

792509

分类号 X703.1

单位代码: 10005

学 号: G20010515

密 级: 公开

# 北京工业大学工程硕士学位论文

题 目: 首钢焦化厂焦炉推焦除尘的应用研究

英文并列

题 目: The application study of dust removal for coke pushing in Shougang coking plant

研究生姓名 张成祥

专 业 环境工程 研究方向 焦炉推焦除尘

导师姓名 李 坚

职 称 副教授

金毓崧

教 授

吴继扬

高级工程师

论文报告提交日期 2005-5-18

学位授予日期 \_\_\_\_\_

授予学位单位名称和地址 \_\_\_\_\_

## 摘 要

中国煤源丰富,焦化行业在国民经济中占有重要的位置,但焦化生产又易产生污染,特别是推焦过程极易产生可吸入颗粒物的污染,可吸入颗粒物不但对能见度和气候有巨大的作用,而且影响人体健康和生活质量,同时还吸附致癌的多环芳烃。

因此,必须控制推焦过程中产生的污染,本文结合首钢四、五焦炉推焦除尘项目对推焦产物的物理化学特征、有机组成特征及袋式除尘技术在推焦过程中的效果进行分析研究。

焦炉推焦采用离线脉冲袋式除尘后,可吸入颗粒物质量浓度明显下降,推焦除尘效果明显。

用LS激光粒度分析仪测定了推焦除尘灰中颗粒物的粒径分布为正态分布,除尘灰中可吸入颗粒物占0.26%。

扫描电镜研究表明,推焦过程中产生的主要污染物有:飞灰熔球、煤尘或矿物颗粒以及烟尘集合体,其中烟尘集合体主要来自推焦口。

对推焦可吸入颗粒物中的微量元素研究表明,除尘后微量元素的绝对浓度有较大幅度的降低,除尘灰中的有害微量元素较原煤发生了明显富集。

对燃煤可吸入颗粒物有机污染物研究表明,焦化厂大气中有机物中主要以芳烃为主,其次为非烃和沥青质,饱和烃含量很少,使用除尘器后,飞灰中有机物质质量浓度大幅度降低,说明四、五焦炉使用的推焦除尘器起到了很好的除尘效果。

**关键词:** 推焦除尘 可吸入颗粒物 粒径分布 多环芳烃

## ABSTRACT

It is very abundant in coal in China. The production and utilization of coke will take an important role in the development of social economy in China. However, it's easy to bring about second contaminants from the period of coking plant such as PM10 especially in the coke pushing process. Aerosol is not only to the function of the visibility and weather, but also contain great influence to human body health. At the same time aerosol may be attached by PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), which have strong carcinogenesis.

So it is very important to control the emission of coke pushing. In this paper combining dust removal item for coke pushing of No. 4 & 5 coke oven at coking plant of capital iron & steel company the physical chemistry character and organic constitutes of coaling emission, the effect of bag type dust removal technology are studied.

The mass concentration of PM10 can be distinctly reduced by using off-line bag type dust catcher for coke pushing. The collection efficiency of coke pushing can reach very high.

Size distribution of dust removal ash particulates was analyzed with LS laser granularity instrument, which is normal school. PM10 accounts for 0.26% in the dust removal ash.

The study of SEM showed that the primary contaminants which comes from coke pushing consists of flying ash melting ball, grime, coal particle or mineral particle, soot aggregation. Soot aggregation mostly comes from coke pushing outlet.

The study of trace elements attached on the PM10 in the coaling process showed that the absolute concentration of trace elements is clearly reduced and the deleterious trace elements of dust removal ash are clearly enriched than former coal.

The study of organic contaminants attached on PM10 showed that PAHs is the main contaminant, non-hydrocarbon and blacktop are secondary contaminants, saturated hydrocarbon is tiny in the organic contaminants in the air at coking plant. The mass concentration of organic compound can be distinctly reduced by using dust

catcher for coke oven coaling. This showed that the effect of dust removal for No 4 & 5 coke pushing is all-right.

**Key words:** Dust removal for coke pushing PM10 Size distributing PAHs

## 独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 张兴涛 日期： 2005.5.18

## 关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内 容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 张兴涛 导师签名： 李坚 日期： 2005.5.18

金海亮 (代)

# 第1章 绪论

## 1.1 问题的提出

首钢焦化厂是1937年建厂的大型企业，全厂占地面积36万平方米，主要为高炉炼铁生产冶金焦炭，年生产焦炭191万吨，年耗炼焦煤200多万吨。

焦炉是焦化厂的主要生产设备，也是焦化厂生产过程中最大的污染源之一。首钢焦化厂炼焦炉的主要污染源包括装煤和推焦过程所释放的烟尘。装煤过程中散发的有害物质占整个焦炉总污染量的60%。推焦过程产生的烟尘占焦炉烟尘排放量的10%，在推焦过程中温度很高，空气受热发生强烈的对流运动，形成热气流。在热气流中，携带大量的焦粉散入空气中。同时，促使生焦和残余焦油着火冒烟。在熄焦车开往熄焦塔的途中，焦炭遇到空气又燃烧冒烟。

焦化厂在生产过程中连续装煤、推焦过程中排放出大量温度高、浓度大的有害气体及易扩散的烟尘，对人体危害极大。尤其在焦炉炉顶大气中苯可溶物严重超标，焦炉工作区粉尘浓度也超标，严重危及职工的身体健康。首钢焦化厂位于北京市的西郊，其散发的污染物也直接危及北京市居民的身体健康。因此需对炼焦过程中两个主要污染源--装煤过程、推焦过程--进行有效的烟尘治理，彻底改变焦炉生产过程中严重污染环境的情况。

1994年首钢焦化厂建成投产全国第一家自行设计制造安装调试的一、三焦炉两套焦侧除尘装置，至今运行状况较好，除尘效率97%以上。4#、5#焦炉的焦侧除尘于2001年投产。

2001年4#、5#焦炉的焦侧除尘、装煤除尘相继投入运营，大大减少了空气污染，改善了焦化厂的工作环境，但在运行过程中如何做到高效低耗，降低运行成本，是进一步研究的课题。

本文结合首钢四、五焦炉推焦除尘项目对推焦产物的物理化学特征、有机组成特征及袋式除尘技术在推焦过程中的效果进行分析研究。

## 1.2 国内外相关研究综述

国内焦化厂中宝钢最先从国外引进技术对推焦除尘进行处理，使用袋式除尘器，为

翻板阀门连接形式，与首钢不同。首钢一焦炉焦侧除尘系统从 1990 年 10 月进行方案设计，于 1994 年 1 月正式投入运行，捕集出焦烟尘效果明显，平均除尘效率达 98.45%，排放浓度 50~80mg/m<sup>3</sup>，达到国家排放标准。三焦炉焦侧除尘系统于 1994 年 4 月底与大修后的三焦炉同时投入运行，该除尘系统在总结一焦炉除尘经验基础上，对捕集、密封部分做了改进，其捕集效果优于一焦炉焦侧除尘，各项性能指标均达到设计要求，其平均除尘效率达 98.82%，排放浓度达 33.7~75.1mg/m<sup>3</sup>，外排烟尘浓度达到国家排放标准。两项工程在国内率先采用了皮带提升小车与皮带密封捕集尘管道等国外先进技术，并在国内首先应用成功，具有一定的推广价值。

宝钢引进的焦炉焦侧除尘技术采用翻板阀门连接形式，首钢和宝钢焦侧除尘技术的主要情况对比如表 1-1 所示。

表 1-1 首钢和宝钢焦侧除尘技术的主要情况对比

| 项 目  | 首 钢                     |                         | 宝 钢                     |
|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 焦炉型号 | 1#焦炉 JN60-82            | 3#、4#、5#焦炉 58-II 型      | JN60-87                 |
| 熄焦形式 | 干熄焦                     | 湿熄焦                     | 干熄焦                     |
| 除尘方法 | 地面布袋                    | 地面布袋                    | 地面布袋                    |
| 除尘风量 | 324000m <sup>3</sup> /h | 220000m <sup>3</sup> /h | 324000m <sup>3</sup> /h |
| 设备占地 | 700m <sup>2</sup>       | 700m <sup>2</sup>       | 1000m <sup>2</sup>      |
| 连接形式 | 皮带提升小车                  | 皮带提升小车                  | 翻板阀门                    |
| 密封情况 | 密封面少                    | 密封面少                    | 密封面多                    |
| 维护修理 | 工作量少                    | 工作量少                    | 工作量多                    |
| 连接投资 | 皮带加管道 80 万元             | 皮带加管道 80 万元             | 阀门加管道 150 万元            |
| 除尘效果 | 好                       | 好                       | 好                       |
| 冷却设施 | 百叶冷却器                   | 百叶冷却器                   | 管式冷却器                   |
| 推焦节能 | 节能                      | 节能                      | 节能                      |

袋式除尘器是一种利用有机纤维或无机纤维过滤材料将含尘气体中的粉尘滤出的除尘设备，用于捕集非粘结性、非纤维性的工业粉尘。它的优点是除尘效率高且稳定，对

于 $2\mu\text{m}$ 以上的粉尘，其效率可达99%以上，且造价较低，管理简单、维修方便。袋式除尘器采用的滤料对于除尘效率起到重要的作用。

20世纪60年代以来，广泛地采用毡滤料及针刺滤料，这种滤料由于毡料本身构造厚，而形成多绒、多微孔的滤层，因此过滤性能好，并且造价低，制造简单。

过滤技术用于微粒控制是当前研究的热点，2000年11月2-3日第一届中国国际过滤技术研讨会及2002年11月21-22日第二届中国国际过滤技术研讨会召开，其中研讨微粒控制过滤技术，论文涉及过滤材料的范围有：化纤织造滤料、非织造滤料(常温、耐高温)--针刺滤料为主[上海博格、东华大学、南京玻纤所等]；陶瓷滤料[中国石油大学]；金属滤料(织造、烧结法。高温烟气净化)[北京安泰科技]；“化纤+金属纤维”混合织物滤料[天台三星]；覆膜、涂层、超细面层复合滤料(表面过滤)[上海博格、上海凌桥等]。

### 1.3 首钢4#、5#焦炉焦侧除尘现状

#### 1.3.1 工艺简介

推焦过程中，在焦炭从拦焦机落入熄焦车的过程中，炙热的焦炭使周围的空气受热，热空气上浮夹带着大量的粉尘形成浓烟，严重污染环境。主要产生烟尘的部位是熄焦车的上部、导焦栅的周围及前部和摘门机的上部。为了有效地收集这些部位的烟尘，在拦焦机的外侧新增一个烟尘收集罩，将原有导焦栅更换为密封式导焦栅，在导焦栅前部和摘门机上部分别安装烟尘收集罩，并设小型引风机。为了有效地收集炉门上部的烟尘，在炉门上部和炉柱间设有导烟板、该系统投入使用后，焦侧将达到无明显可见烟尘。

当某一室需要出焦时，拦焦机行驶至待出焦炉号，将炉门揭开，并对好导焦栅，当熄焦车就位后，即可开始推焦。推焦开始时，由推焦机司机向推焦除尘地面站发出信号；使其风机进入高速运转状态。出焦时产生的烟尘在地面站风机的抽吸作用下进入除尘罩；经皮带小车导入焦侧固定于管后进入空气冷却器。在空气冷却器中除去烟气中的粗颗粒粉尘，并使烟气温度降至对滤袋无危害的程度。后烟气进入袋式除尘器进行净化，净化后的烟气由风机送入管道，经烟囱排入大气。空气冷却器和袋式除尘器下部灰仓所收集的尘粒通过卸灰间进入刮板输送机送入储灰仓，然后用汽车运走。

焦侧除尘的工艺流程见图1-1。

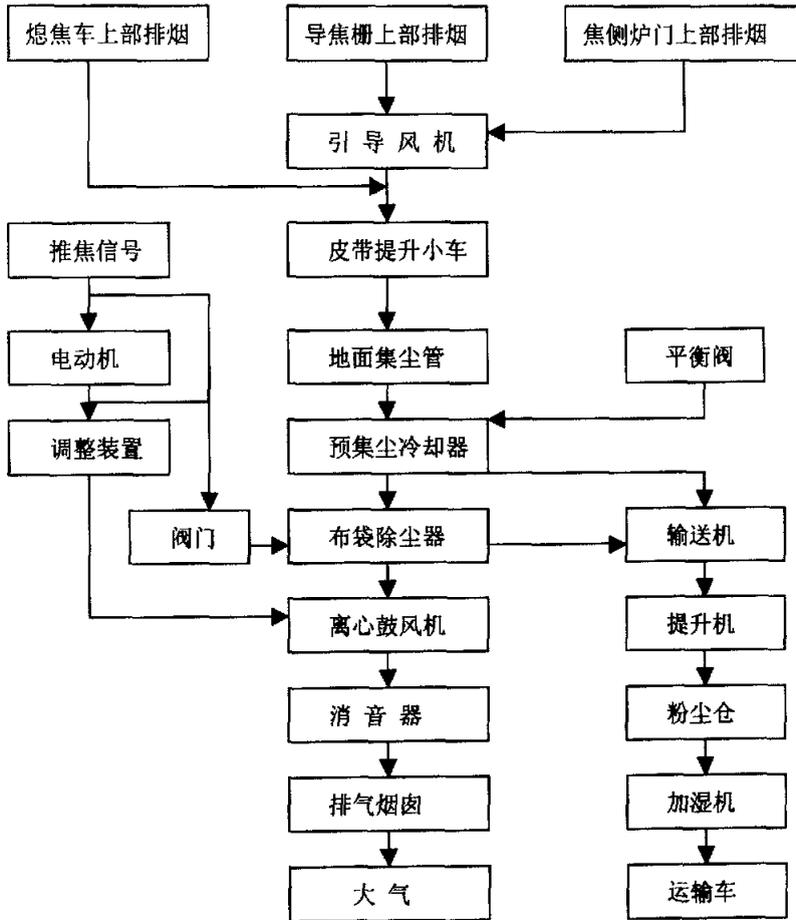


图 1-1 焦侧除尘工艺流程框图

### 1.3.2 主要设备简介

#### 1.3.2.1 焦侧设备

##### 1. 拦焦机和导烟小车

###### --拦焦车

现 4#、5#焦炉有 3 台拦焦机。其中的两台为除尘车，另外一台不是除尘车，作为备用，备用车放于中间，两个除尘车分别放于 4#、5#焦炉。

在出焦的过程中将有大量的烟尘外逸。烟尘的外逸主要包括熄焦车上部、导焦栅、导焦栅的前部（炉头处）、摘门机的上部。将原导焦车拆除并新上一台带全密封导焦栅的导焦车，导焦栅的移动仍采用机械驱动，导焦车和主车采用挂钩连接；在拦焦机的外侧

增加一台除尘车，用于覆盖熄焦车全长的三分之一，并收集导焦过程中熄焦车上部的烟尘；除尘车外跨于拦焦机导焦车上，并与其铰接。除尘车设单独的行车机构，行车轮为宽面双轮缘机构，以适应轨道的安装误差及炉体膨胀。同时在导焦栅的上部和摘门机上部装有集烟罩并安装了轴流风机，将烟尘直接送进集烟罩。

#### --导烟小车

拦焦机集烟罩收集的烟尘通过一台导烟小车与焦侧固定干管连通。固定干管上的皮带穿越导烟小车，并形成密封结构。皮带小车的结构形式能保证其既与拦焦车同步运行，又与固定干管可靠密封，运行中震动小。

### 2. 焦侧固定干管

焦侧固定干管为一条上口敞开式管道，在上部装有金属网架，并在其上铺有一条耐热胶带，进风口可随着皮带小车的移动而变化。在焦炉的端台和间台，管道为密闭结构以减小漏风量，并且可以使车辆的检修不影响正常生产。

#### 1.3.2.2 地面站设备

地面站由空气冷却器、低压脉冲除尘器、风机、电机、水系统、输灰系统、压缩空气系统等组成。

##### 1. 空气冷却器

推焦过程中收集的烟尘经焦侧固定管道送入地面站的空气冷却器，通过该装置可以除去大颗粒焦粉并将烟气温度降至 80℃ 以下，以保护后部布袋除尘器的滤布。空气冷却器上设有平衡阀，当系统内负压过高时可以自动打开、冷却器下部设有排灰阀。通过输灰刮板机将焦粉送入储灰仓。

主要参数：阻力损失 < 600 Pa

冷却器出口温度 < 80℃

通过风量 220000m<sup>3</sup>/h

##### 2. 低压脉冲式布袋除尘器

地面站选用一台 LDML—29705 型低压脉冲式布袋除尘器，这种除尘器具有除尘效率高、操作简单、占地面积少等优点。

除尘器过滤风量为 220000 m<sup>3</sup>/h，过滤面积 2970 m<sup>2</sup>。过滤风速 1.24m/min。除尘器采用大流量脉冲阀，由于通道阻力小低压气流就能清灰，所以降低了能耗延长阀的使用寿命

命。每个室进气、出气口均设有阀门，可以不停机离线检修。当有一个室离线时过滤风速为 1.41m/min，仍然可以保证清灰效果。除尘器设有 8 个室，每个室又分为 2 个小室，每次清灰时仅关闭 1 个小室，使系统的风量波动小、根据焦炉生产的特点，采用在不出焦风机处于低速区时清灰，并保证一定的静置时间，保证抖落的灰尘不产生二次飞扬。每室出风阀门为气缸控制动作，进风阀门仅在检修时使用，故采用手动控制。这台除尘器采用 PLC 集中控制，清灰控制采用时间和压差两种方式，并可以在上位机中进行清灰时间的选择，清灰方式选择在操作台上由手动控制，并可以在计算机中进行离线选择。为了便于检修和调试，在除尘器上部设有机旁箱，在操作室设有模拟屏显示。

设备主要参数：

型号：LDML-2 9705

过滤风量：220000m<sup>3</sup>/h

过滤面积：2970 m<sup>2</sup>

过滤风速：1.24m / min, 1.41m / min

阻力损失：<1500 Pa

脉冲阀数量：96 个（膜片寿命大于 50 万次）

布袋规格：130×6000mm

布袋材质：涤纶针刺毡（500g / m<sup>2</sup>）

切断间：16 个

设备重量：125 吨

### 3. 除尘风机机组

风机机组由电机和风机组成。为了节省电能除尘风机设计为高低速两档运行，不出焦时，风机转速约 300 至 360r/min；出焦时，风机升速至 960r/min，为达到调速运行，采用交流变频器调速，其具有功率因数高（达 0.95），效率高（大于 98%）和现场维护量小等优点。

风机选用 AII3700 型风机，轴承采用甩油润滑。冷却水循环冷却。在其外部包有吸音材料，可以隔声降噪。

风机机组的运行可分为手动控制和自动控制两种方式。自动控制方式由系统中的 PLC 按设定程序自动执行；手动操作可由现场机旁箱和配电室柜面的按钮操作执行。

设备主要参数:

变频器型号: 105607-0760-6

功率: 630KW

电压: 690V

降压变压器: 1000KVA      6KV/690V

软启动器: 630KW

风机: AII3700-1.031 / 0.978 (双吸式)

风压: 5800Pa

风量: 220000m<sup>3</sup>/h

设备重: 15.9t

#### 4. 输灰系统

该系统用于将空冷器和除尘器灰斗内的灰运至储灰仓。

输灰系统设有三条刮板输送机和一台斗式提升机, 刮板输送机在出焦生产时采用连续运转。在灰仓的放灰口设有旋转卸料间。

设备主要参数:

刮板机: YD250 L=16.0 m      2 台

L=17.0 m      1 台

运输能力: 18 m<sup>3</sup>/h

电机功率: 5KW

斗式提升机: DT30      1 台

提升高度: 8000 mm

运输能力: 18m<sup>3</sup>/h

电机功率: 4KW

旋转卸灰阀: YXD200

电机功率: 0.75KW

仓壁震动器: CZ600      9 台

#### 5. 储灰系统

储灰系统包括一个 26m<sup>3</sup> 储灰仓, 一台叶轮给料机。一台加湿机。该灰仓可以存放三天生产所收集的灰, 定期用车辆清运、储灰仓为钢结构, 容积 26m<sup>3</sup>, 加湿机为 JS4030。

主要设备参数:

加湿机型号: JS4030

输送能力: 12t/h

叶片回转速度: 50r/min

叶片回转直径: 400mm

料槽长度: 3000mm

电机功率: 15KW

旋转给料器: XG35

输送量: 35m<sup>3</sup>/h

转速: 33r/min

电机功率: 0.75KW

### 1.3.3 主要参数

#### 1.3.3.1 工艺参数

除尘风量: 220000m<sup>3</sup>/h

推焦时烟气温度的: 120℃ (兑入空气后)

推焦时烟气最高温度: 200℃ (短时)

#### 1.3.3.2 主要动力设施参数

1 电: 560kw 690V

65 kw 380V

2 压缩空气: 45m<sup>3</sup>/min

3 冷却水量: 4m<sup>3</sup>/h

#### 1.3.3.3 主要技术数据

4#、5#焦炉为 58-II 型, 两座共 130 孔, 按 1 个操作顺序进行出焦操作。

烟尘排放量 1000m<sup>3</sup>/min

粉尘浓度 2~5g/m<sup>3</sup>

烟气稀释后温度 200℃

焦炉周转时间 18 小时

操作时间 7.5 分钟

项目投产后推焦除尘的烟气捕集率大于 97%，烟尘排放浓度小于  $50 \text{ mg/m}^3$ 。

### 1.3.4 推焦除尘工程设计特点

4#、5#焦炉焦侧除尘项目于 2001 年 3 月建成投产，采用当今国内最新技术，具有技术先进、工艺成熟、操作可靠、经济管理、生产成本低、自动化水平高等特点，具体如下：

(1) 焦侧采用皮带小车导烟

皮带小车具有操作简便、维护方便，特别适用于 58-II 型焦炉多点对位拦焦机的除尘。

(2) 采用低压脉冲布袋除尘器

这种除尘器具有除尘效果好、占地面积小等优点。

(3) 采用 PLC 集中控制

设一台 PLC，对设备进行控制和运行监测，保证设备安全可靠运行，选用一台计算机对运行数据进行处理，提高管理水平。

(4) 采用变频调速

除尘风机电机采用变频控制调速，特别适应焦炉出焦生产的特点，节电效果显著。

(5) 处理能力及动力消耗（表 1-2 和表 1-3）

表 1-2 处理能力及焦粉产量

| 序号 | 处理介质  | 单位                        | 数量     |
|----|-------|---------------------------|--------|
| 1  | 烟气处理量 | $\text{m}^3/\text{h}$     | 220000 |
| 2  | 焦粉产量  | $\text{kg} / \text{t}$ 焦炭 | 1      |

表 1-3 动力消耗表

| 序号 | 名称   | 单位                        | 消耗量 | 备注         |
|----|------|---------------------------|-----|------------|
| 1  | 工业用水 | $\text{m}^3/\text{h}$     | 10  |            |
| 2  | 蒸汽   | $\text{t}/\text{h}$       | 1.0 | 0.2-0.6Mpa |
| 3  | 压缩空气 | $\text{m}^3/\text{min}$   | 4.5 | 0.6Mpa     |
| 4  | 电    | $10^6\text{kwh}/\text{a}$ | 2.4 |            |

## 1.4 主要研究内容

#### 1.4.1 理论研究

确定推焦烟尘除尘效率与粒径的关系

推焦烟尘可吸入颗粒物有机污染物特征的研究

推焦烟尘的形貌特征

推焦烟尘的微量元素特征的研究

#### 1.4.2 应用研究

进行焦侧除尘器的除尘效率测试

评价焦侧除尘器的性能状况

改进焦侧除尘器的操作

## 第2章 样品的采集和分析

### 2.1 采样

#### 2.1.1 采样方法比较

##### (1) 多层碰撞分离器

多层碰撞分离器是利用一系列带有不同直径筛孔的金属层改变气流到下一层的速率，直径超过筛孔的颗粒将被拦截下来。而且在金属层的表面覆盖粘性底层，使得被拦截下来的颗粒被收集。虽然原理简单，但是由于受到化学腐蚀，使用寿命较短。如果使用玻璃纤维结构，就不能使小颗粒根据直径的大小而分离出来。每层金属收集数量较小，一般小于10mg，大颗粒在碰撞时可能碎裂，导致失准。多层碰撞分离器可以分辨0.02~16 $\mu\text{m}$ 的颗粒。

##### (2) 旋转分离取样器

旋转分离取样器是利用离心力使得大于某一直径的粒子绝大多数被吸附在分离器的器壁上，而直径小的粒子将通过分离器。利用一系列的分离器可以分析各种直径的粒子的含量。但是，不适用于粒子浓度较低的采样气体，并且会导致颗粒的破碎，易引起分级测量误差。

##### (3) 激光实时监控器

激光实时监控器是利用金属孔给颗粒加速，利用多普勒激光速度测试仪测定粒子的速度，从而确定粒子的大小，适用于直径小于1 $\mu\text{m}$ 的粒子。通过激光给粒子升温，然后测定温度降低的速率，从而推算粒子直径机器分布状态。测定周期短，适用于及时测定粒子直径分布的改变。

##### (4) 声学测定器

声学测定器是利用粒子于物质表面或者其他粒子碰撞，测定碰撞产生的软性波、可利用高敏感压电晶体的压电现象(由机械压力引起电解质晶体放电)或者简易麦克风(适用于规律性变化的含尘气流)来测定软性波的性质，从而确定粒子的特性，前一种方法不适合高浓度的含尘气流。

##### (5) 有机污染物采样

采样正确与否，对测定有机污染物的结果影响很大，特别是在如今对某些有毒有害物质的分析方法已经能够达到微克 ( $\mu\text{g}$ ) 的级别，如样品中的PAHs含量的测定。因而采样可能是造成最终结果变异的主要原因，在某些情况下，它甚至起着决定作用。

由于有机污染物的反应、热分解、温度敏感性以及它们的挥发性，有关有机污染物的分析存在着很多问题。在1970年之前，传统的分析系统为了采集有机污染物，由一个大容量玻璃纤维组成的容器来收集足够多的有机污染物。后来，由于物理和化学的问题，吸收系统被采用来捕捉和收集在气态阶段的有机污染物，而且由于采用了不同类型的纤维和吸收剂，有机污染物的采样方法变化很大。

### 2.1.2 选择采样器

根据采样器的流量可将其分为大流量、中流量和小流量三种类型。大流量采样器是以  $1.0\sim 1.7\text{m}^3/\text{min}$  的流量，使空气通过滤头，从而颗粒物捕集在滤头的滤膜上。大流量采样法是世界各国广泛采用的方法。中流量和小流量采样器的流速分别为  $100\sim 200\text{L}/\text{min}$  和  $5\sim 10\text{L}/\text{min}$ 。对采样动力的选择主要取决于所需气体体积。在污染程度轻的地区，多环芳烃浓度一般比较低，这时往往要采集几百乃至几千立方米的空气样品才能满足分析测试要求，为了缩短采样时间一般采用大流量采样器采集样品。然而由于大流量采样器体积较大，而且由于采样过程中气流速度大，往往造成已经采集在滤膜上的多环芳烃的损失，所以对一些污染比较严重的地区，也可采用中流量或小流量采样器采集样品。研究表明，当采样流速小于  $100\text{L}/\text{min}$  时，多环芳烃在连续7天以内的采样期间损失是比较小的，当连续采样至19天时则有相当量的损失。

本次研究所使用的采样仪器包括：

- (1) Negretti采样仪，使用聚碳酸酯滤膜；
- (2) TSP-PM10-PM2.5-2型采样仪，使用玻璃纤维滤膜；
- (3) HT-1000型大流量TSP-PM10采样仪，使用玻璃纤维滤膜。

聚碳酸酯滤膜仅用作电镜分析；TSP-PM10-PM2.5-2型采样仪采集的滤膜仅用作质量浓度分析；HL-1000型大流量TSP-PM10采样仪仅用作有机分析。

### 2.1.3 采集地点及采样条件

本次研究采集的全部是可吸入颗粒物，即 PM10。采样条件及对应的样品号可见表 2-1。

表2-1 采样条件及对应的样品号

| 日期            | 类型    | 采样地点 | 样品号         |            |            |
|---------------|-------|------|-------------|------------|------------|
|               |       |      | Negretti采样仪 | 中流量        | 大流量        |
| 2002-07-17    | 推焦除尘  | 4号   | TEF03       | 2002-03-54 |            |
|               | 推焦除尘  | 4号   | TEF04       | 2002-03-56 | 2001-12-17 |
|               | 上升管处  | 4号   | TEF09       | 2002-03-60 | 2002-5-18  |
| 2002-07-18    | 推焦除尘  | 4号   | TEF10       | 2002-03-61 | 2002-5-20  |
|               | 推焦除尘  | 4号   | TEF11       | 2002-03-62 | 2002-6-17  |
|               | 推焦除尘  | 4号   |             | 2002-03-63 | 2002-6-18  |
|               | 推焦不除尘 | 4号   | TEF12       | 2002-4-21  |            |
|               | 推焦不除尘 | 4号   |             | 2002-4-22  |            |
|               | 推焦不除尘 | 4号   | TEF13       | 2002-4-23  |            |
| 2002-07-18~19 | 上升管处  | 4号   | TEF14       |            |            |
| 2002-08-12~13 | 上升管处  | 4号   |             | 2002-07-63 | 2002-08-20 |
| 2002-08-13~14 | 上升管处  | 4号   |             | 2002-7-60  |            |
| 2002-08-14~15 | 上升管处  | 4号   |             | 2002-7-59  | 2002-08-19 |
| 2002-08-15~16 | 上升管处  | 4号   |             | 2002-7-56  | 2002-08-18 |
| 2002-08-12~13 | 上升管处  | 2号   |             | 2002-4-24  |            |
| 2002-08-13~14 | 上升管处  | 2号   |             | 2002-7-61  |            |
| 2002-08-14~15 | 上升管处  | 2号   |             | 2002-7-57  |            |
| 2002-08-15~16 | 上升管处  | 2号   |             | 2002-4-58  |            |

采样地点示意图见图2-1。采样仪所在位置为采样地点，采样地点主要包括：

- (1) 炉顶靠近推焦口处，位于焦炉的东侧，当推焦机打开推焦口时采样；
- (2) 拦焦机上，分别在使用除尘设备和未使用除尘设备时采样；
- (3) 上升管处，采集大气样品，离焦炉大致6米；在2号炉和4号炉分别采集4天样品。

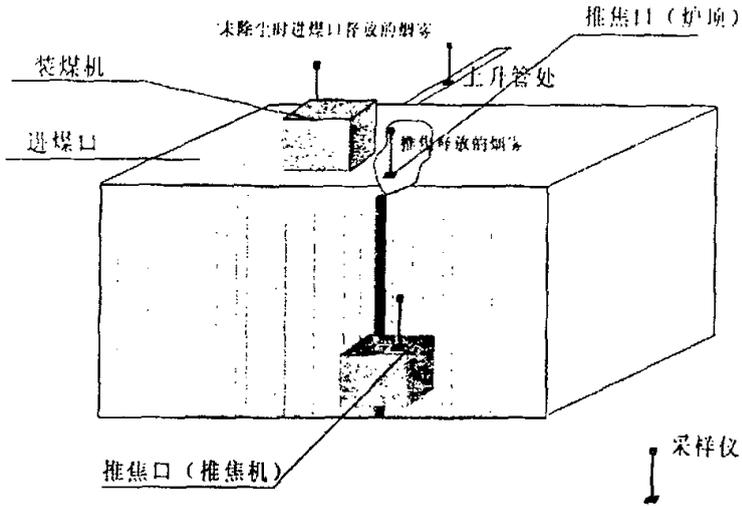


图 2-1 焦炉及采样地点示意图

## 2.2 粒度分析

对推焦除尘灰进行粒度分析采用 LS230 型激光粒度分析仪，采用的液体为乙醇，不能采用水，因水对除尘灰不溶解，泵速为 70ml/s，运行时间为 60s，遮蔽 7%，PIDS 遮蔽为 54%。

## 2.3 有机污染物分析

此次实验选择了其中的 4 个样品进行，并把这 4 个样品进行了分组，即：SG1 和 SG2 为大气样品；SG3 为推焦除尘；SG5 为推焦未除尘。在进行有机污染物的分析之前，需对样品进行预处理。

### 2.3.1 样品的前处理

#### 2.3.1.1 前处理所需的仪器设备和试剂

##### 1. 仪器设备

- (1) 层析柱：内径 $7\pm 0.2\text{mm}$ ，长 $400\text{mm}$
- (2) 天平：感量 $0.01\text{g}$
- (3) 索式抽提器（冷凝管，抽提管，250ml 烧瓶）
- (4) 电热干燥箱

- (5) 马弗炉
- (6) 电热水浴锅
- (7) 真空干燥箱
- (8) 短颈漏斗, 称量瓶, 脱脂棉 (经氯仿抽提至无荧光显示)
- (9) 旋转蒸发仪
- (10) 温度计、铁架台等

## 2. 试剂

(1) 取粒度为100~200目的层析硅胶, 用氯仿抽提至不发荧光, 将溶剂挥发后在180℃电热干燥箱中活化4h, 在干燥器中冷却后装入磨口瓶中备用。使用时间不得超过两周。

(2) 取粒度为100~200目的层析氧化铝, 在马弗炉中400℃中活化4h, 保存于干燥器中。使用时间不得超过两周。氧化铝活性指数应为1~2级。

(3) 分析纯的正己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、异戊醇。所用溶剂均需蒸馏纯化。

### 2.3.1.2 前处理过程

#### 1. 索氏抽提

索氏抽提仪由以下几个部分组成: 冷凝管、索氏抽提管、烧瓶和恒温水浴锅, 示意图见图2-2。实验步骤如下:

(1) 用镊子取少量经三氯甲烷抽提过的玻璃棉平铺在索氏提取仪的底部, 要求挡住回流口, 防止样品中的尘样直接进入烧瓶。然后取一勺无水硫酸钠覆盖在玻璃棉上, 以吸取样品中的少量水分, 这时也要注意无水硫酸钠不能通过玻璃棉进入回流口。

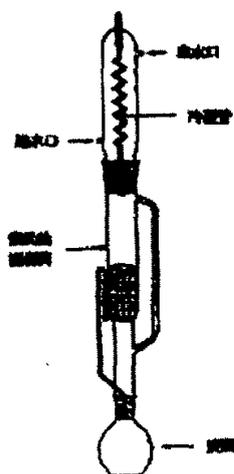


图 2-2 索氏抽提仪

(2) 将采有样品的滤膜剪碎放入索氏提取仪（在索氏提取仪表面做好标记），称量瓶中的尘样用三氯甲烷浸泡，然后用超声振荡后倒入索氏提取仪，然后用少量三氯甲烷冲洗，冲洗液也倒入。

(3) 安装索式抽提仪，将整套装置置于水浴中。在索氏抽提仪里加入三氯甲烷，注意加上前面冲洗尘样的三氯甲烷，总量约可回流一到两次。

(4) 开启恒温水浴锅，调节水温至40摄氏度左右，保证每小时回流3至4次。索式抽提72小时，除了索提样品，还索提空白滤膜作为对比。

## 2. 旋转蒸发

旋转蒸发的仪器由以下几个部分组成：废液瓶、冷凝管、烧瓶、旋转装置，放气阀和恒温水浴锅，示意图见图2-3。

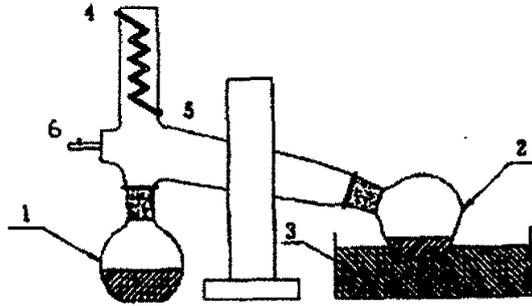


图2-3 旋转蒸发器示意图

1.废液瓶 2.烧瓶 3水浴锅 4.冷却水出口 5.冷却水入口 6放气阀

### 试验步骤：

(1) 取一短颈漏斗，在其底部塞上适量索提过的玻璃棉，在玻璃棉上平铺适量的无水硫酸钠粉末，将索提过的溶液通过此漏斗过滤，最后用少量三氯甲烷冲洗漏斗，也加入样品烧瓶中，并给烧瓶贴上标签。

(2) 将盛有样品溶液的烧瓶固定在旋转装置上，关闭放气阀。开启加热装置，加热水浴温度达到42摄氏度左右，将烧瓶浸入水浴中，使水平面与样品溶液面在同一个面上。

(3) 调节旋转装置的转速，大约在30转每分钟，保证样品溶液不沸腾条件下有效蒸发。

(4) 滤液浓缩至2~3mL时, 将烧瓶升高水浴, 停止旋转, 取下烧瓶加入适量三氯甲烷, 继续旋蒸。

(5) 滤液再次浓缩至2~3mL时, 将烧瓶升高水浴, 关闭旋转蒸发器电源, 打开放气阀, 取下烧瓶。

(6) 瓶中的样品溶液用吸管转移到5mL的离心管中, 然后用正己烷冲洗烧瓶壁面, 将冲洗液也移入离心管中, 用正己烷定容到5mL。

(7) 离心管分别做好标记后放入冰箱避光冷藏。

(8) 最后将废液瓶中的废液处理掉。

### 3. 层析分离

层析硅胶是一种具有弱酸性的无定形二氧化硅的可再生吸附剂, 可以用于从不同的化学极性干扰化合物中分离待测物。氧化铝是一种高深度多孔的颗粒状物质, 可以应用在碱性、中性、酸性的柱色谱中, 和硅胶一样也是用于从不同的极性干扰物中分离待测物。在多环芳烃分离时, 一般采用中性的或者碱性的氧化铝。

试验过程:

(1) 在层析柱底部垫上少量索提过的玻璃棉, 用玻璃棒压紧。

(2) 用天平称取3g硅胶加入层析柱, 轻轻敲击柱壁使硅胶填充均匀。

(3) 再用天平取2g氧化铝加入层析柱, 轻击柱壁, 使吸附剂填充均匀。

(4) 立即用移液管取6mL正己烷加入, 润湿柱子。

(5) 润湿柱子的正己烷流至接近层析剂顶部界面时, 将样品浓缩液转入色层柱。

(6) 以每次5mL正己烷共四次淋洗饱和烃。

(7) 当最后一次5mL正己烷流至接近层析剂顶部界面时, 以每次5mL二氯甲烷与正己烷(1: 1, V/V)的混合溶剂共三次淋洗芳香烃。当第一次5mL二氯甲烷与正己烷的混合溶剂流进柱内2mL时, 取下承接饱和烃的称量瓶, 换上承接芳香烃的称量瓶。

(8) 在最后一次5mL二氯甲烷与正己烷的混合溶剂流至层析剂顶部界面时, 先用10mL正己烷-异戊醇(9: 1, V/V), 后用10mL氯仿淋洗极性物。当第一次5mL正己烷-异戊醇混合溶剂流进柱内3mL时, 取下承接芳香烃的称量瓶。

(9) 将上述分离好的各组称量瓶, 置于在40℃真空度 $5.33 \times 10^4$ Pa的真空烘箱中挥发干溶剂。

(10) 按上述同样方法, 每批样品做一空白值。

### 2.3.2 棒薄层火焰离子化分析方法分析可溶有机物和族组分

分析条件: 采用具硅胶层析棒、火焰离子化检测器和数据处理装置的棒薄层火焰离子化分析仪, 在室温为 20~30℃, 相对湿度≤65%的条件下, 空气流量为 2000mL/min, 氢气流量为 160~180mL/min, 扫描速度为 30s/次、25s/次。

### 2.3.3 用气相色谱(GC)方法分析饱和烃

对样品的检测仪器是: ThermoQuest / Trace 2000气相色谱仪。其工作原理是: 一个多组分混合样品先经过色谱柱进行分离, 分离后各单一组分按不同的保留时间混同载气一起流出色谱柱, 经过中间装置进入火焰电离检测器。然后利用氢气火焰作为电离源, 产生微电流而产生响应, 从而检测出各种相应的有机物。

由于GC对几乎所有的有机物均有响应, 特别是对烃类灵敏度高且响应与碳原子数成正比。它对H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>等无机物不敏感, 对气体流速、压力和温度变化也不敏感。它的线性范围广, 结构简单、操作方便。它的死体积几乎为零, 可与毛细管直接相连。GC分析条件: 采用 OV-1 毛细柱 (25×0.25mm); 温度程序从 60℃升温到 320℃, 升温速率为 6℃/min, 恒温至峰出完, 衰减×4, 气化室温度 320℃, 检测室温度为 330℃; 载气用氮气; 柱的出口流量为 1 mL/min, 空气流量 300 mL/min, 氢气流量 30 mL/min; 记录仪指数 5 mL/min。

### 2.3.4 用色谱谱联机(GC/MS)方法定性分析芳烃

色谱谱联机使用英国 MD8000 型 GC/MS 分析系统。其工作原理为:

混合物试样注射到 GC 进样口后, 在载气携带下流经色谱柱, 根据气相色谱柱上固定相对于存在的流动相中的化合物具有不同的溶解度或吸附性能, 表现为不同化合物在两相中分配系数的差异, 造成不同的移动速度而使混合物分离为不同的组分, 按时间先后从色谱柱中流出。接口装置将色谱柱流出物一大气态的分离组分转变成粗真空态 (100~0.1Pa) 的分离组分, 且以尽可能高的试样传输效率和浓缩系数将分离组分从色谱柱传输到质谱仪的离子源 (离子化装置)。在离子源的电离盒中, 粗真空态的组分分子经电离、引出和聚焦, 成为高真空态下 ( $1.33 \times 10^{-2} \sim 10^{-3}$  Pa) 由不同质量数离子组成的离子束, 然后进入更高真空态下的质量分析器和离子检测器 (如果质量分析器与离子源

共同使用一个真空泵组，则它们处于同一真空态)，离子在质量分析器中进行质量分离，然后被离子检测器（通常为电子倍增器）及其分离流检测系统检测。当质量分析器作一次质量数扫描时，可检测到离子流强度随质量数变化的一张质谱图，也就是完成了对组分离子的一次离子质量数及其强度的鉴定。为避免组分之间的相互干扰，这一鉴定也至少要在下一个组分离子进入之前完成。GC/MS 联用仪的流程如图 2-4 所示。

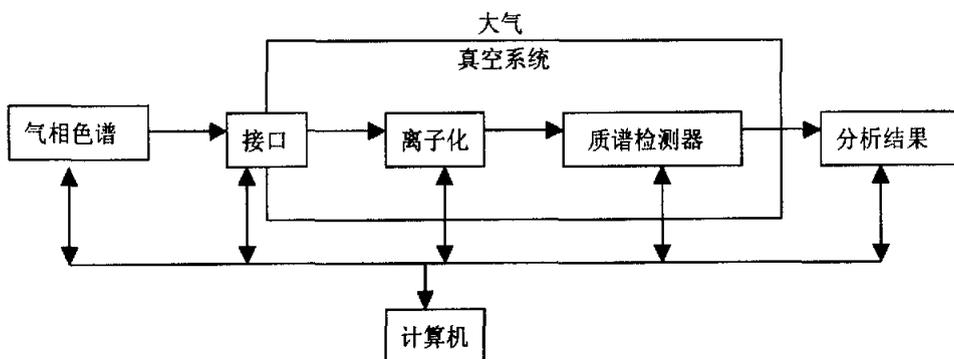


图 2-4 GC/MS 联用仪的流程图

## 2.4 扫描电镜分析

烟尘的形貌特征采用扫描电镜进行分析，剪下聚碳酸酯滤膜的1/10左右，用双面胶(防止滤膜同金属桩的直接接触，从而避免金属桩对颗粒物成分的影响)将其粘贴在金属桩上。随后，将样品镀金、镀碳。镀碳是为了进行能谱分析，镀金则可获得较高分辨率的图像。对于除尘灰，则先在13mm的铝桩上粘上导电胶，光滑面向上，然后用勺子取部分样品撒在导电胶上，再使用真空溅射法镀金。

本次研究中使用首钢技术研究院扫描电镜(SEM)获取微区图像。还使用了中科院半导体研究所的场发射扫描电镜 (FESEM)取得了样品的高分辨率照片。文中的所有图像都是二次电子像。

## 2.5 等离子光谱质谱 (ICP-MS) 分析

烟尘微量元素的变化采用等离子光谱质谱法进行分析，从采集的滤膜上分别剪下样品的1/4左右，称量滤膜的质量，然后放于干净的塑料瓶中。在无污染的洁净室内，先使用浓硝酸，然后再加入高锰酸钾溶液在Teflon罐内溶解，确保样品完全溶解。然后将溶

解后得到的样品放置于低温烘箱中烘干。在加入稀硝酸至一定量后，上机分析。所有等离子光谱质谱实验均在核工业部地质研究所完成。

## 第3章 推焦烟尘质量浓度变化及粒径分布的研究

### 3.1 质量浓度测定结果

采用TSP-PM10-PM2.5~2型采样仪进行样品的采集，在推焦口附近多个位置进行了为期2天的监测，此外还在上升管处进行了近一周时间的监测，采样前后滤膜质量之差经过换算之后即可得到可吸入颗粒物质量浓度。颗粒物的质量浓度如表3-1、3-2所示。

表 3-1 推焦过程排放源 PM10 的质量浓度

| 类型       | 日期        | 平均浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | 样品数 |
|----------|-----------|-----------------------------------|-----|
| 推焦未除尘    | 2002-7-17 | 13250                             | 2   |
| 推焦除尘     | 2002-7-17 | 3854                              | 2   |
| 推焦除尘(炉顶) | 2002-7-17 | 51416                             | 2   |

表 3-2 4号炉、2号炉附近大气中 PM10 的质量浓度

| 类型        | 日期           | 平均浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | 样品数 |
|-----------|--------------|-----------------------------------|-----|
| 4号炉附近环境大气 | 2002-8-12~13 | 239                               | 1   |
| 4号炉附近环境大气 | 2002-8-13~14 | 398                               | 1   |
| 4号炉附近环境大气 | 2002-8-14~15 | 369                               | 1   |
| 4号炉附近环境大气 | 2002-8-15~16 | 154                               | 1   |
| 2号炉附近环境大气 | 2002-8-12~13 | 298                               | 1   |
| 2号炉附近环境大气 | 2002-8-13~14 | 405                               | 1   |
| 2号炉附近环境大气 | 2002-8-14~15 | 554                               | 1   |
| 2号炉附近环境大气 | 2002-8-15~16 | 342                               | 1   |

下面对推焦口除尘前后颗粒物排放量的变化、4号炉及2号炉附近环境大气中的可吸入颗粒物质量浓度变化等特征进行讨论。

### 3.2 推焦口除尘前后可吸入颗粒物质量浓度的变化

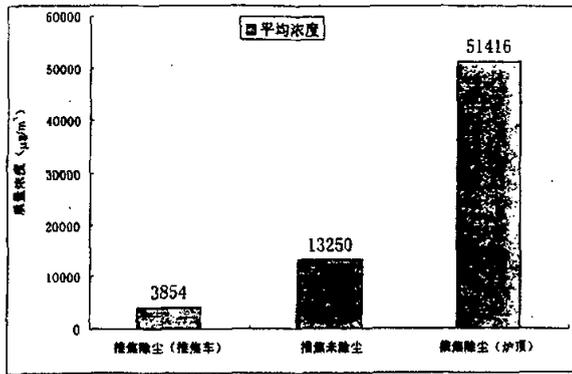


图 3-1 除尘前后推焦口附近可吸入颗粒物的质量浓度对比图

推焦除尘(炉顶)的采样地点见图 2-1。由于除尘器和焦炉出焦口没有完全吻合,导焦栅和炉门框吻合不好,有一小部分烟尘通过出焦口顶部泄漏出来。所以,在此采样点采集时正好采集到这部分烟尘。可以看出,其浓度高达  $51.416\text{mg}/\text{m}^3$ 。虽然,这在一定程度上反应了除尘器存在一定的问题,但这并不能实际代表推焦除尘器使用的效果。这一结果也不能同推焦除尘(拦焦机)上采取样品进行比较。推焦未除尘时可吸入颗粒物的采集地点是拦焦机上。通过对比可以看出,除尘后颗粒物的浓度降低了三倍左右。按年计算:使用推焦除尘后每年可降低粉尘排放量为 18.108 吨。

需要指出的是,在推焦过程中,由于加热的烟尘会向上运动,所以在拦焦机上采样并不是非常合适。但是,由于采样条件的限制,很难找到很合适的采样点。

### 3.3 4 号炉附近环境大气中的可吸入颗粒物质量的浓度

四天连续检测的结果表明,焦化厂炼焦炉附近环境大气中可吸入颗粒物质量的浓度相当高的,从  $154$  变化到  $398\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  (图 3-2),全部在国家环境质量标准三级 ( $150\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 以上。尽管如此,同焦炉上相比已经降低了很多。总体上来说,在焦化厂这样一个以前一直是严重污染源的附近,可吸入颗粒物的浓度并

不是很高，如果到几公里以外甚至到市区监测，可以证明来自焦化厂的影响可能是很小的。

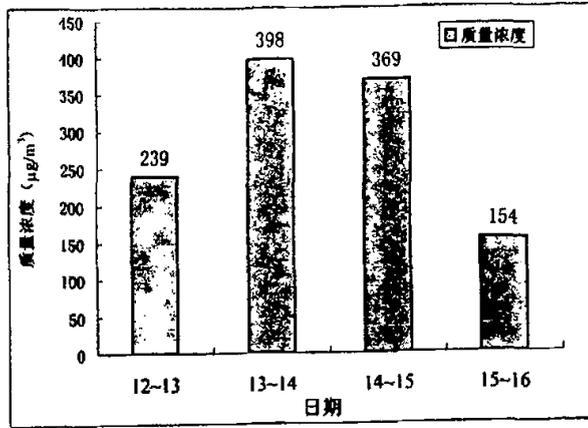


图 3-2 2002 年 8 月焦化厂焦炉附近（上升管处）环境大气可吸入颗粒物质量浓度连续监测

### 3.4 2 号炉附近环境大气中的可吸入颗粒物质量的浓度的连续监测

2号炉没有安装除尘设备，我们在2号炉上升管处所监测到的可吸入颗粒物的质量浓度在298~554 g/m<sup>3</sup>，总体较4号炉高，个别样品要高得多（图3-3）。但是，这两处大气可吸入颗粒物浓度差别没有预计的那样大，这可能是由于风向及风的混合作用的影响。如果风向不是向西，焦炉排放的颗粒物很难扩散到上升管处。

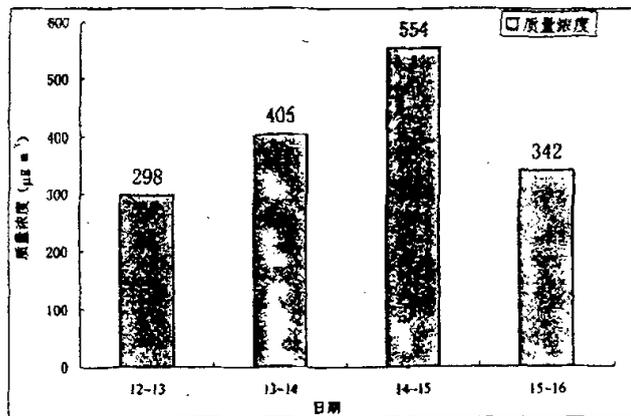


图 3-3 2002 年 8 月焦化厂 2 号炉附近环境大气可吸入颗粒物质量浓度连续监测

### 3.5 推焦除尘灰粒度分布

采用 LS 激光粒度分析仪对推焦除尘灰进行粒度分析，其分析结果可见表 3-3，其粒径分布可见图 3-4。

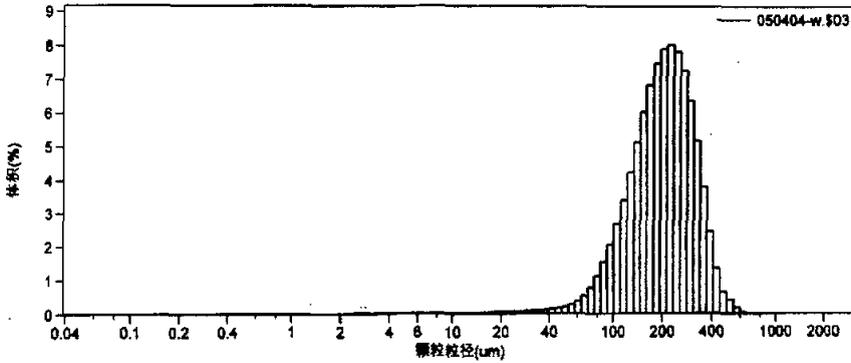


图 3-4 推焦除尘灰的粒度分布图

表3-3 除尘灰粒度分析结果

| 粒径区间(μm)    | 占总体积的百分比% | 大于累积体积% | 粒径区间(μm)    | 占总体积的百分比% | 大于累积体积% |
|-------------|-----------|---------|-------------|-----------|---------|
| <1.0        | 0.072     | 0.072   | 194.2~213.2 | 7.9       | 52.0    |
| 1.0~5.1     | 0.088     | 0.16    | 213.2~234.1 | 9.1       | 61.1    |
| 5.1~10.0    | 0.10      | 0.26    | 234.1~256.9 | 7.8       | 68.9    |
| 10.0~20.7   | 0.22      | 0.48    | 256.9~282.1 | 7.3       | 76.2    |
| 20.7~39.8   | 0.57      | 1.05    | 282.1~309.6 | 6.4       | 82.6    |
| 39.8~76.4   | 2.41      | 3.46    | 309.6~339.9 | 6.2       | 88.8    |
| 76.4~101.1  | 4.72      | 8.18    | 339.9~373.1 | 4.8       | 93.6    |
| 101.1~111.0 | 6.12      | 14.3    | 373.1~409.6 | 3.1       | 96.7    |
| 111.0~133.7 | 7.6       | 18.5    | 409.6~449.7 | 1.0       | 97.7    |
| 133.7~146.8 | 5.2       | 23.7    | 449.7~541.9 | 0.9       | 98.6    |
| 146.8~161.2 | 6.0       | 29.7    | 541.9~594.9 | 0.8       | 99.4    |
| 161.2~176.9 | 6.9       | 36.6    | 594.9~653.0 | 0.5       | 99.9    |
| 176.9~194.2 | 7.5       | 44.1    | >653.0      | 0.1       | 100.0   |

由推焦除尘灰的粒度分析结果看，除尘灰的粒度分布呈现正态分布，平均粒度为  $236.3\mu\text{m}$ ，峰值为  $223.4\mu\text{m}$ ，除尘灰中可吸入颗粒物（PM10）占 0.26%，其余为大于  $10\mu\text{m}$  的颗粒物，大于  $653.0\mu\text{m}$  的颗粒物的百分比只占 0.1%。

## 第4章 推焦可吸入颗粒物有机污染物特征的研究

焦化厂推焦过程排放到大气中的有害物质有硫化物、氮化物、飞灰、一氧化碳、二氧化碳、放射性微粒、各种微量金属元素及有机污染物。近年来, 环境污染中最令人关注的是致癌物质, 就目前已经发现的致癌物质而言, 大部分是有机物, 它主要是由烷烃、烯烃、多环芳烃化合物 (PAHs)、酯、酚、醛、酮、有机酸和其它生物标志化合物所组成(盛国英等, 1993; 李红等, 2001; 邵龙义、贺桃娥等)。

本次研究中, 我们首先用三氯甲烷对样品进行索氏抽提, 然后对抽提物进行棒薄层火焰离子化分析、气相色谱分析、色-质谱分析, 得出可溶有机物、族组分、饱和烃、芳烃等有机组成特征。

### 4.1 棒薄层火焰离子化分析方法分析可溶有机物和族组分

#### 4.1.1 分析结果

分析结果见表4-1。

表4-1 可溶有机物及其族组分的百分浓度和质量浓度

| 样品号 | 可溶有机物百分浓度 (%) | 可溶有机物质量浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) | 可溶有机物族组分百分浓度(%) |       |        |       | 可溶有机物族组分质量浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) |        |        |        |
|-----|---------------|--------------------------------------|-----------------|-------|--------|-------|---|--------|--------|--------|
|     |               |                                      | 饱和烃             | 芳烃    | 非烃     | 沥青质   | 饱和烃                                     | 芳烃     | 非烃     | 沥青质    |
| SG1 | 10.8          | 62                                   | 2.73            | 31.95 | 36.351 | 28.81 | 1.7                                     | 19.8   | 22.6   | 17.9   |
| SG2 | 11.43         | 52.22                                | 3.04            | 35.87 | 35.25  | 25.83 | 1.59                                    | 18.7   | 18.4   | 13.49  |
| SG3 | 11.06         | 1558.19                              | 1.7             | 32.4  | 45.38  | 20.52 | 26.49                                   | 504.9  | 707.1  | 319.7  |
| SG5 | 19.92         | 2639.4                               | 3.44            | 10.41 | 61.62  | 24.52 | 90.8                                    | 274.77 | 1626.4 | 647.18 |

#### 4.1.2 结果分析

大气颗粒物中可溶有机质浓度是指单位体积空气中所含颗粒物中用有机溶剂抽提出来的有机质含量(成玉等<sup>[15]</sup>, 1998; 曾凡刚<sup>[28]</sup>, 2001)等人在2001年研究石景山地区大气中有机污染特征与成因时测得, 石景山地区的大气中有机总浓

度为 $13.47\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，1995年的数据显示，北京市有机质最高总浓度为 $48.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，从表4-1可以看出，焦化厂大气中有机质总浓度大于 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，这一数值要远远大于石景山地区，并且超过了北京市的最高值。

当未装除尘器进行推焦时，飞灰中有机质总浓度为 $2639.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，装了除尘器后，飞灰中有机质总浓度变为 $1558.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，几乎是未装除尘器时的一半。由于有机质主要吸附在颗粒物上(彭林等，1999)，而使用除尘器的目的，就是除掉大量的颗粒物，有机质总浓度的下降，说明除尘器起到了很好的除尘效果。

北京市石景山区大气中可溶有机质中饱和烃占21.9%，多环芳烃占5.5%，非烃占31.3%，沥青质占41.3%，与这些数值相比较可以得知，首钢焦化厂大气中饱和烃占1.59%~1.7%，远远小于石景山区大气中的含量，而多环芳烃为18.7%~19.8%，远远大于石景山区大气中的多环芳烃的含量。炼焦是煤炭的干馏过程，煤炭由于严重缺氧和焦炉内的高温很容易生成大量多环芳烃，因此在焦化厂大气中，多环芳烃的含量远远大于石景山区。

从表4-1中还可以看出，在推焦口飞灰中芳烃的浓度，在采用除尘器后比未采用除尘器时反而大。其原因为：推焦口的飞灰主要是煤经过高温干馏后生成的焦粉所组成，而煤经过高温干馏后，生成了大量的多环芳烃，大部分的多环芳烃是吸附在细颗粒物上，除尘器能把大部分的粗颗粒物，但对超细的颗粒物效果不佳，所以即使使用了除尘器，对具有强致癌性的多环芳烃却作用很少。

## 4.2 用气相色谱 (GC) 方法分析饱和烃

### 4.2.1 分析结果

按照设定的分析条件所得到的结果见图4-1~图4-4以及表4-2。

表4-2 正构烷烃GC分析有关参数

| 样品  | 碳数范围                  | 峰型     | $C_{\max}$ | CPI  | $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ | $\Sigma (C_{21}+C_{22}) / \Sigma (C_{28}+C_{29})$ |
|-----|-----------------------|--------|------------|------|-------------------------------------|---|
| SG1 | $nC_{12}$ - $nC_{34}$ | 前低-后高型 | $C_{27}$   | 1.89 | 0.15                                | 0.75  |
| SG2 | $nC_{12}$ - $nC_{35}$ | 前低-后高型 | $C_{27}$   | 1.54 | 0.07                                | 0.07  |
| SG3 | $nC_{12}$ - $nC_{33}$ | 前低-后高型 | $C_{25}$   | 1.41 | 0.63                                | 0.71  |
| SG5 | $nC_{12}$ - $nC_{31}$ | 单峰型    | $C_{25}$   | 1.36 | 0.43                                | 6.67  |

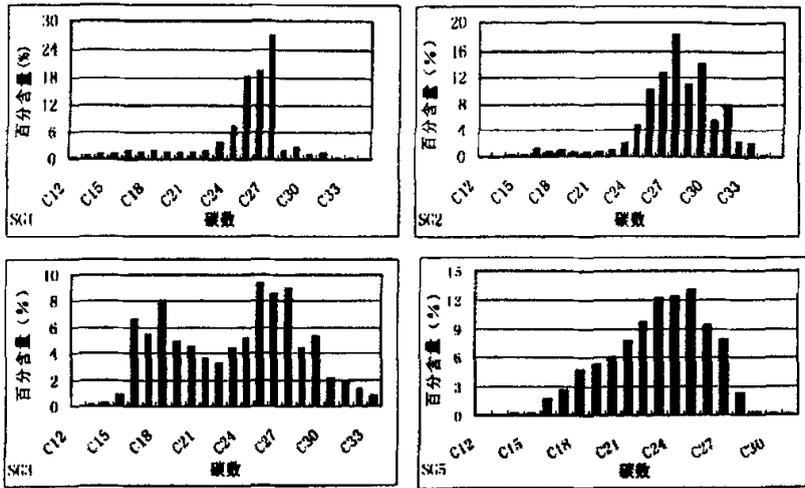


图 4-1 正构烷烃碳数分布指纹图

#### 4.2.2 结果分析

Simoneit (1984) 认为,  $CPI \approx 1$  时, 大气颗粒物中的有机物主要来源于化石燃料燃烧后的产物;  $CPI > 1$  时, 则有机污染物主要来源于高等植物蜡、细菌等现代生物有机质。同时成熟度较高的化石燃料具有较低的主峰碳数, 而高等植物现代有机物的正构物则以高主峰碳数为特征。焦化厂大气中饱和烃的碳优势指数为 1.59-1.89, 主峰碳数为 C27(见表 4-2), 表明焦化厂大气中饱和烃大部分来源于现代有机物, 焦化厂的主要污染源并不是煤。

Deborra 等 (1999) 人指出,  $C_{max} \geq 27$  的饱和烃主要来自于高等植物蜡等的生物来源,  $C_{max} < 23$  的饱和烃主要来自于化石燃料或生物质的不完全燃烧等人为源, 在表 6 和图 13 中显示, 焦化厂大气中饱和烃的  $\Sigma C_{21-} / \Sigma C_{22+}$  的值为 0.07-0.05,  $\Sigma (C_{21}+C_{22}) / \Sigma (C_{28}+C_{29})$  的值为 0.07-0.75, 峰型属于前低-后高型, 表明高碳数部分要高与低碳数部分, 同时碳数主要分布在 C12-C34, 并且在 C27-C34 出现了奇偶优势。因此焦化厂大气中饱和烃的主要是来自于高等植物蜡等的生物来源, 而焦化厂主要污染源煤对它的贡献却很少。

对推焦口的颗粒物进行分析时发现, 采用除尘器后(见图 4-1、图 4-3 和表 4-2), 飞灰中饱和烃的主要碳数为 C25, 峰型为前低-后高型, 碳优势指数为 1.41,  $\Sigma C_{21} / \Sigma C_{22+}$  为 0.63,  $\Sigma (C_{21}+C_{22}) / \Sigma (C_{28}+C_{29})$  为 0.71, 而未采用除尘器时(见图 4-1、图 4-4 和表 4-2), 颗粒物中饱和烃的主峰碳数为 C25, 峰型为单峰, 碳优势指数

为1.36,  $\Sigma C_{21} / \Sigma C_{22}^{+}$ 的值为0.43,  $\Sigma (C_{21} + C_{22}) / \Sigma (C_{28} + C_{29})$ 的值为6.67。这表明, 采用了除尘器后, 颗粒物中的饱和烃中低碳数部分的含量相对降低了, 而低碳数部分主要来自于化石燃料的不完全燃烧, 因此, 除尘器达到了一定的效果。

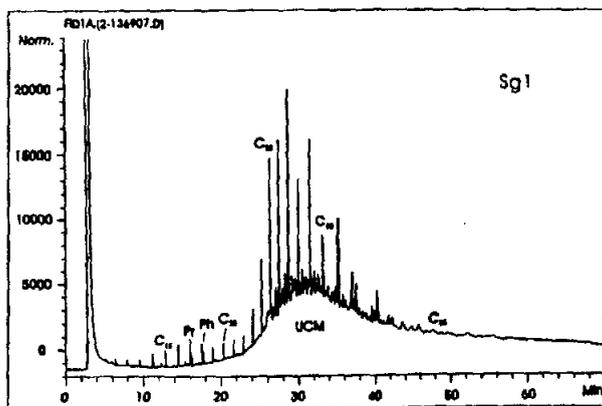


图 4-2 焦化厂大气样品中饱和烃的气相色谱 (GC) 图 (以样品 Sg1 为例)

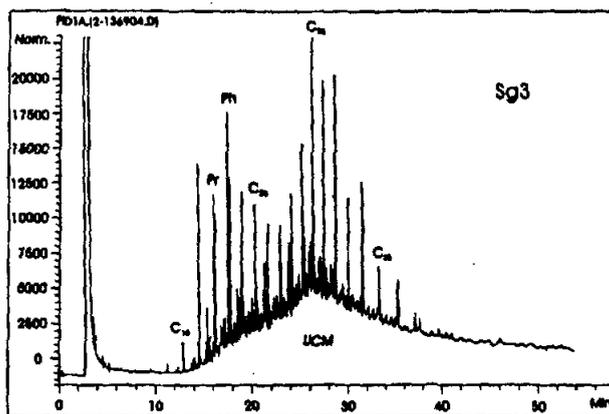


图 4-3 焦化厂采用除尘器进行推焦时飞灰中饱和烃的气相色谱 (GC) 图

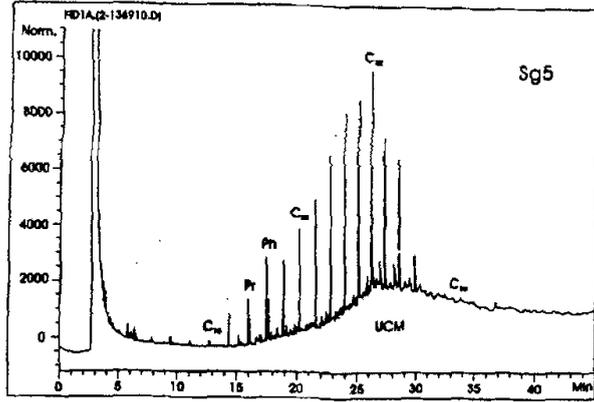


图 4-4 未采用除尘器进行推焦时飞灰中饱和烃的气相色谱 (GC) 图

### 4.3 色-质谱 (GC/MS) 方法定性分析芳烃

有机污染物中的多环芳烃对人体的危害最大，多环芳烃 (PAHs) 作为纯物质是无色或者浅黄绿色，并具有微弱芳香气味的固体物质，在苯溶液中具有荧光性。多环芳烃化合物是指分子中含有两个或两个以上苯环的化合物，是环境中广泛分布的有潜在危害型的有机污染物 (刘淑琴等, 1995)。

多环芳烃是大气中颗粒物的重要组成成分，在污染严重的城市地区，多环芳烃一般占 PM10 质量的 10%~40%，而焦化厂的多环芳烃占 PM10 的比例更高。这些多环芳烃种类繁多，大多吸附于大气颗粒物上直接或间接地影响着大气环境质量、气候和人体健康。

许多 PAHs 为三致 (致癌、致突变、致残) 化合物，大多吸附在空气动力学直径小于  $10\ \mu\text{m}$  的颗粒物上 (Caricchia 等, 1999)，容易进入人体呼吸道、支气管和肺部，严重危害着人体的健康 (刘淑琴等, 1995)。

历史上对多环芳烃的研究可以追溯到 18 世纪。现有研究表明多环芳烃的毒性和三致性与环数以及分子结构密切相关，即使是同分异构体之间差别也很大。国外研究机构提出了毒性当量因子 (TEF, Toxic Equivalent Factor) 和致癌相对能力 (EOP, Estimated Orders of Potency)。毒性当量因子 TEF 是对某个多环芳烃异构体种类的相对毒性，以吸入剂量—响应数据较容易得到的苯并[a]芘 (BaP) 的 TEF 为 1，其余的多环芳烃种类的毒性折算成相应的相对毒性强度。致癌相对

能力EOP也是对某个多环芳烃异构体的致癌相对能力，通常也以苯并[a] 芘（BaP）的EOP为1，其余的多环芳烃种类的致癌能力折算成相应的相对能力。

自然界的很多自发过程如火山爆发、森林火灾等会排出多环芳烃，但是人类的工业化生产活动是环境中多环芳烃的主要来源。燃料的燃烧；冶金；石油冶炼；城市废弃物焚烧过程；食物烹饪和家用燃料的燃烧等是目前多环芳烃主要的污染源。我国是一个以煤为主要能源资源的国家，相对与石油和天然气的燃烧，煤燃烧过程中产生的污染物要大很多，而炼焦过程中多环芳烃的排放量更高。随着对环境质量要求的提高，炼焦过程中多环芳烃的排放及生成机理越来越得到国内外科学界的关注。

因此，分析焦化厂的有机污染物尤其是多环芳烃具有一定的实际意义。本文对焦化厂推焦过程在采用除尘器后，对飞灰中有机污染物的变化进行了分析，并且对除尘器的作用进行了评价，同时还对焦化厂厂区的大气环境颗粒物样品进行了分析，为以后焦化厂的环境改善提供一定的科学依据。

### 4.3.1 分析结果

定性分析结果见图4-5~图4-8。

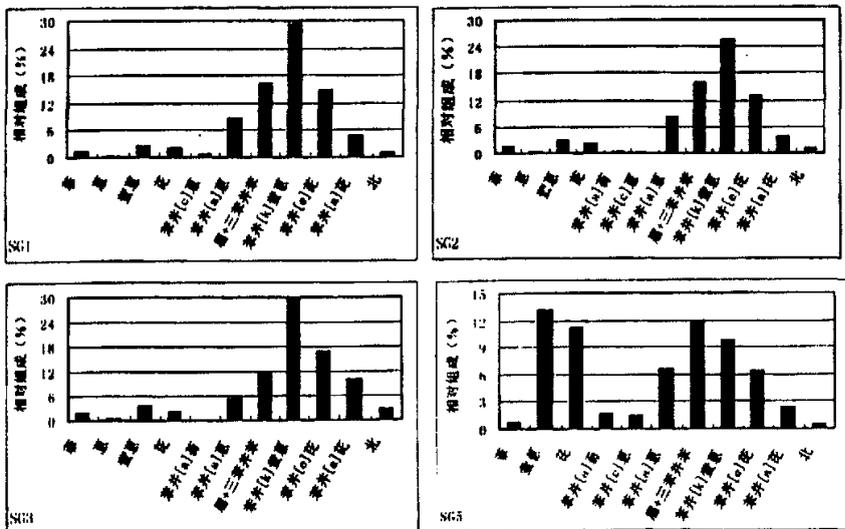


图 4-5 焦化厂样品优控多环芳烃的相对组成

### 4.3.2 结果分析

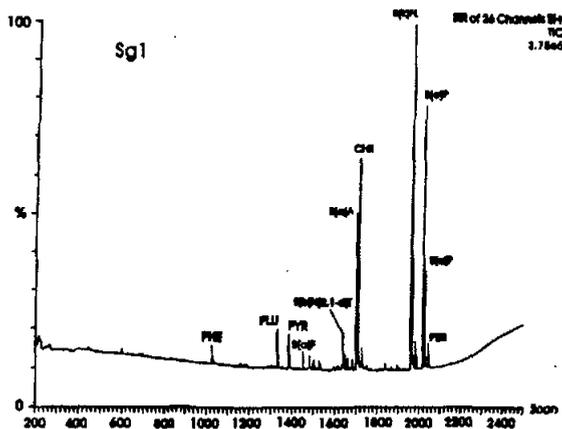


图 4-6 焦化厂大气样品中 PAHs 的气相色谱质谱总离子流 (TIC) 图 (以样品 Sg1 为例)

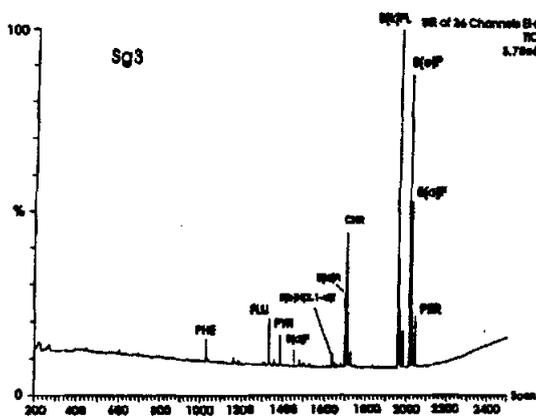


图 4-7 采用除尘器进行推焦时样品中 PAHs 的气相色谱质谱总离子流 (TIC) 图

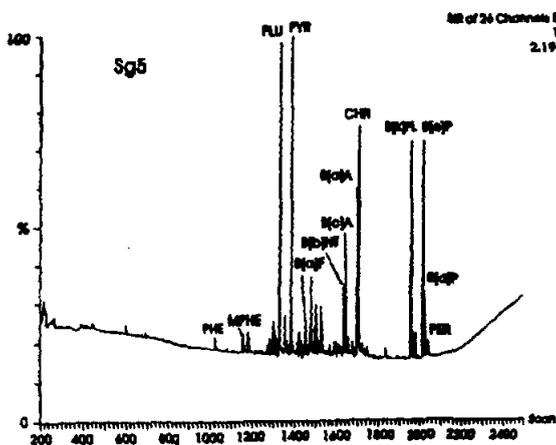


图 4-8 未采用除尘器进行推焦时样品中 PAHs 的气相色谱质谱总离子流 (TIC) 图

焦化厂四个样品中均检测出了菲、蒽、甲基菲、乙基菲、二甲基菲、萤蒽、芘、苯并[a]芘、甲基芘、甲基萤蒽、苯并[c]蒽、苯并[a]芘、屈+三苯并苯、苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩、苯并[b]萘[1, 2-d]噻吩、苯并[b]萘[2, 3-d]噻吩、苯并[k]萤蒽、苯并[e]芘、苯并[a]芘、北等多种多环芳烃, 其中, 有10种PAHs属于美国环保局(U.S.EPA)提出的环境优先控制污染物, 这10种污染物(唐森本等, 1999)中苯并[a]芘具有强致癌性, 蒽、苯并[c]蒽、屈具有致癌性, 菲、萤蒽、苯并[k]萤蒽等多环芳烃怀疑具有致癌性, 芘不具有致癌性。

大气样品中是以怀疑具有致癌性的苯并[k]萤蒽含量最高, 为25.72%-29.45%, 另外, 具有强致癌性的苯并[a]芘(3.87%-4.78%)、有致癌性的屈和苯并[a]蒽(8.13%-8.56%)以及怀疑具有致癌性的萤蒽(2.48%-2.98%)的含量均比较高, 不可忽略, 芘(2.08%-2.17%)、苯并[e]芘(13.04%-14.76%)、北(1.04%-1.15%)也有相当高的含量, 这主要是由于焦化厂炼焦时排放到大气中的大量颗粒物所致。

未采用除尘器进行推焦时, 飞灰中的多环芳烃是以怀疑具有致癌性的萤蒽含量最高, 为13.18%, 具强致癌性的苯并[a]芘(2.29%)、具有致癌性的屈和苯并[a]蒽(6.47%)以及怀疑具致癌性的苯并[k]萤蒽(9.7%)、不具致癌性的芘(11.16%)、苯并[e]芘(6.38%)的含量均很高;除尘以后颗粒物中的多环芳烃发生了一些变化, 它是以怀疑具致癌性的苯并[k]萤蒽含量最高, 为29.69%, 其次, 具强致癌性的苯并[a]芘(3.87%)、有致癌性的屈和苯并[a]蒽(5.12%)、怀疑具致癌性的萤蒽(3.43%)和菲(2.13%)以及不具致癌性的芘(2.43%)、苯并[e]芘(16.62%)、北(3%)的含量都相当高, 对大气环境的影响相当大。因此, 采用了除尘器后, 虽然把大部分的大颗粒物除掉了, 但由于多环芳烃是吸附于细颗粒物上, 导致一些致癌物质的百分比浓度反而增加, 如具强致癌性的苯并[a]芘、具有致癌性的蒽、怀疑具致癌性的苯并[k]萤蒽和菲、苯并[e]芘、北等多种多环芳烃的含量增加了。

#### 4.4 小结

(1) 焦化厂大气中有机物浓度远远大于它所在的石景山地区，并且它的成分主要是以芳烃为主，其次是非烃和沥青质，饱和烃的含量很少，这主要是由于焦化厂的炼焦过程就是煤的干馏过程，煤经过高温的燃烧，产生了许多有机污染物，其中更多的是具有致癌性的多环芳烃。

(2) 焦化厂推焦过程，采用了除尘器后，飞灰中某些有机成分的含量，尤其是某些具有致癌性的多环芳烃的百分比含量，反而比未采用除尘器时大，这主要是因为大部分的多环芳烃是吸附在细颗粒物上，而除尘器对细颗粒物的作用很小，所以导致它们的含量增加了。

(3) 但是，在有机污染物中，饱和烃、非烃、沥青质的呈下降趋势。按年计算，每年可降低有机质排放量为 2.084 吨。总之，除尘器还是起到了较好的除尘效果。

## 第5章 推焦排放颗粒物的扫描电镜及微区成分分析

电镜及能谱技术已经逐渐成为国内外学者进行颗粒物研究的常规手段之一(刘咸德等, 1994; 汪安璞等, Katrinak等1995; Kasparian等, 1998; Pooley等, 1999; BéuBé等, 1999; Jones等, 2001; 时宗波, 邵龙义等, 2002; Whiaker et al.)。这是因为单个颗粒物分析具有能够提供其它全分析方法所无法提供的大量信息。其最大的优点就是可以直观地观察颗粒物的形态特征。同时, 单颗粒分析所需的采样时间短, 很少质量的颗粒就可以用来分析, 这使得分析颗粒中短期的组分变化的测量更精确。随着科学技术的发展, 高分辨率扫描电镜逐渐被应用到颗粒物的研究中。本次研究采用高分辨率的场发射扫描电镜(FESEM)来观察颗粒物的形貌特征。

### 5.1 推焦口除尘前后可吸入颗粒物的形貌和成分变化

推焦除尘前(拦焦机上), 几乎全部为烟尘集合体(图5-1-1~4)。由于颗粒物浓度非常大, 烟尘集合体在滤膜上发生了聚集, 成为一个整体, 无法分清其粒度。偶见矿物颗粒或煤尘。未见飞灰熔球。图5-1-2虽然也是在相同位置, 相同条件下采集的样品, 但是其浓度要低得多, 这可能与气象条件有关。推焦的整个过程一般只有3~5分钟, 如果在这几分钟内风向背着采样位置, 则很难采集到合适的样品。其浓度也不具有代表性。

推焦除尘后(拦焦机上), 颗粒物类型呈现多样化(图5-2-1~4)。烟尘集合体的粒度变化较大, 从几百纳米到近 $10\mu\text{m}$ 都有。矿物颗粒和煤尘比例较多。总浓度远低于除尘前的样品, 除尘效果明显。未见飞灰熔球, 说明进煤口排放烟尘除尘效果较好, 同时也说明扩散到焦侧的飞灰熔球较少, 这可能同风向有一定关系。

此外, 在炉顶靠近推焦口的位置采集的可吸入颗粒物样品成分类似于推焦除尘后(推焦机上)采集的样品。但是, 其浓度较上述样品更大(图5-3-1~4)。如前所述, 这是由于炉顶采样点正好位于除尘器与出焦口未吻合而泄露的地方。所以采集的样品不具代表性。

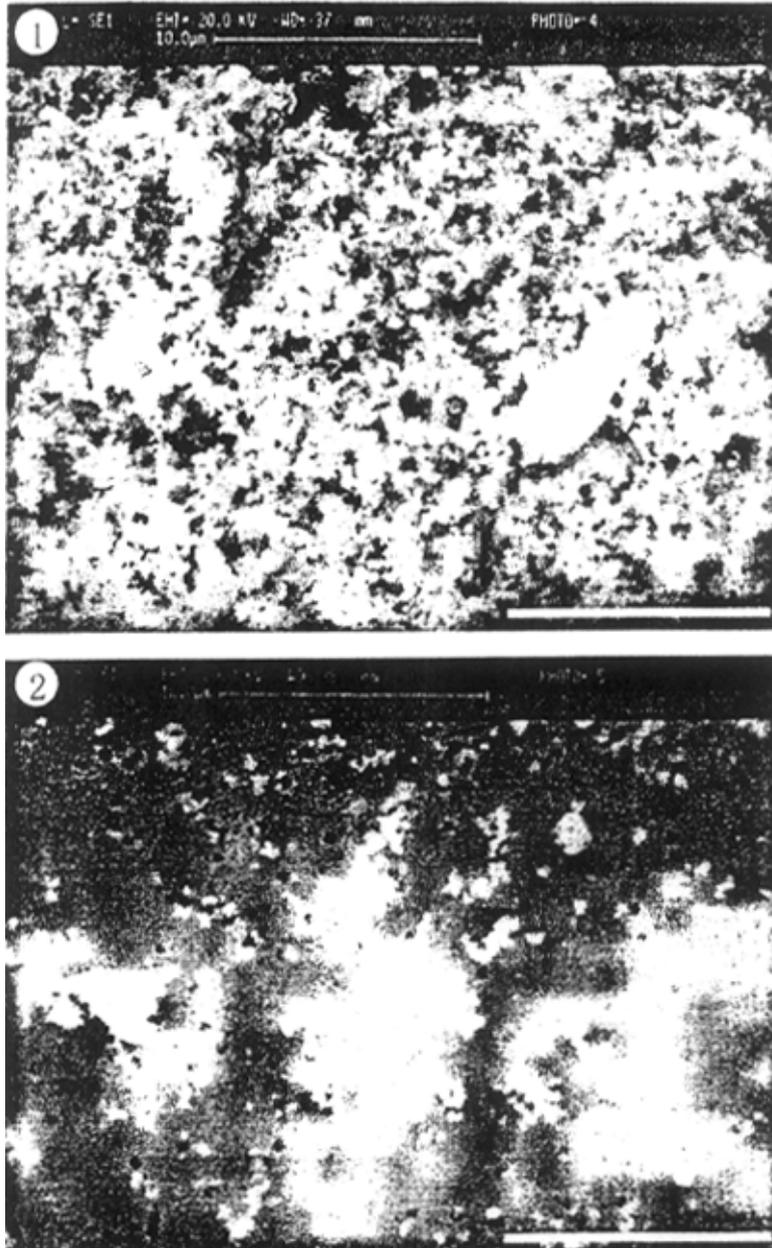


图 5-1 未使用除尘器时在推焦机上一次推焦过程中采集的 PM10 的显微图像。(1) 低放大倍数下的 SEM 显微图像。滤膜被聚集的烟尘集体密集地覆盖。比例尺：10  $\mu\text{m}$ ；(2) 低放大倍数下的 SEM 显微图像。未采集到真正的烟尘。但其主要成分类似。此样品实际上类似于未除尘时的样品。比例尺：10  $\mu\text{m}$ 。

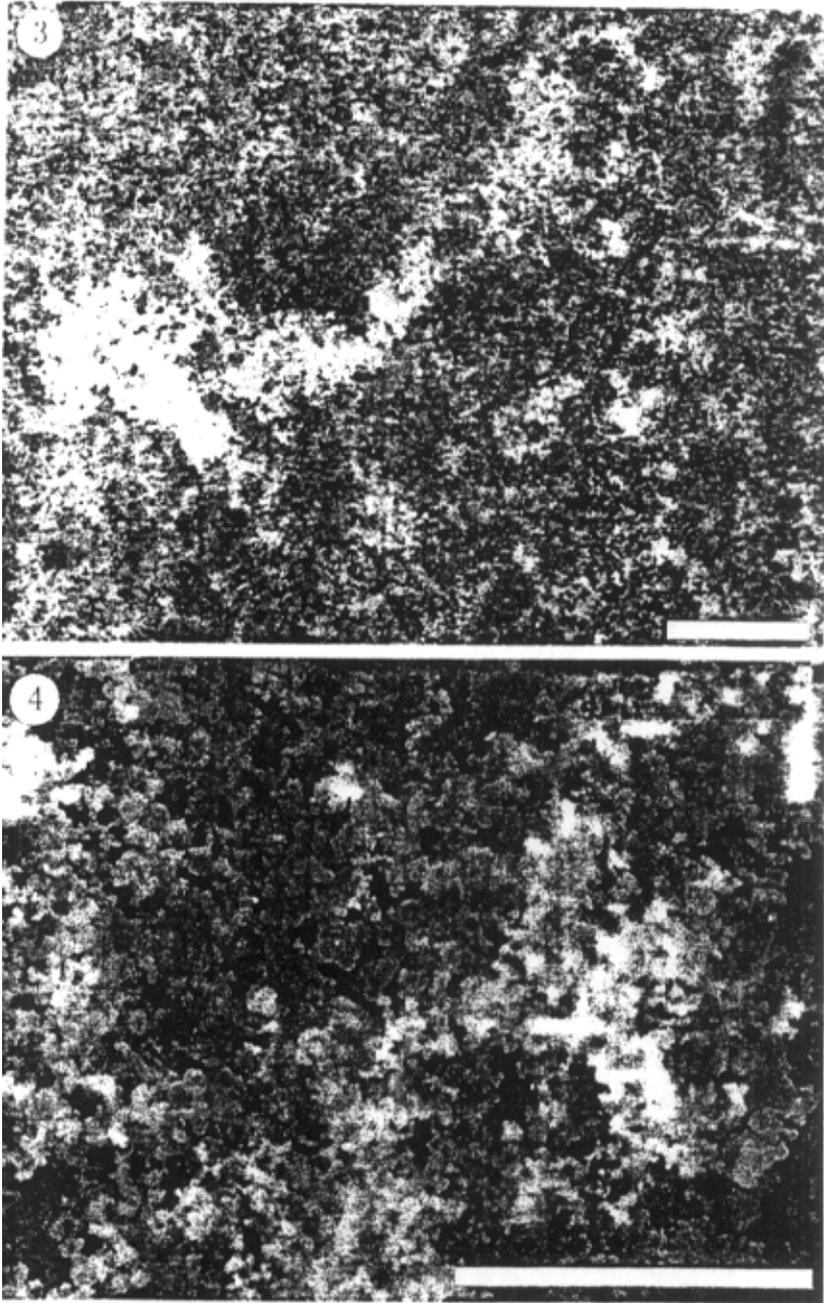


图 5-1 续 未使用除尘器时在推焦机上一次推焦过程中采集的 PM10 的显微图像。(3) 低放大倍数下的 FESEM 显微图像, 比例尺:  $10\ \mu\text{m}$ ; (4) 高放大倍数下的 PESEM 显微图像, 组成烟尘集合体的为超细颗粒( $<100\text{nm}$ ), 比例尺:  $5\ \mu\text{m}$ 。

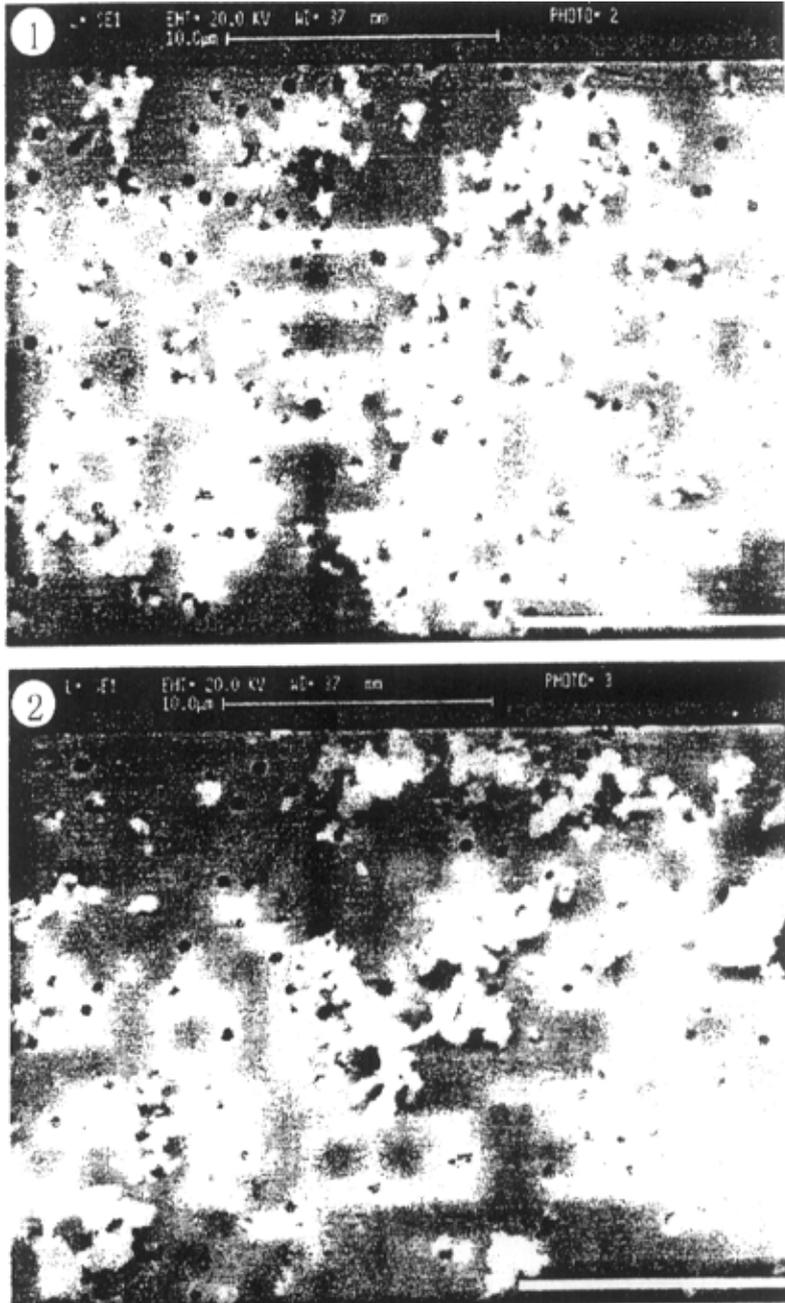


图 5-2 使用除尘器时在推焦机上一次推焦过程中采集的 PM10 的显微图像。(1) 低放大倍数下的 SEM 显微图像。主要为烟尘集合体，偶见煤尘；比例尺：10  $\mu$ m；(2) 低放大倍数下的 SEM 显微图像，比例尺：10  $\mu$ m。

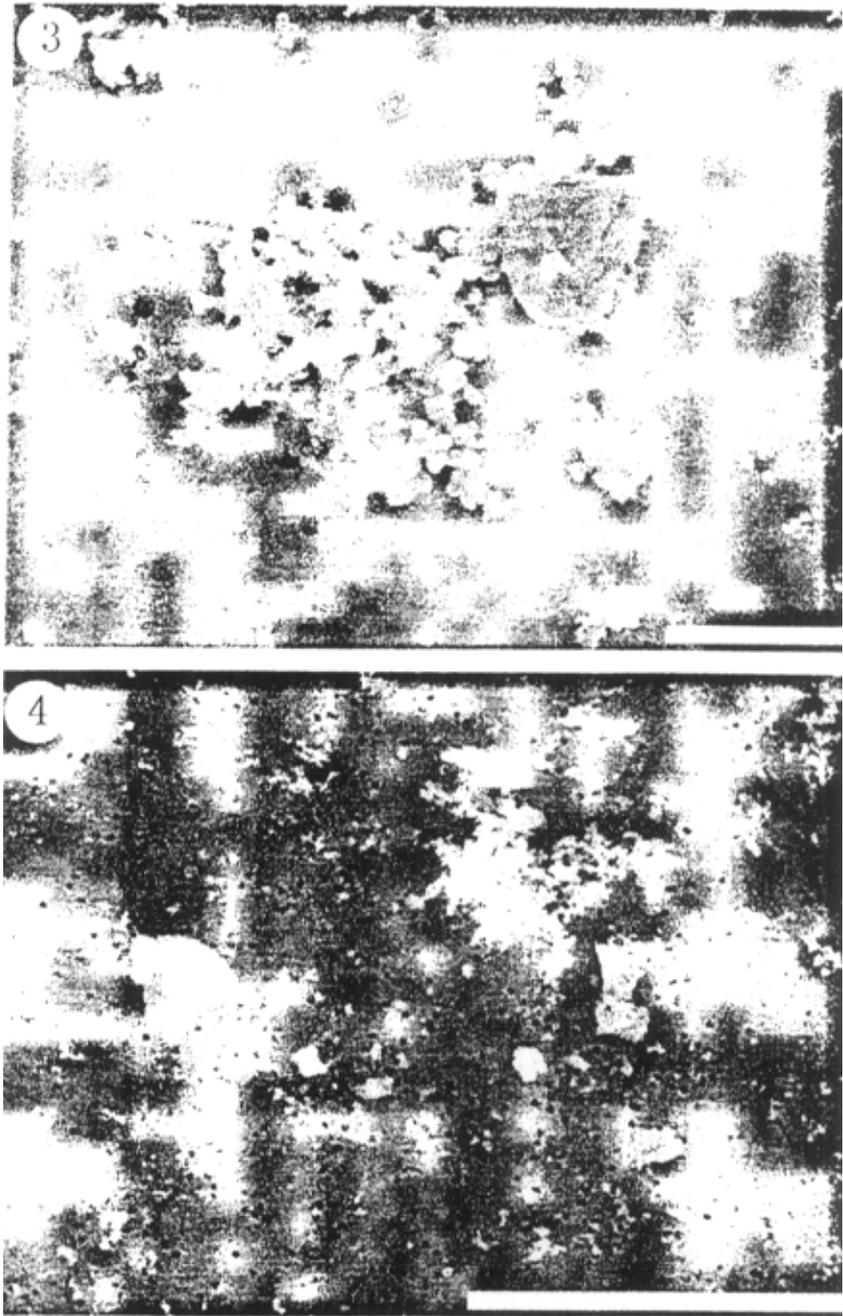


图 5-2 续 使用除尘器时在推焦机上一次推焦过程中采集的 PM10 的显微图像。(3) 高放大倍数下的 FESEM 显微图像, 比例尺:  $5\mu\text{m}$ ; (4) 低放大倍数下的 FESEM 显微图像, 比例尺:  $5\mu\text{m}$ 。

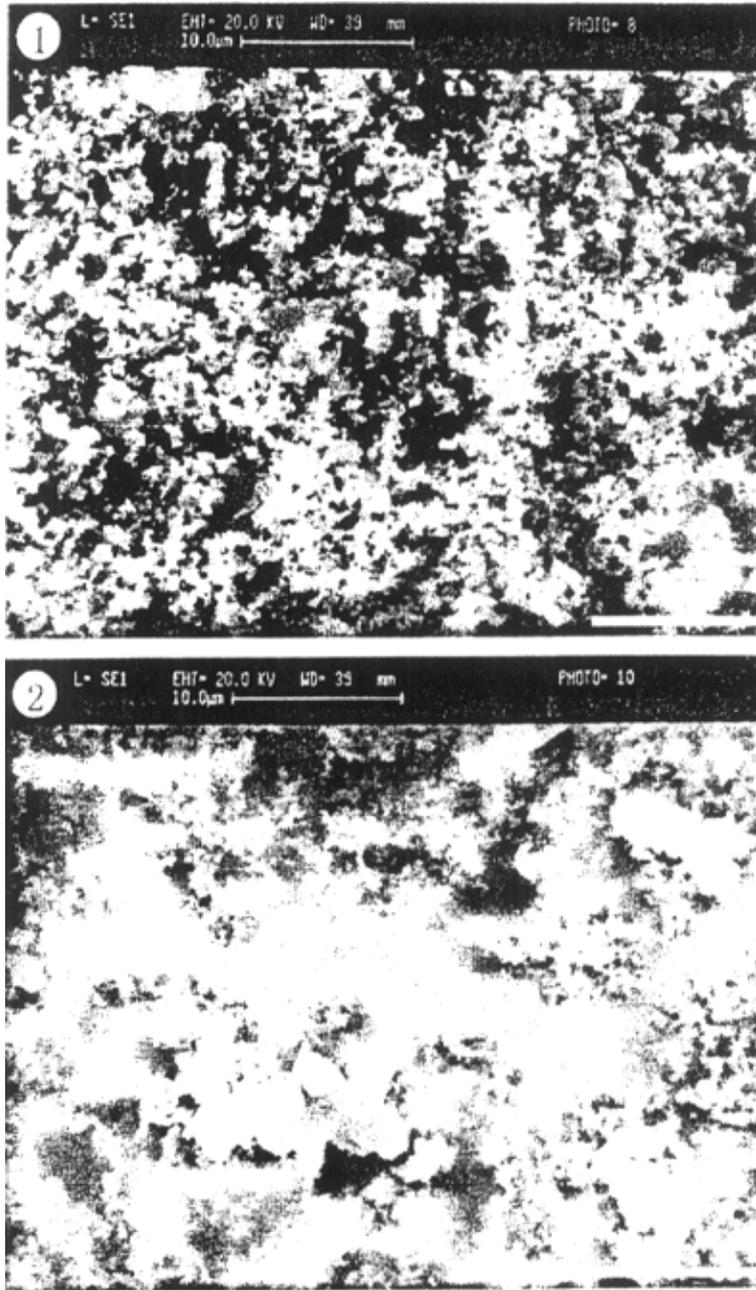


图 5-3 一次推焦过程中（炉顶，使用除尘器）采集的 PM10 的显微图像。（1）低放大倍数下的 SEM 显微图像。成分类似与推焦未除尘时采集的样品。比例尺：10  $\mu$  m；（2）低放大倍数下的 SEM 显微图像，比例尺：10  $\mu$  m。

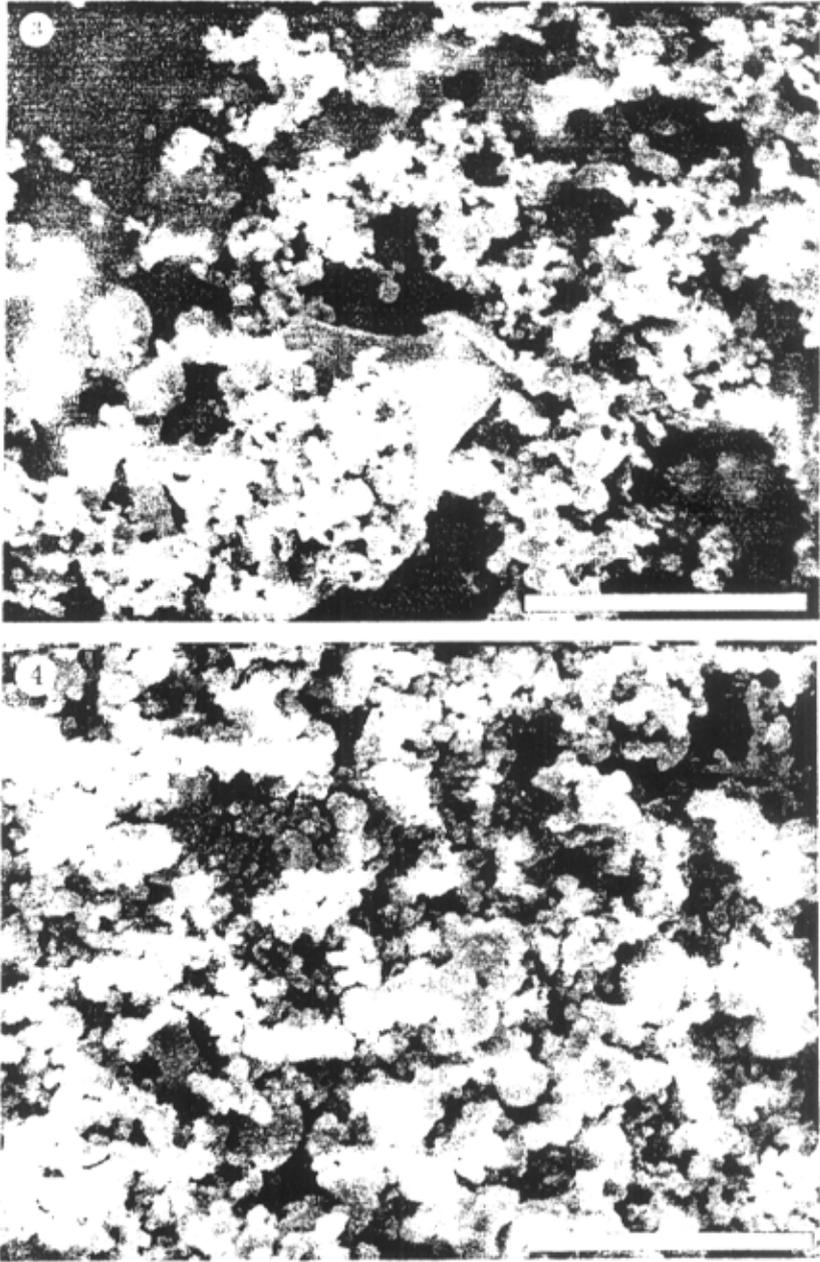


图 5-3 续 一次推焦过程中（炉顶，使用除尘器）采集的 PM10 的显微图像。（3）低放大倍数下的 FESEM 显微图像，比例尺：4  $\mu\text{m}$ ；（4）高放大倍数下的 FESEM 显微图像，比例尺：2  $\mu\text{m}$ 。

## 5.2 环境大气中可吸入颗粒物的形貌和成分特征

首钢焦化厂环境大气中颗粒物的主要类型有：飞灰熔球、烟尘集合体、矿物颗粒、烟尘以及超细颗粒物（时宗波、邵龙义等，2002；Whittaker等）。从图5-4中来看，飞灰熔球的比例非常小，目估结果不到1%。

从上文可知，烟尘集合体主要是推焦过程中产生的颗粒物，烟尘集合体和超细颗粒物是煤炭在高温下不完全燃烧的产物，烟尘集合体本身是由大量的超细颗粒物通过聚集作用形成的。环境大气中烟尘集合体的比例相对较高，表明虽然安装了除尘设备，但是根据现场观察结果，仍然有一小部分颗粒物从靠近炉顶的缺口冒出，形成了焦化厂目前的主要污染源。

矿物颗粒和煤尘主要是高炉顶上沉积的颗粒物被风刮起后而产生的，它们的含量也比较低，不到总体成分的10%，但是由于其粒径和密度相对较大，其对质量的贡献可能比较高。此外，它们的控制相对比较困难，除尘设备也不会有什么效果。

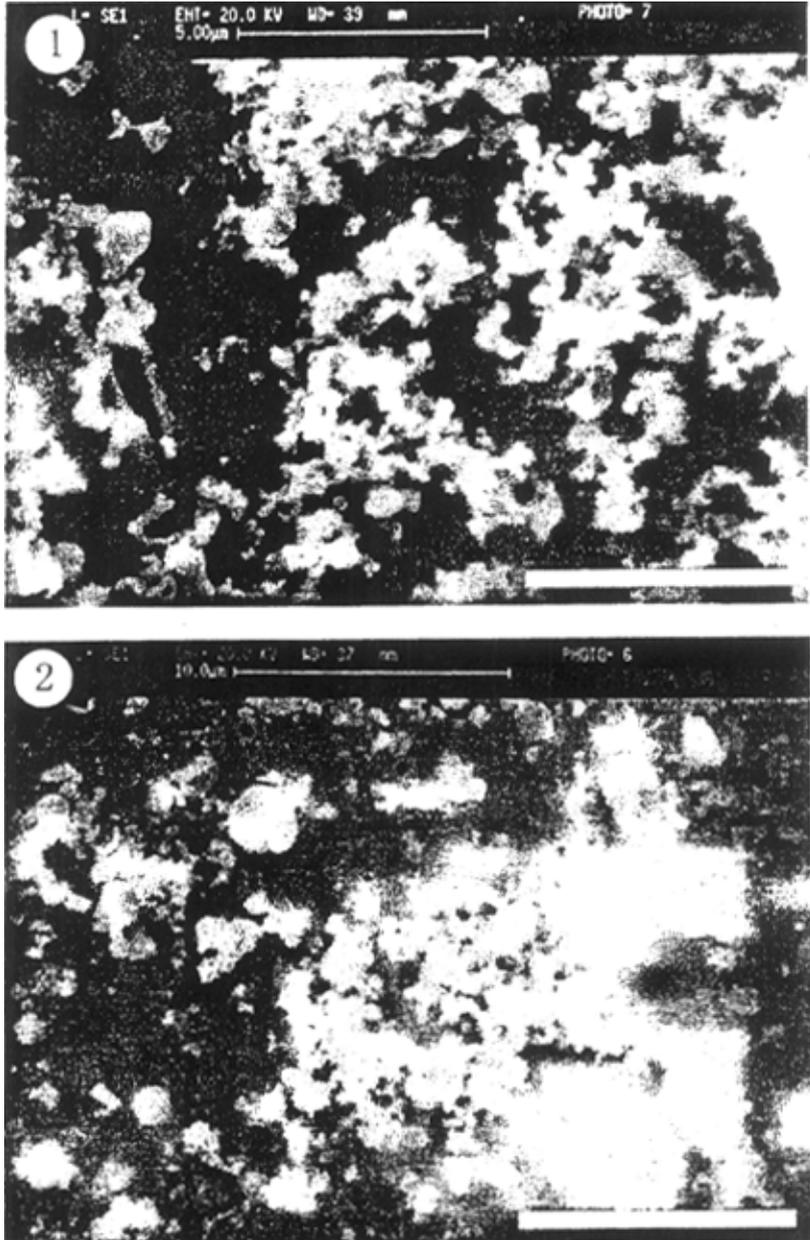


图 5-4 环境大气（上升管处）中采集的 PM10 显微图像。（1）21 小时采集的 PM10 样品，烟尘集合体、矿物或煤尘、飞灰熔球的混合物，比例尺 10 μm；（2）14 小时采集的 PM10 样品，烟尘集合体、矿物或煤尘、飞灰熔球的混合物，比例尺：10 μm。

### 5.3 小结:

首钢焦化厂环境大气中烟尘集合体的比例相对较高。矿物颗粒和煤尘的含量也比较低,不到总体成分的 10%。

推焦除尘前几乎全部为烟尘集合体。浓度大,在滤膜上发生了聚集,偶见矿物颗粒或煤尘。未见飞灰熔球。

推焦除尘后,颗粒物类型呈现多样化。主要为烟尘集合体,偶见煤尘。烟尘集合体的粒度变化较大,从几百纳米到近  $10\mu\text{m}$  都有。矿物颗粒和煤尘比例较多。总浓度远低于除尘前的样品,除尘效果明显。

## 第6章 推焦可吸入颗粒物中的微量元素特征

煤是一种复杂的聚合物,不但有各种多聚体和官能团,而且有复杂的无机化合物。煤的组成异常复杂,几乎所有出现于元素周期表中的元素都可以在煤中找到。按照这些元素在煤中含量的不同,可以将其分为3大类:①主要元素,含量高于 $1000\mu\text{g/g}$ ,如C、H、O、N、S等。②次量元素,含量介于 $100\sim 1000\mu\text{g/g}$ 。如煤中矿物质及卤族元素。③微量元素,含量低于 $100\mu\text{g/g}$ 。如:As, Cr, Pb, Hg, Sb等元素。

煤中含有如此众多的微量元素,在燃烧过程中这些元素进入飞灰、底灰和大气中,由于煤炭消耗量巨大,微量元素通过燃烧途径的迁移、转化,产生了大量的污染物。微量元素中有很多毒性极大,其化学稳定性好,具有迁移性、沉积性,它们不仅会引发人体呼吸系统的严重疾病,而且会污染水资源、土壤,造成生态环境的破坏。

近年来各国学者加强了对煤中微量元素及其在燃烧过程中释放的研究,并取得了不少进展。主要包括:煤及其燃烧废物中微量元素的迁移及浸洗特性;飞灰中微量元素的分布;微量元素在亚微米级微细颗粒中的富集;易挥发微量元素的气相排放等。

燃煤电厂锅炉排放物中不同微量元素相对分布的分析结果表面,几乎所有的微量元素都主要分布于飞灰及电除尘器灰渣中;B和Se部分以气相释放;在通常的烟囱出口烟温下具有很高蒸汽压的Hg则几乎全部以气相形式与烟气一起排放。

微量元素在亚微米细微粒子中富集的研究吸引了许多学者。这主要是基于以下原因:大部分在煤燃烧过程中部分或全部蒸发的微量元素,在烟气冷却过程中会以相当高的颗粒表面积比凝结并富集于超细飞灰中,除尘设备对这些超细粉尘的除尘效率相当低,它们排放到大气中停留时间长,更可能被气体吸附,危害健康的程度大大超过那些较粗的飞灰。研究表明绝大部分有害微量元素都会在超细灰粒中富集,因而对环境危害极大。

目前国内外对电厂燃煤飞灰中的微量元素特征进行了大量研究(孙俊民等, 2001; 黄文辉, 2000; 周一工, 2001; 刘芳等, 2001), 但是对于直接采集的污染源的附近可吸入颗粒物的微量元素特征研究文献却很少, 对于焦化厂排放的颗粒物以及除尘灰的研究未见报导。本章主要对焦炉推焦过程微量元素的变化进行研究。

本次我们对所采集的14个样品进行了ICP-MS实验, 对样品中的Na、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo等元素的含量进行测定, 其中Cr、Mn、Co、Ni、Cu及Mo元素是美国环保局所列对人体健康影响较大的13个元素中的一部分。实验结果见表6-1。

表 6-1 焦化厂推焦排放颗粒物 ICP-MS 微量元素检测结果 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

| 序号 |              | 样品质量<br>(g) | 样品号   | Na   | Mg   | Al    | Ca   | Ti   | V    | Cr   | Mn    | Fe   | Co   | Ni    | Cu   | Zn   | Ga   | Mo   |
|----|--------------|-------------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|
| 1  | 空白滤膜         |             |       | 10.4 | 30   | 59.3  | 87.5 | 13.7 | 0.61 | 9.7  | 3.59  | 259  | 1.05 | 3.96  | 4.74 | 35.6 | 0.09 | 0.06 |
| 2  | 推焦除尘         | 0.02196     | TEF3  |      |      | 114   | 44.6 |      | 1.63 |      |       |      |      | 3.15  | 5.26 |      | 0.5  |      |
| 3  | 推焦除尘         | 0.00974     | TEF4  |      | 46   | 122   | 33.4 |      | 0.93 |      |       |      |      | 5.63  | 10.3 |      | 0.74 |      |
| 4  | 环境大气         | 0.03352     | TEF9  | 16.3 | 216  | 492   | 371  | 50.6 | 2.46 | 1.77 | 64.6  | 710  | 1.3  | 52.2  | 12.5 | 428  | 5.88 | 1.56 |
| 5  | 推焦除尘         | 0.00327     | TEF10 |      | 59.6 | 48.2  |      |      |      |      | 5.3   | 290  | 0.59 | 8.49  | 5.67 |      | 0.41 |      |
| 6  | 推焦除尘         | 0.00421     | TEF11 |      |      |       |      |      | 2.1  |      |       |      |      |       |      |      | 0.31 |      |
| 7  | 推焦未除<br>尘    | 0.01411     | TEF12 |      |      | 94.41 |      |      | 3.5  |      |       |      |      | 11.16 | 5.34 |      | 0.31 |      |
| 8  | 推焦未除<br>尘    | 0.00923     | TEF13 |      |      | 60.5  | 23.5 |      |      |      |       |      |      |       |      |      | 0.12 |      |
| 9  | 上升管处<br>(大气) | 0.01963     | TEF14 |      | 50.5 | 184   | 114  | 17.5 | 4.74 |      | 30.9  |      |      | 27.9  | 33.7 | 342  | 3.6  | 1.17 |
| 10 | 焦侧除尘<br>灰    |             |       | 11   | 323  | 7658  | 726  | 1070 | 22.9 | 44.5 | 110.5 | 3534 | 4.63 | 9.9   | 18.3 | 276  | 16.8 | 2.65 |
| 11 | 原煤           |             |       | 6.2  | 133  | 7007  | 348  | 873  | 17   | 7.37 | 13.8  | 375  | 3.67 | 3.38  | 12.1 | 8.9  | 7.36 | 1.44 |

从表6-1可以看出，推焦除尘前后以及除尘灰和原煤微量之间微量元素的一些变化规律。

### 6.1 推焦除尘前后微量元素的对比

(1)推焦除尘后，微量元素Ni和V的相对含量从3.5和11.16降低到0.93和5.63ppm，Cu和Ga的相对含量从5.34和0.31升高到5.63和0.74ppm；

(2)微量元素V和Ni的绝对浓度在除尘后分别从除尘前降低1~5倍，Cu和Ga元素的绝对含量有所升高；

(3)其他元素的相对含量均低于滤膜的背景值。

### 6.2 除尘灰和原煤微量元素的对比

(1)有害元素Zn元素的富集大于10，其含量在焦侧和炉顶除尘灰中高达107和276ppm；而Cr元素在焦侧除尘灰中的富集因子则高达6，含量高达44ppm；

(2)焦侧除尘灰中的元素富集因子一般大于炉顶；

(3)焦侧除尘灰中元素富集因子大于2的包括：Mg、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Ga。其中Cr、Co、Ni及Mo被认为是有害元素。

### 6.3 讨论和小结

总体上，除尘后微量元素的绝对浓度有较大幅度的降低，除尘灰中所有检测的元素的含量均较原煤中有所增加，部分有毒有害元素如Zn、Cr、Mn等富集因子较大。

由于没有特殊条件下(特别是高温条件)采样的现成经验可以借鉴，所以在采样过程中，仅以一次推焦操作过程采集一个样品的量相对较少，不足以进行ICP-MS分析。因此部分元素的含量低于空白滤膜背景值，不能使用。此外，还有部分元素，如As、Pb等有毒有害元素无法分析。而使用除尘灰和原煤样品进行分析，因有足够量样品，则取得了良好的效果。

## 结论和建议

### 1 结论:

1.1 现场监测表明,使用推焦除尘器以后,颗粒物质量浓度明显下降,至少在3倍以上。按年计算:使用推焦除尘后每年可降低粉尘排放量为18.108吨。

由于采样位置的选择不理想,所以实际除尘效果可能较监测得到的结果理想。

1.2 推焦除尘灰的粒度分布呈现正态分布,平均粒度为236.3 $\mu\text{m}$ ,峰值为223.4 $\mu\text{m}$ ,除尘灰中可吸入颗粒物(PM10)占0.26%,其余为大于10 $\mu\text{m}$ 的颗粒物,大于653.0 $\mu\text{m}$ 的颗粒物的百分比只占0.1%。按年计算:采用推焦除尘比未采用的每年可减少PM10排放量0.047吨。

1.3 焦化厂大气中有机物浓度远远大于它所在的石景山地区,并且它的成分主要是以芳烃为主,其次是非烃和沥青质,饱和烃的含量很少,这主要是由于焦化厂的炼焦过程就是煤的干馏过程,煤经过高温的燃烧,产生了许多有机污染物,其中更多的是具有致癌性的多环芳烃。

1.4 焦化厂推焦过程,采用了除尘器后,飞灰中某些有机成分的含量,尤其是某些具有致癌性的多环芳烃的含量,反而比未采用除尘器时大,但绝对含量也呈降低趋势。但是,在有机污染物中饱和烃、非烃、沥青质的总浓度均下降,按年计算,每年可降低有机质排放量为2.084吨。因此,除尘器还是起到了很好的除尘效果。

1.5 扫描电镜观测结果表明,除尘前滤膜的颗粒物的浓度远大于除尘后的浓度,明显大于3倍,可能达到几十倍,说明除尘效果较好。大气可吸入颗粒物的SEM研究表明,焦化厂焦炉的主要污染物包括:飞灰熔球、煤尘或矿物颗粒以及烟尘集合体。其中烟尘集合体主要来自推焦口。

1.6 总体上,除尘后微量元素的绝对浓度有较大幅度的降低。除尘灰中的有害微量元素较原煤发生了明显的富集。

## 2 建议:

2.1 采用推焦除尘后, 除尘效果比较好, 建议在其它焦化厂推广使用。

2.2 改善采样方法, 加长采样时间, 获取足够多的样品量, 利用ICP-MS分析生产过程中产生的可吸入颗粒物的微量元素特征。

2.3 采取措施防治推焦过程中泄漏的部分烟尘, 主要包括焦侧、机侧及炉顶装煤口处的泄漏。

## 参考文献

- [1]郝吉明 马广大, 大气污染控制工程, 高等教育出版社, 1989年5月
- [2]首钢焦化厂、中国矿业大学, 首钢焦化厂燃煤产物物理化学特征、有机组成特征及除尘效果分析, 2002年10月
- [3]张殿印 张学义, 除尘技术手册, 北京冶金工业出版社, 2002年2月
- [4]首钢焦化厂, 北京首钢设计院、首钢公司环保处, 首钢焦炉焦侧除尘新技术研制报告, 1996年3月
- [5]首钢焦化厂, 北京首钢设计院、首钢公司环保处, 首钢焦炉焦侧除尘环境效益、经济效益分析 1996年3月
- [6]王亮(鞍山焦耐设计研究院), 焦炉出焦烟尘交货用脉冲袋式除尘器 <<燃料与化工>>, 1998年第1期
- [7]勤迎武 张渊 白巧敬 舒世则 焦炉推焦除尘技术在我厂的应用, <<燃料与化工>>, 2002年第2期
- [8]于达美 译自<<Steel Times>>,1987, No.12,598 焦化厂的空气污染, <<国外炼焦化学>> 1989年第2期
- [9](西德) W.Eisenhut, 焦化厂在环境保护和安全卫生方面的新发展 1989年第6期
- [10]李哲浩 炼焦新技术, 冶金工业出版社 1988年4月
- [11]胡学毅 吕杰 首钢焦化厂焦炉焦侧除尘新技术, 冶金环境保护, 2001年第1期
- [12]沈垣根 大气污染物污染控制技术进展, 2002(上海)除尘、脱硫及烟气污染防治技术与设备交流研讨会论文集, 中国环境科学学会环境工程分会, 2002年
- [13]张殿印主编 环保知识400问(第2版), 北京: 冶金工业出版社, 2000年
- [14]张殿印、姜凤有、冯玲编著 袋式除尘器运行管理 北京: 冶金工业出版社, 1993年
- [15]成玉, 阎育顺, 盛国英等. 珠江三角洲气溶胶中有机污染及控制对策, 环境科学研究. 1998, 11(2):28-30
- [16]黄文辉, 煤中有害物质的赋存特征及其对环境的影响. 地学前缘, 2000, 7(3)
- [17] 李红, 邵龙义, 单忠健, 时宗波. 气溶胶中有机物的研究进展与前景. 中国环境监测, 2001, 17(3): 62-67

- [18] 刘芳, 韩作振. 小型坑口电厂与大型燃煤电厂粉煤灰特性研究. 煤炭科学技术, 2001, 29(2)
- [19] 刘淑琴, 王鹏. 环境中多环芳烃与致癌性. 环境保护, 1995, (9): 42-45
- [20] 刘咸德等. 青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别. 环境科学研究, 1994, 7(3): 10-17.
- [21] 彭林, 陈名梁, 段毅. 太原市大气颗粒物中正构烷烃的分布特征及环境意义. 沉积学报, 17(增刊): 836-839.
- [22] 彭林, 梁丽明, 孙建星. 太原市大气颗粒物中有机物浓度的分布特征. 沉积学报, 1999, 17(4):651-654.
- [23] 盛国英, 傅家漠. 等中国一些城市气溶胶中可溶有机质的生物标志物研究. 广州环境科学, 1993, 8(2):5-9
- [24] 时宗波, 邵龙义等. 北京市西北城区环境大气中PM10的物理化学特征. 环境科学, 2002, 23(1): 3-35.
- [25] 孙俊民, 孙志宽, 姚强. 燃煤固体产物中元素分布特征. 热能动力工程, 2001, (16)
- [26] 唐森本, 王欢畅, 葛碧洲等. 环境有机污染化学. 北京: 冶金工业出版社, 1995, 1-74.
- [27] 汪安璞, 杨淑兰, 沙因. 北京大气气溶胶单个颗粒的化学表征. 环境化学, 1996, 15, (6): 438-495
- [28] 曾凡刚, 李红等. 北京石景山地区大气中有机污染物特征与成因. 环境科学研究. 2001, 14(3):17-20.
- [29] 李红, 邵龙义等, 气溶胶中有机物的研究进展和前景, 中国环境监测, Vol. 17, No.3, (2001) p62-p67;
- [30] 刘惠永等, 燃煤过程中多环芳烃污染物生成排放得影响因子研究, 中国工程热物理学会燃烧学学术会议, (2000) p356 -p361
- [31] 孙胜龙. 环境污染与控制. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [32] 顾永柞, 刘苏亚. 环境中多环芳烃的分析, 四川环境, Vol. 9, No. 1, (2000)
- [33] 赛兴超, 多环芳烃(PAH)的污染, 环境保护, No.10, (2000) p31-p33
- [34] 周一工. 燃煤电站有害金属元素细微颗粒及热污染问题. 辽宁城乡环境科技, 2001, 21(4)

- [35] BéruBé K A et. al. Physicochemical characterization of diesel exhaust particles: factors for assessing biological activity. *Atmospheric Environment*. 1999,33(10):199-1614.
- [36] Caricchia, A. M. Chiamarini S. Pezza M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 1999,33:3731-3738.
- [37] Debora de Almeida Azevedo, Larissa Silveira Moreira, Denilson Soares de Soqueira. composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 1999,33:4987-5001.
- [38] Jones T P et al. Microscopy and Chemistry of particles collected on TOEM filters: Swansea, South Wales, 1998-1999. *Atmospheric Environment*, 2001,35:3573-2967.
- [39] Kasparian J et. al. Characterisation of urban aerosols using SEM-microscopy, X-ray analysis and lidar measurement. *Atmospheric Environment*, 1998,32(17):2957-2967.
- [40] Katrinak et. al. Individual Particle types in the Aerosol of Phoenix, Arizona. *Environmental Science and Technology*, 1995,29(2):321-329.
- [41] Longyi Shao, Tim Jones, Rod Gayer, Shifeng Dai, Shengsheng Li, Yaofa Jiang, Pengfei Zhang, and geochemistry of the high-sulphur coals from the Upper Permian carbonate coal measures in Heshan Coalfield, southern China. Submitted to international journal of Coal Geology.
- [42] Pooley F D and de Mille M G. Microscopy and the characterization of particles[M]. In: *Particulate Matter: properties and effects on the health*. Maynard R L and Howard C V. (Eds.), Oxford: BIOS Scientific Publishers, 1999.97-113.
- [43] Simoneit V.R.T. Organic matter of the troposphere- II. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States. *Atmospheric Environment*, 1984,18:60-67.

## 致 谢

在整个工程硕士学习期间,无论是论文选题、实验,还是最后论文写作,都是在导师李坚副教授及金毓峯教授、吴继扬高工的教诲和悉心指导下进行的。导师严谨求实的作风、认真负责的态度、诲人不倦的精神,令我非常感动。在此,谨向导师致以崇高的敬意,并表示衷心感谢。

同时对首钢总公司及北京首钢股份有限公司焦化厂表示感谢。