

火力发电厂燃煤过程中 元素在各产物中的分布

杨绍晋 钱琴芳

(中国科学院高能物理所)

姜 镇 王 城

(天津市第一发电厂)

袁 纪 文

(天津市环境保护监测站)

能源问题已成为当代举世瞩目的问题。我国煤炭资源丰富，已探明的储量有六千亿吨，占世界第三位。因此，煤炭不论现在或将来相当长的时期内都是我国能源构成的主要部分。煤的燃烧除了产生大量的有机化合物及二氧化硫等排入大气污染环境外，还有一些煤中固有的微量元素，在燃烧过程中以气体或飞灰形式排放于大气，变成了悬浮颗粒（飘尘）而对环境造成危害。为了说明空气污染的来源以及燃煤对大气污染的影响，测定煤、飞灰以及大气飘尘的成分是必要的。

从全国煤的消耗情况来看，火力发电厂耗煤量是较大的。如天津市第一发电厂是天津市耗煤量较多的单位，也是天津市大气污染的主要来源之一。我们用仪器（不破坏）中子活化分析法对天津市第一发电厂锅炉用煤、燃烧产生的炉灰、烟道飞灰以及厂区附近的大气飘尘进行了分析测定，研究了发电厂燃煤过程中元素在各个产物之间的分布，为判别煤对大气污染的影响提供一些依据。

一、实验部分

1、样品的采集与制备

本工作从1980年12月12日至14日连续三天在天津市第一发电厂进行采样。每天取样三次：9:00—11:00；12:30—14:30；15:00—17:00。在同一时间内取5号炉送锅炉燃烧的煤粉，燃烧后产生的炉灰，入口灰（除尘器前），出口灰（除尘器后）以及湿灰（除尘器淋洗下来的烟道入口灰）。与此同时，在厂区内外顺风方向30米、500米、600米以及背风方向30米处采集大气飘尘样品。

取来的煤、炉灰、入口灰、出口灰及湿灰，在80℃干燥后，分别称取30毫克左右，包在新华滤纸内，外用两层高纯铝箔包严，备照射。

飘尘样品系用KB—120型大气采样器采集，滤膜为新华滤纸。采集样品后的滤纸将其折

叠压紧,外用两层高纯铝箔包好,备照射。

2、标准的制备

根据待测元素的核性质及化学性质,将标准分成6个混合多元素组。各组标准的制备均采用将已知量高纯度的标准溶液滴在6层直径为9mm的滤纸上,放在干燥器内凉干后,用两层高纯铝箔包好。

标准参考物煤SRM—1632放在 P_2O_5 干燥器内24小时后,称取50mg左右包在新华滤纸内,外用两层高纯铝箔包严。

3、照射

样品、标准及标准参考物盛于同一照射铝罐内,放入中国科学院原子能研究所重水反应堆反射层管道内照射20小时,中子通量为 5×10^{13} 中子/厘米²·秒。

4、放射性测量及数据管理

本工作用SCORPIO—3000程控Ge(Li) γ 谱仪进行不破坏分析。探测器的有效体积为136cm³,分辨率及相对效率分别为1.88KeV及28% (均对⁶⁰Co的1332KeV γ 射线而言),峰康比为55.5/1。

照射后的样品根据各个待测核素的半衰期,用不同的衰变时间测得每个样品的 γ 能谱,由SCORPIO处理机获取谱数据,贮存到系统的硬磁盘中,然后由PDP11/04计算机进行数据处理。谱数据处理是用全计算机化数据处理程序—GELI—F(1),该程序不仅能实现谱分析功能,而且能自动完成衰变校正、几何校正以及干扰能峰的扣除,最终计算并打印出样品中各种元素含量的分析结果。本工作选用的各核素 γ 能量及测量条件详见文献(2)。

由于⁴⁶Sc的1120KeV能峰较强,对⁶⁵Zn的1115KeV能峰有干扰,本工作用SPECTR程序进行重峰分析后计算Zn的含量。¹⁸⁷W改用685KeV能峰进行测定。

为了检验方法的准确度,在分析样品的同时,测定了美国国家标准局标准参考物SRM—1632煤,并与文献鉴定值作了比较(见表1),大多数元素结果符合良好。Ga、Nd、Zn、Ta 4个核素由于计数率低,测量统计误差大,因此相对偏差偏大。

二、结果与讨论

1、燃煤过程中元素在各产物间的分布

表2列出了煤、炉灰、入口灰、出口灰及湿灰中29个元素的浓度及其在各产物之间的浓度比。从列出的数据可以看出各种元素在各产物中均相应存在,只是浓度有所变化。根据元素的浓度以及浓度比,可将这些元素划分为二种分配情况。第一类18个元素——La、Ce、Eu、Sm、Nd、Tb、Yb、Sc、Hf、Rb、Cs、Sr、Fe、Cr、Th、Ta、K、W——大部分留在炉灰中, $[X]_{\text{炉灰}}/[X]_{\text{煤}} \geq 2.2$ (煤燃烧后的产灰率为33%),这类元素在入口灰与炉灰之间的浓度比,除了W、Yb、Tb、Sc、Ta、Th稍大外,其它元素比较接近, $[X]_{\text{入口灰}}/[X]_{\text{炉灰}} \leq 1.4$ 。第二类5个元素—As、Se、Sb、Br、Zn—部分留在炉灰中, $[X]_{\text{炉灰}}/[X]_{\text{煤}} \leq 1.5$,这类元素在入口灰中的浓度相对于炉灰是有富集的, $[X]_{\text{入口灰}}/[X]_{\text{炉灰}} \geq 6.1$ 。第三类元素Ga、U、Na、Ba、Co、Lu,在我们实验结果基础上,尚不能确定属于那一类,不过是介于一、二类两种分配性质之间。

上述分类情况说明在燃烧过程中,煤的成分以一定的浓度比分配于各个产物之间。这个比例与煤中原先的元素比例不同,它进行了重新分配,这可能是由元素的地球化学和物理化学性质所决定的,而与燃烧装置的操作情况关系不大。

根据 Goldschmit 的地球化学分类, 第一类元素是属于亲石元素, 它们是形成地壳的主要组分, 在煤中与矿物组分结合在一起, 在燃烧过程中不分解, 熔化后形成炉灰和飞灰, 所以, 这类元素在飞灰的大颗粒中浓度较高。第二类元素是属于亲铜元素, 亦称亲气元素, 与煤的有机或生物成分结合在一起。在燃烧时, 元素与有机体之间的化学键被破坏, 变成挥发性物质, 分散在烟道气流中, 然后冷凝或吸附在飞灰上, 所以第二类元素在飞灰的小颗粒中浓度较高, 可富集6—49倍。第三类元素的性质是介于亲石元素与亲铜元素之间。

亲气(铜)元素在飞灰中的浓度较在炉灰中的高以及它与颗粒大小的关系可根据 Natu-sch(3) 提出的挥发—冷凝或吸附的机制予以说明: 第一类元素在燃烧区是不挥发的, 它们生成较均匀分布的熔融物—炉灰和飞灰, 所以在炉灰、入口飞灰及出口飞灰之间只显示出较小的浓度比。第二类元素在火力发电厂锅炉燃烧温度为1600℃时, 它是挥发性的。因为炉灰在锅炉的燃烧区很快地被移开, 所以没有机会冷凝在炉灰上。当它们进入烟道被冷凝时, 于是就吸附在飞灰上。因此, 第二类元素在炉灰中的浓度低, 而在飞灰中的浓度高。由于冷凝—吸附是表面作用, 所以第二类元素在小颗粒上的浓度就要比大颗粒上的高。

2、大气排放

(1) 本工作测定了煤、炉灰及飞灰中各元素的浓度, 根据已测得的这些数值, 按照天津发电厂设计指标中, 各个产物的比例关系:

$$\text{煤} - 33\% \text{煤渣} \begin{cases} 15\% \text{炉灰} \\ 85\% \text{入口灰} \end{cases} \begin{cases} \text{通过} \\ \text{水膜除尘器} \end{cases} \begin{cases} 20\% \text{出口灰 (排入大气)} \\ 80\% \text{湿灰 (进入灰池)} \end{cases}$$

可以进行物料平衡的计算, 其结果列于表3。计算结果表明大部分元素在入口灰中的量与出口灰加湿灰的总量之比接近于1, 基本达到平衡。但是, As、Se、Sb、Br、Zn五个元素在这两者之间的比例大于2.6(说明这些元素大部分以气体或细颗粒形式排入大气)。根据发电厂全年耗煤量即可计算出各元素的年排放量。

(2) 本工作在取煤、炉灰及飞灰的同时, 在厂区附近, 顺风方向30、500、600米以及背风方向30米处分别收集大气飘尘样品。现将12月12日15时收集的样品分析数据及其富集因子列于表4。从列出的数据可以看出飘尘中的元素浓度在顺风方向随着距离而逐步扩散稀释, 厂区内顺风方向要比背风方向高。我们用元素的平均地壳丰度(4), 以Sc为归一元素计算了飘尘中元素的富集因子(EF), 大多数元素的EF值都接近于1, Ga和W稍高些, 而As、Se、Sb、Br、Zn的EF值大于10, 说明这不是自然界本身活动所造成, 而是有人为污染源存在。这些在大气中富集的元素与发电厂燃煤排放的元素是一致的, 证实了发电厂燃煤排放的这些挥发性元素使周围大气环境中浓度增高。由于排放出去的飞灰颗粒其粒度在5微米以下的约占93%, 其中主要沉积于肺的1微米以下的粒子占32.5%(6)。因此, 发电厂排出的飘尘对人体健康的影响, 有待进一步调查研究。

(3) 从表4列出的富集因子可以看出, 亲气(亲铜)元素在背风方向的EF值较顺风方向的大, 与元素浓度分布情况相反。出现这种现象是由于亲气元素和亲石元素在不同粒级中的分配引起的结果。亲气元素富集在较小的颗粒中并可能被迁移到较远的地方去。亲石元素一般在较大的颗粒中浓集, 大颗粒沉降几率要比小颗粒大。根据Ragaini(6)测定发电厂烟囱排出的飞灰, Sc是富集在大颗粒上, 因此在顺风方向, 烟囱排出的飞灰由于受到风力的作用, 大颗粒与小颗粒一起被输送。大颗粒受重力作用先于小颗粒在附近降落, 所以, 顺风方向Sc的浓度比背风方向相应就高, 因而会出现背风方向元素浓度低而富集因子高的现象。这种作用

过程因而也使边远地区亲气元素的EF值提高了(7)。我们测定了新疆天池地区清洁空气中亲气元素的EF值(见表5),证实了这种情况,新疆天池地区虽远离城市和工业区,但亲气元素的富集因子仍大于或接近于10,说明这些富集在小颗粒上的亲气元素,受风力作用可以进行长距离输送。因此,燃煤排出颗粒污染物,除了对附近地区大气污染有贡献外,还需要考虑细颗粒对下风地区的影响问题。

三、小结

在发电厂燃煤过程中,煤中的元素进入锅炉后,以与它原来的不同比例被分配在炉灰(或煤渣),含在悬浮飞灰的烟道气流以及挥发性元素的蒸汽中,烟道飞灰中的元素在除尘装置中又进一步进行分配。水膜除尘器它能有效地除去大颗粒的飞灰,但对小颗粒效率较差。富集在小颗粒上的亲气元素(As、Se、Sb、Br、Zn),使厂区附近大气飘尘中的浓度增高。锅炉里的炉灰以及除尘器除去的灰分用水冲洗到灰池中。在池中,元素可能被浸出而进入排出的水体中;小颗粒飞灰及蒸汽则被排入大气,通过湿的或干的沉降而进入陆地或水环境。

表1 NBS标准参考物SRM—1632煤分析结果

元素	测定值 μg/g	相对标准 偏差 %	鉴定值* μg/g	文献值 [△] μg/g	元素	测定值 μg/g	相对标准 偏差 %	鉴定值* μg/g	文献值 [△] μg/g
Sm	1.76±0.04	2		1.6—1.8	Se	3.11±0.31	10	2.9±0.3	2.44—3.4
U	1.22±0.03	3	1.4±0.1	1.2—1.46	Th	2.76±0.07	3		1.28—3.65
W	0.72±0.05	7		0.74—0.75	Cr	18.6±0.6	3	20.2±0.5	18.9—21.6
As	5.63±0.16	3	5.9±0.6	4.61—8.9	Hf	0.84±0.04	5		0.89—1.10
Br	14.8±0.22	2		14.2—19.3	Sr	111±8.5	8		102—161
Na	344±28	8		347—414	Cs	1.45±0.04	3		0.35—2.6
K(%)	0.266±0.011	4		0.278—0.29	Tb	0.27±0.02	7		0.23—0.5
La	8.79±0.29	3		7.89—11.3	Sc	3.84±0.06	2		3.50—4.5
Yb	0.72±0.05	7		0.69—0.8	Fe	0.80±0.01	1	0.87±0.03	0.84—0.93
Lu	0.11±0.01	9		0.1—0.15	Ta	0.21±0.04	19		0.17—0.3
Ba	297±20	7		280—405	Co	5.50±0.13	2		5.13—6.2
Nd	10.7±1.3	12		10.7	Eu	0.35±0.01	3		0.21—0.41
Rb	18.9±0.9	5		16.3—24	Zn*	41.5±9.0	22	37±4	30—37.5
Ce	16.7±0.4	2		18.5—23.3	Ga	5.5±0.87	16		5.15—8.5

* 用SRM—1632a, 鉴定值作为标准进行计算

△ J. Radioanal. Chem., 37, 849(1977)

表2 天津发电厂煤、炉灰、入口灰、出口灰、湿灰的元素浓度及浓度比

元 素	元 素 浓 度 ($\mu\text{g/g}$)					浓 度 比		
	煤	炉 灰	入 口 灰	出 口 灰	湿 灰	炉灰/煤	入口灰/炉灰	湿灰/炉灰
As	6.5	3.8	88	88	8.9	0.58	23	2.3
Br	13	<0.42	8.7	120—2.9	1.4	<0.03	>21	> 3.3
Se	4.7	0.82	40	32	2	0.17	49	2.4
Sb	0.47	0.48	3.3	3.1	0.81	1.0	6.9	1.7
Zn	29	44	270	190	64	1.5	6.1	1.5
W	0.75	2.5	4.5	4.3	2.4	3.3	1.8	0.96
Ga	15	33	130	120	54	2.2	3.9	1.6
Sm	4.3	11	14	15	13	2.6	1.3	1.2
U	3.3	8.5	18	19	9.9	2.6	2.1	1.2
Na	360	1200	2600	2600	1400	3.3	2.2	1.2
K	2100	7300	6600	7200	6600	3.5	0.9	0.9
La	28	72	100	100	84	2.6	1.4	1.2
Yb	1.3	3	5.4	5.3	3.5	2.3	1.8	1.2
Lu	0.21	0.5	1.0	1.1	0.54	2.4	2.0	1.1
Ba	220	520	980	1100	580	2.4	1.9	1.1
Nd	29	70	88	100	78	2.4	1.3	1.1
Rb	9.7	28	39	35	31	2.9	1.4	1.1
Ce	61	140	190	210	170	2.3	1.4	1.2
Tb	14	31	55	57	38	2.3	1.8	1.2
Cr	30	74	98	89	79	2.5	1.3	1.1
Hf	4	11	15	16	11	2.8	1.4	1.0
Sr	500	1100	1100	1100	1300	2.2	1.0	1.2
Cs	0.92	2.7	3.8	4.5	2.9	2.9	1.4	1.1
Tb	0.52	1.3	2.2	2.4	1.5	2.5	1.7	1.2
Sc	7	17	31	32	19	2.4	1.8	1.1
Fe	12000	54000	54000	32000	37000	4.5	1.0	0.6
Ta	0.57	1.4	2.3	2.5	1.7	2.5	1.6	1.2
Co	4.9	14	26	22	14	2.9	1.9	1.0
Eu	0.94	2.3	2.8	2.5	2.9	2.4	1.2	1.2

表 3 发电厂燃煤过程中元素在各产物间的物料平衡

元 素	元素在入口灰与出口灰	元素在煤与入口灰、	元 素	元素在入口灰与出口灰	元素在煤与入口灰、
	湿灰之间的物料平衡*	炉灰之间的物料平衡**		湿灰之间的物料平衡**	炉灰之间的物料平衡**
As	3.6	0.26	Nd	1.1	1.0
Se	5	0.42	Rb	1.2	0.79
Sb	2.6	0.50	Ce	1.1	1.0
Zn	3	0.37	Th	1.3	0.83
W	1.6	0.54	Cr	1.2	0.96
Ga	1.9	0.39	Hf	1.3	0.84
Sm	1.0	0.96	Sr	0.9	1.4
U	1.5	0.6	Cs	1.2	0.77
Na	1.6	0.46	Tb	1.3	0.76
K	1.0	0.95	Sc	1.4	0.74
La	1.1	0.87	Fe	1.5	0.67
Yb	1.4	0.78	Ta	1.2	0.8
Lu	1.5	0.63	Co	1.7	0.61
Ba	1.4	0.73	Eu	1.0	1.0

*
$$\frac{\text{入口灰中元素含量}}{\text{湿灰中元素含量} \times 0.8 + \text{出口灰中元素含量} \times 0.2}$$

**
$$\frac{\text{煤中元素含量}}{(\text{入口灰中元素含量} \times 0.85 + \text{炉灰中元素含量} \times 0.15) \times 0.33}$$

表 4 大气飘尘中元素浓度及其富集因子

地 点 元 素	飘尘中元素浓度(ng/m ³)				富 集 因 子			
	背风向 30米	顺风向 30米	顺风向 500米	顺风向 600米	背风向 30米	顺风向 30米	顺风向 500米	顺风向 600米
As	31	62	32	31	63	21	86	108
Br	48	69	30	32	57	13	47	64
Se	11	40	7.6	3.9	420	250	380	250
Sb	5.8	6.1	13	2.1	99	17	290	61
Zn	270	320	140	170	15	3	11	17
Ga	21	87	22	17	4.2	2.9	5.9	5.9
W	5.8	6.6	2.3	1.9	15	2.8	8.0	8.5
Sm	2.2	15	1.6	1.3	1.1	1.3	1.1	1.2
U	2.2	11	/	/	2.1	1.8	/	/
Na	2100	1800	1300	860	0.3	0.04	0.24	0.21
K	4400	8300	2900	2000	0.53	0.16	0.46	0.41
La	14	100	10	7.7	1.1	1.3	1.0	1.0
Yb	0.87	4.9	0.82	0.63	0.87	0.8	1.1	1.1
Lu	0.16	0.79	0.09	0.11	0.91	0.74	0.65	1.1
Ba	180	880	58	/	1.0	0.84	0.44	/
Nd	21	89	19	20	2.4	1.7	2.9	3.9
Rb	23	39	18	13	0.65	0.18	0.68	0.63
Ce	25	200	19	12	1.1	1.5	1.1	0.93
Th	5.5	48	4.1	3.4	1.7	2.4	1.7	1.8
Cr	41	110	28	21	2.0	0.9	1.8	1.8
Hf	1.8	13	1.3	1.0	2.1	2.4	2.0	1.9
Sr	/	1600	/	/	/	3.1	/	/
Cs	1.8	3.7	0.7	1.0	2.3	0.77	1.2	2.2
Tb	0.46	1.9	0.35	0.27	1.1	0.76	1.1	1.1
Sc	4.1	25	3.1	2.4	1.0	1.0	1.0	1.0
Fe	12000	29000	7900	6000	1.2	0.46	1.0	1.0
Ta	/	1.8	/	/	/	0.3	/	/
Co	7.4	19	5.2	3.6	2.1	0.9	2.0	1.8
Eu	0.48	3.0	0.37	/	1.2	1.2	1.2	/

表 5 新疆天池地区飘尘的元素浓度及其富集因子

元 素	As	Br	Sb	Se	W	Ga	Na	K	La	Ce	Th	Cr	Cs	Sc	Fe	Co	Sm
浓度 (ng/m ³)	1.1	1.1	1.4	2.8	0.54	3.4	590	1200	0.98	4.1	0.33	16	0.59	0.64	1600	1.4	0.17
富集因子	14	8.3	153	680	9.1	4.4	0.53	0.93	0.49	1.2	0.65	5	4.8	1.0	0.99	2.6	0.56

(1982年9月24日收到)

参 考 文 献

- (1) 徐元彪, 用于相对法中子活化分析的 γ 能谱数据处理程序组—CELI-F (内部报告)。
- (2) 杨绍晋、倪骏, 仪器中子活化分析测定大气悬浮颗粒中的微量元素, 环境科学, 3(2), 42 (1982)。
- (3) D.F.S.Natusch, J.R.Wallace, Science, 183, 202 (1974)。
- (4) K.H.Wedepohl, Origin and distribution of the elements, 1011 (1968)。
- (5) 曹悦卿等, 天津第一发电厂煤烟尘的粒度和形状研究 (内部报告)。
- (6) R.C.Ragaini, J.M.Ondov, J.Radioanal. Chem., 37, 679 (1977)。
- (7) W.H.Zoller, E.S.Gladney and R.A.Duce, Science, 183, 199 (1974)。