

湿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

王运军, 段钰锋, 杨立国, 孟素丽, 黄治军, 吴成军, 王乾
(东南大学能源与环境学院, 江苏省 南京市 210096)

Experimental Study on Mercury Removal by Combined Wet Flue Gas Desulphurization With Electrostatic Precipitator

WANG Yun-jun, DUAN Yu-feng, YANG Li-guo, MENG Su-li, HUANG Zhi-jun, WU Cheng-jun, WANG Qian
(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: Applying the Ontario hydro method (OHM) and the US Environment Protection Agency (EPA) standard methods, the flue gas mercury sampling before and after electrostatic precipitator (ESP) and wet flue gas desulphurization (WFGD) located at coal-fired power plants was carried out on site and various mercury speciations, such as Hg^0 , Hg^{2+} and Hg^P in flue gas, were analyzed. The solid samples, such as coal, bottom ash and ESP ash desulphurization product, were analyzed by direct mercury analyzer DMA 80. According to mercury balance, mercury speciation and its distribution in different locations downstream the flue gas were obtained. Results show that the flue gas mercury exists mainly as Hg^0 . The share of Hg^0 is over than 80% and Hg^{2+} less than 20%. Hg^P can be removed by ESP efficiently, and partial Hg^0 is oxidized to Hg^{2+} . The total mercury removal and Hg^{2+} adsorption efficiency by WFGD are both zero, but more than 50% Hg^{2+} is reduced to Hg^0 . The enrichment factors are less than 1 in both bottom ash and fly ash, but it is over than 1 in desulphurization products. Mercury is exhausted in bottom ash and fly ash but enriched in desulphurization products.

KEY WORDS: coal-fired power plant; mercury; electrostatic precipitator; wet flue gas desulphurization

摘要: 采用国际上通用的安大略方法(Ontario hydro method, OHM)对某燃煤电站静电除尘器(electrostatic precipitator, ESP)和湿法烟气脱硫装置(wet flue gas desulphurization, WFGD)前、后的烟气进行采样,应用美国环境总署(environment protection agency, EPA)标准方法测定了烟气中 Hg^0 、 Hg^{2+}

和 Hg^P 的浓度,应用全自动汞分析仪DMA80测定固体样品(煤、底灰、ESP飞灰、脱硫产物)中的汞浓度。由汞平衡得出各个环节中的汞所占的份额,分析了ESP和WFGD对烟气中汞的脱除性能。实验结果表明:此燃煤电站烟气中的汞主要以 Hg^0 形态存在,所占份额均大于80%, Hg^{2+} 的份额小于20%,ESP可以有效脱除 Hg^P 且部分 Hg^0 被氧化为 Hg^{2+} 。WFGD装置对总汞的脱除率和 Hg^{2+} 的吸附率均为零,研究发现烟气中大于50%的 Hg^{2+} 经过WFGD装置后被还原为 Hg^0 。电厂底渣和飞灰中汞的富集因子均小于1,脱硫产物中汞的富集因子均大于1,表明在此电厂中汞在底渣和飞灰中是耗尽的,在脱硫产物中是富集的。

关键词: 燃煤电站; 汞; 静电除尘器; 湿法脱硫装置

0 引言

汞是一种剧毒性物质,由于其容易在生物体内积聚,很难被捕获,且在大气中停留时间长,因此已经受到世界各国研究学者的高度重视。汞以不同的形态和浓度存在于煤中,在化石燃料中汞主要以硫化物和有机物的形态存在,煤中的汞浓度在 $0.02\sim 1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围之内。全球汞污染主要来自人为和自然排放2个方面,其中4/5是由于人为因素引起的。美国EPA报道,燃煤电站汞污染已经成为美国人为污染源的最大组成部分,所占的比例大约为1/3^[1-2]。2005年美国环境总署(EPA)已经宣布清洁空气计划——汞控制标准,该计划实施2步走战略,第1步:2010年美国燃煤电站汞排放量为38t,第2步:2018年燃煤电站汞排放量15t,大约为1999年的30%^[3]。我国煤炭汞平均含量为 $0.22\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,1978~1995年中国因燃煤向大气排放的汞量以每年4.8%的速度增加,已累计排放达2493.8t^[4]。2000

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(973项目)(2002CB211604,2006CB200300);985教育部“振兴行动计划”一期联合资助项目。

The National Basic Research Program of China (973 Program) (2002CB211604, 2006CB200300).

年我国排入大气的汞为 219.5 t, 而由燃煤电厂排出了 77.5 t, 占 35.3%^[5]。

燃煤烟气中汞主要以 3 种形态存在: 元素汞(Hg^0)、氧化态汞(Hg^{2+})和颗粒态汞(Hg^{P})。不同形态汞具有不同的物理和化学性质。 Hg^{2+} 溶于水且易附着在颗粒物上, 故 Hg^{2+} 可用常规污染物控制设备除去, 例如湿式烟气脱硫装置(WFGD)、惯性除尘器、静电除尘器(ESP)或布袋除尘器(fabric filter, FF)。 Hg^{P} 也易于被除尘设备收集, 且在大气中的停留时间很短。而 Hg^0 在空气污染物控制设备操作温度和高压下具有较高的饱和蒸汽压力, 极易挥发且难溶于水, 因而湿法脱硫装置、烟气脱硫(flue-gas desulphurization, FGD)和颗粒物控制设备(particle control device, PCD)系统很难捕获 Hg^0 , Hg^0 几乎全部排放到大气中^[6]。

湿法烟气脱硫具有脱硫效率高、设备紧凑、投资适中、易操作、易控制以及占地面积小等优点, 目前常见的湿法烟气脱硫工艺有: 石灰石/石灰-石膏法、钠洗法、双碱法及氧化镁法等。其中石灰石/石灰-石膏法是用石灰石或石灰乳浊液作为脱硫剂来吸收烟气中的 SO_x , 生成半水亚硫酸钙或石膏, 是目前国际上湿法烟气脱硫的主要方法, 我国燃煤电站也主要采用该湿法烟气脱硫控制燃煤电站烟气中 SO_x 的排放。随着人类对环境汞污染的逐渐认

识和不断重视, 研究燃煤电站湿法烟气脱硫装置的汞排放特性有十分重要的意义。

本文采用美国EPA推荐的汞浓度现场测试分析方法、使用自制的OHM取样系统及美国Leeman Lab公司生产的Hydra AA汞分析仪, 对河北某燃煤电站静电除尘器和湿法脱硫装置前后烟气中 3 种形态的汞浓度进行了测试, 运用意大利Milestone公司生产的全自动汞分析仪DMA 80 测定煤、灰渣、除尘器灰和脱硫产物中的汞, 根据试验测试结果, 分析和讨论了湿法烟气脱硫装置和静电除尘器联合脱除烟气中汞的特性。

1 实验部分

1.1 燃煤锅炉

测试所选取电站位于河北, 机组容量为 600 MW, 四角切圆燃烧方式, 单炉膛 II 型露天布置, 固态排渣煤粉炉, 燃用神华煤。装有四电场静电除尘器及湿法脱硫装置。

1.2 煤样分析

所选的燃煤电站锅炉燃用神华煤, 煤的元素分析和工业分析如表 1 所示。该燃用煤种的灰分含量为 30% 左右, 属于烟煤。煤中硫含量较低, 为低硫煤($0.50\% \leq \alpha(\text{S}_{\text{t,ad}}) \leq 0.90\%$)^[7], 汞平均含量不高, 大约为 $0.050 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 小于我国煤炭的平均汞含量

表 1 煤的元素分析和工业分析

Tab. 1 Proximate and ultimate analyses in coal

序号	元素分析							工业分析			
	$\text{C}_{\text{ad}}/\%$	$\text{H}_{\text{ad}}/\%$	$\text{N}_{\text{ad}}/\%$	$\text{S}_{\text{ad}}/\%$	$\text{O}_{\text{ad}}/\%$	$\text{Cl}_{\text{ad}}/\%$	$\text{Hg}_{\text{ad}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\text{M}_{\text{ad}}/\%$	$\text{A}_{\text{ad}}/\%$	$\text{V}_{\text{ad}}/\%$	$\text{FC}_{\text{ad}}/\%$
工况 1	50.16	3.90	1.84	0.53	8.72	0.052	0.048	1.70	33.15	26.88	38.27
工况 2	54.09	3.74	2.04	0.50	8.42	0.051	0.051	1.88	29.33	29.54	39.25

$0.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 煤中氯含量比较高, $\alpha(\text{Cl}_{\text{ad}}) \geq 0.050\%$ 。

1.3 采样

本文采用安大略方法(OHM)^[8]测定烟气中的汞浓度, 该方法是目前美国EPA唯一认定测量烟气中汞浓度的标准方法。此方法不仅可以确定烟气中的气态汞浓度, 而且还可以通过等速采样测定烟气中的颗粒态汞浓度。

图 1 是所选定的河北某 600 MW 燃煤电站采样点的布置示意图, 烟气采样位于 ESP 和 WFGD 的前与后烟道内, 固体样品为去炉煤、锅炉底灰、飞灰和 WFGD 脱硫产物。在位于燃烧器前的一次风管道中收集煤样, 在出渣机的皮带上收集渣样, 在 ESP 和 WFGD 的前与后烟道同时采集烟气样品, 在 ESP 下部采集飞灰, 脱硫产物样品在 WFGD 的出口采集。

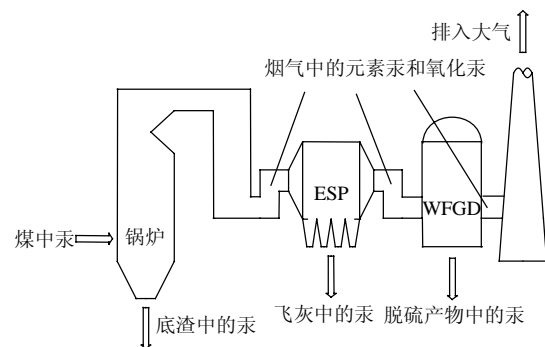


图 1 取样点布置示意图

Fig. 1 Points of sampling layout

2 结果与讨论

2.1 汞质量平衡

燃煤电站汞平衡可以根据质量守恒定律得到,

从大平衡讲, 燃煤电站入炉汞等于燃煤电站入炉汞被燃煤电站各个环节吸附的汞加上排放出去的汞; 从小平衡讲, 烟气经过污染物控制设备时, 污染物控制设备入口汞等于污染物控制设备出口汞与被污染物控制设备收集下来汞的代数和。

单位时间内 ESP 后的汞质量平衡

$$\omega(\text{Hg})_{\text{in,t}} = \omega(\text{Hg})_{\text{d}} + \omega(\text{Hg})_{\text{ESP,a}} + \omega(\text{Hg}^0)_{\text{ESP,out}} + \omega(\text{Hg}^{2+})_{\text{ESP,out}} + \omega(\text{Hg}^{\text{P}})_{\text{ESP,out}} \quad (1)$$

式中: $\omega(\text{Hg})_{\text{in,t}}$ 为入炉总 Hg 含量; $\omega(\text{Hg})_{\text{d}}$ 为底渣中 Hg 含量; $\omega(\text{Hg})_{\text{ESP,a}}$ 为 ESP 灰中 Hg 含量; $\omega(\text{Hg}^0)_{\text{ESP,out}}$ 为 ESP 出口烟气中 Hg^0 含量; $\omega(\text{Hg}^{2+})_{\text{ESP,out}}$ 为 ESP 出口烟气中 Hg^{2+} 含量; $\omega(\text{Hg}^{\text{P}})_{\text{ESP,out}}$ 为 ESP 出口烟气中 Hg^{P} 含量。

单位时间内 WFGD 后的汞质量平衡

$$\omega(\text{Hg})_{\text{in,t}} = \omega(\text{Hg})_{\text{d}} + \omega(\text{Hg})_{\text{ESP,a}} + \omega(\text{Hg})_{\text{WFGD,a}} + \omega(\text{Hg}^0)_{\text{WFGD,out}} + \omega(\text{Hg}^{2+})_{\text{WFGD,out}} + \omega(\text{Hg}^{\text{P}})_{\text{WFGD,out}} \quad (2)$$

式中: $\omega(\text{Hg})_{\text{WFGD,a}}$ 为 WFGD 灰中的 Hg 含量; $\omega(\text{Hg}^0)_{\text{WFGD,out}}$ 为 WFGD 出口烟气中 Hg^0 含量; $\omega(\text{Hg}^{2+})_{\text{WFGD,out}}$ 为 WFGD 出口烟气中 Hg^{2+} 含量; $\omega(\text{Hg}^{\text{P}})_{\text{WFGD,out}}$ 为 WFGD 出口烟气中 Hg^{P} 含量。

ESP/WFGD 前后汞质量平衡

$$\omega(\text{Hg})_{\text{ESP/WFGD,i}} = \omega(\text{Hg})_{\text{ESP/WFGD,o}} + \omega(\text{Hg})_{\text{ESP/WFGD,a}} \quad (3)$$

式中: $\omega(\text{Hg})_{\text{ESP/WFGD,i}}$ 为 ESP/WFGD 装置入口烟气中的总汞流量; $\omega(\text{Hg})_{\text{ESP/WFGD,o}}$ 为 ESP/WFGD 出口烟气中的总汞流量; $\omega(\text{Hg})_{\text{ESP/WFGD,a}}$ 为被 ESP/WFGD 装置捕获的总汞量。

由式(1)、(2)得到汞的质量平衡数据列于表2。

表2 汞分布汇总表

Tab.2 Mercury distribution g/h							
序号	给煤	底渣	ESP 入口 (气态汞)	ESP 灰 (气态汞)	ESP 出口 (气态汞)	脱硫 产物	WFGD 出口 (气态汞)
工况 1	10.09	0.46	8.72	0.27	7.78	0.56	7.79
工况 2	11.17	0.01	9.89	0.48	9.73	0.79	10.93

从表2可以得到, 对2个工况的取样分析, 所得总体汞质量平衡在70%~110%范围之内, 由于取样过程中有许多不可忽略的因素存在, 汞总体平衡有一定的误差, 因此认为质量平衡在70%~130%之间是可以接受的^[9]。从表3中可以得到, 原煤经过燃烧后, 煤中的汞90%以上以气态的形式存在于高温烟气中, 只有极少数存在于燃煤产生的底灰中, 而且烟气中的汞随着烟气温度的降低, 被常规污染物控制设备除去一部分, 但这一部分所占份额较小, 原因是烟气中的汞主要以 Hg^0 的形态存在, 常规污染物控制设备对 Hg^0 的吸附没有显著的影响。由式(3)

可以得到烟气中的汞经过 ESP/WFGD 前后, 局部汞平衡误差在 70%~130% 之内, 同样符合 Takahisa Yokoyama^[9] 等人的结论。

表3 气态汞形态分布

序号	ESP 入口			ESP 出口(WFGD 入口)			WFGD 出口		
	Hg^0	Hg^{2+}	Hg^{P}	Hg^0	Hg^{2+}	Hg^{P}	Hg^0	Hg^{2+}	Hg^{P}
工况 1	8.58	0.12	0.02	6.89	0.89	0.00	7.37	0.42	0.00
工况 2	9.39	0.47	0.03	8.07	1.66	0.00	10.50	0.43	0.00

2.2 静电除尘器前后汞形态分布

不同工况下静电除尘器前后汞形态分布, 如图2所示。

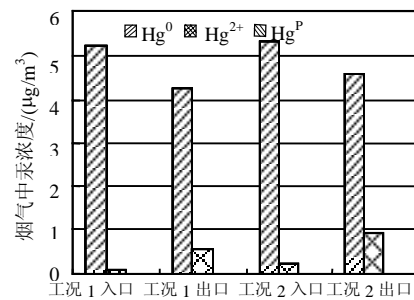


图2 不同工况下 ESP 前后汞形态分布

Fig. 2 Hg speciation distribution before and after ESP in different situation

ESP 前后 3 个工况的共同特点是烟气中元素态汞的含量均大于 80%, 氧化汞含量小于 20%, 而烟气中颗粒态汞含量几乎没有, 颗粒态汞含量低的原因是 OHM 法取样造成的, 应用 OHM 方法取烟气中的颗粒态汞时, 滤桶里几乎没有飞灰, 这样给颗粒态汞含量的测量造成误差。烟气经过 ESP 后, 烟气中的元素态汞含量减少, 氧化态汞含量增加, 颗粒态汞含量明显减少。ESP 飞灰可以有效吸附颗粒态汞, 活性炭是脱汞最为有效的吸附剂^[10], 在实验室模拟试验^[11]和现场燃煤电站^[12]试验研究中, 除尘器飞灰中的含碳量越高, 飞灰中富集的汞浓度越高, 除尘设备的脱汞效率就会越高。烟气经过 ESP 后, 烟气中的元素态汞含量减少, 氧化态汞含量增加, 烟气中汞被飞灰残碳吸附有化学发应的发生, 多孔的飞灰残碳上 C=O 活性官能团能将烟气中的 Hg^0 氧化, 而且氧化反应程度取决于 C=O 活性官能团的浓度^[13]。

烟气经过 ESP 后, 烟气中的部分元素态汞被氧化为氧化态汞。烟气成分对汞的氧化有很大影响, 图 3 为烟气中 HCl 的含量与烟气中 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^{\text{T}}$ 关系图, 从图 2 和 3 中可以看出, 工况 2 ESP 入口烟气中 Hg^{2+} 的份额大于工况 1, 这是由于工况 2 ESP 入口烟气中

HCl的含量大于工况 1，一般情况下烟气中HCl的含量越高，烟气中氧化态汞所占的比例越大。反应机理主要是高温烟气中HCl与O₂反应生成Cl₂，Cl₂在高温烟气中会离解成游离态的Cl，由于游离态的Cl具有很强的氧化性，强氧化性的Cl就会把烟气中不活泼的Hg⁰氧化成Hg²⁺。在 20~900 °C 范围内燃煤烟气中，Hg⁰(g)与HCl(g)可迅速反应^[14]。但是此燃煤电厂煤中氯含量与烟气中HCl的含量均较高，而烟气中氧化态汞含量比较低，说明影响烟气中氧化态汞含量的因素不仅仅包括HCl，其他因素的影响也是存在的。王泉海等^[15]在一维煤粉燃烧炉上研究了煤燃烧过程中汞的形态分布规律，实验过程中对小龙潭褐煤、焦作无烟煤和平顶山烟煤进行了实验研究，抽取的烟气温度为 350~500 °C，研究结果表明在此温度下小龙潭褐煤、焦作无烟煤和平顶山烟煤燃烧生成的烟气中的汞主要以单质汞的形式存在，Hg⁰所占的份额分别为 77.3%、52.1%和 83.3%，这说明烟气中Hg⁰的份额与燃煤煤种有很大关系，所以本文烟气中Hg⁰所占的份额很大主要是燃煤煤种决定的。

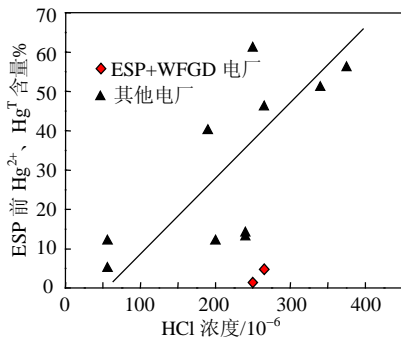


图 3 烟气中氧化态汞与 HCl 的关系

Fig. 3 Relationship between oxidized Hg and HCl in flue gas

2.3 湿法烟气脱硫装置前后汞形态分布

不同工况下湿法脱硫装置前后汞形态分布，如图 4 所示。

WFGD 前后 3 个工况的共同特点是烟气中元素

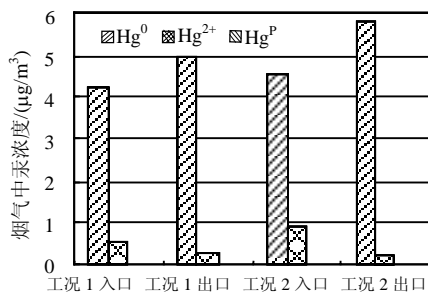


图 4 不同工况下 WFGD 前后汞形态分布

Fig.4 Hg species distribution before and after WFGD in different situation

态汞的含量均大于 80%，氧化态汞含量小于 20%，而烟气中颗粒态汞含量几乎没有。烟气经过WFGD后，烟气中的氧化态汞减少，元素态汞增加，说明部分氧化态汞转化为元素态汞，而且元素态汞很难被WFGD除去。许多国家的研究者研究湿法烟气脱硫装置脱除烟气中的汞及其在湿法烟气脱硫系统中的形态转化规律，结果表明在燃烧次烟煤和褐煤的燃煤电站中，烟气中汞主要以Hg⁰形态存在，WFGD对不溶性的Hg⁰的吸收效果很差，而且出口Hg⁰浓度反而上升，总的脱汞效率低于 50%^[16]。在燃烧烟煤的燃煤电站中，WFGD入口的Hg²⁺经过湿法烟气脱硫系统后由于化学反应变成Hg⁰^[17-18]，因此WFGD出口总汞和Hg⁰浓度偶尔大于入口浓度^[19]，其对总汞的脱除率为零，本文的研究结果与Sung^[18]和ICR^[20]相一致，参见图 5 和 6。杨宏旻等^[21]同样对电站烟气脱硫装置脱汞特性进行了实验研究，结果表明少于 8%的氧化态汞可以被还原为单质态的汞，这种转化与浆液中硫酸氢根离子和金属离子有关，较高的SO₂浓度有利于促进氧化汞还原作用的发生。

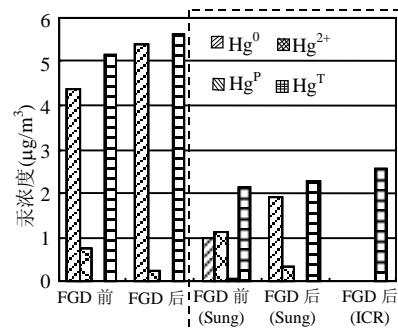


图 5 WFGD前后汞浓度(虚线里: Sung^[18]和ICR^[20])

Fig. 5 Mercury concentrations before and after WFGD (in dotted line: Sung^[18] and ICR^[20])

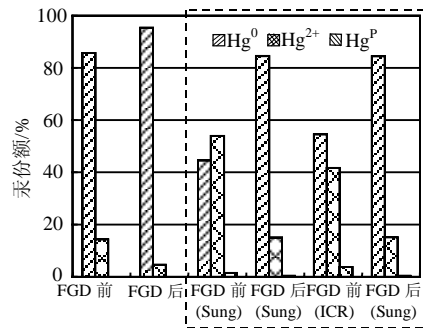


图 6 WFGD前后汞份额(虚线里: Sung^[18]和ICR^[20])

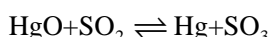
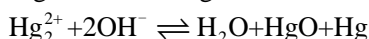
Fig. 6 Mercury share before and after WFGD (in dotted line: Sung^[18] and ICR^[20])

定义烟气通过 WFGD 后氧化态汞的还原率:

$$\gamma = \frac{c(\text{Hg}^{2+})_{\text{in}} - c(\text{Hg}^{2+})_{\text{out}}}{c(\text{Hg}^{2+})_{\text{in}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： $c(\text{Hg}^{2+})_{\text{in}}$ 为入口处 Hg^{2+} 浓度； $c(\text{Hg}^{2+})_{\text{out}}$ 为出口处 Hg^{2+} 浓度。

由于WFGD入口与出口的 Hg^0 浓度之差大于入口与出口的 Hg^{2+} 浓度之差，所以在此燃煤电站中WFGD对 Hg^{2+} 的吸附率为零，故WFGD后 Hg^{2+} 的还原率被定义为上式是合理的。通过式(4)可以得出：工况1中52.8%的 Hg^{2+} 被还原为 Hg^0 ，工况2中74.1%的 Hg^{2+} 被还原为 Hg^0 ，因此WFGD出口烟气中 Hg^0 的含量增加。此燃煤电站湿法脱硫装置出现 Hg^{2+} 被还原为 Hg^0 的原因可能是此燃煤电站中WFGD后烟气的温度仍高于100℃，烟气经过WFGD时，WFGD中的浆液会喷成液滴状进入WFGD，浆液液滴蒸发，脱硫剂的表面就会形成一层水膜，烟气中的 Hg^{2+} 和 Hg^0 会在水膜上反应生成 Hg_2^{2+} ， Hg_2^{2+} 与浆液液滴上的活性OH作用生成 Hg^0 和 HgO ，而后烟气中的 SO_2 与 HgO 反应生成 Hg^0 和 SO_3 ，因而造成烟气经过WFGD后烟气中 Hg^{2+} 的减少与 Hg^0 的增加；或烟气中的 SO_2 被脱硫剂液滴吸收生成亚硫酸盐或硫酸盐，与烟气中的 Hg^{2+} 作用生成亚硫酸汞或硫酸汞，亚硫酸汞或硫酸汞在高温烟气中分解生成 Hg^0 。Chang等^[22]在湿式洗涤模拟实验台上研究 Hg^{2+} 转化为 Hg^0 潜在的能力， N_2 携带 HgCl_2 蒸汽进入模拟湿法脱硫装置中，在其出口检测 Hg^0 的浓度，研究结果表明 Hg^{2+} 被亚硫酸盐或亚硫酸氢盐吸收，在典型的湿法脱硫系统条件下 Hg^0 被释放出来，故湿法脱硫系统出口的 Hg^0 增加。因此认为本燃煤电站湿法脱硫装置中 Hg^{2+} 被还原为 Hg^0 反应机理如下：



2.4 汞排放因子与富集因子

在煤燃烧过程中，汞被吸附到煤燃烧后形成的各种不同产物中，如底灰、飞灰和脱硫产物。对于燃煤锅炉中汞的排放以及分布，目前主要以富集因子和排放因子作为指标，衡量痕量元素的排放及分布。

富集因子 F 是1974年Zoller等^[23]为了研究南极上空大气颗粒物中的化学元素源于地壳还是海洋而首次提出来的，他们选择代表地壳成分的Al和代表海洋成分的Na作为参考物质，用某元素与参考物质的质量浓度在大气中的比率与它们在地壳中的比率进行比较，若该比值在一个单位左右说明大气颗粒物中的元素来源于地壳；若该比值很高则说明除自然源外还有其他来源。用以定量评价污染程度与污

染来源的重要指标，它选择满足一定条件的元素作为参考元素(或称标准化元素)，样品中污染元素质量分数与参考元素质量分数的比值与背景区中二者质量分数比值的比率即为富集因子 F ，可表示为

$$F = \frac{[\omega(\text{M})/\omega(\text{M}_r)_s]}{[\omega(\text{M})/\omega(\text{M}_r)_b]} \quad (5)$$

式中： $\omega(\text{M})$ 和 $\omega(\text{M}_r)$ 分别表示污染元素和参考元素的质量分数；s和b分别代表样品和背景。但是在本次实验中，样品的测试过程中没有测定样品当中的Al含量，故在这里引入如下的富集因子计算式，不作标准化：

$$F = \frac{\omega(\text{Hg})_{\text{ash}}}{\omega(\text{Hg})_{\text{coal}}} \quad (6)$$

式中： $\omega(\text{Hg})_{\text{ash}}$ 为飞灰中汞的含量； $\omega(\text{Hg})_{\text{coal}}$ 为煤中汞的含量。

电厂3个工况所取煤样、渣样、灰样、脱硫产物的汞浓度测试数据以及经式(6)所计算得出的固态产物中汞富集因子如表4所示。

由表4可以看出，3个工况下电厂底渣和飞灰中汞的富集因子均小于1，这说明在此电厂中汞在底渣和飞灰中是耗尽的，汞在飞灰中的富集特性与飞灰中残炭的含量有关。但在脱硫产物中汞的富集因子均大于1，说明汞在脱硫产物中是富集的，也就是说脱硫产物可以吸附汞。烟气中的 Hg^0 在脱硫过程中被氧化，并且被脱硫产物吸附，故脱硫产物层上吸附了汞，汞在脱硫产物上的富集因子较高，所以脱硫产物对汞的吸附更多的是取决于化学吸附，甚至有化学反应的参与，而不是物理吸附。

表4 煤及固态产物的汞含量和汞富集因子

Tab. 4 Mercury content and enrichment factor in solids

序号	汞浓度/(mg·kg ⁻¹)				富集因子		
	煤	底渣	飞灰	脱硫产物	底渣	飞灰	脱硫产物
工况1	0.048	0.018 9	0.006	0.130	0.394	0.125	2.708
工况2	0.051	0.016 7	0.010	0.139	0.327	0.196	2.725
工况3	0.051	0.000 4	0.012	0.141	0.008	0.235	2.765

3 结论

1) 在本文测试的煤粉炉燃煤电站中，煤中的汞主要以元素汞形态存在于烟气中，烟气中元素汞的份额大于80%，氧化态汞的份额小于20%，而烟气颗粒态汞的含量几乎没有，底渣中的汞所占的份额小于1%。

2) ESP可以有效去除颗粒态汞，在ESP中烟气汞形态发生变化，烟气中6%~20%的 Hg^0 被氧化为 Hg^{2+} ，但烟气中的汞主要以 Hg^0 形态存在。该燃煤电

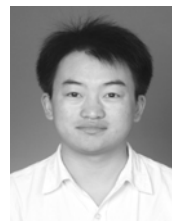
站煤中的氯和烟气中的HCl含量较高，然而其对烟气中Hg⁰氧化能力不强，因此本文认为烟气中Hg⁰所占的份额很大主要是燃煤煤种决定的。

3) WFGD装置对总汞的脱除率和Hg²⁺的吸附率均为零，研究发现工况 1 中 52.8%的Hg²⁺被还原为Hg⁰，工况 2 中 74.1%的Hg²⁺被还原为Hg⁰，故烟气经过WFGD后，Hg²⁺减少，Hg⁰增加，但WFGD装置对 Hg⁰的脱除几乎没有影响。

4) 此燃煤电站中，燃煤燃烧生成的灰渣及脱硫产物中的汞富集因子不同，研究表明 3 个工况下电厂底渣和飞灰中汞的富集因子均小于 1，说明在此电厂中汞在底渣和飞灰中是耗尽的；脱硫产物中汞的富集因子均大于 1，说明汞在脱硫产物中是富集的。

参考文献

- [1] Environmental Protection Agency. Mercury study report to congress; EPA 452 r/R-97-003[R]. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1997.
- [2] US Government Printing Office. A study of hazardous air pollutant emissions from electric utility steam generating units[R]. Washington, DC, U S Government Printing Office, 1998.
- [3] US Environmental Protection Agency. Clean Air Mercury Rule [S]. 2005
- [4] 王起超, 沈文国, 麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算[J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 318-321.
Wang Qichao, Shen Wenguo, Ma Zhuangwei. The estimation of mercury emission from coal combustion China[J]. China Environmental Science, 1999, 19(4): 318-321(in Chinese).
- [5] 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.
Jiang Jingkun, Hao Jiming, Wu Ye, et al. Development of mercury emission inventory from coal combustion in china[J]. Environmental Science, 2005, 26(2): 34-39 (in Chinese).
- [6] Shawn K L, Cao Y, Duan Y F, et al. Factors affecting mercury speciation in a 100 MW coal-fired boiler with low-NO_x burners [J]. Energy & Fuels, 2005, 19(3): 800-806.
- [7] 全国煤炭标准化技术委员会. GB 15224. 2/T—2004, 煤炭硫分分级标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [8] ASTM. D6784202 Standard test method for elemental, oxidized, particle bound, and total mercury in flue gas generated from coal-fired stationary sources (Ontario hydro method)[S]. 2002.
- [9] Takahisa Yokoyama, Kazuo Asakura. Mercury emissions from a coal fired power plant in Japan[J]. The Science of the Total Environment, 2000, 259(1-3): 97-103.
- [10] 任建莉, 周劲松, 骆仲泮, 等. 活性炭吸附烟气中气态汞的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(2): 171-175.
Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. An experimental study on activated carbon sorbents for gas-phase mercury removal from flue gas[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(2): 171-175(in Chinese).
- [11] 王立刚, 彭苏萍, 陈昌和. 燃煤飞灰对锅炉烟道气中Hg⁰的吸附特性[J]. 环境科学, 2003, 6(24): 59-62.
Wang Ligang, Peng Suping, Chen Changhe. The experimental study to Hg⁰ adsorption of fly ash in flue gas[J]. Environmental Science, 2003, 6(24): 59-62(in Chinese).
- [12] Constance L S, Stephen A J. Impact of carbon-in-ash on mercury removal across particulate control devices in coal-fired power plants [J]. Energy & Fuels, 2005, 19(3): 859-863.
- [13] Lu Y, Rostam-Abadi M, Chang R, et al. Characteristics of fly ashes from full-scale coal-fired power plants and their relationship to mercury adsorption[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(4): 2112-2120.
- [14] Hall B S, Lindqvist P O. Chemical reactions of mercury in combustion flue gases[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 56(1): 3-14.
- [15] 王泉海, 刘迎晖, 贾小红, 等. 煤燃烧过程中汞元素形态转化的实验研究[J]. 煤炭转化, 2003, 26(1): 67-70.
Wang Quanhai, Liu Yinghui, Jia Xiaohong, et al. Experimental study on mercury partitioning behaviors during coal combustion[J]. Coal Conversion, 2003, 26(1): 67-70(in Chinese).
- [16] US EPA. Research and development Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers, EPA-600/R-01-109 [R]. Washington, DC: US Government Printing Office, 2002.
- [17] Senior C L. Behavior of mercury in air pollution control devices on coal-fired utility boilers[C]. Proceedings of 21st Century: Impacts of Fuel Quality and Operations, Engineering Foundation Conference, Salt Lake City, 2001.
- [18] Leea S J, Seo Y C, Jang H N, et al. Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(12): 2215-2224.
- [19] Richardson M K, Blythe G M, Golden D. Mercury stability in FGD byproducts[C]. Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium, Washington, DC, 2003.
- [20] US Environmental Protection Agency. Mercury Information Collection Request (ICR) Part III[R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency 1999.
- [21] 杨宏旻, 刘坤磊, 曹晏, 等. 电站烟气脱硫装置的脱汞特性试验 [J]. 动力工程, 2006, 26(4): 554-557.
Yang Hongmin, Liu Kunlei, Cao Yan, et al. Demercurization property of flue gas desulphurization installations in power plants[J]. Journal of Power Engineering, 2006, 26(4): 554-557(in Chinese).
- [22] Chang J C S, Ghorishi S B. Simulation and evaluation of elemental mercury concentration increase in flue gas across a wet scrubber [J]. Environ. Sci Technol, 2003, 37(24): 5763-5766.
- [23] Zoller W H, Gladney E S, Duce R A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the south pole[J]. Science, 1974, 183(4121): 198-200.



王运军

收稿日期: 2008-03-20。

作者简介:

王运军(1980—), 男, 博士研究生, 主要从事洁净能源、燃煤大气污染控制理论和工程技术方面的研究, wyj224315@yahoo.com.cn;

段钰锋(1963—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为燃煤污染物防治技术, yfduan@seu.edu.cn。

(责任编辑 车德竟)