

燃煤电厂氟污染规律研究

唐文伟 顾国维 赵建夫 曾新平

(同济大学环境工程学院,上海 200092) (同济大学化学系测试中心,上海 200092)

摘 要 长期饮用高氟水或摄取高氟食物会引起氟中毒症。本文以燃用高氟煤的淮北电厂为例,通过对电厂氟污染源及其周围大气、地表水、地下水、灰场土壤和灰场农作物的监测,分析了电厂的氟迁移转化规律,研究了电厂的氟污染源对周围环境的影响,并提出了综合治理电厂氟污染的对策。

关键词 燃煤电厂 氟污染 氟迁移转化 治理对策

长期饮用高氟水或摄取高氟食物会产生斑状齿,进而引起骨质增生、骨质疏松、骨头畸形等氟中毒症。由于我国有相当部分燃煤电厂是以高氟煤为原料,煤中的氟以气氟、水氟、渣氟的形式扩散到电厂的周围环境中,对环境造成了一定的氟污染,同时通过食物链的作用最终可能危害到人体,因此有必要摸清燃煤电厂生产过程中氟化物的转化迁移规律和对电厂周围环境的影响。我们以燃用高氟煤的淮北电厂为例,开展了氟污染问题研究。由于淮北电厂位于高氟地区,地方性氟病的发生率高,而且淮北电厂同时具有湿法和干法两类除尘系统,因而该研究工作更具现实性和代表性。

1 概况

淮北电厂地处安徽省淮北市,该市属于高氟区。电厂总装机容量 95 万千瓦,目前共有七个机组,各机组设备参数见表 1。电厂年耗煤 321.5 万 t。煤平均氟含量为 292mg/kg,高于全国煤平均氟含量 200mg/kg^[1]。

各机组均采用固态排渣锅炉、水力除渣系统。1~6[#] 机采用文丘里水膜除尘器排灰,7[#] 机则采用静电除尘器排灰。灰水由泵提升经灰管输送约 7km 至灰场,并在灰场自然沉降,上清液排入地表水体,下层灰渣沉积于灰场。

表 1 淮北电厂各机组设备参数

机组	装机容量 (MW)	除尘器型式	除尘效率 (%)	烟囱高度 (m)
1 [#] 、2 [#]	2×50	文丘里水膜除尘	95	150
3 [#] 、4 [#]	2×125	文丘里水膜除尘	95	150
5 [#] 、6 [#]	2×200	文丘里水膜除尘	95	210
7 [#]	1×200	三电场静电除尘	98	210

2 电厂氟监测及氟迁移转化规律分析

2.1 电厂的氟监测

由于 1[#]~6[#] 机组都是采用湿法除尘,我们以 6[#] 机组为代表,选择 6[#]、7[#] 机组的物流作了 8h 的连续监测,监测结果见表 2。

表 2 电厂氟监测结果

序号	项目	6 [#] 机		7 [#] 机	
		测试值范围	平均值	测试值范围	平均值
1	水灰比(水:灰)	16:1~20:1	18:1	25:1~36:1	29:1
2	煤含氟(mg/kg)	219~275	247	219~275	247
3	冲灰用水含氟(mg/L)	0.74~0.97	0.86	0.74~0.97	0.86
4	干灰含氟(mg/kg)	—	—	394~432	413
5	烟气尘氟(mg/标 m ³)	0.127~0.166	0.15	0.110~0.246	0.18
6	漂珠含氟(mg/kg)	79.5~87.5	83.5	79.5~87.5	83.5
7	泵前灰水上清液含氟(mg/L)	14.0~18.9	15.0	2.27~2.80	2.57
8	泵前灰渣含氟(mg/kg)	356~374	365	319~349	334
9	灰管出口灰水上清液含氟(mg/L)	13.2~18.6	14.1	2.17~3.46	2.58
10	灰管出口灰渣含氟(mg/kg)	376~403	387	319~341	330
11	灰场排水含氟*(mg/L)	9.57~10.9	10.2	9.57~10.9	10.2
12	灰场灰渣含氟*(mg/kg)	374~394	384	374~394	384

* 6[#]、7[#] 机灰水排往同一个灰场。

收稿日期:1999-01-11
作者简介:唐文伟,31 岁,现为同济大学博士生。

2.2 氟平衡及转化规律分析
2.2.1 氟平衡分析

6[#]、7[#]机的氟平衡结果见表3和表4,表中的物料量采用现场监测值,气态氟化物采用物料衡算的结果。

表 3 6[#]机氟平衡结果

序号	物 料	物料量 (t/h)	氟平均浓度 (mg/kg)	氟量 (kg/h)	占系统总氟 百分比(%)
1	煤	87.51	247	21.61	97.9
2	冲灰用水	538	0.86	0.46	2.1
3	烟气	122.8*	气氟:2.19** 尘氟:0.15**	2.69	12.2
4	浮选漂珠	0.25	83.5	0.02	0.1
5	灰管出口上清液	538	14.1	7.59	34.4
6	灰管出口灰渣	29.91	387	11.58	52.5

* 烟气流量单位为万(标)m³/h, ** 气氟与尘氟浓度单位均为 mg/(标)m³。

从表3可知:对6[#]机而言,由煤引入系统中的氟为21.61kg/h,约占系统总氟的97.9%,是系统中氟的主要来源,而由冲灰用水引入的氟为0.46kg/h,只占系统总氟的2.1%。氟的主要出路是进入灰场的渣氟,约为11.58kg/h,占系统总氟的52.5%;其次为水氟,即灰水上清液中氟,约7.59kg/h,占系统总氟的

34.4%;气态氟只有2.69kg/h,约占系统总氟12.2%。由于1~6[#]机组均采用湿法除尘,如以相同的水灰比来考虑,可由各机组的装机容量估算出1~6[#]机的渣氟、水氟和气氟排放量分别为43.43kg/h、28.46kg/h和10.09kg/h。

表 4 7[#]机氟平衡结果

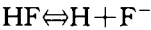
序号	物 料	物料量 (t/h)	氟平均浓度 (mg/kg)	氟量 (kg/h)	占系统总氟 百分比(%)
1	煤	93.71	247	23.15	96.8
2	冲灰用水	832	0.86	0.76	3.2
3	烟气	82.2*	气氟:12.5** 尘氟:0.18**	10.39	43.5
4	回收干灰	2.5	413	1.03	4.3
5	浮选漂珠	0.25	83.5	0.02	0.1
6	灰管出口上清液	882	2.58	2.28	9.5
7	灰管出口灰渣	30.41	330	10.04	42.0
8	灰场排水***	1420	10.2	14.48	—
9	灰场灰渣***	30.41	384	11.68	—

* 烟气流量单位为万(标)m³/h, ** 气氟与尘氟浓度单位均为 mg/(标)m³, *** 由于6[#]机灰水排入该灰场,使灰场灰渣和灰场排水中的氟升高。

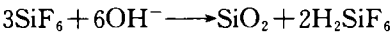
从表4可知:7[#]机系统中氟的来源与6[#]机相似,但氟的排放有所差别,氟的主要出路为气氟,烟气中排放的气氟约为10.39kg/h,约占系统总氟的43.5%;其次为渣氟,渣氟主要为灰场的灰渣中氟,我们取灰管出口灰渣中氟,排放量为10.04kg/h,占系统总氟的42.0%。水氟为2.28kg/h,只占总氟的9.5%。

2.2.2 氟的转化规律
(1)煤中氟化物的转化

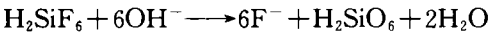
当煤燃烧时,煤中的氟化物在高温下分解,大部分生成气态氟化物HF、SiF₄等。粉煤灰具有较大的比表面积,能吸附烟气中一定的气态氟化物。在干法除尘系统中,部分气态氟化物由烟气排往大气。在湿法除尘系统中,烟气中的绝大部分气态氟化物被除尘器淋洗水溶解下来,转入灰尘中。其中HF气体溶于水后形成氢氟酸,并发生如下反应:



SiF₄气体被水溶解后,与水反应生成H₂SiF₆:

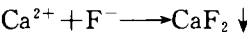


氟硅酸极易溶于水,在碱性水中,电离出F⁻:



(2)氟在冲灰(渣)系统中的转化

对干法除尘系统,由于灰渣中氟的浓度较高,且有相当部分是水溶性的氟离子,而冲灰用水中的本底氟浓度较低,所以灰渣中的氟会逐渐溶入水相中。同时,灰渣中的游离的CaO也缓慢溶入水中生成Ca²⁺,当水中F⁻和Ca²⁺的浓度积超过CaF₂的溶度积,发生如下反应:



使F⁻从水相转入固相。

对湿法除尘系统,烟气中的绝大部分氟被水淋洗而进入水相,水相中氟远高于干法除尘系统。灰渣的化

学沉淀和物理吸附使水相中的氟沿程降低,降低的程度与其水灰比、灰中游离氧化钙含量及灰水混合的时间等因素有关。

3 电厂氟对周围环境的影响与氟在生态系统中的迁移规律

3.1 电厂氟对周围环境的影响

为考察电厂氟对周围环境的影响,我们对电厂周围的大气、地表水体、地下水、灰场土壤及小麦进行了同步监测。结果表明:

3.1.1 监测期间,居住区的五个监测点(包括清洁对照点)大气中氟任何一次浓度和日均浓度均未超过《工业企业设计卫生标准》(TJ36-79)居住区大气中有害物质最高允许浓度,且各监测点无显著性差异。大气氟任何一次浓度范围 $0.00070 \sim 0.00285 \text{ mg/m}^3$, 为标准的 $3.5\% \sim 14.3\%$; 日均浓度范围 $0.00094 \sim 0.00210 \text{ mg/m}^3$, 为标准的 $13.4\% \sim 30.0\%$ 。农作物周围大气氟浓度范围 $0.59 \sim 1.76 \text{ ug/dm}^2 \cdot \text{d}$, 为《保护农作物的大气污染物的最高允许浓度》(GB9137-88)的小麦生长季标准的 $0.59 \sim 1.76$ 倍,超标率 22.2% ,超标值出现在试验灰场和任圩 IV 区灰场。农作物周围大气氟浓度受电厂排放含氟烟气影响,与电厂距离呈负相关($R = -0.9382$)。电厂烟气中排放的氟化物对居住区大气环境影响较小,对附近区域中等敏感农作物小麦有一定影响。

3.1.2 岱河本底的氟为 0.87 mg/L ,但在灰水排放口下游断面氟化物平均值高达 6.22 mg/L ,平均超标 5.22 倍;从流量来看,灰水排放的上游断面只有 $0.55 \sim 0.65 \text{ m}^3/\text{s}$,下游断面达 $1.78 \sim 1.80 \text{ m}^3/\text{s}$,即排放口下游断面中有约 $2/3$ 的水源于电厂排放的灰水,如此大量的灰水排入,使岱河已失去稀释自净能力;在灰水排放口下游 18.7 km 的濉河断面氟平均浓度仍高达 3.22 mg/L ,超标 2.22 倍。可见电厂附近的纳污水体已受到较严重污染。

3.1.3 监测的清洁对照深水井和灰场附近深水井(取水深度 $\geq 180 \text{ m}$)的氟均不超标,且低于 0.5 mg/L ,尚未受到灰场渗水的氟污染;但对潜水井而言,在三个灰场附近均出现了类似的受灰场渗水影响的情况:沿地下水流向距灰场越近,潜水井氟浓度越高,随距离增加,潜水井氟浓度逐渐降低,并随灰场覆盖时间的增长而有所削减。其中离灰场较近的朱寨井水中氟达 2.2 mg/L ,超过饮用水水质标准的 1.2 倍。

3.1.4 灰场覆土下粉煤灰中的氟化物随覆盖时间增长而减少,具有明显的淋溶效应。

3.1.5 以土壤水溶氟为评价因子,以清洁对照区土壤水溶氟的算术均值加两倍标准差作为污染判别值(3.37 mg/kg),试验灰场(土壤水溶氟 4.57 mg/kg)和任圩 IV 区灰场(土壤水溶氟 4.40 mg/kg)均已受到氟污染,其污染程度与两个因素有关,其一是灰场覆盖年限的长短,其二是灰场距污染源电厂的远近(相关系数 R 为 -0.9108)。覆盖年限越长,离电厂距离越近,受电厂烟气中氟影响的程度越大。

3.1.6 氟在小麦中的积累规律:麦叶 $>$ 麦茎 $>$ 麦粒。把麦粒中氟作为评价因子,以清洁对照区氟平均值加上二倍标准差为污染判别值(0.65 mg/kg),并以我国食品卫生标准 1.0 mg/kg 作为重度污染值^[2],实验灰场(麦粒中氟 0.86 mg/kg)任圩 IV 区灰场(麦粒中氟 0.70 mg/kg)小麦均受到污染,但尚未超过国家食品卫生标准的限值。相关性分析表明:麦粒、麦茎、麦叶中氟与大气中氟呈显著相关($R = 0.9757 \sim 0.9993$),其相关性麦叶 $>$ 麦粒 $>$ 麦茎;小麦、麦茎、麦叶与土壤中水溶氟有一定的相关性,其中麦茎与土壤中水溶氟相关性较显著($R = 0.9821$),小麦与麦叶次之($R = 0.9228, 0.9366$)。

3.2 氟在生态系统中的迁移规律

通过对电厂氟平衡和转化的分析,对大气、地表水、地下水、灰场土壤和农作物的监测及分析,可总结出该厂的氟化物在生态环境中的迁移途径和规律大致如图 1 所示。

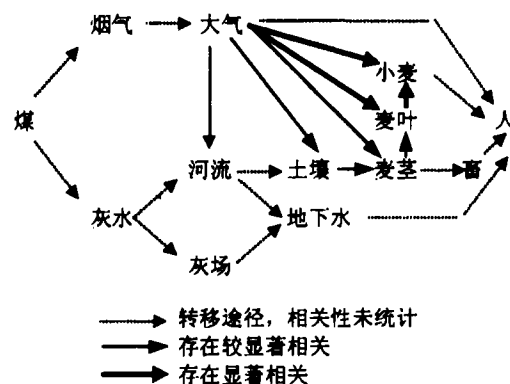


图1 氟在生态系统中的迁移规律

在各生态因子中,大气的氟污染是一个主导因子,受它影响的范围最广,不仅可以直接影响到人、畜的健康,而且还可通过粮食、蔬菜、动物等的食物链途径富集而转移至人体,最终使人体受到危害。此外,灰水对地下水的影响也会最终作用到人体,地下水一旦污染,要恢复到未污染状况非常困难。

4 电厂氟污染治理对策

4.1 废水治理对策

4.1.1 煤源调配:如能限制使用高氟煤,代之以本地或部分外地低氟煤,使平均含氟量为 250mg/kg,可削减氟排放量的 10%~20%。

4.1.2 增加烟气的水喷淋系统:在静电除尘系统后再用循环水喷淋烟气,可吸收烟气中的绝大部分气态氟,有效地控制气态氟污染。

4.2 灰水治理对策

采用灰水闭路循环,即把灰场排水上清液重新抽回厂内,只需加酸调节 pH 值、少量药剂防灰管结垢。当循环水中氟的浓度升高到一定值时,定期排污,排放的污水利用石灰—硫酸铝混合除氟方法进行处理。对淮北市而言,灰水闭路循环可最大限度地节约宝贵的水资源,也是电厂灰水治理的发展方向。

4.3 粉煤灰综合利用

粉煤灰属于硅酸盐材料,是生产粉煤灰水泥、粉煤灰烧结砖和加气混凝土等制品的良好原料。目前对粉煤灰的综合利用率我国平均约 10~20%,上海高达 50%,而淮北市基本上未综合利用,市场潜力大。若对其进行综合利用,可节约土地,变害为利。

4.4 灰场治理对策

4.4.1 新建灰场:应尽可能选择天然防渗作用较好的场地作为灰场,对灰场底部和侧坝首先进行防渗处理,加衬底法,夯实法或推平碾压等,使之达到一定的渗透系数,并在灰场周围建渗水收集沟。

4.4.2 正在使用的灰场:在灰场的周围打观测井,定期监测井水中的氟含量及其变化,如发现有氟污染的趋势,应采用抽水法(人工漏斗法)止住潜土层流动,阻止氟污染的进一步扩散。在灰场周围可选择一些耐氟树木如银杏、香樟、悬铃木、柳树等建造防护林,遮蔽扬尘。灰场使用完毕及时覆土,减少二次扬尘。

4.4.3 已覆盖的灰场:灰场上应保护一定的覆土厚度,并使覆土表面有一定的坡度。密切监测其周围潜水井是否受到氟污染。

5 结论

5.1 1~6# 机渣氟、水氟和气氟排放量分别为 43.43kg/h、28.46kg/h 和 10.09kg/h;7# 机渣氟、水氟和气氟的排放量分别为 10.04kg/h、2.28kg/h 和 10.39kg/h。湿法除尘系统的氟污染物主要是渣氟和水氟,干法除尘系统的氟污染物主要是渣氟和气氟。

5.2 烟气中的氟化物对居住区大气环境的影响较小,对附近区域中等敏感作物小麦有一定影响。部分灰场小麦受到污染,但尚未超过国家食品卫生标准的限值。麦粒、麦茎、麦叶中氟与大气中氟呈显著相关,灰场小麦氟污染主要来自烟气中的氟化物。

5.3 监测区地表水体受到较严重氟污染,监测的深水井尚未受到灰场渗水的氟污染,但三个灰场附近的部分潜水井受到了灰场渗水的污染,污染的程度与灰场的距离呈负相关,并随灰场覆盖时间的增长而有所削减。

5.4 部分灰场土壤已受氟污染,污染程度与灰场覆盖年限、距电厂的距离显著相关。灰场覆土下的粉煤灰中氟具有明显的淋溶效应。

致谢:感谢淮北市环境保护监测站和淮北电厂缪银泉等同志参加了部分监测工作。

6 参考文献

- 1 淮北市环境保护监测站,淮北电厂污染物排放现状核查监测报告,1996,3
- 2 中国预防医学科学院标准处编.食品卫生国家标准汇编(1).北京:中国标准出版社,1992

Study on Fluorine Pollution Problem of Power Plant Burning Coal

Tang Wenwei, Gu Guowei, Zhao Jianfu

(College of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai 200091)

Zeng Xiping

(Analysis & Research Centre of Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract Drinking water of taking in food containing high fluorine by a long time can cause fluorine poisoning. This paper analyzes the regularity of power plant's fluorine migration & transformation by testing & analyzing fluorine of fluorine pollution source, atmosphere, the earth's surface water, underground water, ash-field soil & crops around power plant through taking Huai-Bei power plant burning high fluorine coal for example, and evaluates the influence of power plant's fluorine pollution source to environment & puts forward some countermeasure to control comprehensively power plant's fluorine pollution.

Key words Power plant burning coal, Fluorine pollution, Fluorine migration & transformation, Control counter measures.