Nanocomposites for Elemental Mercury Vapor Removal. Environ Sci Technol, 2005, 39(5): 1269~1274.
- [6] Brown T D, Smith D N, Hargis J R A, et al. Mercury measurement and its control: What we know, have learned, and need to further investigate. Journal of the Air & Waste Management Association, 1999, (6): 628~640.
- [7] Pavlish J H, Sondrea I E A, Mann M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(2): 89~165.
- [8] F. Alix, S. Neister, C. McLarnon, Barrier discharge conversion of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  to acids. U. S. Patent No. 5, 871, 703, 1999.