

我国燃煤电厂砷的大气排放量初步估算

雒昆利 张新民 陈昌和 陆毅伦

(中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 清华大学煤清洁燃烧国家重点实验室, 北京 100083.
E-mail: Luokl@igsrr.ac.cn)

摘要 研究了不同燃烧条件下我国燃煤电厂砷的大气排放量, 采集和分析了高温和中、低温燃煤电厂的原煤、底灰、飞灰的砷含量, 对我国每年动力煤砷的排放量和排放率进行了初步分析和估算。结果表明: 高温燃煤电厂燃烧 1 t 含砷 5 mg/kg 左右的烟煤, 排放到大气中的砷为 0.40 g 左右, 其排放率为 7.70% 左右; 中、低温燃煤电厂燃烧 1 t 含砷 5 mg/kg 左右的烟煤, 排放到大气中的砷为 0.15 g 左右, 其排放率为 2.97% 左右。中国火电厂动力用煤每年约 6×10^8 t 左右, 主要为华北区和西北区的石炭~二叠纪的动力煤, 以含砷量为 5 mg/kg 左右计算, 则火电厂动力煤燃烧每年向大气排放砷约 195.0 t 左右。煤中的砷在燃烧过程中大部分都可释放出来, 但燃煤释放出来的大多数砷又可被飞灰俘获, 燃煤电厂除尘设备在除尘过程中捕获了飞灰及飞灰俘获的砷, 从而减少了燃煤中砷向大气的排放量; 此外, 在研究燃煤电厂煤中砷的实际排放量和排放规律时, 以干法除尘电厂的飞灰计算更科学些。湿法除尘过程中, 高温燃煤电厂燃煤飞灰中的砷约 20% 溶解到沉淀池的水中, 而中、低温燃煤电厂飞灰中的砷约有 70% 溶解到沉淀池的水中, 因此, 这是另一个不可忽视的环境砷的污染源。实验室条件下, 煤灰化过程中砷的排放率高于燃煤电厂燃煤砷的实际排放率。

关键词 煤 砷 排放量

砷是当前环境中使人致癌的最普遍、危害性最大的物质之一^[1~3]。我国抚顺、沈阳、兰州、贵阳、成都、重庆等大城市的大气砷污染比较严重; 西南地区由于高砷煤的使用, 已造成 3000 多例砷中毒事件, 影响人口达 10000 人以上^[4,5]。因此, 环境中砷的来源及治理备受人们关注。

煤是我国最主要的能源, 每年全国用于直接燃烧的煤炭约 10×10^8 t 左右^[6,7], 其中火电厂每年动力用煤约 6×10^8 t 左右^[6~8]。研究表明, 煤炭燃烧是砷等痕量元素释放的一个非常重要的人为来源^[9,10]。Davison 等人^[11]研究煤飞灰中的痕量元素认为砷在煤燃烧过程中挥发, 飞灰离开燃烧室后温度下降, 砷就冷凝在颗粒物的表面, 而且由于颗粒物较小, 可以直接吸入人体肺部深处, 对人类健康的危害更大。

樊金串等人^[12]通过对 3 种煤样进行实验室模拟燃烧, 并结合燃煤电厂实际, 研究了煤中微量元素在燃烧过程中的动态, 结果表明: 在煤炭燃烧过程中, 砷是污染环境的重要因素。郭英廷等人^[13]研究煤中砷等在灰化过程中的逸散规律时, 认为在低温灰化(120)时砷的损失率为 5.85%, 高温灰化(815)时砷的损失率为 10.65%, 煤中砷在燃烧过程中约有 10% 以氧化物形式随同烟尘排入大气。而韩德馨^[14]

研究煤中砷在灰化过程中的逸散规律时, 则认为煤燃烧 1 h (815)后, 煤中砷的转化率为 40%~72.6%^[14]。Zajusz-Zubek 等人^[15]研究认为煤中砷在 400~850 灰化过程中, 其释放率为 12%~30%。赵峰华等人^[16]研究了山西神头电厂炉前煤、炉前煤实验室高温灰化灰、飞灰和底灰中砷的分布和赋存规律, 认为飞灰中砷含量最高, 底灰的砷含量最低; 黄文辉等人^[17]研究淮南煤田二叠纪主要可采煤层和以淮南煤为燃料的田家商与洛河电厂粉煤灰、飞灰的化学组成时, 也认为砷在煤灰中趋于富集; 张建平等人^[18]对煤及其燃烧产物中砷的分布特征进行了研究, 认为燃煤过程中, 砷发生了强烈的重新分配, 底灰中亏损, 飞灰中富集, 与飞灰粒径呈明显的负相关性, 即具有富集于细粒飞灰表面的特征。这些工作为煤中砷的排放规律的研究, 打下了良好的基础。

近年来, 国内外一些学者对煤中砷的含量及赋存规律^[14,19~24]和燃烧产物中的重金属元素特性和分布规律进行了研究。如王起超等人^[25]研究表明产物中重金属元素的含量不仅与原煤中含量有关, 而且受锅炉类型和燃烧方式的影响; 此外, 对燃煤电厂排放的不同粒径飞灰中砷的含量及影响因素等^[18,26,27]进行了许多开创性的工作。总之, 许多国家越来越关

注煤中微量元素在燃烧过程的排放方式和环境效应。

然而, 由于我们现在还没有在燃煤电厂烟囱里直接测量烟气中微量元素及砷的含量的方法和仪器, 目前有关燃煤中砷的释放规律和释放量的研究大多数限于实验室中的测试和模拟。同时, 我们以前对高砷民用煤的释放量和释放规律的研究较多, 但缺乏对我国用途最广、占全国煤储量 84% 左右的华北地区和西北地区的动力煤砷的释放量和释放规律的系统研究, 对主要用煤大户——火电厂砷的释放规律和释放量的研究也较少; 我们不清楚实验条件和电厂实际燃烧条件下燃煤砷的排放规律的差异, 我们不知道实验室中的测试和模拟是否与电厂实际燃煤情况是否有差异? 如果有差异, 这种差异有多大? 这些问题都是我们以前研究燃煤中微量元素实际排放率和排放量时考虑较少的。这些研究上的不足限制了煤中砷释放规律和释放量的定量评估和预测, 制约了燃煤砷污染的科学防治与治理。

为了研究不同燃烧条件下, 我国的主要动力用煤——华北地区和西部地区的石炭~二叠纪烟煤中的非炼焦煤部分在高温煤粉炉条件下(1200~1500 °C)和中、低温燃烧条件下(炉膛温度 800~1200 °C)砷的释放量和释放规律, 作者首先对我国华北和西北主要动力煤——石炭~二叠纪煤的产地——陕西韩城、澄河和铜川矿务局的主采煤层 2 #, 3 #, 5 #, 10 # 及 11 # 煤; 山西大同、阳朔和西山矿务局; 山东平阴煤矿的主采煤层 4 #, 5 #, 8 #, 9 # 和 11 # 煤的砷含量等进行了系统分析。在此基础上, 对我国主要几个大燃煤电厂的原煤、飞灰、底灰和炉渣中的砷含量进行了分析和计算, 也对我国主要用煤大户——火电厂高温煤粉炉燃烧条件下和中、低温燃烧条件下砷的释放量进行了分析, 提出了定量计算方法和公式, 然后依据对不同燃烧条件下燃煤砷的排放规律, 定量估算了全国每年动力煤燃烧的砷排放总量, 并初步对不同除尘方式对砷的捕获率进行了讨论。

1 采样和分析

1.1 采样原理及样品的代表性

自 20 世纪 80 年代起, 关于我国煤中砷含量和分布规律的研究报告日渐增多^[14,19~24], 一般认为中国煤中砷的平均含量为 5 mg/kg^[14,23,24]。Coleman 等人^[28]统计了美国 5000 多件煤样的分析结果得出, 美国煤中砷含量的几何均值为 6.1 mg/kg^[28]。

我国煤炭资源的分布特点是北多南少, 西多东少, 其中华北地区和西北地区的煤储量占全国煤储量 84% 左右, 东北地区中生代的褐煤和石炭~二叠纪的煤储量占全国煤储量 4% 左右, 南方的煤储量占全国煤储量 9% 左右^[29,30]。有报道说我国西南地区煤中砷含量较高, 甚至发现了砷含量为 35000 mg/kg 的高砷煤^[23], 但并非所有西南地区煤的含砷量都很高, 云南东部老厂矿区的晚二叠纪无烟煤砷含量为 0.1~86.2 mg/kg, 平均含量为 6.2 mg/kg^[24]。目前, 我国大型燃煤电厂的主要动力煤为石炭~二叠纪烟煤中的非炼焦部分。因此, 以我国现行电厂主要用煤——华北和西北的石炭~二叠纪烟煤的非炼焦部分作为研究对象, 是可以代表我国大部分动力煤砷的排放量的。

1.2 燃煤电厂的选择

对大、中型燃煤电厂——西安霸桥电厂(功率为 2×100 MW)、陕西蒲城电厂(2000 年引进罗马尼亚基于微机网络平台的 330 MW 直流炉机组紧凑型仿真机)、太原二电厂(1×200 MW 火电机组)和山东石横电厂的高温煤粉炉的原煤、底灰和飞灰的含砷量进行了分析; 对中、低温燃煤电厂陕西澄城王村电厂(20 t/h, 流化床炉, 炉温 900 °C 左右, 麻式除尘)和山西西山铭矿矸石电厂(20 t/h, 链条炉, 炉温 900 °C 左右)的煤、底灰和飞灰的含砷量等进行了系统采样和测试。

1.3 样品测试方法

本文中煤、底灰和飞灰样品的含砷量主要由中国科学院地理科学与资源研究所陆毅伦高级工程师的分析的, 分析用 HCl-HNO₃ 混酸分解, 然后利用荧光法测定, 仪器型号为 AFS-820 双道原子荧光光度计, 标样为土壤标样 GSS-2, SS-8 及国标土壤(GB15618-1999)。部分样品由地质矿产部西北地质矿产研究所和北有色金属地质测试中心(NWGLAB)测试, 该中心采用 HCl-HNO₃ 混酸分解, 氢化发生等离子体发射光谱法测定, 仪器型号为美国 Baird ICP-2070 型等离子体发射光谱仪。标样为 GSD5 和 GSD6 沉积物标准样。测试精度均为 10⁻⁷, 相对误差为 10%, 煤和灰中的砷含量只取小数点前的数。

我国华北区和西北区的石炭~二叠纪煤大部分的灰分含量在 15%~30% 之间, 平均为 20% 左右; 含碳量在 50%~80% 之间, 平均为 60% 左右。现选择澄合矿务局主采的石炭~二叠纪煤的工业分析和元素分析

结果见表 1.

2 燃煤砷排放量的估算

砷是易汽化的元素,在煤燃烧过程中释放,一部分砷残留在煤渣中,另一部分附着于烟气中的煤尘排放,其中部分被除尘器俘获而赋存在飞灰中,部分排入大气中.假设煤渣和飞灰中的砷对大气的危害较小,暂不考虑,本文只考虑排入大气中砷的量.

燃煤的飞灰和底灰的份额以及其砷含量,是与煤的燃烧条件和锅炉的炉膛温度等密切相关.如高温且燃烧条件好的煤粉炉的飞灰为浅灰白色,燃烧完全,其主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 等,与底灰相近;飞灰的份额占整个灰分的 90%,而底灰为 10%左右;飞灰的砷含量与底灰的砷含量相差较大,飞灰中砷含量较高,底灰中砷含量低.

链条炉、沸腾炉和流化床等炉膛温度较低的燃烧情况下,燃煤的飞灰和底灰的份额相差不大,一般飞灰的份额占整个灰分的 60%左右,底灰占 40%左右;飞灰的砷含量与底灰的砷含量相差也很大,其中飞灰中砷高,底灰中砷低.从整体来看,高温燃煤电厂燃煤的飞灰与底灰的砷含量以及中、低温燃煤电厂的

除尘器前飞灰与底灰的砷含量相差较大,无论高温燃煤电厂还是中、低温燃煤电厂的湿法除尘器后的飞灰(采于沉淀池)砷含量均明显低于除尘器前飞灰的砷含量.如陕西澄县王村电厂与霸桥电厂燃烧的煤相同,均为澄河和蒲白矿务局的 5# 贫煤和贫瘦煤,含砷量为 5 mg/kg 左右.炉膛温度高且燃烧条件好的霸桥电厂飞灰(干法除尘)含砷量为 21.91 mg/kg,底灰的砷含量为 2.21 mg/kg,相差 19.70 mg/kg(表 2),而湿法除尘除尘器后的飞灰(采于沉淀池)含砷量为 16.91 mg/kg(表 3),比除尘器前飞灰的砷含量降低了 5.00 mg/kg;而炉膛温度较低的王村电厂的除尘器前飞灰含砷量为 29.50 mg/kg,底灰砷含量为 3.12 mg/kg,相差 26.38 mg/kg(表 4);除尘器后采自沉淀池中的飞灰(湿法除尘)含砷量为 9.23 mg/kg(表 5),比除尘器前飞灰砷含量降低了 20.27 mg/kg.

2.1 大中型高温燃煤电厂砷的释放量

有关煤中微量元素的排放量问题,过去我们往往乘以一定的系数,或依据平衡法原理直接用原煤的某微量元素含量减去每吨灰分中的某微量元素的含量^[31],认为其剩余量为排入大气中的含量.

表 1 澄合矿务局主采 10# 煤工业分析和元素分析结果^{a)}

分析项目	Mad/%	Ad/%	Vd/%	St, d /%	Qgr, d /MJ · kg ⁻¹	Cad /%	Had/%	Nad/%	Oad/%
指标	2.25	21.55	34.06	2.04	26.75	62.04	4.29	1.02	6.01

a) Mad: 空气干基水分, Ad: 干基灰分, Vd: 干基挥发分, St,d: 干基全硫, Qgr,d: 干基高位发热量, Cad, Had, Nad, Oad 分别为空气干基碳、氢、氮、氧含量

表 2 高温燃煤电厂(干法除尘)燃烧 1t 煤排放到大气中的砷及其排放率

采样地点	样数	灰分/%	煤中砷/mg · kg ⁻¹			飞灰中的砷 /mg · kg ⁻¹	底灰中砷 /mg · kg ⁻¹	排入大气 中的砷/g	砷的 排放率/%
			最小值	平均值	最大值				
霸桥电厂	12	20.01	1.22	4.12	8.20	21.91	2.21	0.13	3.20
蒲城电厂	22	21.23	1.66	4.85	22.79	24.11	1.89	0.20	4.12
石横电厂	6	23.12	1.80	5.10	6.51	21.21	2.08	0.64	12.52
太原二电厂	8	24.16	1.21	5.60	28.72	22.50	3.87	0.61	10.97
平均值	-	22.13	1.47	4.92	16.56	22.43	2.51	0.40	7.70

表 3 高温燃煤电厂(湿法除尘,除尘器后)燃烧 1t 煤排放到大气中的砷及其排放率

采样地点	样数	灰分/%	煤中砷/mg · kg ⁻¹			飞灰中的砷/mg · kg ⁻¹	底灰中砷/mg · kg ⁻¹	排入大气 中的砷/g	砷的排 放率/%
			最小值	平均值	最大值				
霸桥电厂	12	20.01	1.22	4.12	9.80	16.91	3.53	1.00	24.27
太原二电厂	8	24.16	1.21	5.60	28.72	19.10	1.61	1.41	25.18
平均值	-	22.09	1.22	4.86	19.26	18.01	2.57	1.21	24.73

表 4 中、低温燃煤电厂(湿法除尘,除尘器前)燃烧 1t 煤排放到大气中的砷和排放率

采样地点	样数	灰分 /%	未燃煤 /%	煤中砷/mg · kg ⁻¹			飞灰(除尘器前) 中的砷/mg · kg ⁻¹	底灰中砷/mg · kg ⁻¹	排入大气 中的砷/g	砷的排 放率/%
				最小值	平均值	最大值				
山西西山	23	22.12	7	3.49	5.60	28.72	35.12	4.39	0.16	2.82
陕西王村	6	22.05	7	2.00	4.65	12.66	29.50	3.12	0.14	3.11
平均值	-	22.09	7	2.75	5.12	20.69	32.31	3.76	0.15	2.97

表 5 中、低温燃煤电厂(湿法除尘, 除尘器后)燃烧 1 t 煤排放到大气中的砷和排放率

采样地点	样数	灰分/%	未燃煤 /%	煤中砷/mg · kg ⁻¹			飞灰(除尘器后)中的砷 /mg · kg ⁻¹	底灰中砷/mg · kg ⁻¹	排入大气 中的砷/g	砷的排 放率/%
				最小值	平均值	最大值				
山西西山	23	22.12	7	3.49	5.60	28.72	9.20	4.39	3.60	64.29
陕西王村	6	22.05	7	2.00	4.65	12.66	9.23	3.12	2.82	60.65
平均值	-	22.09	7	2.75	5.12	20.69	9.22	3.76	3.21	62.47

煤中的灰分实际上是煤完全燃烧时的剩渣, 如煤的灰分为 20%, 表明煤在完全燃烧后, 1 t 煤只剩 0.2 t 灰渣, 那么, 1 t 灰渣(飞灰+底灰)的含砷量应代表 5 t 煤燃烧后剩渣的含砷量。因此, 要计算每吨煤排入大气中的砷量, 应为每吨煤未燃时的含砷量(即原煤的含砷量), 减去其灰渣中自然固住的砷量(即 1 t 煤燃烧时所产生的灰渣中的含砷量)。但由于我们所分析的灰渣的含砷量均为每吨灰渣的含砷量, 所以不能直接用原煤的含砷量减去灰渣的含砷量。因此, 每吨灰分为 20% 的原煤的砷排放量(D)应为: 原煤的含砷量(A) - 燃烧 1 t 煤所剩的灰分中的含砷量(灰渣的含砷量(BC) × 灰分的百分数($E = 20\%$)), 即 $D = A - BC \times E$ 。砷的排放率(V)应为: 每吨燃煤排入大气中的砷量(D)/每吨原煤的含砷量(A) × 100%, 即 $V = (D/A) \times 100\%$ 。

霸桥电厂、蒲城电厂、石横电厂、太原二电厂, 它们和我国大多数大型燃煤电厂一样, 为煤粉炉, 锅炉的炉膛温度可达 1200~1500 °C。燃煤的主要来源为华北和西北地区的石炭~二叠纪烟煤的非炼焦部分, 这些烟煤是典型的稳定地台型的煤, 含砷量低, 其中以石炭~二叠纪的 2#, 3#, 5#, 8#, 9#, 10# 和 11# 煤为主, 含砷量为 0.4~10 mg/kg 左右, 平均含砷量为 5 mg/kg 左右。各燃煤电厂每年燃煤 150~800 × 10⁴ t 不等。本文对上述燃煤电厂的原煤、飞灰、底灰中的砷含量等进行了分析。

大型高温燃煤电厂锅炉的炉膛温度高, 煤燃烧的一般很彻底, 其底灰(炉渣)和飞灰的排放量与煤中的灰分密切相关, 其底灰和飞灰的排放量总和约等于煤的灰分。因此, 对于大型燃煤电厂而言, 每吨燃煤排入大气中的砷量(D)为: 每吨原煤的含砷量(A) - (底灰含砷量 × 10% (B) + 飞灰含砷量 × 90% (C)) × 煤中灰分百分比(E), 即: $D = A - (B + C) \times E$ 。那么, 砷的排放率(V)应为: 每吨燃煤排入大气中的砷量(D)/每吨原煤的含砷量(A) × 100%, 即 $V = (D/A) \times 100\%$ 。高温燃煤电厂燃烧 1 t 煤排放到大气中的砷及排放率如表 2 和表 3 所示, 其中表 2 为干法除尘, 表 3 为湿法除尘, 其飞灰样品采自于除尘器后沉淀池中的湿灰。

2.2 中、低温燃煤电厂砷的释放量

中、低温燃煤电厂的炉膛燃烧温度一般为 800~1200 °C, 煤燃烧的不完全, 约有 5%~20% 的煤仍然残留在炉渣和飞灰里。分析结果显示, 中、低温燃煤电厂飞灰、底灰的含碳量分别为 5.20% 和 2.84%。所以, 对于中、低温燃煤电厂来说, 1 t 灰分为 20% 的煤燃烧后, 产生的炉渣和飞灰的总和要大于煤的灰分含量, 炉渣和飞灰的总量应为煤灰分加上残留在炉渣和飞灰中煤重的总和, 即煤重 × 煤灰分百分数 + 未燃烧的煤。因此, 对于中、低温燃煤电厂而言, 每吨燃煤排入大气中的砷(D)应为: 每吨原煤的含砷量(A) - (底灰含砷量 × 40% (B) + 飞灰含砷量 × 60% (C)) × 煤中灰分百分数(E) - 原煤的含砷量(A) × 残留在炉渣和飞灰中煤的百分数(L), 即: $D = A - (B + C) \times E - A \times L$ 。这里中、低温燃煤电厂取 L 为 7%。砷的排放率(V)仍为: 每吨燃煤排入大气中的砷量(D)/每吨原煤的含砷量(A) × 100%, 即 $V = (D/A) \times 100\%$ 。中、低温燃煤电厂燃烧 1 t 煤排放到大气中的砷和排放率如表 4 和表 5 所示, 两个表均为湿法除尘, 其中, 表 4 的飞灰样品采自除尘器前的干灰, 表 5 的飞灰样品采自除尘器后沉淀池中的湿灰。

从表 2~5 可以看出, 高温燃煤电厂燃烧 1 t 含砷 5 mg/kg 左右的烟煤, 排放到大气中的砷为 0.40 g 左右, 排放率为 7.70% 左右; 中、低温燃煤电厂燃烧 1 t 含砷 5 mg/kg 左右的烟煤, 排放到大气中的砷为 0.15 g 左右, 排放率为 2.97% 左右(飞灰以除尘器前的干灰计算); 无论高温燃煤电厂还是中、低温燃煤电厂, 燃煤释放的砷几乎都富集于飞灰中(约 90% 左右)。如在高温燃煤电厂的燃烧条件下, 飞灰(除尘器前的干灰)的砷含量是煤中砷含量的 3~6 倍, 在中、低温燃煤电厂燃烧条件下飞灰(除尘器前的干灰)的砷含量是煤中砷含量的 6 倍左右。除尘器不但能降低燃煤煤尘的排放量, 而且能大大降低燃煤释放的砷向大气排放, 但是不同除尘方式对砷排放的计算结果影响较大。例如在湿法除尘过程中, 高温燃煤电厂沉淀池中飞灰的砷含量是其除尘器前烟灰中砷含量的 80% 左右,

说明高温燃煤电厂燃煤释放的砷约有 20%溶解到沉淀池的水中,而中、低温燃煤电厂沉淀池中飞灰的砷含量只是其除尘器前飞灰中砷含量的 30%左右,这说明中、低温燃煤电厂燃煤释放的砷约有 70%溶解到沉淀池的水中.高温燃煤电厂燃煤飞灰中的砷溶解到沉淀池水中的量大大低于中、低温燃煤电厂飞灰中砷的溶解量,这可能与不同燃烧温度下,飞灰中砷产物的物相有关,即砷在飞灰中的相态有关(这些问题我们正在研究之中).从以上分析可以看出,采自沉淀池的飞灰(除尘器后的湿灰)样品含砷量明显低于除尘器前飞灰(干灰)的砷含量,这是由于飞灰中的一部分砷溶解到水中,污染了排放区的水和土壤环境,但是并没有排放到大气环境中去.如果按照湿法除尘后沉淀池中飞灰的砷含量计算燃煤电厂燃煤砷的排放率,会将燃煤砷的排放率增大许多.如高温燃煤电厂干法除尘燃煤砷的排放率为 7.70%,用湿法除尘后沉淀池中飞灰(除尘器后沉淀池中的湿灰)的砷含量来计算其燃煤砷的排放率则高达 24.73%,是干法除尘排放率的 3.2 倍;中、低温燃煤电厂湿法除尘时用除尘器前飞灰样品的砷含量来计算其燃煤砷的排放率为 2.97%,而用湿法除尘沉淀池中飞灰(湿灰)的砷含量计算则为 62.47%,是除尘前的 21 倍.因此,研究燃煤电厂燃煤砷的排放规律应以干法除尘电厂来计算.若用湿法除尘电厂计算,以采自除尘器前的飞灰样品(干灰)来计算要好些.若以采于除尘器后沉淀池中的飞灰(湿灰)的含砷量来计算,因为除尘过程中水不仅可以俘获飞灰中的砷,而且使一部分易溶形态砷溶解到沉淀池的水中,所以计算出的燃煤电厂砷的排放量也要高于实际电厂燃煤砷的排放量.

2.3 煤中砷在灰化过程中的逸散规律(850)

以前关于煤中砷的排放规律,主要是实验室灰化条件下的排放规律,为了研究煤中砷在实验室条件下的排放规律与燃煤电厂实际排放规律的差别,本文特将同种煤在实验室灰化条件下的砷排放规律

与燃煤电中砷在 850 左右灰化过程中的逸散规律.具体灰化过程如下:称取空气干燥煤样 1 g,放入低于 100 马弗炉中,在 30 min 内升温至 500 ,在此温度下保温 30 min,再升至 850 ,烧 1 h 至质量恒定,以灰渣的质量占煤样质量的百分数为灰分产率.

表 6 的灰化温度约 850 左右,与中、低温燃煤电厂的炉膛燃烧温度(800~1200)比较接近,具有可比性.从表 6 的数据可以看出,在实验室条件下,每燃烧 1 t 含砷 3.23 mg/kg 的山西二电厂低砷煤,排入大气的砷为 2.20 g,砷的排放率为 68.11%.每燃烧 1 t 含砷 41.45 mg/kg 的陕南高砷石煤,排入大气的砷为 44.19 g,砷的排放率为 68.00%.因此,在实验室条件下,煤灰化过程中砷的排放率远远高于中、低温燃煤电厂燃煤砷的排放率(2.97%).究其原因,主要是煤在灰化过程中与煤在锅炉中的燃烧方式和路径不同,马弗炉中没有抽尘的过程,不产生飞灰,所有燃煤释放的砷除灰分固住的以外,全部排放到大气中,所以其排放率较高.而在燃煤电厂几乎都有抽尘的过程和除尘设备,虽然煤中的砷在燃烧过程中大部分都可释放出来,但飞灰可俘获大部分的砷,除尘设备在除尘过程中,捕获了 99%飞灰及飞灰俘获的砷,灰平均俘获 92.3%的砷,从而减少了燃煤中砷向大气的排放量,降低了砷排放率.

3 讨论

煤中砷在燃烧过程中大部分都可释放出来,释放出来的砷大部分又可被飞灰俘获(约 92.3%左右),进而随飞灰被除尘设备俘获,很少释放到大气中去.高温燃煤电厂燃烧 1 t 含砷 5 mg/kg 左右的烟煤,排放到大气中的砷为 0.40 g 左右,其排放率为 7.70%左右;中、低温燃煤电厂燃烧 1 t 含砷 5 mg/kg 左右的烟煤,排放到大气中的砷为 0.15 g 左右,其排放率为 2.97%左右.中国每年火电厂动力用煤约 6.0×10^8 t 左右,主要为华北区和西北区的石炭~二叠纪的动力煤,以含砷量为 5 mg/kg 左右计算,其每年排放到大气中的砷为: $0.40 \text{ (g/t)} \times (6.0 \times 10^8 \text{ t} \times 70\%) + 0.15 \text{ (g/t)} \times (6.0 \times 10^8 \text{ t} \times 30\%)$ (高

表 6 煤中砷在灰化过程中的逸散规律(850)

煤号	灰分/%	原煤中砷/mg · kg ⁻¹	灰中砷/mg · kg ⁻¹	排入大气中的砷/g	砷的排放率/%
山西二电厂低砷煤	18.43	3.23	4.34	2.20	68.11
陕南高砷石煤	41.45	64.99	39.20	44.19	68.00
陕南高砷石煤	31.23	53.35	34.85	38.74	72.61
平均值	30.37	40.52	26.13	28.38	69.57

温燃煤电厂约占 70%, 中、低温燃煤电厂约占 30%), 约 195.0 t 左右。火力发电厂的除尘效率对控制大气悬浮颗粒及其中砷的排放量意义重大。

湿法除尘过程中, 高温燃煤电厂燃煤飞灰中的砷约 20%可溶解到沉淀池的水中, 而中、低温燃煤电厂燃煤飞灰中的砷约有 70%溶解到沉淀池的水中, 这是另一个不可忽视环境砷的污染源, 需要进一步的研究。高温燃煤电厂燃煤飞灰中的砷溶解到沉淀池水中的量大大低于中、低温燃煤电厂飞灰中砷的溶解量。在研究燃煤电厂燃煤砷的排放到大气中的规律时以干法除尘电厂计算更科学些, 若用湿法除尘燃煤电厂计算砷的释放量和释放率时, 应该采集除尘器前的飞灰样品, 而不是除尘后沉淀池中的飞灰(湿灰)样品。此外, 通过比较研究发现, 实验室条件下, 煤灰化过程中砷的排放率高于燃煤电厂燃煤砷的实际排放率。

致谢 衷心感谢陕西澄合矿务局魏炳仁总工程师、王碧玉高级工程师, 陕西韩城矿务局燎原煤矿高柏林高级工程师, 象山煤矿地质科和马沟渠煤矿地质科的全体地质工作者, 西安霸桥热电厂动力科的赵佑相主任, 山西煤电集团公司科技中心和山西太原二电厂煤质科的全体工作人员, 山东济南石横电厂的有关技术人员等和西安科技学院地质系 91~95 级的部分同学在采样、分析等工作中给予的大力支持和无私帮助。本工作受国家自然科学基金(批准号:40171006)、国家重点基础研究发展规划项目(G1999022212-02)、煤炭工业部跨世纪学科带头人基金(2300213)和中国科学院地理科学与资源研究所知识创新工程专项基金(SJ10G-A01-03)资助。

参 考 文 献

- Swaine D J. Why trace elements are important. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65~66: 21~23[DOI]
- Ng J C, Wang J P, Shraim A. A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 2003, 52(9): 1353~1359[DOI]
- 陈清, 卢国理. 微量元素与健康. 北京: 北京大学出版社, 1989. 182~292
- Finkelman R B, Belkin H E, Zheng B S. Health impacts of domestic coal use in China. *Proc Natl Acad Sci.*, 1999, 96: 3427~3431[DOI]
- Finkelman R B. Trace elements in coal environmental and health significance. *Biol Trace Elem Res*, 1999, 67: 197~204
- 胡省三, 成玉琪. 走新型工业化道路, 实现高效、安全、洁净、结构优化的煤炭工业. *煤矿机电*, 2003, (5): 1~3
- 范维唐. 煤炭在能源中处于什么地位. *中国煤炭*, 2001, 27(8): 5~7
- 陈鹏, 王力. 我国控制 SO₂ 排放污染的措施及成本效果评价. *东方锅炉*, 2001, (1): 18~21
- Swaine D J. Goodarzif. *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. Kluwer: Academic Publishers, 1995. 312
- Niragu J Q, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide

- contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 1998, 333: 134~139
- Davison R, Natusch D, Wallace J, et al. *Concentration on Particle Size*. Illinois: University of Illinois Press, 1974. 1107~1113
- 樊金串, 张振樵. 煤中微量元素在燃烧过程中的动态. *煤炭加工与综合利用*, 1995, (4): 12~15
- 郭英廷, 常江林. 煤中砷、氟、汞、铅、镉在灰化过程中的逸散规律. *中国煤田地质*, 1994, 6(4): 54~56
- 韩德馨主编. *中国煤岩学*. 北京: 中国矿业大学出版社, 1996. 251
- Zajusz-Zubek E, Konieczyn'ski J. Dynamics of trace elements release in a coal pyrolysis process. *Fuel*, 2003, 82: 1281~1290[DOI]
- 赵峰华, 尹金双. 燃煤产物中砷的物相研究. *中国矿业大学学报*, 1999, 28(4): 365~367
- 黄文辉, 杨起, 彭苏萍, 等. 淮南二叠纪煤及其燃烧产物地球化学特征. *地球科学*, 2001, 26(5): 501~507
- 张建平, 王运泉, 张汝国, 等. 煤及其燃烧产物中砷的分布特征. *环境科学研究*, 1999, 12(1): 27~29, 34
- 赵峰华, 任德胎, 彭苏萍, 等. 煤中砷的赋存状态. *地球科学进展*, 2003, 18(2): 214~220
- Dai S F, Ren D Y, Hou X Q, et al. Geochemical and mineralogical anomalies of the Late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin. *International Journal of Coal Geology*, 2003, 55: 117~138[DOI]
- He B, Liang L N, Jiang G B. Distributions of arsenic and selenium in selected Chinese Coal Mines. *The Science of the Total Environment*, 2002, 296: 19~26
- Ren D Y, Zhao F H, Wang Y Q, et al. Distribution of minor and trace elements in Chinese coals. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 40: 109~118[DOI]
- 陈萍, 唐修义. 中国煤中的砷. *中国煤田地质*, 2002, 14(B07): 18~24
- 周义平. 老厂矿区无烟煤中砷的分布类型及赋存形态. *煤田地质与勘探*, 1998, 26(4): 8~13
- 王起超, 邵庆春, 周朝华. 不同粒度飞灰中 16 种微量元素的含量分布. *环境污染与防治*, 1998, 20(5): 37~41
- 晏蓉, 欧阳中华. 电厂燃煤飞灰中重金属富集规律的试验研究. *环境科学*, 1995, 16(6): 29~32
- Seames W S, Wendt J O L. Partitioning of arsenic, selenium, and cadmium during the combustion of Pittsburgh and Illinois #6 coals in a self-sustained combustor. *Fuel Processing Technology*, 2000, 63: 179~196[DOI]
- Coleman S L, Bragg L J. Distribution and mode of occurrence of arsenic in coal. In: Chyi L L, Chou C L, eds. *Recent Advances in Coal Geochemistry*. *Geol Soc Am Spec Pap*, 1990, 248: 13~256
- 陈文敏, 张自绍. *煤化学基础*. 北京: 煤炭工业出版社, 1993. 13~16
- 曾勇. 中国西部地区特殊煤种及其综合开发与利用. *煤炭学报*, 2001, 26(4): 337~340
- Furimsky E. Characterization of trace element emissions from coal combustion by equilibrium calculations. *Fuel Processing Technology*, 2000, 63: 29~44[DOI]

(2004-03-03 收稿, 2004-07-22 收修改稿)