

Research progress on emission and control of SO₃ and mercury in oxy-fuel combustion flue gas

Shiyao LIU^{1,2}, Jiayu HUANG^{1*}, Jinhong LUO³, Shuang DENG^{1*}, Fengyan GUO¹

1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China

3. Shanxi Academy for Environmental Planning, Taiyuan, Shanxi 030002, China

Abstract: Oxy-fuel combustion technology, an effective greenhouse gas emission control technology, is an energy conservation and emission reduction technology with potential application. In this work the effects of flue gas components (SO_x, NO_x, H₂O, Cl₂/HCl etc.) on the formation of SO₃ and Hg under oxy-fuel combustion condition, and the effects of fly ash on the adsorption and removal of SO₃ and Hg enrichment in flue gas were systematically summarized and analysed. The feasible technical suggestions for synergistic control of SO₃ and Hg under oxy-fuel combustion were put forward, which provides an important reference for the synergistic control of pollutants in the industrial application of oxy-fuel combustion. At the same time, the emission characteristics of SO₃ and Hg under the current oxy-fuel combustion and the existing problems in the research direction of optimization control were analysed, and some suggestions for the future research direction were put forward.

Key learning points:

- (1) The SO₃ and Hg concentrations in flue gas increased significantly under oxy-fuel combustion. Flue gas components (SO_x, NO_x, H₂O, Cl₂/HCl) and fly ash had important effects on SO₃ and Hg emissions.
- (2) From the aspects of optimization of denitrification, dedusting and desulfurization process, feasible technical suggestions for synergetic control of pollutants under oxy-fuel combustion were put forward, which can provide important reference for the synergetic control of pollutants faced by industrial applications.
- (3) The future research directions of SO₃ and Hg emission and optimization control under oxy-fuel combustion were pointed out, such as the emission law under the coupling action of multiple factors in actual working conditions, the synergetic control law of pollutants in flue gas, the migration law of key pollutants and the optimization of synergetic control process route.

Key words: oxy-fuel combustion; SO₃; mercury; emission characteristics; pollutant control

收稿: 2019-04-10, 修回: 2019-05-31, 网络发表: 2019-06-04, Received: 2019-04-10, Revised: 2019-05-31, Published online: 2019-06-04

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(编号: 51608500); 国家重点研发计划资助项目(编号: 2016YFC0209201)

作者简介: 刘仕尧(1995-), 男, 河北省石家庄市人, 硕士研究生, 动力工程专业; 通讯联系人, 黄家玉, E-mail: aassxx789@163.com; 邓双, E-mail: shuang.deng@hotmail.com.

引用格式: 刘仕尧, 黄家玉, 罗锦洪, 等. 富氧燃烧方式下烟气中 SO₃ 和 Hg 的排放及控制研究进展. 过程工程学报, 2019, 19(增刊 1): 115-122.
Liu S Y, Huang J Y, Luo J H, et al. Research progress on emission and control of SO₃ and mercury in oxy-fuel combustion flue gas (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(S1): 115-122, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219176.

富氧燃烧方式下烟气中 SO₃ 和 Hg 的排放及控制研究进展

刘仕尧^{1,2}, 黄家玉^{1*}, 罗锦洪³, 邓双^{1*}, 郭凤艳¹

1. 中国环境科学研究院, 北京 100012

2. 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401

3. 山西省环境规划院, 山西 太原 030002

摘要: 富氧燃烧技术可有效控制温室气体排放, 是一种具有应用潜力的节能减排技术。本工作系统总结分析了富氧燃烧方式下关键烟气组分(SO_x, NO_x, H₂O, Cl₂/HCl 等)对 SO₃ 和 Hg 排放规律的影响及飞灰对烟气中 SO₃ 吸附去除和 Hg 富集规律的影响, 提出了富氧燃烧方式下较优的具可行性的污染物协同控制技术建议, 为富氧燃烧技术工业应用面临的污染物协同控制提供重要参考。分析了目前富氧燃烧方式下 SO₃ 和 Hg 排放规律及优化控制研究存在的问题, 对未来的研究方向提出了建议。

要 点:

(1) 富氧燃烧方式下烟气中 SO₃ 和 Hg 浓度明显提高。烟气中 SO_x, NO_x, H₂O, Cl₂/HCl 及飞灰等对 SO₃ 和 Hg 排放规律具有重要影响。

(2) 从脱硝、除尘、脱硫工艺优化方面, 提出了富氧燃烧方式下具有可行性的污染物协同控制技术建议, 为工业应用面临的污染物协同控制问题提供重要参考。

(3) 指出了未来富氧燃烧方式下 SO₃ 和 Hg 排放及优化控制的研究方向, 如实际工况多因素耦合作用下排放规律、烟气中污染物的协同控制规律、关键污染物的迁移规律及协同控制工艺路线优化研究。

关键词: 富氧燃烧; SO₃; Hg; 排放规律; 污染物控制

中图分类号: X701; TK224.11

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)S1-0115-08

1 前言

富氧燃烧技术是基于 CO₂ 回收目的, 将纯氧与部分燃烧后再循环的烟气混合, 代替空气作为锅炉助燃气体的一种燃烧技术。该技术以较低的成本富集烟气中的 CO₂, 对减少温室气体及部分大气污染物(如 NO_x 等)排放具有重要意义。针对富氧燃烧技术, 国内外部分单位开展了大量研究工作, 但目前多处于工业示范阶段。我国相关研究始于 20 世纪 90 年代, 由华中科技大学率先开展, 于 2015 年完成了国内首个 35 MW 富氧燃烧工业示范项目。国外相关研究开展较早, 目前已有较多工业示范项目建成, 如德国黑泵电厂 30 MW 富氧燃烧项目、法国 Total 公司 30 MW 天然气富氧燃烧项目和澳大利亚 CS energy 公司 30 MW 富氧燃烧项目等^[1,2]。

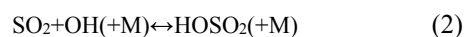
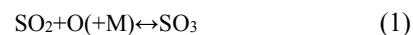
研究^[3-11]表明, 富氧燃烧会影响烟气中 SO₃ 和 Hg 的排放规律, 会对锅炉燃烧及其烟气净化系统造成较大影响, 如 SO₃ 会影响烟气酸露点, 腐蚀锅炉系统关键设备和烟道, 影响系统稳定性; Hg⁰ 会造成 CO₂ 压缩单元等关键铝合金部件剥蚀溶解^[12]。开展富氧燃烧方式下 SO₃ 和 Hg 的生成与排放特性的研究, 对富氧燃烧技术的应用与推广具有重要意义。本工作分析总结了目前国内外富氧燃烧条件下 SO₃ 和 Hg 排放规律研究成果, 以期富氧燃烧技术推行后, 有效控制燃煤烟气中的 SO₃ 和 Hg 的提供理论指导, 并在此基础上对其控制进行讨

论。

2 富氧燃烧方式下烟气中 SO₃ 和 Hg 的排放规律

2.1 烟气中 SO₃ 和 Hg 的生成及氧化途径

燃煤烟气中 SO₃ 主要通过以下两种途径生成: 在温度较高(>1173 K)的焰后区域, SO₃ 主要通过式(1)生成; 在温度较低(<973 K)的下游烟道, SO₃ 主要通过式(2)和(3)生成。由于 HOSO₂ 热稳定性较差, 当温度高于 973 K 时, 式(2)和(3)对 SO₃ 生成贡献较小。Fleig 等^[13,14]指出当 T>1350 K 时, SO₃ 发生消去反应导致 SO₃ 浓度下降, 如式(4)所示。



煤炭中的 Hg 在燃烧过程中以 Hg⁰ 的形式释放, 高温有利于 Hg 释放^[15]。Hg 释放贯穿整个煤炭燃烧过程, 烟气中部分 Hg⁰ 在焰后区域和烟气冷却阶段与部分烟气组分反应形成 Hg²⁺, 或与飞灰发生物理或化学吸附形成 Hg^P(颗粒物结合汞)。

2.2 富氧燃烧方式下 SO₃ 和 Hg 的排放规律

相比常规燃烧方式, 富氧燃烧方式下烟气中 SO₃ 浓

度明显提高, 如表 1 所示。由表可见, 空气气氛下 SO₃/SO₂ 转化率约为 0.3%~1.1%, 富氧燃烧方式下 SO₃/SO₂ 转化率提高至 1.3%~2.5%。这可能与富氧燃烧方式下氧含量提高及烟气循环积累效应引起部分关键烟气组分含量发生变化有关。由于烟气循环积累效应, 烟气 SO₂ 浓度提高, 进一步促进了 SO₃ 生成^[3,5,13,14,16-18]。

与常规燃烧方式相比, 富氧燃烧方式下烟气中 Hg 浓度及形态分布也发生了明显变化, 如表 2 所示。由表

可见, 富氧燃烧方式下, 由于烟气循环的积累效应, 烟气中 Hg 的浓度可能有一定程度提高。但在王卉等^[8]的研究中, 富氧燃烧方式下烟气中 Hg 含量低于常规燃烧方式。这可能是由于富氧燃烧方式下飞灰特性发生变化, 对 Hg 的吸附能力增强, 减少了烟气中气态 Hg 含量。由于部分关键烟气组分含量改变, Hg 在烟气中的形态分布也发生了变化, Hg²⁺/Hg^{tot} 比例比常规燃烧方式下提高了约 5%~15%^[8-11,15,19-22]。

表 1 富氧和空气燃烧方式下烟气中 SO₃ 排放特征
Table 1 SO₃ emission characteristics in oxy-fuel and air combustion

Experimental device	Homogeneous/ Heterogeneous	Temperature/K	Combustion mode	Major flue gas composition	SO ₃ /SO ₂ /%	SO ₃ concentration/ (mg/m ³)	Ref.
Bubbling fluidized bed	Heterogeneous	1123	Air ¹⁾	0.4%SO ₂ +4%O ₂ +6%H ₂ O+ 15%CO ₂ +bal ³⁾ N ₂	0.32	46.41	[17]
Numerical simulation	Homogeneous	1923	Oxy ²⁾	0.4%SO ₂ +5% O ₂ +11%H ₂ O+bal CO ₂	2.12	303.45	[16]
			Air	0.23%NO+0.4%SO ₂ +2.59%O ₂ + 3.76%H ₂ O+16.2%CO ₂ +bal N ₂	1.11	157.08	
			Oxy	0.06%NO+0.4%SO ₂ +3.74%O ₂ + 17.40%H ₂ O+74.8%CO ₂ +bal N ₂	1.57	224.91	
20 kW _{th} electrically heated once-through combustion rig	Heterogeneous	1623	Air	0.0004%HCl+0.0199%SO ₂ +3.0%O ₂ + 6.4%H ₂ O+CO ₂ /bal N ₂	1.01	7.17	[5]
			Oxy	0.0004%HCl+0.1464%SO ₂ +3.2%O ₂ + 23.5%H ₂ O+CO ₂ (>95% _{dry})+bal N ₂	2.46	128.57	
50 kW _{th} circulating fluidized bed	Heterogeneous	1154	Air	0.024%SO ₂ +6.4%O ₂ +7.1%H ₂ O+CO ₂ /bal N ₂	0.71	6.08	[18]
		1164	Oxy	0.062%SO ₂ +7.0%O ₂ +17.4%H ₂ O+CO ₂ /bal N ₂	1.27	28.11	

Note: 1) Air combustion; 2) Oxy-fuel combustion; 3) Balance.

表 2 富氧和空气燃烧方式下烟气中 Hg 排放特征
Table 2 Mercury emission characteristics in oxy-fuel and air combustion

Experimental device	Homogeneous/ Heterogeneous	Temperature/K	Combustion mode	Major flue gas composition	Hg ²⁺ /Hg ^{tot} /%	Hg ^{tot} concentration (μg/m ³)	Ref.
50 kW _{th} circulating fluidized	Heterogeneous	1154	Air ¹⁾	—	10	4.4	[11]
		1164	Oxy ²⁾	—	16	4.8	
20 kW _{th} electrically heated once-through combustion rig	Heterogeneous	1623	Air	0.0004%HCl+0.0199%SO ₂ + 3.0%O ₂ +6.4%H ₂ O+CO ₂ /bal N ₂	19	11.5	[4]
			Oxy	0.0004%HCl+0.0028SO ₃ +0.1228%SO ₂ + 3.0%O ₂ +23.5%H ₂ O+CO ₂ (>95% _{dry})+bal N ₂	37	21.2	
1.5 MW _{th} coal-fired boiler	Heterogeneous	—	Air	0.004%HCl+0.1%SO ₂ +3.5%O ₂ + 14%H ₂ O+13.5%CO ₂ +bal N ₂	37	41.5	[23]
			Oxy	0.016%HCl+0.4%SO ₂ +6.0%O ₂ + 40%H ₂ O+85%CO ₂ +bal N ₂	47	123.3	
6 kW _{th} fluidized bed	Heterogeneous	1123	Air	—	37	4.0	[8]
			Oxy	—	50	2.3	

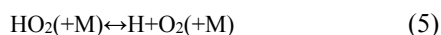
3 富氧燃烧烟气组分对 SO₃ 和 Hg 排放规律的影响

富氧燃烧方式下烟气组分发生明显变化, 部分烟气组分(如 NO₂, H₂O 等)对 SO₃ 和 Hg 排放规律有重要影响, SO₃ 生成和 Hg⁰ 氧化也存在明显相互作用。

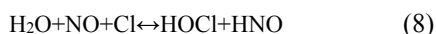
3.1 H₂O 的影响

富氧燃烧方式下烟气中 H₂O 浓度较高, 有利于烟气中 SO₃ 生成。自由基 O 和 OH 是 SO₃ 生成所需的重要物质, 烟气中 H₂O 含量较高时, 式(5)~(7)更易发生, 可用自由基 O 和 OH 数量增加, 将促进 SO₃ 生成。相关实

验也证实了该观点, Fleig 等^[13]使用管式炉装置模拟了富氧燃烧条件下尾部烟气中 SO₃ 的均相生成过程, 结果表明, 当温度处于 1200~1400 K 时, 随烟气中 H₂O 含量提高, SO₃ 浓度显著增加。Duan 等^[18]考察了富氧条件下循环流化床中 SO₃ 均相生成规律, 873 K 时 H₂O 浓度从 5%增至 15%后, SO₃ 浓度由 13.4 mg/m³ 升至 25.9 mg/m³, 转化率提高了约 0.2%。文献^[24]指出, H₂O 对 SO₃ 生成的影响可能同时取决于温度, 高温下 H₂O 可能会抑制 SO₃ 生成。较高温度下, 式(1)是 SO₃ 生成的主要途径, H₂O 通过式(7)消耗大量自由基 O, 将抑制 SO₃ 生成。



富氧燃烧条件下, 烟气中较高的 H_2O 含量不利于 Hg^0 的氧化。烟气中的 Cl 对 Hg^0 氧化有重要作用, 杭的强等^[25]研究表明, 烟气中过高的 H_2O 浓度会抑制氧化性 Cl 原子形成, 从而间接抑制 Hg^0 氧化。Wang 等^[26]应用热力学模拟软件 FactSage5.2 对富氧条件下 Hg^0 氧化行为进行了基于热力学平衡的模拟, 结果表明, 当 H_2O 含量由 0 升至 20vol% 后, HgCl_2 生成量下降了约 51%, 分析认为造成这一现象的原因可能是 H_2O 消除了氧化性 Cl 原子, 如式(8)所示:



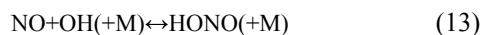
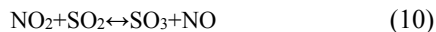
3.2 CO_2 的影响

富氧气氛下, 高浓度 CO_2 对 Hg 氧化无明显影响, 但对 SO_3 生成有一定促进作用^[13,14,18,27]。部分研究发现, 相比 N_2 气氛, CO_2 气氛下式(1)和(2)反应速率较快, 有利于 SO_3 生成。但富氧燃烧条件下烟气中高浓度的 CO_2 会消耗部分 H 自由基[式(9)], 并通过式(6)和(7)间接影响自由基 O 和 OH 的生成, 一定程度上削弱富氧燃烧烟气中 CO_2 对 SO_3 生成的促进作用^[14]。



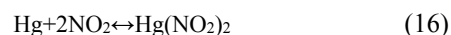
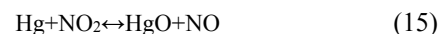
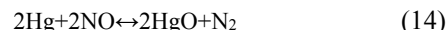
3.3 NO_x 的影响

NO 可通过影响自由基 O 和 OH 浓度间接影响 SO_3 生成。较低温度下, NO 与自由基 HO_2 反应[式(11)], 自由基 HO_2 浓度减小, 式(3)化学反应平衡向正向移动, 有利于 SO_3 生成。Fleig 等^[13]的研究表明, 随 NO 浓度提高, SO_3 生成量存在最大值。这是由于 NO 浓度过高时, NO 会消耗 SO_3 生成所需的关键自由基 O 和 OH [式(12)和(13)], 削弱 NO 通过式(11)对 SO_3 生成的促进作用。该研究同时发现, 富氧燃烧烟气中高浓度 CO_2 使反应(11)更易发生, 而反应(12)发生较困难, 致使烟气中有更多自由基 O 和 OH , 进一步提高 NO 对 SO_3 生成的促进作用。 NO_2 或可通过反应(10)直接氧化 SO_2 , 但此反应存在一定争议^[13,14,28]。



NO_x 是烟气中 Hg^0 氧化所需的重要成分, 可有效促进 Hg^0 氧化^[15,19]。烟气中 NO 为主要物质, NO_2 含量较

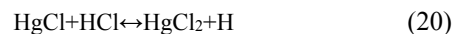
少但更易与 Hg^0 反应。 NO_x 通过以下反应氧化 Hg^0 :



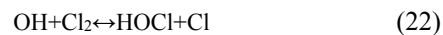
NO_x 氧化 Hg^0 形成的氧化汞、硝酸汞或亚硝酸汞在高温下不稳定, 温度上升后 NO_x 对 Hg^0 的氧化效果逐渐下降。富氧燃烧烟气中高浓度的 CO_2 会降低 NO_x 对 Hg^0 的氧化能力。这是由于在高浓度 CO_2 氛围下, 部分 NO_2 或转化为 N_2O_4 , 或与 NO 结合为 N_2O_3 , 削弱对 Hg^0 的氧化效果^[29-31]。加压条件下该现象更明显^[32]。较高压力下 SO_2 会促进烟气中部分 NO_2 转化为对 Hg^0 氧化贡献较小的 NO 。富氧燃烧方式下烟气中 CO_2 浓度较高同时 NO_x 生成较少, 一定程度上削弱了 NO_x 对 Hg^0 的氧化。

3.4 Cl_2/HCl 的影响

烟气中 Cl 是 Hg^0 的强氧化剂^[5,21], 氧化性 Cl 原子、 Cl_2 和 HCl 等物质均能有效促进 Hg^0 氧化[式(17)~(21)], 其氧化效果取决于 Cl 含量、烟气温度和其它成分^[20]。 Cl_2 对 Hg^0 的氧化效果高于 HCl , 较高温度(>873 K)时 HCl 才对 Hg^0 有明显氧化作用^[29]。 Hg^0 主要与 Cl_2/HCl 分解出的氧化性 Cl 原子先发生反应, 生成中间产物 HgCl 后再与 Cl_2/HCl 反应, 高温有利于氧化性 Cl 原子生成^[25]。

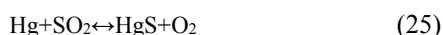
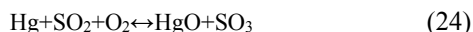


研究^[15,20]表明, N_2 气氛下 Cl_2 对 Hg^0 的氧化效果高于 CO_2 气氛, 这可能是由于高浓度 CO_2 影响了含 Cl 自由基分布, 间接抑制 Hg^0 氧化。但富氧燃烧由于烟气中 O_2 浓度较高, 有利于促进更多 Cl_2 转化为 Cl 及 HOCl , 促进 Hg^0 氧化。富氧条件下烟气中高浓度 CO_2 对 Hg^0 氧化的间接抑制作用并不显著。自由基 OH 对含 Cl 基团生成有重要作用, 见式(22), (23)。Yao 等^[33]研究发现, 烟气中 NO 和 SO_2 会通过式(2)和(13)消耗自由基 OH , 抑制含氯基团生成, 间接抑制 Hg^0 氧化。富氧燃烧方式下, 烟气中 SO_2 浓度较高, 不利于含 Cl 基团生成及 Hg^0 的氧化。



3.5 SO_x 与 Hg 之间的相互影响

富氧燃烧方式下烟气中 SO_x 浓度明显提高,一定程度上影响了 Hg⁰ 的氧化,见式(24)~(26)。SO₂ 对 Hg⁰ 的氧化起促进作用^[4,34-38]。Fernández-Miranda 等^[29]研究表明,SO_x 浓度由 1×10⁻³ 升至 2×10⁻³ 后,Hg⁰ 氧化率提高 1%。Wang 等^[26]发现烟气中 SO₂ 通过促进 HgS 生成提高了 Hg⁰ 的氧化率,如式(25)所示。但 Granite 等^[39]认为,烟气中的 SO₂ 会抑制 Hg⁰ 的氧化,见式(26)。



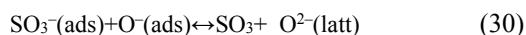
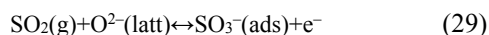
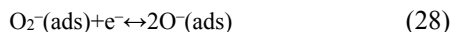
富氧燃烧烟气中 SO₃ 浓度与 Hg⁰ 氧化率有一定负相关性^[21],这是由于烟气中高浓度 SO₃ 使式(24)化学平衡逆向移动。同时,SO₃ 生成会消耗自由基 O 和 OH,影响含 Cl 基团生成。SO₃ 生成和 Hg⁰ 氧化具有一定竞争关系,较高 SO₃ 含量不利于 Hg⁰ 在烟气中均相氧化。

4 富氧燃烧烟气中飞灰对 SO₃ 和 Hg 排放规律的影响

飞灰中含有部分未燃碳及金属氧化物等活性物质,对烟气中 SO₃ 生成和 Hg⁰ 氧化及 SO₃ 和 Hg 的吸附均产生重要影响。

4.1 飞灰对 SO₃ 生成的影响及吸附

飞灰中一些无机金属氧化物如 V₂O₅, Fe₂O₃, CuO 对 SO₃ 生成有明显催化作用,且在温度较低时效果仍较理想^[6,17,40]。V₂O₅ 催化作用最强,但其在飞灰中含量可能非常少;Fe₂O₃ 含量较高,被认为是飞灰中主要的催化物,含量与生成 SO₃ 的能力线性相关^[3,18,40,41]。Kim 等^[42]的研究表明,SO₂ 分子被吸附在 Fe₂O₃ 的 O 晶格上,O₂⁻ 离子被吸附在 O 空位上,通过式(27)~(30)发生氧化反应。Belo 等^[3]研究发现,973 K 下,无飞灰时 SO₃/SO₂ 转化率只有 0.1%,飞灰存在时转化率高达 1.78%。



飞灰中碱金属对 SO₃ 有明显吸附作用,含量越高对 SO₃ 吸附作用越强^[18,43]。Galloway 等^[44]利用密度泛函理论研究了 SO₃ 和飞灰中金属氧化物的结合机理,发现 SO₃ 与飞灰中碱性金属氧化物的结合强度顺序为 Mg<Ca<Na<K。富氧燃烧方式下烟气中较高的 CO₂ 分压使飞灰中的钙更多以 CaCO₃ 形式存在,CaCO₃ 对 SO₃ 的捕捉能力弱于 CaO,可能不利于飞灰对 SO₃ 的捕捉。

4.2 飞灰对 Hg 氧化的影响及吸附

飞灰可有效吸附烟气中的 Hg,吸附在飞灰中的 Hg 多以 HgCl₂, HgSO₄ 和 Hg⁰ 形式存在^[45-47]。飞灰对 Hg 的吸附能力一定程度上与飞灰比表面积正相关^[48-52]。飞灰中未燃碳是 Hg 吸附和非均相氧化重要的载体和媒介。富氧燃烧方式下,由于燃烧更加充分,飞灰中未燃碳含量降低,一定程度上削弱了 Hg 富集和非均相氧化能力。飞灰中金属氧化物 Fe₂O₃, TiO₂, Al₂O₃ 对 Hg 有一定的吸附富集能力^[4,47,52,53]。飞灰对 Hg 的吸附以化学吸附为主,有效的催化氧化可提高飞灰对 Hg 的化学吸附能力^[52,54-56]。烟气中的 SO₂, SO₃/H₂SO₄, HCl 等酸性气体与飞灰结合,形成能氧化 Hg⁰ 的酸性位点,提高飞灰对 Hg 的化学吸附能力。但由于酸性气体与 Hg 在飞灰上的吸附位点相同,浓度过高时会阻塞活性位点,影响对 Hg 的吸附^[4,38,52,55,57,58]。高浓度 CO₂ 有利于飞灰中钙基物质对 SO₂ 的固定,由于富氧燃烧条件下烟气中 SO₂ 浓度较高,大量 SO₂ 固定在飞灰表面后将不利于飞灰对 Hg 的吸附。飞灰表面的 C=O, C-O, OH/C-O, (O-C=O)-O 等含氧官能团能明显促进 Hg⁰ 氧化,且其数量与飞灰对 Hg 的富集能力有明显正相关性,富氧气氛下飞灰表面此类含氧官能团数量明显增加^[10,47,60-62]。

5 富氧燃烧方式下 SO₃ 和 Hg 排放控制

目前,我国燃煤电厂烟气中 SO₃ 和 Hg 主要利用现有烟气污染物控制装置协同脱除。表 3 和 4 分别为常规燃烧方式下部分典型超低排放燃煤机组烟气净化装置(除尘、脱硝、脱硫装置)对烟气中 SO₃ 和 Hg 的协同脱除效率。由表可知,超低排放燃煤机组烟气净化装置对 SO₃ 的协同脱除效率约为 67%~94%,SO₃ 排放浓度为 1.07~11.21 mg/m³,对 Hg 的协同脱除效率约为 78%~90%,Hg 排放浓度为 0.51~0.95 mg/m³。

表 3 不同超低排放工艺路线电厂常规燃烧方式下 SO₃ 的排放特征

Table 3 SO₃ emission characteristics of conventional power plants with different ultra-low emission technologies

No.	Scale	Technology	Removal rate/%	SO ₃ emission concentration/(mg/m ³)	Reference
1	660 MW	LNB+SCR+LLT-ESP+WFGD+WESP	94	1.07	[62]
2	600 MW	LNB+SCR+ESP+WFGD+WESP	75	8.22	[62]
3	340 MW	SCR+ESP+WFGD (cooperative dust removal)	67	11.21	[63]

Note: LNB. low nitrogen combustion technology; SCR. Selective catalytic reduction; LLT-ESP. Low temperature electrostatic precipitator; WESP. Wet electrostatic precipitator; WFGD. Wet flue gas desulfurization.

表 4 不同超低排放工艺路线电厂常规燃烧方式下 Hg 的排放特征

Table 4 Mercury emission characteristics of conventional power plants with different ultra-low emission technologies					
No.	Scale	Technology	Removal rate of Hg/%	Hg emission concentration/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Reference
1	1000 MW	LNB+SCR+GGH+LLT-ESP+WFGD+WESP	98	0.12	[64]
2	300 MW	SCR+LLT-ESP+WFGD	90	0.51	[65]
3	660 MW	LNB+SCR+LLT-ESP+WFGD (cooperative dust removal)	78	0.95	[66]

富氧燃烧技术作为一项先进的节能减排技术,烟气中 SO_3 和 Hg 的排放控制效果一定程度上影响其工业应用和推广。以 Spörl 等^[5]对 20 kW_{th} 沉降炉设备的测试数据为例,富氧燃烧方式下烟气中 SO_3 浓度为 132.2 mg/m³,参照表 3 中 No.1~3 技术路线对 SO_3 的协同控制效果, SO_3 排放浓度分别为 7.9、33.1 和 43.6 mg/m³。富氧燃烧方式下烟气中 Hg 排放浓度为 44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,参照表 4 中 No.1~3 技术路线对 Hg 的协同控制效果,Hg 排放浓度分别为 0.9、4.4 和 9.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。富氧燃烧方式下若利用现有烟气污染物控制装置协同控制,烟气中 Hg 控制情况较理想,但 SO_3 控制效果较差,达到超低排放标准需进一步优化烟气净化工艺路线,充分发挥烟气净化装置的协同控制效果。基于以上分析,富氧燃烧技术需优

化脱硝、除尘、脱硫工艺路线,具体建议如下:(1) 应用选择性催化还原(SCR)脱硝技术,在满足脱硝效果的前提下,尽可能选用低 SO_3/SO_2 转化率与高抗硫酸水性能的 SCR 脱硝催化剂;(2) 除尘装置宜选用低温电除尘器,可显著去除烟气中的 SO_3 。但要严格核算灰硫比等参数,防范低温腐蚀风险。同时考虑进行增效改造,防止高浓度 CO_2 造成颗粒荷电量减少,降低除尘器效率,影响 SO_3 和 Hg 附着在颗粒物上被脱除^[22];(3) 宜选用湿法脱硫,以充分吸收捕捉烟气中的 Hg^{2+} ,但需考虑在脱硫液中添加适当的抑制剂,避免 Hg^{2+} 还原为 Hg^0 逃逸,并优化烟气与浆液的反应时间、气液比等参数。

表 5 为主要烟气净化技术对 SO_3 和 Hg 的协同脱除效果。

表 5 典型烟气净化工艺对 SO_3 和 Hg 的脱除效果

Table 5 SO_3 and Hg removal efficiencies of typical air pollution control technologies					
Component		Denitrification using SCR	Dedusting rate/%		Desulphurization rate by WFGD/%
			LLT-ESP	WESP	
Hg	Hg^0	20%~56% Hg^0 oxidation	47~92	32~40	-30~-257
	Hg^{2+}	-	63~84	72~82	80~95
	Hg^p	-	93~99	33~98	-27~95
SO_3		0.5%~1.5% SO_2 to SO_3	70~99	55~88	60~90

6 结语与展望

富氧燃烧技术可有效控制温室气体排放,是一种具有应用潜力的节能减排技术。本工作总结归纳了富氧燃烧方式下烟气成分、温度、煤质和飞灰性质等因素对烟气中 SO_3 和 Hg 排放规律的影响,讨论了协同控制技术路线的可行性,并提出了优化建议,对富氧燃烧技术的应用与推广具有重要意义。目前,针对富氧燃烧方式下 SO_3 和 Hg 的排放规律及优化控制研究仍存在以下问题:

(1) 目前的研究多基于实验室研究,集中于单一或有限因素对 SO_3 和 Hg 生成与排放的影响规律,对实际工况多因素耦合作用下的影响规律仍需深入研究,如富氧燃烧方式下飞灰对 Hg 富集及异相催化的关键影响因素识别及影响显著性等。

(2) 目前,鲜有对富氧燃烧方式下烟气中污染物的协同控制规律、关键污染物的迁移规律及协同控制工艺路线优化的研究。已有研究多基于常规燃烧方式下的规律认识和工艺优化,对实际富氧燃烧方式下的污染物协

同控制不能提供有效支撑。

在深入研究富氧燃烧方式下 SO_3 和 Hg 排放规律和机理过程中,要与实际应用紧密结合,并把目光更多集中于富氧燃烧方式下污染物控制技术研究上,以便更好地推进富氧燃烧技术工业化应用。

参考文献

[1] 郑楚光,赵永椿,郭欣.中国富氧燃烧技术研发进展[J].中国电机工程学报,2014,34(23):3856-3864.
Zheng C G, Zhao Y C, Guo X. Research and development of oxy-fuel combustion in China [J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(23): 3856-3864.

[2] 刘典福,周超群,孙雍春. O_2/CO_2 燃烧技术的研究现状及进展[J].广州化工,2017,45(24):28-30.
Liu D F, Zhou C Q, Sun Y C. Research progress and expectation of O_2/CO_2 combustion technology [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(24): 28-30.

[3] Belo L P, Elliott L K, Stanger R J, et al. High-temperature conversion of SO_2 to SO_3 : homogeneous experiments and catalytic effect of fly ash from air and oxy-fuel firing [J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 7243-7251.

[4] Spörl R, Belo L, Shah K, et al. Mercury emissions and removal by ash in coal-fired oxy-fuel combustion [J]. Energy & Fuels, 2014,

- 28(1): 123–135.
- [5] Spörl R, Maier J, Belo L, et al. Mercury and SO₃ emissions in oxy-fuel combustion [J]. *Energy Procedia*, 2014, 63: 386–402.
- [6] Spörl R, Maier J, Scheffknecht G. Sulphur oxide emissions from dust-fired oxy-fuel combustion of coal [J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1435–1447.
- [7] 吴辉, 邱勇, 刘豪, 等. O₂/CO₂ 气氛中 SO₂ 和 NO 对 HCl 均相氧化 Hg 的影响研究 [J]. *工程热物学报*, 2013, (12): 2418–2422.
- Wu H, Qiu Y, Liu H, et al. Experimental study about NO and SO₂ influence on homogeneous mercury oxidation by HCl under O₂/CO₂ atmosphere [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, (12): 2418–2422.
- [8] 王卉, 段钰锋, 李雅宁, 等. 煤在富氧流化床燃烧条件下汞的析出及形态分布 [J]. *化工进展*, 2016, 35(10): 3362–3366.
- Wang H, Duan Y F, Li Y N, et al. Mercury emission and speciation distribution under oxy coal combustion in fluidized bed [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(10): 3362–3366.
- [9] 李雅宁, 段钰锋, 王卉, 等. O₂/CO₂ 气氛下煤中汞的释放特性 [J]. *化工进展*, 2017, 36(1): 372–377.
- Li Y N, Duan Y F, Wang H, et al. Release characteristics of mercury in coal under O₂/CO₂ atmosphere [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(1): 372–377.
- [10] Yang J, Ma S, Zhao Y, et al. Mercury emission and speciation in fly ash from a 35 MW_{th} large pilot boiler of oxyfuel combustion with different flue gas recycle [J]. *Fuel*, 2017, 195: 174–181.
- [11] Wang H, Duan Y F, Li Y N, et al. Investigation of mercury emission and its speciation from an oxy-fuel circulating fluidized bed combustor with recycled warm flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 300: 230–235.
- [12] 代维, 文军红, 羊东明, 等. 铝合金换热器汞腐蚀与防护 [J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2009, 26(6): 36–38.
- Dai W, Wen J H, Yang D M, et al. Mercury corrosion and protection of aluminum alloy heat exchanger [J]. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2009, 26(6): 36–38.
- [13] Fleig D, Alzueta U, Normann F, et al. Measurement and modeling of sulfur trioxide formation in a flow reactor under post-flame conditions [J]. *Combustion & Flame*, 2013, 160(6): 1142–1151.
- [14] Fleig D, Andersson K, Normann F, et al. SO₃ formation under oxyfuel combustion conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 8505–8514.
- [15] Wang H, Duan Y, Li Y N, et al. Experimental study on mercury oxidation in a fluidized bed under O₂/CO₂ and O₂/N₂ atmospheres [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(6): 5065–5070.
- [16] 肖海平, 韩高岩, 董琳, 等. 烟气循环方式对 SO₃ 生成的影响 [J]. *动力工程学报*, 2015, 35(11): 918–922.
- Xiao H P, Han G Y, Dong L, et al. Influence of flue gas circulation mode on the formation of SO₃ [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2015, 35(11): 918–922.
- [17] Sarbassov Y, Duan L, Jeremias M, et al. SO₃ formation and the effect of fly ash in a bubbling fluidised bed under oxy-fuel combustion conditions [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 314–321.
- [18] Duan L B, Duan Y Q, Sarbassov Y, et al. SO₃ formation under oxy-CFB combustion conditions [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 43: 172–178.
- [19] Wang F, Shen B, Yang J, et al. Review of mercury formation and capture from CO₂-enriched oxy-fuel combustion flue gas [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1053–1064.
- [20] Wu H, Liu H, Wang Q, et al. Experimental study of homogeneous mercury oxidation under O₂/CO₂ atmosphere [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(2): 2847–2854.
- [21] Wang H, Wang S, Duan Y F, et al. Experimental study of homogeneous Hg oxidation in air and oxy-simulated flue gas [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(2): 257–264.
- [22] Han B, Kim H J, Kim Y J. Fine particle collection of an electrostatic precipitator in CO₂-rich gas conditions for oxy-fuel combustion [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(21): 5158–5164.
- [23] Mitsui Y, Imada N, Kikkawa H, et al. Study of Hg and SO₃ behavior in flue gas of oxy-fuel combustion system [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5(S1): S143–S150.
- [24] Wang X, Liu X, Li D, et al. Effect of steam and sulfur dioxide on sulfur trioxide formation during oxy-fuel combustion [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 43: 1–9.
- [25] 杭的强, 胡长兴, 郭瑞堂, 等. 富氧燃烧气氛中 H₂O 和 HCl 对 HgO 氧化的影响 [J]. *热力发电*, 2016, 45(7): 72–77.
- Hang D Q, Hu C X, Guo R T, et al. Effect of H₂O and HCl on oxygen-enriched oxidation of elementary mercury combustion atmosphere [J]. *Thermal Power Generation*, 2016, 45(7): 72–77.
- [26] Wang H, Duan Y F, Li Y N, et al. Prediction of synergic effects of H₂O, SO₂, and HCl on mercury and arsenic transformation under oxy-fuel combustion conditions [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(10): 8463–8468.
- [27] Fleig D, Andersson K, Johnsson F. Influence of operating conditions on SO₃ formation during air and oxy-fuel combustion [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(28): 9483–9491.
- [28] Armitage J W, Cullis C F. Studies of the reaction between nitrogen dioxide and sulfur dioxide [J]. *Combustion & Flame*, 1971, 16(2): 125–130.
- [29] Fernández-Miranda N, Lopez-Anton M A, Díaz-Somoano M, et al. Effect of oxy-combustion flue gas on mercury oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(12): 7164–7170.
- [30] Ting T, Stanger R, Wall T. Laboratory investigation of high pressure NO oxidation to NO₂ and capture with liquid and gaseous water under oxy-fuel CO₂ compression conditions [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 18(Complete): 15–22.
- [31] Winkler F, Schoedel N, Zander H J, et al. Cold deNO_x development for oxyfuel power plants [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5(S1): S231–S237.
- [32] Li X S, Huang Q, Luo C, et al. Effect of acid gases on elemental mercury removal in oxy-fuel CO₂ compression process [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 32(4): 4334–4340.
- [33] Yao H, Luo G Q, Xu M H, et al. Mercury emissions and species during combustion of coal and waste [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20: 1946–1950.
- [34] Pavlish J H, Sondreal E A, Mann M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 82(2): 89–165.
- [35] Wall T, Liu Y, Spero C, et al. An overview on oxyfuel coal combustion—state of the art research and technology development [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2009, 87(8): 1003–1016.
- [36] Izquierdo M T, de las Obras-Loscertales M, de Diego L F, et al. Mercury emissions from coal combustion in fluidized beds under

- oxy-fuel and air conditions: influence of coal characteristics and O₂ concentration [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 695–701.
- [37] Galbreath K C, Zygarlicke C J. Mercury transformations in coal combustion flue gas [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65/66: 289–310.
- [38] Belo L P, Elliott L K, Stanger R J, et al. Impacts of sulfur oxides on mercury speciation and capture by fly ash during oxy-fuel pulverized coal combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(10): 8658–8664.
- [39] Granite E J, Presto A A. Comment on the “role of SO₂ for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon” [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(5): 3557–3558.
- [40] JøRgensen T L, Livbjerg H, Glarborg P. Homogeneous and heterogeneously catalyzed oxidation of SO₂ [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(16): 4496–4499.
- [41] Andrzej U, Marek T. Catalytic oxidation of sulfur dioxide [J]. *Catalysis Reviews*, 1980, 21(1): 73–133.
- [42] Kim K H, Choi J S. Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfur dioxide on alpha-Fe₂O₃ [J]. *Carcinogenesis*, 1981, 85(17): 2447–2450.
- [43] Duan L, Zhou W, Li H, et al. Sulfur fate during bituminous coal combustion in an oxy-fired circulating fluidized bed combustor [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, 28(9): 1952–1955.
- [44] Galloway B D, Sasmaz E, Padak B. Binding of SO₃ to fly ash components: CaO, MgO, Na₂O and K₂O [J]. *Fuel*, 2015, 145(1): 79–83.
- [45] Antonia Lopez-Antona M, Perrya R, Abad-Valleb P, et al. Speciation of mercury in fly ashes by temperature programmed decomposition [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3): 707–711.
- [46] Zhuang Y, Pavlish J H. Fate of hazardous air pollutants in oxygen-fired coal combustion with different flue gas recycling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(8): 4657–4665.
- [47] Jew A D, Rupp E C, Geatches D L, et al. Mercury interaction with the fine fraction of coal-combustion fly ash in a simulated coal power plant flue gas stream [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(9): 6025–6038.
- [48] Kostova I, Vassileva C, Dai S, et al. Influence of surface area properties on mercury capture behaviour of coal fly ashes from some Bulgarian power plants [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 116/117(Complete): 227–235.
- [49] Fernández-Miranda N, Rumayor M, Lopez-Anton M A, et al. Mercury retention by fly ashes from oxy-fuel processes [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(4): 2227–2233.
- [50] Bhardwaj R, Chen X, Vidic R D. Impact of fly ash composition on mercury speciation in simulated flue gas [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2009, 59(11): 1331–1338.
- [51] He P, Zhang X B, Peng X L, et al. Effect of fly ash composition on the retention of mercury in coal-combustion flue gas [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 6–12.
- [52] Wang F, Wang S, Meng Y, et al. Mechanisms and roles of fly ash compositions on the adsorption and oxidation of mercury in flue gas from coal combustion [J]. *Fuel*, 2016, 163: 232–239.
- [53] Abad-Valle P, Lopez-Anton M A, Diaz-Somoano M, et al. Influence of iron species present in fly ashes on mercury retention and oxidation [J]. *Fuel*, 2011, 90(8): 2808–2811.
- [54] Toftegaard M B, Brix J, Jensen P A, et al. Oxy-fuel combustion of solid fuels [J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2010, 36(5): 581–625.
- [55] Abad-Valle P, Lopez-Anton M A, Diaz-Somoano M, et al. The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174(1): 86–92.
- [56] Quir-s-álvarez M, Diaz Somoano M, Bongartz W, et al. Mercury interaction on modified activated carbons under oxyfuel combustion conditions [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 5405–5408.
- [57] Hower J C, Senior C L, Suuberg E M, et al. Mercury capture by native fly ash carbons in coal-fired power plants [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(4): 510–529.
- [58] Wilcox J, Rupp E, Ying S C, et al. Mercury adsorption and oxidation in coal combustion and gasification processes [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 90: 4–20.
- [59] Ren J, Chen J, Luo Y, et al. Research on vapor mercury adsorption by Ca-based sorbents [C]//IEEE 2009 International Conference on Energy and Environment Technology. 2009: 504–508.
- [60] Deng S, Shu Y, Li S, et al. Chemical forms of the fluorine, chlorine, oxygen and carbon in coal fly ash and their correlations with mercury retention [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 400–406.
- [61] Yang J, Zhao Y, Chang L, et al. Mercury adsorption and oxidation over cobalt oxide loaded magnetospheres catalyst from fly ash in oxyfuel combustion flue gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13): 8210–8218.
- [62] Zhang C, Song W, Zhang X, et al. Synthesis, characterization and evaluation of resin-based carbon spheres modified by oxygen functional groups for gaseous elemental mercury capture [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(13): 9429–9448.
- [63] 杨用龙, 苏秋风, 张杨, 等. 燃煤电站典型超低排放工艺的 SO₃ 脱除性能及排放特性 [J/OL]. *中国电机工程学报*, 2019, 39(10): 2962–2970.
- Yang Y L, Su Q F, Zhang Y, et al. Removal performance and emission characteristics of SO₃ by typical ultra-low emission technologies in coal-fired power plants [J/OL]. *Proceedings of the CSEE*, 2019, 39(10): 2962–2970.
- [64] 李高磊, 郭沂权, 张世博, 等. 超低排放燃煤电厂 SO₃ 生成及控制的试验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2019, 39(4): 1079–1086.
- Li G L, Guo X Q, Zhang S B, et al. Experimental research on SO₃ generation and control in ultra-low emission coal-fired power plant [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2019, 39(4): 1079–1086.
- [65] 华晓宇, 章良利, 宋玉彩, 等. 燃煤机组超低排放改造对汞排放的影响 [J]. *热能动力工程*, 2016, 31(7): 110–116, 139.
- Hua X Y, Zhang L L, Song Y C, et al. Influence of the ultra low emission modification of a coal-fired unit on the mercury emissions [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*, 2016, 31(7): 110–116, 139.
- [66] 崔立明, 黄志杰, 莫华, 等. 不同超低排放技术路线的协同脱汞实测与研究 [J]. *中国电力*, 2017, 50(10): 136–139, 143.
- Cui L M, Huang Z J, Mo H, et al. Test and study on synergic mercury removal performance of environmental protection facilities at ultra-low pollutants emission [J]. *Electric Power*, 2017, 50(10): 136–139, 143.
- [67] 赵毅, 韩立鹏. 660 MW 超低排放燃煤电站汞分布特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(3): 853–858.
- Zhao Y, Han L P. Distribution characteristics of mercury in 660 MW coal-fired powerplant with ultra-low emission [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(3): 853–858.