

燃煤汞污染监测及控制技术

潘伟平, 张永生, 李文瀚, 滕阳, 王家伟, 刘钊, 徐鸿

华北电力大学国家火力发电工程技术研究中心, 北京 102206

摘要 燃煤汞排放是全球汞污染的重要人为排放源, 中国能源结构以煤为主的格局在今后相当长的时期内难以改变, 因此对燃煤过程开展汞污染监测及控制迫在眉睫。本文分析了中国燃煤汞污染排放特征、现状及标准, 论述了燃煤烟气中汞的监测技术和汞污染控制技术, 探讨了今后燃煤烟气中汞监测及控制技术。认为, 在监测技术方面, 需要开发长期稳定运行的高精度、高可靠性且价格低廉的仪器, 方便中国更多排放源的监测; 另外由于中国燃煤高灰、高湿度的特点, 需要针对中国燃煤条件开发抗干扰性能强的测试仪器。控制技术方面, 应加强协同控制技术的研发, 掌握各个环节中化学条件的变化; 加强吸附剂喷射技术的研发, 开发高效低成本的吸附剂。

关键词 燃煤烟气; 汞; 汞污染监测技术; 汞污染控制技术

中图分类号 X784

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.33.007

Mercury Monitoring and Controlling Technologies for Coal Power Plants

PAN Weiping, ZHANG Yongsheng, LI Wenhan, TENG Yang, WANG Jiawei, LIU Zhao, XU Hong

National Thermal Power Engineering and Technology Research Center, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

Abstract Changing China's energy production and consumption habits has been difficult for a long time, and in a foreseeable future, coal will continue to be the major sector in the production of electricity. Mercury emission during coal combustion is a major anthropogenic source contributing to global mercury emissions. Thus, it is important to monitor and control mercury emissions during coal combustion. In this paper, mercury emission, measurement, and control technologies for coal fired power plants in China are discussed. The development of future mercury monitoring systems and controlling technologies is also addressed. On the aspect of monitoring, it is suggested that high-precision, high-reliability, and low-cost instruments should be developed to meet the need of mercury emission sources in China. On the other hand, the instrument should also be able to handle the high ash and high moisture flue gases typically found in Chinese coal fired power plants.

Keywords flue gas; mercury; mercury monitoring technology; mercury controlling technology

人类在公元前6世纪对汞就有所接触, 炼丹术、甲骨文涂朱砂、汞齐镀金法都是针对汞的探索。当今, 随着世界各地汞污染态势的扩大, 需深入研究汞污染问题。汞原子的微观特性决定了汞单质具有熔点低、流动性高、易挥发和化学稳定性强的特点^[1], 会通过大气和洋流在全球范围内传播并沉积在各种生物体中, 顺着食物链最终富集到人体内, 严重威胁人类健康^[2]。

1 燃煤汞排放现状及标准

联合国环境规划署《2013年全球汞评估报告》(UNEP global mercury assessment 2013)^[3]的估算结果显示(图1), 2010年全年, 全世界人为向大气中排放汞的总量约为1960 t, 这其中约有50%来自亚洲。作为亚洲最大的国家, 中国的汞排放量约占亚洲的60%, 全球的30%。图1^[3]是该报告估算的2010年人为排放到大气中汞的全球分布。

收稿日期: 2014-07-17; 修回日期: 2014-10-27

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2013AA065404); 高等学校学科创新引智计划项目(B12034)

作者简介: 潘伟平, 教授, 研究方向为燃煤烟气污染物监测与控制, 电子信箱: wei-ping.pan@wku.edu

引用格式: 潘伟平, 张永生, 李文瀚, 等. 燃煤汞污染监测及控制技术[J]. 科技导报, 2014, 32(33): 57-60.

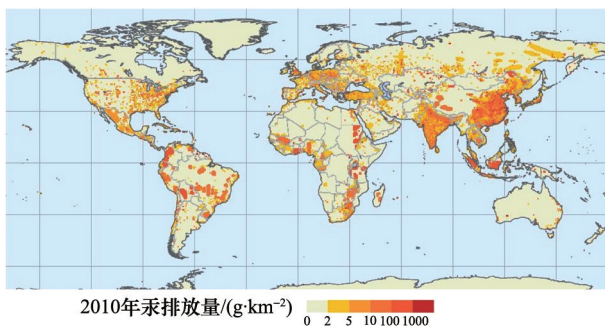


图1 人为排放到大气中的汞的全球分布(2010年)

Fig. 1 Global distribution of anthropogenic emissions of mercury in the atmosphere in 2010

不同行业企业汞排放是汞排放人为来源的主要原因(图2^[3]),尽管全球范围内燃煤企业汞排放以23%排在第二,但根据中国国情,中国在1996年就已经在全国范围内禁止了占全球汞排放第一位的小型金矿开采,因此中国燃煤企业对汞排放的贡献较为突出。以1999年为例,中国排入大气中的汞约为(536±236) t,其中因燃煤造成的大气汞排放占38%^[4]。参考中国电力企业联合会规划与统计信息部公布的数据,2012年燃煤电厂在中国的所有电力来源中所占比重接近80%^[5],甚至到2030年,中国的电力来源主体仍将是燃煤电厂^[6],所以对燃煤电厂汞排放必须给予足够的重视和关注。

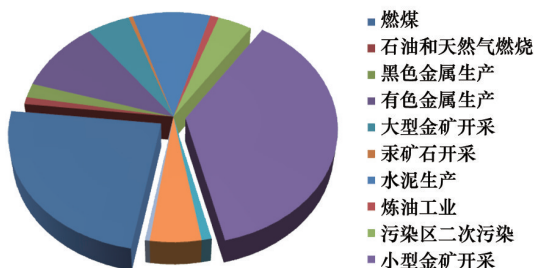


图2 人为大气汞排放中不同行业所占比例(2010年)

Fig. 2 Distribution of anthropogenic atmospheric mercury emissions for different industries in 2010

中华人民共和国环境保护部和国家质量监督检验检疫总局在2011年7月发布的《GB 13223—2011 火电厂大气污染物排放标准》中,首次增加了重金属汞的排放标准,明确规定燃煤电厂汞及其化合物排放限值为0.03 mg/Nm³。以300 MW发电机组为例,假设24 h满发,按照国家标准规定允许该机组每天排入大气中的汞为0.69 kg。从全国范围看,2012年中国的燃煤电站发电量占全国总发电量的79%,按全年火电厂发电量约3900 GW·h计算^[5],相当于在国家标准下,允许燃煤电厂排入大气中的汞量约为375 t。根据美国能源情报署预测的中国电力数据^[6],按照现行标准,估算2030年中国允许燃煤电厂汞排量将达到614 t。而实际上,根据本研究组针对中国10余家电厂的检测结果看,汞排放浓度均低于0.01 mg/Nm³。因此,建议今后燃煤电厂汞排放国家标准限值可以进一步降低。类似地,美国年燃煤汞排放量从2005年的53 t减

少到2010年的27 t后,也将燃煤烟气汞排放目标定到了0.001 mg/m³以内。此外,与美国对比,中国的国家标准还是一个比较笼统的标准,没有针对不同煤种、不同排放时间段的规定,尚有一些改进空间。

需说明的是,煤种对汞减排及控制影响很大,美国电厂汞污染排放从2005年的53 t减少到2010年的27 t,原因之一是大型燃煤电站采用混煤燃烧或煤炭洗选从而导致烟气含汞量大幅度降低^[3]。目前中国相当大一部分企业在使用褐煤为燃料,该煤种本身含汞量较高。统计数据表明,中国煤炭平均汞含量高达0.188 μg/g,部分主要产煤区域含量在0.3 μg/g左右^[7],高于美国煤的平均值0.17 μg/g^[8],更高于澳大利亚煤的平均值0.087 μg/g^[9]。因此,标准的修改也要因国情而异。

2 燃煤电厂中汞的行为特征

中国燃煤电厂一般是通过锅炉中煤燃烧加热给水产生蒸汽,蒸汽驱动汽轮机进而带动发电机发电。图3是中国燃煤电厂燃烧及污染物脱除系统的常规流程,煤粉在锅炉中燃烧,温度通常高达850~1350℃,燃烧过程中产生的炉渣从锅炉下方排出,而烟气则依次通过选择性催化还原(SCR)脱硝反应塔、静电除尘器(ESP)和湿法脱硫装置(WFGD)等污染物脱除装置,最终经由烟囱排出。

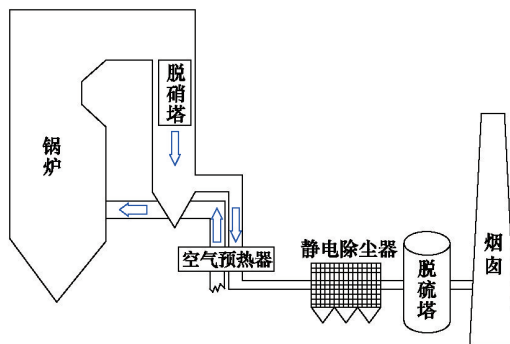


图3 燃煤电厂流程

Fig. 3 Schematic diagram of coal-fired power plant

汞在燃煤烟气中的存在形态一般被分为3大类^[10]:1) 气态单质汞 Hg⁰,这类汞约占总汞量的20%~50%;2) 气态二价离子汞 Hg²⁺,这类汞约占总汞量的50%~80%^[11];3) 固态颗粒附着汞 Hg^p,不超过总汞量的5%。Hg^p一般附着在残留的碳颗粒或者具有特殊表面区域的飞灰上,进入ESP后在静电作用下随着飞灰一起被滤掉;WFGD中脱除掉的汞主要是Hg²⁺,由于Hg²⁺的亲水性特点,它在WFGD中容易被脱除。因此,排入大气中的汞主要以Hg⁰的形态存在。Hg⁰不溶于水,在WFGD难以脱除,又不具有极性,难于被飞灰吸附和在ESP中脱除,所以Hg⁰是造成燃煤汞污染的主要原因,也是控制汞排放的难点。Hg⁰的挥发性很强,在0℃时就会缓慢挥发,温度愈高挥发越快,温度每增加10℃汞的挥发速度约增加1.2~1.5倍,而刮风等空气流动导致的表面活性变化更会加剧这一过程。Hg⁰一旦脱离了电厂烟囱就很难被集中处理,所以汞

污染控制重点要在电厂烟囱向大气排放前完成。

3 烟气中汞监测技术

为对燃煤电厂汞污染进行针对性的脱除和控制,有必要在电厂不同位置监测其含量和成分。然而,尽管燃煤烟气排放了大量的汞,但由于烟气中的汞浓度非常低,开展监测工作并不容易。例如按照 0.03 mg/Nm^3 烟气汞含量计算,相当于每3亿个粒子中只有1个是汞,其监测难度可想而知。在实际测量中,现行的监测方法主要有3种。

1) 安大略(OHM)法。安大略法能够测量 Hg^0 、 Hg^{2+} 和 Hg^p ,其测量系统主要由石英等速取样管、加热装置、加热箱(内含过滤装置)以及1组放于冰浴中的汞吸附系统组成。其中汞吸附系统由8个吸收瓶组成,前3个盛有 1 mol/L KCl 溶液,吸收氧化态汞;中间是1个装有 $5\% \text{ HNO}_3$ (体积比)+ $10\% \text{ H}_2\text{O}_2$ (体积比)和3个装有 $4\% \text{ KMnO}_4$ (质量比)+ $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ (体积比)溶液的吸收瓶,用于收集元素汞;第8个吸收瓶装有硅胶,吸收烟气中的水,避免水进入气体计量设备^[12]。一般地,总取样时间至少为2 h,但不能超过3 h^[13]。且OHM汞吸附系统的溶液均在采样之前2 h内进行配制,密封送至取样位置进行取样。取样结束后需立刻密封,2 h内送回分析室进行样品回收和定容^[14],然后进行样品消解和分析工作,分析方法多采用冷态原子吸收光谱法(CVAAS)分析汞浓度^[15]。

该方法对测试人员的素质及测试技术要求较高,对气体样品采集和溶液分析也有严格要求,且分析结果滞后无法实时监测。但OHM设备简单,价格便宜,测量结果也较为准确。

2) 30B法。30B法用于分析监测烟气中的总汞浓度。此方法使用内部填充吸附剂(活性炭、处理后的活性炭和其他吸附剂等)的捕集管(30B管),取样系统由采样探针、脱除酸性气体和水的冷却装置、气体流量计、气体流速和温度控制装置、真空泵等部分组成。30B管内一般装两段吸附剂,使用石英棉进行固定。其中第1段被用于捕获烟气中的汞,第2段则应用于保证烟气采样和分析的质量管理和质量控制。采样过程中,从烟道引导出一定量的烟气样品,通过2个吸附剂捕集管同时采集烟气,令烟气以匀速通过捕集管(烟气流量设定为 $0.2 \sim 0.6 \text{ L/min}$),烟气中的汞被捕集管中的吸附剂吸附。此方法对质量控制要求较为严格,第2段吸附剂中汞浓度不能超过第1段的10%;且两个平行采样捕集管的汞浓度相对误差不能超过10%,否则认定为实验失败^[12]。吸附后的样品通过分析仪器分析,分析方法一般采用冷态原子荧光光谱法(CVAFS)、冷态原子吸收光谱法(CVAAS)等。

此方法的整个采样系统不需要化学清洗,且具有操作简单、稳定性好、成本低、分析快等优点。但与此同时,取样介质的选择吸收特性、吸收效率以及分析物的回收效率等不确定因素一定程度上制约着该测试系统的使用和发展^[12]。

3) 汞在线监测(CEM)法。前2种方面一般最快也需要1 h才能获得数据,汞在线监测则大大缩短了获得数据的时间。CEM测量系统由5部分组成,烟气取样与输送系统、汞

形态转化系统、汞分析系统、校准系统及数据采集/处理/传输系统。此方法应用的采样探针较为特殊,可以分离烟气中的颗粒物(飞灰等),以保证从烟囱中抽取到无灰气体,且烟气按照设定比例($30:1 \sim 60:1$)稀释,可以降低烟气湿度、温度和其他污染物对该测试的干扰^[17]。稀释气体样品分成两路,一路气体经过盛有去离子水的洗涤器,将溶于水的 Hg^{2+} 捕获后,只含有 Hg^0 的气体样品进入汞分析系统;另一路气体通过汞形态转换系统, Hg^{2+} 被还原成 Hg^0 ,加上气体中的原有 Hg^0 ,称为总汞,即二价汞和零价汞之和。二价汞含量由总汞与零价汞含量之差可得。分析系统是利用CVAFS(冷态原子荧光光谱)对汞进行分析。在线监测方法最快能每分钟得到1个读数(得到零价汞和氧化态汞的浓度),可快速表示出测试汞浓度的瞬时性,实现实时在线监测^[12]。

在线监测技术具有的优势包括:1) 直接测量目标污染物;2) 提供及时的在线结果,并跟踪汞在烟道中的价态变化;3) 可以用于电厂汞污染控制技术系统优化,方便控制汞排放。其缺点在于:1) 精度较低,可靠性不确定;2) 需要专职的技术维护;3) 现有的大部分仪器系统昂贵且复杂。因此进一步完善该方法的挑战包括:1) 确定系统的检测限;2) 排除三氧化硫、灰分、水分等对系统的影响;3) 保证系统的长期可靠性;4) 提高干法系统中催化剂的使用寿命;5) 处理监测系统的零点及漂移等^[12,13]。

4 汞污染控制技术

现阶段中国对燃煤脱汞的研究是针对燃煤电厂在燃烧前、燃烧中和燃烧后3个阶段进行相应的控制和脱除。

燃烧前控制和脱除主要是对煤种进行筛选或清洗,从源头去除其中的汞。在洗煤过程中,大约 $21\% \sim 37\%$ 的汞可以被脱除^[20]。由于洗煤技术是费用相对较低的汞脱除技术,应提高全国原煤入洗率来初步脱汞。目前,发达国家原煤入洗率为 $40\% \sim 100\%$,而中国相对较低,以2009年为例,原煤入洗率为 43% ,动力煤入洗率为 20% ,比美国、南非、俄罗斯等低 $12\% \sim 20\%$ 。从保护环境和经济可持续性的角度出发,应尽快提高中国原煤入洗率。但洗煤不能彻底去除煤中的汞,需要燃烧中和燃烧后的处理工艺进一步加强汞污染控制。

燃烧中的脱汞技术目前研究相对较少,其基本原理是提高汞的氧化效率以利于后续烟气中汞的脱除。在这一过程中,通过向炉膛中喷入催化剂或添加剂,促使 Hg^0 被氧化成 Hg^{2+} 。但提高 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} 离子的效率方面的研究尚在起步阶段,可以进行更深入的探索。燃烧中汞污染控制过程总是需要燃烧后的进一步处理,所以很多研究者直接把研究重心放在了燃烧后的烟气处理中。

从锅炉炉膛出来的高温烟气在从烟囱排向大气环境前要经过脱硝、除尘、脱硫等一系列烟气净化设施。这些烟气净化设施对汞的减排都有一定的影响,称为汞污染脱除协同控制。总的来说,选择性催化还原(SCR)脱硝能够实现将 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} ,除尘能够降低颗粒汞的排放,湿法脱硫能够将氧化

后的 Hg^{2+} 通过溶液吸收,最终降低排放到大气中的气相 Hg^0 。需要说明的是,脱硫塔内 Hg^{2+} 在一定的运行条件下会被还原为 $\text{Hg}^{0[21]}$,形成二次释放。另外,本课题组现场测试表明目前国内很多企业大力推广的湿式除尘器技术在除尘的同时也具有降低汞排放的效果。这方面研究的方向总的来说有2点:1)在现有水平基础上进一步降低排放烟气中汞含量;2)降低协同控制过程的成本或者操作难度与复杂度。

然而,目前电厂运行的脱硝、除尘、脱硫等烟气净化设施并没有专门针对脱汞进行设计。本课题组针对10余家电厂的研究表明,不同电厂脱硝、除尘及脱硫等烟气净化设施对汞的联合脱除效率在12%~86%变化;即使同一个电厂,5个月分别的测试结果显示电厂的联合脱除效率也在17%~66%变化。可见,目前现有的烟气净化设施对汞污染协同控制的效果和稳定性难以得到保证。如果协同脱除的电厂烟气还无法达到汞排放标准,国内外普遍认可的方法是通过吸附剂吸附法来降低其汞污染排放。该方法的关键在于吸附剂的选取,主流的吸附剂是活性炭、飞灰及其表面改性后的产物。活性炭的吸附性能相对较好,但其运行成本过高且影响飞灰的再利用;飞灰吸附剂的价格低廉,但其对元素单质汞的吸附性能差。烟气净化设施设计时应考虑汞污染协同控制或对飞灰进行改性提高其脱汞效率,另外还可开发新一代的高效廉价活性炭降低其运行成本。

另外,美国等国大部分煤用于电厂发电,解决了电厂燃煤汞污染排放的问题就解决了大部分燃煤汞污染问题。在中国除了燃煤电厂外,冶金、建材、化工等行业也是煤炭的终端用户,还有相当大一部分煤被民用锅炉和居民生活所用,目前每年有50%左右的煤被用于这些终端^[22]。燃煤电厂只是汞污染的重要源头之一,称之为点污染源;其他相关企业、民用锅炉等规模较小、分布分散而且广泛遍布全国各地,称其为面污染源,目前的面污染源很少或几乎没有汞污染控制的措施,排放量巨大。虽然中国目前针对点污染源开展了一些汞污染监测及控制研究,但在面污染源方面,其汞排放及控制也需要开展更多的工作。

5 结论

中国燃煤汞污染排放监测与控制迫在眉睫。在监测技术方面,需要开发长期稳定运行的高精度、高可靠性、操作简单且价格低廉的仪器,方便中国更多排放源的监测;另外由于中国燃煤高灰、高湿度的特点,需要针对中国燃煤条件开发抗干扰性能强的测试仪器。控制技术方面,加强协同控制技术的研发,掌握各个环节中化学条件的变化;加强吸附剂喷射技术的研发,开发高效低成本的吸附剂;加强对面污染源汞排放技术的开发。除此之外,政府部门的环保标准及立法是技术发展的直接推动力。

参考文献(References)

[1] Norrby L J. Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks?[J]. Journal of Chemical Education, 1991, 68(2):

110.
[2] Clifton I I, Jack C. Mercury exposure and public health[J]. Pediatric Clinics of North America, 2007, 54(2): 237.
[3] UNEP. Global mercury assessment 2013: Sources, emissions, releases and environmental transport[R]. Geneva, Switzerland: UNEP Chemicals Branch, 2013.
[4] Streets D G, Hao J, Wu Y, et al. Anthropogenic mercury emissions in China[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(40): 7789-7806.
[5] 中电联规划与统计信息部. 2012年电力统计基本数据一览表[EB/OL]. [2013-11-07]. <http://www.cec.org.cn/guihuayutongji/tongjinxinxi/niandushuju/2013-11-07/111737.html>.
China Electric Council. Statistical data list of electric power in 2012. [EB/OL]. [2013-11-07]. <http://www.cec.org.cn/guihuayutongji/tongjinxinxi/niandushuju/2013-11-07/111737.html>.
[6] Annual Energy Outlook. Energy information administration[R]. Washington, DC: US Energy Information Administration, 2014.
[7] 郑楚光, 张军营, 赵永椿, 等. 煤燃烧汞的排放及控制[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
Zheng Chuguang, Zhang Junying, Zhao Yongchun, et al. Emission and control of mercury from coal combustion[M]. Beijing: Science Press, 2010.
[8] Chu P, Porcella D B. Mercury stack emissions from US electric utility power plants[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 80(1-4): 135-144.
[9] Meij R. The fate of mercury in coal-fired power plants and the influence of wet flue-gas desulphurization[J]. Water Air & Soil Pollution, 1991, 56(1): 21-33.
[10] Wilcox J, Rupp E, Ying S C, et al. Mercury adsorption and oxidation in coal combustion and gasification processes[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 90: 4-20.
[11] Carpi A. Mercury from combustion sources: a review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1997, 98(3/4): 241-254.
[12] 武成利, 曹晏, 董众兵, 等. 燃煤电厂烟气中汞的监测方法评价[J]. 环境与健康杂志, 2010(3): 270-271.
Wu Chengli, Cao Yan, Dong Zhongbing, et al. Coal-fired power plant flue gas mercury monitoring method evaluation[J]. Journal of Environment and Health, 2010(3): 270-271.
[13] 管一明, 王宏亮, 许月阳, 等. 燃煤电厂烟气中汞的采样与分析方法[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(2): 16-19.
Guan Yiming, Wang Hongliang, Xu Yueyang, et al. Sampling and analysis method of mercury in flue gas of coal-fired power plant[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2012, 4(2): 16-19.
[14] 陶叶. 火电机组汞排放的监测方法[J]. 中国电力, 2011, 44(8): 48-52.
Tao Ye. Monitoring method of mercury emission from thermal power units[J]. Electric Power, 2011, 44(8): 48-52.
[15] 刘迎晖, 郑楚光, 程俊峰, 等. 燃煤烟气中汞的形态及其分析方法[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(5): 463-467.
Liu Yinghui, Zheng Chuguang, Chen Junfeng, et al. Speciation and analysis of mercury in coal combustion flue gas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28(5): 463-467.
[16] Saleh R Y, Wachs I E, Chan S S, et al. The interaction of V_2O_5 with TiO_2 (anatase): Catalyst evolution with calcination temperature and O-xylene oxidation[J]. Journal of Catalysis, 1986, 98(1): 102-114.
[17] Laudal D L, Thompson J S, Pavlish J H, et al. Use of continuous mercury monitors at coal-fired utilities[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(6): 501-511.
[18] Cheng C M, Lin H T, Wang Q, et al. Experiences in long-term evaluation of mercury emission monitoring systems[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(5): 3040-3049.
[19] Cheng C M, Chen C W, Zhu J, et al. Measurement of vapor phase mercury emissions at coal-fired power plants using regular and speciating sorbent traps with in-stack and out-of-stack sampling methods[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 4831-4839.
[20] Toole-O'Neil B, Tewalt S J, Finkelman R B, et al. Mercury concentration in coal-unraveling the puzzle[J]. Fuel, 1999, 78(1): 47-54.
[21] Cheng C M, Cao Y, Kai Z, et al. Co-effects of sulfur dioxide load and oxidation air on mercury re-emission in forced-oxidation limestone flue gas desulfurization wet scrubber[J]. Fuel, 2013, 106: 505-511.
[22] 中国经济信息网. 中国煤炭行业分析报告[R/OL]. 2011.
China Economic Information Network. China coal industry analysis report [R/OL]. 2011.

(编辑 田恬)