

锅炉燃煤方式对痕量元素分布的影响

余亮英, 陆继东, 张 娟, 吴 戈

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 综述了目前国内外锅炉燃烧方式对痕量元素分布的影响。测定了我国 5 台不同炉型和容量的工业锅炉底灰和飞灰中痕量元素的分布情况, 结果表明: 流化床燃烧时煤中痕量挥发性元素的蒸发较大; 不易挥发痕量元素的分布不受炉型的影响; 工业锅炉容量增大时, 痕量元素在细颗粒上富集; 飞灰颗粒越小, 富集越多。

关 键 词: 流化床; 链条炉; 痕量元素; 富集因子

中图分类号: TK16 文献标识码: A

1 引 言

在煤燃烧过程中, 痕量元素既不能被创造, 也不能被消灭。燃烧环境的不同会造成痕量元素在不同的尺寸颗粒上的重新分布, 以及发生形态的改变。虽然痕量元素在煤中的浓度小于 $100 \mu\text{g/g}$, 但是煤燃烧成为痕量元素排放的主要来源。根据 1983 年西欧、美国、加拿大和前苏联的排放物数据, Nraigu 等人估计了世界范围内各个来源的痕量金属排放^[1]。对于每种元素, 由于人类活动造成的排放占全部大气中排放物的 40%~85%, 其中电站锅炉燃煤排放了 2%~6% 的砷, 2%~3% 的镉, 14%~17% 的铬, 9%~17% 的汞等。

在煤燃烧过程中, 痕量元素会发生富集, 一些易挥发的痕量

元素, 如汞、砷、硒, 易于在热解、燃烧或者气化过程中蒸发。然后在烟气冷却过程中, 由于温度的降低, 这些痕量元素会逐步向颗粒相转化, 但仍有部分会以气相存在。痕量元素如铅、镉在燃烧过程中部分气化, 而且极易富集在具有较高比表面积的亚微米颗粒上, 最后随之逸散至大气中。因此电站尾部除尘装置对易富集到亚微米颗粒上的痕量元素的排放有很大的影响。静电除尘器 (ESP) 在各国电站的使用率高达 91%, 但是静电除尘器对直径在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 颗粒的捕获效率最低, 因次富集在这一粒径范围的痕量元素的捕获效率较低。

世界各国对痕量元素排放的关注正在不断地加强, 现在已有不少国家制定了燃烧过程中痕量元素的排放标准。在美国, 一些环境法规已经对有害废物焚烧炉 HWI (Hazardous Waste Incinerator)、城市废物焚化炉 MWI (Municipal Waste Incineration) 等一些燃烧过程中有害痕量元素的排放进行限制, 包括资源保持和回收法案 (RCRA) 和清洁空气法修正案 (CAAA)。欧盟对有害废物焚烧和城市废物焚烧有相应的排放法规, 每一个欧盟成员国可以在本国内制定更加严格的排放标准, 如德国在 1991 年提出来比欧盟

标准严格两倍以上的排放标准。

对于燃煤锅炉释放的痕量元素, 目前还没有提出排放的标准, 但是美国正在对电站锅炉排放的痕量元素进行普查和环境评估。随着人们环保意识的提高和对有害痕量元素的深入认识, 必然要对燃煤锅炉的痕量元素排放标准进行制定。目前我国只是对水体和土壤中的重金属的浓度以及冶金窑炉中 Pb 的排放有限制。

对于燃煤锅炉中痕量元素的排放以及分布, 需要有一个指标来进行衡量, 目前主要以排放因子和相对富集因子作为基础, 衡量痕量元素的排放及分布。对于排放因子, 各国采用的单位不太一样, 德国、美国和加拿大多采用热量排放值, 即每消耗单位热量释放出的污染物质, 单位为 kg/kJ , 或 $1\text{b}/10^{12} \text{Btu}$ 。而我国和其它国家多采用比率排放值, 单位为 mg/m^3 或者 ppm。式 (1) 是计算排放因子的方程^[2]:

$$EF_i = (C_i / Q_{gr}) \cdot F_i \quad (1)$$

式中: EF_i 是痕量元素 i 的排放因子, kg/kJ ; C_i 是元素 i 在煤中的浓度, $\mu\text{g}/\text{g}$; Q_{gr} 是煤的高位发热量, kJ/kg ; F_i 是排入大气的痕量元素占进入炉膛的痕量元素总量的份额。

式 (2) 是相对富集因子的计算方法^[3]:

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-11-26

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目 (G1999022212); 国家科技合作重点项目, 中法化学与环境工程研究 (2001CB711203)

作者简介: 余亮英 (1976-) 女, 湖北武汉人, 华中科技大学博士研究生。

$$ER_{ij} = \frac{C_{ij} / C_{Tj}}{C_{iR} / C_{rR}} \quad (2)$$

式中: ER_{ij} 是元素 i 在排放途径 j 中的相对富集率; C_{ij} 是元素 i 在排放途径 j 中的浓度; C_{Tj} 是参照元素在排放途径 j 中的浓度; C_{iR} 是元素 i 在参考途径中的浓度; C_{rR} 是参照元素在参考途径中的浓度。

通过对 5 台工业锅炉现场采样数据的分析, 得到不同炉型、不同负荷等因素对煤中痕量元素的分布与排放的影响。

2 锅炉现场采样

分别在 5 台锅炉取样, 各锅炉的参数见表 1。各锅炉使用煤种的工业分析和元素分析见表 2 和表 3。

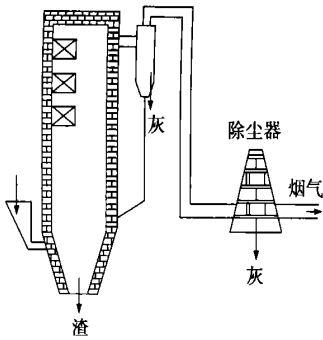


图 1 流化床锅炉简图

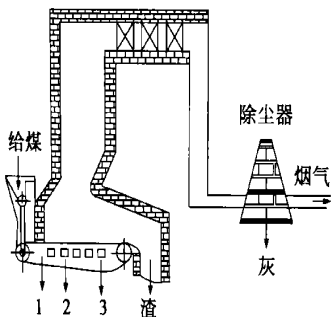


图 2 链条炉简图

江汉油田盐化工总厂的 2 号炉(炉 A)和 3 号炉(炉 B)均在满

负荷下运行, 对于 2 号流化床锅炉, 分别取了入炉前煤、2 个对称的旋风分离器下灰、锅炉底渣以及湿式除尘器后灰共 5 个样。对于 3 号链条炉, 分别取了如图 2 所示的入炉前煤、炉排 1 渣、2 渣、3 渣、炉排后渣和除尘器后灰共 6 个样。对于 C、D、E 三个链条炉分别取了入炉煤、炉排前灰、炉排后渣及除尘器后灰各 4 个样。

图 1 与图 2 分别为所选择的两种炉型(流化床锅炉和链条炉)的结构示意简图。

3 锅炉采样分析

采用 ICP—AES (电感耦合等离子体原子发射光谱)测定所取样品中的 Pb、Cd、Cr 的含量, 数据见表 4。

4 结果讨论

为了方便计算相对富集因子, 本文计算的前提是假设煤粉完全燃烧, 各灰、渣中的未燃尽炭

表 1 锅炉运行参数

编号	锅 炉	运行参数			
A	江汉油田 2 号炉(流化床)	额定蒸发量 / t · h ⁻¹	32	蒸汽压力 / MPa	3.82
B	江汉油田 3 号炉(链条炉)	额定蒸发量 / t · h ⁻¹	35	蒸汽压力 / MPa	3.82
C	SZ18—1.27—A II (链条炉)	额定蒸发量 / t · h ⁻¹	8	蒸汽压力 / MPa	1.27
D	SZ16—1.27—A II (链条炉)	额定蒸发量 / t · h ⁻¹	6	蒸汽压力 / MPa	1.27
E	DZL4—1.27—A (链条炉)	额定蒸发量 / t · h ⁻¹	4	蒸汽压力 / MPa	1.27

表 2 锅炉入炉前煤的元素分析(空干基 %)

编号	C	H	O	N	S
A、B	64.52	4.647	0.779	1.25	0.964
C	61.94	4.199	2.813	2.559	0.019
D	60.58	4.424	2.066	1.864	0.056
E	61.58	4.069	2.938	2.261	0.072

表 3 锅炉入炉前煤的工业分析(空干基 %)

编号	W	V	A	FC
A、B	2.025	26.03	25.82	48.16
C	1.48	25.80	26.99	45.73
D	1.69	26.69	29.32	42.30
E	1.50	25.64	27.58	45.28

表 4 Pb、Cd、Cr 的含量 (μg/g)

炉 A	元素	分离器				除尘器后灰	
		原煤	灰 1	灰 2	底渣		
炉 A	Pb	30.66	69.05	60.31	102.01	189.47	
	Cd	0.92	2.81	3.84	6.87	4.18	
	Cr	26.69	63.49	61.73	72.26	92.32	
炉 B	元素	原煤	炉排 1	炉排 2	炉排 3	炉排后渣	除尘器后灰
	Pb	30.66	32.35	33.60	60.14	94.51	96.90
	Cd	0.92	1.32	2.05	2.99	6.32	4.09
	Cr	26.69	47.45	55.19	56.53	70.65	65.09
炉 C	元素	原煤	炉排前灰	炉排后渣	除尘器后灰		
	Pb	32.79	45.72	40.82	107.86		
	Cd	1.56	1.45	1.64	14.10		
Cr	16.23	59.28	65.02	102.00			
炉 D	元素	原煤	炉排前灰	炉排后渣	除尘器后灰		
	Pb	22.15	66.92	60.76	165.66		
	Cd	0.56	1.70	1.64	11.33		
Cr	21.25	64.80	71.04	53.65			
炉 E	元素	原煤	炉排前灰	炉排后渣	除尘器后灰		
	Pb	31.23	52.83	47.55	134.23		
	Cd	0.64	2.03	1.60	4.60		
Cr	23.12	52.21	63.43	71.78			

为零。根据式(2)计算得到各样品的相对富集因子 ER , 如表 5 所示。

根据富集因子的定义, 如果富集因子大于 1, 则表示痕量元素在样品中是富集的, 如果富集因子小于 1, 则表示痕量元素在

表 5 相对富集因子

炉 A	元素	分离器灰 1	分离器灰 2	底渣	除尘器后灰	
ER	Pb	0.581	0.508	0.859	1.596	
	Cd	0.789	1.078	1.928	1.173	
	Cr	0.615	0.597	0.699	0.893	
炉 B	元素	炉排 1	炉排 2	炉排 3	炉排后渣	除尘器后灰
ER	Pb	0.272	0.283	0.506	0.796	0.816
	Cd	0.370	0.575	0.839	1.774	1.148
	Cr	0.459	0.534	0.547	0.683	0.630
炉 C	元素	炉排前灰	炉排后渣	除尘器后灰		
ER	Pb	0.376	0.336	0.888		
	Cd	0.251	0.284	2.439		
	Cr	0.986	1.081	1.096		
炉 D	元素	炉排前灰	炉排后渣	除尘器后灰		
ER	Pb	0.886	0.804	2.193		
	Cd	0.890	0.859	5.932		
	Cr	0.894	0.980	0.740		
炉 E	元素	炉排前灰	炉排后渣	除尘器后灰		
ER	Pb	0.467	0.420	1.185		
	Cd	0.875	0.690	1.982		
	Cr	0.623	0.757	0.856		

该样品中没有富集行为,是亏损的。从表 5 中的数据可以看出,大部分灰渣中的 Pb、Cd、Cr 的相对富集因子是小于 1 的,但是随着灰渣颗粒尺寸的变化有明显的变化趋势,特别是除尘器后灰,相对富集因子基本上都大于 1,说明在此中有富集行为。

在煤燃烧的过程中,痕量元素会被分到煤燃烧的各种不同的产物中,如底灰、飞灰和燃煤烟气。痕量元素在其中的分布受到很多因素的影响,煤中元素与无机物或有机物的亲和力控制着元素挥发性^[4~5]。研究证明,煤中亲硫和亲有机物的元素比那些亲硅酸盐的元素具有更大的挥发性^[5]。当然,还有其它的因素影响着元素的挥发性。如元素的沸点温度、煤中赋存的有关组分或是煤燃烧过程中形成的物质、以及煤的燃烧温度等等。锅炉的技术参数和颗粒控制装置也是一个重要的影响因素。挥发的元素及其化合物凝结在飞灰颗粒的表面,大部分被电子除尘器、布袋除

尘器或其它形式的除尘装置俘获。那些因不同原因没有凝结的元素随着极其细的颗粒一起以气溶胶的形式逸散到大气中。下面从几个方面来比较分析影响燃煤锅炉痕量元素分布的因素。

4.1 锅炉负荷的影响

Klika 在两台循环流化床锅炉上的实验表明^[6],锅炉负荷的改变对底灰与飞灰的质量比有影响,锅炉负荷为 100%时的底灰与飞灰的质量比是 0.72,而当锅炉负荷为 40%时,这一比例达到 12.4。而痕量元素的富集规律与底灰、飞灰之间的分割有着密切的联系,并且决定了烟气中飞灰颗粒的数量。

因此,锅炉负荷的改变会造成灰颗粒尺寸的分布变化,从而影响到痕量元素在灰中的分布。底灰的增加会提高不易挥发的痕量元素从炉膛内的去除。Klika 研究发现高负荷时,锅炉产生的飞灰与烟气都增多,而且飞灰中痕量元素的含量增大,底灰中痕量元素的浓度随负荷变化不是很明显。

4.2 锅炉炉型的影响

煤粉锅炉燃烧主要特征是炉内温度范围为 1250~1500℃,煤粉颗粒细,较短的炉内停留时间。流化床燃烧与常规的煤粉燃烧特性不同,燃烧温度低,一般在 800~950℃,但是有较长的炉内停留时间,还有强烈的气固接触。

对于链条炉来说,燃烧温度一般介于煤粉锅炉和流化床锅炉之间,炉内温度分布不均匀,煤粉颗粒较大,停留时间较长,属于固定床燃烧。而且锅炉的炉型对煤灰的分布也有较大的影响,不同的炉型,煤灰的分配比例相差很大,链条炉产生的飞灰要比煤粉锅炉和流化床少,流化床产生的灰渣比较多。

从表 5 的数据可以看到,在流化床锅炉所取的样品中,Cd 在底渣中有较大的富集,Pb 在飞灰中有较大的富集。对于江汉油田的链条炉 B,Cd 在炉排后渣中的富集最为明显,除尘器灰中也有明显富集行为,Pb 在炉排位置 1、2、3、炉排后渣以及除尘器后灰中的富集依次增强,但是没有流化床锅炉的富集行为明显,说明流化床的燃烧方式能增加部分较易挥发的痕量元素在细颗粒上的富集。Cr 在渣中的含量最高,说明在链条炉的燃烧方式中,较难挥发的 Cr 大部分留在底渣中。

对于链条炉 C、D、E 中痕量元素的分布情况,因为这三台锅炉的结构较为相似,只是锅炉的容量有所差别,锅炉容量依次是 C>D>E。一般来说,锅炉容量越大,痕量元素较易挥发,趋向于向较细的灰渣中富集。从表 4 及表 5 的数据中可以看出,Cd 在这三台锅炉中的富集规律正好符合以上这点,在炉 C 和炉 D 中飞灰中的富集较底灰中有明显的增加,炉 E 中 Cd 在飞灰中的富集因子最小。Pb 的挥发性要大于 Cd 的,因此,容量越大的锅炉越能增强痕量元素从底渣→飞灰→烟气中的流向。所以,炉 C 的 Pb 有部分进入烟气中,在飞灰中的

(下转第 123 页)

度达到 46.5 °C, 此时电堆内部的温度引起电解质膜大量蒸发脱水, 从而使膜电阻增大。在图 9 中电流大于 70 A 时, 冷却水的流量始终保持 100 L/h, 这是因为流量达到流量计满刻度。

4 结 论

(1) 制备了亲水性膜电极组件, 当采用 Nafion115 和 Nafion1135 膜且阴与阳极 Pt 的含量都为 0.5 mg/cm² 时, 单电池最大功率密度分别可达 0.19 W/cm² 和 0.24 W/cm²。

(2) 通过单电池放大试验和单电池寿命试验验证了 235 cm² 大极板流场的适用性以及电池本体性能的稳定性。

(3) 通过百瓦级电堆的装配, 验证了密封工艺在大电堆中的可行性以及双极板上集气总管均匀分配气体的能力。

(4) 当阴与阳极分别通以压力为 202.65 kPa 和 182.385 kPa 的空气和氢气且增湿温度都维持在 60

°C 时, 由 30 个有效面积为 235 cm² 的单电池装配的电堆最大输出功率可达 1 160 W。

(5) 电堆中各个单电池的电压分布均匀。

(6) 循环水温度的控制对于电堆内阻有极大的影响, 不良的循环水控制会降低电堆的输出功率。

参考文献:

- [1] 衣宝廉, 韩 明, 张恩浚, 等. 千瓦级质子交换膜燃料电池[J]. 电源技术, 1999, 23(2): 120-125.
- [2] THIRUMALIAI D, KALU E E. Design of flowfields for fuel cells[A]. *Proceedings of Electrochemical Society* [C]. 1995. 127-136.
- [3] WEST A C. Influence of rib spacing in proton-exchange membrane electrode assemblies[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 1996, 26(6): 557-565.
- [4] LEE W K, WAN ZEE J W. Effect of humidity on PEM fuel cell performance: Part I-experiments[A]. *Proceeding of the ASME, heat transfer division*[C]. 1999. 359-366.
- [5] HENTALL P L, LAKEMAN J B. New materials for polymer electrode membrane fuel cell current collectors[J]. *Journal of power source*, 1999, 80(1-2): 235-241.

(渠 源 编 辑)

(上接第 118 页)

富集降低, 但是炉 D 的飞灰中有较大的富集, 炉 E 的中飞灰中 Pb 的富集小于炉 D 的。对于挥发性较小的 Cr, 在炉 C、炉 D、炉 E 中依次在飞灰、渣和飞灰中有富集, 受锅炉容量的影响不明显。

5 结 论

通过对现场的 5 台不同炉型、不同容量的锅炉灰样中 Pb、Cd、Cr 的含量进行分析, 并计算出各部分的相对富集因子 ER, 从锅炉负荷、炉型等方面分析影响锅炉内影响痕量元素分布的因素, 得到以下结论:

流化床锅炉中 Cd 在底渣中有较大的富集, Pb 在飞灰中有较大的富集。链条炉 B 中 Cd 在炉排后渣中的富集最为明显, 除尘器灰中也有明显富集行为; Pb 在

炉排 1、2、3、炉排后渣以及除尘器后灰中的富集依次增强, 但是没有流化床锅炉的富集行为明显, 说明流化床的燃烧方式能增加部分较易挥发的痕量元素在细颗粒上的富集; Cr 在渣中的含量最高, 说明在链条炉的燃烧方式中, 较难挥发的 Cr 大部分留在底渣中。

锅炉容量越大, 痕量元素较易挥发, 趋向于向较细的灰流中富集, 越能增强痕量元素从底渣→飞灰→烟气中的富集。

5 台锅炉的分析数据都显示, 痕量元素都趋向于富集在较细的颗粒上, 所以除尘器后灰上痕量元素的富集都是最明显的。

参考文献:

- [1] NRAIGU J Q, PACYNA J M. Quantitative assessment of worldwide concentration of air, water, and soil by trace metals

[J]. *Nature*, 1988, 333(2): 134-139.

- [2] BROOKS G. Estimating air toxic emissions from coal and oil combustion sources[R]. *Radian Report to US Environment Protection*. EPA Report No. EPA-450/2-89-001, 1989.
- [3] MEIJ R. Trace element behaviors in coal-fired power plants[J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39(2): 199-217.
- [4] KLIKA Z, WEISS Z, ROUBICEK V. Calculation of element distributions between inorganic and organic parts of coal[J]. *Fuel*, 1997, 76(14-15): 1537-1544.
- [5] PIRES M, FIEDLER H, TEXEIRA E C. Geochemical distribution of trace elements in coal: modelling and environmental aspects[J]. *Fuel*, 1997, 76(14-15): 1425-1437.
- [6] KLIKA Z, BARTONOVA L, SPEARS D A. Effect of boiler output on trace element partitioning during coal combustion in two fluidized-bed power stations[J]. *Fuel*, 2001, 80(7): 907-917.

(渠 源 编 辑)

燃气轮机装置湿压缩技术的研究发展状况= **Present Status of the Research and Development of Wet Compression Technology for Gas Turbine Power Plants** [刊, 汉] / WANG Yong-qing, LI Bing-xi (Institute of Energy Science & Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(2). — 111 ~ 115

Wet compression technology represents a cost-effective and simple approach for the enhancement of gas turbine efficiency and power output as well as for the reduction of turbine exhaust pollution. The authors have briefly described the theoretical basis of wet compression, its specific features and types, the present status of its research and development both at home and abroad. In addition, its usage prospects are also predicted. **Key words:** wet compression, gas turbine power plant, present status of research and development

锅炉燃煤方式对痕量元素分布的影响= **The Impact of Coal Combustion Modes of a Boiler on the Distribution of Trace Elements** [刊, 汉] / YU Liang-ying, LU Ji-dong, ZHANG Juan, et al (State Key Laboratory on Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(2). — 116 ~ 118, 123

A broad overview is given of the impact of boiler combustion modes introduced both at home and abroad on the distribution of trace elements. Measurements were taken of the distribution of trace elements in bottom ash and fly ash for five Chinese industrial boilers of different models and power ratings. The results of the measurements indicate that fluidized bed combustion can lead to an enhancement of evaporation of volatile trace elements and the distribution of trace elements not tending to volatile will not be affected by the specific type of boilers. With the increase in power capacity of industrial boilers an enrichment of trace elements can be observed in fine particles. The smaller the fly ash particle size, the higher will be the enrichment of the trace elements. **Key words:** fluidized bed, stoker, trace element, enrichment factor

千瓦级质子交换膜燃料电池电堆的实验研究= **Experimental Study of a PEM (Proton Exchange Membrane) Fuel Cell Stack of 1 kW Class** [刊, 汉] / HU Ming-ying, ZHU Xin-jian, CAO Guang-yi (Fuel Cell Research Institute under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030), GU An-zhong (Institute of Refrigeration and Cryogenics Engineering under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(2). — 119 ~ 123

A large-capacity PEM (proton exchange membrane) fuel cell stack of 1 kW class has been developed by the authors. During experiments hydrophilic membrane electrode assemblies were prepared. By making use of membranes of Nafion 115 and Nafion 1135 and with the Pt content of cathode and anode both being assessed at 0.5mg/cm² the maximum power density of a single cell can respectively attain 0.19 w/cm² and 0.24 w/cm². Through an enlargement test and a stability test of a single cell verified were the feasibility of a bipolar-plate flow field of the cell stack and the stable performance of the cell proper. By way of assembling a cell stack of 100watt class the feasibility of sealing technology in a cell stack of 1 kW class and the ability of a gas manifold to achieve gas uniform distribution on a bipolar plate have been verified. Finally, it is shown that the maximum output power of the PEM cell stack composed of 30 single cells each with a reaction area of 235 cm² may attain 1160w. **Key words:** fuel cell of proton exchange membrane, cell stack, membrane electrode assembly

低流速净蒸汽产生点模型预测过冷沸腾空泡率= **Prediction of Subcooled-boiling Void Fraction by Means of a Model Based on a Low Flow-rate Net Vapor Generation (NVG) Point** [刊, 汉] / SUN Qi (National Key Laboratory