

燃煤烟气脱汞技术研究

李江荣^{1,2}, 黄昆明^{1,2}, 岑望来^{1,2,3}, 李立松^{1,2}, 李新^{1,2}, 尹华强^{1, 2, 3, *}

(1 成都国化环保科技有限公司, 2 国家烟气脱硫工程技术研究中心,

3 四川大学大气污染控制工程技术研究中心, 成都, 610041)

摘要: 随着环保意识的增强, 环保法规的完善, 燃煤烟气汞污染已受到高度重视, 已成为科研机构的重点攻关内容之一。本文针对燃煤电厂烟气中汞排放的现状特点, 介绍了目前常见的燃煤烟气脱汞技术。

关键词: 脱汞技术; 燃煤烟气

1 引言

中国的能源结构主要以煤为主, 在一次能源中煤炭约占70%, 据有关专家预测^[1], 到2050年, 我国煤炭在一次能源中所占比例仍会高达50%以上。我国各主要产煤区煤中汞含量值如表1所示。截止到2012年, 我国火力发电机组总装机容量约为7亿KW。2005年全球人为汞排放量为1930t, 其中燃煤汞排放量占45%, 引起世界各国关注。燃煤烟气中汞主要以单质汞 Hg^0 , 氧化态汞 Hg^{2+} 及颗粒态汞 Hg 等三种形式存在, 其主要特征如表2所示^[2]。

表 1 中国主要产煤区煤中汞含量

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				

汞作为一种重度污染物, 能在生物体内永久集聚, 又因其具有持久性、高挥发性及不为微生物降解等特性^[3-6], 会造成跨国污染, 严重威胁着人类健康和生态环境。“十二五”规划将燃煤电厂汞排放标准纳入其中, 并在全国15个燃煤电厂开展汞排放监测与控制试点工程。2012年1月, 环保部发布“火电厂大气污染物排放标准”, 其中, 汞及其化合物的排放限值为 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$, 将与2015年1月1日正式实施。这必将给我国燃煤电厂污染物控制带来严峻考验, 开发研究并推广技术、经济及环境可行的脱汞技术必将成为发展的需要。

表 2 燃煤烟气中汞的形态及特征

汞形态	特性	捕集方式及效果	影响因素
单质汞	挥发性高, 不溶于水, 在大气中停留时间长, 一定条件下可被吸附	不易被除尘器捕集, 难以通过湿法脱硫洗涤除去	温度和飞灰特性
氧化态汞	具有水溶性, 挥发性, 易被吸附性	可部分吸附在颗粒物表面被除尘器捕集, 较易通过湿法脱硫洗涤除去	温度, 飞灰特性, 烟气卤素含量
颗粒态汞	易被吸附在飞灰或残炭表面, 在电除尘器中容易荷电, 在大气中停留时间短	易被除尘器捕集	温度和飞灰特性

2 汞的控制技术

目前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。其中燃烧后脱汞即烟气脱汞是目前研究的重点。烟气脱汞的方法主要包括以活性炭吸附为代表的吸附法, 以选择性催化还原法(SCR)为代表的化学氧化法。

(1) 物理吸附法

1) 活性炭法

活性炭脱汞在工业上一般采用活性炭喷入技术(ACI, Activated Carbon Injection), 该技术是目前为止较为成熟且应用最多的一种烟气脱汞技术, 脱汞率可达96%。活性炭对汞的吸附是一个多元化的过程。它包括吸附、凝结、扩散以及化学反应等过程。活性炭表面带有较多氧化物及有机官能团, 可产生化学吸附。如C=O基团有较强的氧化性, 可作为氧化吸附汞的活化中心, 氧化 Hg^0 成 Hg^{2+} ; C=N含氮官能团的阳离子能直接接受来自汞原子的电子而形成离子偶极键, 使 Hg^0 活化并连结在一起, 并与官能团生成氧化汞, 从而增强活性炭的脱汞能力。脱汞率与吸附剂本身的物理性质(颗粒粒径、孔径、表面积等)、温度、烟气成分、停留时间、烟气中汞浓度、C/Hg比例等因素有关。

活性炭主要有普通活性炭、化学改性活性炭和活性炭纤维等。普通活性炭是相对于其它经过物理或化学处理的活性炭而言的。这种活性炭价格相对较低, 但是对汞的吸附效率不高。化学改性活性炭主要是经过S、Cl、Br、I等元素处理的活性炭, 改性后的活性炭吸附效率和吸附量均有明显提高, 但是成本很高。活性炭纤维是第三代炭基吸附剂, 其对污染物的吸附性能大大优于粉末状活性炭和颗粒状活性炭。

张润圃^[7]研究了活性炭纤维和掺炭纤维对燃煤烟气汞蒸气的吸附性能, 并采用氧化, 引入碘离子等方法对活性炭纤维和掺炭纤维进行表面化学改性, 结果表明掺炭纤维对燃煤烟气汞蒸气的脱除十分有效, 同时选取卤族元素对活性炭进行改性, 取得了理想的脱汞效果。高洪亮^[8-9]等研究证明, 使用 FeCl_3 对活性炭进行处理, 其吸附效果得到了很大的提高, 有效吸附时间从65min延长到180min。

2) 飞灰注入法

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进行。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。在汞浓度比较低的情况下。飞灰与商业活性炭的吸附

能力相差不大,用飞灰作为燃煤烟气的汞吸附剂在经济上具有成本优势。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^[10-12],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。

3)钙基吸附剂吸附法

钙基类物质(CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaSO₄·2H₂O)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Hg²⁺的吸附效率可达到85%,CaO同样也可以很好地吸附Hg²⁺;但是对于单质汞的吸附效率却很低。而燃煤烟气中单质汞Hg⁰的比例要高一些。

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SO₂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^[13,14]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。

(2) 化学氧化法

1)选择性催化还原法(SCR)

选择性催化还原法就是在将氮氧化物催化还原为氮气的同时,可将Hg⁰氧化成Hg²⁺,Hg²⁺相对更易被湿式喷淋装置脱除。Hg⁰被SCR装置催化氧化的效率可达80-90%,氧化效率的高低受气体空间流速、氨浓度和气流中氯的浓度等因素影响。

胡长兴等^[15]分析了某300MW机组的选择性催化还原(SCR)脱硝系统前后烟气形态分布,着重研究了SCR系统对燃煤烟气汞形态的影响,研究表明经SCR后,气态汞的形态发生了较大的改变,Hg⁰质量分数从49.01%降至7.3%;而Hg²⁺质量分数由38.96%上升至82.67%,系统中NH₃对汞形态转化没有作用,主要是通过催化作用完成HCl对Hg⁰的氧化,最终形成Hg²⁺。Lee等^[16]研究表明,汞在SCR催化剂上的吸附和氧化与烟气中的HCl的浓度有关,同时发生汞的氧化副反应,而NH₃的存在会导致吸附在SCR催化剂中汞被释放。

2)光催化氧化法

光催化氧化技术,是针对现有WFGD设备中Hg²⁺的脱除效率较高而Hg⁰脱除效率甚低的现象而开发的将Hg⁰氧化处理的新技术^[17]。利用紫外光(UV)照射含有TiO₂的物质,使烟气通过时,发生光触媒催化氧化反应,将Hg⁰氧化为Hg²⁺,便于后面在WFGD设备中被吸收,提高总汞的脱除率。

3)臭氧法

利用臭氧的强氧化性将Hg⁰氧化成Hg²⁺,然后通过脱硫装置和除尘装置除去。该方法的突出优点是在氧化汞的同时可以氧化烟气中的SO₂和NO_x,而且汞的氧化效率比较高。研究发现^[18],当臭氧的体积分数达到250×10⁻⁶时,模拟烟气中汞的氧化效率可达89%。

综上所述,烟气脱汞技术对比如表3所示。

表 3 烟气脱汞技术对比

方法	特点	净化效率	
		Hg ⁰	Hg ²⁺
活性炭法	脱除率高, 而且可以同时脱除多种污染物, 但费用高	高	高
飞灰注入法	费用低, Hg ²⁺ 的脱除效率高, 变废为宝, 对 Hg ⁰ 脱除效果一般	一般	较高
钙基吸收剂吸收法	Hg ²⁺ 的脱除率高, 费用低, 可同时脱除 SO ₂ , 对 Hg ⁰ 脱除效果不明显	低	较高
SCR 法	对汞的脱除率高, 实现脱硝脱汞一体化, 是今后的研究重点	较高	较高
光催化法	脱除率高, 但尚处于初步研究阶段	高	高
臭氧法	脱除率高, 可实现同时脱硫脱硝	高	高

3 结语

(1) 汞污染对人类及环境危害很大, 我国汞污染严重, 燃煤对汞污染的贡献率非常高。汞的污染和处理已成为越来越多学者普遍关注和研究的又一新课题。

(2) 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。

(3) 现有研究大多是吸附剂如何增加汞去除效率, 对吸附后的汞从吸附剂上解吸的过程关注较少, 长期堆积在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。

(4) 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。建立高效、低排放、经济性好、无二次污染的烟气净化技术体系。

参考文献:

- [1] 蒋靖坤,郝吉明,吴焯等.中国燃煤汞排放清单的初步建立[J].环境科学,2005,26(2):34-39.
- [2] 王起超,马如龙.煤及其灰渣中的汞[J].中国环境科学,1997,17(1):76-78.
- [3] PAVLISH J H,SONDREAL E A,MANN M D,OLSON E S,GALBREATH K C,LAUDAL D L.Status review of mercury Control options for coal-fired power plants[J].Fuel Process Technol,2003,82(2/3):89-165.
- [4] 钟丽萍,曹曼.燃煤电厂污染控制单元对汞释放的控制作用[J].燃料化学学报,2010,38(6):641-645.
- [5] 王运军.燃煤烟气汞形态转化及汞吸附机理研究[D].南京:东南大学博士学位论文,2010.
- [6] ZHENG Y J,JENSEN A D,WINDELIN C.Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes[J].Prog Energy Combust Sci,2012,38(5):599-629.
- [7] 张润圃.P84 掺碳纤维性能表征及其脱除燃煤烟气 Hg⁰ 的实验研究[D].上海:东华大学,2010.
- [8] 高洪亮,周劲松等.改性活性炭对模拟燃煤烟气中汞吸附的实验研究.中国电机工程学报,2007,27(8):26-30.
- [9] 周劲松,骆仲泐等.燃煤汞排放的测量及其控制技术[J].动力工程,2002,22(6):2099-2105.
- [10] 况敏,杨国华等.燃煤电厂烟气脱汞技术现状分析与展望[J].环境科学与技术,2008,31(5):66-70.
- [11] 王英建,贺克雕等.燃煤烟气中单质汞的净化脱除[J].能源环境保护,2007,21(3):5-7,18.
- [12] 刘胜余,刘沛.燃煤烟气脱汞技术的研究进展[A].中国环境科学学会学术年会优秀论文集[C].北京:中国环境科学出版社,2008:1022-1026.
- [13] 王立刚,刘伯谦.燃煤汞污染及其控制[M].北京:冶金工业出版社,2008.
- [14] 任建丽,周劲松等.钙基类吸附剂脱除烟气中气态汞的实验研究[J].燃料化学学报,2006,34(5):557-561.
- [15] 胡长兴,周劲松等.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.
- [16] Lee C W, Sfvastava R K,Ghorishi S B,et al. "Study of Speciation of Mercury under Simulated SCR NO_x Emission Control Conditions,"presented at the DOE-EPRI-U.S.EPA-A&WMA Combined Power Plant Air Pollutant Control Symposium The Mega Symposium[C].Washington,DC,May,2003.19-22.
- [17] Wang Zhihua,et al.Simultaneous removal of NO_x,SO₂ and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection:Experimental results[C]. Fuel Processing Technology,2007,88:817-823.
- [18] 王乾,段钰锋等.燃煤电厂脱硫系统的脱汞特性研究[J].锅炉技术,2008,39(1):69-78.

第一作者:李江荣,女,1984年生,硕士研究生学位,工作单位:成都国化环保科技有限公司

邮箱:411565563@qq.com,研发工程师,研发方向:烟气脱硫工艺的研究。

*通讯作者,尹华强