

一座高灰无烟煤电厂的大气汞排放特征

唐黎^{1,2} 刘鸿雁¹ 冯新斌² 李仲根^{2*} 傅成诚³ 王浩³ 陈吉² 王盛⁴

(¹贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; ²中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

³贵州省环境监测中心站, 贵阳 550081; ⁴中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074)

摘要 燃煤电厂是我国当前最重要的大气汞排放源之一, 而对于无烟煤电厂的研究不多。本研究通过安大略方法采集贵州省一座燃烧高灰无烟煤电厂的烟气, 并同步采集煤炭、石灰石、底渣、飞灰、脱硫石膏等固体样品, 对大气汞排放特征和汞质量平衡进行了现场测试。结果表明, 锅炉类型和污染控制设施组合为煤粉炉+选择性催化还原脱硝+静电除尘+石灰石湿法脱硫的燃煤电厂, 外排烟气汞平均含量为 $0.60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 远低于国家燃煤电厂的汞排放标准 $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由于煤炭灰分较高, 导致该电厂汞在除尘前的烟气中主要以颗粒态为主, 因此烟气中的大部分汞(84.57%)是通过静电除尘器脱除的, 另外 12.58% 的汞是通过脱硫石膏脱除的, 整个电厂的总汞脱除效率为 97.15%, 汞的排放因子为 $3.87 \text{ mg Hg} \cdot \text{t}^{-1} \text{煤}$, 处于已有报道的较低水平。最终外排的烟气 82.7% 为 Hg^0 , 16.6% 为 Hg^{2+} , 0.8% 为 Hg^{p} 。

关键词 燃煤电厂; 无烟煤; 汞排放; 脱汞效率

Mercury emissions from a coal-fired power plant burning high ash content anthracite coal.

TANG Li^{1,2}, LIU Hong-yan¹, FENG Xin-bin², LI Zhong-gen^{2*}, FU Cheng-cheng³, WANG Hao³, CHEN Ji², WANG Sheng⁴ (¹College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; ²State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; ³Guizhou Environmental Monitoring Center, Guiyang 550081, China; ⁴Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China).

Abstract: Coal-fired power plant (CFPP) is one of the most important atmospheric mercury (Hg) sources in China, while studies on the burning anthracite coals of the CFPPs were inadequate. In this study, we investigated the atmospheric Hg emissions and mass balance of a CFPP that burned high ash content anthracite coal in southwestern China. Flue gas was sampled with the Ontario Hydro Method (OHM), and solid samples such as coal, limestone, bottom ash, fly ash, and gypsum were also collected. The CFPP is a pulverized coal (PC) boiler equipped with selective catalytic reduction (SCR), electrostatic precipitator (ESP) and wet flue gas desulfurization (WFGD). The results showed that total Hg content in the flue gas of the final discharging point was $0.60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, much lower than the national emission limit ($30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). Due to the high ash content in the flue gas, particulate bounded mercury were the main form in flue gas before ESP, hence resulting in a high Hg removal efficiency through ESP. The total Hg removal efficiency for this CFPP was 97.15%, of which, 84.57% was obtained by ESP, 12.58% through WFGD. The Hg emission factor of this CFPP was $3.87 \text{ mg Hg} \cdot \text{t}^{-1} \text{coal}$, which was at lower level among those previously reported. Among the Hg emitted from the CFPP 82.7% was in gaseous elemental form (Hg^0), 16.6% in gaseous oxidized form (Hg^{2+}) and 0.8% in particulate bound form (Hg^{p}).

Key words: coal-fired power plant; anthracite coal; Hg emission; mercury removal efficiency.

贵州省环保厅环保专项项目、国家重点基础研究发展计划项目(2013CB430001)和国家自然科学基金项目(41373056)资助。

收稿日期: 2015-08-17 接受日期: 2016-02-26

* 通讯作者 E-mail: lizhonggen@vip.skleg.cn

汞及其化合物均具有生物毒性。汞进入自然环境的来源分为自然源和人为源,前者包括火山喷发、地热活动、土壤和水体表面释放等,后者则包括化石燃料燃烧、有色金属冶炼等(Pirrone *et al.*, 2010; 冯新斌等, 2011)。人为活动的增加被认为是近二百年环境中汞增加的罪魁祸首(Mason *et al.*, 1994; Hudson *et al.*, 1995),而燃煤则是近三四十年来增加最为迅速和最为重要的人为大气汞排放源(Streets *et al.*, 2011)。当前全球约24%的人为大气汞排放来自于燃煤(UNEP, 2013),而我国这一比例高达48%(Zhang *et al.*, 2015)。长期以来,我国以煤炭作为主要的能源,占一次能源的70%左右,煤炭的消耗量从1980年的6.3亿t增加到2012年的35.2亿t(国家统计局能源统计司, 2013),目前我国约50%的煤炭用于发电,这使燃煤电厂成为我国非常突出的人为汞排放源(Tian *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2015)。煤炭在高温燃烧过程中,赋存在煤中的绝大部分汞会以气体形式释放出来。在燃煤电厂的烟道气中,随着烟气流出锅炉,温度下降,烟气中的部分气态汞会通过吸附在固体颗粒物上(如底渣、飞灰)或吸收进入吸收液/吸收渣中(如湿法脱硫浆液-脱硫石膏)而排除,其余则直接排入大气(Galbreath *et al.*, 2000)。进入大气中的汞其环境行为主要受汞的化学形态影响,如气态活性汞(Hg^{2+} , GOM)和颗粒态汞(PBM)易于随大气干湿沉降过程在排放源附近沉降,造成局部的环境汞污染(王晓浩等, 2011; 梁隆超等, 2015),而气态元素汞(Hg^0)由于化学反应活性较低和较高的挥发性,因此很难通过干湿沉降过程从大气中清除,大气居留时间可达1年,可在大气中进行长距离的传输(Schroeder *et al.*, 1998)。因此,汞作为一种全球污染物,大气排放问题受到了全球越来越多的重视。随着2013年关于控制汞的人为源排放和使用的水俣公约的签署,汞的全球减排已成为现实问题。中国的燃煤行业大气汞排放研究对于中国履行国际汞公约,实现人为源大气汞排放控制有着重要意义。

我国燃煤电厂的汞排放研究起步较晚,目前的实测数据仍偏少,加之我国煤炭资源种类丰富,不同地区的煤质(如煤炭类型、汞-灰分-硫-卤素等含量)差异也较大,以及近10年来我国燃煤电厂在脱硫、脱硝等方面的长足进步,使得安装了这些常规污染控制设施的燃煤电厂也具有非常高的协同脱汞效率(Wang *et al.*, 2010a),因此,我国早年的一些实测数

据需要及时更新,对于不同的煤炭类型和污染控制设施组合的测试数据也需要不断完善。另外,我国的燃煤电厂污染物排放标准也越来越严格,在2013年7月1日更新的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011)中,首次引入了汞的排放限值,规定燃煤锅炉烟气排放的汞及其化合物的排放限值为 $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,该项条款已于2015年1月1日生效。因此,准确掌握我国的燃煤电厂汞控制效果、排放水平、排放形态以及潜在的环境影响对于更新我国的人为源汞排放清单以及制定相应的汞排放控制策略具有重要的科学和现实意义。

贵州省位于我国西南地区,是长江以南最大的产煤省份,煤炭储量约500亿t,且以无烟煤为主(《中国煤炭志》编纂委员会, 1994; 王永勤, 2001),煤炭灰分和硫含量普遍高于全国其他地区,2013年度消耗煤炭1.45亿t,另外还向其他省份输出0.51亿t,全省消耗的煤炭有39.8%用于火力发电厂(贵州统计年鉴, 2013)。目前国内外报道的燃煤电厂汞排放,大部分侧重于烟煤电厂(Zhang *et al.*, 2012)。本研究对贵州省一座燃烧无烟煤的燃煤电厂开展了现场汞排放实测研究,采集了不同常规污染物控制设施前后的烟气样品,以及煤炭和燃烧后的固体产物样品,通过对烟气和固体样品汞含量的测定,结合物料输入/输出信息,计算了汞的排放形态及排放因子,为丰富和完善我国燃煤电厂的汞排放信息提供基础的数据支撑。

1 样品采集与分析

现场采样时间为2014年8月,燃煤电厂位于贵州省西北部,该电厂已建有4台300 MW火力发电机组,分别于2006年7月至2007年10月间投产,4台锅炉都为粉煤炉(pulverized coal boiler, PC),污染控制设施有静电除尘设备(electrostatic precipitator, ESP)、选择性还原催化法脱硝设备(selective catalytic reduction, SCR)和石灰石湿法脱硫设备(wet flue gas desulfurization, WFGD)。本研究对该电厂的1号炉系统进行了样品采集,采样时锅炉的运行负荷为165 MW,电厂以当地产的无烟煤为燃料。

1.1 烟气样品采集和分析

烟气样品采用安大略方法(Ontario Hydro Method, OHM)采集,该方法可区分出烟气中的颗粒态汞(Hg^p)、气态二价汞(Hg^{2+})及气态零价汞(Hg^0)3种形态汞(ASTM, 2008),这对于了解和评价燃煤电

厂烟气中汞的浓度变化和形态转化、不同污染控制设施的脱汞效果以及汞排放进入大气后的环境行为非常重要。颗粒态汞(Hg^{p})是结合在烟气颗粒物上的汞,利用石英滤膜捕集;气态二价汞(Hg^{2+})和气态零价汞(Hg^0)是石英滤膜过滤后的烟气,分别被 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$ 和 $10\%(v/v)\text{ H}_2\text{SO}_4+4\%(m/v)\text{ KMnO}_4$ 的吸收液捕集的汞。按照上述方法,在电厂的4个烟气采样点位(脱硝前-SCRinlet、除尘前-ES-Pinlet、脱硫前-FGDinlet和脱硫后-FGDoutlet)各采集3组烟气样品,每组烟气采集时间为 $1\sim2\text{ h}$,采集烟气流约 1 m^3 ,利用两套安大略采样仪现场采样,其中脱硝前和脱硫后两个点是同步采集,除尘前和脱硫前是同步采集。

烟气吸收液样品采集后在电厂内的实验室现场进行预处理和汞分析测定,测汞仪为F732型冷原子吸收光谱仪,测定时,向预处理后的吸收液中加入 SnCl_2 还原剂,使吸收液中的 Hg^{2+} 转换为 Hg^0 蒸气,直接读取仪器的吸光度数值进行测定。测汞仪以空白样和汞的标准溶液制定标准曲线。以每个采样点3组结果的平均值作为该点的最终值进行讨论和分析。

1.2 固体样品采集和分析

在烟气样品采样的同时,采集该台锅炉的煤炭、石灰石和燃煤固体产物,如底渣、飞灰(静电除尘器灰)和脱硫石膏等样品。固体样品装入聚乙烯密封袋中,带回实验室,进行晾干、磨碎、过100目尼龙筛后,利用Lumex测汞仪(RA-915+塞曼效应汞分析仪和配套PYRO-915热解装置,俄罗斯产)进行汞含量测定(王翠萍等,2010)。该仪器的工作原理为:取 $0.1\sim0.5\text{ g}$ 样品在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下热解,样品中的各种形态 Hg 转化为 Hg^0 蒸气,通过冷原子吸收测汞仪测定,每个样品测定 $3\sim5$ 次,取平均值作为该样品的 Hg 含量。

1.3 其他参数的收集与测定

采样期间,收集电厂的机组锅炉运行负荷及相关物料输入/输出信息,用其计算汞的质量平衡及排放因子。煤炭的元素分析(C、H、N含量),用元素分

析仪(vario MACRO cube)进行测定,煤炭总硫含量利用艾士卡法测定(GB/T 214—2007),水分、挥发分、灰分和固定碳指标利用国标法测定(GB/T 212—2008)。燃煤飞灰的主要组分进行利用XRF方法测定(熔片法,PANalytical AXIOS PW4400),飞灰中的未燃碳含量(unburned carbon, UBC)用元素分析仪测定。以上测试过程中均带有相应的煤炭和飞灰标准物质进行质量控制。烟气氧含量利用便携式烟气参数测定仪(德图350型)测定。

1.4 样品测试质量保证

对于烟气样品,所有采样特氟龙管线和玻璃器皿在采样前用 $20\%\text{ HNO}_3$ 浸泡过夜和用去离子水清洗,以降低汞的空白。野外采样前,进行化学试剂和采样系统的汞空白测试,结果显示,除了硫酸略含一定汞外($1.2\text{ ng Hg}\cdot\text{mL}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$),其他试剂汞空白均可忽略不计,室内大气的采样系统空白约为 $0.05\text{ }\mu\text{g Hg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

固体样品的测试过程中,利用不同标准物质(煤炭:NIST 1632d;飞灰:NIST 1633b, NIST 1633c, GBW 08401和土壤:GBW 07405)进行质量控制,标准物质的汞含量测定值与推荐值相对误差在 $\pm10\%$ 以内。

2 结果与分析

2.1 煤炭的工业分析和元素分析

由表1可见,电厂使用煤炭的挥发分 6.8% ,属于无烟煤;灰分 42.3% ,属于高灰煤($A_{\text{d}}>29.0\%$);硫的含量为 1.18% ,属中硫煤($1\%\sim2\%$),汞含量为 $(135\pm41)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,该电厂煤炭汞含量与我国煤炭平均水平($100\sim200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)相当(黄文辉等,2002;Zheng *et al.*, 2007)。总体而言,该电厂使用的煤炭属于高灰、中硫及中等热值的劣质无烟煤。

2.2 固体样品的汞含量及飞灰组分

相较于煤炭,电厂的底渣汞严重亏损,汞含量低于 $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,而飞灰中的汞明显富集,汞含量是入炉煤炭汞含量的 $3\sim4$ 倍,平均含量值达 $429\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表2)。汞在石灰石中的含量也较低,仅为 19.6

表 1 电厂煤炭样品的工业分析和元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal from the studied CFPP

项目	工业分析					元素分析				
	水分 (%)	挥发分 (%)	灰分 (%)	固定碳 (%)	低位发热值 ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	碳 (%)	氢 (%)	氮 (%)	硫 (%)	汞 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
煤炭	3.9 ± 0.4	6.8 ± 0.5	42.3 ± 2.5	47.4 ± 2.4	19.0 ± 2.6	48.9 ± 6.7	2.3 ± 0.3	0.7 ± 0.1	1.2 ± 0.2	135 ± 41

$n=4$,空气干燥基。

表 2 电厂固体样品的汞含量
Table 2 Hg contents in solid samples from studied CFPP

项目	含量范围 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值 \pm 标准偏差 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	样品量
煤炭	91~191	135 \pm 41	4
底渣	0.8~2.0	1.2 \pm 0.6	4
飞灰	403~451	429 \pm 24	3
石灰石	20	20	1
脱硫石膏	160~176	167 \pm 7	4

$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 电厂烟气脱硫石膏汞含量平均为 167 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相对于石灰石增加了约 7 倍。

对电厂所有燃煤飞灰样品进行 XRF 分析和未燃碳测定, 结果显示, 该电厂不同飞灰样品的主量组分含量极为相近, 平均值结果列于表 3。可以看出, 电厂飞灰的主要组分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 , 含量依次为 44.9%、28.2% 和 8.91, 而飞灰未燃碳 (UBC) 的含量为 5.62%, 高于一般煤粉炉电厂 1%~3% 的含量。

2.3 烟气中的汞含量及形态

电厂不同污染设施前后烟气汞含量及形态比例结果列于表 4 和图 1 中。电厂脱硝前总汞含量平均为 $(24.49 \pm 3.48) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 范围为 21.39~28.26 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 经过除尘后, 总汞含量显著下降到 $(0.77 \pm 0.18) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 经过湿法脱硫设施后, 最终排放进入大气的总汞含量平均为 $(0.60 \pm 0.10) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 总汞的脱除效率达 97.6%。总汞外排浓度远低于我国《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011) 中对汞及其化合物的排放限值 30 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。电厂烟气中的 3 种形态汞含量在不同的污染控制设施前后也有很大差别 (表 4 和图 1)。在脱硝前, 主要为 Hg^{p} (56.1%), Hg^0 占 25.0%, Hg^{2+} 占 18.9%; 到除尘前, Hg^0 和 Hg^{2+} 比例分别降低到 4.2%、9.7%, Hg^{p} 比例上升到 86.1%。该电厂在除尘前烟气汞主要以颗粒态为主, 这可能是和该电厂煤炭灰分较高有关, 在烟气温度从脱硝入口到电除尘器的降温过程中 (从 345 $^{\circ}\text{C}$ 下降到 138 $^{\circ}\text{C}$), 烟气中的气态汞通过物理或化学吸附等作用固定在飞灰中, 形成 Hg^{p} , 飞灰中的未燃炭对于烟气气态汞的吸附具有重要作用, 未燃炭含量越高, 飞灰汞含量也越高 (Goodarzi, 2005; Lu

et al., 2007; 段钰锋等, 2008)。经过除尘器后, Hg^{p} 几乎被完全 (99.9%) 去除。 Hg^0 和 Hg^{2+} 的比例在除尘后分别上升到 43.24% 和 56.64%, 经过湿法脱硫设施后, 由于 Hg^{2+} 具有水溶性, 绝大部分被湿法脱硫浆液所吸收, 导致脱硫石膏中的汞含量远高于脱硫剂石灰石, 同时也导致 Hg^0 占烟气中总汞的比例大幅上升。最终排放到大气中的汞, 以 Hg^0 为主, 为 82.7%, Hg^{2+} 比例下降到 16.6%, 而 Hg^{p} 仅为 0.8%。在一般电厂中发现的经过 SCR 后, 烟气中的大量 Hg^0 被转化为 Hg^{2+} 的现象 (Yang *et al.*, 2007; Cao *et al.*, 2007), 在该电厂中并未发现, 这可能是由于该电厂除尘前绝大部分为颗粒态汞, 气态汞比例较低, 经过 SCR 以后, 虽然有一定的气态 Hg^0 转化为 Hg^{2+} , 但由于 Hg^{2+} 很容易吸附到颗粒物上 (Galbreath *et al.*, 2000), 因此总体上表现出 Hg^{2+} 通过 SCR 后总浓度并没有增加, 这一现象在国内外的一些电厂中也有所发现 (Benson *et al.*, 2005; 张辰等, 2013)。

2.4 电厂常规污染控制设施的协同脱汞效率

电厂不同常规污染控制设施对不同形态汞的协同脱除效率, 可由下式进行计算:

$$\eta_{\text{Hg}} = \frac{(\text{Hg}_{\text{inlet}}^{\text{x}} - \text{Hg}_{\text{outlet}}^{\text{x}})}{\text{Hg}_{\text{inlet}}^{\text{x}}} \times 100\%$$

式中, η_{Hg} 为脱汞效率; $\text{Hg}_{\text{inlet}}^{\text{x}}$ 和 $\text{Hg}_{\text{outlet}}^{\text{x}}$ 分别为进入污染控制设备之前和之后烟气中的某种汞形态 (如 Hg^{2+} 、 Hg^0 、 Hg^{p} 及总汞) 的含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)。通过计算, 可得到该电厂不同污染设施及组合对汞脱除的效率, 列于表 5。可见, 整个电厂对总汞的脱除率到达 97.56%, 其中 Hg^{2+} 为 97.76%、 Hg^0 为 91.45%、 Hg^{p} 为 99.97%。 Hg^{p} 在经过 SCR 时含量增加, 这是由于温度显著下降导致气态汞吸附到颗粒物上所致, 因此 Hg^{p} 的脱汞效率为负值 (-18.42%); 而 Hg^0 和 Hg^{p} 在经过湿法脱硫装置时, 含量也有所增加, 其原因为脱硫浆液中的一些还原性物质将吸收的 Hg^{2+} 还原为 Hg^0 (Chang *et al.*, 2003; 武成利, 2010), 导致脱硫塔出现 Hg^0 的二次排放问题 (脱除效率为 -50.49%), 以及由于石灰石浆液的喷入, 使烟气颗粒物增加进而导致 Hg^{p} 含量增加, Hg^{p} 绝对含量由除

表 3 电厂燃煤飞灰主要矿物组分及未燃碳含量平均值 (%)
Table 3 Major mineral compositions and unburned carbon content in fly ashes from CFPP

项目	LOI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	P_2O_5	TiO_2	UBC
飞灰	6.94	44.9	28.2	8.9	0.8	2.6	2.1	1.6	0.06	0.23	2.85	5.62

LOI 为烧失量, 是飞灰在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧后失去的重量百分比, 代表飞灰加热分解的气态产物 (如 H_2O 、 CO_2 等) 和有机质含量的多少。

表 4 电厂不同污染物控制设备前后烟气汞含量和形态以及相关的烟气参数

Table 4 Hg concentration and speciation in flue gas before and after different APCDs and other flue gas parameters for the CFPP

采样点位置	统计值	烟气中不同形态汞含量 (μg·m ⁻³)				烟气中不同形态汞比例(%)			采样体积 (m ³)	烟气温度 (℃)	烟气含水率 (% ,v/v)	烟气氧含量 (%)
		Hg ²⁺	Hg ⁰	Hg ^P	合计	Hg ²⁺	Hg ⁰	Hg ^P				
脱硝前 (n=3)	范围	2.73~6.26	1.68~11.45	4.98~19.42	21.39~28.26	11.47~23.17	7.067~53.23	23.30~81.47	0.825~0.896	340~349	6.67~7.18	4.75~6.09
	平均值±SD	4.65±1.78	5.73±5.09	14.11±7.94	24.49±3.48	18.93±6.48	25.00±24.98	56.08±29.78	0.861±0.036	345±5	6.92±0.26	5.35±0.23
除尘前 (n=3)	范围	1.25~2.25	0.64~0.83	11.32~21.57	13.92~23.61	5.32~12.76	3.18~5.93	81.31~91.55	0.794~0.917	130~145	5.49~6.57	6.27~7.09
	平均值±SD	1.76±0.50	0.75±0.10	16.71±5.15	19.22±4.91	9.75±3.92	4.15±1.55	86.11±5.04	0.855±0.062	138±8	6.01±0.54	6.68±0.17
除尘后 (n=3)	范围	0.33~0.63	0.31~0.35	0.00~0.00	0.64~0.98	51.29~64.13	35.87~48.71	0.00~0.37	1.144~1.245	129~135	5.58~6.05	-
	平均值±SD	0.45±0.16	0.33±0.02	0.00±0.00	0.77±0.18	56.64±6.68	43.24±6.62	0.12±0.22	1.179±0.057	133±3	5.83±0.24	-
脱硫后 (n=3)	范围	0.05~0.18	0.45~0.53	0.00~0.01	0.54~0.71	8.45~24.66	74.48~90.93	0.62~0.86	1.180~1.299	44~45	8.05~9.95	7.49~8.30
	平均值±SD	0.10±0.07	0.49±0.04	0.00±0.00	0.60±0.10	16.60±8.10	82.70±8.20	0.80±0.10	1.230±0.062	44±1	8.99±0.95	7.88±0.22

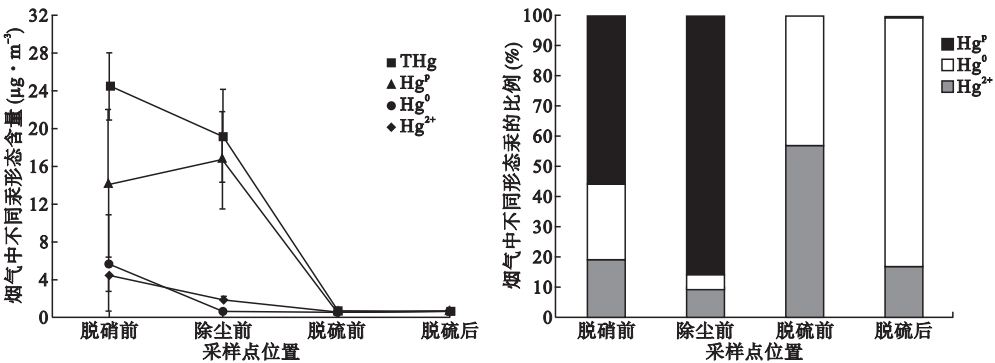


图 1 电厂不同采样点烟气中不同形态汞的含量 (a) 及各种形态汞的比例 (b)

Fig.1 Content of different speciated Hg in flue gas and the percentage of different speciated Hg in flue gas at different sampling locations

THg: 总汞; Hg^P: 颗粒态汞; Hg⁰: 气态元素汞; Hg²⁺: 气态二价汞。

尘后的 0.0009 μg·m⁻³增加到脱硫后0.0046 μg·m⁻³,因而湿法脱硫塔对 Hg^P的脱除效率为-424%。其他形态汞在不同污染控制设施中均具有比较明显的去除效率,如 ESP 对 Hg^P的去除率高达 99.99%, SCR 对 Hg⁰的脱除率高达86.91%,WFGD 对 Hg²⁺的去除率高达 76.62%。SCR 原则上仅对的汞形态转化有一定作用,对汞的总量没有去除作用,本研究中出现的 SCR 对总汞的脱除效率约 20%,可能由于 SCR 后有少量的飞灰是通过省煤器排出的,而这一部分汞在本研究中没有测定,另外一种原因,就是脱硝前和除尘前两个点的采样不是同步的,因此,烟气

表 5 不同污染控制设施对汞的脱除效率 (%)

Table 5 Hg removal efficiency by different air pollution control devices (%)

污染控制设施	Hg ²⁺	Hg ⁰	Hg ^P	THg
SCR	62.15	86.91	-18.42	21.53
ESP	74.71	56.62	99.99	95.99
WFGD	76.62	-50.49	-423.86	22.42
SCR+ESP+FGD+WFGD	97.76	91.45	99.97	97.56

汞含量可能出现一定的波动。

2.5 燃煤电厂汞的输入/输出

通过对电厂汞输入输出量进行计算(表 6),显示汞的输出/输入平衡系数为112%,说明汞的质

表 6 烟煤电厂汞的输入/输出质量平衡表

Table 6 Mass balance of Hg in the studied CFPP

项目	物料名称	物料输入/ 输出量 (t·d ⁻¹)	汞含量 (μg· kg ⁻¹)	汞输入/ 输出量 (g·d ⁻¹)	汞输入 输出 比例 (%)	汞总 输入/ 输出量 (g·d ⁻¹)
汞输入	煤炭	2598	135	318	98.90	322
	石灰石	180	20	3.53	1.10	
汞输出	底渣	125	1	0.15	0.04	359
	飞灰	707	429	303	84.57	
	脱硫石膏	306	167	45	12.58	
	外排烟气 *	16800000	0.60	10	2.81	
汞输出/输入 比例(%)				112		
汞排放因子 1 mg Hg · t ⁻¹ coal				3.87		
汞排放因子 2 μg Hg · (kW · h) ⁻¹				2.54		
外排烟气流量单位: t ³ · h ⁻¹ 汞浓度单位: μg · t ⁻³						

* 外排烟气流单位为 m³·d⁻¹,汞浓度单位为 μg·m⁻³。

量平衡计算比较理想(一般认为70%~130%是可以接受的)(段钰锋等,2008;张辰等,2013)。电厂输入锅炉系统的汞,最主要的来源为煤炭,输入比例>98.90%,而石灰石的输入比例为1.10%。输出的汞最主要为飞灰,比例达84.57%。另外,电厂还有12.58%的汞是通过湿法脱硫设备脱除的,最终外排进入大气的汞仅占输入汞的2.85%。该电厂的大气排汞因子为 $3.87 \text{ mg Hg} \cdot \text{t}^{-1} \text{ coal}$,或者 $2.54 \text{ } \mu\text{g Hg} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ 。

早期国内一些学者对贵州省的部分燃煤电厂进行了研究,如Tang等(2007)对贵阳市的一座仅安装了ESP的煤粉炉烟煤电厂(煤炭汞含量 $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),测试的最终外排烟气汞含量达 $9.19 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$;徐玮(2010)对贵州铜仁的一个安装了ESP+WFGD的无烟煤煤粉炉(煤炭汞含量 $319 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)测试结果,显示最终外排烟气汞含量高达 $10.25 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$;Wang等(2010b)对贵州中西部的3座安装了ESP+WFGD的煤粉炉电厂(其中2座烟煤,1座无烟煤,煤炭汞含量 $142 \sim 233 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)进行汞含量测定,外排烟气的汞浓度范围为 $4.53 \sim 6.69 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,汞的总控制效率为68%~81%,汞释放因子为: $32 \sim 75 \text{ mg Hg} \cdot \text{t}^{-1} \text{ coal}$;另外,王圣等(2011)对国内6个安装了ESP+WFGD的烟煤煤粉炉测试结果(煤炭汞含量 $139 \sim 220 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),显示,外排烟气汞浓度为 $4.72 \sim 14.54 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,总的脱汞效率为21%~74%,汞排放因子为 $14 \sim 56 \text{ } \mu\text{g Hg} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ 。相比这些电厂的研究结果,本研究的燃煤电厂的汞排放浓度及汞释放因子处于较低的水平。现有的研究显示,电厂常规污染控制设施的协同脱汞效率主要受以下3种因素的控制(Gibb *et al.*, 2000; Pavlish *et al.*, 2003; Goodarzi, 2005; Kolk-*er et al.*, 2006; 杨祥花, 2006; 罗光前, 2009; Zhang *et al.*, 2008, 2012; 殷立宝等, 2013),一是煤质(如灰分、硫分、汞含量、卤素元素),二是不同常规污染物控制设施安装情况,三是锅炉类型(一般循环流化床由于炉内喷钙,锅炉出口烟气中的汞以颗粒态为主,而煤粉炉主要以气态汞为主),因此,以上3种因素共同决定了汞在锅炉出口以及经过不同污染控制设施后烟气中的总汞含量和不同汞的比例,如果烟气中的汞以 Hg^{P} 为主,则主要是通过除尘装置脱除;如果以 Hg^{2+} 为主,后面同时安装湿法脱硫装置的话,则以湿法脱硫装置脱汞为主;如果以 Hg^0 为主,则去除效率就会很低。本研究中由于除尘前烟

气中的汞约90%为 Hg^{P} ,因此大部分汞通过除尘装置脱除,少量的 Hg^{2+} 又进一步被湿法脱硫装置脱除,所以整体上的总汞脱除效率较高。

3 结 论

本研究补充了国内燃烧无烟煤及同时安装脱硝、除尘和脱硫电厂的汞排放数据,对提高我国燃煤电厂大气汞排放估算的精度有重要帮助。

该燃烧高灰无烟煤电厂的汞排放水平较低,净烟气汞浓度 $<1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,远低于国家排放标准,汞排放系数处于国内已有报道中的较低水平。

该电厂的脱汞机制主要是通过静电除尘器,湿法脱硫装置除去少部分汞。静电除尘器和湿法脱硫装置可分别有效脱除 Hg^{P} 和 Hg^{2+} 。外排烟气主要为 Hg^0 。

根据国内外研究和本研究的结果可以推出,在安装相同污染控制设施的情况下,煤炭的性质应该是决定汞在燃煤电厂中归宿的最重要因子。

参考文献

- 段钰锋, 江贻满, 杨立国, 等. 2008. 循环流化床锅炉汞排放和吸附试验研究. 中国电机工程学报, **28**(32): 1-5.
- 冯新斌, 付学吾, Sommar J, 等. 2011. 地表自然过程排汞研究进展及展望. 生态学杂志, **30**(5): 845-856.
- 贵州统计年鉴. 2013. 贵阳市统计局, 国家统计局贵阳调查队. 北京: 中国统计出版社.
- 国家统计局能源统计司. 2013. 中国能源统计年鉴 2013. 北京: 中国统计出版社.
- 黄文辉, 杨宜春. 2002. 中国煤中的汞. 中国煤田地质, **14**(S1): 37-40.
- 梁隆超, 仇广乐, 陈 卓. 2015. 贵阳市大气颗粒物(PM_{2.5})汞浓度分布特征及影响因素. 生态学杂志, **34**(2): 510-515.
- 罗光前. 2009. 燃煤汞形态识别及其脱除的研究(博士学位论文). 武汉: 华中科技大学.
- 王 圣, 王慧敏, 朱法华, 等. 2011. 基于实测的燃煤电厂汞排放特性分析与研究. 环境科学, **32**(1): 33-37.
- 王翠萍, 闫海鱼, 刘鸿雁, 等. 2010. 使用 Lumex 测汞仪快速测定固体样品中总汞的方法. 地球与环境, **38**(3): 378-382.
- 王晓浩, 王 娟, 王文华. 2011. 燃煤烟气中汞排放对周边环境的影响. 生态学杂志, **30**(5): 928-932.
- 王永勤. 2001. 中国固体燃料非金属矿产图集. 北京: 燃料出版社.
- 武成利. 2010. 燃煤烟气中汞再析出及抑制研究(博士学位论文). 安徽淮南: 安徽理工大学.
- 徐 玮. 2010. 燃煤烟气中汞的形态分布特征及净化设备的除汞效果(硕士学位论文). 上海: 上海交通大学.

- 杨祥花. 2006. 燃煤电站锅炉系统的汞排放分析及其预测 (硕士学位论文). 南京: 东南大学.
- 殷立宝, 嵇玉群, 徐齐胜, 等. 2013. 中国燃煤电厂汞排放规律. *中国电机工程学报*, **33**(29): 1-9.
- 张 辰, 邓 双, 张 凡, 等. 2013. 燃用高灰高硫煤电厂的汞排放研究. *环境工程技术学报*, **3**(1): 53-58.
- 《中国煤炭志》编纂委员会. 1994. 中国煤炭志·贵州卷. 北京: 煤炭工业出版社.
- ASTM. 2008. Standard test method for elemental, oxidized, particle-bound and total mercury in flue gas generated from coal-fired stationary sources (OHM method) designation: D6784-02. West Conshohocken, PA, USA: ASTM.
- Benson SA, Laumb JD, Crocker CR, *et al.* 2005. SCR catalyst performance in flue gases derived from subbituminous and lignite coals. *Fuel Processing Technology*, **86**: 577-613.
- Cao Y, Chen B, Wu J, *et al.* 2007. Study of mercury oxidation by a selective catalytic reduction catalyst in a pilot-scale slipstream reactor at a utility boiler burning bituminous coal. *Energy & Fuels*, **21**: 145-156.
- Chang JCS, Ghorishi SB. 2003. Simulation and evaluation of elemental mercury concentration increase in flue gas across a wet scrubber. *Environmental Science and Technology*, **37**: 5763-5766.
- Gallbreath KC, Zygarricke CJ. 2000. Mercury transformations in coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology*, **65**: 289-310.
- Gibb WH, Clarke F, Mehta AK. 2000. The fate of coal mercury during combustion. *Fuel Processing Technology*, **65-66**: 365-377.
- Goodarzi F. 2005. Petrology of subbituminous feed coal as a guide to the capture of mercury by fly ash-influence of depositional environment. *International Journal of Coal Geology*, **61**: 1-12.
- Hudson RJM, Gherini SA, Fitzgerald WF, *et al.* 1995. Anthropogenic influences on the global mercury cycles: A model-based analysis. *Water, Air, and Soil Pollution*, **80**: 265-272.
- Kolker A, Senior CL, Quick JC. 2006. Mercury in coal and the impact of coal quality on mercury emissions from combustion systems. *Applied Geochemistry*, **21**: 1821-1836.
- Lu Y, Rostam-Abadi M, Chang R, *et al.* 2007. Characteristics of fly ashes from full-scale coal-fired power plants and their relationship to mercury adsorption. *Energy & Fuels*, **21**: 2112-2120.
- Mason RP, Fitzgerald WF, Morel FMM. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**: 3191-3198.
- Pavlish JH, Sondreal EA, Mann MD, *et al.* 2003. Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology*, **82**: 89-165.
- Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, *et al.* 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**: 5951-5964.
- Schroeder WH, Munthe J. 1998. Atmospheric mercury: An overview. *Atmospheric Environment*, **32**: 809-822.
- Streets DG, Devane MK, Lu Z, *et al.* 2011. All-time releases of mercury to the atmosphere from human activities. *Environmental Science & Technology*, **45**: 10485-10491.
- Tang S, Feng X, Qiu J, *et al.* 2007. Mercury speciation and emissions from coal combustion in Guiyang, southwest China. *Environmental Research*, **105**: 175-182.
- Tian HZ, Wang Y, Xue ZG, *et al.* 2010. Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980-2007. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**: 11905-11919.
- UNEP. 2013. Global mercury assessment 2013: Sources, emissions, releases, and environmental transport. Geneva, Switzerland: UNEP.
- Wang S, Zhang L, Wu Y, *et al.* 2010a. Synergistic mercury removal by conventional pollutant control strategies for coal-fired power plants in China. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **60**: 722-730.
- Wang SX, Zhang L, Li GH, *et al.* 2010b. Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**: 1183-1192.
- Yang H, Pan W. 2007. Transformation of mercury speciation through the SCR system in power plants. *Journal of Environmental Sciences*, **19**: 181-184.
- Zhang L, Wang S, Meng Y, *et al.* 2012. Influence of mercury and chlorine content of coal on mercury emissions from coal-fired power plants in China. *Environmental Science & Technology*, **46**: 6385-6392.
- Zhang L, Wang S, Wang L, *et al.* 2015. Updated emission inventories for speciated atmospheric mercury from anthropogenic sources in China. *Environmental Science & Technology*, **48**: 3575-3582.
- Zhang L, Zhuo Y, Chen L, *et al.* 2008. Mercury emissions from six coal-fired power plants in China. *Fuel Processing Technology*, **89**: 1033-1040.
- Zheng L, Liu G, Chou CL. 2007. The distribution, occurrence and environmental effect of mercury in Chinese coals. *Science of the Total Environment*, **384**: 374-383.
-
- 作者简介 唐 黎,女,1990年生,硕士研究生,主要从事汞人为源排放及生态环境影响研究。E-mail: LiTang90426@163.com
- 责任编辑 魏中青