



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201907147

中图分类号 X701

文献标识码 A

王丽娟, 栾丽杰. 钙基干粉喷射联合袋式除尘器脱 Hg/SO₃ 的性能分析[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 743-753.

WANG Lijuan, LUAN Lijie. Performance analysis of calcium base dry powders jet combined with bag filter on Hg/SO₃ removal[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 743-753.

钙基干粉喷射联合袋式除尘器脱 Hg/SO₃ 的性能分析

王丽娟*, 栾丽杰

济宁职业技术学院生物与化学工程系, 济宁 272037

第一作者: 王丽娟(1967—), 女, 硕士, 讲师。研究方向: 环境化学及环保技术。E-mail: jiningwanglijuan@126.com

*通信作者

摘要 针对燃煤电厂烟气中 Hg/SO₃ 等非常规污染物的高效控制技术尚不完善, 活性炭、钠基等吸附剂喷射技术运行成本高等问题, 采用实验及工程应用验证相结合的手段, 研究了价格低廉的钙基干粉喷射及其与袋式除尘器联合作用对 Hg/SO₃ 的脱除性能。结果表明: 发现氢氧化钙的脱除能力优于氧化钙, 经卤素改性后, 氢氧化钙对 Hg 的吸附效率明显提升, 且提升幅度排序为 NaBr>CaBr₂>NH₄Br; 经 NaBr、CaBr₂、NH₄Br 改性后, 氢氧化钙干粉喷射联合袋式除尘器脱 Hg 效率最高可达 95.9%、89.1%、94.7%, 氢氧化钙干粉喷射联合袋式除尘器脱 SO₃ 效率最高可达 79.2%。经工程应用验证, 在满负荷、75% 负荷、50% 负荷条件下, 对烟气中 Hg 的脱除效率分别达 79.58%、81.20%、77.91%, 对总 Hg 的脱除效率分别达 95.13%、95.80%、96.06%, 对 SO₃ 脱除效率均在 80% 以上, 且对袋式除尘器的除尘性能无负面影响。研究结果可为燃煤电厂非常规污染物的低成本高效控制提供参考。

关键词 钙基干粉; 非常规污染物; 吸附剂喷射; 袋式除尘器

中国是典型的“富煤、贫油、少气”国家^[1], 煤炭资源丰富。据统计, 2016 年, 中国煤炭消费量为 3.78×10^9 t 标准煤, 约占世界煤炭消费总量的 50%, 其中用于发电的比例占 49%^[2-3], 未来目标提高到 55% 以上, 中国电煤比例将进一步提高。燃煤电厂作为大气污染物减排的重点和主力, 在近 5 年的超低排放改造中, 对烟尘、SO₂、NO_x 等常规污染物减排做出了重大贡献, 减排总量可观^[4]。据统计, 2017 年, 中国火电厂烟尘、SO₂、NO_x 排放量绩效分别为 0.06、0.26、0.25 g·(kWh)⁻¹, 而超低排放实施前(2013 年)则分别为 0.34、1.85、1.98 g·(kWh)⁻¹, 超低排放实施后, 烟尘、SO₂、NO_x 等常规污染物排放量绩效分别下降了 82.35%、85.95%、87.37%^[4]。我国燃煤电厂常规污染物的排放限值 and 相应的控制技术水平均处在世界前列, 远优于国外发达国家; 但相比而言, 烟气中重金属(如 Hg)、SO₃ 等非常规污染物的控制尚未得到广泛关注, 排放限值要求和相应的控制技术均落后于国外发达国家, 实际上, 这些非常规污染物对环境的污染及人体的危害会更加严重^[5-12]。

在燃煤烟气脱 Hg 技术方面, 最成熟的脱 Hg 技术是在烟道内喷射活性炭或改性活性炭^[13], 但活性炭价格较高。据美国能源局估计, 采用未改性活性炭, 脱除 0.45 kg Hg, 约需 $2.5 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$ 美

收稿日期: 2019-07-23; 录用日期: 2019-08-28

基金项目: 山东省高等学校科技计划项目(J11LB61)

元；采用改性活性炭，脱除 0.45 kg Hg，约需 $0.2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ 美元^[14]。我国活性炭的价格为 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 元·t⁻¹，部分进口的活性炭价格甚至更高。根据目前我国部分活性炭喷射工艺已投运的燃煤电厂及垃圾焚烧发电厂测算，如果全年超过 5 000 h 连续运行，活性炭的消耗费用就已接近甚至超过该系统的初始投资。采用活性炭进行脱 Hg 的另一个问题是吸附 Hg 的活性炭与飞灰颗粒一同被颗粒物控制装置脱除，影响了飞灰的二次销售^[15]。国内已有相关研究人员致力于开发新型低成本的脱 Hg 吸附剂，ZHANG 等^[16-17]通过对电除尘器第 1 电场的粗颗粒飞灰进行改性后，再喷入烟道用于吸附脱 Hg，可实现与活性炭一样的脱 Hg 效果，但该技术不适用于袋式除尘器（袋式除尘器的协同脱 Hg 性能一般优于电除尘器）；另外，还有生物质焦、银改性壳聚糖/膨润土、KBr 和 KI 改性黏土、液溴改性非碳基吸附剂等^[9, 18-21]，但这些研究多停留在小型实验研究或理论分析，相关工程应用的研究鲜有报道。

在燃煤烟气脱 SO₃ 技术方面，目前国外主要是在 SCR 脱硝装置前后喷射碱基干粉（如天然碱、碳酸钠等^[22-23]）以及钙基、镁基等，但也普遍存在运行成本较高的问题。根据化学反应的强弱及反应产物的稳定性，对 SO₃ 的脱除能力为钠基>钙基>镁基^[24]。我国天然碱矿产储量不足美国的 1%，钠基吸附剂价格昂贵；但我国石灰石储量占全球储量的 64%，位居全球第一。且钙基吸附剂的价格也相对便宜，因此，以钙基作为主要吸附剂吸附脱除烟气中的 SO₃，将有较好的应用前景。目前，已有部分研究人员开展了钙基吸附剂脱除 SO₃ 的相关研究^[25]，但尚不系统，如国内托克托电厂采用 Ca(OH)₂ 干粉作为吸收剂，在碱硫比为 4:1 时，脱除率约 40%。值得注意的是，烟气中混入钙基后会增加粉尘工况比电阻，对后续电除尘器的除尘性能将有一定的影响。

目前，针对吸附剂喷射及其与其他技术联合使用同时脱 Hg 和 SO₃ 的研究鲜有报道。本研究基于已有研究成果，提出一种钙基干粉喷射及其与袋式除尘器同步脱除 Hg/SO₃ 技术，并进行实验与工程规模验证，旨在探索一种高效且价格低廉的燃煤电厂烟气 Hg/SO₃ 脱除技术，为后续燃煤电厂非常规污染物的排放控制提供参考。

1 实验部分

1.1 实验系统

实验系统如图 1 所示，主要包括空压机、除油干燥装置、电加热器、加 Hg 系统、加 SO_x 气系

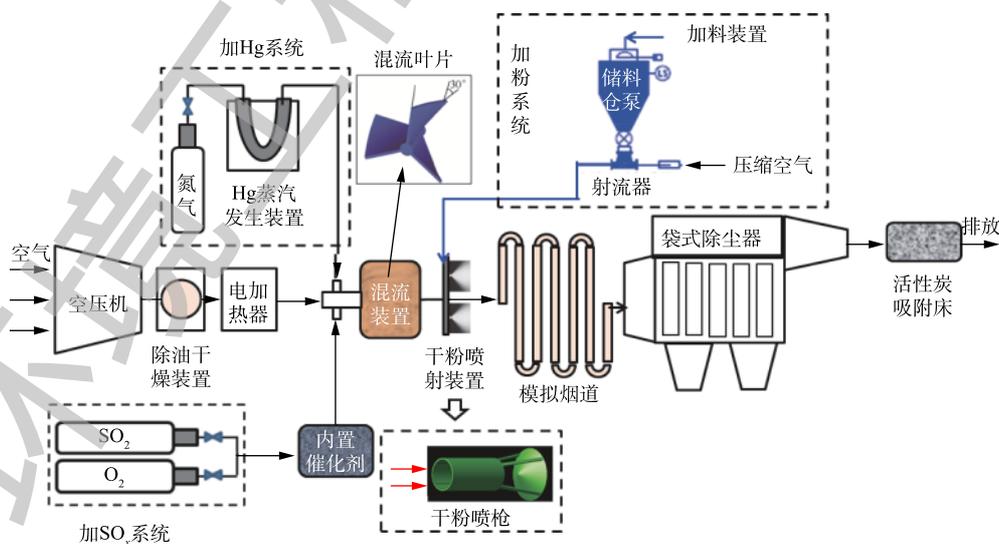


图 1 实验系统

Fig. 1 Experiment system

统、混流装置、加粉系统、除尘前模拟烟道、袋式除尘器、活性炭吸附床等。加 Hg 系统通过恒温水浴中的 Hg 渗透管产生 Hg 蒸汽(主要元素是汞, 即 Hg⁰), 可通过调整水浴温度及渗透管数量来控制 Hg 蒸汽的产生速度; 通过催化剂将 SO₂ 氧化成 SO₃, 催化剂温度控制在 380~400 °C, 调节气瓶口阀门开度, 控制 SO_x 气体的通入量。Hg、SO_x 加烟道后, 经混流装置在烟道内与烟气充分混合, 混流装置内置混流叶片, 分别控制 SO₃ 和 Hg 的初始浓度在 15 μg·m⁻³ 和 75 mg·m⁻³ 左右。储料仓泵上设置重量传感器, 通过调整压缩空气的量, 来控制干粉喷射的质量流量。喷粉喷枪采用特殊设计, 在喷枪前端焊接扰流块, 提高干粉在烟道内的扩散效果。除尘前, 模拟烟道总长设计为 25 m, 钢管内衬聚四氟乙烯, 在烟道上设定 6 个测点, 分别对应停留时间为 0.1、0.5、1、1.5、2 和 2.5 s, 为研究干粉在不同停留时间内对 Hg/SO₃ 的吸附特性, 模拟烟道入口处烟气温度控制在 120 °C 左右。分别采用 Ca(OH)₂、CaO 干粉喷射进行 Hg/SO₃ 的脱除实验, 并与活性炭喷射进行对比实验。实验系统的总烟气流量为 4.9 m³·h⁻¹ 左右, 袋式除尘器的过滤风速在 0.9 m·min⁻¹ 左右。

1.2 材料与方法

实验耗材包括 O₂、SO₂、N₂ 标准气体, 液态水银(单质 Hg), 325 目活性炭干粉, 氢氧化钙、氧化钙、卤素改性氢氧化钙干粉等。

在 Hg 测试方面, 采用德国 VM3000 型在线测汞仪测定烟气中 Hg 的浓度, 每隔 1 s 测一次 Hg 浓度值, 每 1 min 记录一次数据。VM3000 型在线测汞仪的实物及原理如图 2 所示, 测汞仪主要由电源、信号监测、信号处理、信号输出装置及必要的管、线路等组成, 含 Hg⁰ 烟气经进气孔进入测汞仪, 先后经光管路、出气孔排出仪器, 点燃的 UV 灯可根据气体中 Hg⁰ 的浓度给信号处理装置反馈一个光学信号, 并以此为基准, 与实现标定的标准曲线对比分析, 计算得到烟气中的 Hg⁰ 浓度值。

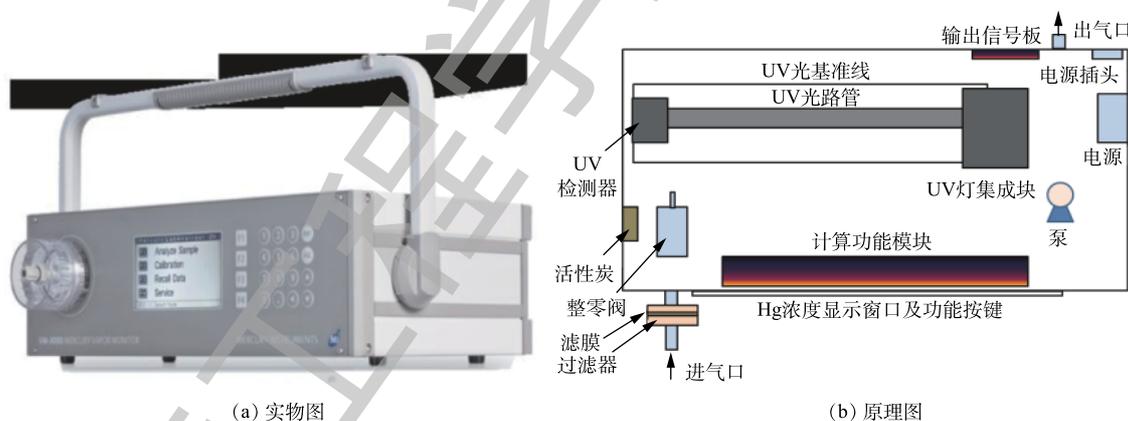
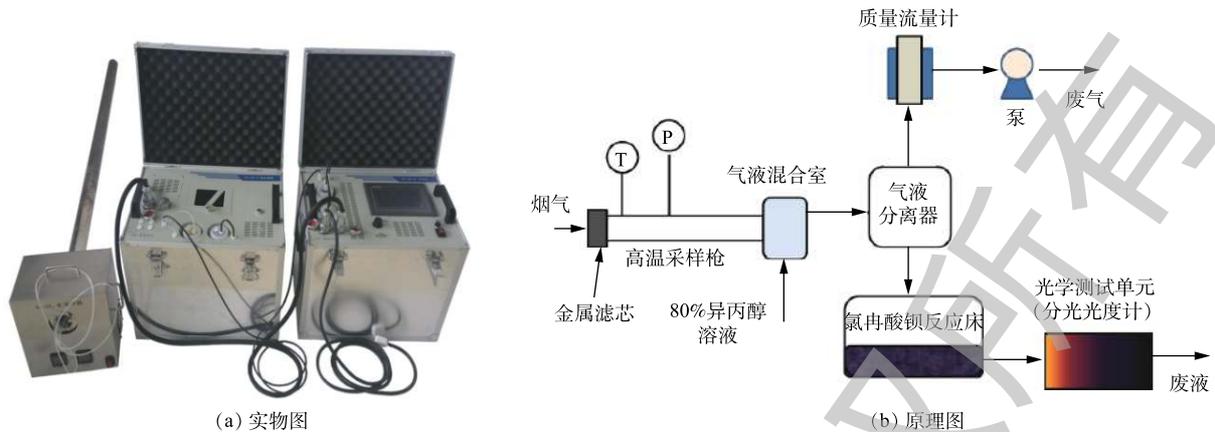


图 2 VM3000 型在线测汞仪

Fig. 2 VM3000 online mercury meter

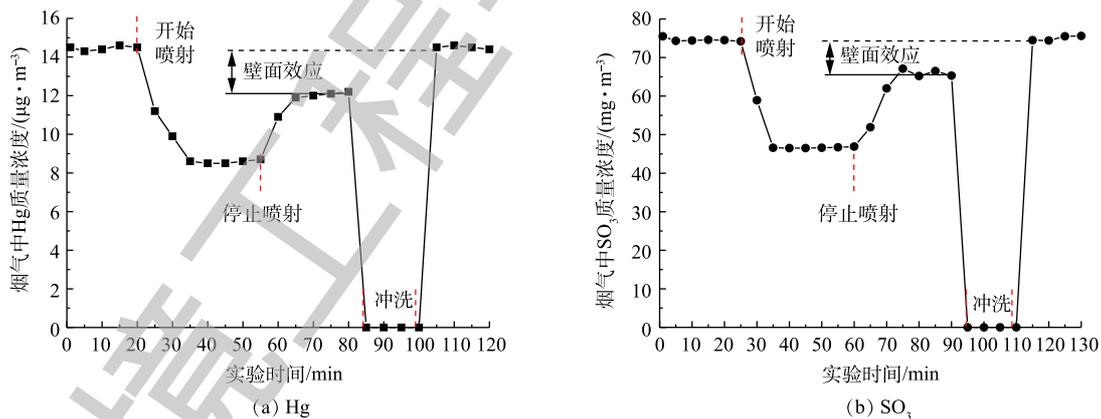
采用国产 RJ-SO₃ 监测仪进行在线测定, 每隔 3 s 测一次 SO₃ 浓度值, 并记录下来。每个工况稳定后, 连续记录 10 min 的数据, 并计算其平均值, 要求最高值与平均值的偏差不超过 5%。RJ-SO₃ 监测仪的实物及原理如图 3 所示, 该仪器使用带有过滤装置(金属滤芯)的加热采样枪(加热温度在 280 °C 左右)抽取烟气, 随后在气液混合室与 80% 异丙醇溶液接触混合, 气体中的 SO₃ 和 H₂SO₄ 被丙醇溶液选择性吸收, 转化为硫酸根离子, 含有硫酸根离子的溶液经过氯钼酸钡流化床, 硫酸根与氯钼酸钡生成硫酸钡和氯钼酸, 电离出的氯钼酸根离子在 535 nm 处产生吸收峰, 其浓度可以在光学测量单元(分光光度计)中进行测定, 从而换算得到烟气中的 SO₃ 浓度值。

图3 RJ-SO₃监测仪Fig. 3 RJ-SO₃ meter

2 结果与讨论

2.1 壁面对实验结果的影响分析

在实验过程中,干粉喷入后,有一部分干粉黏附在烟道壁面,此时干粉会对烟气持续起作用,俗称为壁面效应^[26]。而且,鉴于实验用的模拟烟道较实际烟道尺寸小很多,因此,实验中的壁面效应会更加突出。在调试实验系统时,分别在加Hg和SO₃条件下,通过加粉系统喷入400目活性炭粉末,在线测试结果如图4所示。当喷入活性炭后,烟气中的Hg、SO₃均有大幅减少,停止喷射后,浓度值均有回升,但与初始浓度值尚有一定差距,这是因为模拟烟道壁面黏附的活性炭颗粒对烟气中Hg、SO₃吸附所致。为最大限度减少壁面对后续实验结果的影响,在每次测试完毕后,均采用高速气流对烟道进行20 min左右的冲刷,可有效去除模拟烟道壁面上黏附的干粉颗粒。

图4 活性炭喷射对烟气中Hg和SO₃浓度的影响Fig. 4 Effect of activated carbon jet on Hg and SO₃ concentration in flue gas

2.2 钙基吸附剂对烟气中Hg的吸附特性

在喷不同钙汞比(摩尔比分别为 $2 \times 10^5:1$ 、 $1 \times 10^6:1$ 、 $2 \times 10^5:1$)的氢氧化钙和氧化钙工况下,开展吸附脱Hg实验,并采用活性炭喷射(摩尔比为 $2 \times 10^5:1$)进行对比实验。

经测试,在不同工况条件下,钙基吸附剂及活性炭对烟气中Hg的脱除效率如图5所示。在相同的碳汞比或钙汞比的情况下,Hg的脱除效率随着吸附剂在模拟烟道中的停留时间的延长而不断

增加, 但增加的幅度随着时间的延长略有减少; 在相同的吸附剂喷量及停留时间的情况下, 活性炭对 Hg 的吸附效率最高, 其次是氢氧化钙, 氧化钙的脱 Hg 效果最差; 对于相同的吸附剂, 随着喷量的增加, 脱 Hg 效率也随着增加, 当采用氢氧化钙作为吸附剂时, 即使钙汞比为 $1 \times 10^6:1$, 与活性炭 (碳汞比为 $2 \times 10^5:1$) 相比, 多出了一个数量级, 但其脱 Hg 效率还是较活性炭差一些。吸附剂对烟气中污染物的吸附分为外扩散、界面反应及内扩散 3 个过程, 其吸附作用强弱主要取决于比表面积、烟气温度、停留时间等影响因素^[27-28]。在实验条件下, 不同吸附剂工况的反应

温度及停留时间基本一致, 因此, 影响各吸附剂吸附效果的主要因素是比表面积, 也就是内扩散作用。在相同的吸附剂体积情况下, 其比表面积越大, 内部微孔也就越多, 其内扩散速度越快, 对污染物的吸附性能越强。采用美国麦克仪器公司的 3Flex 表面表征分析仪, 对氢氧化钙和氧化钙的比表面积分别进行测定, 其比表面积分别为 $14.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $6.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 氢氧化钙的比表面积超过氧化钙的 2 倍, 因此, 氢氧化钙较氧化钙, 具有更强的 Hg 吸附性能。但经测定, 活性炭比表面积达 $1190.12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于钙基吸附剂, 因此, 活性炭对 Hg 的物理吸附效率也远优于钙基吸附剂。

值得注意的是, 吸附剂在模拟烟道中的停留时间很短, 仅有几秒钟, 而吸附剂要达到吸附平衡, 可能需要长达几天的时间^[29], 因此, 有效延长吸附剂与烟气的接触时间, 是提高脱 Hg 效率的有效途径。喷入烟道的吸附剂会在后续的袋式除尘器滤袋表面沉积, 形成一层固定的吸附层, 进一步发挥其脱 Hg 性能。每个工况实验 60 min 后, 开始测定模拟烟道+袋式除尘器的综合脱 Hg 效果, 每个工况测试完毕均对模拟烟道进行高速冲洗, 并对袋式除尘器进行反吹, 以避免粉饼层残留对后续工况的影响。经测定, 各工况的综合脱 Hg 效率如图 6 所示, 氢氧化钙与袋式除尘器联合的脱 Hg 效率明显优于氧化钙, 且随着喷量的增加, 脱 Hg 效率明显提升, 当采用氢氧化钙作为吸附剂时, 即使钙汞比为 $1 \times 10^6:1$, 与袋式除尘器联合的综合脱 Hg 效率达到 71.9%, 与活性炭 (碳汞比为 $2 \times 10^5:1$) 的脱 Hg 效率 (94.3%) 还有较大差距。

2.3 改性钙基吸附剂对烟气中 Hg 的吸附特性

相关研究表明, 在氢氧化钙制备过程中加入适量的含羟基的有机改性剂, 有利于提高氢氧化钙干粉的分散性和比表面积^[30]。本研究通过添加丙二醇来提高氢氧化钙干粉的比表面积, 在添加量为 8% (质量比) 时, 氢氧化钙干粉的比表面积从 $14.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高至 $46.15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积增加了 221.38%。另外, 吸附剂对 Hg⁰ 的吸附主要是物理吸附, 而 Hg⁰ 不稳定, 吸附后容易发生二次逃逸, 因此, 如何促进吸附后的 Hg⁰ 向稳定态的二价 Hg (Hg²⁺) 转化, 是提高吸附剂吸附脱汞效率的另一个有效途径。相关研究表明, 通过在吸附剂内增加卤素, 可有效促进 Hg⁰ 向 Hg²⁺ 转化, 从而提高吸附剂的脱 Hg 效率^[31-32], 从卤素改性后吸附剂的脱 Hg 提效来看, 效率排序为氯 < 溴 < 碘^[33],

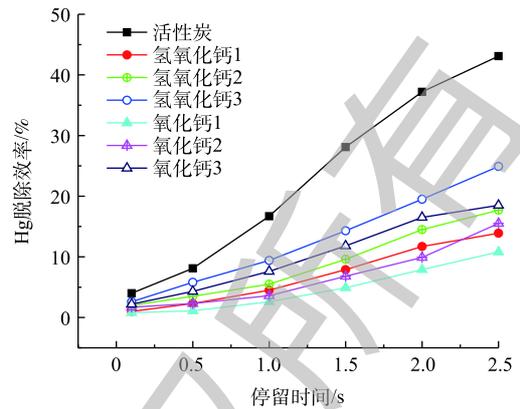


图 5 脱 Hg 效率测试结果

Fig. 5 Test results of Hg removal rate

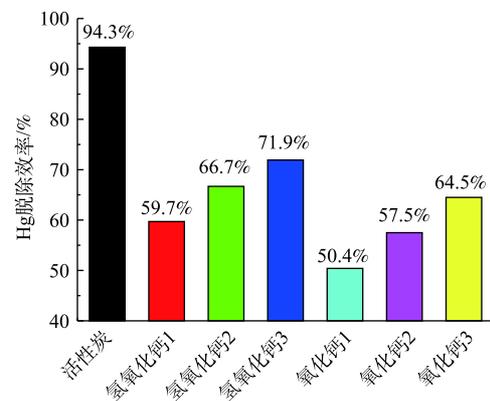


图 6 综合脱 Hg 效率测试结果

Fig. 6 Test results of comprehensive Hg removal rate

改性剂相应的价格也依次递增。兼顾改性剂的价格比,本研究采用溴化物(NaBr、NH₄Br、CaBr₂)对氢氧化钙进行改性。

在不同钙汞比(摩尔比分别为 $2\times 10^5:1.5\times 10^5:1.1\times 10^6:1$)的NaBr、NH₄Br、CaBr₂改性氢氧化钙工况下,开展吸附脱Hg实验,并与活性炭喷射、改性前氢氧化钙进行对比,结果如图7所示。经卤素改性后,氢氧化钙对Hg的吸附效率明显提升,提升幅度排序为NaBr>CaBr₂>NH₄Br。当钙汞比为 $5\times 10^5:1$ 时,NaBr改性氢氧化钙的脱Hg性能与活性炭(碳汞比为 $2\times 10^5:1$)相当;当钙汞比为 $1\times 10^6:1$ 时,NaBr、CaBr₂改性氢氧化钙的脱Hg性能均略优于活性炭(碳汞比为 $2\times 10^5:1$)。

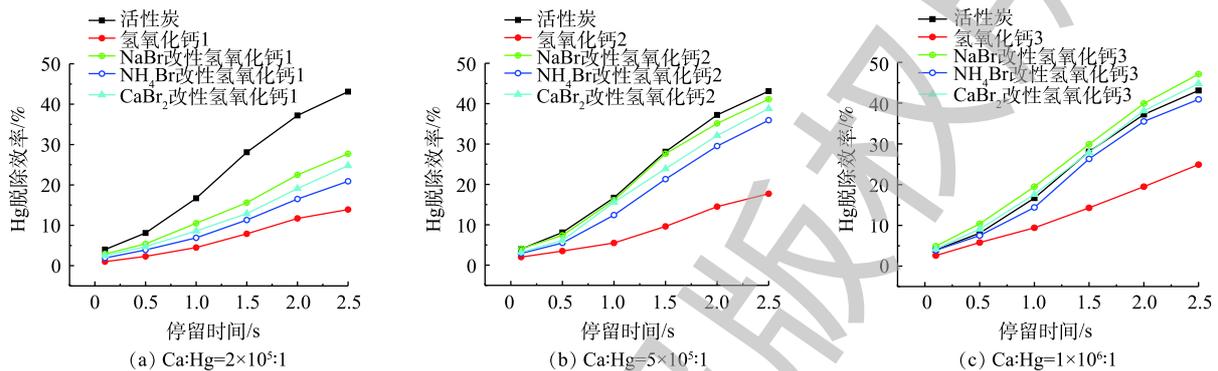


图7 脱Hg效率测试结果

Fig. 7 Test results of Hg removal rate

图8反映了每个工况条件下模拟烟道+袋式除尘器的综合脱Hg效果。改性后,氢氧化钙与袋式除尘器联合的脱Hg效率明显提升,钙汞比为 $2\times 10^5:1$ 时,NaBr、NH₄Br、CaBr₂改性后氢氧化钙与袋式除尘器联合的脱Hg效率较改性前分别提高了19.4、6.8、11.7个百分点;钙汞比为 $5\times 10^5:1$ 时,联合脱Hg效率分别提高了24.8、10.2、18.6个百分点;钙汞比为 $1\times 10^6:1$ 时,联合脱Hg效率分别提高了24、17.2、22.8个百分点。当钙汞比为 $1\times 10^6:1$ 时,NaBr、CaBr₂改性氢氧化钙与袋式除尘器联合的脱Hg效率均优于活性炭(碳汞比为 $2\times 10^5:1$)。

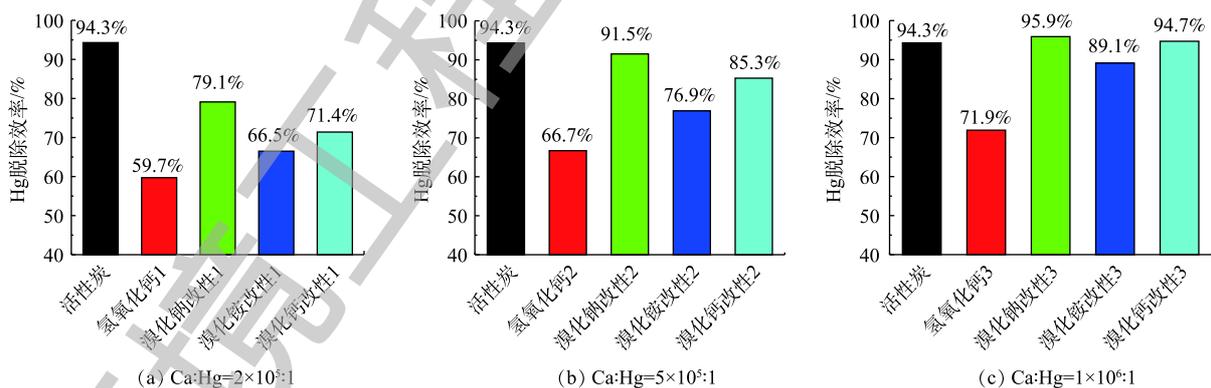


图8 综合脱Hg效率测试结果

Fig. 8 Test results of comprehensive Hg removal rate

2.4 钙基吸附剂对烟气中SO₃的吸附特性

在喷不同钙硫比(摩尔比分别为1:1、2:1、5:1)的氢氧化钙和氧化钙工况下开展吸附脱SO₃实验,并采用活性炭喷射(摩尔比为1:1)进行对比实验。

经测试,在不同工况条件下,钙基吸附剂及活性炭对烟气中SO₃的脱除效率如图9所示。在相同的碳汞比或钙汞比的情况下,SO₃的脱除效率随着吸附剂在模拟烟道中停留时间的延长而不断

增加，且增加的幅度也是随着时间的延长有所减少；在相同的吸附剂喷量及停留时间情况下，活性炭对 SO₃ 的吸附效率最高，其次是氢氧化钙，氧化钙的脱 SO₃ 效果最差；对于相同的吸附剂，随着喷量的增加，脱 SO₃ 效率也随着增加。当采用氢氧化钙或氧化钙作为吸附剂时，钙硫比为 2:1，与活性炭(碳硫比为 1:1)的脱 SO₃ 效率相当。当采用氢氧化钙作为吸附剂时，钙硫比为 5:1，停留时间为 2.5 s 时，脱 SO₃ 效率最高，达到 43.9%。

进一步研究钙基吸附剂与袋式除尘器联合对 SO₃ 的脱除性能。经测定，各工况的综合脱 SO₃ 效率如图 10 所示，氢氧化钙与袋式除尘器联合的脱 SO₃ 效率明显优于氧化钙，且随着喷量的增加，脱 SO₃ 效率明显提升，当采用氢氧化钙作为吸附剂时，钙硫比为 5:1，与袋式除尘器联合的综合脱 SO₃ 效率最高，达到 79.2%。

3 工程应用

3.1 工程项目及实验方法

鉴于氢氧化钙具有优良的烟气 Hg 和 SO₃ 脱除性能，在某 160 t·h⁻¹ 的循环流化床锅炉机组上开展工程实验，工艺流程如图 11 所示。在袋式除尘器入口增设氢氧化钙干粉喷射系统，袋式除尘器入口烟气温度为 130 ℃，设计烟气量为 2.1×10⁵ m³·h⁻¹，满负荷、75% 负荷、50% 负荷条件下氢氧化钙干粉的喷射量约为 39、32、30 kg·h⁻¹(钙/硫比约 5:1，钙/汞比约 1.3×10⁴:1、1.3×10⁴:1、1.7×10⁴:1)。

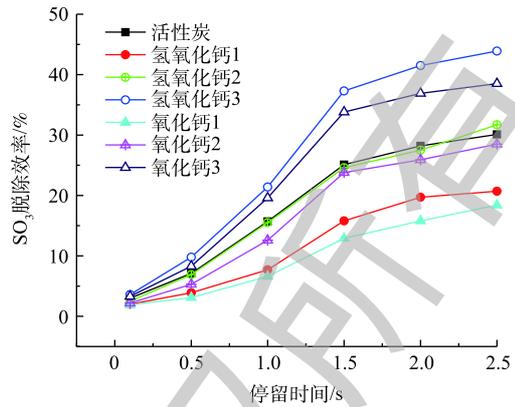


图 9 脱 SO₃ 效率测试结果

Fig. 9 Test results of SO₃ removal rate

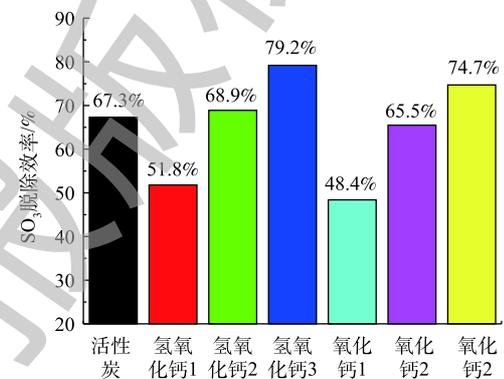


图 10 综合脱 SO₃ 效率测试结果

Fig. 10 Test results of comprehensive SO₃ removal rate

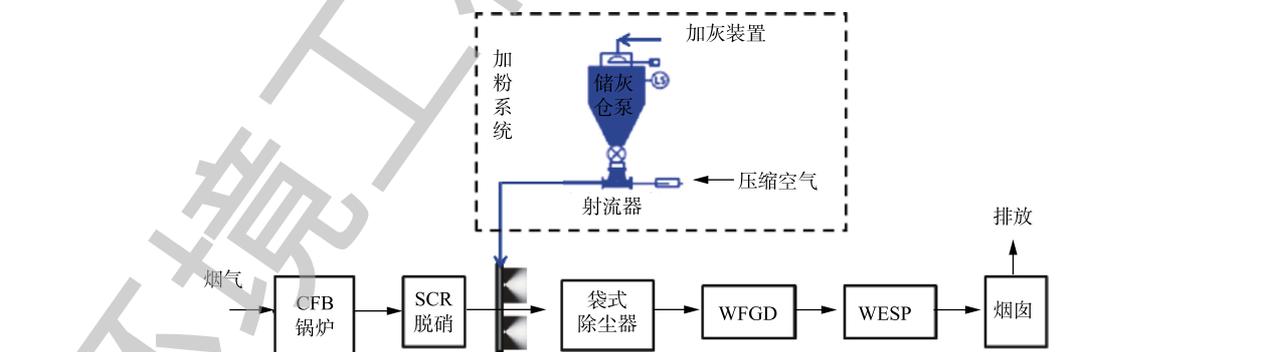


图 11 烟气治理技术路线图

Fig. 11 Technical roadmap for flue gas treatment

鉴于实际燃煤烟气中不仅含有 Hg⁰，还有二价 Hg(Hg²⁺) 和颗粒 Hg(Hg^p)，因此，在 Hg 测试方面，参照美国环境保护署 (EPA) 制定的 Method 30B 方法，采用 OLM 30B 烟气 Hg 采样仪进行活性炭吸附管双路平行恒流采样，活性炭吸附管采用两段式，吸附管内装有两段特制的用碘或其他卤

素及其化合物处理的活性炭,且每段都能够独立分析。采集后的样品利用 Lumex 汞分析仪进行分析。在 SO_3 测试方面,同样采用 RJ- SO_3 监测仪进行测定。烟尘测定采用崂应 3012H 型自动烟尘测试仪,样品收集采用玻璃纤维滤筒,采样结束后用十万分之一天平称重,并计算烟气中烟尘浓度值。各测试项目均采用多次测量求平均值的方式,并控制负荷、工况稳定,保证各参数在不同时段测定时数据波动为 $\pm 15\%$ 。

3.2 现场测试结果

在满负荷、75%负荷、50%负荷条件下,测定钙基吸附剂、溴化钠改性钙基吸附剂喷射联合袋式除尘器 SO_3 的脱除效果,结果如图 12 所示。在不同负荷情况下, SO_3 脱除效率均在 80% 以上,且负荷越低, SO_3 脱除效率越高,这是因为负荷降低,烟气流速及滤袋的过滤风速均有所降低,因此,延长了吸附剂与烟气的接触和反应时间。吸附剂改性后, SO_3 脱除效率略有提高,但增幅不明显。

前文所述的实验室中脱 Hg 性能实验仅是针对元素 Hg,但实烧烟气中 Hg 的形态有 3 种,其中, Hg^0 的脱除难度最大。采用溴化钠改性钙基吸附剂进行脱 Hg 性能实验,在不同负荷条件下, Hg 的现场实测数据如表 1 所示,满

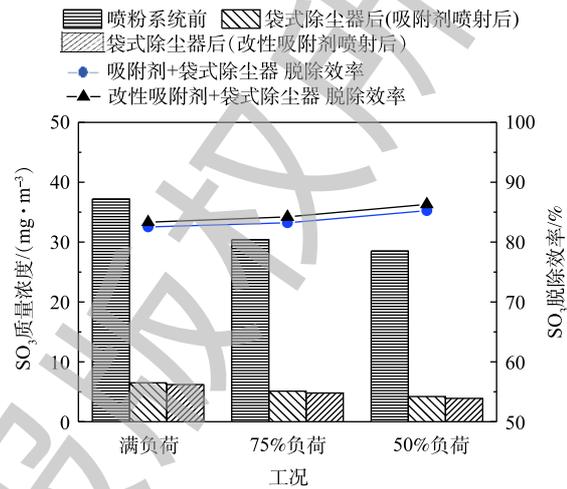


图 12 SO_3 现场实测数据

Fig. 12 Field measurement data of SO_3

表 1 Hg 现场实测数据

Table 1 Field measurement data of Hg

工况	Hg输入/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			Hg输出/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			质量平衡/%	烟气中Hg脱除效率/%	总Hg脱除效率/%
	进口烟气	进口烟尘	喷入干粉	出口烟气	出口粉尘	灰斗			
满负荷	14.2	45.3	0	2.9	9.2×10^{-3}	49.7	88.40	79.58	95.13
75%负荷	11.7	40.7	0	2.2	8.4×10^{-3}	45.6	95.04	81.20	95.80
50%负荷	8.6	39.6	0	1.9	7.9×10^{-3}	43.9	95.02	77.91	96.06

负荷、75%负荷、50%负荷条件下测定 Hg 的输入和输出质量平衡率分别为 88.40%、95.04%、95.02%,测定结果可信度较高。实测结果表明,溴化钠改性氢氧化钙吸附剂喷射联合袋式除尘器具有很高的脱 Hg 效果,满负荷、75%负荷、50%负荷条件下对总 Hg 的脱除效率分别达 95.13%、95.80%、96.06%。

为进一步评价钙基吸附剂喷射前、后对袋式除尘器除尘性能的影响,在满负荷、75%负荷、50%负荷条件下,测定袋式除尘器的进、出口烟尘浓度,结果如图 13 所示。随着负荷的降低,烟尘的脱除效率有所提高,且吸附剂喷射后,对袋式除尘器的除尘性能及出口烟尘

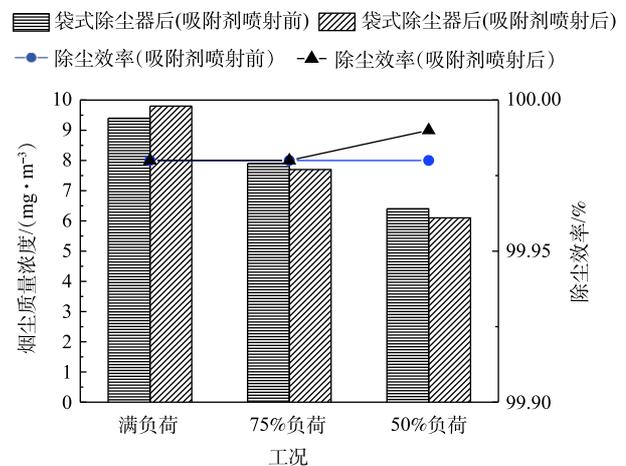


图 13 烟尘现场实测数据

Fig. 13 Field measurement data of dust

浓度影响不大。尤其对于低负荷工况, 在吸附剂喷射后, 出口烟尘浓度反倒有所降低, 推测这是因为吸附剂比表面积较大, 对细颗粒物的吸附效果较常规的粉饼层要好一些。

4 结论

1) 通过开展实验室实验, 发现钙基吸附剂对 Hg 和 SO₃ 均有一定的脱除效果, 其中, 氢氧化钙的脱除能力优于氧化钙, 经卤素改性后, 氢氧化钙对 Hg 的吸附效率明显提升, 且提升幅度为 NaBr>CaBr₂>NH₄Br。当钙汞比为 5×10⁵:1 时, NaBr 改性氢氧化钙的脱 Hg 性能与活性炭(碳汞比为 2×10⁵:1) 相当; 当钙汞比为 1×10⁶:1 时, NaBr、CaBr₂ 改性的脱 Hg 性能均略优于活性炭(碳汞比为 2×10⁵:1); 当钙硫比为 5:1 时, 与袋式除尘器联合的综合脱 SO₃ 效率最高, 达到 79.2%。

2) 通过工程现场实测, 进一步验证了氢氧化钙干粉喷射优异的脱 Hg/SO₃ 性能。满负荷、75% 负荷、50% 负荷条件下, 对烟气中 Hg 的脱除效率分别为 79.58%、81.20%、77.91%, 总 Hg 的脱除效率分别为 95.13%、95.80%、96.06%, 对 SO₃ 的脱除效率均在 80% 以上, 且对袋式除尘器的除尘性能无负面影响。

参考文献

- [1] 崔民选, 王军生. 能源蓝皮书: 中国能源发展报告(2014)[R]. 北京: 中国能源研究会, 2014.
- [2] 国家统计局. 2016年中国能源统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2017.
- [3] 英国石油公司. BP世界能源统计年鉴: 2016[EB/OL]. [2019-08-16]. https://www.bp.com/zh_cn/china/reports-and-publications/bp_2016.html.
- [4] 中国电力企业联合会. 国电力工业年度发展报告(2018年)[M]. 北京: 中国市场出版社, 2018.
- [5] 朱法华, 李军状, 马修元, 等. 清洁煤电烟气中非常规污染物的排放与控制[J]. 电力科技与环保, 2018, 34(1): 23-26.
- [6] 王圣. 燃煤电厂非传统大气污染物控制展望[J]. 中国电力, 2018, 51(8): 173-179.
- [7] 郑楚光, 徐明厚, 张军营. 煤燃烧痕量元素的排放与控制[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2002.
- [8] 朱纯, 段钰锋, 冒咏秋, 等. 烟气组分对氯化铵改性活性炭汞吸附特性的影响[J]. 工程热物理学报, 2013, 34(10): 1982-1985.
- [9] WANG S X, ZHANG L, LI G H, et al. Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(3): 1183-1192.
- [10] YOSHIO N, WALKER J, BELO L, et al. SO₃ emission and removal by dust in coal-fired oxy-fuel combustion[J]. *Energy & Fuel*, 2014, 28(8): 5296-5306.
- [11] 舒喜, 田原润, 惠润堂, 等. SO₃在燃煤电厂各设备中形成和脱除现状研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(11): 121-126.
- [12] 刘含笑, 陈招妹, 王少权, 等. 燃煤电厂SO₃排放特征及其脱除技术[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1128-1138.

- [13] SI H L, RHIM Y J, CHO S P, et al. Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury[J]. *Fuel*, 2006, 85(2): 219-226.
- [14] 胡将军, 盘思伟, 唐念等. 烟气脱汞[M]. 北京: 中国电力出版社, 2016.
- [15] 周强, 段钰锋, 卢平王. 燃煤电厂吸附剂喷射脱汞技术的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(11): 4460-4467.
- [16] ZHANG Y S, SHANG P F, WANG J W, et al. Trace element (Hg, As, Cr, Cd, Pb) distribution and speciation in coal-fired power plants[J]. *Fuel*, 2017, 208: 647-654.
- [17] ZHANG Y S, ZHANG Z S, LIU Z, et al. Study on the mercury captured by mechanochemical and bromide surface modification of coal fly ash[J]. *Fuel*, 2017, 200: 427-434.
- [18] 尹建军, 段钰锋, 王运军, 等. 生物质焦的表征及其吸附烟气中汞的研究[J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(4): 390-396.
- [19] 张安超, 向军, 胡松, 等. 银改性壳聚糖/膨润土吸附剂表征及气态汞脱除特性[J]. *中国电机学报*, 2013, 33(29): 18-24.
- [20] 沈伯雄, 蔡记, 陈建宏, 等. KBr和KI改性黏土脱除模拟烟气中的单质汞[J]. *化工学报*, 2014, 65(2): 711-717.
- [21] 郑全梅, 骆骏, 罗光前, 等. 液溴改性非碳基吸附剂对单质汞吸附的实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2010, 31(12): 2137-2140.
- [22] EENER T C, KHANG S J. Kinetics of the sodium bicarbonate-sulfur dioxide reaction[J]. *AIChE Journal*, 1987, 33(9): 1522-1532.
- [23] FLEIG D, ANDERSSON K, NORMANN F, et al. SO₃ formation under oxyfuel combustion conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(14): 8505-8514.
- [24] 刘勇. 碱基吸收剂喷射脱除燃煤烟气中SO₃的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [25] 陈鹏. 钙基吸收剂脱除燃煤烟气中SO₃的研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.
- [26] 周强, 段钰锋, 洪亚光, 等. 模拟烟气活性炭喷射脱汞实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(35): 36-43.
- [27] 赵鹏飞. 固体吸附剂脱除燃煤烟气汞的实验与机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.
- [28] 鹿存房, 刘清才, 全学军. 利用污泥脱除燃煤电厂烟气中的汞[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(7): 5559-5564.
- [29] SERRE S D, GULLETT B K, GHORISHI S B. Entrained-flow adsorption of mercury using activated carbon[J]. *Air & Waste Management Association*, 2001, 51(5): 733-741.
- [30] 郝志飞, 张印民, 张永锋, 等. 湿法改性制备高比表面积氢氧化钙及表征[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(12): 19-21.

- [31] 周强, 冒咏秋, 段钰锋, 等. 溴素改性活性炭吸附特性研究[J]. 工程热物理学报, 2014, 35(12): 2531-2534.
- [32] 郑慧敏, 刘清才, 王铸, 等. 改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞[J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4453-4457.
- [33] WANG S M, ZHANG Y S, GU Y Z, et al. Using modified fly ash for mercury emissions control for coal-fired power plant applications in China[J]. *Fuel*, 2016, 181: 1230-1237.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Performance analysis of calcium base dry powders jet combined with bag filter on Hg/SO₃ removal

WANG Lijuan*, LUAN Lijie

Department of Biology and Chemical Engineering, Jining Vocational Technology College, Jining 272037, China

*Corresponding author, E-mail: jiningwanglijuan@126.com

Abstract At currently, the high efficient control technology of unconventional pollutants in coal-fired power plants, such as Hg/SO₃, is still incomplete, and the operating costs of activated carbon, sodium-base and other adsorbents jet technology is high. In this study, through the combination of laboratory experiments and engineering on-site validation, the Hg/SO₃ removal characteristics by cheap calcium-base dry powder jet combined with bag filter was determined. The results showed that the Hg/SO₃ removal ability by calcium hydroxide was better than that of calcium oxide, and the halogen modified calcium hydroxide had a significantly improvement on the Hg adsorption efficiency, the order of above improvement level was NaBr>CaBr₂>NH₄Br. Lab test indicated that the Hg removal efficiencies by NaBr, CaBr₂ or NH₄Br modified calcium hydroxide dry powders jet combined with bag filter were up to 95.9%, 89.1%, 94.7%, respectively, and the SO₃ removal efficiency by calcium hydroxide dry powder jet combined with bag filter was up to 79.2%. According to the field test of the project, the Hg removal efficiencies from flue gas under full load, 75% load and 50% load were 79.58%, 81.20% and 77.91%, respectively, the total Hg removal efficiencies were 95.13%, 95.80% and 96.06%, respectively, and the removal efficiencies of SO₃ were higher than 80%. It had no negative effect on the dust removal performance of the bag filter. This study can provide a reference for the low-cost and high efficient control of unconventional pollutants in coal-fired power plants.

Keywords calcium base dry powder; unconventional pollutants; adsorbent injection; bag filter