

西安城区燃煤锅炉颗粒物排放特征研究*

张朋^{1,2} 谭厚章^{1,2} 曹瑞杰¹ 王毅斌¹ 阮仁晖¹ 韩瑞午¹

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院 热流科学与工程教育部重点实验室 西安 710049; 2. 浙江西安交通大学研究院 杭州 311215)

摘要: 针对西安市雾霾频发,在集中供热期利用冷凝法收集了5台燃煤锅炉排放的湿烟气中的冷凝液,分析了湿烟气中颗粒物的排放特征。实验结果表明:5台锅炉排放的烟气中可溶性盐的浓度为0.92~10.59 mg/m³,不溶性颗粒物浓度为0.46~6.31 mg/m³,供热燃煤锅炉的可溶性盐和不溶性颗粒物的排放量明显高于电厂燃煤锅炉。水溶性盐中主要成分含有SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻以及Ca²⁺,其中SO₄²⁻含量最高,质量分数为55.69%~66.84%。根据现场测试结果和西安城区燃煤锅炉的燃煤量推算:当静风天气持续48 h时,分别以300、500 m的空间高度为基准,计算得出燃煤锅炉排放的可溶性盐对西安城区大气中颗粒物浓度的贡献量分别为6.6、3.96 μg/m³。

关键词: 西安城区; 燃煤锅炉; 颗粒物; 排放特征; 贡献量

DOI: 10.13205/j.hjgc.201809014

EMISSION CHARACTERISTICS OF PARTICULATE MATTER FROM COAL-FIRED BOILERS IN XI'AN CITY

ZHANG Peng^{1,2}, TAN Hou-zhang^{1,2}, CAO Rui-jie¹, WANG Yi-bin¹, RUAN Ren-hui¹, HAN Rui-wu¹

(1. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, MOE, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Research Institute of Xi'an Jiaotong University, Hangzhou 311215, China)

Abstract: For the spate of haze in Xi'an, by the condensation method, condensed fluid was collected from wet flue gas emitted by 5 boilers during the central heating period. And emission characteristics of particulate matter were analysed. Results demonstrated that the concentration of soluble salt and insoluble particulate matter in the flue gas were in the range of 0.92~10.59 mg/m³ and 0.46~6.31 mg/m³, respectively, whose concentration levels were higher in heating coal boiler than in power plant boiler. Components of soluble salt mainly involved SO₄²⁻, NH₄⁺, Cl⁻ and Ca²⁺. SO₄²⁻ was the most abundant component among soluble salt, with the mass fraction of 55.69%~66.84%. According to field measurement results and coal consumptions of coal-fired boilers in Xi'an City, it was estimated that in calm wind weather, soluble salt from coal-fired boilers contributed 6.6 μg/m³ and 4.0 μg/m³ to the concentrations of particulate matter in the atmosphere respectively based on spatial height of 300 m and 500 m within 48 hours.

Keywords: Xi'an City; coal-fired boilers; particulate matter; emission characteristics; contribution

0 引言

西安市是我国雾霾污染比较严重的主要城市之一。统计结果表明,在2016—2017年冬季集中供热期,西安市大气中PM₁₀日平均浓度为216 μg/m³,超过了周边的兰州(181 μg/m³)、郑州(191 μg/m³)、太原(176 μg/m³)等城市。大气中高浓度的颗粒物给当地居民的健康带来了不利影响。研究表明:颗粒物(尤其是细颗粒物)可以通过呼吸作用进入人体,对

呼吸系统和心血管系统有较大的危害^[1]。颗粒物因其重要组分为水溶性离子,也将给大气环境造成显著影响,研究发现,水溶性离子因具有很强的吸水性,不仅对气溶胶的特性、云的形成与发展以及大气降水的酸碱度具有很大的影响,而且也是降低大气能见度的重要因素^[2]。沈振兴等^[3]对西安市大气中细颗粒物的污染水平及水溶性组分的特征及来源进行研究。夏永军等^[4]对西安市燃煤锅炉排放的PM_{2.5}与PM₁₀的组分进行了研究。然而关于西安市不同燃烧方式和烟气净化方式下的燃煤锅炉的颗粒物排放特征的

* 国家自然科学基金(91544108);浙江省重点研发计划(2018C03036)。

收稿日期:2017-09-06

相关研究报道较少。

本研究利用自行建立的燃煤锅炉湿烟气中冷凝液采集系统,在冬季集中供热期选择5台燃煤锅炉,对其排放的颗粒物进行了测定。并对燃煤锅炉对西安城区大气颗粒物浓度的贡献量进行了评估。本研究内容对西安城区燃煤锅炉排放清单的建立以及大气颗粒物源解析工作具有重要的参考价值。

1 试验部分

1.1 研究对象的选择

2016年,共统计西安城区燃煤锅炉101台,锅炉容量为20~1 025 t/h,不同炉型及烟气净化方式的锅炉台数占比见图1。炉型包括煤粉炉、链条炉及循环流化床锅炉。随着环保要求的越来越严格,这些锅炉绝大多数都配备了高效烟气净化装置。脱硝方式包括SNCR、SCR、低氮燃烧和液相氧化吸收法。除尘设备以布袋除尘器为主,占71%;其次是静电除尘器,占16%;并且有44%的燃煤锅炉配备了湿式电除尘器。脱硫方式主要为石灰石-石膏法,占71%;其次是氧化镁法,占到24%;另外还有双碱法等。

本研究选取5台燃煤锅炉进行测试,其基本信息见表1。燃料的工业分析结果见表2。测试的目标锅

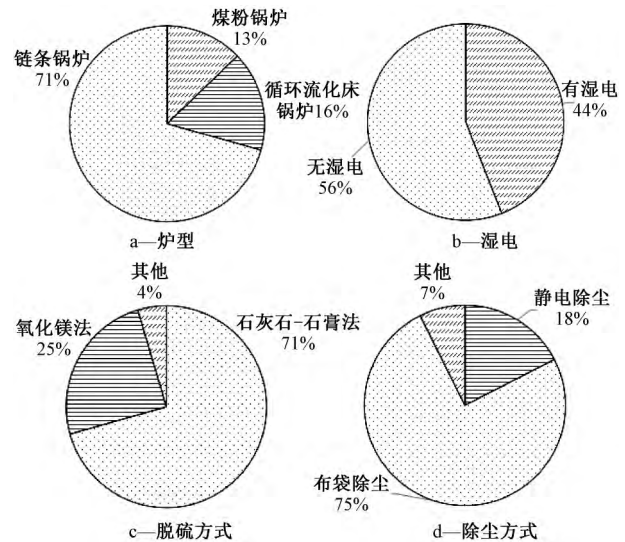


图1 不同炉型及烟气净化方式的锅炉台数占比

Fig. 1 The percentages of boilers with different furnace profiles and smoke purification ways

炉容量为20~1 905 t/h,炉型主要涉及链条炉、煤粉炉和循环流化床锅炉。在烟气净化设备方面,除尘方式包括布袋除尘+湿式电除尘、陶瓷多管+湿式电除尘以及静电除尘+湿式电除尘的除尘方式;脱硫方式包括石灰石-石膏法、氧化镁法和双碱法。

表1 测试锅炉的基本情况

Table 1 General information of the tested boilers

锅炉序号	测试点位	锅炉类型	锅炉容量/(t·h ⁻¹)	锅炉负荷/%	脱硝方式	除尘方式	脱硫方式
1	供热站	链条炉	20	90	SNCR	陶瓷多管+湿电	双碱法
2	供热站	链条炉	40	100	SCR+SNCR	布袋+湿电	氧化镁法
3	供热站	CFB	220	70	SCR+SNCR	布袋+湿电	石灰石/石膏法
4	供热站	链条炉	100	80	SCR+SNCR	布袋+湿电	氧化镁法
5	电厂	煤粉炉	1 905	100	SCR	静电+湿电	石灰石/石膏法

表2 煤质工业分析

Table 2 Proximate analysis of coal %

项目	锅炉1	锅炉2	锅炉3	锅炉4	锅炉5
水分	6.5	8.9	6.3	11.4	15
挥发分	27.3	27.2	26.2	32.6	36.5
固定碳	44.9	35.9	55.1	45.1	40
灰分	21.3	28.0	12.4	10.9	8.5
硫分	0.59	0.28	0.44	0.37	0.45

1.2 采样方法

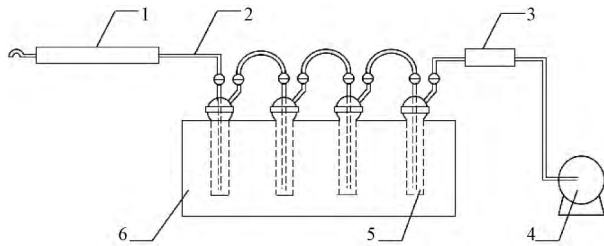
为了采集到有代表性的样品,本研究参考了EPA Method 202采集可凝结颗粒物的方法原理,设计建立如图2所示的燃煤锅炉湿烟气冷凝液的采样装置。取样装置主要由取样枪、连接管、吸收瓶、冰水浴、干燥管和真空泵组成。为防止烟气中的水蒸气冷凝在取样枪及连接管管壁上,将取样枪加热到120℃且取

样枪与吸收瓶之间的连接管采用保温措施;为了使烟气中的水蒸气充分凝结,本实验采用4个吸收瓶;取样的动力装置采用可以记录烟气累计流量的真空泵。

本次实验的采样点布置在湿电后的烟道上,代表已控制状态下燃煤锅炉向大气环境释放颗粒物的情况。此处的烟温为40~60℃,烟气处于饱和或过饱和状态。烟气首先通过取样枪加入到放在冰水浴中的吸收瓶内快速冷却,水蒸气以细颗粒物为凝结核发生异相成核凝结与凝并作用,促使细颗粒物长大,然后颗粒物被吸收瓶捕集。此种方法采集到的颗粒物,既包括可过滤性颗粒物,也包括可凝结性颗粒物。

1.3 样品分析方法

每次采集的冷凝液放在低温洁净的冷藏箱内进行保存,然后进行化验分析。用离子色谱法对冷凝液



1—加热取样枪; 2—连接管; 3—干燥剂; 4—真空泵;
5—吸收瓶; 6—冰水浴。

图2 采样系统示意

Fig.2 Flow chart of the sampling system

中各水溶性离子的浓度进行测定,并得到了冷凝液中水溶性离子的总浓度;将冷凝液在105℃下烘干后,称量残留物的质量,得到冷凝液中总颗粒物的浓度;总颗粒物与水溶性离子浓度之差即为不溶性颗粒物浓度。所取得冷凝液中含有一定量的硫酸,其来源于烟气中原有的硫酸以及SO₂在冷凝液中转化形成的硫酸。根据电荷守恒原理,可以分别得到冷凝液中可溶性盐和硫酸的浓度。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物浓度及组成

烟气中颗粒物浓度可由式(1)计算得到。

$$C = \frac{m}{V_{\text{snd}}} \cdot \frac{\alpha}{\alpha'} \quad (1)$$

式中: C 分别为标况干烟气中颗粒物的折算浓度,mg/m³; V_{snd} 为标况干烟气体积,m³; m 分别为 V_{snd} 标况干烟气的冷凝液中颗粒物的质量,mg; α 和 α' 分别为烟气中的空气过剩系数和排放标准中规定的过量空气系数。

由冷凝法测得的燃煤锅炉排放的各种颗粒物浓度如图3所示。5台燃煤锅炉排放的可溶性盐、不溶性颗粒物和硫酸浓度分别为0.92~10.59,0.46~6.31,0.76~20.66 mg/m³,其中供热燃煤锅炉的排放浓度均明显高于电厂燃煤锅炉。样品测试过程中发现,随着冷凝液存放时间的增长,冷凝液中的SO₄²⁻的浓度有所增加,此结果与文献[5]的结论类似,这说明冷凝液中存在一定量的SO₃²⁻。这主要由于在用冷凝法取样的过程中,烟气中的一部分SO₂会溶解于冷凝液中形成SO₃²⁻,SO₃²⁻进一步被氧化生成SO₄²⁻。所以冷凝液中的硫酸来源于烟气中原有的硫酸和SO₂转化成的硫酸。与冷凝法取样过程类似,在大气温度低、相对湿度较大的静稳天气下,燃煤锅炉的湿烟气从烟囱向大气中排放的过程中,烟气中水蒸气凝

结成液滴而形成“白烟”,烟气中残余的部分SO₂会溶解在这些液滴中而形成H₂SO₃。由于在上述气象条件下,液滴在大气中存在的时间较长,且H₂SO₃比SO₂具有更强的还原性,H₂SO₃很容易被大气中的氧化性物质(如NO_x、H₂O₂、O₃等)氧化成H₂SO₄,所以燃煤锅炉排放的湿烟气所形成的“白烟”可能会促进SO₂向二次颗粒物的转化。

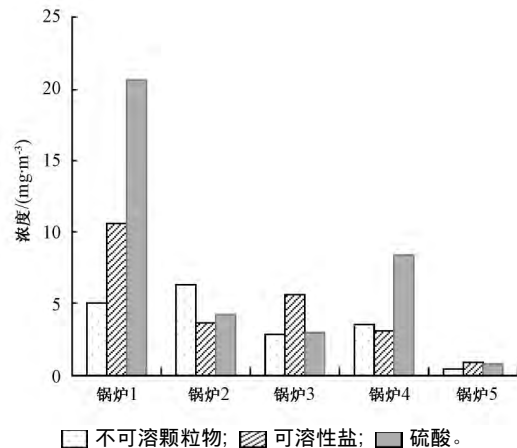


图3 烟道中颗粒物的浓度

Fig.3 Particle concentration measured in the gas flue

烟气可溶性盐中K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻以及SO₄²⁻的实际排放浓度以及质量分数分别见图4和图5。5台燃煤锅炉排放的可溶性盐主要含有SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻以及Ca²⁺,其所占可溶性盐质量分数之和均超过了90%。其中,SO₄²⁻含量最高,质量分数为55.69%~66.84%。锅炉3和锅炉5排放的可溶性盐中Ca²⁺的质量分数高于其他3台锅炉,这主要是由于这两台锅炉采用的是钙法脱硫。可溶性盐中K⁺、Na⁺、Mg²⁺和NO₃⁻的质量分数均较低。锅炉1的Na⁺排放浓度为0.153 mg/m³,分别是锅炉2、锅炉3、锅炉4、锅炉5排放浓度的15.3、50、153倍,可见双碱法脱硫方式显著增加了Na⁺的排放浓度。而锅炉2和锅炉4两台锅炉并未因为使用MgO脱硫剂而增加Mg²⁺的排放浓度。可溶性盐中含有较多的NH₄⁺,其主要来源于脱硝时喷入的还原剂NH₃,锅炉1的NH₄⁺的排放浓度为1.426 mg/m³,高于其他4台锅炉,造成这种结果的可能原因,一方面SNCR的氨逃逸量一般要大于SCR+SNCR,从而导致更多的NH₃与烟气中SO₃、H₂O等反应生成(NH₄)₂SO₄及NH₄HSO₄等铵盐,另一方面烟气中铵盐多以微细颗粒物形式存在^[6],陶瓷多管除尘器对

其脱除效率小于袋式除尘器。

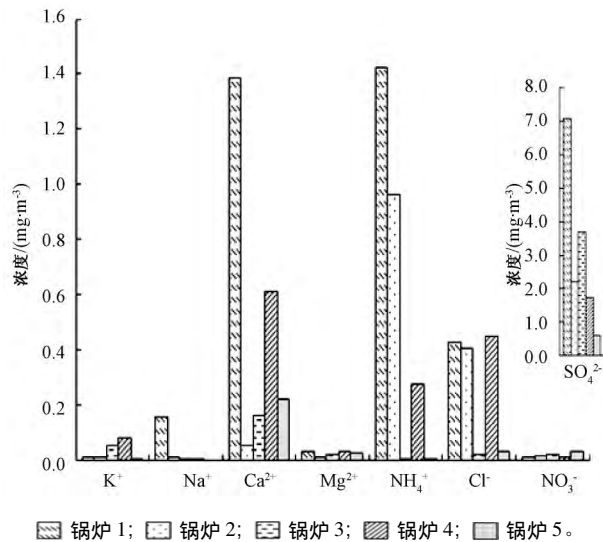


图4 可溶性盐中各离子的排放浓度

Fig. 4 Emission concentration of each ion in soluble salts

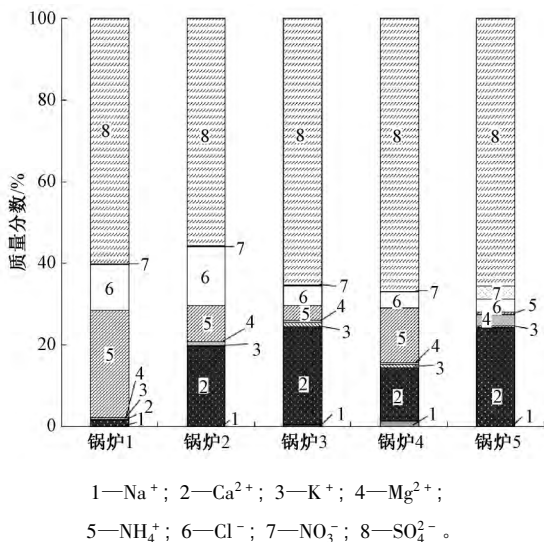


图5 可溶性盐中各离子的质量分数

Fig. 5 Mass fraction of each ion in soluble salts

2.2 燃煤锅炉的颗粒物排放因子及对西安市雾霾的贡献率

2.2.1 燃煤锅炉的颗粒物排放因子

基于现场实测数据,根据式(2)计算出5台燃煤锅炉颗粒物的排放因子,见表3。

$$EF_i = \frac{V_i \cdot C_i}{M_i} \times 10^{-6} \quad (2)$$

式中: EF_i 为锅炉 i 排放的可溶性盐或不溶性颗粒物的排放因子, kg/t ; V_i 为锅炉 i 标况干烟气流量, m^3/h ; C_i 为锅炉 i 烟气中可溶性盐或不溶性颗粒物浓度, mg/m^3 ; M_i 为锅炉 i 的燃料消耗率, t/h 。

表3 燃煤锅炉颗粒物排放因子

项目	锅炉1	锅炉2	锅炉3	锅炉4	锅炉5
可溶性盐排放因子	0.088	0.031	0.047	0.026	0.0076
不溶性颗粒物排放因子	0.042	0.053	0.024	0.029	0.0039

2.2.2 燃煤锅炉的颗粒物排放总量计算

通过统计和查询资料,确定西安城区燃煤锅炉的日燃煤量,结合表3中各锅炉的排放因子,推算出西安城区燃煤锅炉颗粒物的日排放量。由于供热燃煤锅炉和电厂燃煤锅炉的颗粒物排放水平的差别较大,所以将两类燃煤锅炉的颗粒物排放量分开计算。颗粒物排放总量按式(3)计算,统计与计算结果见表4。在集中供热期,燃煤锅炉每天燃煤量大约为48 731 t/d ,可溶性盐与不溶性颗粒物日排放量分别为818, 705 kg/d 。

$$Q = M \cdot EF \quad (3)$$

式中: Q 为供热燃煤锅炉或电站燃煤锅炉颗粒物日排放量, kg/d ; M 为供热燃煤锅炉或电站燃煤锅炉每天的总燃煤量, t/d ; EF 为供热燃煤锅炉或电站燃煤锅炉可溶性盐或不溶性颗粒物的排放因子, kg/t 。

表4 燃煤锅炉日燃煤量及颗粒物日排放量

Table 4 Daily coal consumption and particulates emission of boilers with different desulfurization ways

锅炉类别	燃煤量/ ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$)	可溶性盐 日排放量/ ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$)	不溶性颗粒物 日排放量/ ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$)
供热燃煤锅炉	16 511	572	580
电厂燃煤锅炉	32 220	246	124
合计	48 731	818	705

2.2.3 燃煤锅炉对西安城区雾霾的贡献量

污染源对大气颗粒物浓度贡献量的大小不仅受其颗粒物排放的影响,还与气象条件有关^[7]。即使同样的雾霾天气,由于气象条件不同,最终的源贡献量也可能存在较大差异。为了研究方便,本文在静风天气下对燃煤锅炉对西安城区雾霾的贡献量进行估计。在静风天气下,假设燃煤锅炉排放的颗粒物只在西安城区范围内、烟囱的有效高度下的大气容积内进行均匀扩散并且忽略颗粒物沉降。在静风天气下,西安城区燃煤锅炉烟囱的有效高度在300~500 m,本文只对燃煤锅炉排放的颗粒物在300 m和500 m以下的大气容积内扩散情况下的贡献量进行估计;静风天气的持续时间分别取1, 2, 3 d;西安城区燃煤锅炉贡献量按式(4)计算,计算结果见表5。

$$a = \frac{Q \cdot t}{S \cdot h} \times 10^9 \quad (4)$$

式中: a 为燃煤锅炉对西安城区雾霾的贡献量, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Q 为西安城区燃煤锅炉颗粒物日排放量, kg/d ; t 为静风天气的持续天数, d ; S 为西安城区面积, m^2 , 取 $8.26 \times 10^8 \text{m}^2$; h 为烟囱有效高度, m 。

表5 燃煤锅炉对西安城区大气颗粒物浓度的贡献量

Table 5 Contributions of particulate matter concentration from coal-fired boilers to the atmosphere in Xi'an City

空间高度/m	静风时间1天		静风时间2天		静风时间3天	
	300	500	300	500	300	500
可溶性盐浓度贡献量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	3.3	1.98	6.6	3.96	9.9	5.94
不溶性颗粒物浓度贡献量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	2.85	1.71	5.7	3.42	8.55	5.13

由表5可知:静风天气的持续时间为48 h,分别以300、500 m的空间高度为基准,计算得出燃煤锅炉排放的不溶性颗粒物对西安城区大气中颗粒物浓度的贡献量分别为5.7、3.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,可溶性盐对西安城区大气中颗粒物浓度的贡献量分别为6.6、3.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。随着静风天气持续时间的增加,贡献量将会成比例的增加。

3 解决方案

虽然西安城区的燃煤锅炉绝大多数都安装了高效烟气净化装置,但其排放的颗粒物对西安城区大气颗粒物浓度的贡献量仍然是不可忽视的。为了进一步脱除湿烟气中的颗粒物,可以采用与冷凝法相似的原理将燃煤锅炉排放的湿烟气进一步降温,使得烟气中的水蒸气以细颗粒物为凝结核进行凝结,促使细颗粒物长大、凝并被脱除。本课题组利用与冷凝法类似的原理,同时考虑到惯性碰撞、拦截、布朗扩散和热泳力作用开发出了一种湿式相变凝聚器^[8-9]。在国电常州发电有限公司660 MW机组示范工程的运行结果表明,满负荷下湿式相变凝聚器能够将 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 的脱除效率提高约5%、10%,并将Hg与As的脱除能力提高了4.18、2.82倍,且能有效脱除主要的可凝结颗粒物 SO_3 与 H_2SO_4 蒸气^[8]。在当前雾霾污染形势严峻的情况下,采用湿烟气中蒸汽凝结的方法对于降低污染物排放和减轻雾霾将十分有效。

4 结论

1) 在静风天气持续48 h时,分别以300、500 m的空间高度为基准,计算得出燃煤锅炉排放的可溶性盐对西安城区大气颗粒物浓度的贡献量分别为6.6、3.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,不溶性颗粒物的贡献量分别为5.7、

3.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。随着静风天气持续时间的增加,贡献量将会成比例增加。

2) 在大气温度低、相对湿度大的静稳天气下,燃煤锅炉排放的湿烟气所形成的白烟可能会促进 SO_2 向二次颗粒物转化。

3) 可溶性盐中主要含 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 以及 Ca^{2+} ,其中 SO_4^{2-} 含量最高,质量分数可达55.69%~66.84%, NH_4^+ 主要来源于脱硝系统SNCR和SCR的过度氨逃逸。

4) 为了进一步降低燃煤锅炉颗粒物的排放浓度,可以采用与冷凝法类似的原理将燃煤锅炉排放的湿烟气中的蒸汽进行凝结,促使细颗粒物长大并将其脱除。

致谢:

感谢清华大学热能工程系姚强教授对本研究的指导与帮助!

参考文献

- [1] 杨素霞,曹军骥,沈振兴,等. 西安冬、夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子的变化特征[J]. 环境化学,2012,31(8): 1179-1188.
- [2] 郭兴明,郝吉明,段雷,等. 大容量燃煤电站锅炉水溶性离子排放特征[J]. 清华大学学报(自然科学版),2006,46(12): 1991-1994.
- [3] 沈振兴,李丽珍,杜娜,等. 西安市春季大气细粒子的质量浓度及其水溶性组成的特征[J]. 生态环境,2007,16(4): 1193-1198.
- [4] 夏永军,黄学敏,宋文斌,等. 西安市燃煤锅炉排放颗粒物中 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的组分研究[J]. 环境污染与防治,2017,39(2): 207-211.
- [5] 梁云平,王则武,马召辉,等. 燃煤锅炉湿法脱硫烟气中颗粒物排放特征[J]. 中国环境监测,2016,32(5): 35-39.
- [6] 张玉华. 燃烧烟气SCR脱硝对细颗粒物排放特性影响的试验研究[D]. 南京:东南大学,2015.
- [7] 邱立民. 城市大气中颗粒物源解析的不确定性研究[D]. 长春:吉林大学,2012.
- [8] 谭厚章,熊英莹,王毅斌,等. 湿式相变凝聚器协同多污染物脱除研究[J]. 中国电力,2017,50(2): 128-136.
- [9] 谭厚章,熊英莹,王毅斌,等. 湿式相变凝聚技术协同湿式电除尘器脱除微细颗粒物研究[J]. 工程热力学,2016,37(12): 2710-2714.

第一作者:张朋(1989-),男,硕士研究生,主要从事工业炉窑颗粒物排放特征研究工作. 1164716878@qq.com

通信作者:谭厚章(1965-),男,博士,教授,研究方向为煤的高效清洁燃烧及污染防治、微细粉尘高效相变脱除。