

## 2台600 MW机组烟气中汞排放特性研究

施浩勋

(浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江 杭州 310052)

**摘要:**采用 Ontario-Hydro 法和 30B 法对 2 台配备有不同 SCR 装置的 600 MW 级机组烟气中汞的存在形态及分布进行测试。从结果看, 2 台机组尾部烟气中汞排放浓度均小于  $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , 满足国家现行汞排放标准(低于  $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )。2 台机组分布在静电除尘器底灰和烟气中的汞差异较大, 1 号机组底灰中的汞含量占总量的 77.6%, 较 2 号机组高出一倍多。2 号机组尾部烟气排放出口的汞平均含量占总汞输入量的 46.7%, 而 1 号机组尾气排放的汞含量仅占总汞输入量的 9.6%。两者差异主要是由于 1 号机组烟气中飞灰吸附了较多烟气中汞, 从而减少了气态汞排放。

**关键词:**燃煤电厂; SCR; 汞; 脱除率

中图分类号: X701      文献标识码: A  
DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.03.027

### 引言

汞作为继粉尘、二氧化硫和  $\text{NO}_x$  后的第四种火电厂控制大气污染物, 汞蒸气和汞的化合物多有剧毒, 会对生态环境造成严重破坏。为了积极应对汞污染可能带来的危害, 2011 年 7 月环保部批准的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2011) 首次将汞作为新增的控制指标, 要求 2015 年起火力发电锅炉汞排放限值为  $0.03 \text{ mg}/\text{m}^3$ , 该标准对我国燃煤电厂的污染物排放控制提出了新的要求。

我国大型电站配有各种烟气处理控制装置, 特别是我国近年来大批采用的 SCR 脱硝装置对控制烟气中汞的排放具有重要作用。文献 [1] 对燃煤电厂汞排放形态及水平做了部分测试, 主要针对 600 MW 以下机组, 且其大部分仅配有除尘和脱硫装置。而在目前“上大压小”和“超低排放”的发展趋势下, 600 MW 以上的大型机组将占主导地位, 机组将配有 SCR 脱硝、ESP(静电除尘)和 WFGD(湿法脱硫)等污染物控制装置, 而此方面汞实际排放数据仍十分缺乏, 本研究采用 OH 法(Ontario-Hydro method)

和 30B 法对 2 台配备有 SCR、ESP 和 WFGD 装置的 600 MW 级机组(1 台超超临界 660 MW, 1 台超临界 600 MW) 烟气中汞形态及分布进行测试, 对比分析燃煤烟气中汞的分布及形态特性, 讨论电厂依靠现有污染物控制装置进行协同脱汞的方法, 为燃煤电厂汞排放控制提供经验。

### 1 试验测定

#### 1.1 锅炉与烟气处理装置

选取 2 台典型的安装有 SCR、ESP 和 WFGD 系统的 600 MW 级机组进行汞输入及排放测试, 2 台机组(分别标记为 1 号机组和 2 号机组)采用了不同的蜂窝式整体块状 SCR 催化剂(对应机组, 标记为催化剂 1 和催化剂 2), 用以对比分析两者对汞排放特性的影响。

#### 1.2 采样点设置

本次汞排放测试对机组尾部烟道中 WFGD 出口的气态汞形态及其排放水平进行测试分析, 同时采集该机组入炉煤粉样、锅炉底渣、除尘产物(飞灰)和脱硫产物(石膏、废水), 采样点位置如图 1 所示。

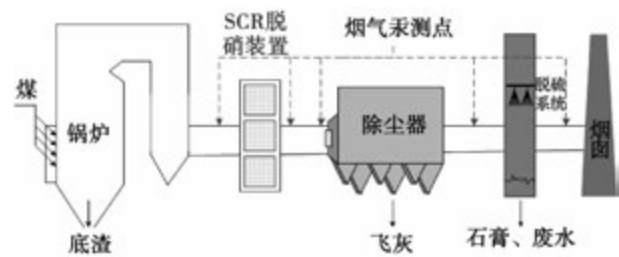


图 1 机组汞排放采样点示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the mercury emissions from the unit at various sampling points

收稿日期: 2014-03-04; 修订日期: 2014-05-13

作者简介: 施浩勋(1963-), 男, 浙江金华人, 浙江浙能技术研究院有限公司总工程师。

### 1.3 烟气采样方法

#### 1.3.1 OH法

主要采用OH法(Ontario-Hydro method)分别对2台机组进行烟气汞采样。OH法是根据美国烟气中单质态、氧化态及总汞的标准测试方法。采样时,在烟囱取样口插入等速取样枪,烟气经等速取样枪和连接加热软管进入一个控温的过滤除尘装置,以及一组(8个)装有化学吸收液的撞击瓶进行不同形态汞元素的分别吸收,其中前面3个装有浓度为1 mol/L KCl溶液的撞击瓶吸收烟气中的氧化汞,后面4个撞击瓶(1个装有10% HNO<sub>3</sub>-5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液和3个装有10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-4% KMnO<sub>4</sub>溶液)进行元素汞的氧化、吸收,如此分别得到烟气中元素汞和氧化汞的样品。采集后的样品进行回收和分析测量。

#### 1.3.2 30B法

测试分析过程中,采用30B法进行了烟气汞分析的可靠性对比测试(选择2号机组为对比分析对象)。30B方法是美国环保署认可的燃煤电厂烟气汞浓度测试的标准方法,是利用吸附管采样以及热解析技术测定来自燃煤污染源的气态汞(Hg)排放量的方法。

30B法吸附管采样时,在采样口插入采样枪,抽取的烟气经汞吸附管采集烟气中总汞和氧化汞,采样速率为500 mL/min,采样时间一般在30-60 min,为保证数据可靠性,每个采样点测试3次。样品在现场进行回收,密封保存,拿回实验室分析测量。

#### 1.4 样品的处理与分析

汞的液体样分析和固体汞样分析均采用俄罗斯RA915汞分析仪进行分析。RA915汞分析仪是俄罗斯Lumex公司的产品。该仪器可以对任何样品(固体、液体、气体)的汞含量进行直接测定,不需要预处理方便快捷,符合USEPA 7473和ASTM D6722-01标准。煤中氟、氯、溴的测定分别参照GB/T4633-1997、GB/T 3558-1996和碱性品红比色法等标准进行。灰中成分分析采用X射线荧光光谱法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煤质分析

试验期间,1号机组燃用神混和优混煤,2号机组燃用富动、蒙混和神混煤,煤质分析结果如表1所

示。燃用煤种挥发份在23%-31%之间,属烟煤。煤中硫含量均小于0.95%,属低硫煤。煤中汞含量在16-185 ng/g之间,汞浓度处于我国煤中平均汞含量范围内。

表1 煤质分析/%

Tab. 1 Analysis of coal quality/%

| 煤种       | A <sub>ar</sub> | V <sub>ar</sub> | C <sub>ar</sub> | S <sub>t,ad</sub> | Hg/ng·g <sup>-1</sup> |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
| 神混(1号机组) | 9.20            | 30.30           | 64.03           | 0.35              | 16.90                 |
| 优混       | 19.15           | 29.39           | 60.38           | 0.87              | 184.30                |
| 富动       | 18.20           | 24.29           | 46.11           | 0.95              | 68.92                 |
| 蒙混       | 14.39           | 23.86           | 48.85           | 0.77              | 18.39                 |
| 神混(2号机组) | 7.85            | 26.25           | 49.9            | 0.37              | 17.94                 |

### 2.2 烟气汞含量及汞平衡

使用标准方法(OH法和30B法)测定燃煤机组WFGD后的烟气元素汞(Hg<sup>0</sup>)、二价汞(Hg<sup>2+</sup>)以及颗粒汞(Hg<sup>P</sup>)的浓度,同样工况下(测试过程中均为满负荷),各测点每天测量1次,为保证测试的准确性,所有样品的分析均重复3次,各测量数据按标准统计方法处理,即烟气汞浓度均已折算至标准状况(0℃、760 mmHg)干烟气条件,且氧量(取DCS中空预器后平均氧量)折算至标准氧量6%。各形态汞浓度如表2所示,由于尾部烟道测点在除尘器之后,大部分颗粒物已被除去,该部分汞含量对总汞的影响认为可以忽略,因此未采集颗粒汞。表中的总汞(Hg<sup>T</sup>)定义为与Hg<sup>0</sup>与Hg<sup>2+</sup>之和;汞平衡率定义为采样点的总汞与入炉煤带入的总汞的比值。

表2 尾部烟道汞浓度测试结果(μg/Nm<sup>3</sup>)

Tab. 2 Mercury concentration in flue gas

| 机组 | 测试方法 | Hg <sup>0</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Hg <sup>T</sup> | 汞平衡率 |
|----|------|-----------------|------------------|-----------------|------|
| 1号 | OH   | 0.91            | 0.04             | 0.95            | 108% |
| 2号 | OH   | 3.83            | 1.16             | 4.99            | 106% |
| 2号 | 30B  | 3.71            | 0.28             | 3.99            | 128% |

由于在现场取样和分析技术非常复杂,受许多不确定因素的影响,如锅炉负荷、煤种、排灰渣量、烟气流速等的波动,以及取样、测量中的误差,而且单独估算每项因素所带来的误差又很困难,因此一般认为总汞平衡达到70%-130%这个范围内,是可以接受的。从测试结果可以看出,3组测试汞平衡率均在该范围内,测试结果可信。比较OH和30B测试结果的汞平衡率,从表2数据看,在精度上OH法略高于30B,但两者均在误差允许范围内。从尾

部烟道汞浓度结果看,1 号机组和 2 号机组烟气汞排放浓度均小于  $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , 满足国家现行汞排放标准  $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。从排放形态看,1 号机组和 2 号机组烟气中  $\text{Hg}^0$  占比分别达到了 95.7% 和 84.0%。

### 2.3 汞在燃烧产物中含量分布

汞元素具有很强的挥发性,这使它在燃煤过程中与其它微量元素有不同的化学行为,在炉膛温度区域内,煤中各种汞的化合物在高温下分解形成  $\text{Hg}^0$  并进入烟气中。在烟气流经各受热面而不断降温过程中,烟气中的汞也会经历一系列物理和化学变化,在燃烧产物中重新分配。为了进一步了解 1 号机组和 2 号机组汞脱除效率差异的原因,对两台机组的排放产物中汞在底渣、ESP 底灰、脱硫产物及烟气中的分布比例进行了分析,结果如图 2 所示。

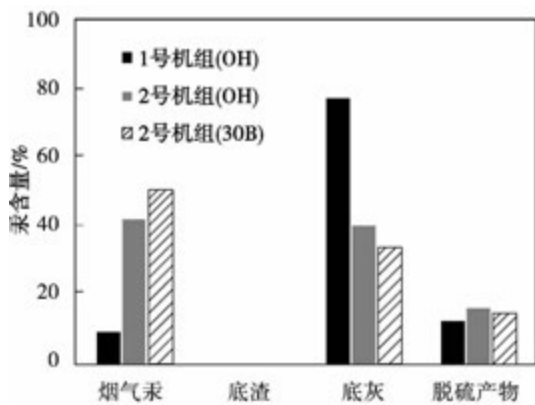


图 2 燃煤机组燃烧产物中汞含量分布  
Fig. 2 Mercury content distributions in combustion products from coal-fired units

从图 2 中可以看出,煤中的汞经炉膛和烟气污染控制装置之后,在排放产物中重新分配。测试结果表明,2 台机组分布在底渣中的汞很少,3 次测试分别占到总汞的 0.03%、0.18% 和 0.01%,说明煤中汞在经过高温燃烧后大部分挥发出来,进入烟气中,留在底渣中的汞不到 1%;分布在脱硫产物中的汞占总量的 12.7% - 16.7%,平均为 14.7%,2 台机组在底渣和脱硫产物中的汞分布比例基本相同;2 台机组分布在 ESP 底灰和烟气中的汞差异较大,2 号机组底灰中的汞含量平均占总量的 37.2%,而 1

号机组底灰中的汞含量达到了 77.6%,较 2 号机组高出了一倍多。2 号机组尾部烟气排放出口的汞平均占总汞输入的 46.7%,与之相对的 1 号机组尾气排放的汞仅占总汞输入的 9.6%,相应的 2 号机组的平均汞脱除率为 53.4%,1 号机组的汞脱除率为 90.4%,如图 3 所示(汞脱除率为入炉煤带入的总汞与汞排放之差与入炉煤带入的总汞的比值)。

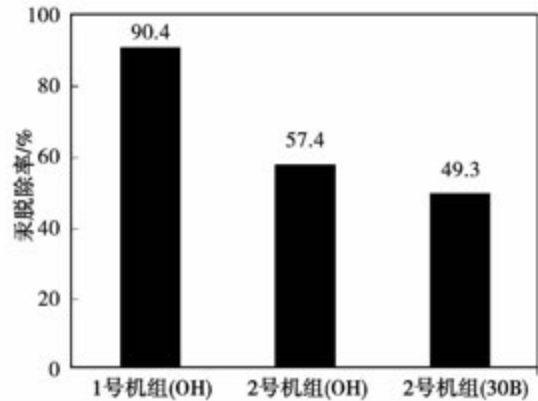


图 3 烟气处理装置对汞的脱除率的影响  
Fig. 3 Mercury removal efficiency of flue gas treatment system

从结果来看,同样带有 SCR、ESP 和 WFGD 等相同污染物脱除装置的机组,汞脱除效率呈现出较大差异。从汞在燃烧产物中含量分布来看,1 号机组的高脱汞率主要是由于其 ESP 中飞灰对汞的吸附。

### 2.4 飞灰吸附汞的原因分析

为了更进一步对 1 号机组飞灰中富集汞的原因进行分析,对 1 号和 2 号机组测试期间的飞灰和入炉煤进行了成分分析,如表 3 和表 4 所示。1 号除尘器底灰的汞含量平均达到了  $567.7 \text{ ng/g}$ ,并且  $C_{\text{Hg底灰}}/C_{\text{Hg煤}}$  为 6.7,而与之相对的 2 号机组除尘器底灰汞含量平均为  $187.47 \text{ ng/g}$ ,  $C_{\text{Hg底灰}}/C_{\text{Hg煤}}$  为 4.8。根据中国部分已测试的燃煤电厂(共 13 家未安装 SCR)电除尘器底灰中的汞含量在  $7.9 - 348 \text{ ng/g}$  之间,  $C_{\text{Hg底灰}}/C_{\text{Hg煤}}$  在 0.6 - 6.1 之间。因此可以初步判断,1 号机组燃煤种产生的飞灰可能对烟气中的汞具有很强的吸附作用。

表 3 ESP 底灰的成分分析(%)

Tab. 3 ESP bottom ash composition analysis(%)

| 机组  | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{Hg}(\text{ ng/g})$ |
|-----|----------------|-------------------------|--------------|-------------------------|----------------|----------------------|--------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| 1 号 | 53.35          | 31.26                   | 6.03         | 4.64                    | 1.41           | 0.99                 | 0.60         | 0.35                  | 0.33                   | 567.70                    |
| 2 号 | 55.14          | 23.34                   | 4.68         | 7.52                    | -              | 1.48                 | 6.82         | 1.01                  | -                      | 187.47                    |

表4 煤中微量元素的成分分析( $\mu\text{g/g}$ )

Tab. 4 Component analysis of trace elements in coal

| 机组 | Cl <sub>ad</sub> (%) | F <sub>ad</sub> | Br <sub>ad</sub> | Hg(ng/g) |
|----|----------------------|-----------------|------------------|----------|
| 1号 | 48.2                 | 46.7            | 59.6             | 84.7     |
| 2号 | 28                   | 60              | -                | 39.1     |

文献[2-4]表明,飞灰很容易吸附烟气中的 $\text{Hg}^{2+}$ ,但对烟气中的 $\text{Hg}^0$ 吸附能力一般。影响飞灰汞含量的因素主要有烟气成分、飞灰化学成分以及飞灰中未燃尽炭,如飞灰中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及 $\text{TiO}_2$ 可能促进烟气中汞的氧化和吸附,飞灰中未燃尽炭对汞具有较强的吸附作用,但目前对于飞灰成分、烟气性质对汞的吸附机理并没有较好的认识。

经过对2台机组主要影响汞脱除率的因素(包括机组容量、燃烧方式、污染物脱除装置等)进行比较分析,2台机组除了SCR脱硝催化剂不同,其余各项均无本质差异。在对入炉煤的微量元素分析中发现,入炉煤中含有一定量的F、Cl、Br等卤素,其中Br元素的含量达到 $59.6 \mu\text{g/g}$ ,高于中国煤炭中Br元素的平均含量 $9 \mu\text{g/g}$ ,但低于世界平均值 $170 \mu\text{g/g}$ [5]。1号和2号机组飞灰含碳量均在1%左右,金属氧化物中 $\text{TiO}_2$ 成分略高于2号机组,其余成分无明显差异。因此造成1号机组飞灰中富集汞的原因有可能是因为在含卤素的氧化性烟气气氛下1号机组SCR表现出对 $\text{Hg}^0$ 的强氧化性能,使得其ESP前烟气中的 $\text{Hg}^{2+}$ 比例较2号机组高,从而使得烟气中飞灰更容易吸附气态汞,减少了气态汞排放。

综上所述,初步判断1号SCR催化剂对汞的强氧化性和高卤素元素含量综合作用可能是引起1号机飞灰中吸附大量汞主要原因,但具体机理还需进一步深入研究加以确认。

### 3 结论

(1) 试验期间,1号机组和2号机组燃用煤中汞含量在 $16-185 \text{ ng/g}$ 之间,汞浓度处于我国煤中平均汞含量范围内。1号机组和2号机组尾气中汞排放浓度均小于 $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ,满足国家现行汞排放标准(低于 $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )。从排放形态看,1号机组和2

号机组排放烟气中 $\text{Hg}^0$ 占比分别达到了95.7%和84.0%。OH法和30B法测试结果相近。

(2) 煤中的汞经炉膛和烟气污染控制装置之后,在排放产物中重新分配。2台机组分布在底渣中的汞很少,不到1%;分布在脱硫产物中的汞占总量的12.7% - 16.7%,平均为14.7%,2台机组在底渣和脱硫产物中的汞分布比例基本相同。而2台机组分布在ESP底灰和烟气中的汞差异较大,2号机组底灰中的汞含量平均占总量的37.2%,而1号机组底灰中的汞含量达到了77.6%。

(3) 从现有污染物控制装置汞脱除率来看,2号机组的平均汞脱除率为53.4%,1号机组的汞脱除率为90.4%。两者差异主要可能是由2台机组安装有不同的SCR催化剂和烟气中卤素含量不同引起的。

### 参考文献:

- [1] 何胜,周劲松,朱燕群,等.钒系SCR催化剂对汞形态转化的影响[J].浙江大学学报(工学版).2010(09):1773-1780.  
HE Sheng, ZHOU Jin-song, ZHU Yan-qun, LUO Zhong-yang. Effect of vanadium based selective catalytic reduction catalysts on mercury speciation transformation [J]. Journal of Zhejiang University. 2010(09): 1773-1780.
- [2] 孟素丽,段钰锋,黄治军,等.烟气成分对燃煤飞灰汞吸附的影响[J].中国电机工程学报.2009(20):66-73.  
MENG Su-li, DUAN Yu-feng, HUANG Zhi-jun. Effect of flue gas components on mercury adsorption by coal-fired fly ash [J]. Proceedings of the CSEE. 2009(20): 66-73.
- [3] 吴成军,段钰锋,赵长遂.污泥与煤混烧中飞灰对汞的吸附特性[J].中国电机工程学报.2008(14):55-60.  
WU Cheng-jun DUAN Yu-feng ZHAO Chang-sui. Adsorption characterization of mercury by fly ashes during co-combustion of sludge and coal [J]. Proceedings of the CSEE. 2008(14): 55-60.
- [4] 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 and Fuels, 2007, 21(4): 2112-2120.
- [5] 唐修义,黄文辉.中国煤中微量元素[M].北京:商务印书馆,2004.  
TANG Xiu-yi, HUANG Wen-hui. Trace elements in coal of China [M]. Beijing: Commercial Press, 2004.

(丛敏 编辑)

from the traditional control systems and analysis were conducted. It has been found that the intelligent PID control is obviously superior to the traditional PID control, thus offering a theoretical basis for adopting the intelligent PID controllers in gas-fired boiler combustion control systems in industrial processes. **Key Words:** gas-fired boiler, combustion control system, intelligent PID (proportional, integral and differential) control, traditional PID control

2台600 MW机组烟气汞排放水平及形态比较 = **Comparison of the Mercury Emission Level and Morphology of Flue Gases From Two 600 MW Units** [刊, 汉] SHI Hao-xun (Zhejiang Zheneng Research Institute Co. Ltd., Hangzhou, China, Post Code: 310052) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2015, 30 (3). - 417 - 420

By adopting the Ontario-Hydro method and the 30B method, tested and measured were the morphology and distribution of mercury in flue gases from two 600 MW class units equipped with different SCR devices. It can be seen from the measurement results that both mercury emissions concentrations in the flue gases from the tail portions of both units are less than  $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , meeting the national current mercury emissions standard  $30.5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . The difference between the mercury contents of the ash and flue gases at the bottom of the static precipitators of the two units is relatively big. The mercury content of the ash at the bottom of unit No. 1 takes up 77.6% of the total mercury content, over one time more than that of unit No. 2. The average mercury content at the flue gas discharging port in the tail portion of unit No. 2 occupies 46.7% of the total mercury input while that of unit No. 1 only accounts for 9.6% of the total mercury input. The difference between both units is mainly attributed to the fact that the flying ash in the flue gases from unit No. 1 adsorbs more mercury in the flue gases, therefore, reducing the gas-state mercury emissions. **Key Words:** coal-fired power plant, SCR (selective catalytic reduction), mercury, removal rate

600 MW机组干式除渣系统优化应用研究 = **Study of the Optimization and Application of a Dry Type Slag Removal System for 600 MW Units** [刊, 汉] ZHENG Wen-guang, ZHU Liang-song, LIU Bo, HU Zhi-yong (Huadian Electric Power Science Research Institute, Hangzhou, China, Post Code: 310030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2015, 30(3). - 421 - 425

An optimization and applied experiment were performed of a 600 MW unit dry type slag removal system in a power plant. Through measuring the exhaust flue gas temperature of the boilers, carbon content of flying ash, carbon content of slag, temperature of the air cooling the slag when entering into the furnace, slag temperature and the quantity of