

燃煤机组协同处理焦化固废中污染物的排放特性

肖海平¹, 王铭玮¹, 郭正旺¹, 李岩^{1,2}, 闫大海²

(1. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京 102206; 2. 中国环境科学研究院 固体废物污染控制技术研究所, 北京 100012)

摘要: 焦化固废的锅炉协同处理技术实现了热量资源化回收, 为评估该工艺的环境危害, 在某 480 t/h 煤粉锅炉上进行原煤、生化污泥和焦油煤粉共燃烧试验, 对锅炉排放的烟气、炉渣、飞灰和硫酸铵等样品进行采样分析, 研究掺烧工况下多种污染物的排放特征及其对环境的影响。结果表明, 在煤、生化污泥和焦油煤粉掺烧比为 100.0 : 3.0 : 1.5 的协同工况下, 炉内燃烧稳定, 各运行参数波动小。16 种多环芳烃 (PAHs) 中, 以低环 (2~3 环) PAHs 的萘和蒽烯为主, 其他 PAHs 类物质的质量浓度均较低, 烟气中 PAHs 总质量浓度为 71.3 ng/m³, 固体样品中 PAHs 质量分数均低于 0.5 mg/kg; 烟气中二噁英类质量浓度为 0.004 3 ng/m³, 相较空白工况下降 61.3%, 固体样品中二噁英类质量分数均低于 2.0 ng/kg; 掺烧工况下各有机物排放均符合标准。生化污泥中 Cr 质量比是原煤的 3.6 倍, As 是原煤的 26 倍, 导致混合燃料中重金属 Cr、As 的质量比分别增加了 21.1%、63.1%, 其他重金属元素无明显增加。90% 以上的 Cr 和 As 赋存于飞灰中, 2%~4% 存在于炉渣中, 仅有极少部分存在于烟气和硫酸铵中。烟气中 Cr 质量浓度为 6.69 μg/m³, 相较空白工况下降 45.2%, 烟气中 As 质量浓度降至低于检出限。炉渣、飞灰和硫酸铵等固体样品的浸出试验表明, Cr、As 浸出质量浓度分别低于 4.0 和 0.1 mg/L, 重金属浸出无环境风险。试验过程污染物排放浓度均低于我国现行标准限值, 锅炉协同处理技术环境风险可控, 为焦化固废的无害化利用提供参考。

关键词: 焦化固废; 锅炉协同; 多环芳烃; 二噁英; 重金属; 环境评估

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2022)03-0049-07

Pollutant emission characteristics of coal-fired unit collaborative treatment of coking solid waste

XIAO Haiping¹, WANG Mingwei¹, GUO Zhengwang¹, LI Yan^{1,2}, YAN Dahai²

(1. Energy Power and Mechanical Engineering Department, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The boiler collaborative treatment technology of coking solid waste realizes the heat resource recovery. The CO combustion test of raw coal, biochemical sludge and tar pulverized coal was carried out on a 480 t/h pulverized coal boiler to evaluate the environmental harm of the collaborative utilization of coking solid waste. The flue gas, slag, fly ash and ammonium sulfate were sampled and analyzed to study the emission characteristics of various pollutants and their impact on the environment under the mixed combustion condition. The results show that the combustion is stable and the fluctuation of various operating parameters is small when the mixing ratio of coal, biochemical sludge and tar pulverized coal is 100.0 : 3.0 : 1.5. Naphthalene and acenaphthylene in low ring (2-3 ring) polycyclic aromatic hydrocarbons are the main components of 16 PAHs, and the monomer contents of other PAHs are low. The total toxic equivalent concentration of PAHs in flue gas is 71.3 ng/m³, and the concentration of PAHs in solid samples is lower than 0.5 mg/kg. The concentration of dioxins in flue gas is 0.004 3 ng/m³, which is 61.3% lower than that in blank condition. The concentration of dioxins in solid samples are lower than 2.0 ng/kg. All organic matter emissions under collaborative working condition meet the standards. The mass ratio of Cr and As in biochem-

收稿日期: 2022-01-14; 责任编辑: 张鑫 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CC22011401

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2018YFB0605101-04)

作者简介: 肖海平 (1978—), 男, 江西井冈山人, 副教授, 博士。E-mail: dr_xiaohaiping@126.com

引用格式: 肖海平, 王铭玮, 郭正旺, 等. 燃煤机组协同处理焦化固废中污染物的排放特性 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(3): 49-55.

XIAO Haiping, WANG Mingwei, GUO Zhengwang, et al. Pollutant emission characteristics of coal-fired unit collaborative treatment of coking solid waste [J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(3): 49-55.



移动阅读

ical sludge are 3.6 and 26 times of that in raw coal, resulting in the mass ratio of Cr and As in mixed fuel increased by 21.1% and 63.1%, respectively, and other heavy metals do not increase significantly. More than 90% of Cr and As exist in fly ash, about 2%–4% in slag, and only a small part in flue gas and ammonium sulfate. The Cr content in flue gas is $6.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which decreases by 45.2% compared with blank condition, and the As content is below the detection limit. The leaching experiment of solid samples such as slag, fly ash and ammonium sulfate show that the leaching mass concentrations of Cr and As in solid samples are lower than 4 mg/L and 0.1 mg/L, respectively and there is no environmental risk in the leaching of heavy metals. The emission concentrations of pollutants in the test process are lower than the current standard limit in China, and the environmental risk of boiler collaborative treatment technology is controllable, which provides a reference for the harmless utilization of coking solid waste.

Key words: coking solid waste; boiler coordination; polycyclic aromatic hydrocarbons; dioxins; heavy metals; environmental assessment

0 引言

固废协同利用是当今工业发展的趋势,与2018年相比,2019年我国一般工业固体废物的综合利用率提高了14.2%,可达55.9%^[1-3]。焦油煤粉和生化污泥属于一般工业固体废物,含有的多环芳烃、二噁英类和重金属等若处理不当,会造成极大的环境危害。

工业窑炉协同处理固体废物,在利用固废中热能的同时代替部分化石燃料,提高了工业生产的经济效益。目前,已有学者在水泥窑、电厂锅炉、炼铁高炉等工业窑炉协同处理固废领域开展技术研究和工程应用^[4-7],其中水泥窑协同处理固废在我国已有明确的技术规范和污染控制标准,关于锅炉协同处理固废的研究较少。目前,锅炉协同处理固废的相关研究主要集中在掺烧固废对机组运行和重金属迁移转化的影响,PENG等^[8]在100 MW煤粉锅炉上进行了污泥混烧试验研究,发现污泥掺混比例控制在10%以内时经济效益最高。倪刚、张世鑫等^[9-10]研究了掺烧秸秆类生物质对锅炉运行的影响,结果表明掺烧对点火性能和火焰稳定性影响极小,炉内温度变化不大,锅炉运行安全,对于贫煤,在燃烧后期加入生物质有助于煤粉燃尽。肖海平等^[11]和DUAN等^[12]研究了锅炉协同处理固废过程中重金属迁移转化特性和污染物排放物的环境风险,结果表明烟气中Cr、As以颗粒态为主,固体样品中有90%以上的Cr富集在飞灰中,As则主要在飞灰和石膏中富集,其排放都低于标准限定值,考虑了重金属的存在,但忽略了有机污染物存在的可能性。鉴于此,笔者对煤粉锅炉开展了焦化固废掺烧试验,研究掺烧工况下多环芳烃、二噁英类在烟气样品和固体样品中的存在形式和质量浓度,并结合不同产物中重金属Cr、As的赋存特征和浸出效果,综合分析了协同处理焦化固废时污染物的排放风险,证明了燃煤锅炉处理焦化固废时环境风险可控。

1 试验

1.1 试验方法

试验锅炉蒸气流量为480 t/h,该煤粉炉为四角切圆燃烧方式,采用固态排渣和回转式空气预热器。现用该煤粉锅炉开展焦化固废协同处理试验。采用煤制天然气项目产生的焦油煤粉和污水处理污泥,称量后通过给料机和传送带输送到混合机,与试验用煤按比例(煤:生化污泥:焦油煤粉=100.0:3.0:1.5)充分混合后得到混合燃料,以原煤燃烧作为空白工况,以混合燃料燃烧作为掺烧工况。

试验前保持至少稳定运行6 h,试验期间锅炉稳定在低负荷(350 t/h)下运行,试验用煤保证为同一批次。向煤仓投加混合燃料,试验期间稳定运行8 h,掺烧测试工况取样2次,每4 h取样1次。空白工况投加原煤,取样方法相同。试验期间氨法脱硫和湿电除尘产生的废水不外排。

在机组不同位点采样后检测样品的有机物和重金属。在煤场采集掺烧测试的煤、污泥、焦油煤粉,在输煤带上采集空白工况煤、掺烧工况混合燃料,在布袋除尘器的灰斗采集飞灰,在锅炉排渣口采集炉渣,在锅炉结晶后出口采集硫酸铵,在水平烟道采集烟气。试验期间同步记录锅炉炉内温度、入炉物料投加量和物料产出速率等数据。

1.2 燃料理化特性

试验燃料的工业和元素分析见表1,与试验煤相比,生化污泥具有高水分、低挥发分、低热值的特点,焦油煤粉具有高热值的特点,由于焦化固废掺加量仅为4.5%,混合燃料基本性质与煤差异不大。

1.3 试验测试方法

浸出试验采用硫酸硝酸法,以硝酸/硫酸(1:2)混合溶液为浸提剂,模拟废物浸出环境(pH=3.20±0.05)。依据标准GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》^[13]测定重金属浸出浓度。

表1 燃料的工业和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of fuels

项目	$M_{ar}/\%$	$A_{ar}/\%$	$V_{ar}/\%$	$FC_{ar}/\%$	$Q_{ar}/(kJ \cdot g^{-1})$	$S_{ar}/(mg \cdot kg^{-1})$	$Cl_{ar}/(mg \cdot kg^{-1})$
煤(空白)	19.8	14.8	36.1	29.3	17.90	1.02	154
煤(掺烧)	20.8	14.6	38.3	26.4	17.60	1.01	146
生化污泥	86.6	4.2	2.5	6.8	0.68	1.16	522
焦油煤粉	12.5	16.6	42.9	28.0	27.00	0.45	184
混合燃料	22.6	14.3	37.3	25.9	17.30	1.00	157

对试验燃料进行工业分析和元素分析,对固、气、液样品进行有机物和重金属检测。采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测量烟气中样品浓度,气相色谱-质谱联用仪为美国 Agilent 公司的 GC7890A/MS5975C;使用的电感耦合等离子体质谱仪为安捷伦 7500 系列 ICP-MS 测定样品中重金属浓度。依据 HJ 766—2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》^[14]检测固体样品重金属浓度;依据 HJ 77.32008《固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》^[15]检测二噁英类浓度;依据 EPA method 8270D(SW—846)《半挥发性有机物的测定 气相色谱质谱法》检测多环芳烃类浓度;依据 EPA method 29《固定源金属排放测定》检测气体样品的重金属质量比;依据 HJ 77.2—2008《二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》^[16]检测二噁英类浓度;采用 HJ 38—2017《固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷 总烃的测定 气相色谱法》检测多环芳烃类浓度。

2 结果与讨论

2.1 协同处理对锅炉运行的影响

空白工况时,锅炉负荷平均值为 346 t/h,为锅炉额定负荷的 72%,负荷在 320~380 t/h 波动,锅炉炉膛出口温度平均 945 °C;掺烧工况时,试验期间平均负荷为 329 t/h,为锅炉额定负荷的 69%,负荷在 345~320 t/h 波动,锅炉炉膛出口温度平均 934 °C。掺烧工况的锅炉负荷和炉膛温度比空白工况略低,但负荷变化幅度小,燃烧更加稳定,表明少量掺烧生化污泥和焦油煤粉不会影响炉内稳定燃烧。

2.2 协同处理对有机污染物排放影响

2.2.1 多环芳烃

不同工况锅炉烟气中多环芳烃(PAHs)质量浓度如图 1 所示。受样品取样量和仪器对 PAHs 的响应程度不同,样品检出限稍有不同,相比空白工况,掺烧工况时萘质量浓度增加了 11%,萘烯、萘、芘等 7 种物质的质量浓度有不同程度降低,苯并[α]蒽、

苯并[α]芘、苯并[g,h,i]芘等 8 种物质的质量浓度极少,低于检出限(12.8~21.9 ng/m³),且远低于 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》中规定的苯并[α]芘排放限值 300 ng/m³。对比空白工况试验煤,混合燃料的挥发分质量分数增加了 3.3%,固定碳质量分数减少了 11.6%,烟气中 PAHs 质量浓度增加 4.5%,说明燃料中固定碳减少和挥发分增加促进了 PAHs 的生成。李晓东等^[17-18]研究发现不同环数 PAHs 质量浓度与燃烧温度和燃烧时间相关,PAHs 总量与煤挥发分含量正相关、碳含量负相关。由于炉内燃烧温度高于 950 °C,燃料停留时间充分,燃烧比较彻底,此时多环芳烃生成总量较低,且高环多环芳烃中的碳氢化合物被破坏成小分子,最终致癌性高的高环 PAHs(如苯并芘)质量浓度极低,而低环萘质量浓度远超其他种 PAHs,这与本研究结果一致。

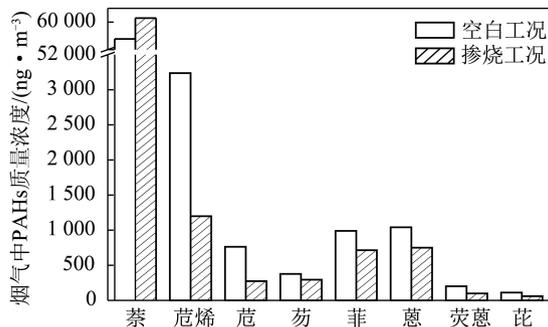


图1 不同工况下烟气样品中 PAHs 质量浓度

Fig.1 PAHs concentration in flue gas samples under different working conditions

采用 PAHs 毒性当量因子计算 PAHs 总质量浓度,具体公式如下:

$$T_{EQ} = \sum_{k=1}^n C_k T_{EF,k}, \quad (1)$$

式中, T_{EQ} 为 PAHs 的总质量浓度,ng/m³; C_k 为第 k 种 PAHs 的实际浓度,ng/m³; $T_{EF,k}$ 为第 k 种 PAHs 的毒性当量因子。

空白工况和掺烧工况时锅炉烟气中 PAHs 总质量浓度分别为 71.2 和 71.3 ng/m³,远低于 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》中规

定的排放限值,因此,掺烧焦化固废后锅炉烟气中 PAHs 排放的环境风险很低。

固体样品中 16 种 PAHs 检测浓度及总质量分数计算结果见表 2,发现仅萘在固体样品中有极少量检出,其他 15 种中 PAHs 均未检出。炉渣中 PAHs 生成主要是固定碳合成,掺烧工况下炉渣产出速率为 1.6 t/h,相比空白工况增加了 50.1%,固定碳总含量增加,因此掺烧工况有少量萘检出。参考第一类建设用地土壤(25 mg/kg),固体样品中 PAHs 排放风险极低。

表 2 固体样品中 PAHs 浓度及总质量分数

Table 2 PAHs mass fraction and total toxic equivalent mass fraction in solid samples

样品	萘质量分数/ (mg · kg ⁻¹)	PAHs 质量分数/ (mg · kg ⁻¹)
飞灰(空白)	0.28	0.28
飞灰(掺烧)	<0.19	<0.19
炉渣(空白)	<0.10	<0.10
炉渣(掺烧)	0.27	0.27
硫酸铵(空白)	<0.10	<0.10
硫酸铵(掺烧)	0.35	0.35
第一类建设用地	25	25
污染风险筛选值	25	25

2.2.2 二噁英类

锅炉燃烧过程中,在炉内低温区域、飞灰和烟气中,通过一些多相反应(如高温气相合成等)生成少量二噁英。不同工况烟气中二噁英类质量浓度见表 3。烟气中二噁英在空白工况下平均质量浓度为 0.011 1 ng/m³,在掺烧工况下平均质量浓度为 0.004 3 ng/m³,二噁英在烟气中浓度极低,协同工况下二噁英浓度略降低,是锅炉内燃烧工况正常波动所致,其浓度在痕量范围内正常波动。锅炉燃烧后产生的二噁英浓度低,是因为炉膛高温会破坏二噁英生产的前驱物,且碳燃尽率高,进而抑制二噁英的生成,布袋除尘则可以有效控制二噁英的排放。张世鑫等^[19]研究发现燃煤和污泥掺烧下,二噁英平均值均低于 0.10 ng/m³,与本文研究结果一致。唐娜等^[20]研究发现烟气中的未燃尽芳烃类(即二噁英生成的前驱物)和残碳物质在 300~500 °C 下遇到重金属 Cu 后,会生成二噁英。因此,烟气中仍有极少量二噁英类存在。

GB 18484—2020《危险废物焚烧污染控制标准》和 GB 18485—2014《生活垃圾焚烧污染控制标准》中规定的二噁英限值分别为 0.5、0.1 ng/m³,空白、掺烧工况的二噁英质量浓度都远低于规定限值,

表 3 不同工况下烟气中二噁英类质量浓度

Table 3 Toxic equivalent concentration of dioxins in flue gas under different working conditions

工况	二噁英类质量浓度/ (ng · m ⁻³)	
空白	第 1 次	0.008 4
	第 2 次	0.013 8
	平均值	0.011 1
掺烧	第 1 次	0.003 1
	第 2 次	0.005 5
	平均值	0.004 3

说明烟气中的二噁英排放风险极低。

不同工况固体样品中二噁英类质量浓度见表 4。发现掺烧工况下飞灰、炉渣中二噁英类质量浓度约为空白样品的 2 倍。依据 HJ 77.2—2008《二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》和 HJ 77.3—2008《固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》等,二噁英类浓度结果“低于检出限,检测结果以检出限的一半计”,而本次试验飞灰和炉渣样品中的 16 种二噁英单体浓度均小于检出限,因此,二噁英类检出限不同导致固体样品中的检测结果略有波动。

表 4 固体样品中二噁英类质量分数

Table 4 Toxic equivalent mass fraction of dioxins in solid samples

样品	二噁英类质量分数/(ng · kg ⁻¹)
飞灰(空白)	0.81
飞灰(掺烧)	1.50
炉渣(空白)	0.84
炉渣(掺烧)	1.60
硫酸铵(空白)	0.43
硫酸铵(掺烧)	0.45

参考我国第一、二类建设用地和其他国家居住地土壤中的二噁英类质量分数限值分别为 10、40 ng/kg,固体样品中二噁英类质量分数远低于风险筛选值,说明固体污染物中二噁英类的排放风险很低。

2.3 协同处理对重金属排放影响

2.3.1 原料和固体样品中重金属含量

空白工况煤和混合燃料重金属质量分数如图 2 所示,与空白煤相比,混合燃料中 Cr、As 质量分数增加最多,分别增加了 21.1%、63.1%,这是由于生化污泥中 Cr 和 As 质量分数分别为空白煤中的 3.6 倍和 26 倍,而其他重金属元素仅略增加或减少,故重

点研究掺烧后 Cr、As 的赋存分布和浸出特性。

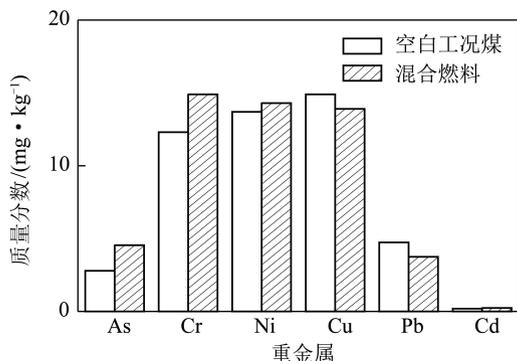


图2 不同工况燃料中重金属质量分数

Fig.2 Mass ratio of heavy metals in fuels under different working conditions

不同工况固体样品中 Cr、As 质量分数见表 5, 掺烧工况下, 飞灰中 Cr 的质量分数为 79.6 mg/kg, 明显高于底渣和硫酸铵, 在硫酸铵中 Cr 的质量比为空白工况的 3.25 倍; As 在飞灰中从 14.0 mg/kg 上升至 20.0 mg/kg, 在炉渣中从 8.1 mg/kg 上升至 10.3 mg/kg, 在硫酸铵中从 0.29 mg/kg 上升至 0.37 mg/kg, 固体产物中 As 的质量分数均有增加。对比不同工况燃料中 Cr 质量分数发现, 掺烧工况下硫酸铵中 Cr 质量分数明显增加并非由掺烧生化污泥和焦油煤粉所致, 可能由锅炉湿法脱硫系统对重金属的循环累积效应导致。VEJAHATI 等^[21] 研究认为飞灰的形成与矿物质气化凝聚和冷凝过程有关, 飞灰颗粒尺寸较小; 而炉渣的形成则与矿物质在熔融作用下包裹煤颗粒有关, 炉渣颗粒尺寸较大, 痕量元素 Cr、As 更容易吸附于颗粒较小的飞灰上, 这与本试验结论一致。

表5 不同工况固体样品中 Cr、As 质量分数

Table 5 Mass fraction of Cr and As in solid samples under different working conditions mg/kg

重金属	飞灰		炉渣		硫酸铵	
	质量分数	质量分数	质量分数	质量分数	质量分数	质量分数
	空白	掺烧	空白	掺烧	空白	掺烧
Cr	88.70	79.60	45.10	43.10	3.20	10.40
As	14.10	20.00	8.10	10.30	0.29	0.37

2.3.2 重金属分配率

结合不同样品中重金属质数分数和产出速率可计算出试验过程中重金属 Cr、As 在对应样品中的质量分配率, 具体公式如下:

$$K_i = \frac{M_i V_i}{M_1 V_1 + M_2 V_2 + \dots + M_n V_n}, \quad (2)$$

其中, K_i 为重金属 i 在不同样品中的质量分配率; M_i 为重金属 i 在不同样品中的质数分数; V_i 为不同样

品的产出速率, 见表 6。

表6 烟气和固体样品产出速率

Table 6 Flue gas and solid sample production rate

工况	炉渣/ (t·h ⁻¹)	飞灰/ (t·h ⁻¹)	硫酸铵/ (t·h ⁻¹)	烟气/ (m ³ ·h ⁻¹)
空白	1.06	19.54	5.54	534 690
掺烧	1.60	19.89	4.66	506 365

掺烧试验过程重金属通过混合燃料进入锅炉炉膛, 以炉渣、飞灰、硫酸铵、烟气的形式排出锅炉。依据式(1)计算结果得到 Cr、As 在不同样品中的分配率如图 3 所示。

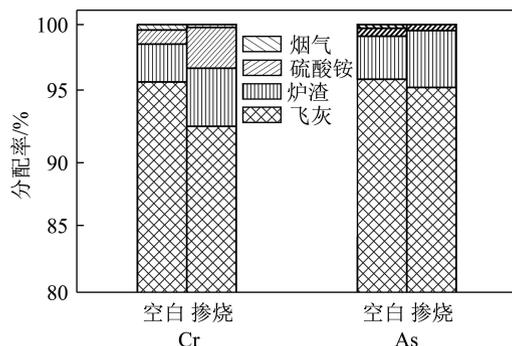


图3 Cr、As 在不同产物中的分配情况

Fig.3 Distribution of Cr and As in different products

由图 3 可知, 90% 以上的 Cr、As 赋存于飞灰中, 2%~4% 存在于炉渣中, 仅有少部分存在于烟气和硫酸铵中。Cr 属于难挥发亲氧元素, 熔沸点低, 在高温下易生成稳定的氧化物, 因此, Cr 主要赋存于飞灰和底渣中。葛江等^[22] 研究认为炉膛温度 1 100 °C 时, Cr 最终以 Cr₂O₃ 的形态稳定存在, 抑制其挥发最终固定在灰渣中; ZHAO 等^[23] 研究了 Cr 吸附脱除机理, 发现 1 000 °C 以上时, Al、Fe 和 Ca 的氧化物与 Cr 化合物反应形成更稳定的硅酸盐, 同样会抑制 Cr 挥发, 使其大量固存于飞灰与炉渣中。

As 属于半挥发性元素, 燃烧过程中大部分释放进入烟气, 因除尘装置捕集而富集在飞灰中, 少部分通过矿物直接固定或颗粒快速熔融等形式迁移至底渣^[24]。郭欣^[25] 研究发现气相中 As₂O₃(g) 会与 Ca、Fe 和 Al 化合物结合生成(亚)砷酸盐, 将 As 迁移至飞灰颗粒; 少量 As 会与煤及污泥中的 SiO₂、CaO 和 Al₂O₃ 等矿物反应生成 Ca₃(AsO₄)₂、AlAsO₄ 等物质, 部分 As 转移到底渣中。

2.3.3 重金属环境风险评估

为了解试验产生的固体样品可能带来的环境危害, 对不同工况产生的飞灰、炉渣、硫酸铵进行浸出试验, 结果见表 7。

表7 固体样品中Cr、As的浸出质量浓度

Table 7 Leaching mass concentration of Cr and As in solid samples

样品	Cr/(mg·L ⁻¹)	As/(mg·L ⁻¹)
飞灰(空白)	1.295 02	0.007 050
炉渣(空白)	3.438 72	0.042 000
硫酸铵(空白)	0.045 10	0.007 290
飞灰(掺烧)	0.064 65	0.006 180
炉渣(掺烧)	3.071 68	0.047 154
硫酸铵(掺烧)	3.992 56	0.053 502

注:浸出标准限值:Cr为15 mg/L;As为5mg/L。

参考 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》的标准限值,固体样品中Cr、As浸出质量浓度符合标准。值得注意的是,炉渣中Cr的浸出质量浓度远高于As,约为标准限值的23%,一方面因为炉渣本身Cr含量高,另一方面由于Cr为典型的亲氧元素,炉膛内的高温条件会加剧其氧化程度,最终形成易溶的铬酸盐,在水相中更易迁移^[26]。As的浸出浓度极低,小于标准限值的1%,这是因为As生成的化合物水溶性和可交换性低,不易在水相中迁移^[27]。烟气中Cr、As排放浓度见表8。

表8 烟气中Cr、As质量浓度

Table 8 Mass concentration of Cr and As in flue gas

项目	空白工况	掺烧工况
Cr质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	12.20	6.69
As质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.37	<0.50

掺烧工况下烟气中有害金属As质量浓度从1.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 降至检出限以下;Cr质量浓度从12.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 降至6.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,下降了45%。烟气中重金属质量浓度低主要是由于锅炉配置的布袋除尘、氨法脱硫和湿式电除尘设施,可高效去除烟气中重金属。掺烧工况中烟气排放的重金属浓度远低于GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》^[28]规定限值,也低于GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》^[29]和GB 18484—2020《危险废物焚烧污染控制标准》^[30]规定限值。

在该燃煤锅炉协同处理焦化固废过程中,产生的重金属污染物符合排放标准,环境风险较低。

3 结论

1)协同处理工况下,烟气中PAHs主要以萘的形式存在,PAHs总量相对空白工况增加4.5%,掺烧并未显著改变燃烧固废中PAHs单体的分布特征;固体样品中仅有微量PAHs检出,远低于国家标

准线。

2)协同处理工况下,烟气中二噁英质量浓度仅为0.004 3 ng/m^3 ,相比空白工况降低了61.3%,少量生化污泥掺烧可能在一定程度上抑制燃烧过程二噁英的生成;固体样品中仅有少量二噁英检出,低于国家标准限值。

3)协同处理工况下,原料中Cr和As质量比增加最多,主要存在于飞灰和炉渣中,烟气和硫酸铵中较少。硫酸铵中Cr质量比为空白工况的3.25倍,烟气中As降至检出限以下,协同处理影响了产物中Cr、As的分配。

4)协同处理工况下,固体样品中Cr浸出质量浓度最高为3.993 mg/L,约为标准限值的23%,As浸出质量浓度最高为0.053 mg/L,约为标准限值的1%,本次协同试验重金属浸出风险极低。

参考文献(References):

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2019年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[R].北京:中华人民共和国生态环境部,2019.
- [2] 中华人民共和国生态环境部. 2020年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[R].北京:中华人民共和国生态环境部,2020.
- [3] 黄健. 固体废物污染现状及治理分析[J].城市地理,2017(10):204.
HUANG Jian. Solid waste pollution status and treatment analysis [J]. City Geography, 2017(10): 204.
- [4] 李源,郭志成,赵鑫平,等. 燃煤机组耦合蒸汽干化污泥能耗特性试验研究[J/OL]. 洁净煤技术: 1-7 [2022-04-02]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.td.20210923.1128.002.html>.
- [5] LI Yuan, GUO Zhicheng, ZHAO Xiping, et al. Experimental study of energy consumption characteristic in a coal-fired power unit coupled with steam desiccation sludge [J/OL]. Clean Coal Technology: 1-7 [2022-04-02]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.td.20210923.1128.002.html>.
- [6] KOSAJAN V, WEN Z G, FEI F, et al. The feasibility analysis of cement kiln as an MSW treatment infrastructure: From a life cycle environmental impact perspective [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 267: 113-122.
- [7] DUAN L, CUI J, JIANG Y, et al. Partitioning behavior of arsenic in circulating fluidized bed boilers co-firing petroleum coke and coal [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 166: 107-114.
- [8] 闫大海,李璐,黄启飞,等. 水泥窑共处置危险废物过程中重金属的分配[J]. 中国环境科学, 2009, 29(9): 977-984.
YAN Dahai, LI Lu, HUANG Qifei, et al. Distribution of heavy metals during co-processing hazardous wastes in new dry cement kilns [J]. China Environmental Science, 2009, 29(9): 977-984.
- [8] TAN Peng, MA Lun, XIA Ji, et al. Co-firing sludge in a pulveriz-

- ed coal - fired utility boiler: Combustion characteristics and economic impacts[J]. *Energy*, 2017, 119: 392-399.
- [9] 倪刚,杨章宁,冉桑铭,等.生物质与煤直接耦合燃烧试验研究[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(3): 198-203.
NI Gang, YANG Zhangning, RAN Shenming, et al. Experimental study on direct coupled combustion of biomass and coal[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(3): 198-203.
- [10] 张世鑫,许燕飞,吕勇,等.垃圾衍生燃料焚烧技术研究[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(6): 184-191.
ZHANG Shixin, XU Yanfei, LYU Yong, et al. Research on waste derived fuel incineration technology[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(6): 184-191.
- [11] 肖海平,李昕耀,蒋炎飞,等.煤粉炉协同共处理抗生素药渣 Cr、As 的迁移特性[J]. *化工进展*, 2021, 40(12): 6916-6924.
XIAO Haiping, LI Xinyao, JIANG Yanfei, et al. Migration characteristics of chromium and arsenic during co - processing of antibiotic residue in a pulverized coal fired boiler[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(12): 6916-6924.
- [12] DUAN Lunbo, CUI Jian, JIANG Ying, et al. Partitioning behavior of arsenic in circulating fluidized bed boilers co-firing petroleum coke and coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 166: 107-114.
- [13] 国家环境保护总局.危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别:GB 5085.3—2007[S].北京:中国环境科学出版社,2007.
- [14] 环境保护部.固体废物.金属元素的测定.电感耦合等离子体质谱法:HJ 766—2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [15] 环境保护部.固体废物.二噁英类的测定.同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法:HJ 77.3—2008[S].北京:中国环境科学出版社,2008.
- [16] 环境保护部.环境空气和废气.二噁英类的测定.同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法:HJ 77.2—2008[S].北京:中国环境科学出版社,2008.
- [17] 李晓东,祁明峰,尤孝方,等.烟煤燃烧过程中多环芳烃生成研究[J]. *中国电机工程学报*, 2002, 22(12): 128-133.
LI Xiaodong, QI Mingfeng, YOU Xiaofang, et al. Study on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mechanisms in bituminous coal combustion process [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2002, 22(12): 128-133.
- [18] 李晓东,傅钢,尤孝方,等.不同煤种燃烧生成多环芳烃的研究[J]. *热能动力工程*, 2003(2): 125-127, 212-213.
LI Xiaodong, FU Gang, YOU Xiaofang, et al. Study on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combustion of different coals [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2003(2): 125-127, 212-213.
- [19] 张世鑫,史磊,许燕飞,等.煤和生物质、固废直燃耦合发电技术应用[J]. *电站系统工程*, 2021, 37(4): 12-16.
ZHANG Shixin, SHI Lei, XU Yanfei, et al. Application of power generation by coupling direct - combustion of biomass, solid waste and coal [J]. *Power System Engineering*, 2021, 37(4): 12-16.
- [20] 唐娜,李馥琪,罗伟铿,等.废物焚烧及工业金属冶炼烟气中二噁英的排放水平及同系物分布[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(4): 1496-1502.
TANG Na, LI Fuqi, LUO Weikeng, et al. Emission level and homologue distribution of dioxin in waste incineration and industrial metal smelting flue gas [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(4): 1496-1502.
- [21] VEJAHATI F, XU Z H, GUPTA R. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization review[J]. *Fuel*, 2009, 89(4): 904-911.
- [22] 葛江,郭义杰,吴浪,等.烟煤与污泥混烧过程中重金属 As、Zn 和 Cr 的迁移规律和灰渣的浸出特性[J]. *广东电力*, 2017, 30(4): 37-42, 54.
GE Jiang, GUO Yijie, WU Lang, et al. Transferring law of heavy metals As, Zn and Cr and leaching characteristic of ash during the process of co - combustion of bituminous coal and sludge [J]. *Guangdong Electric Power*, 2017, 30(4): 37-42, 54.
- [23] ZHAO Y C, ZHANG J Y, ZHENG C G. Release and removal using sorbents of chromium from a high - Cr lignite in Shenbei coalfield, China [J]. *Fuel*, 2013, 109: 86-93.
- [24] 龚泓宇,胡红云,刘慧敏,等.燃煤过程中砷的迁移转化及控制技术综述[J]. *中国电机工程学报*, 2020, 40(22): 7337-7352.
GONG Hongyu, HU Hongyun, LIU Huimin, et al. Review of arsenic transformation and emission control during coal combustion [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2020, 40(22): 7337-7352.
- [25] 郭欣.煤燃烧过程中汞、砷、硒的排放与控制研究[D].武汉:华中科技大学,2005.
- [26] 陈宁,朱盛胜,牛天歌,等.污泥砖重金属浸出研究[J]. *四川环境*, 2019, 38(6): 6-12.
CHEN Ning, ZHU Shengsheng, NIU Tiange, et al. Study of heavy metal leaching from sludge brick [J]. *Sichuan Environment*, 2019, 38(6): 6-12.
- [27] 杨凤玲,李鹏飞,叶泽甫,等.城市生活垃圾焚烧飞灰组成特性及重金属熔融固化处理技术研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(1): 169-180.
YANG Fengling, LI Pengfei, YE Zefu, et al. Study progress on the composition characteristics of fly ash from municipal solid waste incineration and treatment technology of heavy metal melting and solidification [J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(1): 169-180.
- [28] 中华人民共和国生态环境部,中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.火电厂大气污染物排放标准:GB 13223—2011[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [29] 中华人民共和国国家环境保护局.大气污染物综合排放标准:GB 16297—1996[S].北京:中国标准出版社,1996.
- [30] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.危险废物焚烧污染控制标准:GB 18484—2020[S].北京:中国环境科学出版社,2021.