

# 燃煤电厂大气汞排放控制的必要性与防治技术分析

文 / 王书肖 张磊

目前,汞已经成为温室气体和持久性有机物后又一引人关注的全球性化学污染物,汞污染和控制问题成为全球环境问题的新热点和前沿研究领域。2002年,联合国环境规划署(UNEP)专门对全球汞污染状况进行了评估,指出“人为活动的汞排放已经明显改变了全球汞的自然循环,对人类健康和生态系统构成了严重威胁”。

## 我国燃煤电厂大气汞排放现状及控制的必要性

我国是汞使用量和排放量最大的国家,UNEP的研究报告显示,2005年中国的大气汞排放达到825吨,约占世界人为源汞排放的40%。如此大量的汞排放给我国乃至全球造成的人体健康和生态影响是不可预知的,也给我国环境外交带来了新的挑战。燃煤是我国大气汞排放的最重要来源,及时开展燃煤电厂大气汞排放控制对缓解国际汞减排压力和改善国内大气环境都至关重要。

2008年,我国燃煤电厂产生的大气汞超过220吨。尽管除尘、脱硫装置去除了相当一部分汞,实际排放的大气汞仍超过110吨。随着经济的快速发展,我国电力煤炭消耗将持续增加。预计2020年我国燃煤电厂发电量达到4.2万亿~6.1万亿千瓦时,发电用煤消耗量达到18.4亿~26.9亿吨煤。如果不采取任何控制措施,2020年我国燃煤电厂产生的大气汞将高达310~450吨,面临巨大的汞减排压力。

由于燃煤电厂排放的汞60%以上是 $Hg^0$ ,而 $Hg^0$ 在大气中停留时间较长,可以在数千千米内传输,因此,我国燃煤电厂的大气汞排放受到全球的关注。UNEP已经将汞作为一种全球性污染物正式纳入环境外交。在2009年2月召开的UNEP第25届理事会会议上,与会各方就制定具有法律约束力的汞污染国际条约达成共识。2010

年6月,政府间谈判委员会启动了全球汞公约谈判,拟于2013年初完成公约制定。我国政府也高度重视汞污染防治工作。2009年国务院下发的《国务院办公厅转发环境保护部等部门关于加强重金属污染防治工作指导意见的通知》中将汞污染防治列为工作重点,2010年5月又发布《国务院办公厅转发环境保护部等部门关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》,进一步提出建设火电机组烟气脱硫、脱硝、除尘和除汞等多污染物协同控制示范工程。2010年9月,环境保护部联合五大电力集团,启动了燃煤电厂大气汞污染控制试点工作,为火电厂大气汞排放限值的实施提供技术储备。

## 燃煤电厂大气汞污染控制技术

### 燃烧前脱汞技术

燃烧前脱汞措施主要包括洗煤、配煤、煤炭改质及使用煤添加剂。传统的物理洗煤通常可以将不可燃矿物质夹带的汞去除,但不能去除煤中与有机碳结合的汞。受煤种和煤中汞的存在形态影响,物理洗煤的脱汞效率在3%~64%之间变化,平均除汞率约为21%。

燃煤烟气中汞分为 $Hg^0$ 、 $Hg^{2+}$ 和 $Hg^p$ 。其中 $Hg^{2+}$ 是水溶性的,很容易在烟气脱硫设施中被捕集。所以,烟气脱硫设施的汞捕获效率很大程度上取决于烟气脱硫设施入口处氧化汞的含量。烟煤在烟气中生成的氧化汞远比次烟煤生成的氧化汞多。因此,通过混煤可以大幅度提高脱汞效率。当烟气脱硫系统上游安装有选择性催化还原系统(SCR)时,混煤对脱汞效率的改善效果更为显著。另一种配煤形式是将生物质或废物与煤混烧,如次烟煤与高氯生物质如鸡粪混烧,可减少80%的汞。

煤改质的典型方法是K-燃料工艺。该工艺

燃煤是我国大气汞排放的最重要来源,及时开展燃煤电厂大气汞排放控制对缓解国际汞减排压力和改善国内大气环境都至关重要。

是一种燃烧前多污染物控制工艺，不仅可以降低颗粒物、二氧化硫和氮氧化物排放，还可减少汞的排放。K-燃料燃烧前多污染物减排技术将经物理洗选后的煤炭进行热处理，在240和340千帕条件下，使煤中的汞释放到湿气中，进而用活性炭吸附床捕获。含汞的活性炭在有毒物质填埋场进行处理。K-燃料工艺可以降低10%~30%的灰分、10%~36%的硫和25%~70%的汞。

加入卤素化合物可使烟气中的汞氧化，提高大气污染控制设施的脱汞效果。这些添加剂可喷在给煤上，送入锅炉，或在磨煤机上游以固态形式添加。溴比氯更有优势，对14家燃用低氯煤的机组进行的测试表明：煤中加入25~300ppm的溴化物，可生成90%以上的氧化汞。但是，添加卤素化合物可能导致锅炉和湿法烟气脱硫的腐蚀性，并影响粉煤灰的性质和再利用，需开展进一步的研究以确保它不给电厂带来负面影响。

#### 燃烧中脱汞措施

燃烧中除汞是通过改变燃烧状况降低烟气中汞浓度，或者通过改变烟气特性从而使烟气中的汞更容易被下游烟气净化装置去除。目前，有关燃烧过程中脱除汞的研究很少，但是，针对其他污染物采用的一些燃烧控制技术有利于汞的脱除。流化床燃烧方式能降低烟气中汞的排放，飞灰再注入、活性炭吸附剂注入和钙吸附剂注入也是燃烧中除汞的几种主要手段，其主要原理都是加强汞在颗粒物或吸附剂表面的吸附以增加颗粒态汞的比例，由此提高烟气总汞在除尘设备中的去除率。

#### 除尘脱硫脱硝设备的协同除汞

利用静电除尘器(ESP)和布袋除尘器(FF)可以高效地捕获烟气中的颗粒物。电除尘器的除尘效率一般可达到99%以上。这样，烟气中以颗粒形式存在的颗粒态汞可同时得到脱除。但一般认为，颗粒汞占煤燃烧中汞排放总量的比例小于5%，且这部分汞大多存在于亚微米颗粒中，而一般电除尘器对这部分粒径范围的颗粒脱除效率很低，所以电除尘器的脱汞能力有限。但使用高氯煤的锅炉，烟气中会产生更多的未燃尽碳(UBC)，氯和碳会促使氧化汞和颗粒汞的形成，使静电除尘器获得大约45%以上的脱颗粒态汞效率。对于一些含有高UBC组分的烟煤，除尘设备对汞的去

除率甚至可达80%。但是由于未燃尽碳会造成能量的损失，总的来说，需要在电厂整体运行效率和汞去除率间寻找一个平衡。

对冷端电除尘器而言，由于烟气经过省煤器，温度得到降低，在烟气冷却过程中，汞经历一系列物理和化学变化，部分凝结在飞灰颗粒表面上，与热端除尘器相比，冷端电除尘器用于脱除颗粒态汞更为有效，除汞效率大约为30%。布袋除尘器要比静电除尘除汞率更高，而且能更有效地去除细小颗粒物。布袋除尘过程中气体与飞灰接触的时间要比在静电除尘里更长，因此它促进了汞在飞灰中的吸收。此外，布袋除尘器还提供了更好的接触环境，因此布袋除尘器能去除绝大部分的颗粒态汞和一部分氧化汞。美国报道的布袋除尘器的平均脱汞效率为80%~90%。

气态 $Hg^{2+}$ 通常是水溶性的，因此可以被湿法脱硫设施有效地脱除。有实验数据表明，石灰石湿法烟气脱硫系统可以捕获90%以上的氧化汞。但是，在一些条件下，氧化汞可能会在湿法烟气脱硫中还原成元素汞，然后再被释放出去。在湿法烟气脱硫中随着液体中汞含量的增多，汞的再释放潜力变大。因此，在湿法烟气脱硫中，优化协同脱汞效果的策略主要是防止汞的再释放。使用添加剂，如硫化物试剂，可以减少氧化汞还原成元素汞的数量，以使脱汞效率保持在77%以上。

利用催化剂使烟气中的 $Hg^0$ 转化为 $Hg^{2+}$ ，可以大大提高脱汞效率。选择性催化还原脱硝反应是在催化剂的表面发生的。在一定条件下，选择性催化还原催化剂，可以促进元素汞氧化生成氧化汞，改变汞的化学形态。因此，选择性催化还原装置本身虽然不能除汞，但是增加了湿法烟气脱硫上游 $Hg^{2+}$ 的比例，进而提高了湿法烟气脱硫的脱汞效率，从而达到协同除汞的效果。选择性催化还原对 $Hg^0$ 的氧化取决于煤的氯含量、催化剂种类、氨的浓度等因素。

#### 专门脱汞技术

为了取得高效烟气脱汞效率，已经开发了一些强化脱汞技术，主要是吸附剂喷射脱汞技术。吸附剂喷射技术是利用吸附剂对汞的吸附作用，将气态汞转化为颗粒态汞，并在除尘设备中去除。国外大部分研究集中在高效、经济的吸收剂的研

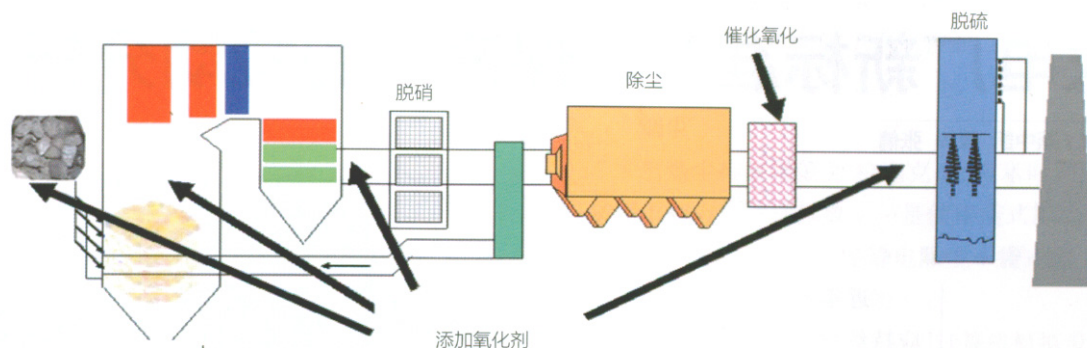


图1 大气汞排放控制技术在燃煤电厂的应用

制,主要包括活性炭、飞灰、钙基吸收剂等,应用最广的是活性炭。

用活性炭吸附烟气中的汞可以通过以下两种方式:一种是在除尘装置前喷入粉末活性炭(PAC),另一种是将烟气通过活性炭吸附床。在活性炭改性方面,研究者运用化学方法将活性炭表面渗入氯、溴或者碘,以增强活性炭的活性。由于氯、溴或者碘与汞之间的反应能防止活性炭表面的汞再次蒸发逸出,可提高吸附效率。适当增加活性炭的喷射量,或者使用经溴化或氯化的活性炭,可以达到90%以上的汞去除率,但是该技术的主要问题是脱汞成本高。

#### 汞排放限值的实施对电力行业的影响

为支持国内大气汞污染防治和国际汞公约的履约工作,《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223—2011)控制的大气污染物除原排放标准中的二氧化硫、氮氧化物和烟尘3种污染物外,还新设置了汞及其化合物的排放限值。自2015年1月1日起,燃煤锅炉执行0.03毫克/立方米的汞排放限值。该限值与德国2004年修订的《大型燃烧装置法》(GFAVO)中的限值相同。

我国大部分燃煤电厂排放烟气的汞浓度在0.2~22.8微克/立方米,只有两个电厂由于煤质原因排放烟气的汞浓度超过30微克/立方米。由于新标准加严了燃煤锅炉二氧化硫、氮氧化物和烟尘的排放限值,预计到2020年,我国燃煤电厂高效除尘、选择性催化还原烟气脱硝和湿法脱硫的比例将进一步提高。排放烟气汞浓度超过限值的电厂,可以采用烟气脱硝+静电除尘/布

表1 各种脱汞技术的投资和运行成本比较

方法	初投资成本	运行与维护费用
K-燃料煤处理	高	中等
混煤	很低	很低
煤添加剂	很低	低
静电除尘升级	低	无
烟气脱硫协同效应最大化	很低	低
选择性催化还原效应最大化	中等	中等
活性炭喷射脱汞	低	很高

袋除尘+湿法烟气脱硫的组合技术,实现汞污染的协同控制。个别电厂如采用协同控制还未达标,可采用煤粉/炉内/烟道添加卤化物或强化催化氧化等措施提高湿法脱硫的脱汞效率(如图1所示)。在采取上述措施仍不能达标的情况下,可考虑采用活性炭喷射吸附脱汞技术。

利用活性炭控制汞排放涉及投资成本、吸附剂成本和处置成本。投资成本约3.6美元/千瓦;活性炭价格通常在每磅0.39~0.95美元,处理成本大致在19美元/吨。此外,活性炭污染造成的飞灰销售损失的成本大约在20美元/吨。考虑飞灰销售损失,对于500兆瓦的机组,活性炭脱汞系统的年运行和维护费用超过200万美元。各种脱汞技术的投资和运行费用比较如表1所示。

为了实施汞排放限值,各级环境保护主管部门和燃煤电厂必须具备燃煤烟气中汞的监测能力。但目前我国与排放标准相对应的监测方法体系尚不健全,有待于进一步研究开发。①B

【基金项目:国家自然科学基金(21077065)】  
(王书肖系清华大学环境学院教授;张磊,清华大学环境学院)