

300MW 煤粉锅炉砷排放特征的实验研究

郭欣, 郑楚光, 陈丹

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 对某台装备静电除尘装置的 300MW 燃煤电站锅炉的煤、底渣、电除尘器 4 个电场飞灰进行取样并测定了其中砷的含量。采用美国国家环保局推荐的 EPA method 29 方法测定了电除尘器后排放烟气中砷分布情况。结果表明, 砷主要以飞灰形式排放, 占到原煤总砷量 84.6%, 而底渣和烟气分别只占 0.53%, 2.16%。直接计算砷的质量平衡率为 87.2%, 电除尘器后烟道中以气相形式存在的砷为 $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。飞灰中砷的含量与粒径密切相关, 随着粒度的降低而升高。

关键词: 煤; 砷; 烟气; 粒度; 飞灰

中图分类号: X511; TK228 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)04-0631-04

Characterization of Arsenic Emissions from a Coal-Fired Power Plant

GUO Xin, ZHENG Chuguang, CHENG Dan

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: An emissions study for arsenic was conducted at a 300 MW coal-fired plant equipped with an electrostatic precipitator. The input and output streams such as coal, slag, ESP ash, and flue gas containing the post-ESP particulates were collected. Gaseous arsenic was sampled using EPA method 29 and the arsenic concentrations in the samples were measured using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (HG-ICP-AES). The mass balance recovery of arsenic estimated in this study was 87.2%. Arsenic concentration in stack gas was $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$. Approximately 0.53% of the coal-derived arsenic was incorporated into slag, 84.6% of the arsenic was found on the fly ash collected by electrostatic precipitators, and 2.16% was found in the vapor phase. The relationship between arsenic concentration and ash particle size was also assessed, and arsenic is significantly concentrated in the small sized particles.

Key words: coal; arsenic; flue gas; particle size; fly ash

砷是当前自然环境中致癌、危害性最大的物质之一。在由人类活动引起的痕量金属元素排放中, 煤粉燃烧是一个重要的来源^[1]。在煤燃烧火焰温度下, 砷会完全挥发^[2,3], 随着温度的降低, 它可能会经历几个不同的转化历程, 如始终以蒸气状态通过燃烧装置和空气污染控制设备而直接排入大气; 异相冷凝在飞灰颗粒表面, 与硅铝质飞灰颗粒形成高度非理想熔融物质; 与飞灰颗粒表面组分发生异相化学反应^[4]等。最终在气相和飞灰颗粒之间进行分配。国外进行了相关研究, 发现砷有富集于细小颗粒的特性^[5]。粒径小于 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒在颗粒收集装置的除尘效率最低^[6], 这将增加对环境和人体健康的危害。国内研究主要集中在砷在煤燃烧中的挥发性以及在电厂固体燃烧产物中的分布^[7], 通过质量平衡间接获得砷在烟气与飞灰中的分配等方面。而没有对烟气中颗粒相与气相中砷的分布进行直接测定。本文通过对某装备有静电除尘设备的电厂中砷的排放特征进行研究, 不仅对不同的固体燃烧产物进行了采样分析, 而且应用美国国家环保局推荐的 EPA method 29 研究电除尘后烟气中颗粒相与气相中砷的浓度, 根据实验结果直接计算质量平衡率以

研究砷在气固相的释放特征。

1 材料与方法

1.1 样品采集

选取某 300MW 机组采样, 满负荷煤消耗量为 136t/h。在本实验过程中, 负荷 180MW, 给煤量为 78t/h。并在实验的 5~6d 中煤样保持稳定。炉前煤的取样由输煤皮带上的采煤样机完成。采样和制样后, 最终获得 1kg 煤样备用。炉前煤的相关数据见表 1。

表 1 煤的工业分析与元素分析(质量分数)/%

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal sample/%

工业分析				元素分析				
水分	挥发分	灰分	固定碳	C	H	N	S	O
0.28	12.97	29.75	56	57.30	3.679	0.737	1.969	6.585

炉膛底渣采集时, 用采样勺在刮板捞渣机上捞取 1kg 渣样装入采样袋。该锅炉采用电除尘器进行

收稿日期: 2005-02-27; 修订日期: 2005-05-17

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB211600); 国家自然科学基金重点项目(90410017)

作者简介: 郭欣(1970~), 女, 博士研究生, 主要从事燃煤污染与防治研究。

干式除灰, 分别对静电除尘 4 个电场飞灰采样, 采用美国 EPA 推荐的 method 29 方法测定电除尘器后烟气中砷在气固两相中的分布, 飞灰取样尽量与烟气采样同步. 烟气采样简图见图 1.

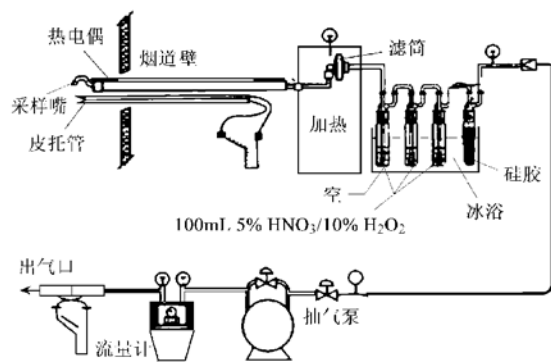


图 1 美国 EPA method 29 砷采样流程

Fig. 1 Arrangement of US EPA method 29 for stack sampling

采用动压平衡等速烟尘采样系统, 用玻璃纤维滤筒收集尘粒, 过滤其中的固体颗粒, 从而实现烟气的气固分离. 采样枪为不锈钢采样管内壁喷涂聚氟氯乙烯. 导管为硅橡胶管. 并对取样枪至采样瓶导管缠绕电热带, 以保持烟气温度在 120°C 左右. 过滤后的烟气将依次通过 4 个采样瓶, 1 号采样瓶是空的, 用于收集烟气中的水份. 2 号和 3 号采样瓶中分别装有 100mL 5% HNO_3 /10% H_2O_2 用以吸收气相中的砷. 4 号采样瓶装预先称好的 200~300g 硅胶用以吸收水分以保证抽气泵的正常运转. 1~4 号采样瓶均必须冰浴冷却. 在本次实验中, 烟道烟气的温度为 $150^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. 由于烟气中砷含量较低, 采样时间为 1.5h. 采用动压平衡等速烟尘采样系统, 在采样管旁平行安装一支 S 型皮托管平行等速采集烟气样品. 采样流程如下: 设置参数, 设置日期, 大气压等参数. 测点分布, 选择管道形状, 本次实验烟道为矩形, 根据壁厚、长度和宽度计算测点数为 12. 传感器调 0, 压力, 流量传感器调 0. 预测流速, 预测烟气流量, 烟温, 风量等, 选择采样嘴直径. 跟踪采样 确认采样开始, 本次实验中每个测点设定时间为 7min. 在采样时间内, 每点采样时间到达前 10s, 将采样杆移动到下一个测点. 结束采样, 采样时间到, 保存采样数据. 平行采样 3 次, 取平均值.

1.2 分析方法

煤及飞灰中主量元素使用等离子体原子发射光谱法测定(ICP-AES), 煤, 飞灰, 底渣及吸收液中的砷采用氢化物发生等离子体原子发射光谱法测定

(HG-ICP-AES). 精确度用煤飞灰 82201(中国科学院生态环境研究中心) 进行检验, 结果满意.

采样结束后, 采用酸洗过的聚丙烯或聚四氟乙烯镊子小心地将样品玻璃纤维滤筒从过滤器支架中取下, 注意不要损失灰样, 放干燥皿保存. 称重滤筒与灰样. 此为电除尘器后飞灰颗粒.

吸收液中的砷回收: 将 1 号, 2 号和 3 号吸收瓶中的溶液倒入量筒, 记录体积, 使用 100 mL 0.1 mol/L HNO_3 清洗吸收瓶, 连接管等, 将溶液倒入烧杯. 保证溶液 pH 值小于 2, 盖上表面皿, 在低于沸点温度下加热, 使溶液体积减少至 20mL 左右, 加入 30 mL 50% HNO_3 在沸点温度下加热 30min. 再加 10 mL 3% H_2O_2 , 加热 10min, 加 50 mL 热水, 加热 20 min, 冷却, 过滤, 定容至 100 mL, 测定. 飞灰粒度的测定: 使用英国 MALVERN 公司 MNM5004 型激光粒度分析仪, 利用激光散射到不同粒径的颗粒上而得到不同的衍射角来计算各颗粒的粒径, 再通过计算机进行数据统计和数据处理得到颗粒的各种粒径分布图形. 采用超声波搅拌加分散剂对样品进行分散. 测量范围为 $0.05\mu\text{m} \sim 900\mu\text{m}$. 由于电除尘器后飞灰颗粒极少, 无法收集到足够量的飞灰进行测定, 因此只对 4 个电场的飞灰进行了测定.

2 结果与讨论

2.1 砷在燃烧产物中的分布

煤和飞灰的常量元素含量见表 2. 4 个电场飞灰的颗粒分布几率见图 2, 飞灰颗粒分布特征见表 3. 1 电场的飞灰粒径范围 $0.31\mu\text{m} \sim 140.58\mu\text{m}$, 2 电场为 $0.09\mu\text{m} \sim 56.23\mu\text{m}$, 3 电场为 $0.09\mu\text{m} \sim 22.19\mu\text{m}$, 4 电场为 $0.09\mu\text{m} \sim 14.22\mu\text{m}$. 随着电场的增加, 飞灰颗粒粒径明显降低. 平均粒径分别为 $35.49\mu\text{m}$, $11.97\mu\text{m}$, $4.30\mu\text{m}$, $3.84\mu\text{m}$. 从 1 电场到 4 电场, 粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物占总颗粒的比

表 2 煤及飞灰常量元素含量(质量分数)/%

Table 2 Concentration of major elements of fly ash/%

项目	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	TiO_2
煤	54.92	26.15	8.64	6.44	1.08	0.82	0.08	1.07
1 电场	57.91	26.79	5.74	5.37	1.23	1.02	0.063	1.17
2 电场	51.56	31.03	8.42	5.84	1.24	0.99	0.076	1.33
3 电场	56.81	28.47	5.02	5.31	1.37	1.09	0.062	1.47
4 电场	58.52	26.01	5.87	5.39	1.12	0.78	0.063	1.44
电除尘后飞灰	59.31	25.7	4.17	5.27	1.77	1.46	0.058	1.39

例由 17.26% 上升为 96.85%, 粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物占总颗粒的比例由 2.0% 上升为 41.7%. 那

么可以推测由电除尘器后直接排入大气的细颗粒物的粒径更细. 而超细颗粒物(动力学直径小于 2.5 μm) 具有很大的环境活性和危害, 可以长距离传输造成大范围污染^[8].

表 3 飞灰颗粒分布特征

Table 3 Particle size analysis of fly ash

采样点	粒径/ %		平均粒径 ¹⁾ $D(4, 3) / \mu\text{m}$
	< 10 μm	< 2.5 μm	
1 电场	17.26	2.0	35.49
2 电场	58.74	12.62	11.97
3 电场	93.75	38.81	4.30
4 电场	96.85	41.7	3.84

1) 采用体积平均法计算得到

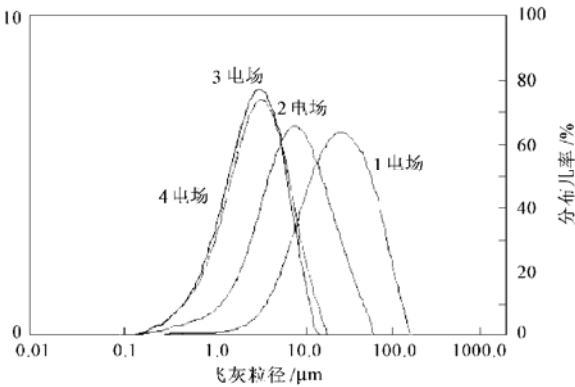


图 2 飞灰颗粒分布几率图

Fig. 2 Size distribution of fly ash

表 4 煤及飞灰中砷的含量及飞灰的相对富集因子 ($n = 3$) / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

Table 4 The concentration and RE of arsenic in coal and coal ashes ($n = 3$) / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

项目	煤	1 电场	2 电场	3 电场	4 电场	电除尘后飞灰	底渣
砷	3.60	6.03	25.61	37.68	45.6	66.88	0.54
RE		0.498	2.116	3.114	3.768	5.526	0.045

电场的除尘效率为 75%, 即电除尘器总效率为 99.6%. 电除尘 1 电场、2 电场、3 电场、4 电场飞灰分别占入炉总灰量的 $88\% \times 75\%$ 、 $88\% \times (1 - 75\%) \times 75\%$ 、 $88\% \times (1 - 75\%) \times (1 - 75\%) \times 75\%$ 、 $88\% \times (1 - 75\%) \times (1 - 75\%) \times (1 - 75\%) \times 75\%$. 由此可得入炉煤中砷的总量为 $280.8 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. 炉渣中砷的量为 $1.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, 电除尘 1 电场中砷的量为 $92.35 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, 2 电场为 $98.02 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, 3 电场为 $36.07 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, 4 电场为 $11.18 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, 那么通过除尘装置滞留下来的砷量为 $237.62 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. 锅炉除尘器后烟气中以颗粒相排放的砷量为 $4.35 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. 气相中砷的浓度是根据前 3 个吸收瓶砷的浓度之和除以采样标况体积, 浓度为 $2.5 \mu\text{g} / \text{m}^3$, 除尘器后烟气中以气相排放的砷量为 $1.72 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. 据此可得该锅炉

电厂煤、4 个电场飞灰、底渣及电除尘器后飞灰中砷含量及相对富集因子 RE 见表 4, 其中相对富集因子是根据 Swaine 定义的 RE (Relative Enrichment) = 灰中元素浓度 / 煤中元素浓度 $\cdot$ 灰分 / 100 计算得来. 从实验结果可以看出与国外底灰 ($0.02 \sim 168 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 飞灰 ($2.0 \sim 440 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 含量^[9]相比, 数据处于国外数据范围之内. 与炉前煤相比, 底灰的砷含量均值低于炉前煤, 而飞灰中砷的含量均值则成倍高于炉前煤. 特别需要引起重视的是电除尘器后直接排入大气的飞灰颗粒中砷的含量高达 $66.88 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 它们排入大气, 会在大气中停留较长时间, 容易被人体吸入造成危害^[10]. 1 电场飞灰平均粒径为 $35.49 \mu\text{m}$, 其砷的相对富集因子为 0.498, 4 电场飞灰平均粒径为 $3.84 \mu\text{m}$, 其砷的相对富集因子为 3.768. 说明砷的浓度随着粒度的降低而升高, 与飞灰粒径呈明显的负相关性.

2.2 质量平衡分析

利用质量平衡来计算锅炉燃烧后燃烧产物中砷的分布. 砷的输入量为原煤中砷的总量, 而输出包括电除尘器灰斗飞灰、底渣, 电除尘器后烟道中以颗粒态和气相存在的砷量. 单位时间内的煤量已知, 通过煤的工业分析及元素分析, 炉膛氧量等结果计算燃烧所产生的总烟气量. 其中炉膛出口飞灰占 88%, 炉膛底渣为 12%; 鉴于电除尘有 4 个电场, 且每个

在该负荷下煤及燃烧产物中砷的质量分布及质量平衡, 结果见表 5.

表 5 煤及燃烧产物中砷的质量分布及质量平衡结果

Table 5 Mass balance of As between output and input streams

in a coal-fired power plant

项目	名称	数值/ $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$
输入量	煤	280.8
输出量	底渣	1.5
	1 电场灰	92.35
	2 电场灰	98.02
	3 电场灰	36.07
	4 电场灰	11.18
	ESP 后细灰	4.35
	ESP 后气相	1.72
质量平衡/ %	(输入 / 输出) / 100	87.3

现场取样和分析技术非常复杂,而且有许多不确定性,如煤种,灰分,烟气流速等的波动,取样及测量的误差,而且单独估计每项的误差又是很困难的.如果质量平衡达到 70% ~ 130%,就认为是可以接受的.本研究的重点是电除尘器除砷效率及砷的分布.使用底渣,除尘器 4 个电场飞灰及烟气中的砷量分别除以煤中砷量可得砷在燃烧产物中的分配.结果表明,砷主要以飞灰形式排放,占到原煤总砷量的 84.6%,而底渣和烟气分别占 0.53%, 2.16%.这说明飞灰有效地捕获了在燃烧过程中挥发出来的砷蒸气.这一结果与国外相关研究结果一致. Germani 等^[10]研究表明烟囱中 0.7% ~ 52% 的砷以气态形式存在,气态砷浓度大约为 $7\mu\text{g}/\text{m}^3$. Tanaporn^[11]等分析认为砷在底灰中含量很少,绝大部分砷分布于飞灰中.

3 结论

(1) 电站煤粉锅炉燃烧产物中,砷在底渣中亏损,飞灰中富集,与飞灰粒径呈明显的负相关性.即具有富集于细粒飞灰表面的特征.特别需要引起重视的是,通过除尘装置的细颗粒上面富集有大量的砷.

(2) 通过质量平衡计算认为砷在煤粉锅炉主要以飞灰形式排放,而以烟气,底渣形式排放很少.因此对煤燃烧过程中砷的污染防治应重点放在飞灰中砷的浸出特性研究.

参考文献:

[1] Pacyna J M, Nriagu J O. Quantitative assessment of worldwide

contamination of air, water, and soils by trace metals[J]. *Nature*, 1988, **12**: 134~ 139.

[2] Senior C L, Bool L E, Morency J R. Laboratory study of trace element vaporization from combustion of pulverized coal[J]. *Fuel Process Technol.*, 2000, **63**: 109~ 124.

[3] Hirsch M E, Sterling R O, Huggins F E, *et al.* Speciation of combustion derived particulate phase arsenic[J]. *Environ. Eng. Sci.*, 2000, **17**: 315~ 327.

[4] Constance L S, Helble J J. Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion source [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, **65-66**: 263~ 288.

[5] Helble J J. A model for the air emissions of trace metallic elements from coal combustors equipped with electrostatic precipitators[J]. *Fuel Process Technol.*, 2000, **63**: 125~ 147.

[6] Zeng R S, Zhao J H. The Preliminary study of potential contamination related to the combustion thermal power plant [A]. *Proc 30th Int. Geol. Congr.*, 1997. 187~ 201.

[7] Lesley L S, Irene M S. PM₁₀ and PM_{2.5}: An international perspective[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, **65-66**: 127 ~ 141.

[8] Mattigod S V, Rai D, Eary L E, *et al.* Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues. Review of the minor elements[J]. *J Environ. Quali.*, 1990, **19** (2): 188~ 202.

[9] Ye Zhang, Pratim B. Submicrometer Particle Formation and Control in a Bench-scale Pulverized Coal Combustor[J]. *Energy & Fuels*, 2001, **15**: 510~ 516.

[10] Germani M S, Zoller W H. Vapour-phase Concentrations of Arsenic, Selenium, Bromine, Iodine and Mercury in the Stack of a Coal-fired Power Plant[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1988, **22**(9): 1079~ 1085.

[11] Tanaporn S, James C H. Arsenic and Mercury Partitioning in Fly Ash at a Kentucky Power Plant[J]. *Energy & Fuel*, 2003, **17**: 1028~ 1033.