

贵阳市小型燃煤锅炉烟气中汞的形态及释放

汤顺林^{1,2}, 冯新斌¹, 商立海^{1,2}, 闫海鱼^{1,2}, 侯亚敏^{1,2}

(1. 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, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 选择贵阳市某厂的 1 台安装有湿法脱硫除尘的燃煤锅炉, 研究湿法脱硫除尘前后燃煤烟气中颗粒态汞(Hg^p)、氧化态汞(Hg^{2+})、原子态汞(Hg^0)以及总汞(Hg^t)的含量和形态分布。结果显示, 湿法脱硫除尘后的颗粒态汞、氧化态汞、原子态汞分别约占总汞的 10.4%、6.0%、83.6%。湿法脱硫除尘器对氧化态汞与颗粒态汞有很好的去除效率(分别为 87.9%、76.1%), 而对原子态汞的去除效率较差(为 30.4%)。由于对该锅炉的年燃煤量统计有一定的误差以及烟气采样分析方法本身存在的误差, 该锅炉输出的总汞略大于输入的总汞, 质量平衡结果为: 输出/输入 = 103.6% ~ 107.4%。煤经过燃烧后, 总汞的释放因子为: 41.7% 残留在底灰中, 65.7% 进入烟气中, 其中经过湿法脱硫除尘器的净化, 26.7% 的汞随除尘废水排放到水环境中, 7.8% 存在于经过除尘后的渣中, 25.05% 随清洁烟气释放到大气中。

关键词: 燃煤烟气; 汞的形态分布; 释放规律

中图分类号: X510.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6929(2004)02-0074-03

Mercury Speciation and Emissions in the Flue Gas of a Small-Scale Coal-Fired Boiler in Guiyang

TANG Shun-lin^{1,2}, FENG Xin-bin¹, SHANG Li-hai^{1,2}, YAN Hai-yu^{1,2}, HOU Ya-min^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,

Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Chemical speciation and distribution of mercury in the flue gas were studied in a small-scale coal-fired boiler with wet flue gas precipitator and desulfurization(WFGPD) system of Guiyang. In the flue gas cleaned by the WFGPD system, the percentage of Hg^p , Hg^{2+} and Hg^0 with regard to Hg^t were 10.4%, 6.0%, 83.6%, respectively. The removal efficiency of Hg^{2+} (87.9%) and Hg^p (76.1%) by the WFGPD system were higher than that of Hg^0 (30.4%). The total output mercury of this boiler is a little higher than the total input mercury of the boiler because of statistical error of the fired coal per year and the Ontario Hydro sampling-analytical error of mercury in flue gas. The ratio of output Hg^t to input Hg^t is 103.6% ~ 107.4%. The mercury emission factors were that: 41.7% of Hg^t was found in clinkers and 65.7% of Hg^t entered into flue gas before the WFGPD system. When the flue gas was cleaned by the WFGPD system, only 25.05% Hg^t was emitted to the atmosphere, 26.7% Hg^t discharged into the water and 7.8% Hg^t into the cinder.

Key words: flue gas; mercury speciation; distribution and emission

在煤的利用过程中, 不同形态的汞被大量释放到大气中, 对人类健康造成直接或潜在的危害。全球汞的质量平衡模型结果显示, 34% 的大气汞来源于煤的燃烧^[1], 燃煤汞排放是最大的人为大气汞释放源^[2]。

不同形态的汞在燃煤烟气中的分布对汞的去除、毒性以及迁移转化有较大的影响^[3]。燃煤烟气中至少存在 3 种形态的汞: 原子态汞(Hg^0)、气态氧化汞(Hg^{2+})以及颗粒态汞(Hg^p)^[4]。不同形态汞的物理、化学性质差异较大, 如气态氧化汞易溶于水, 并且易被烟气中的颗

粒物吸附, 因此易被湿法脱硫除尘设备或静电除尘设备分离。颗粒态汞也易被除尘器分离, 并且在大气中停留时间较短。相反原子态汞不溶于水, 除尘或脱硫设备很难捕获, 几乎全部释放到大气中。

国内燃煤汞的释放量一般用质量平衡方法, 即分析测试入炉煤的总汞含量以及煤燃烧后的底灰和飞灰中总汞的含量, 用差减法估算释放烟气中的总汞释放因子, 最后计算出总汞的排放量^[5], 因此存在较大的误差。在西方国家, 燃煤汞的释放量是通过直接测定烟气中总汞的含量来获得。但以往只对烟气中总汞含量进行了测定, 对燃煤烟气中不同形态汞的研究鲜见报道。

近年来, Ontario Hydro 方法^[6]被认为是采集和分析

收稿日期: 2003-04-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40203009, 40133010)

作者简介: 汤顺林(1968-), 男, 云南陆良人, 副研究员, 博士研究生。

燃煤烟气中不同形态汞的有效方法,被美国环保局(EPA)和能源部(DOE)等机构推荐为美国的标准方法。通过现场试验证明,该方法精度高、偏差低^[7]。笔者利用该方法,现场采集了贵阳市某厂 1 台燃煤锅炉湿法除尘脱硫前后的燃煤烟气样品,分析研究了烟气中原子态汞、氧化态汞、颗粒态汞以及总汞的含量,分布特征及释放规律,并进行了质量平衡及该厂汞的释放因子、释放通量计算。

1 样品采集与分析

选择贵阳市内某厂 1 台 10 t/h 的小型蒸汽锅炉,该锅炉每年燃烧 7 200 t 原煤,排放 1 180 t 底灰和 83.4 t 除尘废水,湿法脱硫除尘器的除尘效率为 85%。在除尘脱硫前、后运用 Ontario Hydro 方法进行了烟气采集。采样流速与烟气的流速相等,为 6 L/min,每个烟气样采集 1 m³ 以保证代表性,采样时间为 3 h,采集的样品按 Ontario Hydro 规定的方法进行回收,用原子荧光法(CVAFS)进行分析。

每 2 h 采 1 次正准备入炉燃烧的煤样、燃烧后的煤渣样品以及湿法脱硫除尘后的除尘水样品。每天采集 3 次,分别混合后为代表 1 天的混合样品。燃煤和煤渣样品用 HNO₃ - H₂SO₄ - V₂O₅ 混合酸在微波消化炉中进行消解,同时用标准煤样进行控制,用原子荧光法(CVAFS)进行分析,除尘水过滤后取一定量的滤液加入适量的 BrCl 溶液,滤液用 HF - HNO₃ - HCl - HBO₃ 混合酸在微波消化炉中进行消解,最后用原子荧

光法(CVAFS)进行分析。

2 测试结果讨论

2.1 燃煤烟气中汞的形态分布

该台燃煤锅炉的烟气在湿法脱硫除尘前后汞的平均质量浓度与形态为:除尘脱硫前,燃煤烟气中的颗粒态汞质量浓度为 0.31 μg/m³,占总汞的 17.8%;氧化态汞为 0.64 μg/m³,占总汞的 36.8%;原子态汞为 0.79 μg/m³,占总汞的 45.4%。脱硫除尘后,颗粒态汞与氧化态汞的质量浓度大大降低,颗粒态汞仅为 0.07 μg/m³,占总汞的 10.4%;氧化态汞为 0.04 μg/m³,仅为总汞的 6.0%;而脱硫除尘器对原子态汞的去除较少,原子态汞为 0.56 μg/m³,为总汞的 83.6%。

2.2 湿法脱硫除尘器的脱汞效率

不同的脱硫除尘方法对燃煤烟气中汞的形态去除效率不同。静电除尘器的脱汞率为 30% ~ 40%,机械除尘器的脱汞效率小于 30%^[8]。湿法脱硫除尘器的脱汞效率较高,见表 1。经过湿法脱硫除尘后,颗粒态汞平均去除了 76.1%;氧化态汞平均去除了 87.9%;原子态汞平均去除了 30.4%;总汞平均去除了 60.3%。相对而言,湿法除尘器对氧化态汞的去除效果较好,颗粒态汞次之,原子态汞最差。其他学者对多个湿法除尘器的脱除总汞的效率也进行了研究^[9-10],他们的结果是 50% 的总汞被除尘器去除,25% ~ 75% 的总汞随除尘后的废水排放,这个结果与笔者的研究结果基本一致。

表 1 湿法脱硫除尘对燃煤烟气中不同形态汞的去除效率

Table 1 Mercury speciation removal efficiency after WFGPD system

采样时间	Hg ^p		Hg ²⁺		Hg ⁰		Hg ^t	
	去除值/(μg·m ⁻³)	去除率/%						
2002-06-27	0.20	72.5	1.37	99.2	0.10	6.7	1.66	52.6
2002-06-28	0.23	79.6	0.21	76.6	0.23	54.1	0.67	67.9
平均值	0.22	76.1	0.79	87.9	0.17	30.4	1.17	60.3

2.3 煤燃烧过程中汞的质量平衡及释放因子

为了验证上述结果,对输入和输出锅炉与湿法脱硫除尘系统的总汞进行了质量平衡计算。表 2 为每天的人炉煤样,湿法脱硫除尘每天补充的水样以及煤燃烧后的底灰样,排放的除尘水样与渣样(在废水处理前采样)中的总汞含量。结果显示,燃煤的总汞质量分数低于底灰和随除尘水排放的渣中的总汞质量分数。底灰的总汞质量分数高于入炉煤的总汞质量分数,主要原因是该小型锅炉燃烧的温度较低,燃烧不充分而使人炉煤中的总汞未完全释放。排放的除尘水中的总汞质量浓度高出补充水总汞质量浓度 3 个数量级,表明燃煤烟气中大量的汞,特别是氧化态汞大量溶解于水中,并随除尘废水排放到水环境中。

表 2 输入的入炉煤、补充水和输出的底灰、除尘水与渣中的总汞含量

Table 2 Total Hg contents in coal, bottom ash, supply water, wastewater and WFGDP ash

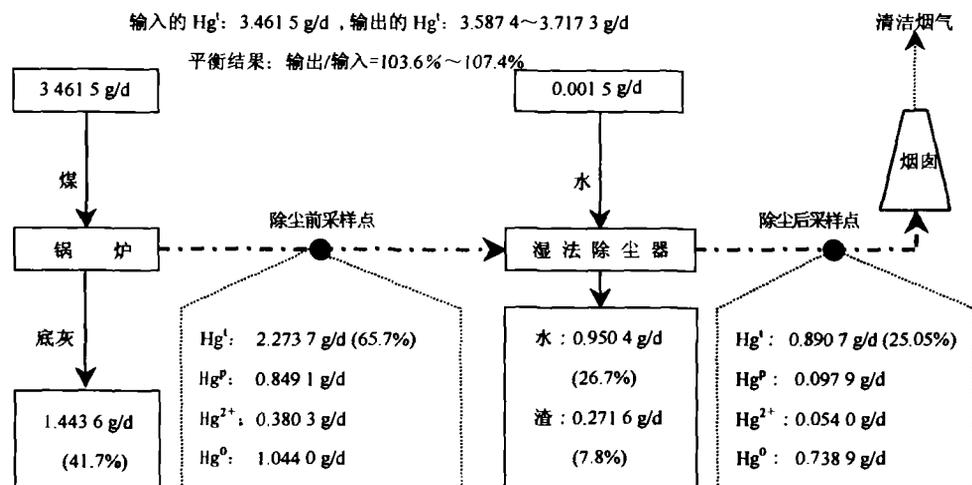
样品	入炉煤/ (μg·kg ⁻¹)	底灰/ (μg·kg ⁻¹)	补充水/ (μg·m ⁻³)	除尘水/ (μg·m ⁻³)	除尘水含的 渣/(μg·kg ⁻¹)
平均值	172.9	240.6	17.6	11 521.1	201.2

注:平均值为 2002-06-27-28 2 d 燃煤的总汞含量平均值。

图 1 为该燃煤锅炉与脱硫除尘系统每天的质量平衡结果。每天输入该系统的总汞为 3.461 5 g,输出该系统的总汞在烟气脱硫除尘前后分别为 3.587 4 和 3.717 3 g,表明系统输出的总汞几乎全部测出。输出的总汞为输入总汞的 103.6% ~ 107.4%。煤中的汞经过燃烧后 41.7% 的汞还残留在底灰中,65.7% 的总汞

呈气相释放到湿法脱硫除尘前的烟气中;经过湿法除尘器的净化,26.7%的总汞随除尘水排放到水环境中,

7.8%的总汞与除尘后的渣排放,25.05%的总汞随净化后的烟气释放到大气环境中。



Hg^t—总汞;Hg^p—颗粒态汞;Hg²⁺—氧化态汞;Hg⁰—原子态汞

注:括号中的数字为各物质中汞占总汞的百分比。

图 1 燃煤锅炉与湿法脱硫除尘器总汞的质量平衡结果

Fig. 1 Total mercury mass balance of the boiler and WFGPD system

根据该锅炉的年燃煤量及燃煤中的总汞含量,得出该锅炉每年有 1 263 g 的汞排入环境中。由上面的释放因子计算出煤中的汞经过燃烧后释放到各种环境介质中的年排放总量为 1 279 g,比每年燃煤中的总汞略高,存在误差的主要原因:①对该锅炉的年燃煤量统计有一定的误差;②燃煤的总汞测量方法以及 Ontario Hydro 方法本身存在的误差。据此该锅炉每年有 316 g 的总汞排入大气中,有 337 g 随废水排入水环境中,有 99 g 排入湿法脱硫除尘器除下的尘渣中,有 527 g 残留在底灰中。如果烟气没有经过湿法脱硫除尘器的净化,那么将有 830 g 的总汞释放到大气环境中。

3 结论

a. 煤中的汞经过燃烧后,41.7%的汞残留于底灰中,65.7%的汞呈气相进入烟气。

b. 湿法脱硫除尘前烟气的颗粒态汞、氧化态汞、原子态汞分别占总汞的 17.8%,36.8%,45.4%;经过湿法脱硫除尘器的净化后,最后释放到大气环境的清洁烟气中,颗粒态汞、氧化态汞、原子态汞分别约占总汞的 10.4%,6.0%,83.6%。

c. 烟气中的颗粒态汞、氧化态汞大部分被湿法脱硫除尘器去除,其中颗粒态汞平均被去除了 76.1%,氧化态汞被去除了 87.9%,原子态汞的去除率较低,仅去除了 30.4%。总汞被去除了 60.3%。

d. 该厂这台锅炉每年有 1 263 g 的汞排入环境中。经过计算,316 g 的总汞排入大气中,337 g 的总汞随废水排入水环境中(但汞是国家控制的第一类水污

染物,其最高允许排放标准为 0.05 mg/L,因此必须采取妥善处理措施,防止经湿法除尘后排入水环境出现二次污染),99 g 的总汞排入湿法脱硫除尘器除下的尘渣中,527 g 的总汞残留在底灰中。如果不进行湿法除尘,那么将有 830 g 的总汞进入大气中。

参考文献:

- [1] Schroeder W H, Munthe J, Lindqvist O. Cycling of mercury between water, air and soil compartments of the environment[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1989, 48(3/4): 337 - 347.
- [2] Mason R P, Fitzgerald F, Moel F M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(15), 3191 - 3198.
- [3] Eric M Prestbo, Nicos S Bloom. Mercury speciation adsorption method for combustion flue gas: methodology, artifacts, intercomparison, and atmospheric implications[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1995, 80(1/2): 145 - 158.
- [4] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment: recent research on causes, consequences and corrective methods[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 55(1): 23 - 32.
- [5] Wang Qi-chao, Shen Wen-guo, Ma Zhuang-wei. Estimation of mercury from coal combustion in China[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(13): 2711 - 2713.
- [6] USEPA D6784-02, Standard test method for elemental, oxidized, particle-bound, and total mercury in flue gas generated from coal-fired stationary source(ontario hydro method)[S].
- [7] Thomas D Brown, Dennis N Smith, Richard A Hargis, et al. Mercury measurement and its control: what we know, have learned, and need to further investigate[J]. *Air Waste Manage Assoc*, 1999, 49: 628.
- [8] Chow W, Miller M J, Forture J. Managing air toxic under the new clean air act amendments[J]. *Power Engineering*, 1995, (1): 30 - 34.
- [9] R Meij. The fate of mercury in coal-fired power plants and influence of wet flue-gas desulphurization[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 56(1): 21 - 33.
- [10] Kevin C Galbreath, Christopher J Zygarike. Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(8): 2421 - 2426.