



移动扫码阅读

刘彩,张天友,王青峰,等. 贵州省燃煤电厂入炉煤氯含量的分布特征及影响因素[J]. 能源环境保护, 2022,36(6):47-51.

LIU Cai, ZHANG Tianyou, WANG Qingfeng, et al. Distribution characteristics and influencing factors of chlorine content in the feed coal of coal-fired power plants in Guizhou Province[J]. Energy Environmental Protection, 2022,36(6):47-51.

贵州省燃煤电厂入炉煤氯含量的分布特征及影响因素

刘彩,张天友,王青峰,李仲根*

(遵义师范学院资源与环境学院,贵州遵义563006)

摘要:采用艾氏卡混合剂熔样-硫氰酸钾滴定法,对贵州省14座燃煤电厂入炉煤氯含量进行了测定。结果表明:煤中氯的含量范围为86~499 mg/kg,平均值为 (207 ± 99) mg/kg,平均值与全国值相当;入炉煤中氯的含量与挥发分有显著的正相关关系,氯主要赋存于有机相中;煤中氯与灰分、硫和汞之间的相关性不显著;煤中较低的氯含量对锅炉腐蚀的影响较小,但会抑制重金属的挥发且不利于烟气中零价汞的氧化。

关键词:燃煤电厂;入炉煤;氯;含量分布特征

中图分类号:X752

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)06-0047-05

Distribution characteristics and influencing factors of chlorine content in the feed coal of coal-fired power plants in Guizhou Province

LIU Cai, ZHANG Tianyou, WANG Qingfeng, LI Zhonggen*

(School of Resources and Environment, Zunyi Normal College, Zunyi 563006, China)

Abstract: Chlorine contents of feed coal collected from 14 coal-fired power plants in Guizhou Province were analyzed by a method of Eschka fusion sample and potassium thiocyanate titration. The results showed that the chlorine content of feed coal ranged from 86 to 499 mg/kg, with an average value of (207 ± 99) mg/kg, which was equivalent to the national value. The chlorine content in feed coal had a significant positive correlation with volatile matter, suggesting that it mainly existed in the organic phase. The correlation between chlorine and ash yield, sulfur and mercury in coal was not significant. The low chlorine content in coal had little impact on boiler corrosion, but it would inhibit the volatilization of heavy metals and was not conducive to the oxidation of zero-valent mercury in flue gas.

Key Words: Coal-fired power plants; Feed coal; Chlorine; Content distribution characteristics

0 引言

氯是煤中常见的微量元素之一,含量范围跨度从 10 mg/kg 到 10^4 mg/kg ,达3个数量级^[1]。同时,类似于其他卤素元素,氯是煤炭燃烧过程中最易挥发的元素之一^[2-3],在燃烧过程中绝大部分的氯会进入烟气,因此燃煤已成为全球大气含氯化物及其他污染物的主要来源^[4-5]。另外,烟气中

氯的化合物还会腐蚀管道,促使二噁英和呋喃的形成^[6]。煤中氯的含量高低也会影响其他重金属(汞、铅、砷等)在燃烧过程中的大气排放特征,例如,较高的氯含量会促使砷、铜和铅等重金属进入烟气^[7],使烟气中的气态零价汞转化为易溶于水的气态二价汞^[8],后者在下游的湿法脱硫系统中会被脱除。因此,测定煤中氯含量对掌握煤炭品质、评估燃煤过程中重金属的大气水平具有重要意义。

收稿日期:2022-10-09;责任编辑:金丽丽

基金项目:国家自然科学基金项目(41967044);贵州省大学生创新创业训练计划项目(S202110664045)

第一作者简介:刘彩(1998—),女,贵州遵义人,本科,研究方向为大气污染与防治。E-mail:1745813021@qq.com

通讯作者简介:李仲根(1977—),男,陕西安康人,博士,副研究员,研究方向为人为源重金属的大气排放与控制。E-mail:lizhonggen@126.com

贵州是我国长江以南最重要的产煤省份,近年来煤炭年产量超过1.2亿t,其中57%用于燃煤电厂^[9]。以前鲜有学者关注贵州省燃煤电厂入炉煤的氯含量,个别学者仅对贵州省少量电厂入炉煤的氯含量进行了报道^[10]。总体来讲,有关贵州省煤炭氯含量的信息还较为匮乏。本研究在我国目前最新的国标方法《煤中氯测定方法》(GB/T 3558—2014)基础上进行了优化,并利用优化后的方法对贵州省燃煤电厂入炉煤氯含量进行了分析测试,以探讨贵州省燃煤电厂入炉煤的氯含量分布特征及相关影响因素,为有害元素的大气排放控制策略制定提供基础数据。

1 试验材料和方法

1.1 样品采集

入炉煤炭样品采自贵州省14座主要的燃煤电厂,各电厂的空间分布如图1所示,电厂基本信息见表1,14座电厂的总装机容量占该省火电装机容量的约40%。前期调研表明,由于贵州省煤炭资源丰富,每个电厂所用煤炭主要为当地煤矿生产(距离当地煤矿距离小于100 km),因此每个电厂的入炉煤即可反映当地煤质的情况,且由于贵州煤炭资源主要分布在该省的中西部地区,如毕节市和六盘水市。因此,在这两个市分布的

燃煤电厂密集,本研究采集的电厂数量也最多,而贵州东部的煤炭资源较少,电厂分布较少,因此,仅在中东部地区采集了2座。在每个电厂从传送带上采集进入球磨机之前、已初步破碎(粒径<0.5 cm)的入炉煤样品2~3次,每次采样时间间隔半天,每次采集约1 kg煤炭,样品带回实验室后在40℃下烘干,然后使用磨样机将煤炭粉碎过100目尼龙筛,待测。

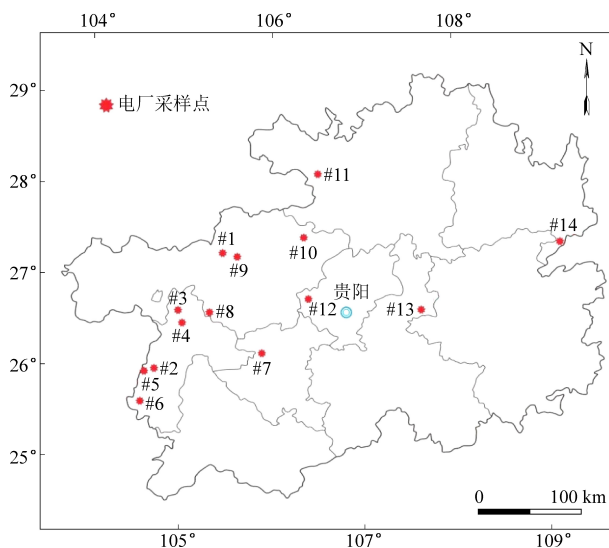


图1 燃煤电厂位置分布图

Fig.1 Location of coal-fired power plants

表1 燃煤电厂基本信息

Table 1 Basic information of the coal-fired power plants

电厂编号	地市/州	县/区	在贵州所处位置	锅炉类型
#1	毕节市	七星关区	西北	循环流化床
#2	六盘水市	盘州市	西南	循环流化床
#3	六盘水市	钟山区	西部	煤粉炉
#4	六盘水市	水城县	西部	煤粉炉
#5	六盘水市	盘州市	西南	煤粉炉
#6	六盘水市	盘州市	西南	煤粉炉
#7	安顺市	普定县	西部	煤粉炉
#8	毕节市	纳雍县	西部	煤粉炉
#9	毕节市	大方县	西北	煤粉炉
#10	毕节市	金沙县	西北	煤粉炉
#11	遵义市	习水县	西北	煤粉炉
#12	贵阳市	清镇市	西部	煤粉炉
#13	黔南州	福泉市	中东	煤粉炉
#14	铜仁市	玉屏县	东部	煤粉炉

1.2 样品分析方法

利用国标《煤中氯测定方法》(GB/T 3558—2014)中的艾氏卡混合剂熔样-硫氰酸钾滴定法对

煤炭氯含量进行测定,并对该方法进行了一定优化,如增大称样量和降低硫氰酸钾滴定溶液浓度,从而提高样品(特别是低含量样品)的分析精度。

利用该方法对不同煤炭(GBW11119 煤炭、GBW11120 煤炭、NIST 2692c 煤炭)和土壤(GSS-13 土壤)标准物质进行分析,结果显示改进后的方法对氯的回收率在 86%~104%之间,说明改进后的方法准确可靠。利用国标法《GB/T 212—2008》和《GB/T 214—2007》对煤中的灰分、挥发分、硫等参数进行了测定,利用催化热解-冷原子吸收分光光度法测定了煤中的汞含量水平。

2 结果与讨论

2.1 电厂入炉煤氯含量水平

贵州省 14 座燃煤电厂入炉煤的平均氯含量如图 2 所示。贵州电厂入炉煤的氯含量范围为 86~499 mg/kg,平均值(207±99) mg/kg。相对全国煤炭氯含量平均值而言,如代世峰^[11]、唐修义和陈萍^[12]、陈丽红^[13]等不同学者给出的中国煤炭氯含量平均值范围为 192~264 mg/kg。可以看出,贵州省的煤炭氯含量与全国平均值相当,或者略低一点,但显著低于全球硬煤氯平均含量(340 mg/kg)^[1],以及美国煤炭氯平均含量 614 mg/kg^[14]和英国煤炭氯平均含量 4 400 mg/kg^[15]。

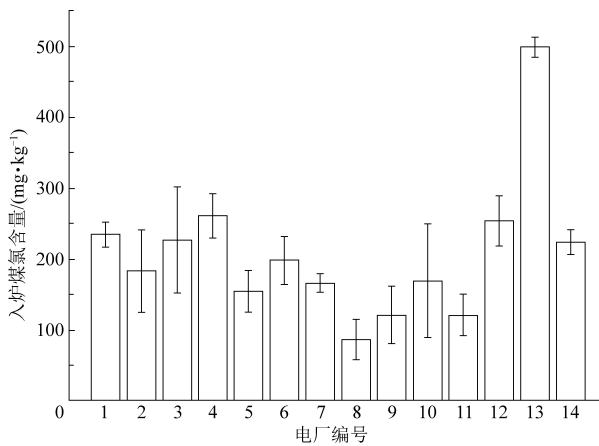


图 2 贵州省不同燃煤电厂入炉煤的氯含量

Fig.2 Chlorine content of feed coal samples from different coal-fired power plants in Guizhou Province

和贵州省以往的研究结果相比,如刘雪峰等人得到的贵州西部、西南部和北部地区的煤炭氯含量为 31~439 mg/kg,平均值 135 mg/kg^[16];王书肖等人得到的贵州中西部 3 个燃煤电厂煤炭的氯含量为 63~190 mg/kg^[10]。可以看出本研究的平均结果略高于以上研究,这与本研究涵盖的地理空间范围更广有关。

从图 2 可以看出,不同燃煤电厂之间入炉煤的氯含量具有一定差异。从空间分布来看,位于

贵州中东部的#13 电厂氯含量最高,为(499±14) mg/kg,明显高于其他电厂,而位于贵州省西部和西北部的#8~#11 电厂,氯含量最低,其中最低的#8 电厂氯含量平均值仅为(86±28) mg/kg。煤炭氯含量的高低受多种因素的影响,其中成煤过程尤为重要。一般受海水入侵影响的成煤过程煤炭氯含量较高,可达 1%以上^[1],而贵州中东部曾受海相沉积影响,贵州西部则主要为陆相沉积环境^[17]。由于煤中氯的形成过程非常复杂,其影响机制有待深入研究。

我国相关标准将煤炭氯含量划分为 4 个等级(GB/T 20475.2—2006)^[18],即:(1)特低氯煤,煤中氯含量低于 500 mg/kg;(2)低氯煤,煤中氯含量为 500~1 500 mg/kg;(3)中氯煤,煤中氯含量为 1 500~3 000 mg/kg;(4)高氯煤,煤中氯含量高于 3 000 mg/kg,如果以此分类标准对本次的研究结果进行分类,本研究的 14 座燃煤电厂入炉煤的氯含量均属于特低氯煤。因此,贵州省燃煤电厂所用煤炭氯含量整体较低。

2.2 氯含量与其他参数的相关性

本研究的 14 座燃煤电厂入炉煤的其他主要组分含量如下:(1)灰分含量范围:29.9%~45.7%,平均值(37.1±5.4)%;(2)硫含量范围:0.29%~3.82%,平均值(2.11±1.16)%;(3)汞含量范围:65~325 μg·kg⁻¹,平均值(198±91) μg·kg⁻¹;(4)挥发分含量范围:6.8%~22.4%,平均值(12.8±5.2)%。相关性分析发现,煤中氯含量与灰分有一定负相关性,而与硫含量和汞含量之间具有一定的正相关性,但均没有达到显著性水平(图 3(a)~(c)),与煤中不同组分的形成机制不同有关。煤中灰分是在一定条件下燃烧后剩余的残留物,主要来源于植物中的无机盐成分和无机矿物^[19];硫分来自原生硫或次生硫,前者主要来源于成煤植物,后者硫主要来源于成煤环境和变质过程^[20];汞主要来自有成煤植物和后期热液输入^[21];而氯则主要受成煤植物、溶液转移、淋滤作用、围岩中水浸入等 4 方面因素的影响^[22]。煤中氯与挥发分含量具有显著的正相关关系(图 3(d)),一般来说,挥发分代表了煤中有机组分,因此较高的正相关性表明贵州煤中的氯主要赋存于有机物中,有关煤中氯的具体形成过程和控制机理,今后还需开展进一步深入的研究。

2.3 氯含量对锅炉腐蚀及汞氧化的影响分析

关于煤中氯对燃煤设备影响的临界值,国内

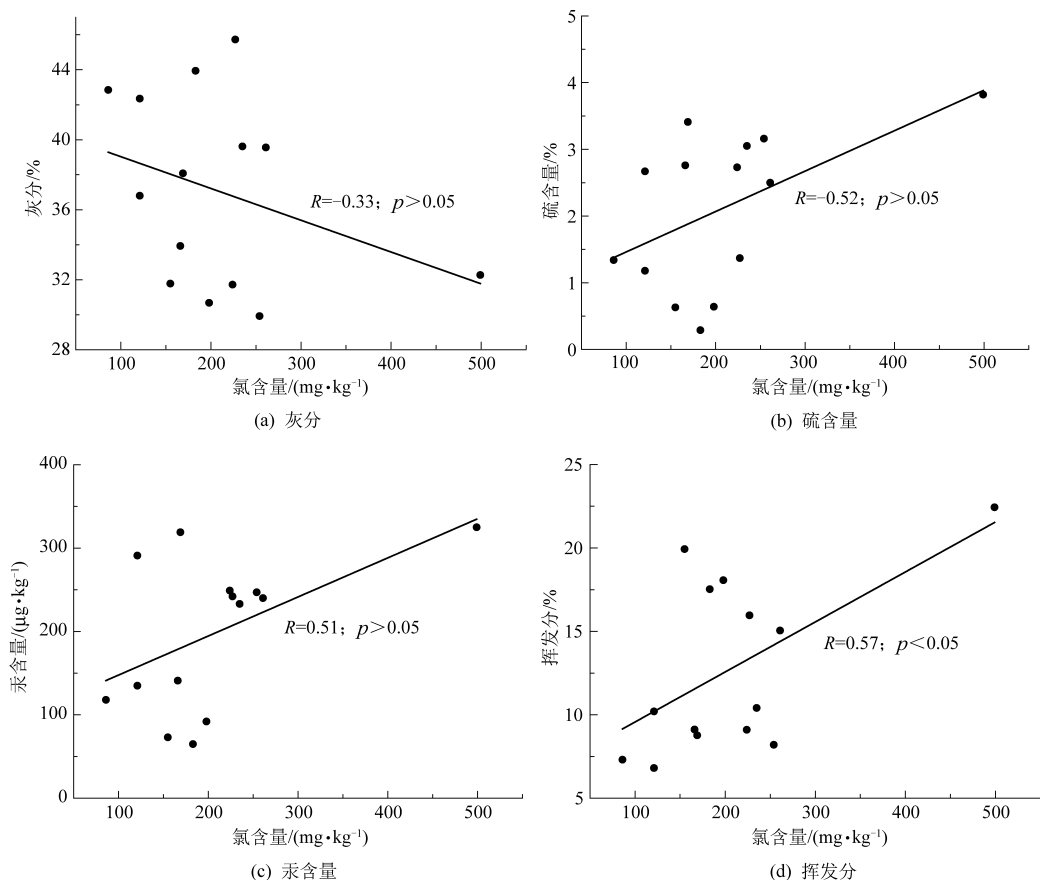


图3 入炉煤氯含量和灰分、硫含量、汞含量和挥发分之间的相关性

Fig.3 Correlation between chlorine content and ashcontent, sulfur content, mercury content and volatile content of feed coal

外目前还没有严格的标准,一般认为煤中氯含量在1 500 mg/kg 以下就是安全的,超过3 000 mg/kg 会产生危害^[23]。因此,从对锅炉腐蚀的角度考虑,本研究所有电厂煤炭氯含量都是安全的,可以认为其对锅炉的腐蚀微乎其微。然而从对大气汞排放的影响角度考虑,较低的氯含量不利于烟气中零价汞的氧化。本研究8个燃煤电厂,即#2电厂和#5~#11电厂入炉煤氯含量不足200 mg/kg,占调查研究电厂的一半以上。一般认为,如果煤中的氯含量超过200 mg/kg,就会促进烟气中的气态零价汞氧化成气态二价汞^[8],当煤中氯含量达到500~1 300 mg/kg时,烟气中的二价汞比例可达70%~88%^[8],氯含量为3 000~5 000 mg/kg时,烟气中超过98%的汞都会是气态二价汞^[24]。因此,贵州省绝大多数燃煤电厂入炉煤的氯含量较低,对烟气中零价汞的氧化和去除也是不利的,暗示了需要安装其他污染控制设施,如选择性催化还原脱硝装置,或其他辅助催化氧化过程来进一步提高烟气中零价汞的氧化率,最终提升烟气汞的整体脱除效率。另一方面,较低的煤炭氯含量可能会对大多数重金属在高温过程中的挥发不利,

即抑制其向大气的排放。

3 结 论

本研究利用优化的国标方法艾氏卡法测定了贵州省14座燃煤电厂的入炉煤氯含量,结果表明,贵州省燃煤电厂入炉煤的氯含量平均值为210 mg/kg,各电厂入炉煤的氯含量均低于特低氯煤标准(<500 mg/kg),属特低氯煤,但贵州省中东部的某燃煤电厂入炉煤氯含量明显高于其它电厂。贵州燃煤电厂入炉煤的氯含量平均值与全国煤炭平均值相当,但远低于美国和英国煤炭。煤中氯与挥发分存在显著的正相关性,显示其主要赋存于有机相中。贵州电厂入炉煤的氯含量整体偏低,对锅炉的腐蚀风险较低,对延缓锅炉寿命是有利的,但另一方面,较低的煤炭氯含量会抑制其他重金属的挥发,使更多重金属进入燃煤飞灰和底渣等固体副产物中,最终减少重金属的大气排放量。较低的入炉煤氯含量也意味着较低的烟气氯含量,对烟气中零价汞向二价的氧化及最终的脱除极为不利。因此,为提高燃煤电厂烟气汞的整体脱除效率,还需加装其它污染控制设施(如选

择性催化还原装置),以协同脱除烟气中的气态汞。

参考文献

- [1] Yudovich Y E, Ketris M P. Chlorine in coal: A review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 67: 127-144.
- [2] Meij R. Trace elements behavior in coal-fired power plants [J]. *Fuel Process Technology*, 1994, 39: 199-217.
- [3] 王洁, 秦刚华, 李清毅, 等. 煤种掺烧对燃煤机组脱硫系统运行经济性分析 [J]. *能源环境保护*, 2021, 35 (6): 55-60.
- WANG Jie, QING Ganghua, LI Qingyi, et al. Economical analysis of desulfurization system operation of coal-fired unit with mixed-coal combustion [J]. *Energy Environmental Protection*, 2021, 35 (6): 55-60.
- [4] McCulloch A, Aucott M L, Benkovitz C M, et al. Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration and industrial activities: Reactive chlorine emissions inventory [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104 (D7): 8391-8403.
- [5] 姚海云, 王欣刚, 孙亚敏, 等. 浙江省燃煤电厂原煤、煤渣和煤灰中天然放射性水平调查分析 [J]. *能源环境保护*, 2020, 34 (5): 65-70.
- YAO Haiyun, WANG Xingang, SUN Yamin, et al. Investigation of natural radioactivity level in coal, coal cinder and coal ash of coal-fired power plants in Zhejiang [J]. *Energy Environmental Protection*, 2020, 34 (5): 65-70.
- [6] 李震, 刘泽常, 赵莹, 等. 煤与废塑料共热解时氯的释放及其动力学特性 [J]. *煤炭科学技术*, 2005, 33 (4): 52-54.
- LI Zhen, LIU Zechang, ZHAO Ying, et al. Chlorine releasing and dynamics features when coal and waste plastic jointly pyrolysis [J]. *Coal Science and Technology*, 2005, 33 (4): 52-54.
- [7] Zhang S, Jiang X, Lv G, et al. Effect of chlorine, sulfur, moisture and ash content on the partitioning of As, Cr, Cu, Mn, Ni and Pb during bituminous coal and pickling sludge co-combustion [J]. *Fuel*, 2019, 239: 601-610.
- [8] Liu K, Gao Y, Kellie S, et al. A study of mercury removal in FBC system fired with high chlorine coals [J]. *Combustion Science and Technology*, 2001, 164: 145-162.
- [9] 贵州省统计局. 贵州统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2021.
- [10] Wang S X, Zhang L, Li G H, et al. Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10: 1183-1192.
- [11] Dai S, Ren D, Chou C L, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 3-21.
- [12] 唐修义, 陈萍. 中国煤中的氯 [J]. *中国煤田地质*, 2002, 14 (S1): 33-36.
- TANG Xiuyi, CHEN Ping. Chlorine in coal of China [J]. *Coal Geology of China*, 2002, 14 (S1): 33-36.
- [13] 陈丽红. 中国煤中氯的环境地球化学研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2010: 29-31.
- [14] Finkelman R B. Trace elements in coal [J]. *Biological Trace Element Research*, 1999, 67 (3): 197-204.
- [15] Spears D A. A review of chlorine and bromine in some United Kingdom coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 64 (3-4): 257-265.
- [16] 刘雪峰, 刘晶, 张军营, 等. 贵州水城煤样中氟和氯在洗选过程中的迁移与可脱除性研究 [J]. *动力工程*, 2009, 29 (10): 970-976.
- LIU Xuefeng, LIU Jing, ZHANG Junying, et al. Migration and removability of fluorine and chlorine from Guizhou Shuicheng coal during cleaning process [J]. *Journal of Power Engineering*, 2009, 29 (10): 970-976.
- [17] 赵福平. 贵州省晚二叠世煤中硫的分布特征及成因 [J]. *煤炭转化*, 2007, 30 (3): 16-20.
- ZHAO Fuping. Cause and distribution of sulphur content of the Late Permian coal in Guizhou Province [J]. *Coal Conversion*, 2007, 30 (3): 16-20.
- [18] GB/T 20475.2—2006, 煤中有害元素含量分级-第2部分: 氯 [S].
- [19] 杨金和. 煤炭化验手册 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2004.
- [20] 高连芬, 刘桂建, Chou Chen-Lin, 等. 中国煤中硫的地球化学研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24 (1): 79-87.
- GAO Lianfen, LIU Guijian, Chou C L, et al. The study of sulfur geochemistry in Chinese coals [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24 (1): 79-87.
- [21] 汪云龙, 郑刘根, 陈永春, 等. 淮南深部山西组煤中汞的含量分布及赋存特征研究 [J]. *地球与环境*, 2021, 49 (2): 180-188.
- WANG Yunlong, ZHENG Liugen, CHEN Yongchun, et al. The distribution and occurrence characteristics of mercury content in coal of Shanxi formation in Huainan [J]. *Earth and Environment*, 2021, 49 (2): 180-188.
- [22] 刘桂建, 张浩原, 郑刘根, 等. 济宁煤田煤中氯的分布、赋存及富集因素研究 [J]. *地球科学*, 2004, 29 (1): 85-92.
- LIU Guijian, ZHANG Haoyuan, ZHENG Liugen, et al. Distribution, occurrence and accumulation factors of chlorine in coal from Jining coal field [J]. *Journal of China University of Geosciences-Earth Science*, 2004, 29 (1): 85-92.
- [23] 任德贻, 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.
- [24] Cao Y, Duan Y, Kellie S, et al. Impact of coal chlorine on mercury speciation and emission from a 100-MW utility boiler with cold-side electrostatic precipitators and low-NO_x burners [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19 (3): 842-854.