

底泥中汞的水平、垂直分布均发生了明显变化。由空间分布计算出目前汞的总量较 77 年减少近 20 吨左右。

2. 高汞浓度污染面积有所缩小, 汞主要集中在排污口附近, 上、下 1 公里占总量 68.8%。目前表层底泥的最高浓度为 450ppm 左右。比 1976、1977 年浓度有明显的下降。

3. 排污口上游 2—12 公里范围, 底泥汞浓度已低于 5ppm, 污染有所减轻, 下游河段

局部河段稍有升高。

本工作得到汉沽监测站的帮助, 谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] 章申等, 环境科学学报, 1(4), 349 (1981).
- [2] 李长生、刘静宜, 环境化学, 1(4), 304 (1982).

对发电旋风炉排烟中 NO_x 测定结果的评价*

孔 渝 华

(湖北省化学研究所)

王家抗 杨 盛

(武 汉 锅 炉 厂)

邹 延 甫

(湖北省电力试验研究所)

马忠敏 吴建华

(武 昌 电 厂)

氮氧化物 (NO_x) 与二氧化硫 (SO_2) 是电站锅炉排放烟气中的主要有害组分。特别是 NO_x 吸收了阳光中的紫外线后生成一系列的产物 (包括剧毒的过乙酰硝酸酯 PAN) 形成光化学烟雾。

NO_x 对肺、心、肾、肝与造血组织等都有损害, NO_x 的毒性超过 CO 与 SO_2 , 其最高允许浓度仅为 CO 的 $\frac{1}{15}$, SO_2 的 $\frac{1}{3}$ ^[1]。

过去人们对 NO_x 的毒性未予重视, 国外在 60 年代研究脱硫后到 70 年代才开始解决 NO_x 的污染问题, 并特别注意到电站锅炉排烟中的 NO_x , 研究脱除的措施。

国内已有关于大气中与硝酸工厂尾气中 NO_x 的数据, 但在电站锅炉方面刚见报道^[2]。

本文通过 75T/H 立式旋风锅炉附烧水泥混合材的工业试验, 对多种配比的不同燃烧工况排烟中的 NO_x 进行了测定, 讨论了产生 NO_x 的原因、规律。

一、测 定 方 法

本试验中测定了锅炉排烟中 NO_x 的浓度 C_{NO_x} , 锅炉排烟的过剩空气系数 α_{py} , 炉膛温度 θ_L , 排放干气量 V_{py} 。现分别叙述如下:

1. NO_x 的测定: 采用比色法按文献[3]进行。

2. 排烟的过剩空气系数 α_{py}

在锅炉排烟处按烟道宽度 (即最末一级预热器后) 的断面多点混合取样, 送入氧化锆氧量计连续测定 O_2 含量, 同时定期取样由奥氏仪分析烟样中的 RO_2 ($\text{CO}_2 + \text{SO}_2$), O_2 与 CO 的体积百分含量。二种分析结果互相对照, 并依据当时具体情况整理数据, 计算出各个时刻的 α_{py} , 然后求得整个工况的平均值。

* 参加工作的还有王文南、刘辉、杨振健、李震杨、曾国平、王义文等同志。

燃烬室的 α_J 是根据锅炉各处对照测量结果以及该型锅炉各级漏风系数的理论值, 由 α_{py} 换算而确定。

为了解锅炉各处的漏风情况及检验测定结果的可靠性, 不定期地在旋风筒出渣口, 二次室上部, 除尘器后及行风机后的烟道中取样, 分析其主要烟气成分。

3. 炉膛温度 θ_L

以钨铍热电偶直接测定出渣口的液态渣温, 然后将炉温加 60°C 作为旋风筒底部的烟气温度。出口渣温与烟温相差 $\sim 60^\circ\text{C}$ 是经过多次分别采用钨铍热电偶、辐射高温计、光学高温计相互比较而确定的。

4. 锅炉排放干烟气量 V_{py}

皮托管在稳定流动的排烟烟道内, 按等面积法测其断面内多点的烟气流速动压值烟气温度和湿度然后算出 V_{py} 。

二、主要结果

1. 不同配比 ($M = \text{煤} : \text{添加剂}$)、不同工况下排烟中的 C_{NO_2} 、 C_{NO} 、 C_{NO_x} 、排放量 W 、过剩空气系数 $\alpha(\alpha_{py}、\alpha_J)$ 、 θ_L 、 V_{py} 等数据列于表 1 中, 表中也列出了试验期间对青山热电厂固态排渣煤粉炉排烟中 NO_x 的测定结果以作比较。

影响 NO_x 生成的因素很多, 一般认为有 θ_L 、 α_J 、接触时间 τ 等, 而影响 θ_L 的因素又有燃料比、负荷、 α 、煤的低位发热值等。因此表中的数据不可能象实验室的条件试验那样整齐。

θ_L 、 α 、 C_{NO_x} 等互有交叉, 有些数据的规律性不强。尽管这样, 从这些工业试验数据中仍然可以清楚地看出: 纯烧煤时 ($M = 12:0$), C_{NO_x} 平均为 673ppm, 超过青山热电厂固态排渣煤粉炉的 52%, 排放量 W 为 138kg/hr, 超过国家排放标准 152%。试验工况下总的趋势是 C_{NO_x} 随 M 的增加而降低 (见图 1, 1, 2 点的偏高可能是由于煤的低位发热量大而导致 θ_L 的升高所引起的)。当 M

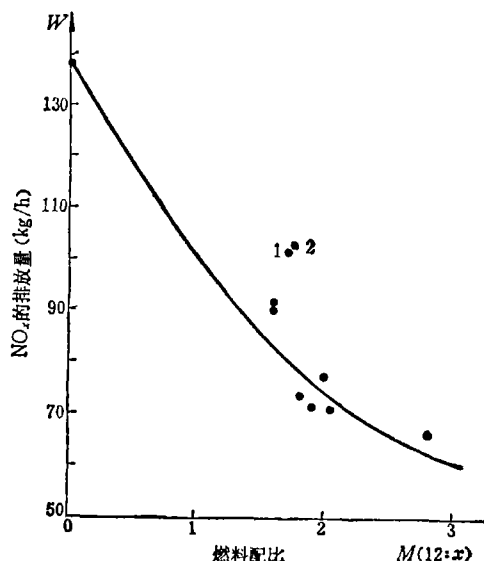


图 1 NO_x 的排放量 W ~燃料配比 M 关系图
($\alpha = 0.99 \sim 1.17$)

继续增加时, C_{NO_x} 降低的幅度将变小。确切的比较应在 α_J 相当的条件下进行, 如当 α_J 为 1.16~1.19 时, 与纯烧煤相比, C_{NO_x} 可分别下降 30~50% (M 为 12:2.0), 排放量仅超标 $\sim 50\%$ 。在 α_J 为 1.0 时, 也得到了类似的结果。

从表 1 中还可以看到与纯烧煤相比, 试验工况下 C_{NO_2} 也可降低 20—40%, 而 $C_{\text{NO}}/C_{\text{NO}_2}$ 一般为 8 左右, 即 C_{NO} 占 C_{NO_x} 的 $\sim 85\%$ 。虽然 C_{NO_2} 的绝对值不大, 但由于 NO_2 的毒性为 NO 的 4~5 倍, 故 C_{NO_2} 的降低对减轻环境污染的作用也不能忽视。

2. α_J 是影响 NO_x 生成量的主要因素之一, 深入研究燃烬室 NO_x 的浓度 $C_{\text{NO}_x}^I$ 与 α_J 之间的关系无论在理论上还是在实践中都是有意义的。不宜从表 1 的数据作出 $C_{\text{NO}_x}^I \sim \alpha_J$ 的关系图, 因为它们是多测试的平均值 (同一工况), 但不是同一瞬间对应的测定值。为了考察 $C_{\text{NO}_x}^I \sim \alpha_J$ 之间的关系, 在除尘器前的排烟处同时测定了 NO_x 的浓度 $C_{\text{NO}_x}^{II}$ 与 α_{py} , 按下公式计算:

$$\alpha_{py} = \frac{21}{21 - \text{O}_2\%} \times \frac{100 - q_4\%}{100}$$

表 1 不同燃料配比,不同工况下排烟中 C_{NO_x} , C_{NO} , C_{NO_2} 的数据

编号 No.	试验时间	燃料配比煤: 添加剂	低位 发热量 D_p	蒸气流量 Q	过剩空气 系数 α_j	过剩空气 系数 α_p	排烟流量 V_p	炉膛温度 θ_L	C_{NO_x}	W_{NO_x}	C_{NO_2}	C_{NO}	$\frac{C_{NO}}{C_{NO_2}}$	$\frac{C_{NO_x}}{C_{NO_2}} \times 100$	备 注
			kcal/kg	T/hr			$NM^3 \times 10^4$ hr	°C	ppm	kg/hr	ppm	ppm		%	
1	1981, 12, 27	12:1.77					9.64	1484	372	73.7				45	武昌电厂旋风炉
2	12, 28	12:1.90	4650	77.76	1.0	1.33	9.67	1521	363	72.1				46	烟囱高 50 米(NO_x 的排放标准为 55kg/hr)
3	12, 29	12:1.80	4835	73.06	1.09	1.42	9.43	1465	330	63.9				51	
4	12, 31	12:1.87			1.09		9.81	1560	345	69.5				49	C_{NO_x} 为 673ppm
5	1982, 1, 1, 1	12:2.04		61.11	1.55	1.88	9.80	1455	343	69.0	91	289	3.2	49	(取几天的平均值)
6	II	12:2.04		71.33	1.16	1.49	10.01	1609	348	71.6	37	311	8.4	48	青山热电厂煤粉炉
7	III	12:2.04		78.96	0.88	1.15	9.61	1664	273	53.9	25	248	9.9	59	烟囱高 100 米
8	1, 6	12:1.98	4864	75.65	1.16	1.49	10.03	1510	378	77.9	46	332	7.2	44	
9	1, 8	12:1.63	5184	74.75	1.17	1.50	9.82	1514	451	91.0	53	398	7.5	33	
10	1, 16	12:2.76	4973	75.93	0.99	1.29	9.31	1551	348	66.6	23	325	14.1	48	
11	1, 13	12:0	6073	74.13	1.11	1.46	9.69	1628	596	118.6	62	534	8.6		
12	1, 14	12:0	5807	75.69	1.05	1.40	9.56	1664	677	132.9	64	613	9.6		
13	1, 15, I	12:0		61.56	1.19	1.52	10.18	1640	682	142.6					
14	II	12:0		72.63	1.03	1.36	9.99		677	138.9					
15	III	12:0		79.50	0.88	1.21	9.82	1738	711	143.4					
16	2, 15	12:1.62	5333	73.80	1.12	1.32	10.18	1506	440	92.0	58	382	6.6	35	
17	2, 16	12:1.72	5284	75.43	1.12	1.38	10.14	1513	491	102.0	58	433	7.5	27	
18	2, 19	12:0	5791	76.44	0.97	1.40	10.14	1699	676	140.8	72	604	8.4		
19	2, 20	12:0	5791	75.94	0.96	1.28	10.16	1682	653	136.3	106	547	5.2		
20	2, 23	12:1.79	5119	75.87	1.0	1.27	10.26	1572	488	102.8	67	421	6.3	28	
21	2, 9	纯 煤		184.0		1.50	~25	1350	442						青山热电厂煤粉炉

注: 1, W_{NO_x} 指 NO_x 的排放量(折算成 NO_2)2, $\frac{C_{NO_2}}{C_{NO_x}}$ 为试验工况与烧纯煤相比 C_{NO_x} 下降的百分数

$O_2\%$ ——含氧量(%),用氧化锆氧量计测定

$q_4\%$ ——锅炉的机械未完全燃烧热损失(%),按锅炉常规计算^[4]

将 α_{pv} 换算成燃烬室的 α_j ,从过剩空气系数 α 的定义(对每公斤燃料实际送进去的空气量与理论所需的空气量之比)可把烟气从燃烬室至排烟处的流动视为烟气的稀释,因此可按下式求得燃烬室的 C'_{NO_x} :

$$C'_{NO_x} = \frac{C_{NO_x}^{py} \alpha_{py}}{\alpha_j}$$

通过上面的换算后即可作出 $C_{NO_x} \sim \alpha_j$ 的关系曲线,见图 2.

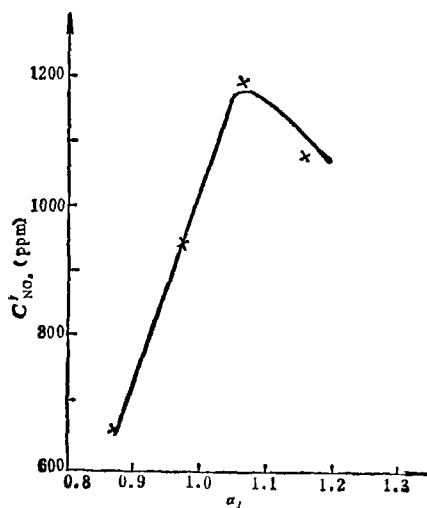


图 2 $C'_{NO_x} \sim \alpha_j$ 关系图

三、结果的讨论

1. C_{NO_x} (排烟中)与文献值的比较:将本文中的 C_{NO_x} 与文献数据一起列在表 2. 对照表明,对固态排渣煤粉炉,本文的数据与文献值相当;对液态排渣旋风炉,本文的数据比文献值偏低. 应该指出, C_{NO_x} 与燃料种类,锅炉结构,热力工况等多种因素有关,因而只能作一大致的比较,而主要着重于对规律性的探讨.

2. 关于排烟中 NO_x 的来源

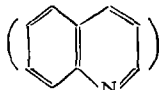
根据 NO 产生的机理,文献上一般将其

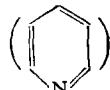
表 2 C_{NO_x} 与文献值的比较

锅炉类型与燃烧方式	$O_2\%$	$C_{NO_x}(\text{ppm})$	数据来源
固态排渣煤粉炉,燃烧器单面墙布置	3	530	引自 1980 年水电部资料
固态排渣煤粉炉,燃烧器双面墙布置	3	400	引自 1980 年水电部资料
液态排渣水管锅炉	5	617~958	武汉锅炉厂资料
液态排渣旋风炉		775~1000*	引自 1980 年水电部资料
液态排渣旋风炉		800~1200	参考文献
固态排渣煤粉炉(青山热电厂)	7~8	442	本 文
液态排渣旋风炉(武昌电厂)	5~6	673	本 文

* 分析方法为化学发光法

分成“温度型”(即“热力型”)与“燃料型”两类. 前者是指空气中的 N_2 与 O_2 在高温下 ($>1200^\circ\text{C}$) 生成的 NO , 后者是指燃料中的

含氮化合物,主要是喹啉 () 与吡

啶 () 在较高温度下 ($>800^\circ\text{C}$) 转化

为 NO . NO 可被过剩的氧部分氧化成 NO_2 (存在着平衡 $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$), 所以 NO_x 也就是开始形成 NO 的总量. 在以煤为燃料的电站锅炉排烟中, NO_x 主要来自哪里? 尚有不同的看法. 早期的文献认为主要来自“温度型”. 如果煤中氮转化成 NO 的转化率取 15—20% (美国电站中有代表性的煤粉炉中的数据^[5]), 武昌电厂燃料煤 (河南新密煤) 含氮量为 1%, 每小时耗煤 10 吨, 则“燃料型”产生的 NO 为 49—66kg/hr. 试验中测得纯烧煤时 NO_x 的排放量为 $\sim 138\text{kg/hr}$ (表 1), 那么“温度型”的 NO 为 89—72kg/hr. 由此看来, 对旋风炉或煤粉炉, “燃料型”与“温度型”所产生的 NO 都是重要的.

3. 关于旋风炉中产生 NO_x 的位置

为了摸清 NO_x 在炉中主要的生成部位, 先对前置炉内(溢渣口上方)进行了试探性的测定, 未测出明显浓度的 NO_x . 后测定了前置炉溢渣口及溢渣口上下方不同部位的 NO_x , 结果见表 3 与图 3.

表 3 前置炉溢渣口上下方的 C_{NO_x}

测定位置	C_{NO_x} (ppm)
点 1 溢渣口	15
点 2 溢渣口正压气流	552
点 3 同上	744
点 4 同上	677
点 5 同上	710
点 6 溢渣口上方	24

注: 将耐高温细钢管插在取样点, 以取样泵连接抽样, 用针筒取样, 每个数据代表二次测定的平均值。

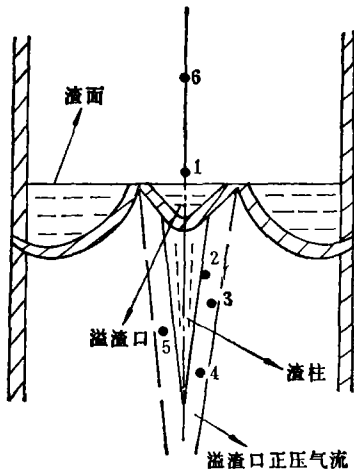


图 3 前置炉溢渣口测试点示意图

表 3 的数据说明了在前置炉中, 虽然炉膛温度在纯烧煤时可达 $1600-1700^\circ\text{C}$, 但由于严重缺氧(一般认为前置炉中的 $\alpha < 1$)仍然不能生成 NO . 而在溢渣口的正压气流处尽管温度不及炉膛里面高, 但有充分的氧供给, 因而产生了大量的 NO . 由此可以推想, 旋风炉产生 NO_x 的主要部位不是前置炉而是在燃烬室. 因为这里的温度仍然相当高 ($\sim 1500^\circ\text{C}$), 并且由于吹入大量三次风所造

成的局部富氧就充分具备了产生 NO 的两个必要条件. 表 4 列出了在燃烬室及排烟中分别测得的 NO_x 数据, 结果表明燃烬室与排烟处的 αC_{NO_x} 、 αC_{NO} 、 αC_{NO_2} 都有很好的一致性. 说明了在燃烬室形成了 NO_x 后, 在燃烬室以后的部位里不再产生新的 NO_x .

表 4 排烟处与燃烬室的 α 与 C_{NO_x} 数据

排烟处(除尘器前) $\alpha=1.32$		燃烬室 $\alpha=0.95$	
C_{NO_x} 440	αC_{NO_x} 581	C_{NO_x} 623	αC_{NO_x} 592
C_{NO_2} 59	αC_{NO_2} 78	C_{NO_2} 75	αC_{NO_2} 71
C_{NO} 381	αC_{NO} 503	C_{NO} 548	αC_{NO} 521

上述观点即“无论是空气中的氮还是燃料中的氮在缺氧的前置炉中几乎不能生成 NO , 而主要是在燃烬室中才能生成.”可以这样解释: 由于煤燃烧反应的活化能较小, 而 N_2 的氧化反应活化能却相当大, 即前者的反应速度比后者要快得多, 所以“温度型”的 NO 实际上只能在燃烧反应基本完了并且有剩余氧时才能进行(1979 年西安交大资料). 至于对“燃料型”的 NO 也可进行类似的解释.

4. 关于 C_{NO_x} 降低的原因

影响 NO_x 生成的主要因素, 如上所述为 θ_L 、 α_f 、及 τ . 试验工况与纯烧煤工况比较, 最大的差别为 θ_L 的变化. 通常, 在满负荷情况下, 纯烧煤时燃烬室的温度 $\theta_L > 1540^\circ\text{C}$, 而试验工况下的 $\theta_L < 1420^\circ\text{C}$. 按照前面的讨论, 燃烬室是形成 NO_x 的关键部位, 因此燃烬室的温度下降 ($\sim 120^\circ\text{C}$) 对减少 NO_x 的产生会带来良好的效果. 而燃烬室温度的降低主要是由于试验条件下炉内燃烧工况的改变(诸如灰熔性改善, 渣膜变薄, 添加剂的作用等等)所造成的.

纯烧煤时排烟中 NO_x 的排放量为 $\sim 138 \text{ kg/hr}$, 试验工况下则为 $\sim 80 \text{ kg/hr}$ (见图 1) 降低了 58 kg/hr . 此时由于炉膛温度尚

$\gg 800^{\circ}\text{C}$ (燃料中 N 转化为 NO 所必需的溫度), 因此 NO_x 浓度或排放量的降低主要是由于“溫度型”NO 的减少所贡献的。

5. 关于 NO_x 的浓度与过剩空气系数的关系

国外在这方面做的工作较多, 但是国内至今尚未见有报道。图 2 的 $C'_{\text{NO}_x} \sim \alpha_f$ 曲线有一最大值, 极值为 $\alpha_f^* = 1.06$, $C'_{\text{NO}_x} = 1200 \text{ ppm}$, 曲线的左半部分很陡。这些规律与文献结果基本一致, 只是曲线的右半部分似乎应该再平坦一些。如果有更多的点, 曲线的走向可能会更合理一些。文献指出当 α (燃烧区中的 α) $= 1.06 \sim 1.15$ 时 C_{NO_x} 达到最大值; 当 $\alpha < 1.06$ 与 $\alpha > 1.15$ 时, C_{NO_x} 都降低。但 $\alpha < 1.06$ 时 C_{NO_x} 的降低比 $\alpha > 1.15$ 时更加显著。这可解释为当 $\alpha < 1.06$ 时过剩氧的不足比 $\alpha > 1.15$ 时由于空气使火焰溫度降低的影响更加明显。

燃烬室是旋风炉产生 NO_x 的主要部位, 故降低 α_f 对减少 C'_{NO_x} 也就是 C_{NO_x} 是有效果的, 但是 α_f 过低就会使锅炉效率降低并容易出现“析铁”现象。

因此将燃烧的安全性、经济性与 C_{NO_x} 的降低结合起来考虑则 α_f 最好在 $1.01 \sim 1.03$ 时运行, 此时与极值相比, C_{NO_x} 可降低 15—20%。目前国内不少电厂往往处于高 α 的操作状态, 这对减少 C_{NO_x} 不利, 锅炉运行也不经济, 因此选择最佳的 α 运行, 在生产上有一定的意义。

四、小 结

1. 用比色法测定青山热电厂固态排渣煤

粉炉排烟中 C_{NO_x} 为 442 ppm, 武昌电厂液态排渣旋风炉纯烧煤时为 673 ppm, C_{NO} 占 C_{NO_x} 的 85% 左右, 与国外有关的文献结果基本一致。对于这两种类型的电站锅炉, “溫度型”与“燃料型”的 NO 都是重要的。

2. 75T/H 旋风炉纯烧煤时 NO_x 的排放量为 $\sim 138 \text{ kg/hr}$, 超过国家排放标准 151%。附烧水泥混合材时, C_{NO_x} 随燃料配比中添加剂量的增加而降低。在实用的配比范围内, C_{NO_x} 为 378~450 ppm (排放量为 78~91 kg/hr), C_{NO_x} 与排放量均可降低 30~50%。这对减轻 NO_x 的环境污染具有重要作用。如果采取最佳 α_f 的操作与烟气再循环等综合措施, 就有可能把 C_{NO_x} 降低到排放标准以下。

3. 试验工况下 C_{NO_x} 的减少主要归因于由燃烬室溫度的降低所引起的“溫度型”NO 的减少。

4. 测定了燃烬室中 $C'_{\text{NO}_x} \sim \alpha_f$ 的关系曲线, 极值为 $\alpha_f^* = 1.06$, $C_{\text{NO}_x} = 1200 \text{ ppm}$, 当 $\alpha_f < \alpha_f^*$ 时, 降低 α_f 对排烟中 C_{NO_x} 的减少是有一定的效果。

参 考 文 献

- [1] 曾北危, 环境分析化学, 湖南科学技术出版社, 长沙 (1979)。
- [2] 邹延甫, 孔渝华, 几种类型电站锅炉排烟中氧氧化物的评价, 环境科学 2, (1983)。
- [3] 孔渝华等, 烟道气中 NO_x 的测定(待发表)。
- [4] 西安热工所, 东北电力技术改造局, 燃煤锅炉燃烧调整试验方法, 水利电力出版社, 1974。
- [5] 戈宗英, 美国电站锅炉基本情况, 锅炉技术 6, (1978)。