

分类号 X703.1

Y

792545

单位代码: 10005

学 号: G20010519

密 级: 公开

## 北京工业大学工程硕士学位论文

题 目: 焦炉装煤除尘的研究

英文并列

题 目: STUDY OF DUST REMOVAL FOR COKE OVEN  
COALING

研究生姓名: 杨庆彬  
专 业: 环境工程 研究方向: 焦炉装煤除尘  
导师姓名: 金毓崧 职 称: 教授  
吴继扬 高级工程师

论文报告提交日期: 2004-5-18 学位授予日期: \_\_\_\_\_

授予单位名称和地址: \_\_\_\_\_

## 摘 要

焦化行业在国民经济中占有重要的位置,但焦化生产又是污染大户,特别是焦炉装煤过程中的污染占到焦炉污染的60%。装煤过程极易产生可吸入颗粒物的污染,可吸入颗粒物不仅对能见度和气候有巨大的作用,而且对人体健康和生活质量也有巨大影响,同时还可能成为剧毒致癌的多环芳烃的吸附源。

因此,对装煤过程中污染的控制显得尤为重要,本文结合首钢四、五焦炉装煤除尘项目对装煤产物的物理化学特征、有机组成特征及袋式除尘技术在装煤过程中的效果进行分析研究。

焦炉装煤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,装煤除尘效率至少在98%以上。

用LS激光粒度分析仪测定了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4.73%。

扫描电镜研究表明,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,其中飞灰熔球主要来自装煤口。

对装煤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,飞灰中有机质质量浓度大幅度降低,说明四、五焦炉使用的装煤除尘器起到了很好的除尘效果。

为了便于下一阶段对装煤过程可吸入颗粒物污染的探索,文末还对这阶段研究工作进行了总结,提出了装煤过程可吸入颗粒物污染研究的下一步设想。

**关键词:** 装煤除尘 可吸入颗粒物 粒径分布 多环芳烃

5 coke oven coaling is all-right.

In addition, some tentative plans about PM10 in the coaling process were proposed for the research of next stage.

**Key words:** Dust removal for coaling 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: 白洪坤 日期: 2005年5月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: 白洪坤 导师签名: 金敏奎 日期: 2005年5月18

## 第1章 绪论

### 1.1 焦炉装煤污染物的排放、特征及危害

#### 1.1.1 焦炉装煤污染物的排放及危害

首钢焦化厂位于北京市石景山区，多年来，首钢焦化厂焦炉生产运行正常，但焦炉污染尤其是烟尘污染一直没有得到很好的解决，使厂内外的环境尤其是大气环境污染日趋严重。特别是装煤过程中的污染占到焦炉污染的60%，装煤过程中产生的烟尘其主要污染物有固体悬浮物（TSP）、苯可溶物（BSO）和苯并芘（BaP）等，严重危害人体健康。在无控制情况下，焦炉烟尘排放总量约在2.37kg/t煤左右，其中BaP、BSO是严重的致癌物质，尤其与肺癌发病率有直接关系<sup>[1, 2]</sup>。早在1987年国家卫生部、劳动人事部、和全国总工会联合颁发的（87）卫字第60号文件中就将肺癌列为焦炉工人的职业病。

在焦炉烟尘中散发量最大、危害人类、污染环境最严重的是装煤过程中外逸的大量黄烟和煤尘。据有关资料报道<sup>[4, 5]</sup>，焦炉装煤过程烟尘及有害物的散发量约占焦炉总污染物的60%，其中BSO排放量为0.499kg/t煤，BaP排放总量为 $0.908 \times 10^{-3}$ kg/t煤，分别是出焦过程BSO及BaP排放量的13.7倍至50倍，烟尘中的BaP等有害物质是以TSP为载体而存在的，因此，对TSP的收集处理是解决有害物质危害的根本途径和最关键的环节。

#### 1.1.2 炭化室装煤时的烟尘特征

装煤产生的烟尘来自以下几方面：<sup>[1, 2]</sup>

（1）装入炭化室的煤料，置换出大量空气，装煤开始时空气中的氧还与入炉的细煤粒燃烧生成碳黑，而形成黑烟。

（2）装炉煤和高温炉墙接触、升温，产生大量水蒸汽和荒煤气。

（3）随上述水蒸汽和荒煤气同时扬起的细煤粉，以及装煤末期平煤时带出的细煤粉。

（4）因炉顶空间瞬时堵塞而喷出的煤气。

这些烟尘通过装煤孔、上升管盖和平煤孔等处散发至大气。每炉装煤作业通常为2~3分钟，上述（1）和（2）的冒烟时间约1~1.5分钟。装煤初期湿煤气含

水分40~50%，干烟尘量约为0.6标米<sup>3</sup>/分·米<sup>2</sup>。该值因炉墙温度、装煤速度、煤的性质等因素而变化。装炉烟气的组成和发热量如表1-1所示。

表1-1 装煤烟气组成和发热量

烟气成分/容积 %	装煤后时间 /s			
	30	60	90	300
O <sub>2</sub>	4.4	0.6	无	无
CO <sub>2</sub>	10.2	9.6	5.8	1.4
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	无	无	2.0	3.8
CO	无	2.0	5.6	6.4
CH <sub>4</sub>	0.4	1.2	12.2	32.6
H <sub>2</sub>	1.1	3.7	16.0	50.4
热值/kJ/m <sup>3</sup>	298	1079	9421	23680

## 1.2 首钢焦化厂装煤除尘工艺

### 1.2.1 装煤除尘方式

装煤烟尘治理主要有两种类型，一种是喷射消烟除尘，另一种是机械除尘。

#### (1) 喷射消烟除尘<sup>[10]</sup>

在60年代，前苏联就已使用蒸汽喷射进行消烟除尘，但因蒸汽引入增加了酚水的排出，使能耗量加大，目前都已改为高压氨水消烟除尘。80年代我国在推行双集气管、顺序装煤，保持合适的吸力（上升管底部保持在160~200Pa负压）、精心操作等条件下，取得了较好效果，使高压氨水喷射装煤对烟尘控制率达到了60%。不过，有些由于操作时吸力过大，从而使煤尘带入量增加，因而造成下游工艺堵塞严重、焦油中游离碳含量过高。再者，由于重力装煤，大量煤料瞬间注入炭化室，且加煤套筒密封性不佳，使烟尘控制效果不很理想。影响该技术的另一个因素是操作管理及设备难度加大，如高压氨水三通阀。即使如此，目前仍有德国、俄国等坚持采用这一技术，烟尘控制率可达到80%。其技术要点如下：

- 采用螺旋给料机装煤，使煤料均匀装入炭化室；
- 采用四个装煤孔装煤，下料均匀；
- 装煤车带有气密性套筒和球面装煤孔座，二者紧密接触，减少空气漏入；
- 保持合适的吸力，不致影响后续工艺操作；
- 平煤小炉门有密封套，并减少平煤次数。

采取以上措施使装煤冒烟时间每炉不到11秒。加拿大使用该技术，有所不同是其跨越管设于装煤车上，省去人工开炉盖及移动跨越管的操作。而且这一措施是将烟气返回相邻的炭化室中，省去了排放烟尘末端治理的复杂操作，同时也稍增加了粗苯及焦油的回收量。

## (2) 装煤机械除尘<sup>[9]</sup>

目前国内外的装煤机械除尘净化有以下几种类型，现分述如下。

1) 在装煤车上设置燃烧洗涤除尘净化系统。在具备自动启、闭炉装盖的装煤车上，采用密封良好的下煤漏嘴，并在其上设自动升降套筒，从此处抽吸烟尘。烟尘经车上抽吸—燃烧—水洗涤净化—排至大气。德国埃森Schalko—CEAG厂的装煤烟尘控制即采用此工艺。但其排出尾气含尘浓度较高约 $296\text{mg}/\text{m}^3$ ，尚不能满足我国排放标准。为此，我国自行设计改进洗涤设施，采用两级洗涤，后一级采用高效可调矩形喉管文氏洗涤器，可使尾气含尘小于 $150\text{mg}/\text{m}^3$ ，符合我国外排标准。

2) 车上燃烧，地面站洗涤净化系统。该系统已在宝钢焦化一、二期上应用。将抽吸的烟气在车上燃烧、预洗涤再送地面站洗涤（三段文氏管）净化。装煤烟尘含尘约 $2\sim 10\text{g}/\text{m}^3$ ，经车上燃烧预洗涤降温后减至 $0.5\sim 3\text{g}/\text{m}^3$ ，再经地面站最终净化，外排气体含尘 $10\sim 20\text{mg}/\text{m}^3$ ，其控制率 $>95\%$ ，其缺点是：能耗大，产生污水。

3) 车上燃烧，地面站干式除尘净化系统。装煤过程烟气在车上燃烧， $200^\circ\text{C}$ 尾气不经洗涤直接导入地面站，经冷却后再经袋式除尘器后外排。烟气冷却有三种方式：即喷水蒸发冷却、间接冷却、掺混冷空气降温。为防止烟气中残留焦油物粒堵塞滤袋，在袋式除尘系统采用预涂层措施，其控制率也可达 $95\%$ 。此系统在本钢焦化厂1、2号炉装煤除尘上采用。布袋除尘器后烟道排放尾气中污染浓度为： $\text{BaP} 0.128\sim 0.186\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{BSO} 0.47\sim 0.84\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，可达到我国环保要求。

4) 装煤车不设燃烧设施，烟气掺混入空气经冷却后入地面站，再经袋式除尘后排放。该系统也需预涂层措施，控制率也不亚于上述系统。

5) 装煤车不设燃烧装置，只洗涤冷却净化通过两级文氏管洗涤冷却后排放。由于不设燃烧装置，设备简化，洗涤冷却热容量大大减少，冷却水用量少。鉴于BaP常温下蒸汽浓度小，故对BaP的去除是有效，其缺点是对苯的去除有限。

## 1.2.2 首钢焦化厂焦炉装煤除尘工艺

首钢焦化厂焦炉装煤除尘采用上述第4种除尘工艺，其除尘系统由两大部分组成，炉顶部分是带烟尘捕集装置的装煤车，另一部分是烟气净化地面站。焦炉装煤除尘工艺流程图如图1-1所示。

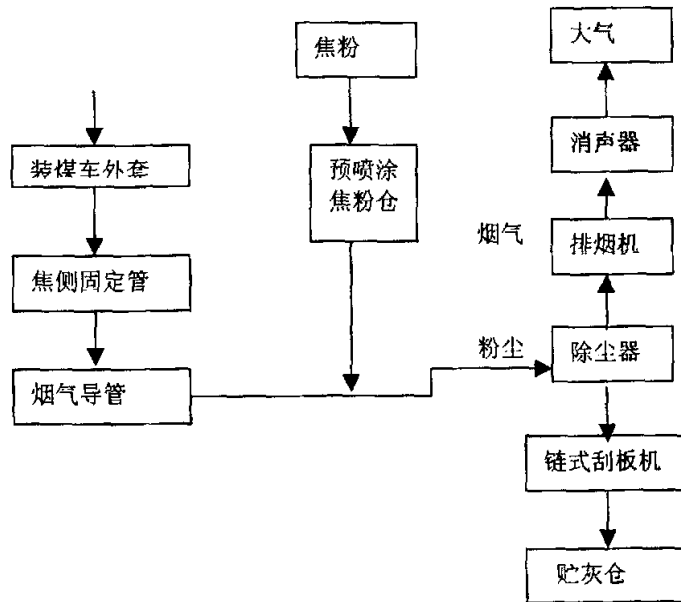


图1-1 焦炉装煤除尘工艺流程图

装煤时由装煤孔产生的烟尘用在地面站内设置的排烟机进行抽吸和捕集，烟气经装煤车上的捕集装置和转送设备送至地面站进行净化。烟气中的焦油、BSO和BaP采用预喷涂吸附方法进行处理。在烟气进入脉冲袋式除尘器前先对滤袋用焦粉进行预喷涂处理，使滤袋接触烟尘表面附着一定厚度的干焦粉，使含焦油等粘性物烟尘不能直接与滤袋表面接触，可确保滤袋在长期使用中不被焦油等物粘结，为使袋式除尘器提高清灰效果，采用离线脉冲袋式除尘器，滤袋选用新型防静电针刺毡滤气袋。

地面站主要设备有：设置于焦炉炉顶焦侧的固定管道阀门，接至地面站的烟气管道，脉冲袋式除尘器，预喷涂吸附装置，除尘器下部输灰设备和除尘灰贮仓，排烟机组和消声设备以及为焦粉预喷涂使用焦粉而设置的焦粉输送设备。

装煤除尘过程如下：装煤车走行到待装煤的炭化室定位后，启动上升管高压



氨水系统，打开装煤孔盖，落下装煤密封导套，此时，装煤车上的排烟管道与固定管道阀门接通，同时向地面站电气系统发出电讯号，风机采用变频调速，装煤时高速运行。烟气进入脉冲袋式除尘器净化后由排烟机经消音器和烟囱排入大气。除尘器收集的粉尘由气动排尘阀排出由链式刮板机运至贮灰仓，为防止粉尘二次飞扬，对输灰系统进行密封并在贮灰仓上部设置消除仓内压力的排气管接入地面站排烟管道。贮灰仓贮存的除尘灰经加湿后用汽车定时外运。

装煤结束后，地面站电气系统接受由装煤车传来的电讯号，排烟机进入低速运行。

脉冲袋式除尘器预喷涂使用的焦粉由四、五焦炉出焦除尘地面站焦粉贮灰仓供应。

脉冲袋式除尘器用4仓轮流离线式脉冲清灰方式，滤袋预喷涂和滤袋清灰时间均在焦炉装煤间隔时间内进行，滤袋清灰程序和喷吹时间、周期等由电气PLC系统进行控制，预喷涂使用焦粉量和适应装煤次数等按生产实际和滤袋阻力等情况进行调整。

除尘器回收的灰量包括了预喷涂使用的焦粉量和装煤除尘收集的煤粉量。每日收集约3吨。

装煤车揭炉盖装置由电磁铁吸住装煤孔盖，通过液压缸操作将装煤孔盖揭开或盖上。一方面减轻重体力劳动，更主要的是及时迅速启闭装煤孔盖，减少烟尘从装煤孔外逸。

导套装置由固定导套和内外活动导套组成，内外活动导套由液压缸驱动，并能自动调节偏斜，调节量 $\pm 20\text{mm}$ ，配合地面站抽吸，可使装煤过程基本无烟尘外逸。

装煤车向炭化室装煤为螺旋机械给料，采用变频调速控制和调节装煤速度，实现装煤烟尘最大限度捕集和顺利导出。

集尘装置为干式非燃烧集尘，由烟罩、导烟管、烟气调节阀、空气调节阀、安全阀、伸缩连接器等组成。装煤时冒出的烟气与定量空气混合，使符合稳定要求的烟气，通过伸缩连接器开启集尘干管上的接口翻板阀，并与集尘干管连接，经烟气管道送到除尘地面站净化处理。

### 1.2.3 四、五号焦炉现场基本参数

#### (1) 现场基本参数

- 1) JN58-II型焦炉两座, 130孔, 年产焦炭86万吨。
- 2) 装煤烟气量 $300\text{m}^3/\text{min}$ 。
- 3) 粉尘浓度 $28\text{g}/\text{m}^3$ 。
- 4) 烟气温度 $<750^\circ\text{C}$ 。

#### (2) 主要技术操作指标

1) 清灰前布袋压差为 $1000\sim 1200\text{Pa}$ ; 清灰后布袋压差小于 $800\text{Pa}$ ; 预喷涂良好时, 布袋压差为 $1000\text{Pa}$ 。

2) 气动阀用压缩空气不小于 $0.4\text{MPa}$ , 而清灰用压缩空气不小于 $0.3\text{MPa}$ 。

3) 焦炉烟气温度过高或布袋压差达 $1800\text{Pa}$ , 系统将报警。

4) 烟气温度达到 $110^\circ\text{C}$ 时, 掺冷风阀开启。

#### (3) 装煤除尘系统主要设计参数

- 1) 型号: LDMC-820
- 2) 除尘系统吸入烟气量 $66000\text{m}^3/\text{h}$ 。
- 3) 除尘器共4个仓, 每仓6排, 每排14个, 共336个布袋。
- 4) 除尘滤袋过滤面积 $820\text{m}^2$ 。
- 5) 装煤烟气浓度 $28\text{g}/\text{m}^3$ 。
- 6) 设备阻力小于 $1200\text{Pa}$ 。
- 7) 排烟机功率 $220\text{KW}$ , 装煤时烟气捕集率 $>97\%$ 。
- 8) 烟气温度小于 $120^\circ\text{C}$ 。

### 1.2.4 袋式除尘器的发展及工作原理

#### (1) 袋式除尘器发展简介

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。因此, 它在除尘装置中, 是一种除尘性能优异、能满足当前《环境保护法》严格要求的除尘设备。

一百多年以前, 袋式除尘器就应用于生产实践中。最早的形式很简单, 挂几

条布袋，用人工拍打布袋进行清灰。19世纪末普遍应用了机械振动清灰；到20世纪30年代，出现了逆气流清灰；到50年代则发明了清灰效果显著的气环吹洗和脉冲喷吹清灰的袋式除尘器，实现了连续作业下的清灰，使除尘器阻力稳定，过滤速度也提高数倍，占地面积相应缩小。近年来，出现了更加合理地定阻力清灰设计，使滤袋负荷均匀，延长了其使用寿命。由于清灰方法上的不断改进完善，使得袋式除尘器的使用效果、维护管理都有了进一步的提高，投资和成本则随之降低，应用范围更加广泛。

袋式除尘器的关键在于清灰，清灰效果决定袋式除尘器乃至整个系统的成败。因此，以强力清灰为特征的脉冲袋式除尘器有滤袋长（6m）、占地面积小（800m<sup>2</sup>）、设备阻力小，清灰所需气源低，能源少，工作可靠，维修工作量少等优点，在各行业有广泛的应用。

最初使用的滤袋只有用天然纤维（如棉花、羊毛、丝）织制成的。随着工业的发展，人造纤维、合成纤维及无机纤维的生产和大量供应，为袋式除尘器提供了许多耐腐蚀、耐高温及性能良好的滤料，不仅降低了袋式除尘器的造价，还扩大了它的适应性和使用范围。20世纪50年相继出现的玻璃纤维、耐热尼龙（Nomex）、特氟纶（Teflon）等，使袋式除尘器可直接过滤200~300℃含尘气体成为现实。过滤材料研究的每一次重大突破，都使它的应用范围进一步扩大，使用效果更加良好。

20世纪60年代以来，广泛地采用毡滤料及针刺滤料，这种滤料造价低，制造简单，过滤性能好。由于毡料本身构造厚，而形成多绒、多微孔的滤层，所以，除尘的惯性碰撞、扩散等效应大多是在毡的表面及内部发生，因而“第二过滤层”的作用就不如纺织滤布那样明显。

目前，袋式除尘器正向大型化发展，每小时处理风量达几十万立方米至几百万立方米，一个袋室可集中数千条滤袋，这一方面是由于生产设备急剧扩大，同时，新工艺的出现，需要净化的废气量随之而猛增；另一方面，也因设立中央除尘系统，从技术、管理及经济上都可以得到更多的好处。

近十年来，随着工业生产的发展，及人们对环境保护的重视，各国纷纷提高环境质量标准，特别强调对微米级粒子的控制，因为小于10μm的微粒进入并长期滞留在人体内，危害人类身体健康。

## (2) 过滤过程及工作原理

当含尘气体通过滤料时, 粉尘被阻留在其表面, 干净空气则透过滤料的缝隙排出, 它的除尘机理是: 筛滤、惯性碰撞、钩附、扩散、重力沉降和静电等效应综合作用的结果。

### 1) 筛滤效应

当粉尘的颗粒直径较滤料纤维间的空隙或滤料上粉尘间的孔隙大时, 粉尘被阻留下来, 称为筛滤效应。对于常用的织物滤料来说, 这种效应是很小的, 因为纤维之间的空隙往往大于粉尘颗粒直径, 只有当织物上沉积大量的粉尘后, 筛滤效应才能充分显示出来。美国W.L.Gore曾研制出了一种薄膜滤料, 由于在其表面上有一层人工合成的、内部呈网格状结构的, 其厚度为 $50\mu\text{m}$ 、每平方米含有14亿个微孔的特制薄膜, 显然, 其过滤作用是以筛滤效应为主。

### 2) 碰撞效应

当含尘气流接近于滤料纤维时, 气流绕过纤维, 但 $1\mu\text{m}$ 以上的较大颗粒由于惯性作用, 偏离气流流线, 仍保持原有的方向, 撞击到纤维上, 粉尘被捕集下来, 称为碰撞效应。

### 3) 钩附效应

当含尘气流接近于滤料纤维时, 微细的粉尘仍保持在流线内, 这时流线比较紧密。如果粉尘颗粒的半径大于粉尘中心达到纤维边缘的距离, 粉尘即被捕获, 称为钩附效应。

### 4) 扩散效应

当粉尘颗粒极为细小( $0.2\mu\text{m}$ )时, 在气体分子的碰撞下偏离流线作不规则的运动(亦称热运动或布朗运动), 这就增加了粉尘与纤维的接触机会, 使粉尘被捕获。粉尘颗粒越小, 运动越激烈, 从而与纤维接触的机会也越多。碰撞、钩附及扩散效应均随纤维的直径减少而增加, 随滤料的孔隙率增加而减少, 因而所采用的滤料纤维愈细, 纤维愈密实, 滤料的除尘效率愈高。

### 5) 重力沉降

颗粒大、比重大的粉尘, 在重力作用下获得较大的沉降速度, 经过一段时间之后, 尘粒降落至室底, 从气流中分离出来, 从而实现除尘的目的。

### 6) 静电作用

如果粉尘与滤料的荷电相反, 则粉尘易于吸附与滤料上, 从而提高除尘效率,

但被吸附的粉尘难于被分离下来。反之，如果二者的荷电相同，则粉尘受到滤料的排斥，效率会因此而降低，但粉尘容易从滤袋表面剥离下来。

### (3) 过滤效率

一般新滤料效率最低，而积尘后效率最高，清灰后效率有所降低，但是清灰后效率的降低与滤料的种类有关。对于不同状态下的滤料，漏过的尘粒以 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ 的居多。因为从除尘机理上考虑，这一范围的粒子处于碰撞效应和钩附效应的下限，而对扩散效应应处于其上限。因此，各种效应对此范围的粒子均难以捕集，漏尘量的大小与滤料性能参数有关。由此可见，袋式除尘器的高效除尘，主要是靠在滤料上粉尘层的建立，即粉尘层起着比滤料本身更重要的作用。含尘浓度低时，形成粉尘层需要时间长，效率较低。当净化含尘浓度较高的气体时，除尘效率较高，由于滤料表面很快沉积了较厚的粉尘层，清灰时以大片状集合体的形式从滤料上剥离下来。气流中大多数粒度小于 $5\mu\text{m}$ 的尘粒，具有在滤料内及表面上凝聚成坚固的多孔集合体的能力。当清灰时，可以清除掉大部分沉积粉尘，但是在滤料的经、纬纱之间及纤维间还残留着相当数量的粉尘，能保持较高的除尘效率。

## 1.3 可吸入颗粒物的研究现状

### 1.3.1 可吸入颗粒物的定义

粉尘对人体的危害程度，除与吸入量有关外，与粉尘的物理化学特性也有密切关系。粒度越细的尘粒其比表面积就越大，在体内的化学活性也就越强，造成肺组织纤维化的作用也就越明显。此外，由于细尘粒具有极强的吸附能力，空气中许多有害气体或元素易被其吸附，吸附有害成分的尘粒一旦被人体吸入，则会加剧对人体的危害。

一般来说，粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的尘粒，在空气中停留的时间较短，不易被人体吸入，即使被吸入到呼吸道，也往往被鼻腔、鼻咽及上部气管的粘膜或纤毛所阻留。粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的尘粒，可较长时间地悬浮在空气中，较易被人体吸入。这部分尘粒通过呼吸系统，可达到肺泡管，其中大部分 $5\sim 10\mu\text{m}$ 的尘粒，有可能被呼吸道的粘膜颤毛粘附或阻留下来，然后通过颤毛的生理活动，逐渐推移到咽喉部，最终经咳嗽、喷嚏等保护性反射作用，随痰咯出。小于 $5\mu\text{m}$ 的微小尘粒可深

入并滞留在肺泡内，从而对肺组织造成危害。

世界卫生组织（WHO）将空气动力学直径小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的大气颗粒物定义为可进入胸部的颗粒物，即可吸入颗粒物，又称 $\text{PM}_{10}$ 。而Pooley与Gibbs（1996）定义的可吸入肺颗粒物是指能够进入人体肺泡的颗粒，即指 $\text{PM}_{2.5}$ 。

### 1.3.2 可吸入颗粒物对人体的危害

可吸入颗粒物除了影响气候、影响能见度和影响大气的酸碱度及其缓冲能力外，对人体健康的危害更大。由于可吸入颗粒物主要来自人为源，多为燃烧产物而含有大量对人体有害的成分；且颗粒物的粒径越小，其化学成分越复杂、毒性越大，这是因为可吸入颗粒物的巨大表面积使其能吸附更多的有害物质，并能使毒性物质有更高的反应和溶解速度。粗粒子一般沉积在支气管部位，而细粒子更易沉积在肺泡，并可能进入血液循环，导致与心和肺的功能障碍有关的疾病。

国内外对 $\text{PM}_{10}$ 的流行病学调查、动物病理学试验和人体临床观察研究表明 $\text{PM}_{10}$ 对人体健康有着明显的直接毒害作用，可引起机体呼吸系统、心脏及血液系统、免疫系统和内分泌系统等广泛的损伤（表1-1）。 $\text{PM}_{10}$ 的毒性作用取决于颗粒物的浓度、化学组成、吸湿性、可溶性和环境的温度、湿度、pH值及机体的年龄、营养、健康状况、活动意识情况等因素。

表 1-1  $\text{PM}_{10}$  对人体的毒性作用

影响方面	毒性作用
肺功能	有损于肺部呼吸氧气的能力；使肺泡中的巨噬细胞的吞噬功能和生存能力下降，导致肺部排除污染物的能力降低。
呼吸系统	使鼻炎、慢性咽炎、慢性支气管炎、支气管哮喘、肺气肿、尘肺等呼吸系统疾病恶化，甚至引起哮喘等过敏性疾病和矽肺、石棉肺、肺气肿等疾病。
炎症	刺激肺部，导致肺部出现急性炎症，表现为中性粒细胞大量局部渗出。
免疫系统	引起巨噬细胞的数尺和活性的改变，降低免疫功能，增加对细菌、病毒等感染的敏感性，使机体对传染病的抵抗能力下降；病原微生物随 $\text{PM}_{10}$ 进入人体后，可使机体抵抗力下降，诱发感染性疾病。
癌症的发生	$\text{PM}_{10}$ 所吸附的多环芳烃（PAHs）是对机体健康危害最大的环境三致物质，其中苯并芘能诱发皮肤癌、肺癌和胃癌。

神经系统	带有铅的可吸入颗粒物（粒径 $1\mu\text{m}$ ）在肺内沉着后极易进入血液系统，大部分与红细胞结合，小部分形成铅的磷酸盐和甘油磷酸盐，然后进入肝、肾、肺和脑，几周后进入骨内，导致高级神经系统紊乱和器官调节失常，表现为头疼、头晕、嗜睡和狂躁严重的中毒性脑病。
胎儿的生长发育	胎儿增重缓慢。
儿童的生长发育	影响胎儿的生长发育和免疫功能
死亡	导致患有心血管疾病、呼吸系统疾病和其它疾病的敏感体质患者的过早死亡。

### 1.3.3 国内外有关可吸入颗粒物的研究

国外对可吸入颗粒物的研究最早是从观察粒径分布开始的，60~70年代集中到化学成分和污染源解析上，80~90年代，则从流行病学的角度对颗粒物对人体危害进行了研究。随着美国环境保护局对  $\text{PM}_{2.5}$  新标准（日均值为  $65\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年均值为  $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）的制定，部分学者对于该标准提出质疑，认为目前已有的毒理学和流行病学证据不够充分和详细，难以支持新标准。因此，对可吸入颗粒物尤其是细颗粒物的研究仍是目前国内外研究的热点之一。

在过去的十多年间，美国和一些欧洲国家开展了大规模的  $\text{PM}_{2.5}$  研究，主要涉及  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度的时空分布、排放清单、排放特征谱、源解析以及  $\text{PM}_{2.5}$  对人体健康影响等方面。尤其是北美地区的大气监测网近几年加强了对  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  的采样和分析工作，为大气颗粒物的控制和削减提供了大量有价值的资料。

我国对大气颗粒物的研究起步较晚，多以大气总悬浮颗粒物（TSP）的研究为主<sup>[18, 19]</sup>，而对可吸入颗粒物（ $\text{PM}_{10}$ ）和大气细颗粒物  $\text{PM}_{2.5}$  的研究甚少，尚未形成大规模、高层次的系统研究。而对焦化厂炼焦生产过程可吸入颗粒物排放特征的调查、研究的报道尚不多。

## 1.4 本文的研究方法和内容

本文质量浓度和微量元素分析所使用的采样仪器为 TSP- $\text{PM}_{10}$ - $\text{PM}_{2.5}$ ~2 型采样仪，使用玻璃纤维滤膜。扫描电镜分析方法的样品采集采用 Negretti 采样仪，使用聚碳酸酯滤膜。有机污染物的分析采用 HT-1000 型大流量 TSP- $\text{PM}_{10}$  采样仪进行采样，使用玻璃纤维滤膜。

为了掌握装煤外逸粉尘的性质，尤其是装煤过程可吸入颗粒物的排放特征，

本文主要对首钢焦化厂四、五号焦炉装煤产物的物理化学特征、有机组成特征及除尘效果进行分析研究，研究内容如下：

(1) 选择适当仪器，确定样品采集的方法，确定采用过程和采样地点。确定仪器分析方法。

(2) 装煤孔除尘前后可吸入颗粒物质量浓度变化的研究。

(3) 装煤排放颗粒物的扫描电镜及微区成分分析。

(4) 装煤可吸入颗粒物中的微量元素特征的研究。

(5) 装煤可吸入颗粒物有机污染物特征的研究。



## 第2章 颗粒物质量浓度变化及粒度分布的研究

### 2.1 样品采集和称量

#### 2.1.1 颗粒采样方法比较

##### (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。

### 2.1.2 采样器的选择

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。

### 2.1.3 采集地点及采样条件

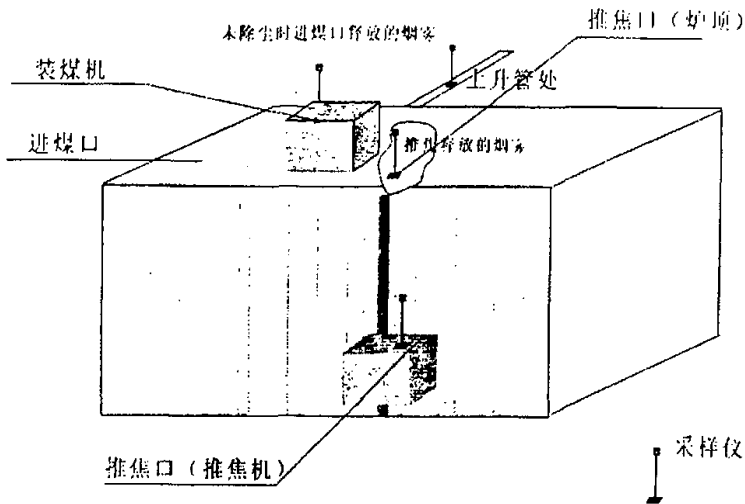


图 2-1 焦炉及采样地点示意图

图2-1为采样地点示意图。采样仪所在位置为采样地点，采样地点主要包括：

(1)装煤口附近，在装煤车的下风向。采样主要在4号焦炉的西侧，在使用除尘设备和未使用除尘设备时分别采样；

(2)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。

本次研究采集的样品全部是可吸入颗粒物,即PM<sub>10</sub>。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

类型	采样地点	样品号		
		Negretti采样仪	中流量	大流量
装煤除尘	4号焦炉	TEF01	12-52	
装煤除尘	4号焦炉		12-38	
装煤除尘	4号焦炉	TEF05	03-57	12-18
装煤除尘	4号焦炉	TEF06		12-19
装煤不除尘	4号焦炉	TEF07	03-58	12-20
装煤不除尘	4号焦炉	TEF08	03-59	5-17
上升管处	4号焦炉	TEF09	03-60	5-18
上升管处	4号焦炉	TEF14		
上升管处	4号焦炉		07-63	08-20
上升管处	4号焦炉		7-60	
上升管处	4号焦炉		7-59	08-19
上升管处	4号焦炉		7-56	08-18
上升管处	2号焦炉		4-24	
上升管处	2号焦炉		7-61	
上升管处	2号焦炉		7-57	
上升管处	2号焦炉		4-58	

#### 2.1.4 称量

滤膜的称量使用百万分之一天平(精度达到1 $\mu$ g)。采样前的空白滤膜在称量前,打开塑料盒盖,在恒温(约150 $^{\circ}$ C)恒湿(约50%)的天平室内放置24小时平衡。每张滤膜称量3次(全部滤膜称完一遍之后再继续进行第2次和第3次称量)。滤膜采样前后质量之差经过换算之后即可得到可吸入颗粒物质量浓度。

## 2.2 质量浓度测定结果

在装煤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，对所采集样品进行称量计算，得出颗粒物排放量及质量浓度如表2-2、2-3所示。

表 2-2 焦炉装煤排放源 PM10 的质量浓度

类型	平均浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	样品数
装煤除尘	1495	3
装煤未除尘	76838	2

表 2-3 4号炉、2号炉附近大气中 PM10 的质量浓度

类型	平均浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	样品数
4号炉附近环境大气	239	1
4号炉附近环境大气	398	1
4号炉附近环境大气	369	1
4号炉附近环境大气	154	1
2号炉附近环境大气	298	1
2号炉附近环境大气	405	1
2号炉附近环境大气	554	1
2号炉附近环境大气	342	1

## 2.3 装煤除尘前后可吸入颗粒物质量浓度变化规律的分析

下面对装煤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。

### 2.3.1 装煤口除尘前后可吸入颗粒物质量浓度的变化

图2-1是首钢焦化厂焦炉装煤除尘装置使用前后装煤口附近可吸入颗粒物的质量浓度对比图，从图中可以看出，在使用除尘器以前，可吸入颗粒物的浓度极高，达到76838  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在使用除尘器以后，可吸入颗粒物的质量浓度为1495  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，虽然也比较高，但在使用除尘器以后，可吸入颗粒物的质量浓度降低了50

多倍。这说明，装煤除尘器的效果非常理想。除尘器的效率至少在98%以上，因为在使用除尘器以后，所采集的可吸入颗粒物样品有一部分来自环境大气。而由于人为活动非常频繁，加上风起扬尘，焦炉上的大气可吸入颗粒物的质量浓度本身也是相当高的。

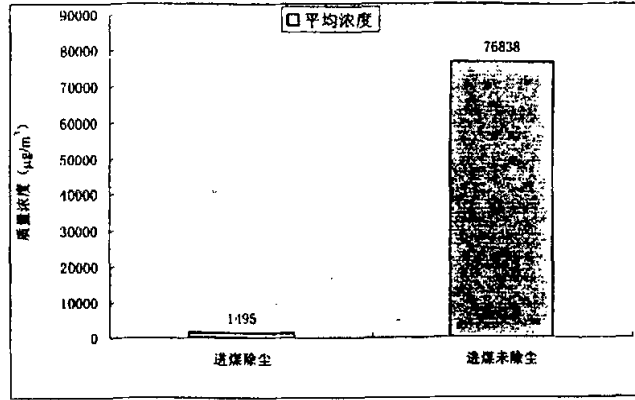


图 2-1 装煤除尘器使用前后装煤口附近可吸入颗粒物的质量浓度对比图

### 2.3.2 4 号炉附近环境大气中的可吸入颗粒物质量的浓度

四天连续监测的结果表明，焦化厂4号焦炉附近环境大气中可吸入颗粒物质量浓度是相当高的，从 $154\mu\text{g}/\text{m}^3$ 变化到 $398\mu\text{g}/\text{m}^3$ （图2-2），全部在国家环境质量的三级（ $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）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。

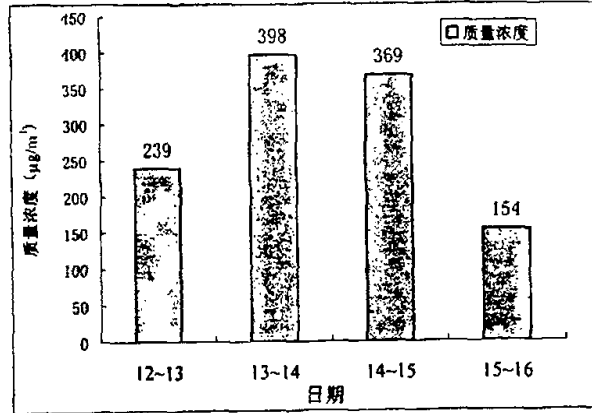


图 2-2 4号焦炉附近（上升管处）环境大气可吸入颗粒物质量浓度连续监测

### 2.3.3 2号炉附近环境大气中的可吸入颗粒物质量浓度的连续监测

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 $298\sim 554\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，总体较4号炉高，个别样品要高得多（图2-3）。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。

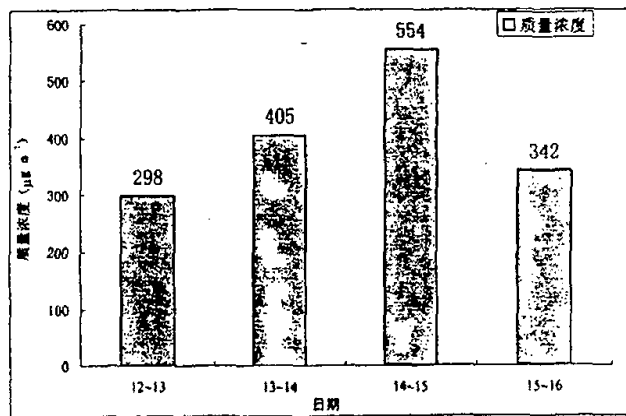


图 2-3 2号炉附近环境大气可吸入颗粒物质量浓度连续监测

## 2.4 除尘灰粒度分布

采用 LS 激光粒度分析仪对装煤除尘灰进行粒度分析，其分析结果可见表 2-4，其粒径分布可见图 2-4。

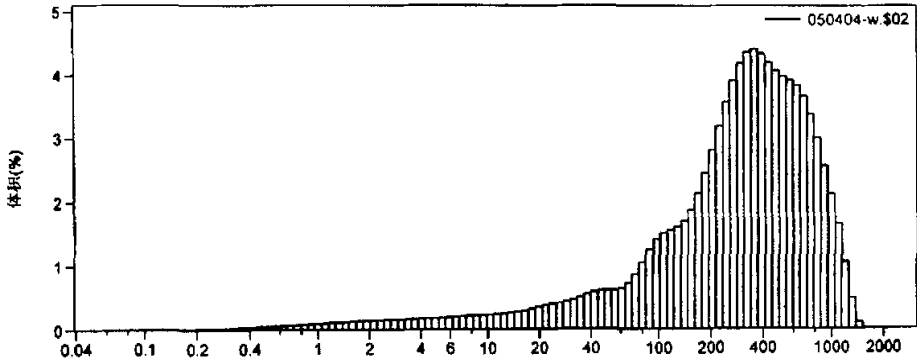


图 2-4 装煤除尘灰的粒度分布图

表2-4 装煤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	0.80	0.80	409.6~449.70	4.2	66.1
1.0~10	3.93	4.73	449.7~493.6	4.1	70.2
10~18.9	1.84	6.57	493.6~541.9	4.0	74.2
18.9~39.8	3.43	10.0	541.9~594.9	3.9	78.1
39.8~76.4	4.60	14.6	541.9~653.0	3.8	81.9
76.4~111.0	5.30	19.9	653.0~786.9	7.1	89.0
111.0~146.8	4.80	24.7	786.9~863.9	3	92.0
146.8~194.2	6.5	31.2	863.9~948.3	2.6	94.6
194.2~234.1	6.0	37.2	948.3~1041.0	2.1	96.7
234.1~256.9	3.5	40.7	1041.0~1143.0	1.6	98.3
256.9~309.6	8.1	48.8	1143.0~1255.0	1.1	99.4
309.6~339.9	4.4	53.2	1255.0~1377.0	0.6	99.9
339.9~373.1	4.4	57.6	1377.0~1512.0	0.09	99.99
373.1~409.6	4.3	61.9	>1512.0	0.01	100.0

由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  $379.9\mu\text{m}$ ，峰值为  $356.6\mu\text{m}$ ，除尘灰中可吸入颗粒物（PM10）占 4.73%，其余为大于  $10\mu\text{m}$  的颗粒物，大于  $1512.0\mu\text{m}$  的颗粒物的百分比只占 0.01%。



## 第3章 装煤排放颗粒物的扫描电镜及微区成分分析

### 3.1 电镜分析方法

#### 3.1.1 电镜分析方法在颗粒物研究中的应用

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<sup>[25]</sup>, 1994; 汪安璞等<sup>[32]</sup>, 1996; Katrinak等<sup>[45]</sup>, 1995; Kasparian等<sup>[44]</sup>, 1998; Pooley等<sup>[47]</sup>, 1999; BéuBé等<sup>[40]</sup>, 1999; Jones等<sup>[43]</sup>, 2001; 时宗波, 邵龙义等<sup>[29]</sup>, 2002)。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。本次研究使用的是高分辨率的场发射扫描电镜(FESEM)来观察颗粒物的形貌特征。

#### 3.1.2 样品的处理

剪下Negretti采样仪所用的聚碳酸酯滤膜的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。

#### 3.1.3 样品的电镜分析

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, 共5张。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, 共9张。文中的所有图像都是二次电子像。

### 3.2 装煤口除尘前后可吸入颗粒物的形貌和成分变化

除尘前, 装煤口所排放的颗粒物主要为飞灰熔球(汪安溪等, 1996; Katrinak等, 1995; Kasparian等, 1998; 时宗波, 邵龙义等, 2002)(图3-1-1和3-1-2), 偶

尔见破碎的煤尘和矿物颗粒，也见烟尘集合体(BéuBé等，1999; Jones等，2001; 时宗波，邵龙义等，2002)。

除尘后，颗粒物的成分相对比较复杂，烟尘集合体是主要成分，其次为飞灰熔球，再次为煤尘，但是它们的比例相对小得多(图3-2-1~4)。因此，同除尘前所采集的颗粒物相比，除尘后采集的样品大部分都是悬浮在大气中的颗粒物，而不是由装煤过程中产生的颗粒物。

电镜图片中也可以直观地看出，在几乎相同的采样时间内，颗粒物的浓度大不相同。除尘前，整个视域几乎全部被颗粒物覆盖，看不见滤膜孔。而在除尘后，颗粒物的浓度明显小得多。因此，除尘设备的除尘效果都是非常理想的。

此外，对比图3-1-1和图3-1-2，飞灰熔球的粒度和圆度也不相同。这可能同煤的类型、燃烧条件等有关。在高分辨率的场发射扫描电镜FESEM下还可以看出，可吸入颗粒物中还含有较多的细颗粒物，偶尔还见到烟尘集合体(图3-1-4)。这在普通扫描电镜(SEM)很难观察到(图3-1-1)。

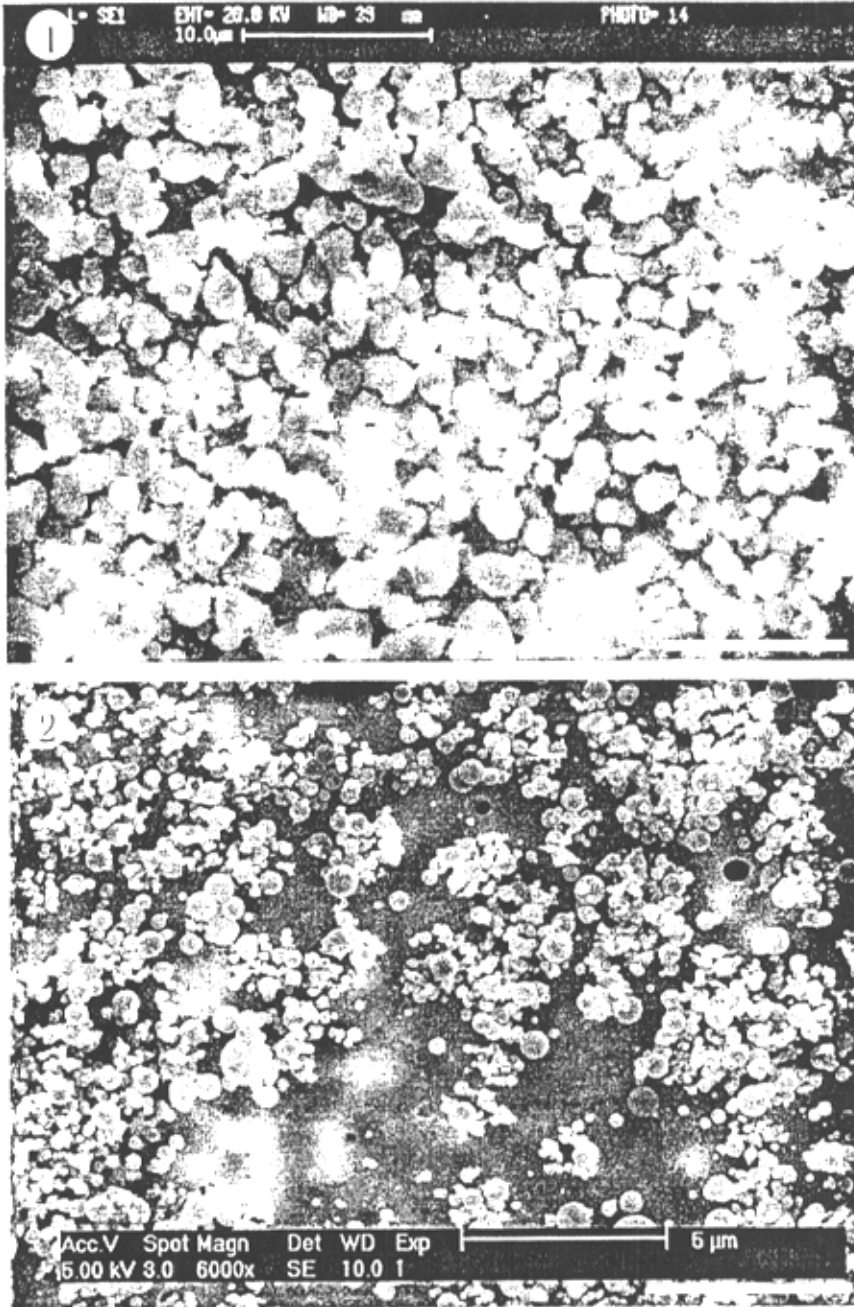


图 3-1 未使用除尘器时装煤口采集的 PM<sub>10</sub> 的显微图像。(1) 低分辨率下的 SEM 显微图像, 其粒度较大, 基本全为飞灰熔球, 未见矿物颗粒和烟尘集合体, 飞灰熔球圆度不好; 比例尺: 10 μm。(2) FESEM 下的显微图像, 颗粒粒度较小, 其中有少量的超细颗粒和烟尘集合体, 飞灰熔球的圆度很好; 比例尺: 5 μm

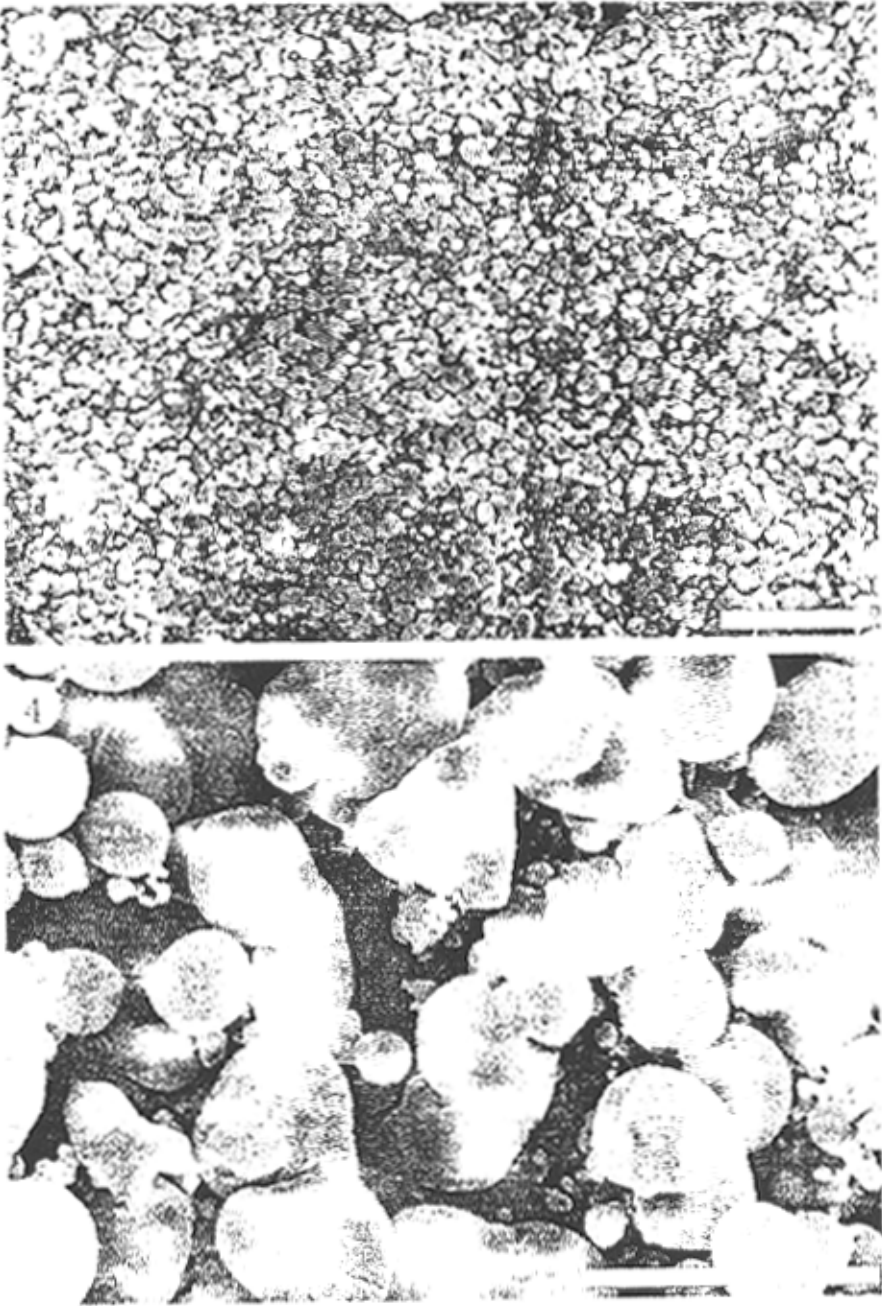


图 3-1 续 未使用除尘器时装煤口采集的  $PM_{10}$  的显微图像。(3) FESEM 低放大倍数下的显微图像，比例尺： $20\mu m$ ；(4) FESEM 高放大倍数下的显微图像，比例尺： $4\mu m$

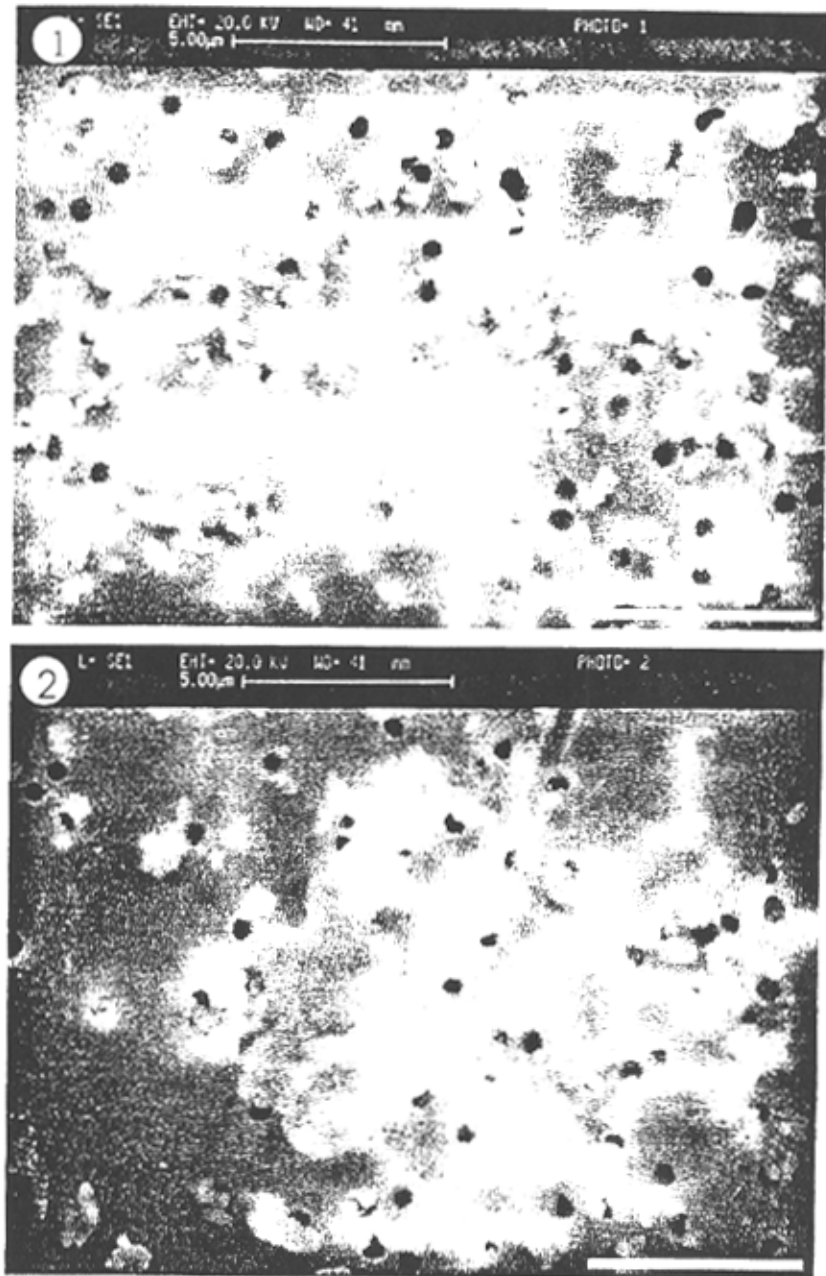


图 3-2 使用除尘器时装煤口采集的 PM<sub>10</sub> 的显微图像。(1) 飞灰搭球、煤尘和烟尘集合体的混合物的 SEM 显微图像，比例尺：5 μm；(2) 煤尘或矿物颗粒的 SEM 显微图像，比例尺：5 μm

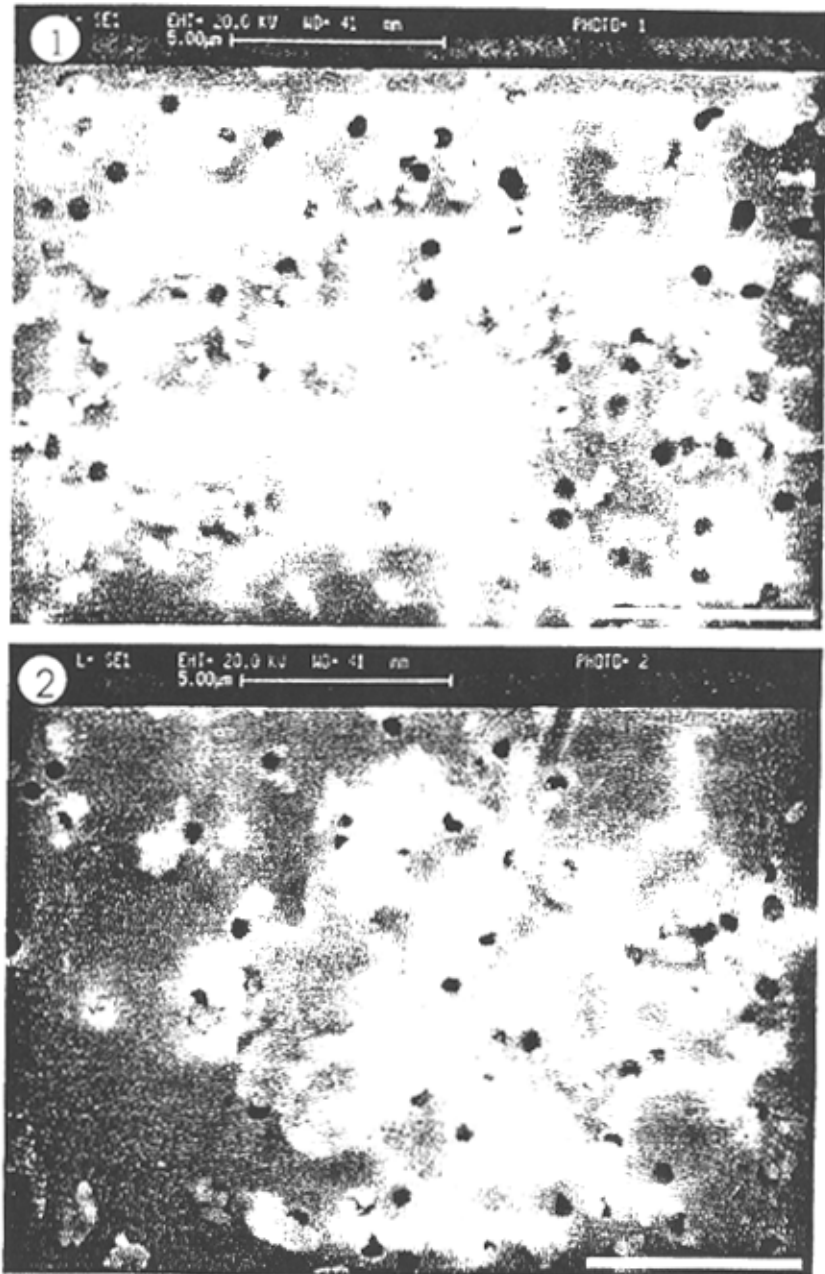


图 3-2 续 使用除尘器时装煤品采集的  $PM_{10}$  的显微图像。(3) 高放大倍数下的飞灰熔球和烟尘集合体的 SEM 显微图像, 比例尺:  $2 \mu m$ ; (4) 低放大倍数下的飞灰熔球和烟尘集合体, 的 SEM 显微图像, 比例尺:  $10 \mu m$

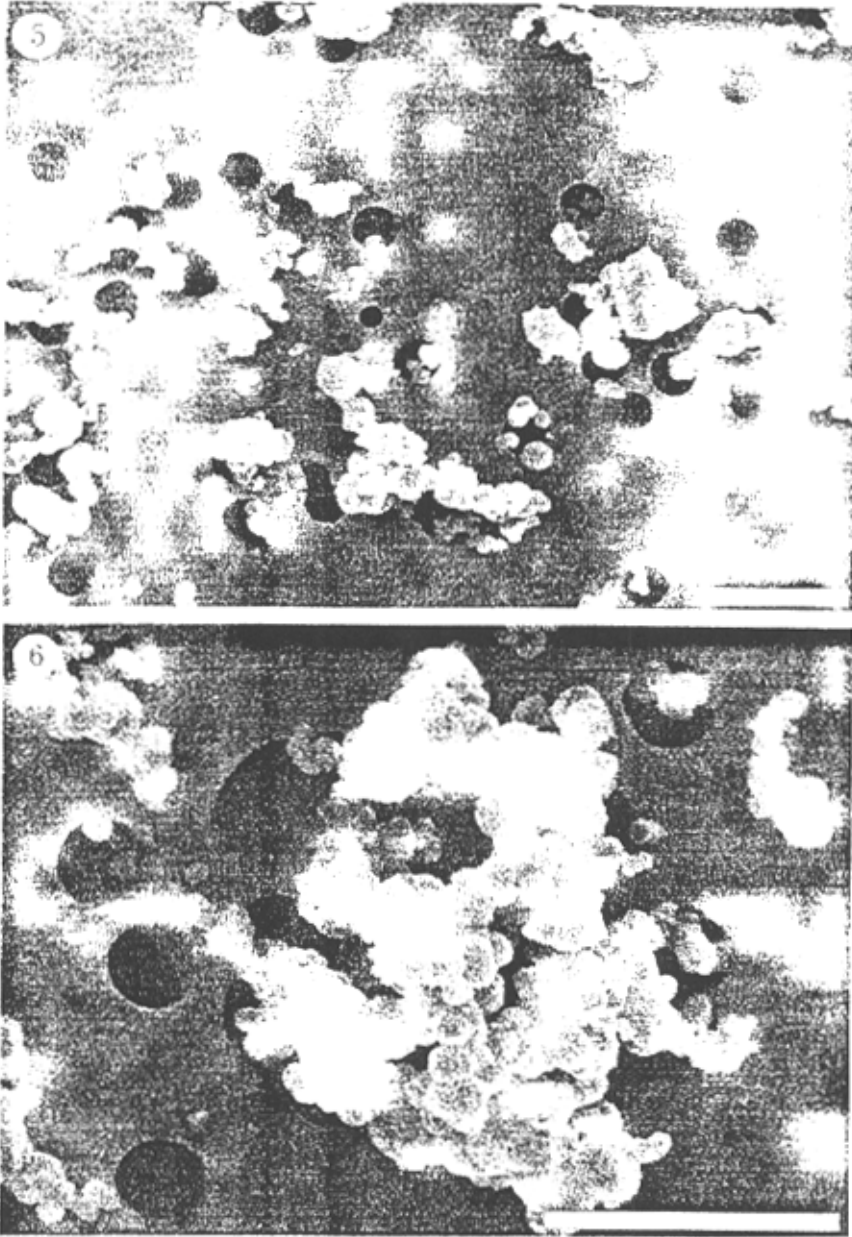


图 3-2 续 使用除尘器时装煤口采集的  $PM_{10}$  的显微图像。(5) 高分辨率 FESEM 下的烟尘颗粒和细颗粒，比例尺： $2\mu m$ ；(6) 高分辨率 FESEM 下的烟尘颗粒，比例尺： $2\mu m$

### 3.3 除尘灰的形貌和成分特征

图3-3为装煤除尘灰的FESEM显微图像，由图可看出，除尘灰中的颗粒的粒度一般比较大，成分也与直接使用采样仪采集的有所不同。这些粒度较大的颗粒大部分为碳质颗粒。有些颗粒具有焦炭的形貌特征，有些是煤尘。但是仍然可以看出其中有相当多的烟尘集合体。这说明，一方面，除尘器能够有效地除去各生产过程中释放的粗颗粒物；同时，也有部分细颗粒物成分被捕获。

### 3.4 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、煤尘以及超细颗粒物（时宗波、邵龙义等，2002；Whittaker等）。从图3-4中来看，飞灰熔球的比例非常小，目估结果不到1%，从侧面反映了装煤除尘设备的除尘效果是比较理想的，大部分的飞灰熔球都得到了控制。

而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焦炉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，除尘设备对其也不会有什么效果。



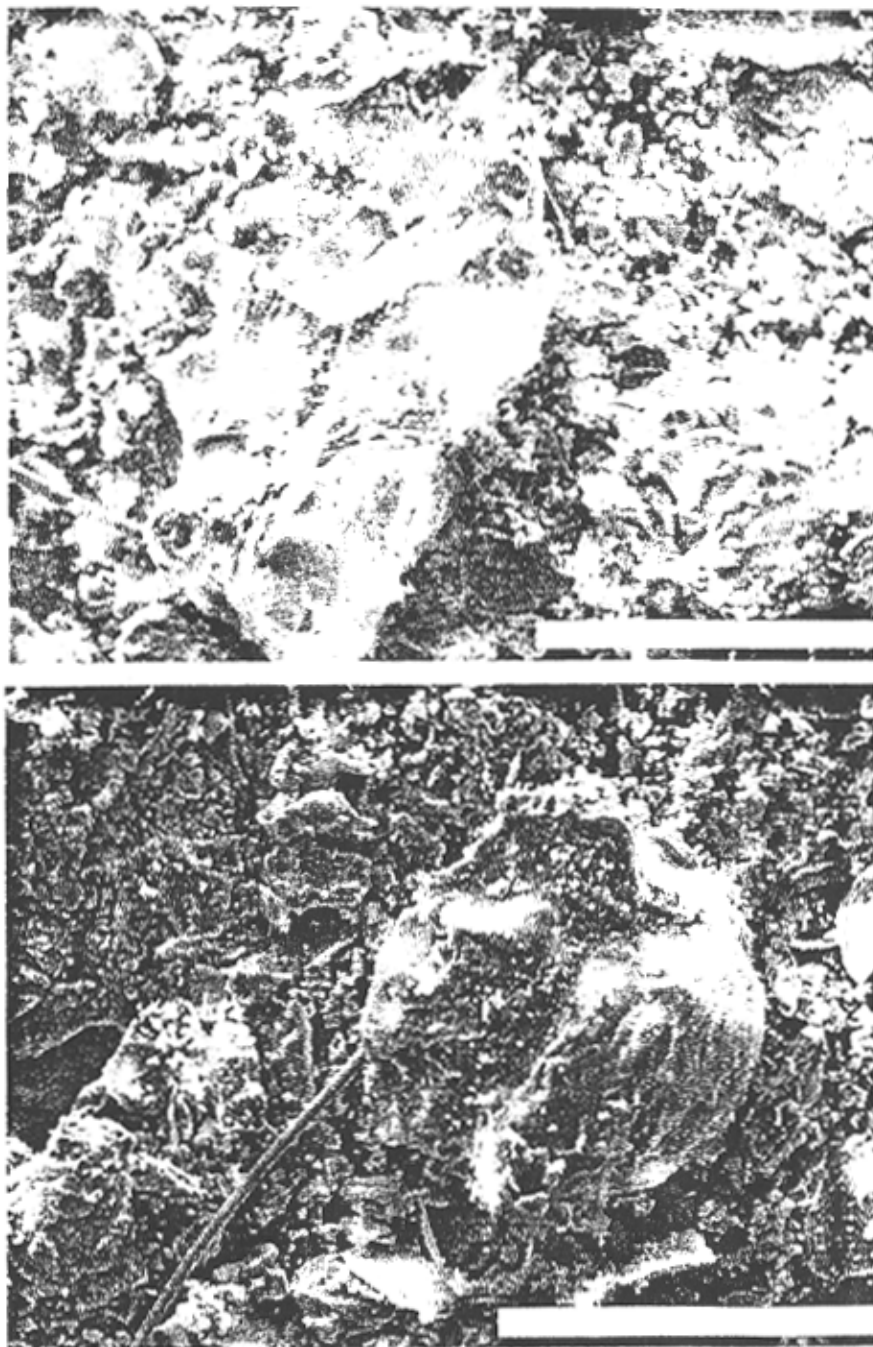


图 3-3 装煤除尘灰的 FESEM 显微图像

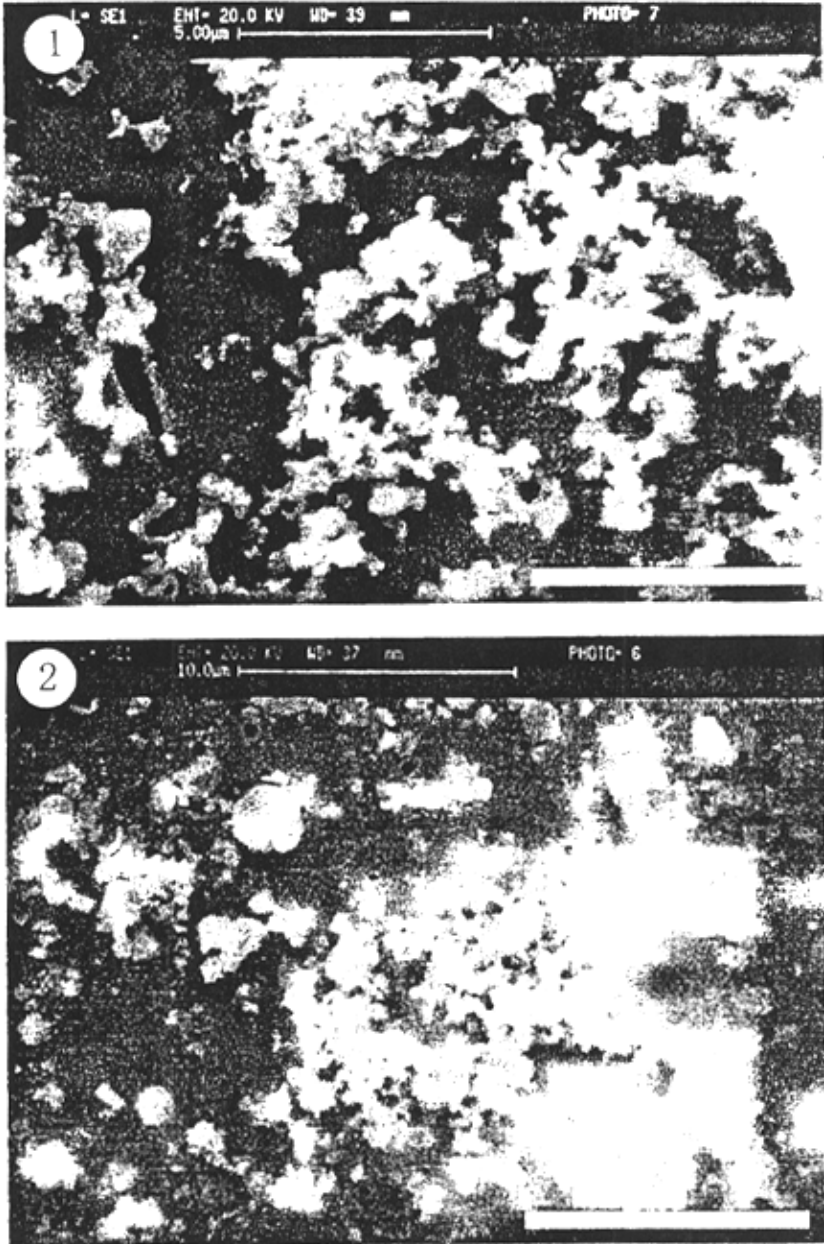


图 3-4 环境大气（上升管处）中采集的 PM10 显微图像。（1）21 小时采集的 PM10 样品，烟尘集合体、矿物或煤尘、飞灰熔球的混合物，比例尺 10 μm；（2）14 小时采集的 PM10 样品，烟尘集合体、矿物或煤尘、飞灰熔球的混合物，比例尺：10 μm。

## 第4章 装煤可吸入颗粒物中的微量元素特征

### 4.1 煤中微量元素的研究

#### 4.1.1 煤中的微量元素

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100~1000 $\mu\text{g/g}$ ,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。

#### 4.1.2 燃煤产物中微量元素释放的研究

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明,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气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体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<sup>[30]</sup>, 2001; 黄文辉<sup>[21]</sup>, 2000; 周一工<sup>[39]</sup>, 2001; 刘芳等<sup>[23]</sup>, 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。本章主要对焦炉装煤过程微量元素的变化进行研究。

## 4.2 等离子光谱质谱 (ICP-MS) 分析

本次研究采用等离子光谱质谱装置 (ICP-MS) 进行实验。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。所有实验均在核工业部地质研究所完成。

## 4.3 实验结果

本次我们对所采集的7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4-1。

表 4-1 焦化厂装煤排放颗粒物 ICP-MS 微量元素检测结果 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

	样品质量 (g)	样品号	Na	Mg	Al	Ca	Ti	V	Cr
空白滤膜			10.4	30	59.3	87.5	13.7	0.61	9.7
装煤除尘	0.01318	TEF1			38.3	14.3		4.74	
装煤除尘	0.00076	TEF5			51.4	27.3		1.64	
装煤未除尘	0.17343	TEF8			87.3	41.9	41.7	3.18	
环境大气	0.03352	TEF9	16.3	216	492	371	50.6	2.46	1.77
上升管处 (大气)	0.01963	TEF14		50.5	184	114	17.5	4.74	
炉顶除尘灰			7.24	281	7309	568	987	20.7	13.7
原煤			6.2	133	7007	348	873	17	7.37

	样品质量 (g)	样品号	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Mo
空白滤膜			3.59	259	1.05	3.96	4.74	35.6	0.09	0.06
装煤除尘	0.01318	TEF1				13.5	10.7	41.7		
装煤除尘	0.00076	TEF5				12.9	6.26		0.17	
装煤未除尘	0.17343	TEF8			0.3	1.77	4.79		0.25	
环境大气	0.03352	TEF9	64.6	710	1.3	52.2	12.5	428	5.88	1.56
上升管处(大气)	0.01963	TEF14	30.9			27.9	33.7	342	3.6	1.17
炉顶除尘灰			42	1229	3.83	4.1	12.7	107	10.7	2.03
原煤			13.8	375	3.67	3.38	12.1	8.9	7.36	1.44

## 4.4 结果分析

### 4.4.1 装煤口除尘前后微量元素的对比

(1)装煤口除尘后微量元素Ti、Co在装煤除尘样品中的含量低于检测限；V、Ni、Cu和Ga的相对含量分别从0.57, 3.37, 9.119和0.4759(样品TEF8)降低到0.694, 1.997, 0.0454  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (样品TEF1), 所以元素浓度总体有所降低, 降低的幅度在2~10倍之间。

(2)对于含量高于空白滤膜背景值的元素, 除尘后其绝对浓度较除尘前大幅度降低, 为1.7到30倍不等。

(3)总体上, 除尘后微量元素的绝对浓度有较大幅度的降低, 装煤口除尘效果更佳。

### 4.4.2 除尘灰和原煤微量元素的对比

(1)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。

(2)有害元素Zn的富集大于10, 其含量在炉顶除尘灰中高达107ppm。

(3)炉顶除尘灰中元素富集因子大于2的包括: Mg、Mn、Fe。

(4)其他元素的富集因子均大于1。

## 第5章 燃煤可吸入颗粒物有机污染物特征的研究

### 5.1 有机污染物的研究背景

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<sup>[28]</sup>, 1993; 李红等<sup>[22]</sup>, 2001; 邵龙义、贺桃娥等<sup>[34]</sup>)。煤是焦化厂主要燃料,而装煤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。尤其是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。是由两个或两个以上苯环(或具有和苯环相同结构的五元环)以稠环形式相连的有机化合物。

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PM<sub>10</sub>质量的10%~40%,而焦化厂的多环芳烃占PM<sub>10</sub>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。

多环芳烃是一种致癌、致畸、致突变的物质,并具有很强的毒性。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。本文对焦化厂装煤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。

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。

## 5.2 样品的采集和制备

### 5.2.1 样品采集

采样是测量有机污染物的第一步,也是一个非常重要的环节,采样正确与否,对测定结果影响很大,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。

本次研究采集的也是可吸入颗粒物,即  $\text{PM}_{10}$ 。采用 HT-1000 型大流量 TSP- $\text{PM}_{10}$  采样仪进行采样,使用玻璃纤维滤膜。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; SG4 为装



煤除尘；SG6 为装煤不除尘。

## 5.2.2 样品的制备

### 5.2.2.1 制备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， $250\text{ml}$ 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 $100\sim 200$ 目的层析硅胶，用氯仿抽提至不发荧光，将溶剂挥发后在 $180^{\circ}\text{C}$ 电热干燥箱中活化 $4\text{h}$ ，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 $100\sim 200$ 目的层析氧化铝，在马弗炉中 $400^{\circ}\text{C}$ 中活化 $4\text{h}$ ，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 $1\sim 2$ 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。

### 5.2.2.2 样品的制备

#### 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5-1。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。

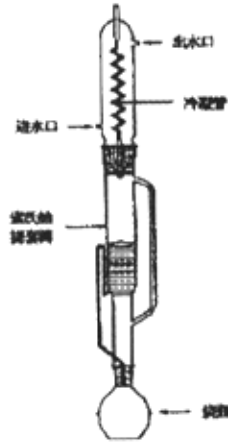


图 5-1 索氏抽提仪

(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5-2。

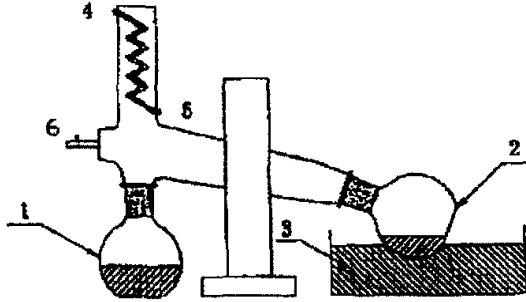


图5-2 旋转蒸发器示意图

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。

## 5.3 可溶有机物和族组分的分析

### 5.3.1 棒薄层火焰离子化分析方法

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。

### 5.3.2 分析结果

采用棒薄层火焰离子化方法对可溶有机物及其族组分的百分浓度和质量浓度的分析结果见表5-1。

表5-1 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( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	可溶有机物族组分百分浓度(%)				可溶有机物族组分质量浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
			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
SG4	30.05	762.1	1.71	13.1	72.64	12.54	13.03	99.9	5536	95.57
SG6	64.45	49522.44	0.44	42.67	26.77	30.12	217.9	21131.2	13257.2	14916.2

### 5.3.3 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可用有机溶剂抽提出来的有机质含量,(成玉等<sup>[20]</sup>,1998;曾凡刚<sup>[33]</sup>,2001)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质质量浓度为 $13.47\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,1995年的数据显示,北京市有机质质量浓度最高为 $48.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,从表5-1可以看出,焦化厂大气中有机质质量浓度大于 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,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。当未装除尘器进行装煤时,飞灰中有机质质量浓度为 $49522.44\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其中芳烃的质量浓度为 $21131.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;装了除尘器后,飞灰中有机质质量浓度成为 $762.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其中芳烃的质量浓度为

99.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。除尘后与除尘前比较有机质质量浓度降低量为48760.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,芳烃的降低量为21031.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由于有机质主要吸附在颗粒物上(彭林等<sup>[26]</sup>, 1999), 而使用除尘器的目的, 就是除掉大量的颗粒物, 有机质质量浓度的下降, 说明除尘器起到了很好的除尘效果。

## 5.4 用气相色谱分析饱和烃

### 5.4.1 气相色谱(GC)仪

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 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ 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。

### 5.4.2 分析条件

采用 OV-1 毛细柱 (25 $\times$ 0.25mm); 温度程序从 60 $^\circ\text{C}$ 升温到 320 $^\circ\text{C}$ , 升温速率为 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 恒温至峰出完, 衰减 $\times 4$ , 气化室温度 320 $^\circ\text{C}$ , 检测室温度为 330 $^\circ\text{C}$ ; 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。

### 5.4.3 分析结果

按照设定的分析条件所得到的结果见图5-3~图5-6以及表5-2。

表5-2 正构烷烃GC分析有关参数

样品	碳数范围	峰型	C <sub>max</sub>	CPI	$\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$	$\Sigma(C_{21}+C_{22}) / \Sigma(C_{28}+C_{29})$
SG1	nC <sub>12</sub> -nC <sub>34</sub>	前低-后高型	C <sub>27</sub>	1.89	0.15	0.75
SG2	nC <sub>12</sub> -nC <sub>35</sub>	前低-后高型	C <sub>27</sub>	1.54	0.07	0.07
SG4	nC <sub>14</sub> -nC <sub>34</sub>	单峰型	C <sub>27</sub>	1.32	0.44	0.80
SG6	nC <sub>14</sub> -nC <sub>33</sub>	单峰型	C <sub>25</sub>	1.31	0.17	0.7

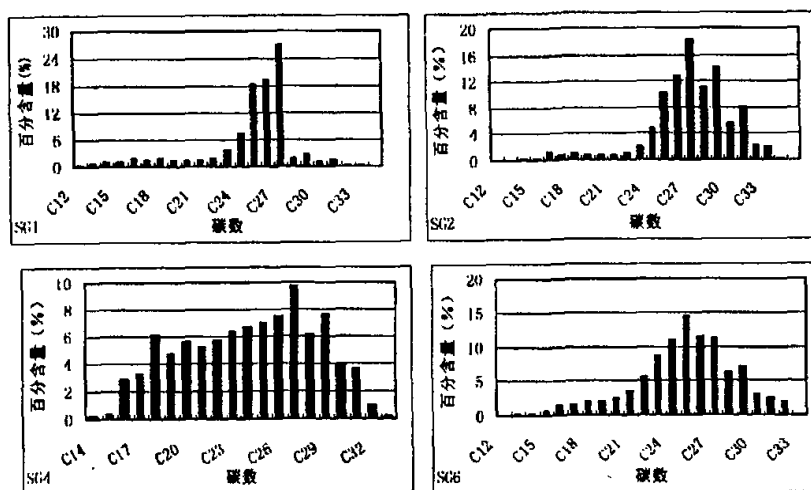


图 5-3 正构烷烃碳数分布指纹图

#### 5.4.4 结果分析

Debora等人(1999)指出,  $C_{max} \geq 27$ 的饱和烃主要来自于高等植物蜡等生物来源,  $C_{max} < 23$ 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5-2和图5-3中显示, 焦化厂大气中饱和烃的 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 的值为0.07~0.15,  $\Sigma(C_{21}+C_{22}) / \Sigma(C_{28}+C_{29})$ 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于低碳数部分, 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对他的贡献却很少。

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 1.54~1.89, 主峰碳数为 C27(见表 5-2), 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。

对装煤口的颗粒物进行分析时发现, 采用除尘器前(见图 5-3、图 5-6 和表 5-2), 颗粒物中饱和烃的主峰碳数为 C25, 碳优势指数为 1.31,  $\Sigma C_{21} / \Sigma C_{22}^+$  的值为 0.17,  $\Sigma(C_{21}+C_{22}) / \Sigma(C_{28}+C_{29})$  的值为 0.7, 而在采用了除尘器后(见图 5-5、图 5-3 和表 5-2), 颗粒物中饱和烃的主峰碳数为 C27, 碳优势指数为 1.32,  $\Sigma C_{21} / \Sigma C_{22}^+$  的值为 0.44,  $\Sigma(C_{21}+C_{22}) / \Sigma(C_{28}+C_{29})$  的值为 0.8。这表明, 由于装煤口的颗粒物中饱和烃主要是来自于现代高等植物, 因此, 装煤时是否采用除尘器对饱和烃的影响不是很大。

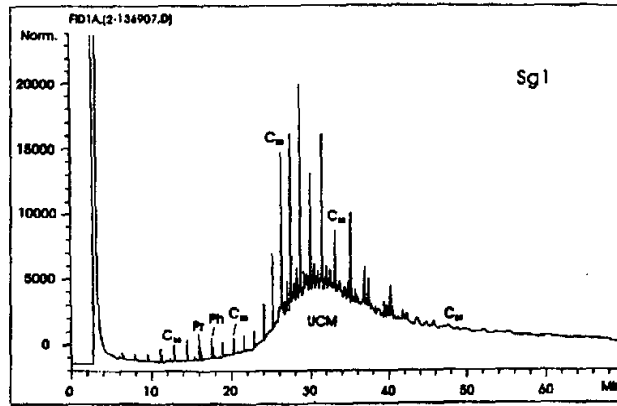


图 5-4 焦化厂大气样品中饱和烃的气相色谱 (GC) 图 (以样品 SG1 为例)



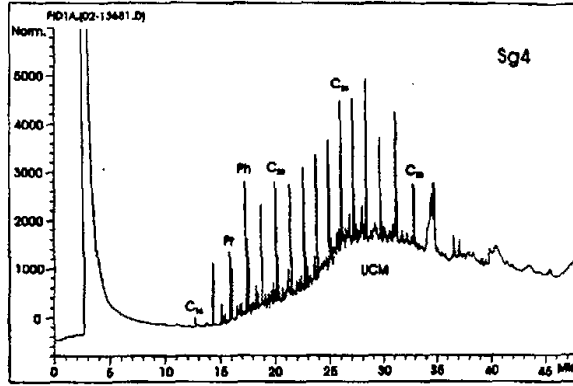


图 5-5 采用除尘器进行装煤时飞灰中饱和烃的气相色谱 (GC) 图

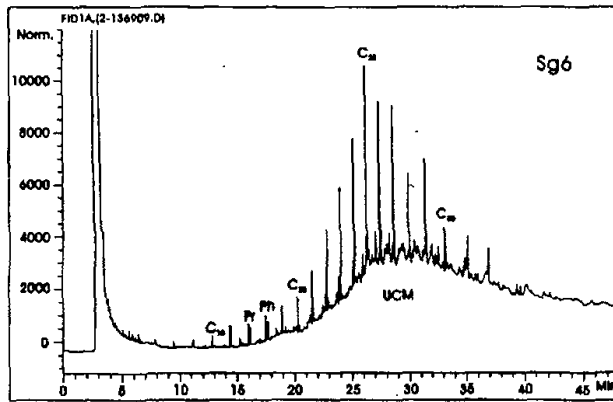


图 5-6 未采用除尘器进行装煤时飞灰中饱和烃的气相色谱 (GC) 图

## 5.5 色-质谱 (GC/MS) 方法定性分析芳烃

### 5.5.1 气相色谱-质谱 (GC/MS) 联用仪的工作原理

色质谱联机使用英国 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）及其分离离子流检测系统检测。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 5-7 所示。

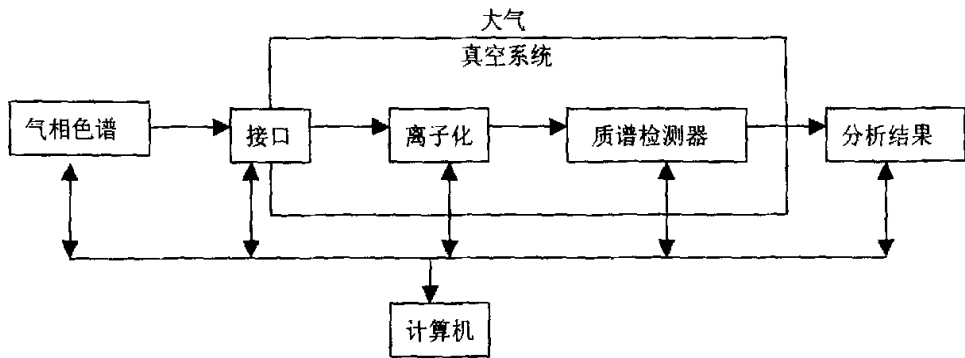


图 5-7 GC/MS 联用仪的流程图

### 5.5.2 色质谱联机 (GC/MS) 分析条件

色谱：SE-54 石英毛细柱(30m×0.25mm)；温度程序在 70℃恒温 5 分钟，将芳烃从 70℃升温到 320℃，升温速率 3℃/分，恒温 15min；进样口温度 300℃，传输线温度 300℃；载气用 He；柱前压为 PSI。

质谱：采用 EI(70eV)电子轰击方式，发射电流 200 μA，离子源温度 200℃，扫描速率为 1 次/2.6 秒。扫描方式为全扫描和多离子检测。

### 5.5.3 PAHs 的标样及其特性

PAHs的标样购自美国剑桥同位素实验室，包括萘、苊、二氢苊、苊、菲、蒽、荧蒽、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[e]芘、茚[123-c, d]并芘、二苯并[a, h]、苯并(g, h, i) 北。采用外标法定量浓度为  $100 \pm 10 \mu\text{g/ml}$ ，溶剂：甲苯。

### 5.5.4 分析结果

定性分析结果见图5-8~图5-11。

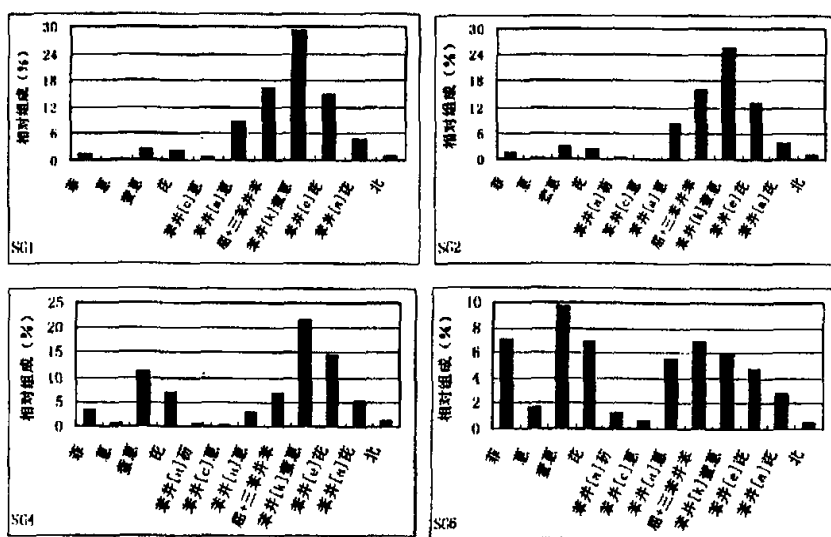


图 5-8 焦化厂样品优控多环芳烃的相对组成

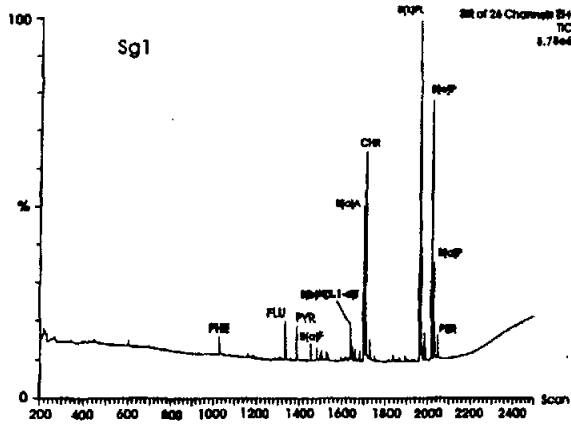


图 5-9 焦化厂大气样品中 PAHs 的气相色谱质谱总离子流 (TIC) 图 (以样品 Sg1 为例)

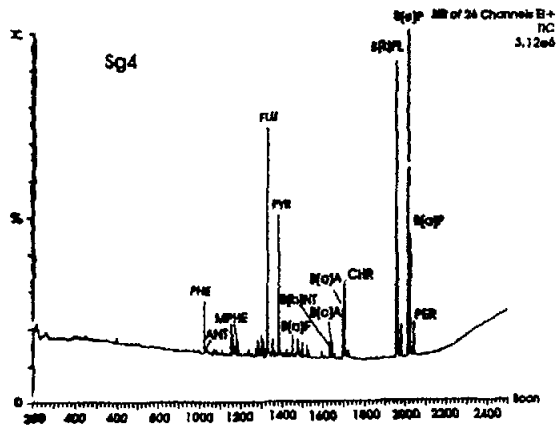


图 5-10 采用除尘器进行装煤时样品中 PAHs 的气相色谱质谱总离子流 (TIC) 图

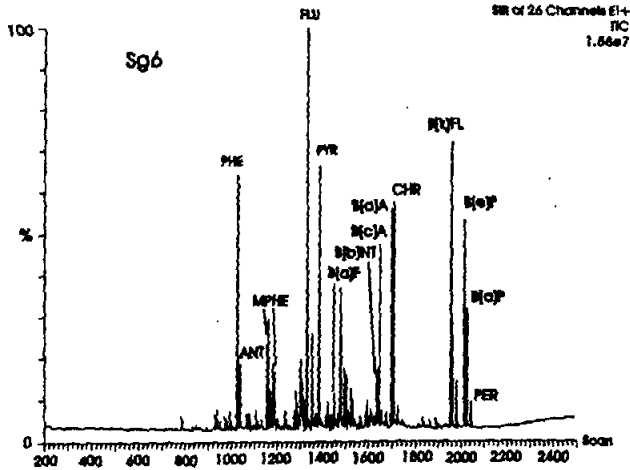


图 5-11 未采用除尘器进行装煤时样品中 PAHs 的气相色谱质谱总离子流 (TIC) 图

### 5.5.5 结果分析

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<sup>[24]</sup>, 1995)。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 μm的颗粒物上(Caricchia等<sup>[41]</sup>, 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)。

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、芘等多种多环芳烃,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]蒽具有强致癌性,菲、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。

当焦化厂装煤时，未采用除尘器以前，颗粒物中多环芳烃是以怀疑具致癌性的萤蒽含量最高，为9.71%，有强致癌性的苯并[a]芘(2.77%)、有致癌性的苯并[a]蒽(5.55%)、屈和蒽(1.67%)、怀疑有致癌性的菲(7.1%)和苯并[k]萤蒽(5.97%)以及没有致癌性的芘(6.93%)、苯并[e]芘(4.79%)、苯并[a]芘(1.32%)在样品中占的比重也相当大，使用除尘器后，飞灰中多环芳烃则是以怀疑具有致癌性的苯并[k]萤蒽含量最高，为21.61%，其次，具有强致癌性的苯并[a]芘(14.59%)、有致癌性的屈和苯并[a]蒽(2.83%)、怀疑有致癌性的萤蒽(11.02%)和菲(3.43%)、不具有致癌性的芘(6.79%)、苯并[e]芘(5.14%)、北(1.47%)等多环芳烃的含量也不可忽略。

## 5.6 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) 焦化厂装煤操作，除尘后与除尘前比较有机质质量浓度降低量为 $48760.34\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，芳烃的降低量为 $21031.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由于有机质主要吸附在颗粒物上，而使用除尘器的目的，就是除掉大量的颗粒物质，有机质总浓度的下降，说明除尘器起到了很好的除尘效果。

# 结论和展望

## 1 结论

(1) 现场监测结果表明, 焦炉装煤过程采用离线脉冲袋式除尘器后, 使焦化厂焦炉产生的大量烟尘能够比较彻底的治理, 颗粒物质量浓度明显下降, 装煤除尘器效果很好, 除尘效率至少在98%以上。这极大地减少了焦炉大气污染物的排放, 减小了焦化厂的污染负荷, 极大的改善了首都的大气环境质量。

(2) 除尘灰的粒度分布呈现正态分布, 平均粒度为 $379.9\mu\text{m}$ , 峰值为 $356.6\mu\text{m}$ , 除尘灰中可吸入颗粒物(PM<sub>10</sub>)占4.73%, 其余为大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物, 大于 $1512.0\mu\text{m}$ 的颗粒物的百分比只占0.01%。

(3) 扫描电镜研究表明, 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。其中飞灰熔球主要来自装煤口。

(4) 总体上, 除尘后元素的绝对浓度有较大幅度的降低, 装煤口除尘效果更佳。除尘灰中的有害微量元素较原煤发生了明显的富集。

(5) 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。

(6) 使用除尘器进行装煤与未用除尘器时比较, 飞灰中有机质总浓度降低量为 $48760.34\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 芳烃的降低量为 $21031.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由于有机质主要吸附在颗粒物上, 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。实践证明这项技术在炭化室高6米以下的焦炉上应用具有较好的推广价值。

(7) 装煤除尘收集的除尘灰加湿后外运给烧结厂, 按每吨 260 元计, 一年除尘灰的销售量为  $365 \times 3 \times 260 = 28.47$  万元。

## 2 展望

(1) 在焦化厂及首钢厂区附近设点, 通过微观方法鉴别污染源, 评价焦化厂及首钢对石景山及北京市大气环境质量的影响, 特别注意比较采用先进的除尘设备前后所收到的效果。

(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。

(3) 防治煤尘运输过程中的污染; 经常清扫焦炉顶, 减少焦炉上沉积尘的再悬浮。

## 3 装煤除尘存在的问题及改进

首钢四、五焦炉装煤除尘项目于2002年1月正式投入使用, 经过几年的调试、完善, 除尘设施运行良好, 效果比较理想, 存在的主要问题是除尘室压差偏大。其主要原因总结如下:

(1) 清灰时间较短。因使用装煤除尘车, 且为确保焦炭产量, 四、五焦炉的出焦操作时间定为6min, 这样造成清灰尚未结束, 另一装煤车就开始装煤, 除尘高速运行, 久而久之, 造成滤袋上挂灰较多。

(2) 进入冬季, 压缩空气压力较低, 有时压力在0.2Mpa, 低于设计压力0.4Mpa, 造成清灰不良。

(3) 气动膜未达到1万次的使用寿命便损坏, 而岗位操作工又未能及时查出, 造成喷吹压力降低, 清灰效果不好。

(4) 灰斗观察孔密封不严密, 高速运行时, 使落入灰斗的粉尘又被吸起, 堵塞滤袋。

为解决除尘室压差偏大的问题, 可采取下列具体措施:

(1) 将装煤车高速信号由伸缩连接器处改为落外套时起高速, 这样能够保证达到设计清灰时间1分40秒。

(2) 清灰时, 由除尘工通知装煤车司机, 待清灰完毕后, 才可以装煤操作, 以确保清灰时间。

(3) 风源必须一用一备, 或单设空压机, 以确保0.3MPa的压力。

(4) 采用较好的密封垫, 确保各部位不漏风。



## 参考文献

- [1] 李广忠. 焦炉装煤推焦全干式除尘. 燃料与化工, 2002, 33 (3): 132-134
- [2] 胡汉, 许波, 吴云强. 邯钢5、6号焦炉的烟尘治理. 燃料与化工, 2001, 32 (1): 15-19
- [3] 樊生才, 刘国秀. 煤和拦焦“二合一”除尘技术在炼焦生产中的应用. 环境工程, 2002, 20 (4): 78-80
- [4] 李东迈. 本钢焦化厂1号焦炉装煤烟尘治理技术. 辽宁城乡环境科技, 2000, 20 (4): 28-30
- [5] 王爱萍, 杜建宏, 宁春泉. 焦炉装煤除尘改进的有效途径和措施. 煤化工, 2000, (4): 47-49
- [6] 戴法贞. 焦炉烟尘治理. 燃料与化工, 1997, 28 (2): 83-86
- [7] 蔡承祐, 赵希超, 王充. 车载干式除尘装煤技术. 燃料与化工, 2002, 33 (6): 288-289
- [8] 许进, 张汉卿, 李柯. 袋式出焦除尘在我厂的应用. 煤化工, 2001, (1): 38-41
- [9] 郑铁民. 焦炉装煤烟尘治理极其方案的选择. 燃料与化工, 1999, 30 (1): 9-13
- [10] 汤长庚, 李鹏. 首钢1号焦炉装煤烟尘的治理. 燃料与化工, 2002, 33 (1): 11-13
- [11] 肖瑞华. 焦化工业环境保护. 沈阳: 东北大学出版社, 1994
- [12] 谢全安. 煤化工安全与环保. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [13] 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
- [14] 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
- [15] 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
- [16] 大气污染控制工程实验教程 郭世昌编 化学工业出版社 2002年11月
- [17] 李连山, 大气污染控制工程 武汉大学出版社, 2004年8月
- [18] 董金泉, 杨绍晋. 华北清洁地区气溶胶特征及其来源研究, 环境化学, 1998, 17 (1)
- [19] 汤洁, 温玉璞, 中国西部大气清洁地区黑碳气溶胶的观测研究, 应用气象学报, 1999, 10 (2)
- [20] 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
- [21] 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)

- [22] 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
- [23] 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)
- [24] 刘淑琴, 王鹏. 环境中多环芳烃与致癌性. 环境保护, 1995, (9): 42-45
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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
- [29] 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.
- [30] 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)
- [31] 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.
- [32] 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
- [33] 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.
- [34] 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;
- [35] 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
- [36] 孙胜龙. 环境污染与控制. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [37] 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)
- [38] 赛兴超, 多环芳烃(PAH)的污染, 环境保护, No.10, (2000) p31-p33

- [39]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)
- [40] BéruBé K A et. al. Physicochemical characterization of diesel exhaust partial factors for assessing biological activity. *Atmospheric Environment*. 1999,33(10):199-1614.
- [41] 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.
- [42] Debora de Almeida Azevedo, Larissa Silveira Moreiera, 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.
- [43] 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.
- [44] Kasparian J et. al. Characterisation of urban aerosols using SEM-microscopy, X-ray analysis and lidar measurement. *Atmospheric Environment*, 1998,32(17):2957-2967.
- [45] Katrinak et. al. Individual Particle types in the Aerosol of phoenix, Arizona. *Environmental Science and Technology*, 1995,29(2):321-329.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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

值此毕业，论文完成之际，首先要感谢我的导师金毓崧教授，他不仅是我的课题导师，更是我的人生导师。金毓崧老师在学术上的耐心、求实、严谨的科学态度，潜移默化地影响着我，将使我受益终生，同时感谢各位老师，使我在首钢进行产业结构调整和大发展的时期，利用学到的知识组织了迁安焦化工程项目，该项目已于2004年7月底顺利投产，现在又组织首钢曹妃甸焦化项目，该项目将采用当今世界最先进的技术建设精品基地。机遇与挑战并存，每当遇到困难的时候，老师的鼓励总是伴随着我。老师的精心指导是本人完成学业的保证。

感谢我的单位导师吴继扬，他为本人顺利完成毕业论文进行了精心指导。

感谢我的同事：首钢焦化厂的领导和四炼焦车间的职工。

感谢中国矿业大学、石油勘探开发研究院、首钢研究院、中科院半导体研究所、核工业部地质研究所的实验数据测试工作。

新的人生之路即将开始，我惟有不断鞭策自己，才能报答所有关心和爱护我的人。