

蓝烟/黄烟现象的研究及其对策

摘 要

燃煤**电厂**锅炉在燃烧过程中产生的 SO_3 ，在经过烟气污染控制系统处理后其浓度会有所变化，尤其是在安装了 SCR 和湿法烟气脱硫系统之后，一般 SO_3 的浓度会有所增加，并以 H_2SO_4 气溶胶的形式通过烟囱排放到大气中去。这不但造成了酸性烟雾的排放，而且会形成蓝色或黄色的烟羽，增加了烟囱排放的烟羽的浊度。酸性烟雾的排放和烟羽浊度的增加，不但对公众的健康造成威胁，而且有色烟羽的排放破坏了景观、影响了视觉感受，给公众带来一定的心理压力。

本文就部分燃煤**电厂**在投运脱硫/脱硝系统之后，部分出现**蓝烟**/黄烟现象进行了将要的分析，分析研究后认为： SO_3 的排放是可见烟羽和浊度形成的主要因素。因此必须将其排放量降低到不会引起可见烟羽和浊度问题。本文针对燃煤**电厂**近年来出现的 SO_3 “**蓝烟**”现象进行分析研究，并提出控制对策和建议。

0 前言

随着环保法规的日趋严格，为有效降低烟气 SO_2 和 NO_x 的排放，遏制酸雨的蔓延，燃煤**电厂**纷纷建设了 SCR/SNCR 脱硝装置和烟气脱硫装置，据统计：到 2007 年底，我国燃煤**电厂**建设脱硫装置的装机容量超过 2.7 亿千瓦，约占火电装机总容量的 50%，建设 SCR/SNCR 脱硝装置的装机容量超过 5000 万千瓦。随着脱硫脱硝装置的建设投运，新的环保问题——烟囱排烟出现了“**蓝烟**/黄烟”的可见烟羽现象，特别是取消 GGH 后，这种现象更为严重，出现频次高，对周边环境产生了潜在危害，也给生活在周边的群众带来了很多顾虑。笔者针对燃煤**电厂**出现可见烟羽“**蓝烟**/黄烟”的新的环境污染问题，进行了较为深入的研究分析，并提出了消除“**蓝烟**/黄烟”烟羽现象的可选的技术措施。

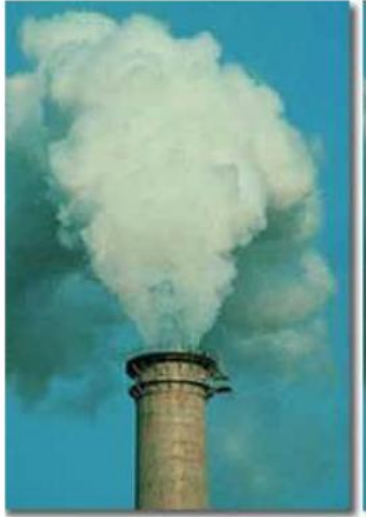
1、“**蓝烟**/黄烟”可见烟羽

首次发现燃煤**电厂**出现“**蓝烟**/黄烟”烟羽现象，是 2000 年美国电力公司 Gavin **电厂**在总容量为 2600MW 的多个机组上安装了 SCR 装置和无 GGH 的烟气脱硫后，烟囱排烟由原来几乎看不到、不明显的烟羽，改变为较为浓厚、明显的蓝色烟羽，对**电厂**的景观产生严重的影响。随着越来越多的 SCR 装置和湿法 FGD 装置的投运，我国部分**电厂**也出现了类似的现象，如**利港电厂**、**龙山电厂**、**韶关电厂**、**常熟第二电厂**等在建设无 GGH 的脱硫装置后，烟囱排烟的烟羽则出现了明显的黄色或蓝色烟羽。

1.1 可见烟羽形成的原因

烟囱排烟出现可见烟羽的主要原因是：

- (1) 烟囱排出的烟气中含有**硫酸的气溶胶**；
- (2) 排出烟气中**亚微米颗粒粉尘**的存在，使得 H_2SO_4 以亚微米颗粒粉尘作为凝结中心，加强了凝结过程；
- (3) **硫酸气溶胶的粒径非常小，对光线产生散射；由于颗粒的尺寸和可见光的波长接近，因此属于瑞利散射，瑞利散射的特点是：散射光的强度与波长的四次方成反比，因此短波的蓝色光线散射要比长波的红色光线强许多，最终使得烟囱在阳光照射的反射侧，排烟的烟羽呈现蓝色，而在烟羽的另一侧（透射侧）呈现黄褐色。**



烟囱排放的酸性烟羽



蓝烟

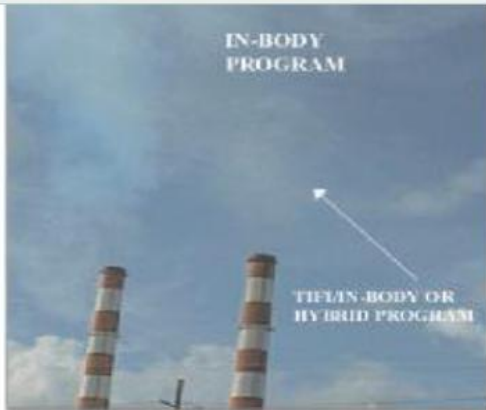


Figure K

蓝烟和处理后的烟羽



蓝烟和白烟



韶关电厂安装湿法脱硫后的黄色烟羽

图1 烟囱排放的酸性烟羽、蓝烟、黄烟和白烟

1.2 影响烟羽的因素

影响烟羽颜色和不透明度（浊度）的主要因素是：

- （1）气溶胶颗粒粒径的大小和浓度；
- （2）太阳光的照射角度；
- （3）烟囱的排烟温度；
- （4）大气环境条件。

在燃煤电厂建设了满足环保要求的高效除尘器、SCR 脱硝装置后和烟气脱硫装置后，除了由于烟羽中水蒸气凝结所造成的白色烟羽之外，SO₃ 的排放成为影响烟羽颜色和不透明度最主要的因素。在大多数情况下，当烟气中硫酸气溶胶的浓度超过 10—20ppm 时，会出现可见的蓝烟烟羽，且硫酸气溶胶的浓度越高，烟羽的颜色越浓、烟羽的长度也越长，严重时甚至可以落地。因此，要有效控制或解决蓝烟/黄烟现象，燃煤电厂应有效控制烟气 SO₃ 的排放，将其排放量降低到不会引起烟羽可见和浊度问题。

1.3 可见烟羽的形成

燃煤电厂排烟形成可见烟羽的主要原因是硫酸雾滴的存在。硫酸雾滴的形成取决于硫酸的浓度和其在烟气中的露点温度，以及烟气中未被除尘器脱除的亚微米级固体颗粒的浓度，这些粒子可以成为酸液的凝结中心。硫酸的露点与硫酸浓度和水蒸气浓度之间的关系见图 2。当硫酸和水蒸气浓度增加时，露点温度就升高[Verhoff and Banchero 1974]。如果烟囱的温度足够低，而水蒸气和 H₂SO₄ 的浓度又足够高，那么 H₂SO₄ 凝结后形成的气溶胶的浓度就可能达到在烟囱出口就形成可见烟羽的程度。一旦烟气离开烟囱，由于冷却使得 H₂SO₄ 的完全凝结，而周围的环境空气又夹卷进入烟羽，对烟羽进行稀释，蓝烟/黄烟在一段距离之后会逐渐消失。

即便在烟囱的工况能够使烟囱出口处仍有足够高的温度（例如湿法 FGD 系统安装了 GGH），这时在烟囱的出口处，烟气中大部分 H₂SO₄ 仍然保持蒸汽状态，烟囱的出口可能看不到烟羽，但是在离烟囱出口不远的下风向上，仍然会出现一个与烟囱出口分离的蓝烟/黄烟的可见烟羽，这是由于在 H₂SO₄ 的浓度没有被稀释之前，烟温已经降低到了露点以下的缘故。

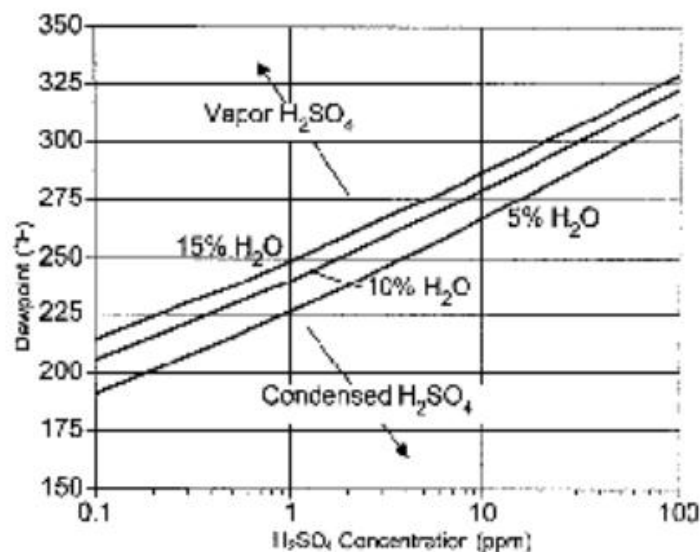


图2 硫酸的露点与硫酸浓度和水蒸气浓度之间的关系

图2 硫酸的露点与硫酸浓度和水蒸气浓度之间的关系

在大多数的情况下，尤其是 H_2SO_4 、水、亚微米颗粒同时存在时，凝结是主要的生成机理。烟羽的浊度主要受到烟气中可凝结物和亚微米飞灰浓度的影响。当 H_2SO_4 浓度较低或中等时，亚微米烟尘的粒径分布对烟羽的浊度有明显的影响，主要是由于这些颗粒起到了汽相 H_2SO_4 凝结中心的作用。在烟气中亚微米颗粒的直径为 $0.15\mu\text{m}$ 时，颗粒浓度、 H_2SO_4 浓度和烟羽浊度之间的关系见图3[Damel 等 1984，1987]。图中的灰色区域是 ESP 下游烟气中亚微米颗粒浓度的典型范围 [Markowski 等 1980]。

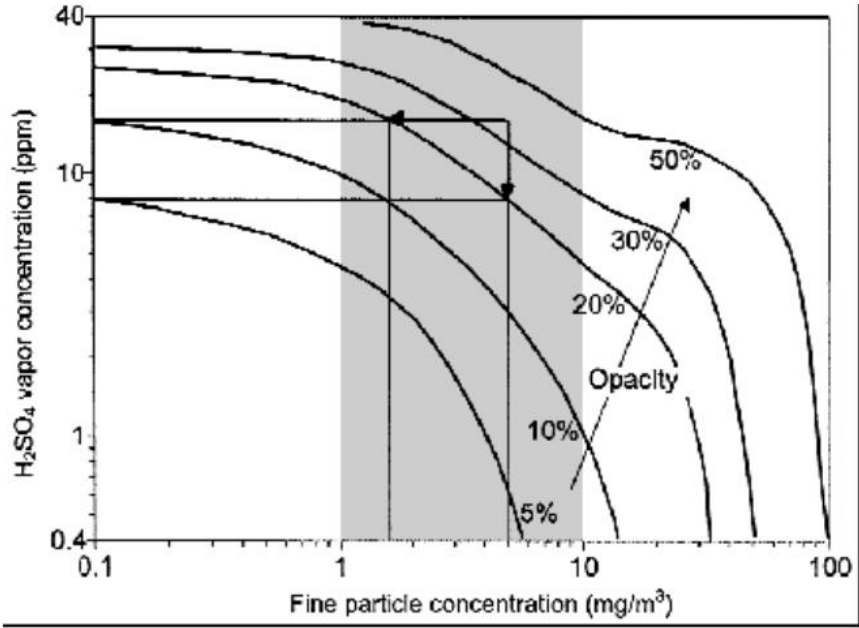


图3 亚微米颗粒浓度与硫酸浓度的关系

说明：等浊度曲线是通过粗颗粒和亚微米颗粒的双模分布计算出来的。亚微米模式是假定粒子直径为 $0.15\mu\text{m}$ (Damel 等，1987)。灰色的区域是燃煤电厂排烟中典型的亚微米颗粒的质量浓度范围

图3 亚微米颗粒浓度与硫酸浓度的关系

说明：等浊度曲线是通过粗颗粒和亚微米颗粒的双模分布计算出来的。亚微米模式是假定粒子直径为 $0.15\mu\text{m}$ (Damel 等，1987)。灰色的区域是燃煤电厂排烟中典型的亚微米颗粒的质量浓度范围

图3中的曲线表明：在现实的亚微米颗粒的浓度范围内， H_2SO_4 的浓度对于烟羽的浊度影响很强。即使亚微米颗粒的浓度非常低如 1 mg/m^3 ，凝结的酸粒子也还是可以作为形成新颗粒的凝结核，当 H_2SO_4 浓度从 5 ppm 增加到 10 ppm 时，烟羽的浊度将从 5% 增加到 10% 。因此，在无法进一步降低亚微米颗粒物排放浓度的情况下，控制 SO_3 的排放（也就是降低 H_2SO_4 ）是唯一可行的达到烟羽浊度要求的措施。

1.4 烟羽的潜在影响

1.4.1 对环境的影响

目前燃煤烟气中所排放的酸性烟雾对人类健康影响的研究尚不够深入，数据尚还不完整，但总的来说，在酸性气溶胶的环境中，对于年青、健康成年人的肺功能影响很小。有

研究表明：暴露在 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 或更高酸性气溶胶浓度的环境中，发现有清除黏膜纤毛改变和中等程度哮喘的支气管收缩。更为令人关注的是酸性气溶胶和其它环境颗粒物的混合作用，包括元素碳和金属颗粒，这种混合后的协同作用会使得对人体健康的损害更加严重[EPA, 1996]。当 SO_3 和 H_2SO_4 气溶胶与下沉烟羽结合在一起时，烟囱附近的环境污染浓度明显提高，结合气象条件和运行工况，在烟囱邻近区域会出现酸雾，如这种酸雾持续时间较长，则会损害建筑物和植被。有研究表明，在这种情况下会出现眼睛和喉咙灼痛、头痛等症状[Hawthorne, 2001]。

1.4.2 对机组设备的影响

(1) 低温腐蚀： SO_3 会和烟气中的水蒸汽结合形成硫酸，在露点温度之下， H_2SO_4 就会凝结，并且沉积在烟气通路上温度相对低的区域，如空气预热器，腐蚀与之接触的金属部件。

(2) 高温结垢：在 600—650 $^{\circ}\text{C}$ 的温度区域， SO_3 会与氧化金属表面发生催化反应，生成三硫化铁或亚硫酸盐而结垢。

(3) 堵塞设备： SO_3 还会与 SCR 脱硝喷入的还原剂 NH_3 反应形成硫酸盐颗粒，尤其是硫酸铵（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）和硫酸氢铵（ NH_4HSO_4 ），这些物质会导致低温设备部件的沾污和堵塞，如堵塞脱硝催化剂的微孔，降低脱硝效率，影响吹灰，导致空预器结垢影响换热，增加阻力，加重下游除尘器和风机的负荷等。

2、 SO_3 生成的途径

燃煤电厂从燃料制备、燃烧、直到：最终排放， SO_3 形成的主要途径有：

(1) 锅炉炉膛燃烧产生 SO_3 ：燃煤在锅炉炉膛的燃烧过程中，几乎所有的可燃性硫都被氧化成为气态 SO_2 和 SO_3 ，其中绝大部分是 SO_2 ，仅有 1~5% 的 SO_2 会进一步氧化成 SO_3 。在火焰区的一些化学反应也可以形成或消耗部分 SO_3 ，但是这些反应的影响较小。表 1 总结了在燃烧区中与 SO_3 有关的各种反应[Alzueta 等，2001]。

表1. 在燃烧区域与 SO_3 有关的一些反应
(反应速率常数是以 $k=AT^{\beta}\exp(-E_A/RT)$ 来表示，单位是 $\text{mol}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}$)

Table 1 The reactions involving SO_3 in the combustion zone. The rate constants are listed the form $k=AT^{\beta}\exp(-E_A/RT)$ with units in $\text{mol}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}$

Reaction	A	β	E_A/R
$\text{SO}_3 + \text{H} = \text{HOSO} + \text{O}$	2.5e05	2.92	25300
$\text{SO}_3 + \text{O} = \text{SO}_2 + \text{O}_2$	2.0e12	0.00	10000
$\text{SO}_3 + \text{SO} = \text{SO}_2 + \text{SO}_2$	1.0e12	0.00	5000
$\text{SO}_2 + \text{O} + \text{M} = \text{SO}_3 + \text{M}$	9.2e10	0.00	1200
$\text{SO}_2 + \text{OH} = \text{SO}_3 + \text{H}$	4.9e02	2.69	12000
$\text{HOSO}_2 = \text{SO}_3 + \text{H}$	1.4e18	-2.91	27600
$\text{HOSO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3 + \text{OH}$	5.0e12	0.00	0
$\text{HOSO}_2 + \text{OH} = \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.0e12	0.00	0
$\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_3 + \text{HO}_2$	7.8e11	0.00	330

(2) 锅炉省煤器温度范围内产生 SO_3 ：在锅炉省煤器 600—420 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内，部分 SO_2 在烟尘和管壁中氧化铁的催化作用下生成 SO_3 [Hardman 等，1998]。 SO_3 生成的多少取决于 SO_2 的浓度、烟尘成分和流量、对流段的表面积、烟气和管道表面的温度分布以及过剩

空气量等。

(3) 在 SCR 反应器中产生 SO₃：随着环保要求的日趋严格，燃煤电厂已越来越多地使用 SCR 技术来控制 NO_x 的排放。SCR 中以 TiO₂ 为载体、V₂O₅ 或 V₂O₅-WO₃、V₂O₅-MoO₃ 为活性组分的催化剂，既具有较高的脱硝效率，但同时也促进了 SO₂ 向 SO₃ 的转化，其转化程度取决于催化剂的配方和 SCR 的运行工况。一般来说，对于烟煤每层催化剂 SO₂ 的转化率约为 0.25—0.5%，对于低硫次烟煤每层的转化率约为 0.75—1.25%。因此，在有 2—3 层催化剂的 SCR 系统中，SCR 出口烟气中 SO₃ 的浓度会比入口增加约 50%。

3、气溶胶在湿法脱硫中的生成

当含有气态 SO₃ 或 H₂SO₄ 的烟气通过湿法烟气脱硫 (FGD) 系统时，由于烟气被急速冷却到酸露点之下，且这种冷却速率比气态 SO₃ 或 H₂SO₄ 被吸收塔内吸收剂吸收的速率要快得多，因此，SO₃ 或 H₂SO₄ 不仅不能有效脱除，而且会快速形成难于捕集的亚微米级的 H₂SO₄ 酸雾 [Gutberlet 等，1999；Blythe 等，2001b]。一般来说，酸雾中颗粒较大的雾滴是可以被吸收塔除去的，但对亚微米级的雾滴，吸收塔则无能为力，形成的亚微米级的雾滴只能通过烟囱排入大气。

4、SO₃ 的减排对策

4.1 炉内喷碱性物质

在炉膛中喷入碱性物质已被证明是有效的减排 SO₃ 的措施。如炉内喷钙技术，既可脱除部分 SO₂、防止 SCR 的砷中毒，又对 SO₃ 的控制也十分有效，SO₃ 脱除率最高可达 50%。此外，有研究表明，炉内喷射某些碱性吸收剂，如钙基和镁基的浆液，可将炉膛内 SO₃ 的转化率降低 40-80% [Blythe 等，2001b]。

4.2 炉后喷碱性物质

在炉后或省煤器的出口喷入碱性物质既可减少 SO₃ 对空预器的腐蚀，也可有效地降低 SO₃ 的排放 [Peterson 等，1994]。一般来说，要控制 SO₃ 的排放，碱性物质的喷入位置应设置在空预器之后。但对于存在空预器低温腐蚀的机组，应把吸收剂的喷入点选在空预器的上游，且应加装必要的空预器清洗装置。如在除尘器前喷入碱性吸收剂，则必须考虑对除尘器产生的影响，如除尘器入口烟尘浓度的增加、烟尘比电阻的变化等。典型的 CFB 和 NID 工艺，对 SO₃ 脱除率可达 80-90%。

4.3 脱硝催化剂配比的调整

SCR 中以 TiO₂ 为载体的催化剂，具有高的脱硝效率，且其中的 TiO₂ 具有较强的抗 SO₂ 性能，WO₃ 有助于抑制 SO₃ 的生成，但 V₂O₅ 或 V₂O₅-WO₃、V₂O₅-MoO₃ 能促进 SO₂ 向 SO₃ 的转化。此外，SO₂/SO₃ 的转换率还与 SCR 的面积速度即烟气流速与催化剂的表面积之比有关，面积速度越大，SO₂/SO₃ 的转换率越小。因此，在选择 SCR 以 TiO₂ 为载体的催化剂时，可合理调整 V 和 W 的配比，适度减小催化剂的壁厚，在不影响脱硝效果的条件下，可有效控制脱硝阶段的 SO₃ 的生成。

4.4 除尘器前喷氨

在空预器后和 ESP 之间喷入氨，一方面可有效地脱除烟气中的 SO₃，其脱除率约 90% [Peterson 等，1994]；另一方面可对飞灰进行调质，通过飞灰的凝结来改善 ESP 的性能。

4.5 燃料切换和混煤参烧

采用产生 SO₃ 较少的次烟煤和烟煤混烧，降低燃煤硫份，减少烟气 SO₂ 浓度，也降低炉膛和 SCR 中 SO₂ 向 SO₃ 的转化，次烟煤的高含量碱性灰份也有助于空预器和除尘器中 SO₃ 的捕集。

4.6 湿式静电除尘器

湿式静电除尘器（WESP）能有效地收集亚微米颗粒和酸雾。WESP 可以设计成立式或卧式的，收集表面可以是管式的或是平板式。管式 WESP 的占地面积较小，效率一般比平板式要高。WESP 可与湿式洗涤塔集成在一起。收集从洗涤塔逃逸出来的细小硫酸雾滴，其对 SO₃ 的脱除率可达 95%，烟羽的浊度几乎为零。

5、结论

（1）燃煤电厂的可见烟羽是电厂文明生产和环境质量的新问题。经研究分析，在燃煤电厂当前的环保治理条件下，SO₃ 的排放是影响烟羽颜色和不透明度重要因素之一。“蓝烟/黄烟”问题主要是烟气中 SO₃ 以及硫酸的气溶胶对短波长蓝色光的散射视觉效果。

（2）SO₃ 的生成和消耗过程非常复杂，主要取决于锅炉的燃烧、燃料成分、运行参数、设备的布置、脱硝脱硫环保设施的运行状况等。SO₃ 浓度过高，会引起下游设备的低温腐蚀、硫酸盐的结垢、沾污和堵塞等。

（3）SCR 中以 TiO₂ 为载体的催化剂，具有高的脱硝效率，且其中的 TiO₂ 具有较强的抗 SO₂ 性能，WO₃ 有助于抑制 SO₃ 的生成，但 V₂O₅ 或 V₂O₅-WO₃、V₂O₅-MoO₃ 能促进 SO₂ 向 SO₃ 的转化。

（4）湿法烟气脱硫系统不仅不能有效脱除烟气中的 SO₃ 或 H₂SO₄，而且会快速形成难于捕集的亚微米级的 H₂SO₄ 酸雾，通过烟囱直接排入大气，成为形成可见烟羽的罪魁祸首。

（5）通过调整和优化燃烧方式、在锅炉炉膛至 ESP 之间的不同位置喷入碱性物质和氨、设置湿式静电除尘器、调整催化剂活性组分等，可有效抑制 SO₃ 的生成或脱除烟气中的 SO₃，达到降低烟囱出口 SO₃ 的浓度，消除生成可见烟羽的目的。

参考文献： REFERENCES

- （1）R. (2001b). “Furnace injection of alkaline sorbents for sulfuric acid control,” presented at the U.S. EPA/DOE/EPRI Combined Power Plant Air Pollution Control Symposium: “The Mega Symposium,” Chicago, IL, August 20-23, 2001. （
- 2）Damle, A.S., Ensor, D.S., and Sparks, L.E. (1987). “Options for controlling condensation aerosols to meet opacity standards,” Journal of the Air Pollution Control Association, Vol.37, pp. 925-933.
- （3）Gutberlet, H., Hartenstein, H., and Licata, A. (1999). “SO₂ conversion rate of deNO_x catalysts— effects on downstream plant components and remedial measures,” presented at the PowerGen 1999, New Orleans, LA, 1999.
- （4）Hardman, R., Stacy, R., and Dismukes, E. (1998). “Estimating sulfuric acid aerosol emissions from coal-fired power plants,” presented at the DOE-FETC Conference on Formation, Distribution, Impact, and Fate of Sulfur Trioxide in Utility Flue Gas Streams, Pittsburgh, PA, March 1998.
- （5）Kumar, K.S., Mansour, A. (2002). “Wet ESP for controlling sulfuric acid plume following an SCR system,” presented at the ICAC Forum 2002, Houston, TX, February 12-13, 2002.
- （6）Levy, E.K. (1998). “Effect of boiler operations on sulfuric acid emissions,” presented at the DOE-FETC Conference on Formation, Distribution, Impact, and Fate of Sulfur Trioxide in Utility Flue Gas Streams, Pittsburgh, PA, March 1998.
- （7）Sarunac, N., and Levy, E. (1999). “Factors affecting sulfuric acid emissions from boilers,” presented at the EPRI/DOE/EPA Air Pollution Control Symposium: “The Mega Symposium,” Atlanta, GA, August 16-20, 1999.
- （8）Svachula, J., Alemany, L.J., Ferlazzo, N., Forzatti, P., Tronconi, E., and Bregani, F.

(1993). "Oxidation of SO₂ to SO₃ over honeycomb deNO_xing catalysts," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, pp. 826-834.

(9) Yilmaz, A., Pechulis, M., D'Agostini, M.D., Levy, E., Sarunac, N., and Maust, P. (1995). "Cold end acid condensation in tubular air preheaters," American Society of Mechanical Engineers, PWR-Vol. 28, 1995 Joint Power Generation Conference, Vol. 3, pp. 473-480.

(10) Zetlmeisl, M.J., McCarthy, K.J., and Laurence, D.F. (1983). "Investigation of some factors affecting nonflame generation and suppression of SO₃," Industrial Engineering and Chemistry Product Research and Development, Vol. 22, pp. 710-716.