

SCR 氮氧化物脱除系统对燃煤烟气汞形态的影响

胡长兴¹, 周劲松², 何 胜², 骆仲决²

(1. 浙江大学 宁波理工学院, 浙江 宁波 315100; 2. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 通过标准安大略方法测试分析了某 300 MW 机组的选择性催化还原 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 脱硝系统前后烟气汞形态分布, 结合 SCR 反应脱除氮氧化物 (NO_x) 的化学原理, 着重研究了 SCR 系统对燃煤烟气汞形态的影响。研究表明, SCR 催化剂 (V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂) 对烟气中的汞的吸附作用较小, 不影响烟气总汞浓度。但经 SCR 后, 气态汞的形态发生了较大的改变, Hg⁰ 浓度从 49.01% 降至 7.30%; 而 Hg²⁺ 浓度由 38.96% 上升至 82.67%。SCR 系统中的 NH₃ 对汞形态转化没有作用, 主要通过系统催化作用下的 Cl⁻ Deacon 反应和中间体 (氧化汞) 完成 HCl 对 Hg⁰ 氧化, 最终形成 HgCl₂。

关键词: 燃煤; 汞; 形态; SCR; 催化氧化

中图分类号: TQ534; X701

文献标识码: A

引 言

燃煤汞排放作为主要的环境污染问题之一, 其危害已引起国内外研究者及相关政府部门的关注, 并积极开展了这方面的控制研究工作。煤中各种汞化合物在温度高于 700~800 °C 时就处于热力不稳定状态, 随之分解而形成元素汞 (Hg⁰)^[1]。表 1 列举了几种在燃煤烟气中的汞化合物的物理特性^[2-4]。

表 1 烟气中几种汞化合物的物理特性

汞化合物	熔点(或升华点) / °C (10 ⁵ Pa)	炉膛内 > 850 °C (10 ⁵ Pa)	蒸气压/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (20 °C, 10 ⁵ Pa)	水溶性 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (20 °C, 10 ⁵ Pa)
Hg ⁰	-39	气态 (沸点 @357 °C)	14 000	≈20
Hg ₂ Cl ₂	383	转化成气态 Hg ⁰	—	2.1
HgCl ₂	276	转化成气态 Hg ⁰	800	69 000 000
HgS	584	转化成气态 Hg ⁰	≈0.1	0.001 3
HgO	500	转化成气态 Hg ⁰	—	53 000
HgSO ₄	450	转化成气态 Hg ⁰	—	反应

通常在煤粉炉中, 炉膛温度范围大约是 1 200 ~ 1 500 °C, 几乎所有煤中的汞 (包括无机汞和有机汞) 转变成 Hg⁰ 并以气态形式停留于烟气中^[5]。在烟气流向烟囱出口的过程中, 烟气温度逐步降低, Hg⁰ 会与其它烟气成分及飞灰颗粒发生一系列化学物理反应, 最终烟气中汞主要以气相汞 (Hg⁰ 和氧化态汞 Hg²⁺) 和固相颗粒汞 (Hg_p) 形式存在, 如图 1 所示。研究表明^[6-7], 烟气中汞形态分布主要与燃煤中氯元素含量和温度的影响有关, 气相汞在小于 400 °C 以 HgCl₂ 为主, 大于 600 °C 以 Hg⁰ 为主, 400~600 °C 之间二者共存。但是受煤种等因素影响, 气相汞的形态分布变化较大, Hg⁰ 与 Hg²⁺ 比例从 90%:10% 到 10%:90% 不等, 大约在 70%:30% 左右^[8]。

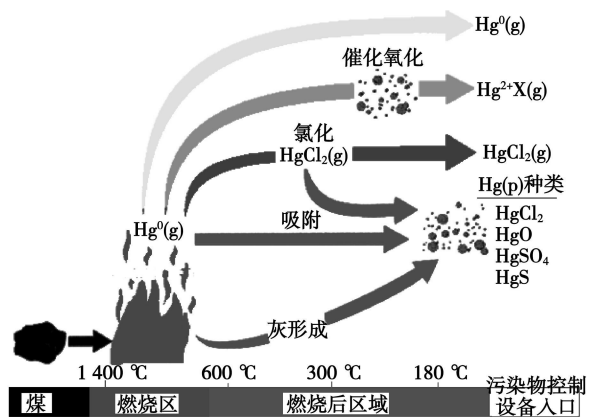


图 1 汞在煤燃烧过程中的形态转化示意图

收稿日期: 2008-06-10; 修订日期: 2008-12-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50476056); 国家重点实验室开放基金资助项目 (ZJUCEU2007006)

作者简介: 胡长兴 (1979-) 男, 浙江余姚人, 浙江大学讲师, 博士

常规污染物控制设备对最终排入大气的汞形态有较大的影响。目前我国对燃煤电站污染物控制主要集中于：(1)粉尘控制；(2)SO₂ 污染物控制；(3)NO_x 污染物控制，主要利用选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)和低 NO_x 燃烧器等技术。SCR 技术发明于 1959 年，20 世纪 70 年代日本首先将 SCR 方法用于控制电站锅炉的 NO_x 排放^[9]；到上世纪末，欧洲超过 90% 电厂已装载 SCR 系统^[10]；2002 年，日本共有折合总容量大约为 23.1 GW 的 SCR 设备在电力工业使用；美国到 2003 年已有超过 10 GW 安装了 SCR 系统；我国火电厂烟气脱硝工作目前也已起步^[11]。

本研究主要利用燃煤烟气汞形态测试标准方法(安大略法, OH 法^[12])对国内某 300 MW 机组的 SCR 装置前后烟气汞形态进行测试分析，结合 SCR 技术反应脱除 NO_x 的化学原理，深入研究了 SCR 技术对燃煤烟气汞形态转化的影响。

1 方法与试验

1.1 烟气汞的采样分析方法

对燃煤烟气汞采样分析主要采用基于安大略(Ontario Hydro, OH)方法的燃煤烟气汞标准采样分析程序。此次研究对于燃煤锅炉烟气汞形态采样分析的主要设备包括 KNJ M-5 烟气自动连续等速采样仪是对燃煤烟尘进行组分采样、分析的重要手段^[13]；MA-2000 自动测汞仪由日本仪器株式会社(NIC)生产，原理上采用的是 EPA (Environmental Protection Agency) 认可的热分解形成金汞齐，然后经双光束冷原子吸收法测定。该仪器测试范围 0~1 000 ng，最低检出限达到 0.005 ng。可以对任何样品(固体、液体、气体)的汞含量直接分析测定，无须任何前处理，简便、快捷，每个样品的分析时间在 4~10 min，符合 USEPA 7473 和 ASTM D6722-01 标准。

1.2 燃煤烟气汞采样试验

考虑到 SCR 前、后烟气温度高(大约 360 °C)，另由于 SCR 前后烟道场地限制，全截面等速采样操作困难。在对取样处烟道截面的气流速度进行测定的基础上，选取流速相当于烟道中平均流速的一个取样点进行等速取样。由于痕量汞元素的特殊物理化学特性，为防止污染，采样探枪喷嘴和探枪衬套采用硼硅酸盐玻璃材料，滤杯支座采用的是特弗龙材料。为了防止冷凝，探枪和采样滤网出口的气温维持在 120 °C 以上。冷凝/吸收系统包括 8 个浸于冰槽中

且连成一串的收集瓶，整个 OH 法烟气流程如图 2 所示。

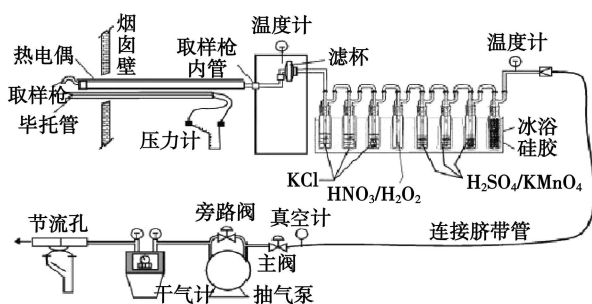


图 2 安大略方法等速汞采样示意图

采样时，在烟囱取样口插入等速取样枪，抽气泵进行烟气等速取样。抽取的烟气经等速取样枪和连接加热软管进入颗粒过滤器除去飞灰，即得到颗粒汞(Hg_p)；干净的烟气经一组(8 个)装有化学吸收液的撞击瓶进行汞元素的分别吸收，其中前面 3 个 KCl 溶液收集瓶吸收烟气中的氧化汞；后面 4 个收集瓶(1 个装有 10% HNO₃-5% H₂O₂ 溶液和 3 个装有 10% H₂SO₄-4% KMnO₄ 溶液)进行元素汞的氧化、吸收，分别得到烟气中元素汞，氧化汞和颗粒汞的样品。采集后的烟气汞样品按标准方法进行回收，密封保存，运回实验室，在规定期限内经一定处理后由分析仪器进行汞的形态及总量分析。

2 结果与讨论

此次测试对象 SCR 系统所选用的催化剂为美国 Cormetech 公司生产，其主要组分可表示为 V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂。V₂O₅ 是活性组分，其质量分数在 1% 以下；组分中 WO₃ 的含量约占 10%，其作用是增加催化剂的活性和热稳定性；组分中 MoO₃ 约占 6%，主要用于抑制 SO₂ 的氧化和防止催化剂受烟气中 As 的毒害；选用 TiO₂(约 90%) 作载体^[14]。

在进行汞采样时，锅炉及 SCR 系统的运行工况稳定，参数一致。表 2 和图 3 为 SCR 前后烟气中总汞浓度及汞的形态分布情况。从表 2 可以看出，SCR 前、后烟气中总汞浓度分别为 13.11 μg/m³ 和 13.13 μg/m³，基本相同。表明当燃煤烟气经过 SCR 系统时，催化剂(V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂) 几乎没有吸附烟气中汞，对烟气中汞的去除没有直接的作用。

但从表 2 和图 3 中汞形态分布来看，气态汞的形态发生了较大的改变。烟气中 Hg⁰ 浓度由 SCR 前的 49.01% 降至 7.30%；而 Hg²⁺ 浓度由 SCR 前的

38.96% 上升至 82.67%; 颗粒汞所占比例略有变化, 但基本持平。从以上形态分布变化可以看出, 烟气中的汞经 SCR 后, 大部分的 Hg^0 被氧化成 Hg^{2+} 。烟气中 Hg^{2+} 的比例越高, 越有利于被烟气湿法脱硫设备去除。

表 2 SCR 前后烟气总汞浓度及形态分布

采样位置	总汞浓度 / $\mu g \cdot m^{-3}$	汞形态分布 / %		
		Hg^0	Hg^{2+}	Hg_p
SCR 前	13.11	49.01	38.96	12.04
SCR 后	13.13	7.30	82.67	10.03

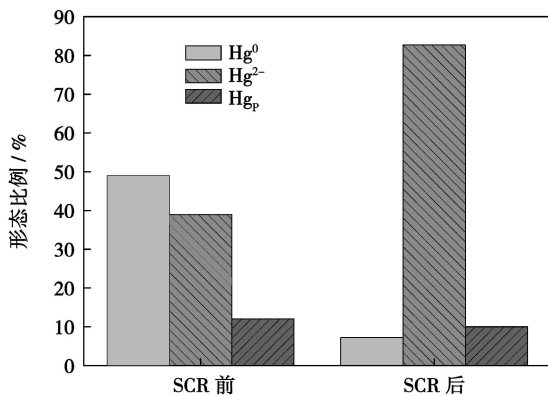


图 3 SCR 对于烟气汞形态分布的影响

SCR 技术通过在一定温度的烟气中加入氨气 (NH_3), 在催化剂的作用下, 利用还原剂 NH_3 与 NO_x 选择性的还原反应, 将 NO_x 还原成 N_2 和 H_2O 。烟道中烟气脱硝主要的化学反应过程如图 4 所示。

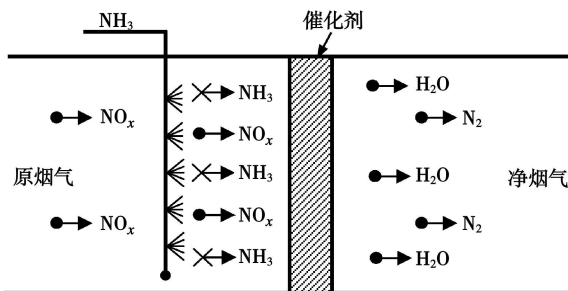
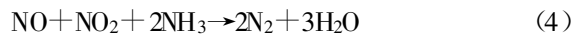
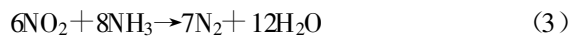
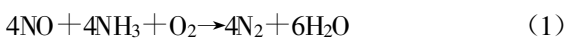


图 4 SCR 烟气脱硝工艺过程示意图

锅炉在煤燃烧过程生成的 NO_x 中 NO 占 90%, 其余为 NO_2 ^[13], 通常认为以 NH_3 为还原剂的 SCR 技术中主要发生如下化学反应^[14], 其中式 (1) 为主反应:



NH_3 作为还原剂无法氧化烟气中的 Hg^0 使其转化成 Hg^{2+} 。SCR 系统对 Hg^0 的氧化程度同烟气中 HCl 的含量密切相关, 烟气中 HCl 含量越高, SCR 系统对 Hg^0 的氧化能力越强^[17-18]。本次测试过程没有对燃煤烟气中的 HCl 含量进行直接测试, 但对锅炉所燃的煤种 (晋北烟煤) 成分分析发现, 其煤中的 Cl 含量高达 682 mg/kg, 明显高于一般的烟煤; 要比煤中汞含量为 0.140 mg/kg 高 4 个数量级, 因此可以推测烟气中含有较高的 HCl 成分。

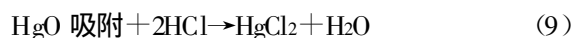
烟气中 HCl 本身不具备较强的氧化能力, 但催化剂 ($V_2O_5 - WO_3 (MoO_3) / TiO_2$) 能够通过 Deacon 反应在 O_2 的作用下将 HCl 催化氧化成 Cl_2 , Cl -Deacon 反应如下^[19]:



通过上式反应形成的 Cl_2 及相关联的 Cl 原子是 Hg^0 迅速大量被氧化成 Hg^{2+} 的主要原因^[20], 反应如下:



Hg^0 机理理论认为 SCR 在催化过程中, 首先是将烟气中的 Hg^0 吸附, 并在 V_2O_5 的催化作用下被 O 原子氧化成中间体 (HgO) 后, 迅速与 HCl 反应形成 $HgCl_2$, 反应过程如下:



综上所述, SCR 系统对烟气中 Hg^0 的形态转化的影响, 主要是通过其催化剂催化作用, 使烟气中 HCl 和 O_2 形成具有强氧化性的 Cl_2 及相关联的 Cl 原子或 O 原子而作用于 Hg^0 , 最终反应形成 $HgCl_2$ 。

3 结 论

利用燃煤烟气汞形态测试标准方法对国内某 300 MW 燃煤锅炉 SCR 装置前后烟气汞形态进行了测试分析, 研究了 SCR 对汞形态的影响。研究表明, SCR 催化剂 ($V_2O_5 - WO_3 (MoO_3) / TiO_2$) 基本不吸附烟气中的汞, 对去除烟气中汞没有直接作用; 烟气中汞经 SCR 后, 形态发生了较大改变, Hg^0 浓度由 SCR 前的 49.01% 降至 SCR 后的 7.30%, 而 Hg^{2+} 浓度由 38.96% 上升至 82.67% (Hg^{2+} 的比例越高, 越有利于被烟气湿法脱硫设备去除)。催化剂主要由

以下两条途径完成对 Hg^0 的催化氧化:

(1) 通过 Cl-Deacon 反应将 HCl 催化氧化成 Cl_2 , Cl_2 及相关联的 Cl 原子迅速将 Hg^0 氧化成 $Hg-Cl_2$;

(2) Hg^0 首先被 V_2O_5 表面吸附, 然后在 V_2O_5 的催化作用下氧化成 HgO , 同时迅速与 HCl 反应形成 $HgCl_2$ 。

参考文献:

[1] BROWN T D, SMITH D N, HARGIS R A, et al. Mercury measurement and its control: What we know, have learned, and need to further investigate[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1999, 49: 628-640.

[2] Licata A, Balles E, Schüttenhelm W. Mercury control alternatives for coal-fired power plants // Power Gen 2002[C]. Orlando: Power Gen International, 2002.

[3] ROBERT C. CRC handbook of chemistry and physics 1972-1973 53rd edition [M]. U. S. Chemical Rubber Co, 1972.

[4] HIS H C. Preparation and evaluation of sulfur-containing adsorbents for removal of mercury from simulated coal combustion flue gases [D]. Thesis for the degree of Doctor, the University of Illinois at Urbana-Champaign, 2001.

[5] 任建莉, 周劲松, 骆仲决, 等. 煤中汞燃烧过程析出规律试验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 289-293.

[6] SENIOR C L, HELBLE J J, SAROFIM A F. Predicting the speciation of mercury emissions from coal-fired power plants // Proceedings of the Air Quality II: Mercury, Trace Elements, and Particulate Matter Conference[C]. McLean, VA, 2000, 19-21(A5-2).

[7] SENIOR C L, SAROFIM F, ZENG T F, et al. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63: 197-213.

[8] PRESTBO E M, BLOOM N S. Mercury speciation adsorption (MESA) method for combustion flue gas: Methodology, artifacts intercomparison, and atmospheric implications[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 80: 145-158.

[9] FREY H C. Engineering economic evaluation of SCR NO_x control system for coal fired plants // Proceedings of the American power conference[C]. Chicago, Illinois, 1995, 1583-1588.

[10] ODERMATT P. Catalysts for removal of NO_x and Dioxins in various applications[J]. Plant Chemistry, 1999, 1(3): 23-26.

[11] 王 斌, 唐茂平, 马爱萍. 后石电厂超临界压力机组 NO_x 工艺特点[J]. 中国电力, 2004, 37.

[12] D 6784-02, Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources(Ontario Hydro Method)[S].

[13] 胡长兴. 燃煤电站汞排放及活性炭稳定吸附机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.

[14] 陈进生. 嵩屿电厂烟气SCR脱硝工艺及特点分析[J]. 电力环境保护, 2006, 22(6): 40-43.

[15] 左志雄, 叶永松. 大型锅炉氮氧化物排放特性试验研究[J]. 华中电力, 2001, 14(5): 9-11.

[16] PARVULESCU V I, GRANGE P, DELOM B. Catalytic removal of NO [J]. Catalysis Today, 1998, 46(4): 233-316.

[17] HOCQUEL M, UNTERBERGER S, HEIN K R G, et al. Dynamic behaviour of Hg at SCR-DeNOx catalysts [J]. VGB Powertech, 2003, 83(5): 116-119.

[18] ESWARAN S, STENGER H G. Mercury oxidation in selective catalytic reduction reactors[J]. Energy and Fuels, 2005, 19(6): 2328-2334.

[19] BIEROGEL S, BALTIN G, KOSER H. Wichtige nebenreaktionen in SCR-DeNOx-Anlagen untersuchungen zur Habgenbildung[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2003, 75 (8): 1066.

[20] ARIYA P A, KHALIZOV A, GIDAS A. Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens; kinetics, product studies, and Atmospheric Implications[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(32): 7310-7320.

(编辑 单丽华)

· 书 讯 ·

《锅炉改造技术》
—火电机组改造技术丛书

本书为《火电机组改造技术丛书》之一, 全书共分九章, 系统地介绍了各种典型锅炉本体及主要辅助设备的改造技术, 浓缩了国内外大量成熟的锅炉改造新技术和经验, 并列举了很多典型的锅炉改造应用实例, 为锅炉设计和技术改造提供了理论依据。主要内容包括: 制粉系统存在的问题分析及改造技术, 燃烧系统存在的问题分析及改造技术, 蒸发受热面常见问题分析及改造技术, 过热器、再热器常见问题分析及改造技术, 省煤器常见问题分析及改造技术, 空气预热器存在的问题分析及改造技术, 循环流化床锅炉存在的问题分析及改造技术, 工业锅炉存在的问题分析及改造技术等, 每部分均包括改造实例。此外, 本书在第一章介绍了各种典型锅炉, 便于读者参考使用。本书为从事锅炉检修和运行的专业技术人员及管理人员编写, 适用于从事锅炉改造的相关技术人员, 也可作为高等学校热能动力专业学生的教材或参考书。该书由中国电力出版社于2007年10月出版。

on the Desulfurization and Denitrification Process Based on Highly Active Absorbents[刊, 汉] / XU Pei-yao, ZHAO Yi, WANG Li-dong (College of Environment Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding, China, Post Code: 071003), KANG Xi (North China Electric Power Research Institute, Beijing, China, Post Code: 100045) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(4). — 494 ~ 498

By using a self-prepared “oxygen-enriched type” highly active absorbent, the influence of CO₂ and O₂ in flue gas on the desulfurization and denitrification efficiency of the highly active absorbent and the influence of the coexistence of SO₂ and NO_x on the desulfurization efficiency were experimentally studied at an optimum technological condition and through the use of a fixed bed. The research results show that O₂ can play a definite role of enhancing both the desulfurization and denitrification, while CO₂ can function to prohibit the desulfurization but promote the denitrification. When SO₂ concentration is less than 2 500 mg/m³, it contributes to the removal of NO. When SO₂ concentration is greater than 2 500 mg/m³, it prohibits the removal of NO. The presence of NO can promote the desulfurization and increase the proportion of calcium sulphate in desulfurization products. The foregoing can provide a theoretical basis for the further study and application of the simultaneous desulfurization and denitrification process based on highly active absorbents. **Key words:** highly active absorbent, constituents of flue gas, fixed bed, desulfurization efficiency, denitrification efficiency

SCR 氮氧化物脱除系统对燃煤烟气汞形态的影响 = Influence of the SCR (Selective Catalytic Reduction)-based NO_x Removal System on Mercury Morphology in Coal-fired Flue Gas[刊, 汉] / HU Chang-xing (Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo, China, Post Code: 315100), ZHOU Jin-song, HE Sheng, LUO Zhong-yang (National Key Laboratory on Clean Utilization of Energy Source, Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(4). — 499 ~ 502

By adopting the standard Ontario method, measured and analyzed were the morphological distribution of mercury in flue gas before and after the selective catalytic reduction (SCR) denitrification system of a 300 MW unit. In combination with the chemical theory for SCR reactions to remove NO_x, the influence of a SCR-based denitrification system on the mercury morphology of coal-fired flue gas was studied as a key problem. It has been found that the SCR catalyzer (V₂O₅-WO₃ (MoO₃)/TiO₂) plays a relatively small role of adsorbing the mercury in flue gas and has no influence on the total mercury concentration in flue gas. However, after a SCR, the mercury morphology in gas state underwent a relatively great change with the HgO concentration decreasing from 49.01% to 7.30% while the Hg²⁺ concentration increasing from 38.96% to 82.67%. The NH₃ in the SCR-based denitrification system plays no role in transforming the mercury morphology. The oxidation of Hg⁰ by HCl was mainly completed through the Cl-Deacon reaction and the intermediate (HgO) under the catalytic action of the system and, eventually, HgCl₂ was formed. **Key words:** coal-firing, mercury, morphology, SCR (selective catalytic reduction), catalytic oxidation

5 000 t/d 级水泥窑低温余热利用方式对比研究 = A Contrast Study of Low-temperature Waste Heat Utilization Modes for a 5000 t/d Class Cement Kiln[刊, 汉] / JIN Ge, DAI Yi-ping (College of Energy Source and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049), WANG Jia-quan (Luoyang Zhong-zhong Power Generation Equipment Co. Ltd., Luoyang, China, Post Code: 471003) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(4). — 503 ~ 506

To more effectively utilize low temperature waste heat and reduce the energy consumption of a cement kiln, an exploratory study was conducted of the low-temperature waste heat utilization modes for power generation in a 5 000 t/d class new type dry-method cement kiln. With the exhaust gas extracted from a cooler in the front portion of the kiln and a preheater in its tail portion serving as a heat source, the models of single-pressure, dual-pressure and flash circulation system were established. By using genetic algorithms, optimized were the thermodynamic characteristic parameters for various cycles. The dual-pressure system configuration was improved with the respective merits and demerits of the single-pressure, dual-