

邓双,刘宇,张辰,等.基于实测的燃煤电厂氟排放特征[J].环境科学研究,2014,27(3):225-231.

DENG Shuang, LIU Yu, ZHANG Chen et al. Fluorine emission of pulverized coal-fired power plants in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(3): 225-231.

基于实测的燃煤电厂氟排放特征

邓 双^{1,2}, 刘 宇², 张 辰², 王相凤², 曹 晴², 王红梅², 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大气污染控制技术研究中心, 北京 100012

摘要: 选择我国 4 家电厂的 6 台煤粉锅炉, 进行了烟气以及飞灰、底渣、脱硫石膏等燃煤副产物样品的采集和 F(氟)含量分析, 考察燃煤电厂 F 排放特征. 结果表明: 经过烟气除尘、脱硫及脱硝装置后, 烟气中氟化物浓度明显降低; 除尘器主要脱除烟气中颗粒态 F, 静电除尘器对烟气中氟化物的总脱除效率为 19.50%~36.59%, 布袋除尘器的脱除效率略高于静电除尘器; 石灰石-石膏湿法脱硫装置可协同脱除烟气中 94.19% 的氟化物. 燃煤中的 F 经过燃烧和烟气净化装置后, 有 0.83%~3.37% 由底渣排放; 1.20%~2.00% 转移到脱硫废水中; 13.45%~33.80% 转移到飞灰中; 59.60%~79.66% 转移到脱硫石膏中; 只有 2.04%~5.00% 通过烟囱排入大气.

关键词: 燃煤电厂; 煤粉锅炉; 氟排放; 烟气污染控制装置

中图分类号: X701

文章编号: 1001-6929(2014)03-0225-07

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2014.03.01

Fluorine Emission of Pulverized Coal-Fired Power Plants in China

DENG Shuang^{1,2}, LIU Yu², ZHANG Chen², WANG Xiang-feng², CAO Qing², WANG Hong-mei², 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

Abstract: Fluorine is a trace element in the coal and may cause environmental and human healthy problems during coal combustion. While coal-fired power plant is one of man-made sources of fluorine emissions in China, fluorine emission behaviors from coal-fired power plants have not been comprehensively investigated until now. A full-scale field study of fluorine emissions was conducted at six pulverized coal-fired boiler (PC) units of four coal-fired power plants in China. Flue gases were sampled from the inlets and outlets of the existing air pollutant control devices (APCDs) to investigate their effects on speciation and distribution of fluorine in the flue gas. Concurrent with flue gas, coal, bottom ash, fly ash and samples from the FGD process (desulfurization gypsum and waster water) were collected. Over 96.63% of fluorine contained in coal were released during the combustion process in the examined PC boilers, and fluorine compounds in flue gas were mainly in the form of HF. Wet FGD and dedusting devices were able to remove fluorine compounds in flue gas, wet FGD being more effective. Particulate bound fluorine in flue gas can be removed by dedusting devices. The removal efficiency of dedusting devices varied from 19.50% to 36.59% for fluorine compounds in flue gas. Bag-house filters were effective than electrostatic precipitators (ESP). Most of HF in flue gas can be removed by wet FGD devices and the average removal efficiency of wet FGD devices was 94.19%. The fluorine released from coal combustion was transferred into slag, fly ash, desulfurization gypsum and the waste water after passing through the devices for air pollution control. Fluorine in slag ranged from 0.83% to 3.37%, and approximately about 13.45%~33.80% of fluorine were contained in fly ash. A proportion of 59.60%~79.66% of fluorine came into the gypsum while the waste water was kept 1.20%~2.00% of the total fluorine. Only 2.04%~5.00% of fluorine were directly emitted into the atmosphere.

Key words: coal-fired power plant; pulverized coal-fired boiler; fluorine emission; air pollutant control devices

收稿日期: 2013-05-31 修订日期: 2013-10-30

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项(200909025)

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政策的研究, zhangfan5188@vip.sina.com

HF 的毒性约为 SO₂ 的 100 倍. 大气中 HF 浓度过高, 则会引发氟斑牙、氟骨病和神经系统中毒等人体健康问题^[1-4]; 同时还会毒害植物, 破坏生态环境. 美国在 1990 年的《清洁大气法修正案》中将 HF 列为有害大气污染物. GB 3095—1996《环境空气质量标

准》颁布了大气中无机氟的浓度限值,而在 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》也规定了污染源氟化物的排放限值. 研究^[5]表明,烟气中的 HF 溶于水后形成 F^- ,其与飞灰或石灰石中的 Al^{3+} 发生反应形成氟化铝络合物,从而影响脱硫塔的脱硫效率. 燃煤为我国氟污染物的主要排放源之一. 2011 年我国煤炭消耗量约为 3.5×10^9 t,其中燃煤电厂的煤炭消耗量达到 1.8×10^9 t 以上. 因此,开展燃煤电厂氟排放的研究,对于我国氟污染物以及其他大气污染物(如 SO_2 等)的控制有着重要意义.

目前,我国在该方面研究较少,并且多停留在实验室模拟研究阶段^[6];也有研究采用质量守恒方法,通过燃煤电厂煤及燃煤副产物中 F 含量,计算烟气中氟污染物浓度^[7-8];只有极少学者^[9]针对某一个燃煤电厂进行烟气实测研究. 此外,也鲜见我国燃煤电厂除尘、脱硫及脱硝等烟气污染控制装置对 F 排放影响的研究. 因此,笔者以 4 家燃煤电厂 6 台煤粉锅炉为研究对象,直接采集烟气、燃煤、底渣和脱硫废水等样品进行分析,考察我国燃煤电厂 F 的迁移转化和烟气污染控制技术对燃煤烟气中氟化物形态、分布

的影响,以研究燃煤电厂 F 排放特征,为我国燃煤电厂 F 污染的治理与环境管理提供科学依据.

1 测试和分析方法

考察的 4 家燃煤电厂 6 台煤粉锅炉及燃煤与文献[10]一致,电站锅炉的基本情况与煤质分析结果如表 1 所示. 燃煤烟气中 F 主要分为颗粒态和气态 2 种. 目前我国针对固定污染源氟化物的测定标准方法为 HJ/T 67—2001 离子选择电极法^[11],但该方法未涉及颗粒态 F. US EPA(美国国家环境保护局)推荐了 M26A^[12]和 M26^[13]2 个标准方法, M26A 是等速采样方法,可同时测定颗粒态及气态氟化物;而 M26 仅适用烟气中颗粒物很少的情况,即只能测定气态氟化物. 因此,该研究采用 M26A 方法同时测定燃煤电厂烟气中颗粒态以及气态 F. 具体的烟气、燃煤、飞灰、底渣、脱硫石膏及脱硫废水等样品采集和分析方法见文献[10,14]. 煤中 F 的释放率(Y ,即烟气中 F 总量占燃煤中 F 总量的百分比)及燃煤锅炉系统的 F 质量平衡系数(K_{MB})的计算方法与文献[10]中 Cl 的计算方法相似,计算公式见文献[10]中式(1)(2).

表 1 电站锅炉的基本情况与煤质分析数据^[10]

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	内蒙古神府东胜	FF + WFGD	5.26	14.05	27.44	24.67	0.32
3	300	烟煤	内蒙古神府东胜	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.

2 结果与讨论

2.1 原烟气中 F 的形态及分布

煤中的 F 为挥发性元素,因此,其在燃烧过程中大部分释放^[2]. 6 台电站煤粉锅炉的燃煤 F 释放率达到 96.63% 以上(见表 2),高于刘建忠等^[7]研究的释放率平均值(94.50%),可能是后者电站锅炉装机容量(≤ 200 MW)低于该研究所致. 推测可能是随着锅炉规模增大,其煤燃烧效率升高,故而 F 释放率越高. 由于电站煤粉锅炉的燃煤 F 释放率高,因此烟气中氟化物浓度主要决定于燃煤中的 $w(F)$.

据 Swaine^[1]报道,世界大多数煤中 $w(F)$ 的平均值为 $150 \mu\text{g/g}$. Bouska 等^[15]统计了世界上 2 494 个

褐煤样品的 $w(F)$,其算术平均值为 $118 \mu\text{g/g}$. 根据美国联邦地质调查局煤质数据库(1998 年)和 CHOU^[16]提供的伊利诺伊州数据,美国 7 554 个煤样的 $w(F)$ 算术平均值为 $96 \mu\text{g/g}$. 吴代赦等^[17]的研究结果表明,我国煤中 $w(F)$ 的几何平均值为 $136 \mu\text{g/g}$,范围在 $47 \sim 347 \mu\text{g/g}$ 之间. 该研究 4 家电厂燃煤中 $w(F)$ 范围在 $81 \sim 308 \mu\text{g/g}$ 之间(见表 2),其中有 3 家燃煤电厂的燃煤中 $w(F)$ 高于我国燃煤和世界燃煤的平均值,表明我国目前可能有相当一部分电厂燃用 $w(F)$ 较高的煤.

燃煤过程中,煤中固态氟化物经复杂的化学反应历程,分解转化并转移到烟气中,形成不同形态的氟

化物. 6 台锅炉燃煤烟气 ρ (氟化物) 的范围在 9.87 ~ 36.96 mg/m^3 之间, 各种形态的氟化物质量浓度所占比例不同. 但是总体上还是以 HF 为主 ρ (HF) 占烟气 ρ (氟化物) 比例平均值在 79.90% 以上(见表 2), 与文献 [3 6-7] 结果相一致. ρ (颗粒态 F) 所占比例

为 11.55% ~ 28.66%, 表明烟气中相当一部分的气态氟化物被飞灰吸附, 形成颗粒态 F. Tsubouchi 等^[18] 研究了日本某煤粉炉燃煤电厂电除尘器飞灰中 F 和 C 的形态时, 发现烟气中 HF/F₂ 可与飞灰表面的碳活性位通过二次反应形成 C—F 共价键.

表 2 烟气中 F 的形态和分布

Table 2 Speciation and distribution of F in flue gas

锅炉 编号	运行负 荷/MW	煤中 $w(\text{F}) /$ ($\mu\text{g}/\text{g}$)	释放率/ %	烟气中氟化物						测试 点位
				颗粒态 F		HF		F ₂		
				$\rho /$ (mg/m^3)	所占比 例/%	$\rho /$ (mg/m^3)	所占比 例/%	$\rho /$ (mg/m^3)	所占比 例/%	
1	537	251	98.12	8.41	28.66	20.93	71.34	—	—	ESP 前
	304			4.74	16.57	23.87	83.43	—	—	
2	243	279	99.23	4.43	17.59	20.75	82.41	—	—	FF 前
	182			3.67	17.84	16.90	82.16	—	—	
3	307	279	99.17	4.91	16.71	24.48	83.29	—	—	ESP 前
4	297	81	97.95	1.14	11.55	8.31	84.19	0.42	4.26	FF 前
5	550	81	96.69	1.57	15.61	8.49	84.39	—	—	ESP 前
6	298	308	96.63	10.32	27.92	25.13	67.99	1.51	4.09	SCR 前

烟气中氟化物的形态和分布主要取决于燃煤组成、锅炉类型、燃烧条件及锅炉负荷等^[2]. 2 号和 3 号锅炉是同一电厂相同炉型的锅炉, 燃烧条件相似且均在接近满负荷下运行, 二者烟气中的 HF 的形态和分布比较接近(见表 2). 当 2 号锅炉在 60%、80% 和 100% 不同负荷下运行时, 随着负荷增高烟气中 ρ (氟化物) 增大. 这主要是因为随着负荷增高, 燃煤量增大, 但烟气量却不呈相应比例增加所致.

2.2 烟气污染控制装置对烟气中 F 的影响

2.2.1 除尘装置

目前我国燃煤电厂除尘方式以静电除尘为主, 采用静电除尘器的锅炉容量占到 95% 以上. 随着环保要求的不断趋严, 布袋除尘器和电袋除尘器的所占比例也将逐步提高.

2.2.1.1 静电除尘器

静电除尘器后烟气中 ρ (颗粒态 F) 明显降低(见表 3). 除尘器对颗粒态 F 的协同脱除效率达到 90% 以上, 这主要是因为除尘器对尘具有很高的脱除效率; 但烟气中气态氟化物的脱除效率较低, HF 的脱除效率仅在 3.84% ~ 9.13% 之间. 由于烟气中氟化物主要为 HF, 故总 F 脱除效率主要取决于 HF 脱除效率. 由表 3 可见, 总 F 脱除率在 19.50% ~ 35.04% 之间, 低于颗粒态 F, 这与烟气中颗粒态 F 所占比例低呈正相关. 综上, 静电除尘装置对烟气中 F 脱除效率主要决定于烟气中颗粒态 F 所占比例.

表 3 静电除尘装置对烟气中 F 分布的影响

Table 3 Effect of the ESP on the distribution and speciation of fluorine in flue gas

锅炉 编号	运行负 荷/MW	氟化物	$\rho /$ (mg/m^3)		脱除效 率/%
			除尘器进口	除尘器出口	
1	580	颗粒态 F	8.41	0.04	99.52
		HF	20.93	19.02	9.13
		总 F	29.34	19.06	35.04
3	307	颗粒态 F	4.91	0.12	97.56
		HF	24.48	23.54	3.84
		总 F	29.39	23.66	19.50
5	550	颗粒态 F	1.57	0.15	90.45
		HF	8.49	7.84	7.66
		总 F	10.06	7.99	20.58
6	304	颗粒态 F	10.07	0.07	99.30
		HF	22.54	21.02	6.74
		F ₂	1.03	0.24	76.70
		总 F	33.64	24.09	32.05

注: 总 F 表示烟气中颗粒态 F、HF 和 F₂ 3 种形态 F 的总和.

2.2.1.2 布袋除尘器

布袋除尘器对烟气中氟化物的脱除规律与静电除尘器非常相似(见表 4). 由于布袋除尘器具有更高的除尘效率, 因此其可将绝大部分的颗粒态 F 除去, 脱除效率达到 92.98% 以上, 高于静电除尘器; 其对烟气 HF 平均脱除效率为 8.99%, 总体上脱除效率略高于静电除尘器. 2 号和 3 号锅炉出口烟气中氟化物的形态和浓度分布非常接近, 但 2 号锅炉的布袋除尘器对 HF 的脱除效率为 9.68%, 高于 3 号锅炉的静

电除尘器。可能是吸附在布袋上的飞灰与烟气中的氟化物有更长的接触时间,有利于飞灰对气态氟化物的吸附所致。

表4 布袋除尘器对烟气中F分布的影响

Table 4 Effect of the FF on the distribution and speciation of fluorine in flue gas

锅炉 编号	运行负 荷/MW	氟化物	$\rho/(mg/m^3)$		脱除效 率/%
			除尘器进口	除尘器出口	
2	304	颗粒态 F	4.74	0.04	99.16
		HF	23.87	21.56	9.68
		总 F	28.61	21.60	24.50
4	307	颗粒态 F	1.14	0.08	92.98
		HF	8.31	7.62	8.30
		F	0.42	0.17	59.52
		总 F	9.87	7.90	20.26

2.2.2 脱硫装置

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,该研究6台电站锅炉全部采用该技术。石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置对烟气中HF具有较高的脱除效率(高达92%以上,见表5)。这是因为烟气中的HF易溶于水并发生一系列化学反应,最终烟气中大部分气态氟化物转移到脱硫石膏

表5 石灰石-石膏湿法脱硫装置对烟气中F形态和分布的影响

Table 5 Effect of the FGD on the distribution and speciation of fluorine in flue gas

锅炉 编号	运行负 荷/MW	氟化物	$\rho/(mg/m^3)$		脱除效 率/%
			脱硫前	脱硫后	
1	537	颗粒态 F	0.04	0.02	50.00
		HF	19.02	1.25	93.43
		总 F	19.06	1.27	93.34
2	304	颗粒态 F	0.04	0.02	50.00
		HF	21.56	1.02	95.27
		总 F	21.60	1.04	95.19
3	307	颗粒态 F	0.12	0.08	33.33
		HF	23.54	1.35	94.27
		总 F	23.66	1.43	93.96
4	307	颗粒态 F	0.08	0.04	50.00
		HF	7.62	0.55	92.78
		F ₂	0.17	—	—
		总 F	7.90	0.59	92.50
5	550	颗粒态 F	0.15	0.03	80.00
		HF	7.84	0.51	93.49
		总 F	7.99	0.54	93.24
6	304	颗粒态 F	0.07	0.02	71.43
		HF	21.02	0.64	96.96
		F ₂	0.24	—	—
		总 F	21.33	0.66	96.91

和脱硫废水中;同时烟气中颗粒态F也部分被协同脱除,从而使烟气中 ρ (氟化物)大幅降低,氟化物的平均脱除效率为94.19%,净烟气中仍然以HF为主。文献[19]报道,美国某燃煤电厂的石灰石-石膏湿法脱硫装置的氟化物脱除效率为96%,与笔者的研究结果较一致。

齐庆杰等^[20]进行了石灰石-石膏法烟气脱F反应动力学研究,认为石灰石-石膏法烟气脱F反应实际上是由HF气体的吸收、石灰石溶解和沉淀反应三步组成。即烟气中的大部分HF溶于石灰浆液中形成氢氟酸,并发生电离,当氟化物向灰水中迁移的同时,料浆中的CaCO₃缓慢溶于水中生成Ca²⁺,并与F⁻反应生成CaF₂。脱除HF的总反应方程式:



烟气中的HF溶于水后形成F⁻,可与飞灰或石灰石中的Al³⁺发生反应形成氟化铝络合物,该络合物吸附于石灰石颗粒的表面,极大阻碍石灰石的溶解,导致石膏产物中残余CaCO₃含量增加,石膏晶体颗粒粒径变小,并随着液相中F⁻和Al³⁺浓度的增加,脱硫塔的脱除效率可能降低^[5]。由此可知,煤中w(F)偏高将对烟气SO₂减排不利。

齐庆杰等^[20]的研究还表明,F脱除效率随反应温度、反应时间和HF气相分压的增加而增大,n(Ca)/n(F)也是重要影响因素。该研究将F脱除效率与脱硫塔进口烟气中 ρ (HF)进行关联,发现二者没有明显的正相关性。这可能是因为齐庆杰等^[20]的研究是在模拟装置上进行的,其操作条件易控;而电厂脱硫塔的实际运行条件非常复杂,影响因素众多所致。

2.2.3 脱硝装置

目前我国燃煤电厂脱硝技术采用的是国外引进的SCR(选择性催化还原)技术。该技术原理是:氨在催化剂作用下,将烟气中的NO_x还原并转化为N₂和H₂O。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℃;而在该高温下,烟气中氟化物在SCR作用下是否会与烟气中的其他成分发生反应,从而发生形态和分布的变化,值得探讨。该研究中6号锅炉安装了SCR装置,SCR进口和出口烟气中氟化物的形态和分布的变化如图1所示。经过SCR装置后,烟气中 ρ (颗粒态F)、 ρ (HF)和 ρ (F₂)均降低。 ρ (颗粒态F)略有降低的原因可能是SCR脱硝装置具有一定除灰功能;但要合理解释烟气中 ρ (氟化物)降低的原因以及是否普遍等问题,还有待进一步研究。

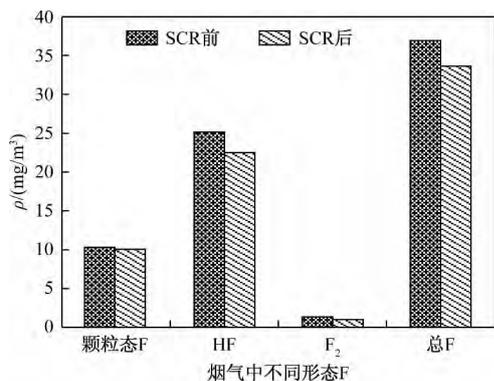


图1 SCR脱硝装置对烟气中F分布的影响

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

2.3 燃煤电厂F的迁移转化

20世纪90年代唐文伟等^[9]对我国某燃煤电厂F

迁移转化的研究表明,湿法除尘系统中底渣、废水和烟气中氟化物排放量分别占总排放量的52.5%、34.4%和12.2%,干法除尘系统中三者所占比例分别为43.5%、9.5%和42.0%。随着我国燃煤电厂的技术更新和对环境保护的日益重视,燃煤电厂均安装了高效的除尘、脱硫及脱硝烟气污染控制装置,并且大部分电厂也不再采用水力排渣和除灰系统,因此烟气中的F迁移和转化规律发生了改变。

该研究6台锅炉的净烟气、燃煤副产物和脱硫废水中F的含量及比例分别如表6和图2所示。通过物料平衡计算^[10],6台锅炉的物料平衡系数在0.95~1.21之间(见表6),表明测试结果较可靠。燃煤中的F通过燃烧绝大部分转移到烟气中,因此残留在底渣中的较少,其 $w(F)$ 在102~264 $\mu g/g$ 之间(见表6),仅占燃煤中F总量的0.83%~3.37%。

表6 燃煤锅炉系统的F平衡

Table 6 Mass balance of F in the tested boiler units

锅炉编号	煤中 $w(F)/(\mu g/g)$	净烟气 $\rho(F)/(mg/m^3)$	飞灰 $w(F)/(\mu g/g)$	底渣 $w(F)/(\mu g/g)$	脱硫废水 $\rho(F)/(mg/L)$	脱硫石膏 $w(F)/(\mu g/g)$	平衡系数
1	251	1.27	282	172	141.81	4 190	1.01
2	279	1.04	325	150	132.97	5 720	0.99
3	279	1.43	326	173	140.89	6 180	1.09
4	81	0.59	84	102	45.29	590	1.21
5	81	0.54	123	131	47.02	596	0.98
6	308	0.66	292	264	126.31	1 275	0.95

由于除尘和石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置对烟气中氟化物有明显的脱除效果,燃煤中的F最终移到脱硫废水、飞灰及脱硫石膏中。据计算,燃煤中有13.45%~33.80%的F转移到飞灰中,可能是我国燃煤中 $w(F)$ 高于世界平均水平,并且灰分易吸收烟气中氟化物所致。该研究飞灰 $w(F)$ 在84~326 $\mu g/g$ 之间,明显高于日本的20~130 $\mu g/g$ ^[18]。Silva等^[21]报道的我国6个细颗粒(nm)无烟煤燃烧飞灰样品中 $w(F)$ 在294~1 601 $\mu g/g$ 之间,明显高于该研究,这表明飞灰颗粒越细越有利于F的吸附。

脱硫石膏中 $w(F)$ 最高,在590~6 180 $\mu g/g$ 之间。这是因为烟气中所占比例最高的HF和脱硫石膏($CaCO_3$)发生化学反应,而使F转移到脱硫石膏中。如果将脱硫石膏填埋,则必需进行固氟处理^[22-23],以防污染地下水。脱硫石膏如进行资源化利用,则需考虑其F再释放所造成的环境污染。虽然燃煤中只有1.20%~2.00%的F转移到脱硫废水中,但脱硫废水中 $\rho(F)$ (45.29~141.81 mg/L)超过GB 8978—1996

《污水综合排放标准》(10 mg/L),并且远远高于GB 3838—2002《地表水环境质量标准》(1.0 mg/L),需经过处理才能排放。

经过烟气净化装置的协同脱除后,燃煤中有2.04%~5.00%的F排入大气中(见图2),虽然高于Cordoba等^[24-25]研究的西班牙某电厂的比例(1.3%),但比20世纪90年代唐文伟等^[9]报道的排入大气中的比例明显降低。这主要受益于近年来燃煤电厂石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置的安装。由此可见,可通过调整石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置的操作条件,在保证脱硫效率的同时进一步提高协同脱F效率,以降低排入大气的F比例。净烟气中 $\rho(F)$ 较低(0.54~1.43 mg/m^3 ,见表6),并且低于GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》^[26]规定的污染源排放限值(11 mg/m^3)。虽然目前我国燃煤电厂排入大气中氟化物占燃煤中F总量的比例较低,但是由于我国燃煤电厂耗煤量大,按2011年耗煤量 1.8×10^9 t,燃煤中 $w(F)$ 平均值(136 $\mu g/g$)粗略估

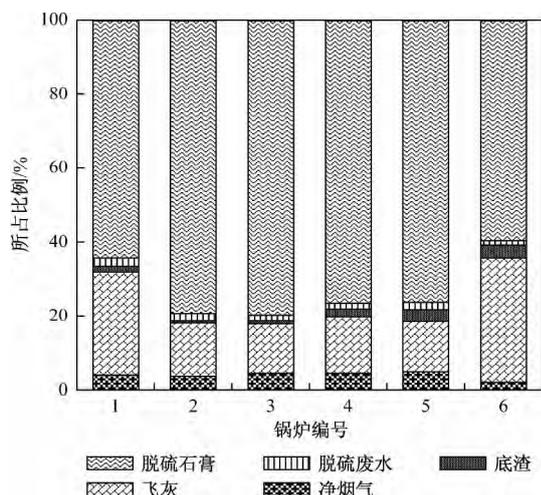


图2 燃煤锅炉净烟气及燃煤副产物中F的分布
Fig. 2 Mass distribution of F in flue gas, solid waste and FGD process water in the tested boiler units

算 2011 年燃煤电厂排入大气的氟化物总量为 5 875 ~ 12 240 t, 其中绝大部分为 HF, 其对空气质量和人体健康的影响不容忽视。

3 结论

a) 电站煤粉锅炉燃煤 F 的释放率高, 达到 96.63% 以上。烟气中氟化物主要以 HF 的形式存在, $\rho(\text{HF})$ 占烟气 $\rho(\text{氟化物})$ 的 90% 以上; $\rho(\text{颗粒态 F})$ 所占比例在 11.55% ~ 25.13% 之间。

b) 除尘器和石灰石-石膏湿法脱硫装置对烟气中 F 污染物具有协同脱除作用, 尤其是后者。除尘器主要是脱除烟气中颗粒态 F, 协同脱除效率达到 90% 以上; 布袋除尘器的脱除效率略高于静电除尘器。除尘器对中烟气氟化物的脱除效率在 19.50% ~ 36.59% 之间; 石灰石-石膏湿法脱硫装置对烟气中氟化物的平均脱除效率为 94.19%。

c) 燃煤中 F 经过燃烧和烟气净化装置后, 迁移转化到脱硫废水、飞灰、底渣及脱硫石膏中。燃煤中 0.83% ~ 3.37% 的 F 转移到底渣中; 13.45% ~ 33.80% 和 59.60% ~ 79.66% 的 F 分别转移到了飞灰和脱硫石膏中, 仅有 1.20% ~ 2.00% 转移到脱硫废水中; 燃煤中 2.04% ~ 5.00% 的 F 主要以 HF 的形式通过烟囱排入大气。

参考文献 (References):

[1] SWAINE D J. Trace elements in coal [M]. London: Butterworth, 1990: 109-113.
[2] 任德胎, 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] 雒昆利, 徐立荣, 李日邦, 等. 中国华北地区和西北地区动力煤

氟的排放量 [J]. 科学通报, 2002, 47(11): 873-876.

- [4] 陈成广, 吴代赦, 王五一, 等. 敞口地炉内燃烧煤泥饼时氟的逸出规律及控制 [J]. 环境科学研究, 2008, 21(1): 133-138.
[5] UKAWA N, OKINO S, IWAKI T. The effects of fluoride complexes in wet limestone flue gas desulfurization [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1992, 25(2): 146-151.
[6] 齐庆杰, 刘建忠, 曹欣玉, 等. 煤燃烧过程中氟析出特性与生成机理 [J]. 燃料化学学报, 2003, 31(5): 400-404.
[7] 刘建忠, 齐庆杰, 周俊虎, 等. 煤中氟化物在燃烧产物中的分布特征 [J]. 环境科学, 2003, 24(4): 127-130.
[8] 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.
[9] 唐文伟, 顾国维, 曾新平. 燃煤电厂氟的迁移转化与治理对策 [J]. 环境保护, 1999(2): 13-15.
[10] 邓双, 张辰, 刘宇, 等. 基于实测的燃煤电厂氟排放特征 [J]. 环境科学研究, 2014, 27(2): 127-133.
[11] 国家环境保护总局. HJ/T 67-2001 大气固定污染源 F 化物的测定 离子选择电极法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
[12] US EPA. Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources-isokinetic method 26A Method [S]. Washington DC: US EPA, 2001.
[13] US EPA. Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources-non-isokinetic method, 26 Method [S]. Washington DC: US EPA, 2001.
[14] 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.
[15] BOUSKA V, PESEK J. Distribution of elements in the world lignite average and its comparison with lignite seams of the North Bohemian and Sokolov Basins [J]. Geological, 1999, 42: 1-51.
[16] CHOU C L. Abundances of sulfur, chlorine, and trace elements in Illinois Basin coals, USA [C]. // Proceedings of the 14th Annual International Pittsburgh Coal Conference. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 1997.
[17] 吴代赦, 郝宝山, 唐修义, 等. 中国煤中氟的含量及其分布 [J]. 环境科学, 2005, 26(1): 7-11.
[18] TSUBOUCHI N, HAYASHI H, KAWASHIMA A, et al. Chemical forms of the fluorine and carbon in fly ashes recovered from electrostatic precipitator of pulverized coal-fired plants [J]. Fuel, 2011, 90(1): 376-383.
[19] 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.
[20] 齐庆杰, 于贵生, 刘建忠, 等. 石灰石/石膏法烟气脱氟反应的动力学研究 [J]. 燃料化学学报, 2008, 36(2): 208-211.
[21] SILVA L F, JASPER A, ANDRADE M L, et al. Applied investigation on the interaction of hazardous elements binding on

- ultrafine and nano-particles in Chinese anthracite-derived fly ash [J]. *Sci Total Environ* 2012 419: 250-264.
- [22] ALVAEWZ A E ,QUEROL X. Stabilization of FGD gypsum for its disposal in landfills using amorphous aluminum oxide as a fluoride retention additive [J]. *Chemosphere* 2007 69(2) : 295-302.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.

(责任编辑: 孙彩萍)