

污泥掺烧对燃煤电站污染物控制装置的影响

王卫群¹, 黄治军¹, 张恩先¹, 段元强², 段伦博²

(1. 江苏方天电力技术有限公司, 江苏 南京 211100; 2. 东南大学 能源与环境学院 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘 要: 利用燃煤电站进行污泥掺烧既可以实现污泥的高效消纳, 又可以利用燃煤电站现有的污染物控制装置控制污泥燃烧生成的污染物。然而, 燃煤电站的实际运行经验表明污泥掺烧会影响污染物控制装置的稳定运行。文中在功率为 660 MW_e 的超低排放燃煤机组上进行了污泥掺烧试验并开展现场测试, 探究污泥掺烧对痕量元素分布、灰渣特性的影响机制, 并评估污泥掺烧对选择性催化还原 (SCR) 脱硝、静电除尘及烟气湿法脱硫系统的潜在影响。试验所用的市政和印染污泥混合物中含有较高浓度的 Ni、Cu、Zn 和 Mn 等元素, 但在湿污泥掺烧质量比为 5% 的工况下, 并未改变重金属元素在系统中的分布情况, 除了 Hg 以外的绝大部分重金属元素仍然分布在颗粒相中, 仅有少量的 Pb、Cr 和 Ni 元素出现在脱硫石膏中; 试验所用污泥的 Cl 元素质量浓度要远高于原煤, 在 SCR 反应器入口采用 EPA Method 26A 方法采样并测试烟气中 HCl 和 Cl₂ 的体积分数。结果表明: 燃烧时, 燃料中 75% 以上的 Cl 元素都以 HCl 的形式释放到烟气中, 使得脱硫浆液中含有较高质量浓度的 Cl⁻ 离子; 掺烧污泥后, PM₁~PM₁₀ 的超微米颗粒的生成量则要低于未掺烧工况, 且污泥飞灰中较高质量浓度的 Fe₂O₃、P₂O₅ 降低了飞灰比电阻, 有利于提高混燃后静电除尘器的效率; 污泥掺烧后部分细颗粒进入脱硫浆液, 造成脱硫石膏脱水困难, 而浆液中 Cl⁻ 质量浓度的增加, 进一步导致脱硫石膏含水率的升高。

关键词: 燃煤电站; 污泥掺烧; Cl 元素; 重金属元素; 湿法脱硫

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)05-2671-08

Impact of sludge blending on the air pollutant control devices in a coal-fired power plant

WANG Weiqun¹, HUANG Zhijun¹, ZHANG Enxian¹, DUAN Yuanqiang², DUAN Lunbo²

(1. Jiangsu Frontier Electric Technology Co. Ltd., Nanjing 211100, China; 2. Southeast University, School of Energy and Environment, Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control, Ministry of Education, Nanjing 210096, China)

Abstract: Using coal-fired power plants for co-firing can achieve efficient consumption of sludge, and the existing Air Pollutant Control Devices (APCDs) in coal-fired power plants can effectively control the pollutants generated by sludge combustion. However, the experience of power plants also indicates that sludge co-firing may have adverse effects on the stable operation of APCDs. This study conducted sludge co-firing experiments and field tests on a 660 MW_e power unit, investigated the impact mechanism of sludge co-firing on trace element distribution, ash characteristics, and evaluated the potential influence of sludge blending on SCR de-NO_x, Electrostatic Precipitator (ESP) and wet Flue Gas Desulfurization

收稿日期: 2024-05-26 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0595

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20210238); 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金资助项目 (BA2022202); 江苏方天电力技术有限公司科技资助项目 (KJ202212)

作者简介: 王卫群 (1984—), 男, 江苏南京人, 高级工程师。E-mail: 15905166972@126.com

通讯作者: 段元强 (1990—), 男, 江苏洪泽人, 助理研究员, 博士。E-mail: 15805174453@163.com

引用格式: 王卫群, 黄治军, 张恩先, 等. 污泥掺烧对燃煤电站污染物控制装置的影响[J]. 煤炭学报, 2025, 50(5): 2671-2678.

WANG Weiqun, HUANG Zhijun, ZHANG Enxian, et al. Impact of sludge blending on the air pollutant control devices in a coal-fired power plant[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(5): 2671-2678.



移动阅读

(FGD) systems. The mixture of municipal and printing/dyeing sludge used in the experiment contained higher concentrations of Ni, Cu, Zn and Mn elements, but the distribution of heavy metal elements in the system did not change at a 5% sludge blending ratio. Except for Hg, most of the heavy metal elements were still distributed in the particle phase, with only a small amount of Pb, Cr and Ni elements appear in desulfurization gypsum. Cl element content in the sludge used in the experiment is much higher than that of the raw coal. HCl and Cl_2 concentrations in the flue gas were sampled and tested at the entrance of the SCR reactor using EPA Method 26A. The results showed that more than 75% of Cl element in the fuel was released into the flue gas in the form of HCl during the combustion process, causing a high concentration of Cl^- ions in the desulfurization slurry. The generation of PM_1 to PM_{10} ultrafine particles after co-firing is lower than that under non co-firing conditions, and the higher concentrations of Fe_2O_3 and P_2O_5 in the sludge ash reduced its resistivity, which is beneficial for improving the efficiency of ESP after co-firing. More fine particles enter the desulfurization slurry after co-firing, making it difficult to dehydrate the gypsum. And the increase in Cl^- concentration in the slurry further leads to an increase in gypsum moisture content.

Key words: coal-fired power plants; sludge co-firing; Cl element; heavy metal elements; wet desulfurization

0 引 言

近年来,随着我国城镇污水处理量的逐渐增加,其产生的副产物—污泥的产量也急剧上升。据统计,我国每年市政污泥的产量已超过 6 000 万 $\text{t}^{[1]}$ 。污泥是一种含水量高、含有病原体微生物及重金属等的有害物质,因此必须减量化、稳定化、无害化和资源化利用污泥。焚烧法因其具有较好的减容效果,可以有效分解污泥中的有毒有害物质,是目前最具发展前景的污泥处置方法之一。然而,单独燃烧污泥,会由于污泥本身含水量高、热值低等特点,使得实际焚烧过程中存在着火困难、燃烧不稳定等问题,这将导致焚烧炉出现负荷过低或者局部超温等现象,严重影响焚烧系统的安全^[2],而由于污泥焚烧设备存在一次性投资大、污染物排放治理成本高等特点,使得污泥焚烧厂的建设和运行成本均较大。相比而言,将污泥与高热值燃料(如煤炭等)进行掺混燃烧,不仅可以提高污泥的燃烧稳定性,还能降低污泥单独燃烧产生的污染物。此外,若将上述掺混燃烧技术应用到燃煤电站中,还可缩减发电所消耗的煤量,从而进一步降低发电成本。然而,燃煤电站的实际运行经验表明污泥掺烧后会影 响电厂设备运行的稳定性。江苏省 10 余家燃煤电站运行经验表明,污泥掺烧后普遍存在给料系统频繁堵塞、锅炉燃烧效率降低、湿法脱硫效率下降和脱硫浆液中毒严重等问题。

污泥的来源和成分较为复杂,部分污泥中含有大量的 Na、K 和 Cl 等元素^[3],在污泥掺烧的过程中上述元素会在热转化过程中释放,尤其是在温度达 1 000 K 以上的高温燃烧环境下,大量碱金属以原子态、氯化物和氢氧化物等气相形式释放,并伴随烟气的冷却过程在锅炉尾部受热面冷凝、沉积,进而造成严重的沾

污、腐蚀问题,极大影响细颗粒物的生成及迁移机理^[4]。戚振贤等^[5]探究高温沉降炉中污泥燃烧时的成灰特性,发现燃烧生成的 PM_{10} 颗粒物呈现三模态分布现象,其中 PM_1 颗粒物主要由 Na、Si、P、S 和 K 等元素组成;中间模态颗粒物由燃料破碎生成,主要含 Si、Al、Ca、Fe 等元素,此外还含一定量的挥发性元素,而随着燃烧温度的增加, PM_{10} 颗粒物的整体生成量也随之增加,其中 PM_1 颗粒物的增幅最为显著。

此外,污泥掺烧还会影响电厂的选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)脱硝系统,其主要体现在催化剂磨损和中毒 2 个方面。一方面掺烧污泥后,增大的烟气流速和污泥燃烧产生的高灰分会加剧催化剂的磨损;另一方面污泥中大量的碱金属元素在燃烧后会生成碱金属盐,沉积在催化剂表面或堵塞催化剂的部分孔洞,阻碍 NO 和 NH_3 向催化剂内部扩散,从而使催化剂发生物理中毒^[6]。同时,部分电厂污泥掺烧运行数据也表明烟气流速和烟气中灰分浓度的增加还能降低烟气脱硫和除尘装置的运行效率^[7]。此外,掺烧污泥后还会影响飞灰和脱硫石膏等环保副产物的品质。郑成强等^[8]采用了 EPA Method 29 方法对比超低排放燃煤机组污泥掺烧前后的痕量元素的分布特性,结果表明污泥掺烧使得掺配后入炉燃料中痕量元素的质量浓度普遍升高,但掺烧没有显著影响痕量元素的迁移特性,除了 Hg 元素之外,绝大多数的痕量元素都仍分布在粉煤灰中。

目前,现有研究主要集中于污泥掺烧后重金属元素的分布特性、气态污染物及颗粒物生成排放机理等方面,或是针对例如脱硫浆液中毒、石膏含水率高等具体问题提出相应的工程解决方案,缺乏污泥掺烧后对燃煤电站环保设备长期稳定运行影响的理论分析和现场验证工作。鉴于此,笔者在某功率为 660 MW、

的超低排放燃煤机组上开展污泥掺烧试验并进行现场测试,研究污泥掺烧对痕量元素分布、灰渣特性的影响机制,评估污泥掺烧对 SCR 脱硝、静电除尘及湿法脱硫系统的潜在影响,以期为燃煤电站开展燃煤耦合污泥掺烧工作及运行优化提供重要的依据。

1 试验及方法

1.1 研究对象

以江苏省某功率为 660 MW_e 的超低排放燃煤机组为研究对象,该机组采用单炉膛、一次再热的超超临界煤粉锅炉,其采用四角切圆的燃烧方式,额定蒸发量为 2 038 t/h。机组环保设备主要包括 SCR 脱硝系统、静电除尘 (Electric Static Precipitation, ESP) 系统和烟气湿法脱硫 (Flue Gas Desulfurization, FGD) 系统,其中 SCR 系统采用尿素作为氨源,布置双层催化剂。单炉配备 2 台电除尘器,每台除尘器的电场数量为 5 个。湿污泥与煤先按照 1 : 6 的质量比进行掺配,掺配后的混合燃料按照所需要的掺烧比例均匀地布撒在输煤皮带上。测试时机组负荷尽量维持在 70% 左右,测试期间的平均功率为 468 MW_e,除尘器入口处的平均氧气体积分数为 2.7%,对应的过量空气系数为 1.15。

1.2 测点布置及测试方法

为了研究污泥掺烧对痕量元素分布、灰渣特性、SCR 脱硝、静电除尘及湿法脱硫系统运行稳定性的影响,文中分别在 SCR 反应器入口、静电除尘器入口、静电除尘器出口及烟囱入口处设置了 4 个烟气取样点,取样并分析烟气中的常规污染物、重金属元素、Cl 元素及颗粒物,具体分布如图 1 所示。同时还对入炉燃料、底渣、除尘器飞灰、脱硫浆液和石膏等固液样品进行了取样分析。

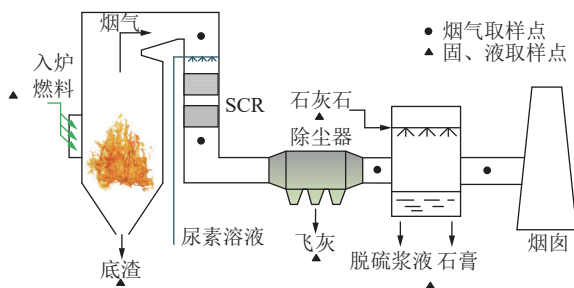


图 1 取样点分布

Fig.1 Diagram of sample collection sites

各个取样点的样品类型及测试方法汇总情况见表 1。前期大量的研究表明,对于煤和污泥而言,除了 Hg 之外其他的重金属元素大多分布在飞灰底渣、脱硫浆液和石膏中,气态重金属的质量分数一般小于

表 1 取样类型及分析测试方法

Table 1 Sampling types and analysis methods

类型	取样位置	测试内容	测试方法
入炉燃料	—	工业分析、元素分析、热值、灰组分	—
	SCR反应器入口	重金属元素、HCl/Cl ₂	等速度取样
烟气	静电除尘器入口/ 静电除尘器出口	颗粒物组分 颗粒物浓度	EPA Method 26A ELPI
	烟囱入口	其他污染物	DCS仪表 烟气分析仪
飞灰	静电除尘器	粒径、电导率、 灰熔点	—
脱硫浆液	脱硫塔	浆液品质	—
脱硫废水	脱硫塔	重金属含量	—
脱硫石膏	脱硫塔	石膏品质	—

5%^[8-9],因此,文中仅测试入炉燃料、飞灰、底渣、脱硫浆液和石膏的重金属质量分数。

采用 EPA Method 26A 取样测量烟气中 HCl 和 Cl₂ 体积分数,该方法采用取样枪对烟气进行等速取样,利用过滤器收集颗粒物,若烟气中含有液滴,则可在过滤器前增置旋风分离器,以防止液滴损坏过滤器;取样枪及过滤器均采用加热及保温措施,电伴热温度设置在 180 ℃ 左右,旋风分离器内液滴及过滤器上颗粒物中的 HCl 均在热作用下蒸发,并随采样烟气一起进入后续冲击式吸收瓶内。第 1~第 3 号冲击式吸收瓶分别放置 100 mL 的浓度为 0.1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液,用于收集 HCl;第 4 和第 5 号冲击式吸收瓶分别放置 100 mL 的浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,用于收集 Cl₂;卤素气体分子在酸溶液中的溶解度极低,因此 Cl₂ 几乎都进入并溶解于碱液吸收瓶内,形成 Cl⁻或 ClO⁻离子,且为保证每个 Cl₂ 分子恰好生成 2 个 Cl⁻离子,在碱性吸收液内加入硫代硫酸钠将 ClO⁻还原为 Cl⁻;第 6 只冲击式吸收瓶放置变色硅胶,用于干燥采样烟气,以保证后续测量累积气体流量的干式气体流量计能够正常运行。取样结束后,需立即对过滤器及冲击式吸收瓶组内的固、液样品进行收集、恢复和定容等处理,以保证带回实验室用于分析的样品的有效性。最后,采用 San++连续流动注射分析仪 (Skalar, 荷兰) 测量液体样品中 Cl⁻的质量浓度,并折算为气体浓度。

试验还采用芬兰 Dekati 公司生产的荷电低压撞击器 (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI) 测量并收集颗粒物。炉膛出口烟气经过旋风分离器后,去除粒径为 10 μm 以上的粗颗粒,然后再经过二级稀释进入 ELPI 中,并利用空气动力学惯性撞击原理在不同撞击盘上收集不同粒径的荷电颗粒。为方便后续取样分析,EPLI 中每一级的撞击盘上均放置铝箔片

并涂覆 Apiezon L 型酯,用以防止取样过程中发生颗粒回弹而影响测量的准确性。同时,为保证撞击盘上有足够的灰样以满足后续表征需求,单次试验需要稳定运行 20~30 min。

1.3 燃料特性

试验所使用煤样和湿污泥的工业分析和元素分析结果见表 2,从表 2 可以看出,入厂湿污泥的含水量高达 74.83%,其低位热值仅有 0.72 MJ/kg,为了缓解污泥中的大量水分对锅炉燃烧效率和尾部烟道受热

面低温腐蚀的影响,在整个试验过程中,湿污泥的掺烧质量保持为原煤总量的 5%。污泥掺烧后对锅炉效率最大的影响在于其提高了实际入炉燃烧的含水率。根据工业分析和掺烧比例可知:掺烧前原煤的收到基水分质量分数为 3.40%,掺烧 5% 质量占比的湿污泥后,实际入炉燃料含水率为 6.97%,其尾部烟气中 H₂O 的质量分数从 7.9% 升高至 8.6%,增大了锅炉排烟热损失。同时由于污泥较低的发热量,会使得掺烧后的锅炉效率略有降低。

表 2 原煤和湿污泥的工业分析、元素分析及 Cl 质量分数

Table 2 Proximate and ultimate analysis, Cl mass concentration of raw coal and sludge

样品	元素分析/%					工业分析/%				低位热值/ (MJ · kg ⁻¹)	氯元素(Cl _{ar})质量分数/ (mg · kg ⁻¹)
	C _{ar}	H _{ar}	O _{ar}	N _{ar}	S _{ar}	M _{ar}	A _{ar}	V _{ar}	FC _{ar}		
原煤	55.48	3.66	9.94	0.96	0.62	3.40	25.94	27.95	42.71	21.60	274
湿污泥	6.02	0.91	3.27	1.07	0.17	74.83	13.63	10.18	1.46	0.72	1 035

试验中应尽量保持燃烧同一批次煤种及相同来源的污泥,测试时机组负荷尽量维持在 70% 左右,以减少燃料和负荷波动所带来的测试结果偏差。污泥主要来自于电站当地的污水处理厂,除市政污泥外,还包含一定量的印染污泥。入厂的湿污泥不经过干化处理,在输煤皮带上与原煤直接掺混后送入磨煤机中。入厂湿污泥的 Cl 元素质量分数为 0.103 5%,但折算后污泥干燥基下的 Cl 元素质量分数达 0.411%,

远高于原煤中 Cl 元素的质量分数。同时还测试了原煤和污泥中的重金属元素质量分数,其结果见表 3,从表 3 中可以看出,无论是原煤还是污泥中 Hg 的含量都相对较低。在污泥中除了 Hg 以外的 As、Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn、Mn 和 Ag 元素质量分数均要高于原煤,且其中 Ni、Cu、Zn 和 Mn 元素质量分数要超过原煤的 10 倍以上,较符合我国典型市政和印染污泥的污染特征^[10]。

表 3 原煤和污泥的重金属元素质量分数(干燥基)

Table 3 Mass fraction of heavy metal elements in raw coal and sludge (Dry basis)

样品	重金属元素质量分数/(mg · kg ⁻¹)									
	Hg	As	Pb	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Ag
原煤	0.074	2.1	5.5	0.05	17.2	5.4	25.2	149.0	137.0	—
污泥	0.046	6.1	38.9	0.2	87.1	69.5	350.4	1 777.3	721.0	0.68

2 试验结果与分析

2.1 污泥掺烧后重金属元素的分布

在试验过程中测试了污泥掺烧后的底渣、飞灰、烟气、脱硫浆液和石膏中的重金属质量分数,其结果见表 4。在测试前需要消解处理固体样品,消解后所得的液体样品再使用 XSeries II 型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS,美国赛默飞公司)测量液相中的重金属质量浓度。质量平衡率常用来评价重金属测试结果的准确性和可靠性^[9],对于文中测试的大部分金属元素,质量平衡率均在 70%~130% 内。同时,由于原煤和污泥样品中重金属元素质量分数较低,且湿污泥掺烧比例为 5%,对应的干污泥掺烧质量比例仅为

1.26%,因此文中仅重点讨论 Pb、Cr、Ni、Cu、Zn 和 Mn 这几种质量分数较高,且在原煤和污泥中质量分数差距较大的重金属元素。污泥掺烧前后 Pb、Cr、Ni、Cu、Zn 和 Mn 等重金属元素的相对分布如图 2 所示,从图 2 可以看出,掺烧污泥后并未改变重金属元素的分布情况,大部分的重金属元素仍然分布在颗粒相中,仅有少量的 Pb、Cr 和 Ni 元素出现在脱硫石膏中。

根据重金属元素在煤燃烧过程中的热释放特性,可以将其大致分为 3 类,分别为难挥发金属元素、易挥发金属元素和介于二者之间的半挥发性金属元素,上述 6 种金属元素中 Ni、Cu 和 Mn 属于难挥发性元素,而 Pb、Cr 和 Zn 则属于半挥发性元素,Pb、Cr 和 Zn 元素的挥发温度分别为 1 700、1850 和 900 ℃,而

表 4 污泥掺烧前后的重金属元素分布特性

Table 4 Distribution characteristics of heavy metal elements with and without sludge co-firing

重金属元素		Hg	As	Pb	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn
污泥掺烧前	底渣质量分数/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.01	0.10	11.3	0.01	54.3	20.6	97.1	363.8	494.8
	飞灰质量分数/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.04	8.1	9.3	0.01	34.2	20.3	122.3	574.4	528.1
	脱硫废水质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	—	0.05	0.01	0.01	0.01	0.15	—	0.53	—
	脱硫石膏质量分数/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	—	—	24.3	—	10.3	8.9	—	—	—
污泥掺烧后	底渣质量分数/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.01	0.10	13.2	0.01	62.3	22.4	115.9	533.4	525.1
	飞灰质量分数/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.05	10.2	11.2	0.01	38.9	23.4	136.8	683.1	606.9
	脱硫废水质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	—	0.05	0.01	—	0.01	0.17	0.03	0.89	—
	脱硫石膏质量分数/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	—	—	27.6	—	18.9	12.3	—	—	—

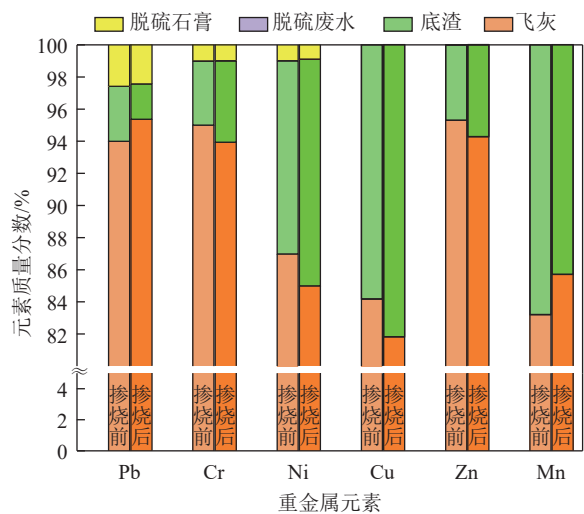


图 2 Pb、Cr、Ni、Cu、Zn 和 Mn 质量分布

Fig.2 Mass distribution of Pb, Cr, Ni, Cu, Zn and Mn

Ni、Cu 和 Mn 等难挥发性元素的挥发温度要达到 2 000 ℃ 以上^[11]。赵士林^[12]研究了煤中金属元素的挥发性与其在飞灰底渣中的富集程度,结果表明金属的挥发性越强则越容易在飞灰中富集,而在底渣中金属元素存在耗尽现象。从图 2 中可以看出,Pb、Cr 和 Zn 三种半挥发性元素在飞灰中的份额均超过了 90%,出现了一定的富集现象,这表明在高温条件下煤中的这些重金属元素大部分能够挥发出来,只剩余一部分残留在底渣中;挥发出来的气态重金属元素在冷却过程中经过物理吸附、化学吸附等逐渐生成颗粒态物质,最终大部分颗粒态重金属元素被 ESP 拦截下来,富集在飞灰颗粒中^[13]。此外重金属元素在飞灰和底渣中的富集特性与它们在原煤中的赋存形态、烟气中烟气组分以及燃烧温度等有关。

2.2 污泥掺烧对 Cl 迁移的影响

在 SCR 反应器入口采用 EPA Method 26A 方法采样测试烟气中的 HCl 和 Cl₂ 质量浓度,共进行 2 次平行测试,测试完成后将吸收液定容至 500 mL,经过

折算后烟气中的 HCl 和 Cl₂ 质量浓度结果见表 5。根据入炉燃料特性和锅炉过量空气系数进行计算,如果燃料中 Cl 元素完全以 HCl 的形式释放,则污泥掺烧前后烟气中 HCl 的理论质量浓度分别为 40.6 和 48.3 mg/Nm³,从表 5 可以看出,在掺烧前后燃料中 75% 以上的 Cl 元素都以 HCl 的形式释放到烟气中,这与前人的研究结果基本一致^[14]。大量试验表明,在燃烧时煤中绝大多数 Cl 元素会以 HCl 的形式释放到烟气中,而这些绝大部分的气态 HCl 会被脱硫浆液所吸收,从而导致浆液中 Cl⁻ 质量浓度升高^[15]。

表 5 污泥掺烧前后 SCR 入口烟气中的 HCl 和 Cl₂ 质量浓度

Table 5 HCl and Cl₂ mass concentration in the flue gas at the inlet of the SCR reactor with and without sludge co-firing

工况	抽气量/L	吸收液中的 Cl ⁻ 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		烟气中气体折算质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$)	
		H ₂ SO ₄ 吸收液	NaOH吸收液	HCl	Cl ₂
掺烧前	427	25.83	0.67	30.75	0.79
掺烧后	262	25.79	—	42.34	—

HCl 带来的另外一个影响是可能造成二噁英生成量的增加,例如 ZHANG 等^[16]在蒸发量为 130 t/h 的煤粉锅炉上进行了污泥掺烧比例为 5%~20% 的掺烧试验,结果表明烟气中二噁英的生成量与污泥掺烧比例呈正相关。飞灰中的 CuCl₂、FeCl₃、CuO、ZnO 和 MnO₂ 等物质也会对二噁英的生成过程有着积极的催化作用^[17],污泥中的 Cu、Zn 和 Mn 元素要远高于原煤,且主要集中于飞灰中,这些金属元素的存在可能会在合适的温度区间内促进二噁英的生成。

2.3 污泥掺烧对飞灰特性及静电除尘器运行的影响

原煤、污泥和掺烧后静电除尘飞灰的组分分析结果见表 6。此外还将灰样委托江苏地质矿产设计研究院采用灰锥法进行灰样的熔融性分析,并利用摄像装置记录灰锥形态变化过程中的 4 个特征熔融温度:变

表 6 原煤和污泥的灰成分分析
Table 6 Ash composition of raw coal and sludge

样品	飞灰组分质量分数/%									灰熔融性/℃			
	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	DT	ST	HT	FT
原煤	0.90	0.26	58.33	26.34	8.86	2.05	2.26	0.52	0.48	1 450	1 460	1 470	1 500
污泥	1.71	3.48	28.78	23.34	16.88	7.44	0.12	10.35	7.77	1 070	1 090	1 110	1 160
掺烧后ESP飞灰	1.02	0.35	57.30	26.20	9.20	2.20	2.19	0.85	0.69	1 440	1 450	1 470	1 500

形温度 (DT)、软化温度 (ST)、半球温度 (HT)、流动温度 (FT)。

从表 6 可以看出, 污泥灰与原煤灰的组分相比, 其 P₂O₅、Fe₂O₃ 和 CaO 质量分数较高, 而 SiO₂ 质量分数较低。磷的灰熔点较低, 高磷质量分数会导致污泥灰的熔融温度降低, 同时较高的 CaO 和 Fe₂O₃ 还能对污泥灰起到助融作用, 进一步降低了灰熔点; 而 SiO₂ 和 Al₂O₃ 作为酸性氧化物主要起到提高灰熔点的作用^[18], 在原煤中高质量浓度的 SiO₂ 大幅提高了煤灰的熔融温度。在污泥掺烧工况下, 因为实际干污泥掺烧量相对较小, 煤灰的灰组分和熔融性的变化并不明显, 但进一步增加污泥的掺烧比例, 可能会导致不同氧化物之间的相互作用, 进而生成更多的低熔点共晶体而使得灰熔点快速下降^[19]。

利用 ELPI 取样分析污泥掺烧前后的 PM₁₀ 颗粒物, 其结果如图 3 所示, 污泥掺烧前后的 PM₁₀ 颗粒物分布特征大体相同, 存在 2 个峰值, 分别出现在 0.76 和 3.09 μm 处。根据 PM₁₀ 颗粒物粒径可以将其划分为 3 个粒径范围: 小于 0.1 μm 的超细颗粒、0.1~1.0 μm 的亚微米颗粒和 1~10 μm 的超微米颗粒, 其对应着不同的生成机理。本文研究中, 污泥掺烧后产生的亚微米颗粒体积分数要略高于掺烧前工况下的亚微米颗粒体积分数, 而掺烧后超微米颗粒的生成量则要低于未掺烧工况, 这与 WANG 等^[20]在沉降炉上的结果基本一致, 可能是因为混燃后污泥中较高的

Fe 和 P 元素增加了 Ca-Fe-P-Si-Al 类颗粒的存在, 这些颗粒与煤中硅铝酸盐颗粒结合后极大降低了混合矿物的熔点, 促进了超微米颗粒的进一步生长。

飞灰组分的变化还会影响静电除尘的效率, 一般来说飞灰组分中的 Na₂O、Li₂O、Fe₂O₃、P₂O₅、K₂O 和 TiO₂ 等能够对电除尘器的性能产生有利影响, 且 Na₂O、Fe₂O₃ 的影响程度较大; 而飞灰组分中的 Al₂O₃、CaO、SiO₂、MgO 等会对电除尘器性能产生不利影响^[21]。基于表 6 中组分数据和现场实际运行参数, 利用 Chandra A 模型计算原煤灰样、污泥灰样和掺烧后 ESP 飞灰的实验室比电阻分别为 1.10×10¹²、1.06×10⁹ 和 5.08×10¹¹ Ω·cm, 而当污泥飞灰的飞灰比电阻在 10⁴~10¹⁰ Ω·cm 时, ESP 的除尘效率较高; 当飞灰比电阻超过 5×10¹⁰ Ω·cm 的临界值之后, 飞灰的导电能力变差, 释放电荷的速度变慢, 最终将导致 ESP 的除尘效率下降^[22]。此外, 湿污泥中较高的水分含量在掺烧后也会增加烟气湿度, 进而降低飞灰比电阻, 有利于提高 ESP 的除尘效率。

2.4 污泥掺烧对湿法脱硫系统的影响

污泥掺烧前后对脱硫石膏进行了取样分析, 其结果见表 7, 由表 7 可知: 掺烧污泥后脱硫石膏中游离水的质量分数从 10.88% 上升至 12.33%。

表 7 污泥掺烧对石膏组分的影响
Table 7 Effect of sludge co-firing on the composition of desulfurization gypsum

组分	质量分数/%	
	未掺烧污泥工况	掺烧污泥工况
CaSO ₄ ·2H ₂ O	87.57	85.34
CaSO ₃ ·1/2H ₂ O	0.28	0.06
CaCO ₃	0.63	0.92
酸不溶物	0.64	1.35
游离水分	10.88	12.33

由表 7 可知: 石膏含水量增加时, 石膏中的酸不溶物质量分数随之增加, 经过盐酸处理干燥后对酸不溶物进行 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析, 其结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 酸不溶物的主

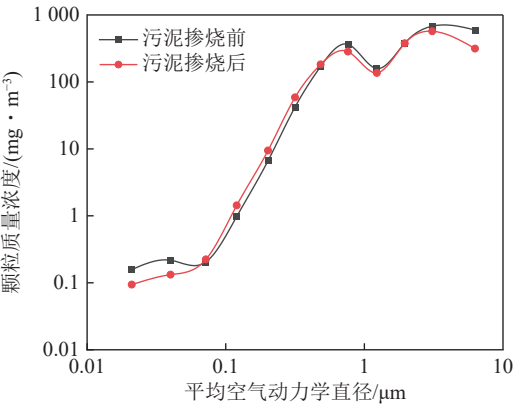


图 3 污泥掺烧对静电除尘器入口 PM₁₀ 颗粒物的影响
Fig.3 Effect of sludge co-firing on PM₁₀ at inlet of ESP

要组分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 这些物质可能是来自于 ESP 出口的细颗粒, 其在浆液中被脱除, 并进入石膏晶体间的水分游离通道, 将其堵塞并造成石膏脱水困难。

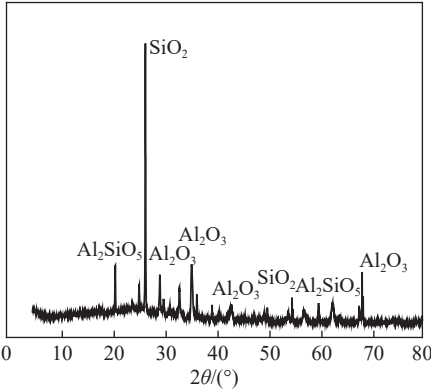


图 4 酸不溶物 XRD 分析结果
Fig.4 XRD analysis results of acid insoluble substances

为了解释石膏含水率过高的原因, 采样分析污泥掺烧前后的脱硫浆液, 其结果见表 8。在运行中脱硫废水量保持不变, 掺烧污泥后浆液中的 Cl^- 质量浓度从 5 140 mg/L 上升到了 10 930 mg/L, 由于污泥中的 Cl^- 质量浓度较高, 而绝大多数的 Cl^- 都会以 HCl 的形式析出, 析出的 HCl 随着烟气溶解在脱硫浆液中逐渐累积, 因此在掺烧污泥后浆液中的 Cl^- 质量浓度会有比较明显的上升趋势, 在浆液中 Cl^- 与 Ca^{2+} 反应生成 CaCl_2 并溶于水中, 抑制了石灰石中 Ca^{2+} 的溶解速率, 同时也降低了 SO_2 吸收率。同时污泥飞灰中含有较高浓度的 Fe 元素, 其受热后挥发并沉积在颗粒物表面最后溶解于浆液中, 高质量浓度的 Cl^- 会与 Fe^{3+} 反应生成络合物并包覆于固体表面, 进一步抑制了石膏的脱水反应^[23]。

表 8 污泥掺烧对脱硫浆液的影响
Table 8 Effect of sludge co-firing on the composition of desulfurization slurry

工况	未掺烧污泥	掺烧污泥
浆液密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1 070	1 130
Ca^{2+} 离子质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	433	634
Mg^{2+} 离子质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2 510	3 811
Cl^- 离子质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5 140	10 930
浆液 pH	5.9	6.3
浆液含固量/%	20.62	23.85
浆液中 CaCO_3 质量分数/%	2.76	2.11

3 结 论

1) 掺烧污泥后并未改变重金属元素的分布情况,

大部分的重金属元素仍然分布在颗粒相中, 仅有不超过 5% 的 Pb、Cr 和 Ni 元素出现在脱硫石膏中。

2) 干燥基污泥中的 Cl 元素质量浓度要远高于原煤, 在燃烧过程中绝大多数的 Cl 元素会以 HCl 的形式释放到烟气中, 并最终被脱硫浆液所吸收, 造成浆液中 Cl^- 浓度的升高。

3) 掺烧污泥后 $\text{PM}_{1\sim10}$ 超微米颗粒的生成量则要低于未掺烧工况, 且污泥飞灰中较高的 Fe_2O_3 、 P_2O_5 浓度有利于提高静电除尘器的除尘效率。

4) 污泥掺烧后, 浆液颗粒物和 Cl^- 质量浓度增加, 导致脱硫石膏的含水率增加。

参考文献(References):

[1] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 中国城乡建设统计年鉴—2022[M]. 北京: 中国统计出版社, 2023.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development, People's Republic of China. China urban-rural construction statistical yearbook-2022[M]. Beijing: China Statistics Press, 2023.

[2] 黄伟, 林英红, 罗子丰, 等. 燃煤电厂污泥掺烧技术及其研究进展[J]. 上海电力大学学报, 2021, 37(1): 1–4, 22.
HUANG Wei, LIN Yinghong, LUO Zifeng, et al. Progress on research and technology of sludge blending combustion in coal-fired power plants[J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2021, 37(1): 1–4,22.

[3] 张柳, 贾里, 王彦霖, 等. 流化床条件下城市污泥和烟煤煤泥混烧对颗粒物排放特性的影响[J]. 煤炭学报, 2022, 47(7): 2808–2816.
ZHANG Liu, JIA Li, WANG Yanlin, et al. Effects of co-burning of municipal sludge and bituminous coal washery tailing on particulate matter emission characteristics under fluidized bed conditions[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(7): 2808–2816.

[4] NIU Yanqing, TAN Houzhang, HUI Shien. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, 52: 1–61.

[5] 戚振贤, 孙权, 盛昌栋. 污泥粉燃烧的成灰行为及颗粒物生成特性[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(10): 3865–3875.
QI Zhenxian, SUN Quan, SHENG Changdong. Behavior of ash formation and characteristics of particulate matter generation during the combustion of pulverized sewage sludge[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(10): 3865–3875.

[6] CASTELLINO F, JENSEN A D, JOHANSSON J E, et al. Influence of reaction products of K-getter fuel additives on commercial vanadia-based SCR catalysts: Part I. Potassium phosphate[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 86(3–4): 196–205.

[7] 张宗振, 李德波, 冯永新, 等. 1 000 MW 燃煤锅炉污泥掺烧试验研究与工程应用[J]. 热能动力工程, 2020, 35(1): 210–216.
ZHANG Zongzhen, LI Debo, FENG Yongxin, et al. Investigation and applications of co-combustion of sludge in a 1 000 MW coal fired boiler[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power,

- 2020, 35(1): 210–216.
- [8] 郑成强, 朱法华, 李军状, 等. 污泥掺烧对燃煤电厂痕量元素排放特性影响[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(12): 5570–5577.
- ZHENG Chengqiang, ZHU Fahua, LI Junzhuang, et al. Influence of sludge co-combustion on trace element emission characteristics in a coal-fired power plant[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(12): 5570–5577.
- [9] 华伟, 孙和泰, 祁建民, 等. 燃煤电厂超低排放机组重金属铅、砷排放特性[J]. *热力发电*, 2019, 48(10): 65–70.
- HUA Wei, SUN Hetai, QI Jianmin, et al. Emission characteristics of Pb and As from an ultra-low emission coal-fired power plant[J]. *Thermal Power Generation*, 2019, 48(10): 65–70.
- [10] 庄僖, 许榕发, 罗伟铿, 等. 市政污泥与生活垃圾掺烧的重金属排放特征与风险[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(1): 199–206.
- ZHUANG Xi, XU Rongfa, LUO Weikeng, et al. Heavy metal emission characteristics and risks in the co-combustion of sludge sewage and municipal solid waste[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(1): 199–206.
- [11] 李扬, 张军营, 赵永椿, 等. 热解条件对煤中微量元素挥发性影响的实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2007, 28(S2): 189–192.
- LI Yang, ZHANG Junying, ZHAO Yongchun, et al. Influence of pyrolysis conditions on volatility of trace elements in coals[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2007, 28(S2): 189–192.
- [12] 赵士林. 煤中添加剂对烟气汞形态转化和燃煤痕量元素迁移的机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- ZHAO Shilin. Mechanism study on flue gas mercury speciation transformation by adding additives in coal and trace elements migration in coal combustion process[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [13] 石志鹏. 超低排放燃煤电厂非常规污染物迁移和排放特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2021.
- SHI Zhipeng. Investigation on migration and emission characteristics of unconventional pollutants in ultra-low emission coal-fired power plants[D]. Nanjing: Southeast University, 2021.
- [14] 何杰. 煤燃烧过程中氯化氢的排放特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- HE Jie. Research on the emission characteristics of hydrogen chloride during coal combustion process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [15] 黄洲. 燃煤烟气脱氯中氯元素迁移及 SO₃ 协同脱除研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- HUANG Zhou. Chlorine migration and collaborative removal of SO₃ in coal-fired flue gas dechlorination[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [16] ZHANG Gang, HAI Jing, REN Mingzhong, et al. Emission, mass balance, and distribution characteristics of PCDD/Fs and heavy metals during co-combustion of sewage sludge and coal in power plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(4): 2123–2130.
- [17] QIAN Yong, ZHENG Minghui, LIU Wenbin, et al. Influence of metal oxides on PCDD/Fs formation from pentachlorophenol[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(7): 951–958.
- [18] LI Weidong, LI Ming, LI Weifeng, et al. Study on the ash fusion temperatures of coal and sewage sludge mixtures[J]. *Fuel*, 2010, 89(7): 1566–1572.
- [19] 李德波, 崔乘亮, 蒋勇军, 等. 煤和市政污泥掺烧的灰熔融特性研究[J]. *发电技术*, 2019, 40(4): 347–354.
- LI Debo, CUI Chengliang, JIANG Yongjun, et al. Investigation of fusion characteristics in co-combustion of coal with municipal sludge[J]. *Power Generation Technology*, 2019, 40(4): 347–354.
- [20] WANG Qunying, ZHANG Lian, SATO A, et al. Mineral interactions and their impacts on the reduction of PM10 emissions during co-combustion of coal with sewage sludge[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 2701–2708.
- [21] 李秋兰, 赵春宁, 齐娟. 飞灰化学成份对电除尘器收尘效率的影响[C]//第十二届中国电除尘学术会议论文集, 第十二届中国电除尘学术会议. 石家庄, 2007: 231–235.
- [22] CHANDRA A. Some investigations on fly ash resistivity generated in Indian power plants[C]//Electrostatic Precipitation: 11th International Conference on Electrostatic Precipitation. Springer Berlin Heidelberg, 2009: 399–405.
- [23] 况延良. 脱硫吸收塔浆液品质恶化原因分析[J]. *东北电力技术*, 2013, 34(8): 46–49.
- KUANG Yanliang. Analysis on causes of the slurry quality deterioration in desulfurization absorption tower[J]. *Northeastern Electric Power Technology*, 2013, 34(8): 46–49.