

中国燃煤 N_2O 排放量监测和总量估算*

赵瑞兰 赵海涛 彭美生

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 对我国不同行业典型燃煤设备——电站锅炉、工业锅炉、工业窑炉和民用灶具燃煤烟气中 N_2O 的排放量进行了实际监测, 测定的 N_2O 浓度为 $1.5\text{--}57.4\text{ mg/m}^3$ 。通过对燃煤煤质分析和烟灰、炉渣中 C 含量测定, 计算了不同炉具燃煤的氧化率和烟气体积, 进而得到了各种炉具燃煤 N_2O 的排放因子。根据我国煤炭的消费情况, 估算了中国燃煤 N_2O 的排放量为 35.686 Gg/a (以 $\text{N}_2\text{O-N}$ 计)。

关键词 燃煤, 炉具, N_2O , 排放源, 排放因子。

N_2O 是温室气体之一, 在大气中的含量约 $310\text{ ppb (V/V)}^{[1,2]}$, 在温室气体中排在第三位, 次于 CO_2 和 CH_4 。燃煤是 N_2O 人为排放源之一。关于燃煤 CO_2 的排放研究报道较多, 对 N_2O 的研究起步较晚, 我国关于燃煤 N_2O 排放的报道较少, 尤其是燃煤 N_2O 排放因子鲜见报道。本文通过对不同行业的典型锅炉、窑炉、民用炉具燃煤烟气、燃煤煤质及燃煤氧化率的实际监测和计算, 给出了 N_2O 的排放量、排放因子, 根据我国的煤炭消费状况做出了燃煤 N_2O 排放总量的估算。

1 实验部分

1.1 仪器和标准气

N_2O 分析, 应用 SC-1001 型气相色谱仪, 带有 Ni^{63} 电子捕获检测器 (中国四川仪表九厂); Tedler 采样袋 (日本); 使用的标气有 N_2O (1527.2 mg/m^3 , 北京氧气厂), SO_2 (2.0% , 北京分析仪器厂), NO (780 mg/m^3 , 北京分析仪器厂)。

1.2 色谱操作条件

色谱柱为长 3 m 、内径 2 mm 的聚四氟乙烯管, 内填 Porapak Qs (60—80 目, 英国), 柱温: 40°C , 检测温度: 290°C , 载气: 高纯 N_2 , 流量 58 ml/min , 进样量 1 ml , 图 1 给出了燃煤烟气的色谱图。

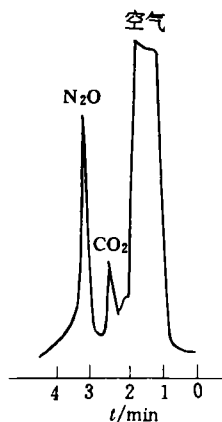


图 1 烟道气色谱图

1.3 采样

烟气样是经抽气泵从烟道中取出, 通过冰浴冷阱、碱石灰、氯化钙等预处理泵入采样袋, 带回实验室分析。烟气中的 H_2O 、 NO 、 SO_2 等

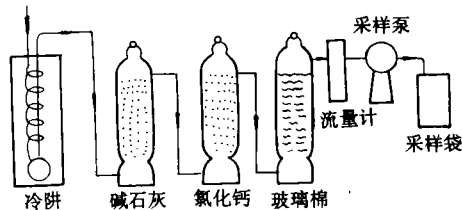


图 2 采样系统示意图

* 国家“八五”科技攻关课题

收稿日期: 1996-01-14

在样气贮放过程中对 N₂O 的浓度会产生影响^[4], 因此, 在烟气泵入采样袋之前需将它们除去. 采样系统如图 2.

2 结果与讨论

2.1 不同燃烧炉排放的烟气 N₂O 的测定

表 1 给出了燃煤烟气 N₂O 的测定结果. 从表 1 中给出的烟气中 N₂O 的浓度可以看出, 不同的燃烧器由于燃烧方式和煤种不同, N₂O 的含量有较大差异.

2.2 N₂O 生成与燃烧温度的关系

为了探讨 N₂O 在燃烧过程的生成条件, 测定了民用炉灶在自然通风条件下 N₂O 的生成量与炉膛温度的关系, 如图 3 所示. 炉子在点燃过程中 400℃左右开始有 N₂O 生成, 且随炉膛温度升高而增大. 在 1000℃达到极大值. 此后, 随炉膛温度升高 N₂O 的浓度呈下降趋势并趋于平衡. 最大值有时可达 9.6 mg/m³, N₂O 的最低值为 0.6 mg/m³. 从图 3 中 2 次试验测定的曲线可看出 N₂O 的生成量与燃烧温度关系密切.

表 1 不同燃烧器烟气中 N₂O 的含量/mg · m⁻³

用途	锅炉类型	型号	额定功率 /t · h ⁻¹	燃 料	燃料中 含 N 量 /%	炉温 /℃	负 荷 /t · h ⁻¹	采样处过 量空气 系数/α	烟气中 N ₂ O
火力发电	煤粉炉	BKZ-220	220	烟煤+无烟煤	0.90	1400	202	2.16	1.1
	沸腾炉	YG-75/5-29 M 次高压 循环流化床	75	褐煤	0.63	907	23	3.39	57.4
工业锅炉	双锅筒纵置式链条炉	SZL-6-125 A ■	6	烟煤	0.66	1340	3.5	3.68	2.0
	单锅筒纵置式链条炉	DZL-480-7/95-70 A ■	8	烟煤	0.82		6.5	4.67	2.8
	单锅筒横置式热水炉	DHL-13/130 A	20	烟煤	0.80		11.5	4.00	4.6
	单锅筒横置式热水炉	DHL-13/130 A	20	烟煤	0.80		11.2	3.60	5.0
	沸腾炉	内循环流化床	6	煤干石+少量烟煤	0.27	902	4	2.30	7.5
	蒸气炉	BG35/54 M	35	原煤	0.70	1340	30	2.59	4.6
	双锅筒纵置式蒸汽炉	SZL-10-12.5/350 P	10	原煤	0.72	1320	5.4	4.94	2.6
工业窑炉	水泥	立窑	30 万 t/a	烟煤	1.0			3.92	0.7
		旋转窑	20 万 t/a	烟煤	1.0			2.51	2.1
		卧式砖窑	9000 万块/a	烟煤	0.83	900— 1000		12.4	2.6
民用炉具				无烟煤	0.22	500— 1050			0.9— 8.3

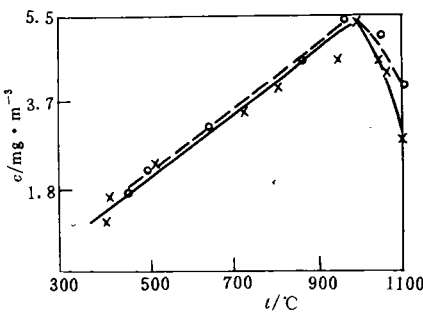


图 3 N₂O 排放浓度与燃烧温度的关系

2.3 燃煤烟气量的计算和排放因子

烟气量可以通过测定或计算得到. 用皮托管测定烟气动压, 经计算得出的烟气流量被认

为误差较大. 本文是用燃煤所含元素含量和工业分析的结果, 计算出 1 kg 煤完全燃烧按化学反应所需的理论空气量(V°)和烟气量(V)^[5].

$$V^{\circ} = 0.889C + 0.265H - 0.333(O + S) \quad (\text{Nm}^3/\text{kg}) \quad (1)$$

式中, C、H、S、O 为煤中各元素的含量.

在锅炉实际运行中, 为了使燃料尽可能完全燃烧往往多供给一些空气, 所以实际提供的空气量是过剩的, 为 $V = \alpha V^{\circ}$. α 为过剩空气系数(通常 $\alpha > 1$).

$$\alpha = \frac{21}{21 - 79 \frac{O_2 - (0.5CO + 0.5H_2 + 2CH_4)}{100 - (RO_2 + O_2 + CO + H_2 + CH_4)}} \quad (2)$$

烟气是空气与煤燃烧后生成物的混合气,除含有 N₂、O₂ 外,还含有 CO₂、SO₂、CO 和水蒸汽(包括反应生成的 H₂O 和空气中带入的 H₂O),分析 N₂O 时已除去了 H₂O 和 90% 的 CO₂. 因而计算烟气体积时,不包括它们在内.

$$V_{N_2}^{\circ} = 0.79 V^{\circ} + \frac{0.8N}{100} \quad (\text{Nm}^3/\text{kg}) \quad (3)$$

式中, V_{N₂}[°] 为烟气中 N₂ 的体积, V[°] 为理论空气量,

$$V_{\text{RO}_2} = 1.866 \frac{0.1C + 0.375S}{100} \quad (\text{Nm}^3/\text{kg}) \quad (4)$$

式中, V_{RO₂} 为生成的 CO₂ 和 SO₂ 在烟气中的体积.

采样处的干烟气体积:

$$V = V_{\text{RO}_2} \times 10\% + V_{N_2}^{\circ} + 1.0161(\alpha - 1)V^{\circ} \quad (\text{Nm}^3/\text{kg}) \quad (5)$$

式中, (α-1)V[°] 为采样处的过剩空气量. 按公式(1)计算得到了不同采样点标态烟气体积(已除去 H₂O, CO₂), 煤在不同的炉具中燃烧, 其氧化率是不同的. 氧化率代表了炉具的性能和燃烧时的操作条件. 本文通过对炉具排渣, 排烟中含 C 量的实际测定得到了不同炉具的燃烧氧化率. 即燃煤的利用率(见表 2). 而后对排气量作了校正, 得到了 1 kg 煤燃烧后生成的实际排烟量, 进而计算了燃煤的 N₂O 排放因子.

$$\gamma = C_{N_2O} \times 10^{-6} \times \frac{44(\text{g})}{22.4(\text{L})} \times V \times 10^3 \quad (\text{g/kg}) \quad (6)$$

各炉具的排放因子见表 2.

2.4 中国燃煤 N₂O 排放的估算

杨文襄^[6]和王少彬^[7]根据 1990 年中国煤炭消费量, 估算了燃煤 N₂O 排放量, 分别为 0.025 Tg/a(N₂O-N)和 116.8 Gg/a(N₂O-N), 两者差别甚大.

本工作根据对中国燃煤设备的实际监测获得的排放因子和我国燃煤的消费量, 对燃煤 N₂O 排放进行了初步估算, 结果列于表 3 中. 表 3 中给出的中国燃煤 N₂O 的排放量为 35.686 Gg/a(N₂O-N)是以 1990 年中国煤炭消费量为

依据, 按不同设备的实际消费量计算的, 容纳了总消费量 85.5% 的煤炭.

表 2 不同燃烧器 N₂O 的排放因子

炉 型	燃煤氧化	烟气体量	N ₂ O(N ₂ O/煤)
	率/%	/Nm ³ ·kg ⁻¹	/g·kg ⁻¹
电站 BKZ-220	98	12.0	0.014
站 YG-75.5/5.29 M	98	13.8	0.847
SZL-6-125A ■		19.8	0.043
工业 DZL-480-7/95-70A ■	90	26.33	0.077
DHL-13/130A	95	28.02	0.137
DHL-13/130A	95	25.07	0.133
锅炉 内循环流化床	95	9.06	0.073
炉 BG-35/54 M	90	14.50	0.09
SZL-10-12.5/350P		31.06	0.10
工业 水泥立窑		25.33	0.02
窑 水泥旋转变窑	99	15.73	0.04
炉 卧式砖窑		89.82	0.246
民用炉	93		0.026

表 3 中国燃煤 N₂O 的排放

燃烧设备	N ₂ O 排	煤炭	占消费	N ₂ O 排放量	
	放因子	消费量	总量的	/Gg·a ⁻¹	
	/g·kg ⁻¹	/万 t	比例/%	N ₂ O	N ₂ O-N
电站锅炉	0.014	27200	25.8	3.808	2.422
工业 ≤6(t/h)	0.050	21530	20.4	10.675	6.785
锅炉 ≥8(t/h)	0.115	13450	12.7	15.468	9.834
工业 水泥立窑	0.021	3110	2.9	0.622	0.396
窑 水泥转窑	0.040	2300	2.2	0.920	0.585
砖瓦窑	0.246	8500	8.06	20.910	13.298
加热锅炉	0.090	1520	1.44	1.368	0.870
民用炉	0.026	9000	8.50	2.340	1.488
合 计		105520	85.5	56.111	35.686

参 考 文 献

1 平木隆年, 玉置元则. 亚酸化窒素排出量调查动向. 公害, 1991, 26(3): 23—32

2 Houghton J T et al. Climate Change. London: Cambrige University Press, 1990: 1

3 朱 斌. 全球气候变化与中国能源发展. 中国能源, 1993, (5): 10—14

4 赵瑞兰等. 固定燃烧源排放 N₂O 的采样、分析方法及其监测. 环境化学, 1994, 14(2): 113—117

5 “工业锅炉热工试验”部标准 JB 2829-80, 北京: 1992

6 Yang Wenxiang. Estimating the Emissing of Some Frace Gases in China. J. of Enviro. Sci., 1993, 5(4): 410—415

7 王少彬, 苏维瀚. 中国地区氧化亚氮排放量及其变化的估算. 环境科学, 1993, 14(3): 42—46

Degradation of CF_2ClBr by Spark Plasma. Liu Zhengchao et al. (Environ. Sci. Institute, Fudan University, Shanghai 200433); Pan Xunxi et al. (The Second Dept. of Physics, Fudan University, Shanghai 200433); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 1-3

In this investigation a preliminary study of spark plasma for the degradation of CF_2ClBr was studied. The products were analysed mainly by gas chromatography. At the pressure of 2.67×10^5 Pa the degradation rate of CF_2ClBr is about 90%. The main products of degradation are CF_3Cl , Br_2 , CF_4 , CF_2Cl_2 . In addition, the products were discussed on the thermodynamic view-point. The conclusion showed that the production process can always make the system more stable.

Key words: CF_2ClBr , spark plasma, degradation.

Study on Purification of Smelting-Gases Containing SO_2 in Low Concentration by Liquid-Phase Catalytic Oxidation Method. Sun Peishi et al. (Dept. of Environ. & Chem. Eng., Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 4-6

In order to approach an applicable method of purifying smelting-gases containing SO_2 in low concentration for China, the experimental research of catalytic oxidizing SO_2 in smelting-gas by Mn^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} in liquid-phase was performed in a copper smelter. The optimum proportion of metal ions in the absorption solution was obtained by the orthogonal experiment. The solution with mixed metal ions offered a better purification ability to smelting-gases, when the concentration of H_2SO_4 in the solution rose to 20%, the purification efficiency of SO_2 still could be maintained above 85%. The method is applicable for the waste gas treatment in the smelter of nonferrous metals.

Key words: liquid-phase catalytic oxidation, smelting-gases containing SO_2 in low concentration, purification of waste gases.

Photocatalytic Oxidation of H-acid in Aqueous Solution. Zhu Wanpeng et al. (Dept. of Envi-

ron. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 7-10

Photocatalytic oxidation of H-acid in aqueous solution was investigated by irradiating with a 30 watts low pressure mercury lamp and using TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 as catalysts. The results indicated that TiO_2 and CdS have higher catalytic activity than ZnO and Fe_2O_3 . H-acid in aqueous solution can be degraded more than 90% during a period of 5 hours irradiation when TiO_2 is used as catalyst. The rate of photocatalytic oxidation can be expressed by Langmuir-Hinshelwood Equation, the constants K and k were found by experiment to be $K = 12.3 \text{ L/mmol}$ and $k = 25.2 \times 10^{-6} \text{ mol/h}$ respectively. The reaction time can be shortened 2-3 hours when 10 mg/L Fe^{3+} or Ag^+ is added in H-acid solution. The effects of dosage of catalyst, pH and concentration of H-acid in the solution on photocatalytic oxidation of H-acid were also studied.

Key words: titanium dioxide, photocatalytic oxidation, H-acid.

Emission of N_2O from Burning Coal in China. Zhao Ruilan et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 11-13

In this paper the actual emission of N_2O from power station boilers, other industrial boilers, industrial kilns and civil coal fired furnace was measured. The concentration of N_2O in flue gases was in range of $1.5-57.4 \text{ mg/m}^3$. After analyzing coal to be burned and determining carbon content of the slags and ashes, the efficiencies of coal combustion in different boilers were estimated and the flux of the flue gases were calculated. From these data the N_2O emission factor was obtained. According to the coal consume profile of our country, the total emission of N_2O from burning coal in China was $35.69 \text{ Gg/a (N}_2\text{O-N)}$.

Key words: nitrous oxide, emission source, emission factor.

Dye Intermediate Wastewater Pretreatment by Metal Oxide Catalyzed Ozonation. Zhang Pengyi