

邓双,张辰,刘宇,等. 基于实测的燃煤电厂氯排放特征[J]. 环境科学研究,2014,27(2):127-133.

DENG Shuang,ZHANG Chen,LIU Yu,et al. A full-scale field study on chlorine emission of pulverized coal-fired power plants in China[J]. Research of Environmental Sciences,2014,27(2):127-133.

基于实测的燃煤电厂氯排放特征

邓 双^{1,2}, 张 辰², 刘 宇², 曹 晴², 许月阳³, 王宏亮³, 张 凡^{2*}

1. 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

2. 中国环境科学研究院, 北京 100012

3. 国电科学技术研究院, 江苏 南京 210031

摘要: 选取我国 4 家电厂的 6 台煤粉锅炉进行现场测试,采集并分析烟气以及飞灰、底渣、脱硫石膏等燃煤副产物样品,以开展燃煤电厂 Cl 污染物排放特征的研究。结果表明: 燃煤中 96.99% 以上的 Cl 析出进入烟气,原烟气中 $\rho(\text{Cl})$ 范围为 10.17 ~ 33.63 mg/m³。除尘器和石灰石-石膏湿法脱硫装置对烟气中的 Cl 具有协同脱除作用,尤其是石灰石-石膏湿法脱硫装置。除尘器对烟气中 Cl 脱除效率为 12.29% ~ 19.86%,石灰石-石膏湿法脱硫装置对烟气中 Cl 的平均脱除效率为 95.22%。经过燃烧和烟气污染控制装置后,燃煤中 0.35% ~ 3.01% 的 Cl 转移到底渣中,6.46% ~ 15.00% 的 Cl 转移到飞灰中,68.88% ~ 77.31% 通过脱硫废水排放,9.19% ~ 15.95% 的 Cl 转移到脱硫石膏中;只有 2.21% ~ 5.54% 的 Cl 排入大气中,净烟气 $\rho(\text{Cl})$ 仅为 0.34 ~ 1.38 mg/m³。目前我国燃煤电厂 Cl 污染的主要问题是妥善处理脱硫石膏和废水,以防止 Cl 的二次污染。

关键词: 燃煤电厂; Cl 排放; 烟气污染控制装置

中图分类号: X51

文章编号: 1001-6929(2014)02-0127-07

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2014.02.03

A Full-Scale Field Study on Chlorine Emission of Pulverized Coal-Fired Power Plants in China

DENG Shuang^{1,2}, ZHANG Chen², LIU Yu², CAO Qing², XU Yue-yang³, WANG Hong-liang³, ZHANG Fan²

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Beijing 100012, China

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. GuoDian Science and Technology Research Institute, Nanjing 210031, China

Abstract: Chlorine (Cl) is a harmful element and may cause technological (fouling, slagging, corrosion) and environmental issues during coal combustion. A full-scale field study of Cl emissions was conducted at six pulverized coal-fired (PC) boiler units of four coal-fired power plants in China. Flue gas samples were collected from the inlets and outlets of the existing air pollutant control devices (APCDs) to investigate their effects on speciation and distribution of Cl in the flue gas. Concurrent with flue gas sampling, coal, bottom ash, fly ash, and samples from the FGD process (desulfurization gypsum and waste water) were collected to investigate the partitioning of Cl in a full-scale combustion process equipped with APCDs. Prior to entering APCDs, Cl concentrations in flue gases in the measured power plants ranged from 93-435 $\mu\text{g/g}$. Over 96.99% Cl contained in coal was released to gas phase during combustion in the examined PC boilers, and the total Cl concentration in the flue gas from boilers was in the range of 10.17-33.63 mg/m³, mainly in the form of HCl. The wet FGD and de-dusting devices were able to remove the pollutants of Cl in the flue gas, wet FGD being more effective. The wet FGD process removed over 90% of Cl in the flue gas. Particulate bound Cl can be removed by de-dusting devices, and the removal efficiency of de-dusting devices varied from 12.29% to 19.86% for Cl compounds in the flue gas. The Cl released from coal combustion was transferred into slag, fly ash, desulfurization gypsum and waste water after passing through APCDs. In terms of the final Cl emissions after APCDs, Cl in slag occupied 0.35%-3.01%, and around 6.46%-15.00% of the Cl was transported into fly ash. Most of Cl was transferred into the waste water, accounting for 68.88%-77.31%, and the gypsum contained 9.19%-15.95% of the total Cl. Only 2.21%-5.54% of Cl was emitted directly into the atmosphere, and the total Cl

收稿日期: 2013-07-15

修订日期: 2013-10-29

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项(200909025,201009048)

作者简介: 邓双(1972-),女,湖南湘潭人,副研究员,博士,主要从事大气污染控制技术及政策的研究,shuang.deng@hotmail.com.

* 责任作者,张凡(1959-),男,北京人,研究员,主要从事大气污染控制技术与政策的研究,zhangfan5188@vip.sina.com

concentration in the flue gas from stacks was in the range of 0.34–1.38 mg/m³. The results indicated some possible environmental pollution of water and soil with Cl in the areas surrounding the coal-fired thermoelectric power plants in China.

Key words: coal-fired power plant; Cl emission; air pollutant control devices

Cl(氯)是煤中的常见元素,煤燃烧过程中大部分 Cl 以 HCl 的形式释放出来,腐蚀锅炉及管道设备,构成巨大的安全隐患. 如果燃煤中的 Cl 排入大气,浓度过高则会对生态环境和人体健康产生危害,如引发呼吸道疾病等^[1-2]. 大量的研究^[3-4]表明,燃煤烟气中 Cl 等卤素含量影响烟气中 Hg 和 Pb 污染物的形态及其控制技术的选择. 据中国电力联合会报道^[5], 2011 年我国燃煤电厂耗煤量达到 1.804×10^9 t,为我国 Cl、Hg 和 Pb 等污染物的主要排放源之一. 因此,开展燃煤电厂烟气中 Cl 的分布和含量以及排放特征的研究,对于我国燃煤电厂 Cl、Hg 和 Pb 等污染物的控制有着重要意义.

目前我国相关研究主要集中在煤燃烧时 Cl 的析出特征^[6-10],并且仅停留在实验室模拟研究阶段. 关于燃煤电厂的实测研究极少,也多采用质量守恒方

法,通过考察燃煤及副产物中 Cl 含量进行大气 Cl 污染物排放特征的研究^[11]. 因此,该研究选取我国 4 家燃煤电厂的 6 台煤粉锅炉,直接采集烟气和相应工况下的燃煤、底渣和脱硫废水等样品;考察煤燃烧时 Cl 的析出及现有除尘、脱硫和脱硝烟气污染控制装置对烟气中氯化物分布和含量的影响,以研究我国燃煤电厂 Cl 污染物的排放特征,为燃煤电厂 Cl 污染物的控制和监管提供科学依据.

1 测试与分析方法

1.1 电厂和煤质基本情况

根据我国目前装机容量以 300 和 600 MW 为主力机型的实际情况,选择了内蒙古、天津、上海和湖北四省、直辖市 4 家电厂的 6 台典型煤粉锅炉进行研究. 锅炉的基本情况以及燃煤的煤质分析结果见表 1,同一电厂锅炉燃用同种煤.

表 1 电站锅炉的基本情况以及煤质分析数据

Table 1 Boiler characteristics of the tested units and proximate analyses of the coals

锅炉 编号	装机容 量/MW	燃煤 煤种	燃煤 产地	常规烟气污染物 控制技术	煤质分析项目				
					w(水分) / %	w(灰分) / %	w(挥发分) / %	低位发热 量/(MJ/kg)	w(全硫) / %
1	600	烟煤	山西	CS-ESP + WFGD	4.70	26.54	27.00	20.08	0.69
2	300	烟煤	内蒙神府东胜	FF + WFGD	5.26	14.05	27.44	24.67	0.32
3	300	烟煤	内蒙神府东胜	CS-ESP + WFGD	5.26	14.05	27.44	24.67	0.32
4	300	烟煤	内蒙古	FF + WFGD	3.14	18.63	30.27	19.35	0.79
5	600	烟煤	内蒙古	CS-ESP + WFGD	3.14	18.63	30.27	19.35	0.79
6	300	混煤	四川	SCR + CS-ESP + WFGD	1.15	38.49	13.86	18.03	3.63

注: SCR 为选择性催化还原脱硝; CS-ESP 为冷侧静电除尘器; FF 为袋式除尘器; WFGD 为石灰石-石膏湿法脱硫.

1.2 样品采集和分析

燃煤烟气中 Cl 以颗粒态和气态 2 种形式存在,而气态包括 HCl 和 Cl₂(氯气)等. 目前我国制定了固定污染源管道废气中 HCl^[12]和 Cl₂^[13]污染物测定的标准方法,此外还有 2 个暂行标准^[14-15](见表 2),但这些方法均未涉及颗粒态 Cl. US EPA(美国国家环境保护局)推荐了 M26A^[16]和 M26^[17]2 个标准方法(见表 2),M26A 是等速采样方法,可同时测定烟气中颗粒态以及气态 Cl;而 M26 只适合烟气中颗粒物很少的情况,并且只能测定气态 Cl. 由表 2 可见,我国现行的标准方法较多,测定烟气中 HCl 和 Cl₂ 浓度时,需要多次采样,并且针对不同形态 Cl 的分析方法也不

同,致使操作繁琐. 因此,采用 US EPA 推荐的 M26A,同时测定燃煤电厂烟气中颗粒态 Cl 以及气态 Cl.

M26A^[16]为化学吸收法,采样系统包括吸气嘴、采样管、皮托管、滤纸固定器、冲击瓶组(6 个串联的装有吸收液或硅胶的冲击瓶)、压差计和计量系统等(采样仪型号为 Apex 572). 整个烟气采样过程为等速采样,并始终保持采样孔密封良好. 颗粒态 Cl 由石英纤维滤纸捕获;前 3 个冲击瓶中的 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液用于吸收烟气中的 HCl,而后 2 个吸收瓶中的 0.1 mol/L NaOH 吸收溶液则用于吸收烟气中的 Cl₂. 采集的烟气和烟尘样品参照 M26A^[16]的消解方法进行及时处理,然后采用美国戴安 ICS-2000 离子

表 2 固定源烟气中 Cl 测定的标准方法

Table 2 Standard determination methods of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources

标准编号	污染物	采样管	吸收溶液	吸收瓶	采样参数	分析方法
HJ/T 27—1999	HCl	玻璃或聚四氟乙烯材质加热采样管	25 mL 0.05 mol/L NaOH	2 个 50 mL 多孔玻板吸收瓶	烟气流量为 0.5 L/min, 采样时间为 5 ~ 30 min	硫氰酸汞分光光度法
HJ/T 30—1999	Cl ₂	硬质玻璃、氟树脂或氯乙烯树脂加热采样管	甲基橙吸收溶液	2 个 25 mL 多孔玻板吸收瓶	烟气流量 0.2 L/min, 60 min 以内若有颜色明显减退即可	甲基橙分光光度法
HJ 547—2009 (暂行)	Cl ₂	玻璃或聚四氟乙烯材质加热采样管	30 ~ 40 mL 0.1 mol/L NaOH	2 个多孔玻板吸收瓶	烟气流量 0.5 ~ 1.0 L/min, 采样时间为 10 ~ 30 min	碘量法
HJ 548—2009 (暂行)	HCl	玻璃或聚四氟乙烯材质加热采样管	30 ~ 50 mL 0.1 mol/L NaOH	1 个多孔玻板吸收瓶	烟气流量 0.5 L/min, 采样时间为 10 ~ 30 min	硝酸银容量法
M26A	卤化氢和卤素	石英加热烟尘组合采样管	250 mL 0.1 mol/L H ₂ SO ₄ , 200 mL 0.1 mol/L NaOH	5 个 Greenberg-Smith 型冲击瓶	等速采样, 流量不要超过 2.5 m ³ /h	离子色谱法
M26	卤化氢和卤素	石英加热烟尘组合采样管	250 mL 0.1 mol/L H ₂ SO ₄ , 200 mL 0.1 mol/L NaOH	5 个 Greenberg-Smith 型冲击瓶	只适合颗粒物很少的烟气, 流量不要超过 2.5 m ³ /h	离子色谱法

色谱仪分析. 离子色谱仪分析的工作参数: 淋洗液 $c(\text{KOH})$ 为 25 mmol/L, 流速 1.0 mL/min. 并将分析结果换算成标准状态干烟气情况下的含量. 为考察烟气净化装置对烟气中氯化物形态和分布的影响, 分别在除尘、脱硫和脱硝烟气污染控制装置前、后设置了烟气采样点. 每个采样点平行测定 3 次, 取平均值.

在进行烟气采样的同时, 还采集了相应运行工况下的燃煤、飞灰、底渣、脱硫石膏及脱硫废水等固体和液体样品. 煤、飞灰、底渣和脱硫石膏样品采用缩分法收集, 每个样品采集约 1 kg; 然后采用高温水解 - 离子色谱法测定各样品中的 Cl 含量, 详细步骤见文献 [8], 每个样品分析 3 ~ 5 次并取平均值. 脱硫废水样品过滤后, 采用离子色谱直接分析 $\rho(\text{Cl})$.

1.3 质量平衡计算

由于脱硫吸收剂石灰石中的 $w(\text{Cl})$ 一般为几十个 $\mu\text{g/g}$ 左右, 并且其用量相对燃煤量极低; 脱硫工艺水中 $\rho(\text{Cl})$ 为 10 ~ 150 mg/L, 相对于脱硫废水中几千 ~ 几万 mg/L 来说极低. 因此计算燃煤锅炉系统的 Cl 质量平衡时可忽略石灰石和脱硫工艺水带入系统的 Cl 量. 煤燃烧过程中, 煤中 Cl 部分释放进入烟气中, 另一部分则残留在底渣中. 根据质量平衡原理, 煤中 Cl 的释放率 (Y , 即烟气中 Cl 总量占燃煤中 Cl 总量的百分比) 按照式 (1) 计算; 系统质量平衡系数 (K_{MB}) 则按照式 (2) 计算:

$$Y = \frac{F_{\text{coal}} C_{\text{coal}} - F_{\text{slag}} C_{\text{slag}}}{F_{\text{coal}} C_{\text{coal}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$K_{\text{MB}} = \frac{F_{\text{gas}} \cdot C_{\text{gas}} + F_{\text{ash}} \cdot C_{\text{ash}} + F_{\text{slag}} \cdot C_{\text{slag}} + F_{\text{gypsum}} \cdot C_{\text{gypsum}} + F_{\text{FGDwater}} \cdot C_{\text{FGDwater}}}{F_{\text{coal}} \cdot C_{\text{coal}}} \quad (2)$$

式中: F_{coal} 为日耗煤量, t/d; C_{coal} 为煤中 $w(\text{Cl})$, $\mu\text{g/g}$; F_{ash} 为日飞灰产生量, t/d; C_{ash} 为飞灰中 $w(\text{Cl})$, $\mu\text{g/g}$; F_{slag} 为日渣产生量, t/d; C_{slag} 为渣中 $w(\text{Cl})$, $\mu\text{g/g}$; F_{gypsum} 为日脱硫石膏产生量, t/d; C_{gypsum} 为脱硫石膏中 $w(\text{Cl})$, $\mu\text{g/g}$; F_{FGDwater} 为日脱硫废水量, t/d; C_{FGDwater} 为脱硫废水中 $\rho(\text{Cl})$, mg/L; F_{gas} 为日烟气产生量, m³/d; C_{gas} 为烟气中 $\rho(\text{Cl})$, mg/m³.

2 结果与讨论

2.1 燃煤中 Cl 的析出

煤燃烧过程中, 煤中固态氯化物经复杂的化学反

应历程, 分解转化并转移到烟气中, 形成不同形态的氯化物, 主要包括颗粒态 Cl、HCl 和 Cl₂ (见表 3). 由于 Cl 为挥发性元素, 在燃烧过程中, 煤中大部分 Cl 会释放出来 [2, 19-20]. 6 台电站煤粉锅炉的 Cl 释放率在 96.99% 以上, 最高可达 99.60% (见表 3). 由此可见, 在锅炉运行条件相似的情况下, 煤粉锅炉出口烟气中 $\rho(\text{Cl})$ 主要决定于燃煤中 $w(\text{Cl})$.

根据文献 [2] 报道, 我国煤中 $w(\text{Cl})$ 平均值范围为 210 ~ 274 $\mu\text{g/g}$; 美国联邦地质调查局的煤质数据库 (1998 年) 资料统计了 4 906 个煤样, 美国煤中

表 3 原烟气中 Cl 的形态和分布

Table 3 Speciation and distribution of Cl in flue gas at boiler outlet

锅炉 编号	运行负荷/ MW	煤中 $w(\text{Cl})$ / ($\mu\text{g/g}$)	释放率/ %	烟气中 Cl						测试点位
				颗粒态 Cl		HCl		Cl ₂		
				$\rho/(\text{mg/m}^3)$	所占比 例/%	$\rho/(\text{mg/m}^3)$	所占比 例/%	$\rho/(\text{mg/m}^3)$	所占比 例/%	
1	537	178 ± 53	98.11	2.46 ± 1.07	11.31	19.16 ± 3.17	88.09	0.13 ± 0.11	0.60	ESP 进口
2	304	93 ± 27	99.60	0.76 ± 0.54	7.47	9.41 ± 5.14	92.53	—	—	FF 进口
3	307	93 ± 27	99.65	0.68 ± 0.31	6.69	9.48 ± 3.69	93.31	—	—	ESP 进口
4	297	126 ± 61	96.99	1.26 ± 0.56	8.15	13.85 ± 6.52	89.59	0.35 ± 0.27	2.26	FF 进口
5	550	126 ± 61	98.15	1.48 ± 0.93	8.42	15.74 ± 5.31	89.53	0.36 ± 0.05	2.05	ESP 进口
6	298	315 ± 105	98.37	3.87 ± 1.25	11.51	26.70 ± 10.47	79.39	3.06 ± 1.18	9.10	SCR 进口

注: “—”表示未检出。

$w(\text{Cl})$ 范围为 35 ~ 9 300 $\mu\text{g/g}$, 算术平均值为 628 $\mu\text{g/g}$. 该研究锅炉所用燃煤中 $w(\text{Cl})$ 范围为 93 ~ 315 $\mu\text{g/g}$ (见表 3), 烟气中 $\rho(\text{Cl})$ 范围为 10.17 ~ 33.63 mg/m^3 . 该值明显低于 CHENG 等^[2] 考察的美国某燃煤电厂烟气中的 $\rho(\text{Cl})$ (154 mg/m^3), 其燃煤中 $w(\text{Cl})$ 为 940 $\mu\text{g/g}$. 虽然 6 台电站煤粉锅炉烟气中各种形态 Cl 所占比例不相同, 但总体上还是以 HCl 形式为主, 并含有少量颗粒态 Cl 以及 Cl₂, 与文献 [2, 19, 22] 报道一致. 大量研究^[4-5, 23-24] 已证实, 烟气中 HCl 有利于烟

气中元素态 Hg 转化成氧化态 Hg, 而氧化态 Hg 易溶于水, 可被烟气湿法脱硫装置协同脱除. 由此可见, 我国燃煤烟气中 $\rho(\text{氯化物})$ 偏低不利于我国燃煤大气 Hg 排放的协同控制.

2.2 烟气污染控制装置对烟气中 Cl 形态和分布的影响

6 台锅炉除尘和脱硫烟气污染控制装置对烟气中 Cl 形态和分布的影响如表 4 所示. 除尘器后烟气中颗粒态 Cl 明显降低, 除尘器对颗粒态 Cl 的协同脱

表 4 除尘和脱硫装置对烟气中 Cl 形态和分布的影响

Table 4 Effect of the dedusting and FGD devices on the distribution and speciation of chlorine in flue gas

锅炉 编号	烟气中 Cl 形态	除尘器			脱硫装置		总脱除效 率/%
		进口 $\rho(\text{Cl})$ /(mg/m^3)	出口 $\rho(\text{Cl})$ /(mg/m^3)	脱除效率/%	出口 $\rho(\text{Cl})$ /(mg/m^3)	脱除效率/%	
1	颗粒态 Cl	2.46 ± 1.07	0.08 ± 0.02	96.75	<0.05	37.50	95.03
	HCl	19.16 ± 3.17	18.74 ± 3.65	2.19	1.03 ± 0.63	94.50	
	总 Cl	21.75	18.82	13.47	1.08	94.26	
2	颗粒态 Cl	0.76 ± 0.54	0.03 ± 0.02	96.05	<0.02	33.33	95.77
	HCl	9.41 ± 5.14	8.52 ± 2.63	9.46	0.41 ± 0.07	95.19	
	总 Cl	10.17	8.55	15.93	0.43	94.97	
3	颗粒态 Cl	0.68 ± 0.31	0.05 ± 0.04	92.65	<0.03	40.00	93.60
	HCl	9.48 ± 3.69	8.87 ± 4.72	6.53	0.62 ± 0.43	93.01	
	总 Cl	10.16	8.92	12.29	0.65	92.71	
4	颗粒态 Cl	1.26 ± 0.56	0.08 ± 0.03	93.65	<0.02	75.00	97.34
	HCl	13.85 ± 6.52	12.29 ± 5.89	11.26	0.39 ± 0.21	96.83	
	总 Cl	15.46	12.39	19.86	0.41	96.69	
5	颗粒态 Cl	1.48 ± 0.93	0.09 ± 0.04	93.92	<0.02	77.78	98.04
	HCl	15.47 ± 5.31	14.46 ± 5.04	6.53	0.32 ± 0.09	97.79	
	总 Cl	17.31	14.86	14.15	0.34	97.71	
6	颗粒态 Cl	3.75 ± 2.03	0.09 ± 0.02	97.60	<0.03	66.67	95.86
	HCl	25.24 ± 10.13	24.38 ± 8.67	3.41	1.05 ± 0.46	95.69	
	总 Cl	33.30	27.39	17.75	1.38	94.96	

注: 总 Cl 为烟气中颗粒态 Cl、HCl 和 Cl₂ 的总和.

除效率达到 90% 以上,这主要是因为除尘器对尘具有很高的脱除效率. 而除尘器对于烟气中 HCl 脱除效率较低,在 2.19% ~ 11.26% 之间. 由于烟气中 Cl 主要为 HCl,因此烟气中 Cl 的脱除效率主要取决于烟气中 HCl 的脱除效率,Cl 脱除效率范围为 12.29 ~ 19.86%. 2 号和 3 号锅炉属同一电厂,原烟气中 Cl 的形态和浓度分布相似,而 2 号锅炉的布袋除尘对颗粒态 Cl 和 HCl 的脱除效率分别为 96.05% 和 9.46%,高于 3 号锅炉静电除尘器的脱除效率. 这可能是由于布袋除尘器能捕集更多的小粒径尘,并且吸附在布袋上的飞灰与烟气中的气态氯化物有更长的接触时间,有利于飞灰对气态氯化物的吸附.

目前我国 90% 以上的燃煤电厂采用石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术,6 台电站锅炉全部采用该技术. 由于烟气中 HCl 易溶于水,因此石灰石-石膏湿法脱硫装置对烟气中 HCl 具有较高的脱除效率,脱除效率高达 93% 以上(见表 4),并且烟气中颗粒态 Cl 也部分被协同脱除,从而使烟气中 $\rho(\text{Cl})$ 大幅降低,Cl 的平均脱除效率达 95.22%,净烟气中仍然以 HCl 为主. 文献 [1,25] 报道,石灰石-石膏湿法脱硫装置对烟气中 Cl 的协同脱除效率为 98%; CHENG 等 [21] 研究美国某燃煤电厂石灰石-石膏湿法脱硫装置的脱除效率为 99%; 西班牙某电厂为 97% [24]. 这表明石灰石-石膏湿法脱硫装置对烟气中 Cl 确实具有很好的协同脱除效果.

SCR 脱硝技术是通过氨在催化剂作用下,还原烟气中的 NO_x 转化为氮气(N_2)和水(H_2O)以达到脱除 NO_x 的目的. 通常 SCR 脱硝装置安装在锅炉本体与除尘设备之间,反应温度为 350 ~ 400 °C,在此高温下烟气中 Cl 在 SCR 催化剂作用下,与烟气中的其他成分发生的反应,以及由此产生形态和分布的变化值得探讨. 6 号锅炉 SCR 进口和出口烟气中 Cl 形态和分布如图 1 所示. 经过 SCR 反应器后,总质量浓度几乎不变,烟气中 $\rho(\text{HCl})$ 降低,而 $\rho(\text{Cl}_2)$ 增加. 这可能与烟气中元素 Hg(Hg^0) 通过 SCR 装置后氧化成氧化态 Hg(Hg^{2+}) [23] 的原因是相似的,即烟气中 HCl 在 SCR 催化剂的催化作用下被氧化成了 Cl_2 . 但仅此一家的数据不足以下此结论,SCR 脱硝装置对烟气中 Cl 分布的影响需要进一步研究.

2.3 燃煤电厂 Cl 的排放特征

燃煤中 Cl 经过燃烧和烟气污染控制装置后,迁移转化到脱硫废水、飞灰、烟气、底渣及脱硫石膏中. 6 台锅炉的燃煤、脱硫废水、飞灰、净烟气、底渣及脱

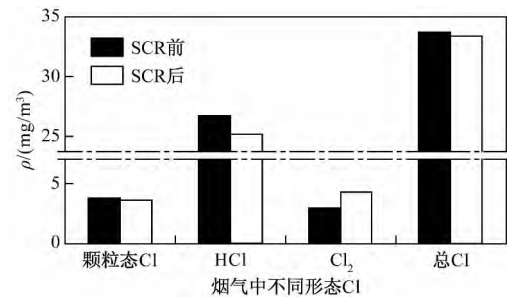


图1 SCR脱硝装置对烟气中Cl形态分布的影响

Fig. 1 Effect of the SCR on the distribution and speciation of chlorine in flue gas

硫石膏中的 Cl 含量及所占的比例如图 2 和表 5 所示. 燃煤、飞灰和底渣中的 $w(\text{Cl})$ 都在几十 ~ 几百 $\mu\text{g/g}$ 之间,与 Vassilev 等 [19] 研究的保加利亚 11 家煤粉炉电厂的燃煤、飞灰和底渣的 $w(\text{Cl})$ 范围较一致; 表明飞灰和底渣对 Cl 没有富集作用. 由于燃烧时燃煤中的 Cl 释放率高,因此底渣中的 $w(\text{Cl})$ 占燃煤中 $w(\text{Cl})$ 的比例低,范围为 0.35% ~ 3.01% (见图 2). 而煤中有 6.46% ~ 15.00% 的 Cl 转移到飞灰中.

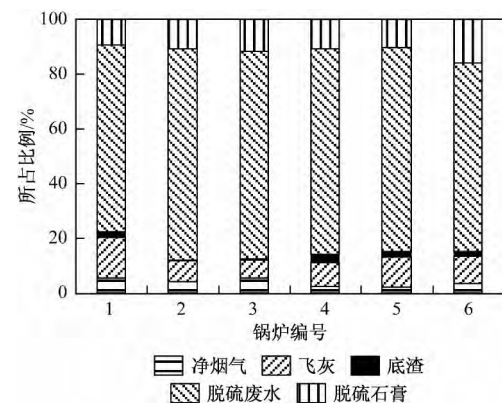


图2 燃煤电站锅炉净烟气及燃煤副产物中Cl的分布

Fig. 2 Mass distribution of Cl in flue gases, solid waste and FGD process water at the tested power boiler units

由于 FGD 对烟气中 Cl 的高效协同脱除作用,燃煤中 68.88% ~ 77.31% 的 Cl 转移到脱硫废水中, 9.19% ~ 15.95% 转移到脱硫石膏中. 表明烟气中的大部分氯化物是通过溶解于水而被脱除. 脱硫石膏中的 $w(\text{Cl})$ 高于或相当于燃煤中 $w(\text{Cl})$, 范围为 124 ~ 410 $\mu\text{g/g}$,高于作为脱硫石膏板原料的标准,不利于后续加工处理 [27],并且有可能在石膏板使用过程中引起二次污染.

经过烟气污染控制装置后,净烟气中 $\rho(\text{Cl})$ 低,

仅为 $0.34 \sim 1.38 \text{ mg/m}^3$ (见表 5), 远远低于 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》^[23] 规定的污染源排放标准 (75 mg/m^3)。煤中的 Cl 只有 $2.21\% \sim 5.54\%$ 排入大气中, 与 Cordoba 等^[29-31] 研究的西班牙

某电厂排入大气中的比例相当, 略高于 CHENG 等^[21] 考察的美国某电厂排入大气中的比例。由此可见, 目前我国燃煤电厂 Cl 污染的主要问题是妥善处理脱硫石膏和废水, 防治 Cl 的二次污染。

表 5 燃煤电站锅炉系统的 Cl 质量平衡

Table 5 mass balance of Cl at the tested boiler units

锅炉编号	煤 $w(\text{Cl}) / (\mu\text{g/g})$	净烟气 $\rho(\text{Cl}) / (\text{mg/m}^3)$	飞灰 $w(\text{Cl}) / (\mu\text{g/g})$	底渣 $w(\text{Cl}) / (\mu\text{g/g})$	脱硫废水 $\rho(\text{Cl}) / (\text{mg/L})$	脱硫石膏 $w(\text{Cl}) / (\mu\text{g/g})$	平衡系数
1	178 ± 53	1.08	96 ± 51	108 ± 34	$3\,214 \pm 547$	375 ± 127	0.90
2	93 ± 27	0.43	57 ± 32	26 ± 12	$1\,978 \pm 329$	254 ± 83	1.04
3	93 ± 27	0.65	51 ± 17	24 ± 19	$2\,001 \pm 153$	295 ± 67	1.08
4	126 ± 61	0.41	62 ± 13	193 ± 27	$2\,730 \pm 618$	103 ± 23	1.03
5	126 ± 61	0.34	73 ± 29	206 ± 13	$2\,654 \pm 163$	124 ± 17	0.99
6	315 ± 105	1.38	104 ± 23	153 ± 46	$8\,300 \pm 374$	410 ± 51	1.14

3 结论

a) 电站煤粉锅炉燃煤 Cl 的释放率高, 均在 96.99% 以上; 原烟气中 Cl 主要以 HCl 的形式存在, 所占比例高达 80% 以上。

b) 除尘器和石灰石-石膏湿法脱硫装置对烟气中的 Cl 具有协同脱除作用, 尤其是石灰石-石膏湿法脱硫装置。除尘器对烟气中 Cl 的脱除效率为 $12.29\% \sim 19.86\%$, 石灰石-石膏湿法脱硫装置对烟气中 Cl 的平均脱除效率为 95.22% 。

c) 燃煤中 Cl 经过燃烧和烟气污染控制装置后, 迁移转化到脱硫废水、飞灰、底渣及脱硫石膏中。由渣排放的 $w(\text{Cl})$ 占燃煤中 $w(\text{Cl})$ 的比例较低, 为 $0.35\% \sim 3.01\%$; 转移到飞灰中的 $w(\text{Cl})$ 占燃煤中 $w(\text{Cl})$ 的 $6.46\% \sim 15.00\%$; 燃煤中 $68.88\% \sim 77.31\%$ 和 $9.19\% \sim 15.95\%$ 的 Cl 分别转移到了脱硫废水和脱硫石膏中; 只有 $2.21\% \sim 5.54\%$ 的 Cl 排入大气中。

参考文献(References):

- [1] SWAINE D J. Trace elements in coal [M]. London: Butterworth, 1990.
- [2] 任德贻, 赵峰华, 代世峰, 等. 煤的微量元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [3] 张凡, 王凡, 刘宇, 等. 干法烟气脱硫副产物中汞的形态分布 [J]. 环境科学研究, 2011, 24(1): 73-78.
- [4] CHEN L, DUAN Y F, ZHUO Y Q, *et al.* Mercury transformation across particulate control devices in six power plants of China: the co-effect of chlorine and ash composition [J]. Fuel, 2007, 86: 603-610.
- [5] CAO Y, DUAN Y F, KELLIE S, *et al.* Impact of coal chlorine on mercury speciation and emission from a 100 MW utility boiler with cold-side electrostatic precipitators and low- NO_x burners [J]. Energy & Fuels, 2005, 19(3): 842-854.
- [6] 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): 1033-1041.
- [7] 中国电力企业联合会. 中国电力行业年度发展报告 2012 [M]. 北京: 中国市场出版社, 2012.
- [8] 王锦平, 张德祥, 高晋生, 等. 煤热解过程中氯析出模型的建立 [J]. 燃料化学学报, 2003, 31(1): 27-30.
- [9] 蒋旭光, 徐旭, 严建华, 等. 煤中氯的分布及燃烧过程中氯析出特性的试验研究 [J]. 煤炭学报, 2001, 26(6): 667-670.
- [10] 何杰. 煤燃烧过程中氯化氢的排放特性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2001.
- [11] LI Jing, ZHUANG Xinguo, QUEROL X, *et al.* Environmental geochemistry of the feed coals and their combustion by-products from two coal-fired power plants in Xinjiang Province, Northwest China [J]. Fuel, 2012, 95: 446-456.
- [12] 国家环境保护总局. HJ/T 27—1999 固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [13] 国家环境保护总局. HJ/T 30—1999 固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [14] 环境保护部. HJ 547—2009 固定污染源废气氯气的测定 碘量法(暂行) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [15] 环境保护部. HJ 548—2009 固定污染源废气氯化氢的测定 硝酸银容量法(暂行) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [16] US EPA. Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources-isokinetic method, 26A method [S]. Washington DC: US EPA, 2001.
- [17] US EPA. Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources-non-isokinetic method, 26 method [S]. Washington DC: US EPA, 2001.
- [18] 李映日, 邓双, 王红梅, 等. 高温燃烧水解-淋洗液在线发生离子色谱法同时测定煤中氟和氯 [J]. 环境工程, 2011, 29(5): 130-134.
- [19] VASSILEV S V, ESKENAZY G M, VASSILEVA C G. Contents,

- modes of occurrence and behaviour of chlorine and bromine in combustion wastes from coal-fired power stations [J]. *Fuel*, 2000, 79 (8): 923–937.
- [20] CLARKE L B. The fate of trace element during coal combustion and gasification: an overview [J]. *Fuel*, 1993, 72 (6): 713–736.
- [21] CHENG C M, HACK P, CHU P, *et al.* Partitioning of mercury, arsenic, selenium, boron and chloride in a full-scale coal combustion process equipped with selective catalytic reduction, electrostatic precipitation, and flue gas desulfurization systems [J]. *Energy Fuels*, 2009, 23 (10): 4805–4816.
- [22] HALSTEAD W D, RAASK E. The behaviour of sulphur and chlorine compounds in pulverized-coal-fired boiler [J]. *Fuel*, 1969, 43: 344–349.
- [23] LI X, LEE J Y, HEALD S. XAFS characterization of mercury captured on cupric chloride-impregnated sorbents [J]. *Fuel*, 2012, 93: 618–624.
- [24] PUDASAINEE D, KIM J H, YOON Y S, *et al.* Oxidation, reemission and mass distribution of mercury in bituminous coal-fired power plants with SCR, CS-ESP and wet FGD [J]. *Fuel*, 2012, 93: 312–318.
- [25] MEIJ R. Trace element behavior in coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39 (1/2/3): 199–217.
- [26] CORDOBA P, FONT O, IZQUIERDO M, *et al.* Enrichment of inorganic trace pollutants in re-circulated water streams from a wet limestone flue gas desulphurisation system in two coal power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92: 1764–1775.
- [27] 伊连庆, 徐铮, 孙晶. 脱硫石膏品质影响因素及其资源化利用 [J]. *电力环境保护*, 2008, 24 (1): 28–30.
- [28] 国家环境保护总局. GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [29] CORDOBA P, GONZALEZ R O, FONT O, *et al.* Partitioning of trace inorganic elements in a coal-fired power plant equipped with a wet flue gas desulphurisation system [J]. *Fuel*, 2012, 92: 145–157.
- [30] SOLA P C, FONT O, IZQUIERDO M, *et al.* The retention capacity for trace elements by the flue gas desulphurisation system under operational conditions of a co-combustion power plant [J]. *Fuel*, 2012, 102: 773–778.

(责任编辑: 孙彩萍)