

300 MW CFB 锅炉协同脱汞工艺研究及试验

白建云¹, 王力¹, 张培华²

(1. 山西大学 自动化系, 山西 太原 030013; 2. 山西平朔煤矸石发电有限公司, 山西 朔州 036800)

摘要: 对某 300 MW 循环流化床锅炉不同工况下燃煤及燃烧产物中汞含量进行测试分析, 结果表明: 飞灰中汞含量与飞灰含碳量以及其比表面积呈正相关性, 燃烧产物中汞含量随着锅炉负荷的升高而增加。分析了 CFB 锅炉在脱汞方面的优势, 为进一步降低烟气中汞含量, 达到汞的超低排放, 在充分利用现有装置的基础上, 设计出一套协同脱汞工艺, 该工艺选择炉前添加氧化剂使更多的 Hg^0 转化为 Hg^{2+} , 烟道尾部空预器后面安装增湿活化装置, 使飞灰中更多的 Hg^{2+} 转化为 $Hg(p)$, 从而被布袋除尘器捕集, 分析了工艺的可行性。

关键词: CFB 锅炉; 燃烧产物汞含量; 汞排放特性; 协同脱汞工艺; 超低排放

中图分类号: X77 文献标识码: A
DOI:10.16146/j.cnki.rndjgc.2015.01.032

引言

GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》规定, 从 2015 年开始执行燃煤电厂烟气汞排放限值 $30 \mu g/m^3$ 的标准。因此, 针对电站锅炉, 开发出一套切实可行的脱汞技术尤为紧迫。

目前, 国内外学者针对煤粉炉中汞的排放研究较多, 大多利用煤粉炉现有的污染物控制装置进行协同脱汞^[1], 而针对 CFB 锅炉更多的是研究其汞排放特性, 而尚未提出任何适用于 CFB 锅炉的协同脱汞工艺。因此, 本研究通过分析某 300 MW CFB 锅炉汞排放特性, 在充分利用现有装置的基础上, 设计出一套协同脱汞工艺, 并通过实际应用研究工艺的可行性。

试验主体为某煤矸石电厂一台 1 060 t/h 亚临界中间一次再热裤衩腿型带有外置床式循环流化床锅炉, 炉膛两侧依次布置 4 台高温绝热式旋风分离器、4 台 U 型返料器、4 台外置式换热器, 风水冷渣器和滚筒冷渣器相结合。污染物控制装置采用布袋

除尘器(简称 FF), 炉内喷钙干法脱硫。

1 燃煤中汞形态的转化

煤中汞的析出比例随着温度的升高而增高, 当温度达到 873 K 时, 汞的析出比例就达到了 90%。而在实际电厂锅炉的炉膛高温条件下(煤粉炉为 1 100—1 300 °C, CFB 锅炉为 850—950 °C), 煤中的汞基本上全部挥发出来, 并且气态单质汞 $Hg^0(g)$ 是此温度条件下唯一的热力学稳定的形态。因此, 煤燃烧过程中汞排放和控制的研究应该以尾部烟道内烟气中汞的形态转化规律为重点。烟气进入尾部烟道后, 烟气温度逐步降低, $Hg^0(g)$ 的迁移会有两种不同途径: 一种是 $Hg^0(g)$ 与烟气其它成分发生均相氧化反应而生成气态的氧化态汞 $Hg^{2+}(g)$; 二是未氧化的 $Hg^0(g)$ 和生成的 $Hg^{2+}(g)$ 与固态产物发生气固吸附作用而成为颗粒态汞 $Hg(p)$, 并且在很多情况下会伴随着 $Hg^0(g)$ 与固态产物的非均相催化氧化作用^[2]。 $Hg(p)$ 可以被除尘器捕获, $Hg^{2+}(g)$ 也可以直接被湿法脱硫装置脱除。最后未被转化并脱除的 $Hg^0(g)$ 和 $Hg^{2+}(g)$ 则直接排入大气, 通常情况下 $Hg^0(g)$ 在汞的大气排放分布中占最大比例。因此, 将 $Hg^0(g)$ 转化为 $Hg^{2+}(g)$, 并使更多的 Hg^{2+} 转化为 $Hg(p)$ 就是脱汞的关键。

2 煤及燃烧产物汞含量分析

2.1 煤样分析

研究机组燃用的煤矸石, 其工业分析和元素分析如表 1 所示。

收稿日期: 2014-07-18; 修订日期: 2014-08-18

基金项目: 山西省科技攻关项目(20140313002-1)

作者简介: 白建云(1962-), 女, 山西太古人, 山西大学教授。

表 1 试验煤种成分分析

Tab.1 Analysis of the composition of coal rank being tested

工业分析					元素分析					
M _{ad} / %	A _{ad} / %	V _{ad} / %	FC _{ad} / %	C _{ad} / %	S _{ad} / %	H _{ad} / %	O _{ad} / %	N _{ad} / %	Cl _{ad} / mg · kg	Hg _{ad} / ng · g ⁻¹
5.26	42.79	21.8	30.15	32.67	0.8	2.49	8.23	0.37	420.5	380.2

表中数据表明,该机组燃煤硫含量较低,为低硫煤(0.50% ≤ S_{ad} ≤ 0.90%),该电站燃煤种汞平均质量分数为 380.2 ng/g,高于我国燃煤平均汞质量分数 220 ng/g,氯质量分数较低,为 420.5 mg/kg,低于我国煤炭平均氯含量 500 mg/kg。氯汞比为 1 106。

2.2 底渣、底灰、飞灰现场采样及分析研究

底渣、底灰、飞灰的采样位置:底渣分别从风水冷渣器和滚筒冷渣器取样(BA1、BA2),底灰从省煤器下面两个灰斗中取样(FA1、FA2),飞灰从布袋除尘器下的 3 个灰斗中取样(FA3、FA4、FA5);煤

(CM)、灰、渣中汞的质量分数,采用酸湿法测量方法,遵循《GB/T 15555.1-1995 固体废物总汞的测定冷原子吸收分光光度法》,同一样品测量重复 3 次,测量结果取 3 次平均值,吸收消解和分析所用的化学试剂为优级纯;烟气(FG)中汞的测量采用莱伯泰科 MD-254 便携式在线监测气体测汞仪;检测灰、渣的烧失量 LOI 使用的是 WS-G150 智能灰分测试仪,飞灰比表面积由 BET 氮气吸附仪测定,飞灰的粒度由 BT-2001 型激光粒度分布仪(干法)测定,测量结果如表 2 所示。

表 2 75% 和 100% 工况下燃料和灰渣的含碳量、比表面积及汞含量

Tab.2 Carbon content, specific surface area and mercury content of fuel and slag under the 75% and 100% load operating conditions

样品	75% 工况(225 MW)				100% 工况(300 MW)			
	含碳量 / %	比表面积 / m ² · g ⁻¹	中位径 / μm	Hg / ng · g ⁻¹	含碳量 / %	比表面积 / m ² · g ⁻¹	中位径 / μm	Hg / ng · g ⁻¹
CM	30.15			380.2	30.15			380.2
BA1	2.77			2.0	3.05			2.9
BA2	2.85			2.4	2.96			2.6
FA1	2.02	3.28	73.45	94.8	2.14	3.48	65.26	102.2
FA2	2.28	3.55	68.75	99.3	2.41	3.62	67.04	104.6
FA3	4.25	7.35	31.42	1050.5	5.02	9.48	18.75	1584.6
FA4	4.96	9.87	15.42	1617.3	4.42	7.86	27.59	1189.9
FA5	4.81	8.12	26.48	1286.0	4.77	8.59	21.32	1408.5
FG / μg · m ⁻³				18.8				20.4

3 循环流化床锅炉汞排放特性研究

3.1 汞总质量平衡的计算

试验时过量空气系数为 1.4,经计算得 1 kg 煤完全燃烧所产生的理论烟气量为 6.02 m³,燃烧添加石灰石时,根据表 2 算出当工况分别为 225 MW 和 300 MW 时,汞的总质量平衡分别为 118.6% 和 124.8%。因为总平衡计算中误差受到很多因素影响,一般如果总平衡在 70% - 130% 就说明测量结

果可以接受^[3]。

3.2 汞排放特性

从表 2 可以看出,燃烧产物底渣、底灰、飞灰以及烟气中的汞含量随着锅炉负荷的升高而升高,这与文献[4]试验结论一致,原因可能与炉内飞灰颗粒浓度及飞灰粒径的改变有关。由表 2 还可以看出,灰中汞含量与灰的中位径呈负相关性,即随着灰的中位径减小,灰对汞的吸附趋于增加。基于表 2 数据,计算出汞在燃烧产物中的分布比例,列于表 3,并归纳表 2 的数据,得到了灰中汞含量与灰的

LOI 和比表面积的关系,如图 1 所示。

表 3 汞的分布比例

Tab.3 Mercury distribution and proportion

底灰 /%	飞灰 /%	底渣 /%	烟气 /%
4.8	71	0.2	24

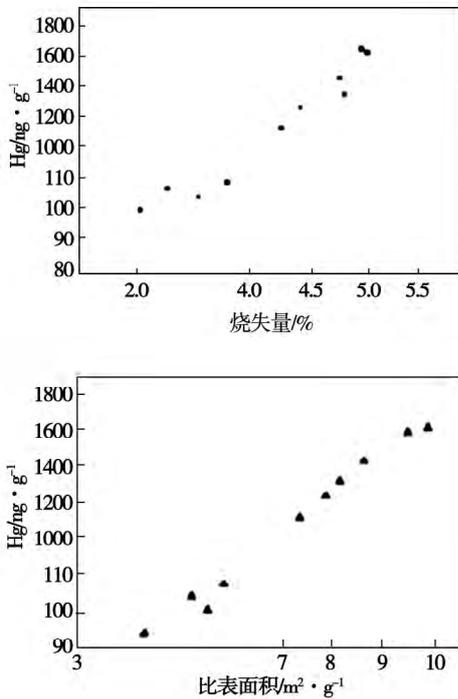


图 1 烧矢量、比表面积与汞含量的关系
Fig.1 Relationship between the carbon and Relationship between the specific surface area and mercury content

如表 3 所示,该电厂排放的汞主要存在于飞灰中,占到 71% 远高于底灰中的汞含量 4.8%,这主要由两种灰的含碳量和比表面积不同造成的。图 1 可以看出灰中的汞含量不仅和灰的烧矢量 LOI 呈正相关性,也和灰的比表面积呈正相关性,而飞灰无论烧矢量 LOI 还是比表面积都高于底灰,因此飞灰中的汞含量远高于底灰^[5]。

由表 3 还可以看出,在只使用炉内喷钙 + FF 污染物控制装置时,脱汞率达到了 76%,表明了 CFB 锅炉在脱汞方面存在巨大优势。一方面因为 CFB 锅炉燃烧方式是低温分段燃烧,使得飞灰的 LOI 较一般煤粉炉要高,且 CFB 锅炉因为有旋风分离器和外置床,使得飞灰有较长的停留时间,有利于比表面

积较大的飞灰对汞的氧化物的吸附,都加强了飞灰对汞的吸附能力;另一方面,作为炉内脱硫剂的石灰石的加入,促进了烟气中的气态汞向颗粒态汞转化,从而减少烟气中汞的排放。曾有学者试验添加石灰石后,汞的脱除率由未添加石灰石的 78% 增加到 88%,这是由于 Ca(OH)₂ 对 HgCl₂ 的吸附以及在 SO₂ 存在的情况下, CaO 对 Hg⁰ 具有一定的吸附效果^[6]。其次,CFB 燃烧燃料大部分是劣质煤或者矸石之类的混合物,这样的燃料中灰的成份比较高,一般可以达到 50% 较高的灰汞比,有助于 Hg⁰ 向 Hg(p) 转化,从而被 FF/ESP 捕集。

4 循环流化床锅炉协同脱汞工艺的设计

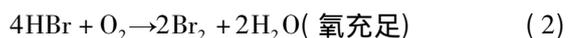
4.1 烟气汞含量超低排放工艺设计的目的及原理

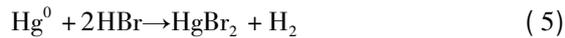
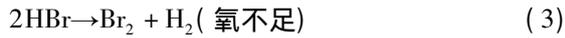
虽然该研究机组烟气中的汞排放目前基本上能满足现行环保标准,但以此为标准每年会产生 0.18 t 的汞,依然会对环境造成非常大的危害,因此为了进一步降低烟气中的汞含量,达到汞的超低排放,针对该厂现有污染物控制装置,在不影响机组运行的情况下,设计出一套协同脱汞工艺。

协同脱汞工艺设计原理:该电站现有污染物控制装置是在炉内脱硫装置的基础上增加了尾部增湿活化装置,除尘采用布袋除尘器,因此针对现有装置,选择炉前添加氧化剂使更多的 Hg⁰ 转化为 Hg²⁺,尾部增湿活化装置使更多的 Hg²⁺ 转化为 Hg(p),从而被 FF 捕集,实现汞的超低排放。工艺如图 2 所示。

4.2 协同脱汞工艺系统

炉前脱汞工艺:炉前选择添加 1% CaBr₂,主要作用是氧化 Hg⁰,增加 Hg²⁺ 在总汞中的比例,从而达到脱汞的目的。虽然氯元素确实是氧化 Hg⁰ 的关键元素,但考虑到氯对锅炉受热面可能会引起严重腐蚀,因此选择腐蚀性相对较小但仍具有较强氧化性的同族卤素元素溴(Br)。有实验燃煤分别添加 1%、3%、5% 的 CaBr₂,虽然 5% CaBr₂ 对 Hg⁰ 氧化效果最好^[7],但 5% CaBr₂ 相对于 1% CaBr₂ 对 Hg⁰ 氧化率只提高了 7%,因此基于对受热面的腐蚀性以及经济性的考虑,选择 1% 的 CaBr₂ 较为合适。CaBr₂ 氧化 Hg⁰ 的机理为:





为了使 CaBr_2 可以更好地和燃料进行混合, 提高 CaBr_2 的利用率, 为输煤皮带安装了超前控制, 将

CaBr_2 粉末均匀的落入输煤皮带上, 进入煤仓进行第一次混合, 再由刮板给煤机将混合后的燃料送入炉膛的返料腿, 在返料腿进行二次混合, 随着高温返料一起进入炉膛, 提高了 CaBr_2 的利用率。

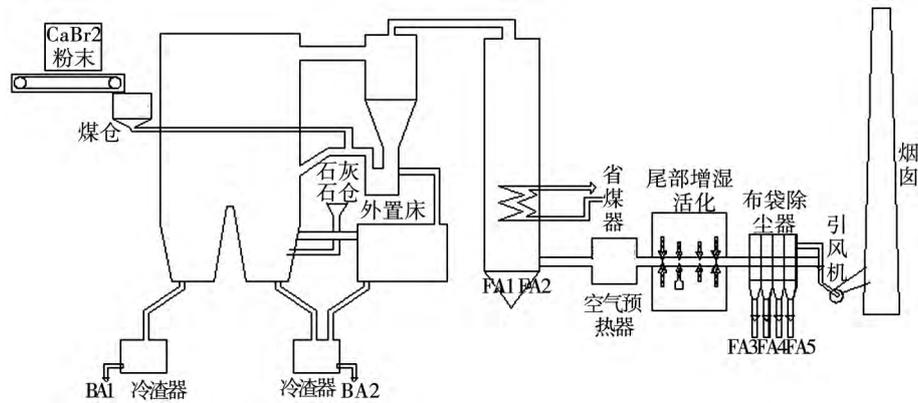


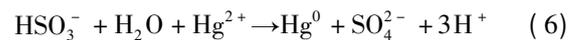
图 2 CFB 锅炉协同脱汞工艺

Fig. 2 CFB boiler collaborative mercury removal process

炉后脱汞工艺: 烟道尾部选择在空预器后面安装尾部增湿活化装置, 增湿活化剂喷射与计量系统为独用系统, 均设置在各台机组锅炉尾部烟道空气预热器出口的水平烟道附近, 增湿活化剂配送系统的末端采用对母管进行一分二、二分四后, 每组再分出 8 支喷枪, 安装有雾化效果较好的雾化喷嘴, 每台机组共计 32 支喷枪, 16 长、16 短, 间隔分层布置, 可使增湿活化剂雾化后均匀分布于整个水平烟道内, 使其与烟气飞灰均匀混合, 提高脱硫脱汞效率; 活化剂喷射量主要采用末端 4 个分母管上的分组流量计来计量的, 每组单独计量, 互不干扰, 总喷射量为 4 台流量计喷射量之和。每台炉增湿活化装置耗水量为 7.8 t/h (年耗水量为 42 900 t/y)。脱硫方面, 飞灰中干燥的有效脱硫剂 CaO 颗粒几乎不能直接与烟气中 SO_2 发生反应, 喷水可以活化飞灰中的 CaO , 水化生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后, 电离出 Ca^{2+} 与 HSO_3^- 接触发生酸碱中和沉淀反应, 提高脱硫剂的利用率, 使本来缓慢的气-固相间反应转化为溶液内瞬间离子反应, 达到二次脱硫的效果; 脱汞方面, 由于毛细现象, 在与液体接触时, 液体会浸入飞灰内部。喷入的水将颗粒状态的 CaBr_2 或 HgBr_2 溶解, 使其一同浸入到飞灰发达的孔隙中, 发生吸附或吸收, 也就意味着更多的 CaBr_2 或 HgBr_2 转化为颗粒态汞, 易于被布袋除

尘器捕集。

在尾部增湿活化的过程中, 会存在汞的再释放问题。由于溶液中的 SO_4^{2-} 、 HSO_3^- 对 Hg^{2+} 还原作用所致, 反应机理为:



影响汞的再释放的因素:

(1) 温度。实验显示烟气温度越低, 越抑制 Hg^0 的再释放, 但是, 并不代表烟气温度越低越好, 要结合 SO_2 的脱除效率综合考虑。

(2) pH。由式 (6) 可知, pH 值越低, H^+ 越多, 反应越不容易正向进行, 即抑制 Hg^0 的再释放, 但过低的 pH, 降低了 SO_2 的脱除效率, 且对设备有腐蚀。

因此, 针对汞再释放的问题还需要更深入的研究, 找出更好地控制方法来解决增湿活化过程中汞再释放的问题。

布袋除尘器协同脱汞: 烟气经过增湿活化装置后, 分成 4 股烟气分别进入 4 个除尘室, 每个除尘室布置有 27 个布袋除尘器, 用来捕捉吸附在飞灰上的颗粒态 $\text{Hg}(\text{p})$ 。选择布袋除尘器的原因是, 布袋除尘器 (FF) 本身比电除尘器 (ESP) 更能脱除细小的颗粒物 (0.1 μm 以上粒径颗粒捕集效果达到 99%)。其次, 烟气通过布袋除尘器的过程中, 飞灰与气体的接触时间为 5 min 左右, 远高于烟气经过

ESP 的时间,延长了飞灰与烟气的接触时间,促进了飞灰对汞的吸附;此外,气态汞或多或少通过滤质渗透,可以捕捉一部分的气态汞。

5 结 论

通过对某 300 MW CFB 锅炉汞排放规律的研究,得出结论:

(1) 利用试验结果计算两种工况下汞的总质量平衡分别为 118.6% 和 124.8%,说明测量的汞含量的结果具有较高的准确性。

(2) 由实验数据分析出飞灰中汞含量与飞灰的含碳量和其比表面积呈正相关性,燃烧产物中汞含量随着负荷的升高而增加,分析了 CFB 锅炉在脱汞方面存在的巨大优势。

(3) 为了进一步降低烟气中的汞含量,实现超低排放,设计出针对该类型 CFB 锅炉的协同脱汞工艺,并分析该工艺的可行性。

致谢: 燃料及燃烧产物中汞含量试验得到了中国科学院地球化学研究所的帮助,在此表示真诚的感谢。

参考文献:

[1] 周劲松,王光凯,骆仲决,等. 600 MW 煤粉锅炉汞排放的试验研究[J]. 热能动力工程 2006 (6): 0569 - 0572.
 ZHOU Jin-song, WANG Guang-kai, LUO Zhong-yang. An experimental study of mercury emissions from a 600 MW pulverized coal-fired boiler [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power 2006 21(6): 569 - 572.

[2] 杨立国. 燃煤烟气汞形态转化及脱除机理研究[D]. 南京: 东

南大学 2008.
 YANG Li-guo. Study of the morphological conversion of mercury in flue gases produced from the coal combustion and its removal mechanism [D]. Nanjing: Southeast University 2008.

[3] Takahisa Yokoyama, Kazuo Asakura. Mercury emissions from a coal-fired power plant in Japan [J]. The Science of the Total Environment 2000 259: 97 - 103.

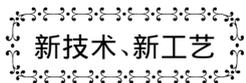
[4] 朱珍锦,薛来,谈仪,等. 负荷改变对煤粉锅炉燃烧产物中汞的分布特征影响研究[J]. 中国电机工程学报 2001(7): 87 - 390.
 ZHU Zhen-jin, XUE Lai, TAN Yi et al. Study on the influence of a change in the load on the distribution characteristics of mercury in the products produced during the combustion in a pulverized coal-fired boiler [J]. Proceedings of China Electric Machinery Engineering 2001 (7): 87 - 390.

[5] 刘海蛟,周劲松,高翔,等. 钙基吸收剂对气态单质汞脱除的试验研究[J]. 热力发电 2007 (12): 32 - 36.
 LIU Hai-jiao, ZHOU Jin-song, GAO Xiang. Experimental study of the influence of calcium-based absorbents on the removal of gas-state single substance mercury [J]. Thermal Power Generation, 2007 (12): 32 - 36.

[6] 周劲松, 午旭杰, 高洪亮, 等. 燃煤循环流化床锅炉汞排放及控制试验研究[J]. 热力发电 2004(1): 72 - 75.
 Zhou Jinsong, Wu Xujie, Gao Hongliang. Experimental study of mercury emissions from coal-fired circulating fluidized bed boiler and control [J]. Thermal Power Generation 2004(1): 72 - 75.

[7] 高正阳,殷立宝,周黎明,等. 不同煤燃烧过程颗粒汞生成特性的实验研究[J]. 燃料化学学报 2012(9): 1135 - 1141.
 Gao Zhengyang, Yin Libao, Zhou Liming. Formation characteristics of Hg particulates during combustion of different coals [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2012 (9): 1135 - 1141.

(丛敏编辑)



确定全套锅炉装置在实时运行工况下的总效率

DOI:10.16146/j.cnki.mdlgc.2015.01.033

据《Электрические станции》2013 年 12 月刊报道,俄罗斯哥姆萨摩列斯卡亚第二热电厂的专家制定并在现有热电厂采用了依据工艺过程控制编内仪表读数来连续确定全套锅炉装置总效率的方法。

分析了借助于操作人员在实时运行工况下监视全套锅炉装置效率来节省燃料的可能性。

利用仪表显示屏幕上的数据,锅炉操作人员将能够调整实时工况下的燃烧过程,以这样的方式改变空气过剩系数、改变旋流器、二次空气闸阀和下吹风执行机构的位置,使锅炉装置效率接近“标准”值。

(吉桂明 摘译)

large amount. The NO_x emissions from the boiler will drop conspicuously, declining 68.8%, 52.9% and 56.6% at a load of 100%, 75% and 50% respectively. The temperature of the flue gases at the bottom of the tube platen will obviously increase and the main and reheat steam characteristics will improve considerably, thus the temperature will increase to the design value and the heat load of the wall surface of the water wall will be more uniform. Although the carbon content of flying ash and CO emissions concentration will increase, yet the temperature of the exhaust flue gases will decline by about 10 °C and the decrease in the heat loss of the exhaust flue gases will be greater than the sum of the mechanical and chemically incomplete combustion loss thus increased, therefore, the boiler efficiency will increase. **Key Words:** pulverized coal, low NO_x combustion, in-depth air staging, numerical simulation

300 MW CFB 锅炉协同脱汞工艺研究及试验 = **Study and Experiment of the Synergy Mercury Removal Technology for a 300 MW CFB Boiler** [刊, 汉] BAI Jian-yun, WANG Li (Shanxi University, Taiyuan, China, Post Code: 030013), ZHANG Pei-hua (Shanxi Pingshuo Gangue Power Generation Co. Ltd., Shuozhou, China, Post Code: 036800) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015, 30(1). -124 - 128

A test and analysis were performed of the mercury content of coal burned and combustion products of a 300 MW circulating fluidized bed boiler under various operating conditions. The results show that the mercury content and carbon content of flying ash and specific surface area assume a positive correlation and the mercury content of combustion products increases with an increase of the load of the boiler. In this process, the leading edges in eliminating mercury from a CFB boiler were analyzed. To further reduce the mercury content of the flue gases and attain an ultra low emissions of mercury, on the basis of making full use of the currently available device, a synergy mercury removal process was designed to add the oxidization agent in the front of the boiler to make more HgO to be converted to Hg^{2+} and to additionally install a humidification and activation device after the air preheater in the tail portion of the flue gas duct to make more in the flying ash to be converted to $\text{Hg}(p)$, thus captured by the bag type dust precipitator. The feasibility of the process in question was also analyzed. **Key Words:** CFB boiler, mercury content of combustion products, mercury emission characteristics, synergy mercury removal technology, ultra low emissions

基于动态仿真模型的 SAPG 系统热力特性研究 = **Study of the Thermodynamic Characteristics of a SAPG (Solar Thermal Aided Power Generation) System Based on a Dynamic Simulation Model** [刊, 汉] CUI Ning, MA Shi-ying (North China University of Electric Power, Baoding, China, Post Code: 071003), WU Ming-mian (Baoding Huafang Science and Technology Stock Co. Ltd., Baoding, China, Post Code: 071051) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015, 30(1). -129 - 137