

混燃石油焦循环流化床锅炉 Pb 排放特性

邓雨生¹, 崔健^{2,3}, 黄郑贤¹, 王佩¹, 段元强², 段伦博²

(1. 中国石化集团茂名石油化工有限公司 热电分部, 广东 茂名 525000; 2. 东南大学 能源与环境学院 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏 南京 210096; 3. 江苏省节能工程设计研究院有限公司, 江苏 南京 211100)

摘要:燃煤电厂释放的 Pb 具有长距离迁移性、生物累积性和持久危害性等特点, 尽管 Pb 在煤中含量较低, 但由于我国煤炭消耗量巨大, 每年因燃煤发电排放到环境中的 Pb 十分巨大, 其造成的环境污染问题不容小觑。由于现场取样的复杂性, 目前关于燃煤电厂 Pb 迁移排放特性的研究较少。选取某额定蒸发量为 410 t/h 的混燃石油焦循环流化床 (CFB) 锅炉为研究对象, 采用 EPA Method 29 法对电厂布袋除尘器 (FF) 和石灰石-石膏湿法脱硫塔 (WFGD) 前后烟气中不同形态的 Pb 进行了平行取样, 同时对入炉燃料、石灰石、底渣、飞灰、脱硫石膏和脱硫废水等物流进行取样分析, 通过 Pb 的质量平衡核算得到 Pb 在燃煤副产物中的分配比例以及 Pb 的迁移排放特性。结果表明: Pb 的质量平衡率为 105.1% ~ 106.4%, 说明本次 Pb 排放测试结果的准确性和可信度较高。燃烧过程中, 燃料中 Pb 元素主要以气态单质铅 Pb⁰ 或 PbO 形式释放到烟气中, 少量残留在底渣中, 本次测试底渣中 Pb 占总入炉 Pb 量的 13.7%。随着烟气流动和温度的降低, 烟气中大部分 Pb 化合物会发生均相成核、异相凝结和颗粒表面沉积吸附等过程, 形成颗粒态 Pb, 因此本次测试在空预器出口 (布袋除尘器前) 烟气中 Pb 主要以颗粒态形式存在, 占比超过 99%, 而最终排放到大气中的 Pb 仅为 0.4%。布袋除尘器对烟气中 Pb 的脱除效率高达 99%, 主要是体现在对颗粒态 Pb 的脱除上。而湿法脱硫塔对水溶性较好的气态 Pb 和颗粒态 Pb 均有一定的脱除作用, 脱除效率可达 67%。经污染物控制装置脱除, 最终排放到大气中的 Pb 浓度较低, 仅为 2.99 μg/m³, Pb 的大气排放因子为 0.90×10⁻¹² g/J。

关键词: 循环流化床; 铅; 煤焦混燃; 排放特性

中图分类号: X773

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2019)02-0108-06

Emission characteristic of lead from circulating fluidized bed boiler co-firing coal and petroleum coke

DENG Yusheng¹, CUI Jian^{2,3}, HUANG Zhengxian¹, WANG Pei¹, DUAN Yuanqiang², DUAN Lunbo²

(1. Thermal Power Branch, SINOPEC Maoming Petrochemical Company, Maoming 525000, China; 2. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control, Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China; 3. Jiangsu Design and Research Institute of Energy Conservation Engineering, Nanjing 211100, China)

Abstract: Pb released from coal-fired power plants is characterized by long-distance migration, bioaccumulation and persistent hazards. Although the content of Pb in coal is quite low, the amount of released Pb from the coal-fired power plant could cause serious environmental pollution due to the tremendous coal consumption. Due to the complexity of on-site sampling, the studies on the migration and emission characteristics of Pb in coal-fired power plants are very scarce. In this study, a 410 t/h circulating fluidized bed (CFB) boiler burning mixed fuel of coal and petroleum was selected as the research object, and the EPA Method 29 was used to simultaneously sample flue gas before and after fabric filter (FF) and wet flue gas desulfurization (WFGD). Meanwhile, the flue gas sampling, feed fuel, limestone, bottom ash, fly ash, gypsum, effluent water, limestone slurry and flush water were also sampled and analyzed. The distribution of Pb in combustion

收稿日期: 2018-11-22; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.18112201

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51661125011)

作者简介: 邓雨生 (1972—), 男, 广东茂名, 教授级高级工程师, 从事流化床燃烧技术方面的科研工作。E-mail: mmdys@163.com。通讯作者: 段伦博 (1982—), 男, 山东莱芜, 教授, 博士生导师, 从事洁净煤技术方面的科研工作。E-mail: duanlunbo@seu.edu.cn

引用格式: 邓雨生, 崔健, 黄郑贤, 等. 混燃石油焦循环流化床锅炉 Pb 排放特性 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(2): 108-113.

DENG Yusheng, CUI Jian, HUANG Zhengxian, et al. Emission characteristic of lead from circulating fluidized bed boiler co-firing coal and petroleum coke [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(2): 108-113.



移动阅读

byproducts and the migration and emission characteristic of Pb were obtained based on Pb balance calculation. The results show that the mass balance ratio of Pb is in the range of 105.1%–106.4%, which indicates the high accuracy and reliability of the test. During the combustion process, the Pb released into the gas phase is mainly in the gaseous forms, such as Pb^0 and PbO, only a small part remains in the bottom ash. In this study, Pb in bottom ash accounts for 13.7% of the total Pb in the whole system. With the flue gas flow and temperature decrease, most of the Pb compounds in the flue gas will undergo the processes of homogeneous nucleation, heterogeneous condensation, deposition and adsorption on the particle surface to form particulate Pb. Therefore, at the outlet of air-preheater, particulate-bound Pb is the dominant species in the flue gas, accounting for over 99%; while the content of Pb released into the atmosphere is only 0.4%. The removal efficiency of Pb in the flue gas by the fabric filter is as high as 99%, which is mainly reflected in the removal of particulate Pb. The wet desulfurization tower has a certain removal effect on the water-soluble gaseous Pb and particulate Pb, and the removal efficiency can reach to 67%. After the removal by these pollutant control devices, the final concentration of Pb emitted into the atmosphere is extremely low (about $2.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$); and the emission factor of Pb is $0.90 \times 10^{-12} \text{ g}/\text{J}$.

Key words: circulating fluidized bed boiler; plumbum; co-firing petroleum coke and coal; emission characteristics

0 引 言

煤炭是我国重要的基础能源。我国每年电力生产消耗的煤炭约占煤炭消耗总量的 50%^[1]。煤炭燃烧利用过程会释放多种有害污染物如烟尘、 SO_x 、 NO_x 、烟尘、重金属元素等。其中,燃煤电厂释放的铅(Pb)、汞(Hg)等重金属元素具有长距离迁移性、生物累积性和持久危害性等特点,近年来成为国内外学者研究的热点^[2-4]。燃煤排放的 Pb 主要通过呼吸系统和消化系统进入人体,进入人体的 Pb 很快被血液吸收并随血液运输到各个器官^[5]。血液中 Pb 浓度过高会影响人体神经系统、心脑血管、免疫系统和内分泌系统等^[6]。虽然 Pb 在煤中含量较低,但由于我国煤炭消耗量巨大,每年因燃煤发电而排放到环境中的 Pb 十分巨大。据统计,2016 年我国电力行业耗煤 17.0 亿 t^[7],按照我国煤中 Pb 平均含量 $23.32 \mu\text{g}/\text{g}$ 测算^[4],2016 年我国燃煤电厂排放到环境中的 Pb 高达 8.3 万 t。因此,燃煤电厂 Pb 排放引起的环境污染问题不容小觑。

石油焦是石油炼制工艺的副产物,其热值和碳、氮、硫等含量较高,挥发分和灰分含量较低,钒、镍等金属元素较高,属于劣质、准难燃燃料^[8-9]。循环流化床燃烧技术具有燃料适应性好、污染物排放少和燃料效率高等特点,将煤与石油焦混合作为燃料在循环流化床锅炉中燃烧被视为一种经济高效的石油焦利用方式,已得到商业化应用^[10]。目前,由于现场取样的复杂性,国内燃煤电厂 Pb 的迁移排放特性研究较少。邓双等^[11]通过现场测试燃煤电厂 Pb 的释放率、污染物控制设备对 Pb 的去除率以及 Pb 在燃煤副产物中的分布特性。李兵等^[12]研究了燃煤电厂湿法脱硫设施对烟气中 Pb 的减排特性。

2011 年 2 月,国务院正式批复的《重金属污染综合防治“十二五”规划》中明确提出对排放重点污

染物 Pb、Hg、Cd、Cr 和 As 等的重点区域和重点行业需制定严格的整治措施,因此,加强燃煤电厂烟气 Pb 污染物排放研究具有重要意义。本文选取某额定蒸发量为 410 t/h 的循环流化床(CFB)锅炉为研究对象,采用美国环保部推荐的 EPA Method 29 法对电厂布袋除尘器(FF)和石灰石-石膏湿法脱硫塔(WFGD)前后烟气中不同形态的 Pb 进行了平行取样,同时对入炉燃料、石灰石、底渣、飞灰、脱硫石膏和脱硫废水等物流进行取样分析,绘制了 Pb 在该 CFB 锅炉机组多物流中的赋存迁移全景图,为制定 CFB 锅炉 Pb 的排放控制策略提供了理论依据。

1 试 验

1.1 研究对象

本次测试选取美国福斯特-惠勒公司设计的第 3 代紧凑型、额定蒸发量为 410 t/h 的 CFB 锅炉,该机组配备了选择性非催化还原装置(SNCR)、FF 和炉内脱硫+WFGD 作为其污染物控制设备分别控制 NO_x 、颗粒物和 SO_2 等污染物排放。

测试机组燃用煤和石油焦的混合燃料,煤/焦质量比均为 2:1,燃料的工业分析和元素分析见表 1。可知,石油焦燃料含碳量、含硫量较高,灰分较低。石油焦和煤中 Pb 含量均低于我国煤中 Pb 含量的加权平均值($13.0 \text{ mg}/\text{kg}$)^[13]。经折算,入炉煤的 $V_{\text{daf}}=31.10\%$,对比 GB/T 7562—2010《发电煤粉锅炉用煤技术条件》,测试用煤属于烟煤。

1.2 样品采集

CFB 锅炉的取样点如图 1 所示,其中烟气侧取样点有 3 个,分别为 FF 前后和 WFGD 后;固/液侧取样点有 5 个,分别为入炉燃料、石灰石、炉膛底渣、除尘器灰斗处灰、新鲜脱硫浆液、除雾器冲洗水、脱硫石膏及废水。取样均在系统连续正常运行条件下进行,期间锅炉负荷偏差不超过 $\pm 5\%$ 。

表1 入炉燃料工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of fuel

样品	工业分析/%				元素分析/%						Pb 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$Q_{\text{net,ar}}$ / ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	M_{ar}	V_{ar}	A_{ar}	FC_{ar}	C_{ar}	H_{ar}	O_{ar}	N_{ar}	S_{ar}	Cl_{ar}		
煤	11.18	22.40	16.80	49.62	59.39	3.55	6.59	1.38	1.11	0.011	10.10	23.40
石油焦	8.07	9.40	0.64	81.90	80.67	3.35	1.78	1.34	4.15	0	10.48	31.66

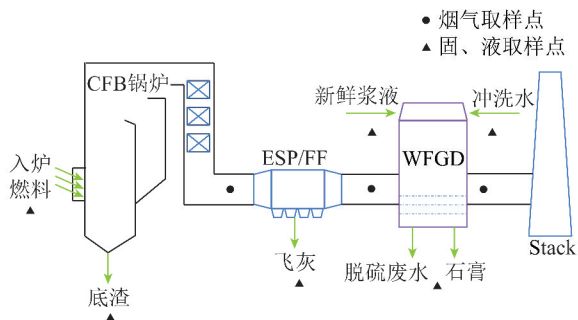


图1 取样点分布

Fig. 1 Diagram of sample collection sites

为正面评价烟气中 Pb 的浓度和分布,采用 US EPA(美国国家环境保护局)推荐的 EPA Method 29^[14]对烟气中气态 Pb 和颗粒态 Pb 进行平行取样,

取样装置如图2所示。可知,EPA Method 29 采样系统主要由内置石英管的钢制加热取样枪、加热装置、玻璃过滤器、冲击式吸收瓶组、冰浴箱、真空管线、真空泵和流量控制台等组成。取样过程中,采样系统从烟道中等速取样烟气流,颗粒态 Pb 被加热的石英纤维滤筒捕获,取样枪及石英纤维滤筒保持在 120 ℃ 以上,尽可能减少气态 Pb 在过滤层上的冷凝损耗;过滤后的烟气依次经过置于冰浴箱中的吸收瓶组。第1号空瓶起缓冲作用,第2和3号冲击式吸收瓶分别放置 100 mL 体积分数 5% HNO_3 +10% H_2O_2 溶液,用于收集气态 Pb;第4号冲击式吸收瓶放置变色硅胶,用于干燥采样烟气,保证后续气体流量测量设备正常运行。

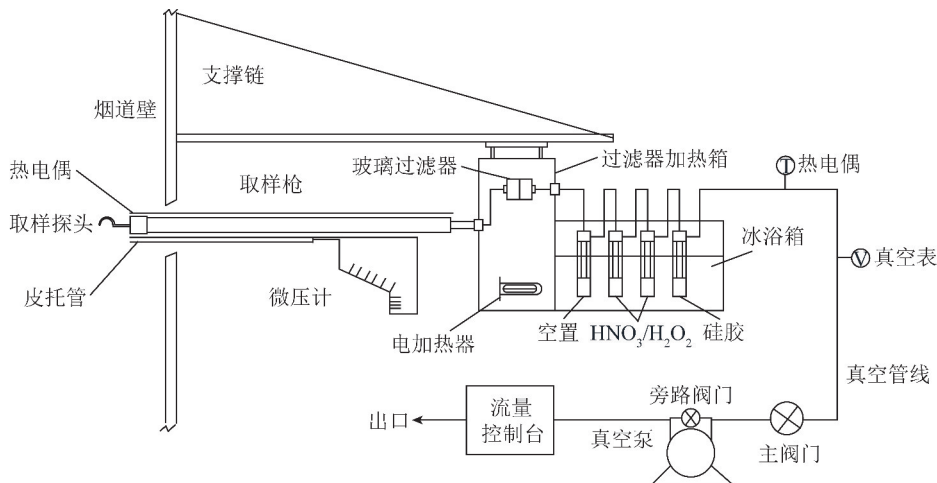


图2 EPA Method 29 取样装置

Fig. 2 Diagram of sampling device of EPA Method 29

取样过程中,同时采集入炉燃料、石灰石、底渣、飞灰、脱硫浆液、工艺水、脱硫废水和石膏等固体和液体样品,每个取样点取3次,取样后将样品放入稀硝酸和去离子水清洗过的瓶子中密封保存。

1.3 样品分析

按照 EPA Method 6020a 法使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对现场采集的烟气中 Pb 吸收液进行 Pb 含量测定。固体样品(如入炉燃料、石灰石、灰渣和石膏等)经空气干燥后将样品粉碎过 0.75 mm 筛,采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸微波消解后测定 Pb 含量;液态样品如(石灰石浆液、清

洗水和脱硫废水等)直接采用 ICP-MS 测定 Pb 含量。每批次测定均设置 3 个平行样品,平行样品测定结果的相对标准偏差均小于 10%。

1.4 分析方法

1) 质量平衡

元素的质量平衡率通常用来评价燃煤电厂痕量元素测试结果的可靠性和准确性,一般定义为单位时间内排出系统各物流的元素总量与输入系统各物流元素总量的比值^[15]。该电厂全流程下输入系统的主要组分有入炉燃料、石灰石、石灰石浆液和工艺水,排出系统的主要组分有底渣、飞灰、脱硫石膏、脱

硫废水和烟气。计算公式为

$$W_{\text{output}} = F_{\text{ba}} C_{\text{ba}} + F_{\text{fa}} C_{\text{fa}} + F_{\text{gy}} C_{\text{gy}} + F_{\text{ws}} C_{\text{ws}} + F_{\text{gs}} C_{\text{gs}} \quad (1)$$

$$W_{\text{input}} = F_{\text{fu}} C_{\text{fu}} + F_{\text{lm}} C_{\text{lm}} + F_{\text{ls}} C_{\text{ls}} + F_{\text{pw}} C_{\text{pw}} \quad (2)$$

$$R = \frac{W_{\text{output}}}{W_{\text{input}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, W_{output} 、 W_{input} 分别为单位时间全厂排出和输入的目标元素质量流量, mg/h; F_{ba} 、 F_{fa} 、 F_{gy} 、 F_{ws} 、 F_{gs} 、 F_{fu} 、 F_{lm} 、 F_{ls} 、 F_{pw} 分别为单位时间底渣、飞灰、石膏、脱硫废水、烟气、入炉燃料、石灰石、石灰石浆液和工艺水的质量流量, kg/h; C_{ba} 、 C_{fa} 、 C_{gy} 、 C_{ws} 、 C_{gs} 、 C_{fu} 、 C_{lm} 、 C_{ls} 、 C_{pw} 分别为元素在以上各物流中的浓度, mg/kg; R 为质量平衡率, %。

2) 污染物控制设备 (APCDs) 对 Pb 的脱除效率
定义 APCDs 对烟气中 Pb 的脱除效率为

$$\rho = \frac{I_{\text{in}} - I_{\text{out}}}{I_{\text{in}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, ρ 为脱除效率, %; I_{in} 为 APCDs 入口烟气中 Pb 质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; I_{out} 为 APCDs 出口烟气中 Pb 质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 结果与讨论

2.1 Pb 的质量平衡和分布

对空气预热器后 (FF 前)、FF 后和 WFGD 后 3 个烟道处的取样断面位置分别进行 Pb 平衡计算, 得到 Pb 质量流率和平衡数据见表 2。

表 2 Pb 质量平衡率

Table 2 Mass balance ratio of Pb

位置	Pb 形态	质量流率/ ($\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$)	质量平衡 率/%
入炉侧	入炉燃料中 Pb	373.2	—
	石灰石中 Pb	8.2	—
脱硫塔侧	新鲜浆液中 Pb	0.1	—
	清洗水中 Pb	0.1	—
	底渣中 Pb	55.1	—
空预器后 (FF 前)	烟气中 Pb	350.9	—
	总 Pb	406.0	106.4
FF 后	底渣中 Pb	55.1	—
	除尘器排灰中 Pb	343.4	—
	烟气中 Pb	2.7	—
	总 Pb	401.2	105.1
WFGD 后	底渣中 Pb	55.1	—
	除尘器排灰中 Pb	343.4	—
	脱硫产物中 Pb	3.0	—
	烟气中 Pb	0.9	—
	总 Pb	402.4	105.5

由表 2 可知, 3 处取样断面的质量平衡率为 105.1% ~ 106.4%, 由于现场测试期间锅炉运行参数波动, 以及现场取样和样品分析测试过程中存在不可忽略的因素, 重金属测试存在一定误差, 一般认为重金属元素的质量平衡率在 70% ~ 130% 可以接受^[15], 因此认为本次测试具有较高准确度和可信度, 可作为 CFB 锅炉 Pb 排放数据参考。Pb 在底渣、飞灰、脱硫产物和烟气中的相对占比分别为 13.7%、85.2%、0.6%、0.1% 和 0.4%。在煤和石油焦燃烧过程中, 绝大多数 Pb 迁移至飞灰和底渣中, 分别占 85.2% 和 13.7%。排放到大气中的 Pb 只占 0.4%, 这与 Yi^[16] 和 Sandelin^[17] 等研究结果一致。

根据煤中痕量元素热力学行为的不同, 可分为 3 类: 易挥发元素, 包括汞、硒和砷; 中等挥发性元素, 包括铅和镉; 低挥发元素, 包括锌、镍和铬等。Pb 元素具有较强的亲硫性, 在煤中主要以方铅矿 (PbS) 等硫化物形式存在, 部分以硅铝酸盐结合态或有机质结合态的形式存在。徐杰英^[18] 利用 FACT 对 Pb 在不同气氛下的挥发特性进行热力学模拟, 表明还原性气氛有利于 Pb 气化, 氧化性气氛会提高 Pb 的气化温度。在循环流化床中, 尤其在密相区存在较强的还原性气氛, 易发生以下反应:



燃烧过程中, 原煤中 Pb 元素主要以气态单质铅 Pb^0 或 PbO 形式释放到烟气中, 少量残留在底渣中。本次测试底渣中 Pb 比例为 13.7%, 显著高于煤粉炉底渣中 Pb 排放比例 (0.86% ~ 4.43%)^[11]。一方面, 流化床密相区较强的还原性气氛有利于 Pb 气化, 但另一方面, Pb 属于中等挥发性元素, 其挥发性受温度影响较大, 而流化床由于相对较低的燃烧温度, 使原煤中 Pb 释放率也较低。

随着烟气流动和温度的降低, 烟气中大部分 Pb 化合物会发生均相成核、异相凝结和颗粒表面沉积吸附等过程, 形成颗粒态 Pb, 还有一部分 Pb^0 会与烟气中气态成分发生反应生成可溶性 Pb 化合物和非可溶性 Pb, 合称为气态 $\text{Pb}^{[19]}$ 。最终停留在底渣中的 Pb 会排出炉膛, 而绝大多数颗粒态 Pb 会被布袋除尘器捕获脱除。最终排放到石膏和废水中的 Pb 很少, 比例分别为 0.6% 和 0.1%, 排放到大气中的 Pb 也只有 0.4%。底渣和飞灰中较高的 Pb 分布比例说明电厂飞灰和底渣综合利用中可能引起的

Pb 污染问题不容忽视。

2.2 烟气中 Pb 的浓度和分布

CFB 锅炉 3 个取样断面烟气中不同形态 Pb 的

浓度和分布见表 3。由表 3 可知,在空预器出口(布袋除尘器前)烟气中 Pb 主要以颗粒态形式存在,占比超过 99%,以气态形式存在的 Pb 比例极低。

表 3 烟气中 Pb 形态分布(6% O₂)

Table 3 Speciation of Pb in the flue gas at 6% O₂

Pb 形态	布袋除尘器前		布袋除尘器后		湿法脱硫塔后	
	质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	比例/%	质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	比例/%	质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	比例/%
气态 Pb	0.57	0.04	0.50	5.49	0.29	9.59
颗粒态 Pb	1 312.93	99.96	8.52	94.51	2.70	90.41
总 Pb	1 313.50	100	9.02	100	2.99	100

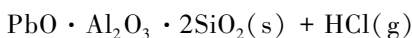
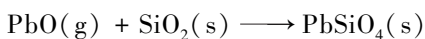
原煤中 Pb 在流化床燃烧过程中先在炉膛内由固相向气相的气化挥发,再在尾部烟道中完成由气相向固相的迁移过程。根据 Pb 的物理化学性质及前人研究,Pb 由气相向固相的迁移过程为

1)均相成核。原煤中 Pb 在流化床密相区以气态单质铅 Pb⁰ 或 PbO 的形式释放到烟气中。在稀相区及尾部烟道高温段中,Pb⁰、PbO 与烟气中 O₂、SO₂ 以及 HCl 反应生成 PbO、PbCl₂ 和 PbSO₄,生成的 PbSO₄ 均相凝结成核,是主要的 Pb 固态产物。

元素 Pb 在尾部烟道中的存在形式受温度及气氛的影响较大。Furimsky^[20]分析了流化床典型燃烧温度下 Pb 在固相及气相中的可能存在形式,认为对于高氯煤,PbCl₂ 为主要的气态产物;而对于低氯煤,在 900 K 时仍存在部分 Pb⁰ 和 PbO。本测试所用燃料中的 Cl 含量较低,推断在炉膛稀相区及尾部烟道高温段的 Pb 气相产物应以 Pb⁰ 和 PbO 为主。

2)异相凝结。随烟气的流动,温度降低,烟气中气态单质铅 Pb⁰ 逐步凝结在已生成的 PbSO₄ 颗粒表面,进一步降低烟气中气态 Pb 的浓度。Pb 从气态向固态迁移过程中,SO₂ 和 H₂O 的存在会提高转化的起始温度,并促进 Pb 蒸汽在较大粒径颗粒上凝结^[21]。本测试采用石油焦作为混燃燃料,其 SO₂ 生成量较高,在一定程度上有利于气态 Pb 的凝结。

3)颗粒表面沉积吸附。烟气中的气态 Pb 在降温过程中还会吸附在飞灰等颗粒物表面,尤其在拥有较大表面积的亚微米颗粒上产生富集现象。Pb 与飞灰还会发生化学吸附^[22],进一步降低烟气中气态 Pb 浓度,主要反应为



当烟气流经布袋除尘器,烟气中颗粒态 Pb 的浓度下降幅度明显。按式(4)计算,布袋除尘器对

烟气中总 Pb 的脱除效率达 99%,与 Zhao 等^[23]研究结果一致,说明布袋除尘器对烟气中 Pb 的影响主要体现在飞灰对 Pb 的吸附和除尘器对颗粒态 Pb 的脱除上。布袋除尘器对气态 Pb 也有一定的脱除效果,脱除效率达 12%,这主要是由于除尘过程中部分气态 Pb 吸附在飞灰颗粒上而被脱除。当烟气流经 WFGD 后,烟气中气态 Pb 下降,WFGD 对气态 Pb 的脱除效率达 42%,这主要是由于烟气中部分气态铅可溶于水。WFGD 对烟气中颗粒态 Pb 也有进一步的脱除作用,脱除效率达 68%。这主要是由于未被除尘设备捕获的颗粒态 Pb 在进入 WFGD 后可部分被石灰石浆液的喷淋洗涤作用捕获。WFGD 对烟气中总 Pb 的脱除效率达 67%,与邓双等^[11]研究结果处于同一范围。FF+WFGD 对烟气中总 Pb 的脱除效率达 99%,说明依靠现有的污染物控制装置,借助一些技术手段促进 Pb 等重金属元素向飞灰颗粒物的富集和可溶性化合物的转化可成为现阶段燃煤电厂重金属排放控制的重要手段。

2.3 烟囱 Pb 的排放特性

由表 3 可知,最终排放到大气环境中的 Pb 浓度为 2.99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,远低于 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》中规定的限值(700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),但高于 GB 3095—2012《环境空气质量标准》中规定的限值(0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。为评估 Pb 对大气环境的影响程度,引入大气 Pb 排放因子 MEF,即

$$\text{MEF} = \frac{M_s}{FLHV} \quad (5)$$

式中, M_s 为燃煤电厂中 Pb 向大气环境排放的质量流率,mg/h; F 为燃煤电厂入炉燃料的质量流率,t/h;LHV 为入炉燃料的低位发热量,MJ/kg。

经计算,被测 CFB 锅炉 Pb 的大气排放因子为 0.90×10^{-12} g/J,高于文献[23]研究的中国燃煤电厂 Pb 排放因子值(0.11×10^{-12} g/J)。造成这种差异的原因较多,包括燃料类型、燃料中 Pb 含量、锅炉类

型、污染物控制装置的脱除效率等。由于目前关于大型 CFB 电厂 Pb 排放的数据较少,未来可开展更多研究,以更好地预测 CFB 锅炉 Pb 元素的排放。

3 结 论

1) 烟气不同取样断面处 Pb 的质量平衡率为 105.1% ~ 106.4%, 均在可接受范围内,说明本测试中 Pb 排放结果的准确性和可信度较高,可作为 CFB 锅炉 Pb 排放的参考。由燃煤产物中 Pb 分布可知,多数 Pb 迁移至飞灰和底渣中,分别占 85.2% 和 13.7%。最终排放到大气中的 Pb 仅占 0.4%。

2) 布袋除尘器和湿法脱硫塔对烟气中总 Pb 的脱除效率分别达 99% 和 67%。布袋除尘器对烟气中 Pb 的影响主要体现在对颗粒态 Pb 的脱除上。WFGD 对水溶性较好的气态 Pb 和颗粒态 Pb 均有一定的脱除作用。

3) 最终排放到大气中的 Pb 浓度为 2.99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。被测 CFB 锅炉 Pb 的大气排放因子为 $0.90 \times 10^{-12} \text{ g}/\text{J}$ 。

参考文献 (References):

[1] TIAN H, CHENG K, WANG Y, et al. Temporal and spatial variation characteristics of atmospheric emissions of Cd, Cr, and Pb from coal in China[J]. Atmospheric Environment, 2012, 50: 157-163.

[2] ZHENG J, TAN M, SHIBATA Y, et al. Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM10 fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(8): 1191-1200.

[3] OTERO-REY J R, LÓPEZ-VILARIÑO J M, MOREDA-PIÑEIRO J, et al. As, Hg, and Se flue gas sampling in a coal-fired power plant and their fate during coal combustion[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(22): 5262-5267.

[4] 郭欣. 煤燃烧过程中汞, 砷, 硒的排放与控制研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.

[5] 任德贻. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006.

[6] WANG X, SATO T, XING B, et al. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish[J]. Science of the total environment, 2005, 350(1/2/3): 28-37.

[7] 中华人民共和国统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.

[8] 吴正舜, 张春林, 陈汉平, 等. 石油焦的燃烧特性[J]. 化工学报, 2001, 52(9): 834-837.

WU Zhengshun, ZHANG Chunlin, CHEN Hanping, et al. Combustion characteristic of petroleum coke[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2001, 52(9): 834-837.

[9] WANG J, ANTHONY E J, ABANADES J C. Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and power generation[J]. Fuel, 2004, 83(10): 1341-1348.

[10] ANTHONY E J. Fluidized bed combustion of alternative solid fuels, status, successes and problems of the technology[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1995, 21(3): 239-268.

[11] 邓双, 张凡, 刘宇, 等. 燃煤电厂铅的迁移转化研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(7): 1199-1206.

DENG Shuang, ZHANG Fan, LIU Yu, et al. Lead emission and speciation of coal-fired power plants in China[J]. China Environmental Science, 2013, 33(7): 1199-1206.

[12] 李兵, 王宏亮, 许月阳, 等. 燃煤电厂湿法脱硫设施对烟气中微量元素的减排特性[J]. 煤炭学报, 2015, 40(10): 2479-2483.

LI Bing, WANG Hongliang, XU Yueyang, et al. Reduction of trace elements in flue gas by wet desulphurization facilities in coal-fired power plants[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(10): 2479-2483.

[13] FANG T, LIU G, ZHOU C, et al. Lead in Chinese coals: Distribution, modes of occurrence, and environmental effects[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2014, 36(3): 563-581.

[14] Determination of metals emissions from stationary sources: EPA Method 29[S]. U. S.: Environmental Protection Agency, 2017.

[15] XU M, YAN R, ZHENG C, et al. Status of trace element emission in a coal combustion process: A review[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(2/3): 215-237.

[16] YI H, HAO J, DUAN L, et al. Fine particle and trace element emissions from an anthracite coal-fired power plant equipped with a bag-house in China[J]. Fuel, 2008, 87(10/11): 2050-2057.

[17] SANDELIN K, BACKMAN R. Trace elements in two pulverized coal-fired power stations[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(5): 826-834.

[18] 徐杰英. 煤燃烧过程中痕量元素铅的反应机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2004.

[19] 史燕红, 吴华成. 燃煤电厂重金属铅排放特性研究进展[J]. 热力发电, 2016, 45(1): 1-8.

SHI Yanhong, WU Huacheng. Emission characteristics of Pb in coal-fired power plant: Research development[J]. Thermal Power Generation, 2016, 45(1): 1-8.

[20] FURIMSKY E. Characterization of trace element emissions from coal combustion by equilibrium calculations[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63(1): 29-44.

[21] SONG W, JIAO F, YAMADA N, et al. Condensation behavior of heavy metals during oxy-fuel combustion: Deposition, species distribution, and their particle characteristics[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(10): 5640-5652.

[22] LINAK W P, WENDT J O L. Trace metal transformation mechanisms during coal combustion[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39(1/2/3): 173-198.

[23] ZHAO S, DUAN Y, LI Y, et al. Emission characteristic and transformation mechanism of hazardous trace elements in a coal-fired power plant[J]. Fuel, 2018, 214: 597-606.