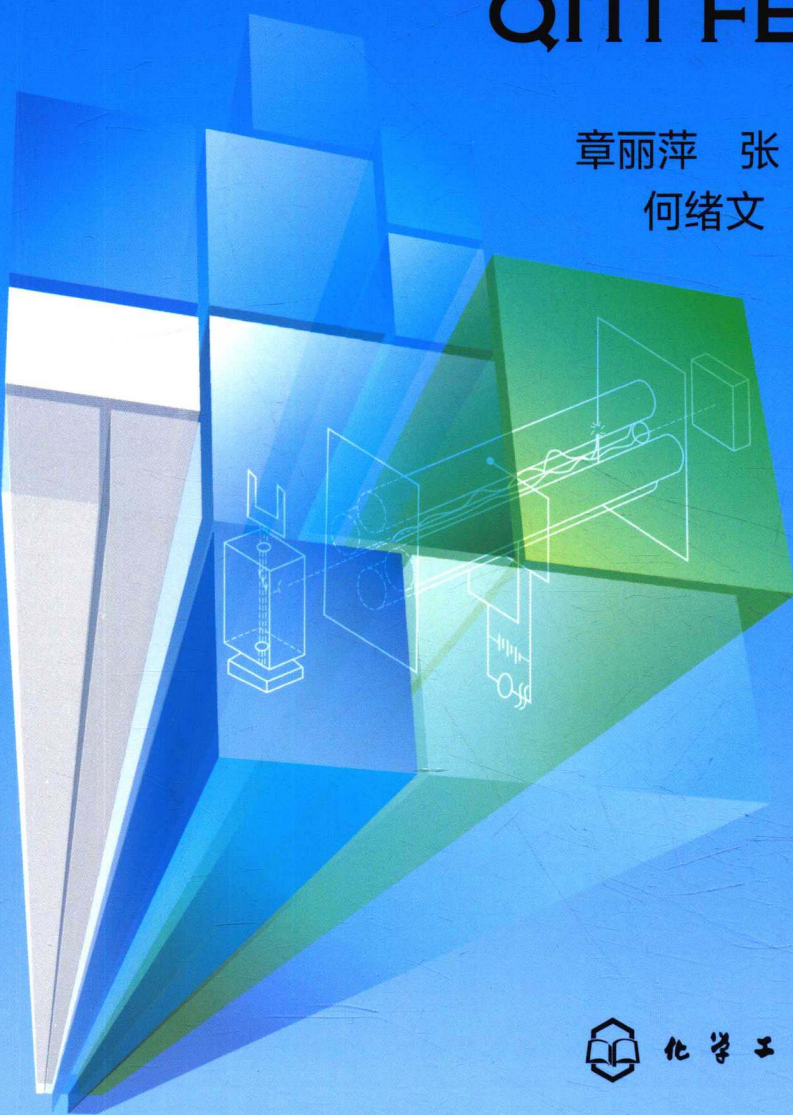


气体分析

QITI FENXI

章丽萍 张凯 编
何绪文 审



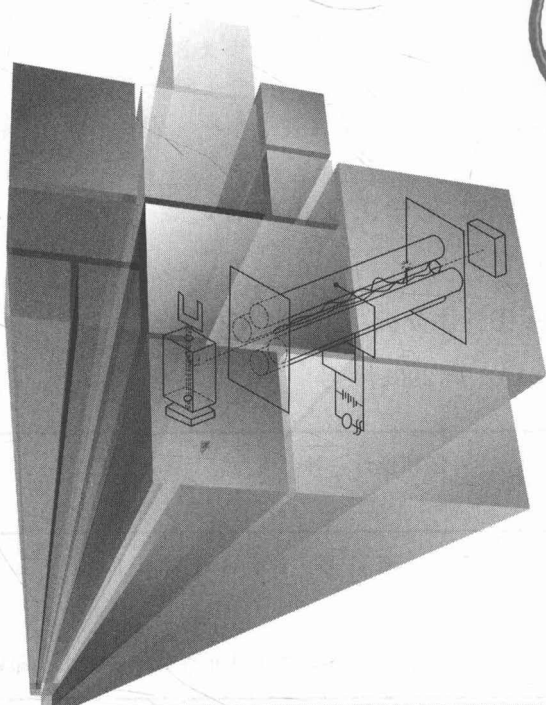
化学工业出版社

气体分析

QITI FENXI

章丽萍 张凯 编

何绪文 审



化学工业出版社

· 北京 ·

《气体分析》首先简单介绍了气体分析的概念及理论基础,然后分别介绍光谱分析法、气相色谱法等常用气体分析的方法,最后讲述了常见污染物的测定方法并阐述了气体分析的质量保证。《气体分析》对气体分析方法的基本原理、仪器结构、实验方法和技术以及实际应用都作了详细介绍,并且每章后配有思考题。

《气体分析》可供高等学校相关专业作为教学用书和参考书,也可供工业气体生产、运输等专业技术人员和分析工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

气体分析/章丽萍,张凯编. —北京:化学工业出版社,
2016.2
ISBN 978-7-122-25813-7

I. ①气… II. ①章…②张… III. ①气体分析 IV. ①O659

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第290574号

责任编辑:高震
责任校对:王静

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11³/₄ 字数306千字 2016年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00元

版权所有 违者必究

前言

气体分析是在工业生产中对各种工业气体进行分析,了解其中组成成分是否正常,确定气体中某些成分是什么和是多少的分析活动,包括对各种空间、不同状态和不同组成条件下气体成分的分析。

本书所称气体分析特指对作业场中与安全生产、职业卫生和消防安全有关的气体成分的全部分析活动。在环境工程、安全工程、消防工程中,气体分析工作具有重要的地位和作用,气体分析的基本目的是通过监视作业场所空气中和生活环境空气中有害成分的含量,为实现安全生产和预防火灾发生提供科学依据。

本书结合中国矿业大学(北京)在煤炭行业环境保护方面的优势、实践和经验,为了满足一些高等学校、环境保护和消防安全相关行业技术人员和管理人员的需求,尤其是与煤炭行业环境保护、消防和安全密切相关的院校和企业,我们在介绍气体分析的基本知识和基础理论的基础上,将之应用于煤炭行业的气体分析,力争为我国煤炭开采和洗选行业的环境保护工作提供一定的参考。本书在内容上力求全面、精炼、重点突出、注重科学性与实用性结合。

本书由章丽萍、张凯编,各章节具体编写分工为:第一章、第三章、第五章、第七章由章丽萍编写;第二章、第四章、第六章、第八章由张凯编写;第九章由侯嫔编写。统稿工作由章丽萍、张凯负责,何绪文审稿并最终定稿。

本书获得中国矿业大学(北京)教材出版资金资助。

由于时间和水平所限,书中不妥、缺点、疏漏之处在所难免,敬请各位读者批评指正。

编 者

2015 年 11 月

目 录

第一章 绪论 1

第一节	气体分析的概念	1
第二节	气体分析的对象	2
第三节	气体分析在煤炭资源开发中的应用	3
思考题		4

第二章 气体概论 6

第一节	气体的基本性质	6
第二节	环境与作业场所常见有毒、有害的危险的气体	7
思考题		11

第三章 气体分析理论基础 12

第一节	化学分析法原理及在气体分析中的应用	12
第二节	分光光度分析法原理及在气体分析中的应用	20
第三节	电化学分析法原理及在气体分析中的应用	26
第四节	半导体传感器及在气体分析中的应用	36
思考题		42

第四章 光谱分析法 44

第一节	光谱分析法导论	44
第二节	原子光谱分析法	45
第三节	分子吸收光谱法	64
第四节	紫外吸收光谱分析法	66
第五节	红外吸收光谱分析法	77
思考题		88

第五章 色谱分析导论 89

第一节	概述	89
第二节	色谱流出曲线和有关术语	90
第三节	色谱分析的基本理论	94

第四节	色谱分离方程	105
思考题		106

第六章 气相色谱法 109

第一节	概述	109
第二节	气相色谱固定相	115
第三节	检测器	121
第四节	气相色谱工作条件的选择	131
第五节	气相色谱定性与定量分析方法	133
思考题		137

第七章 其他气体分析方法 139

第一节	核磁共振波谱法	139
第二节	质谱法	143
思考题		158

第八章 常见污染物测定 159

第一节	二氧化硫的测定	159
第二节	氮氧化物	161
第三节	一氧化碳的测定	164
第四节	氟化物的测定	166
第五节	总烃及非甲烷烃的测定	167
第六节	挥发性有机物的测定	169
思考题		170

第九章 气体分析的质量保证 171

第一节	气体分析的质量目标与作用	171
第二节	实验室管理	173
第三节	数据处理	178

参考文献 179

第一章 绪论

第一节 气体分析的概念

在地球表面气体无所不在,除维系人类和生态系统生存的常见空气成分外,还存在若干有污染性、燃烧性、爆炸性、腐蚀性、毒害性等有害气体成分。作业场所和劳动者周边的有害气体与安全生产、职业健康、消防安全密切相关。气体分析是在工业生产中为了安全生产,对各种工业气体进行分析,确定气体中某些成分是什么和多少的分析活动,包括对各种空间、不同状态和不同组成条件下气体成分的分析。本书所称气体分析特指对作业场所中与安全生产、职业卫生和消防安全有关的气体成分的全部分析活动,属于专业性气体分析。广义的气体分析还包括对环境空气成分的分析和对容器和管道中的气体成分的分析,前者包括对人类生存空间中二氧化硫、二氧化氮、一氧化碳等有害成分的测定,又称为环境空气分析,后者包括对工业生产中管道或储罐中的氯气、氨气、硫化氢等气体含量的分析,又称为工业气体分析,工业气体分析既有对主要的有用成分含量的测定,也有对气体中微量或少量有害杂质含量的测定。

一、气体分析的目的和作用

在安全工程和消防工程中,气体分析工作具有重要的地位和作用,气体分析的基本目的是通过监视作业场所空气中和生活环境空气中有害成分的含量,为实现安全生产和预防火灾发生提供科学依据。

二、气体分析中的常见概念

① 气体分析方法 根据分析任务要求,统一规定的对空气中气体成分进行定性和定量分析的标准方法。

② 气体分析样品 为测定气体成分,从分析对象所属的空气本体中采集或分离的一小部分代表性气体。

③ 气体浓度 一般采用体积-质量浓度和百分比浓度表示气体中某种成分的浓度。

④ 体积-质量浓度 单位体积气体中某组分的质量,常用单位为 mg/m^3 。

⑤ 体积百分比浓度 气体中某组分体积与气体总体积的比值,无量纲数,用%表示。

⑥ 年平均浓度 指任何一年内的日平均浓度的算术均值(此外还有季平均浓度、月平均浓度、日平均浓度和1h平均平均浓度)。

⑦ 气体标准状态 按1954年第十届国际计量大会(CGPM)协议的有关定义,是指气体处在温度为273.15K(0℃),压力为101.325kPa时的状态。凡气体标准中未特别注明的浓度标准值,都是标准状态下的浓度值。

三、气体分析与标准

气体分析工作为了做到在科学面前和法律面前准确、客观、公平、公正，必须做到规范、统一、标准化。气体分析工作的标准化是多方面的，贯彻于气体分析工作从开始的采样方案到后期的数据处理的全过程，是一整套系统标准化工作，目前在气体分析中具体实行的标准化管理包括评价标准化、方法标准化、数据处理标准化和质量保证标准化等。

我国现行的与气体分析有关的部分标准有：①《在线气体分析器试验方法》(GB/T 25924—2010)；②《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 644—2013)；③《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654—2013)；④《居住区大气中二氧化硫卫生检验标准方法 甲醛溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法》(GB/T 16128—1995)；⑤《环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 479—2009)；⑥《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》(HJ 480—2009)；⑦《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》(HJ 504—2009)。

第二节 气体分析的对象

一、气体分析的对象

气体分析的对象，是常温常压条件下以气态形式存在的空气，根据采集样品的场所和服务的目标、保护的对象，可以分为三大部分，即环境空气、工作场所空气和室内空气。从气体分析的角度看问题，环境空气特点是范围宽、地域广，向空气排放有害物质的污染源多，排放随机性强、变化大，环境空气分析对应的空间往往达到数十平方千米乃至更大，属于大空间尺度的空气分析活动。作业场所空气的特点是尺度较小，相对封闭、流动性较差，污染物来自工业生产和矿产资源开采活动，污染源的位置相对固定、排放较为稳定，作业场所空气分析属于中等空间尺度的空气分析活动。室内空气的特点是尺度小，封闭性强、流动性差。室内空气中的污染物来源广泛，包括建材、装修材料、日常生活等多方面，室内空气分析属于小空间尺度的空气分析活动。

二、气体分析对象的特点

空气是人类不可缺少的生存要素，还是影响人体健康和安全生产的有害气体的载体，环境空气、作业场所空气和室内空气就成为气体分析的基本对象。三类气体分析对象的共同特点都是以空气为主要成分，空气的特性是富于流动和变化，包括组成变化和状态变化；从物理特性看就是气体具有扩散性和流动性。环境空气的特点主要是自然流动，扩散性强。作业场所空气一般伴有机械通风，属于强制性流动，扩散受空间的限制较多。室内空气多以自然流动为主，特定条件下采用机械通风，多数情况下的扩散条件较差。这些不同条件决定了对于不同的气体分析要有不同的样品采集方案和采集方法。

三、气体分析中的定性分析与定量分析

气体分析的基本任务或基本职能是对目标空气中的一些关心组分进行定性和定量的测定。所谓关心组分是指那些已知威胁安全生产、损害作业者健康、导致火灾、影响消防安全

的气体中的组成部分。

所谓定性分析,本意是要回答空气中某组分是什么物质的问题,定性分析的任务是确定某组分是否达到限定的浓度,关心是否超限,不很关心低于限定浓度的具体数值,一般称为检出。

所谓定量分析,是要准确回答空气中某组分是多少的问题,任务是确定某组分的浓度或含量,一般称为测定。

第三节 气体分析在煤炭资源开发中的应用

煤是最重要的固体燃料,其可燃成分主要是由碳、氢以及少量氧、氮和硫等构成。煤作为我国常规的主要能源之一,在相当长的一段时间里都不会改变。煤通过燃烧等为人类提供能源与化工原料,但在开采以及应用过程中排放大量的污染物,严重影响着人类赖以生存的环境与生态平衡。所以,为了安全生产,清洁生产,我们要将气体分析技术应用到煤炭资源开采之中,对煤炭开发过程中的各个过程产生的各种气体进行分析,了解其中的组成成分,以及安全浓度等。

一、气体分析在煤炭开采过程中的应用

煤矿在开采煤炭资源过程中会伴随着多种灾害事故的发生,如瓦斯爆炸、煤尘爆炸、煤与瓦斯突出、中毒、窒息、火灾等。在这些事故中瓦斯爆炸无疑是最严重的,它不光是造成的损失最大,发生的频率也是高的,根据每年国家的事故统计来看,煤矿发生一次死亡10人以上的特大事故中,绝大多数是瓦斯爆炸,约占特大事故总数的70%,为此,瓦斯可称为煤矿安全的最大威胁。

在采煤过程中,瓦斯主要从煤层、岩层、采空区中释放出来,以及在生产过程中产生。瓦斯爆炸是一种剧烈而迅速的链式反应过程,发生瓦斯爆炸的三个条件是:①瓦斯浓度达到5%~16%;②存在高温热源;③空气-瓦斯混合气体中的氧气含量在12%以上。测定矿井瓦斯浓度就成为煤矿安全工作重要的日常工作。

二、气体分析在煤化工过程中的应用

以煤炭为原料,用化学方法将其转化为气体、液体和固体产品或半成品。而后再进一步加工成一系列化工产品或气体、液体燃料的工业,称之为煤化工。煤化工包括煤的一次化学加工、二次化学加工和深度化学加工。煤的干馏(含炼焦和低温干馏)、气化、液化,煤基合成气化工、焦油化工和电石乙炔化工等,都属于煤化工的范围。煤化工范畴内的不同利用过程都会产生严重的污染问题。

(一) 煤燃烧过程中的气体污染物排放

已被公认的全球四大公害:大气烟尘、酸雨、温室效应、臭氧层破坏,其中煤炭的燃烧产物为主要公害。

煤炭燃烧过程并不像燃烧方程式表示的简单过程,煤炭燃烧过程中释放出的污染物主要有:以 CO_2 、 CO 为主的碳氧化合物,是全球变暖的主要影响因素;以 SO_2 为主的硫的氧化物,是造成酸雨和硫酸烟雾的罪魁祸首;以 NO 、 NO_2 为主的氮的氧化物, NO_x 与碳氢化合物混合时,在阳光的照射下发生光化学反应生成光化学烟雾。随着燃煤过程释放到空气

中的烟、飞灰,以及 Hg、Cd、Pb、Cr、As、Zn、Co、Sn 等有害微量元素等,这些都是有害物质。

(二) 煤炼焦过程的气体污染物排放

煤在焦炉内隔绝空气加热到 1000℃ 左右,获得焦炭、化学产品和煤气。此过程称为高温干馏或高温炼焦,一般简称炼焦。炼焦的主要产品是焦炭,主要用于高炉炼铁。

炼焦过程对环境造成的主要污染是烟尘污染。炼焦是钢铁企业中造成严重大气污染的设备之一,是一个开放的污染源。污染特点是间歇式排放,烟尘温度高,产生点沿焦炉纵向频繁移动等,由于这种阵发性、无组织排放的烟尘,对周围环境造成了巨大污染,严重威胁着岗位工人及所在地居民的身体健康。

(三) 煤气化过程中的气体污染物排放

在煤的气化过程中,煤中含有的一些氮、硫、氯和金属,在气化时转化为氨、氰化物和金属化合物;一氧化碳和水蒸气反应生成少量的甲酸,甲酸和氨又反应生成甲酸铵。这些有害物质大部分溶解在气化过程的洗涤水、洗气水、蒸气分流后的分离水和储罐排水,一部分在设备管道清扫过程中放空。与炼焦相比,气化对环境的污染小得多。

在煤气化过程中,主要的废气主要来源于以下几个部分。

(1) 粉尘污染,主要是煤场仓库、煤堆表面粉尘颗粒的飘散和气化原料准备工艺破碎、筛分现场扬飞的粉尘。

(2) 有害气体的污染,主要是煤气的泄漏及放散。煤气炉加煤装置的煤气泄漏造成的污染较为突出。其次,煤气炉开炉启动、设备鼓风、设备检修、放空以及事故时的放散操作都直接向大气放散的煤气。

(3) 在冷却净化处理过程中,有害物质飘逸在循环冷却水沉淀池和凉水塔周围,随着水分蒸发而逸出到大气。有害物质酚类、氰化物是此类废气中的主要成分。

(四) 煤液化过程中的污染排放

煤炭的液化分为直接液化和间接液化两大类。煤直接液化时,煤经过加氢反应,所有异质原子基本被脱除,也无颗粒物,回收的硫可变成元素硫,氮大多数转化为氨。煤间接液化时,催化合成过程中排放物不多,未反应的尾气(主要是 CO)可以在燃烧器中燃烧,排出的废气中 NO_x 和硫很少,没有颗粒物生成。

综上所述,煤化工过程中产生多种污染物,所以,在进行煤炭资源开发的过程中,不仅要使用洁净煤技术从各个阶段过程达到煤炭高效燃烧以及少污染。还要实时对中间产物进行分析,来确定原料反应是否完全,生产是否正常;对烟道气体进行分析,分析燃烧是否正确,中间各生产环节是否都正常工作;对厂房以及员工生活区域进行空气气体分析,以检查通风系统是否正常运行,设备和管道是否漏气,以确保生产的安全性以及工作人员的健康安全。



思考题

1. 什么是气体分析?
2. 气体分析的目的和作用是什么?
3. 气体分析中具体实行的标准化管理有哪些?



4. 简述气体分析的对象及其特点。
5. 气体分析中的定性分析与定量分析的概念。
6. 为什么将气体分析技术应用到煤炭资源开采之中?
7. 煤气化过程中, 主要的废气来源有哪些?

第二章 气体概论

气体的性质是进行气体分析的基础,这些性质在物理学、化学、物理化学、流体力学及热工学等学科中已经从不同的角度和深度作过论述。本章主要根据气体分析的需要,对它们的基本概念、原理和计算方法等进行介绍。

第一节 气体的基本性质

一、气体的一般性质

自然界中的物质总是以一定状态存在的。在自然条件下物质宏观上所呈现的稳定状态通常称为物质的聚集状态,有气态、液态和固态三种。将聚集状态为气态的物质称为气体,气体的基本特征有:①无限的可膨胀性,没有固定的形状和体积;②明显的可压缩性;③无限的掺混性。

组成气体的分子永远处在无规则的运动中,不管气体量的多少,容器的大小,气体都能均匀地充满整个容器,且不同气体都能以任意比例互相混合。所以气体既没有确定的形态也没有固定的体积,人们平时所讲的气体体积,实际上是指气体所在容器的容积。

二、理想气体状态方程

气体的物质量 n 与压力 p 、体积 V 与温度 T 之间是有联系的。从 17 世纪中期开始,先后经波义耳、盖·吕萨克及阿伏伽德罗等著名科学家长达一个多世纪的研究,测定了某些气体的物质的量 n 与 pVT 性质间的相互关系。得出对各种气体都普遍适用的波义耳定律、盖·吕萨克定律、阿伏伽德罗定律。最后在此三个定律的基础上归纳出一个各种低压气体都遵从的状态方程,即理想气体方程:

$$pV = nRT \quad (2-1)$$

式中, p 为压力, Pa; V 为体积, m^3 ; T 为温度, K; n 为气体的物质的量, mol; R 为摩尔气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ [通常 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]。

三、分压定律及分体积定律

(一) 分压定律

混合气体中某组分的分压力是指该组分单独存在,并和混合气体有相同体积和相同温度时所具有的压力。通过实验和理论证明,低压混合气体的总压力等于其中各组分的分压力之和,表达式为

$$p = \sum p_i \quad (2-2)$$

这一规律称为道尔顿 (Dalton) 分压定律, 简称分压定律。

(二) 分体积定律

混合气体中某组分 i 单独存在, 并和混合气体的温度、压力相同时所具有的体积 V_i 称为混合气体中 i 组分的分体积。由实验和理论证明: 低压混合气体的总体积等于其中各组分分体积之和, 表达通式为

$$V = \sum V_i \quad (2-3)$$

四、真实气体状态方程

在高压低温情况下, 气体由于分子之间的作用力和分子体积不能忽略, 则偏离了理想气体行为。由于高压低温气体越来越多地应用于工业上, 迫切需要较准确描述真实气体 p 、 V 、 T 关系的方程。经过 100 多年的努力, 目前已经提出了数以百计的状态方程, 其中一些状态方程目前正广泛地应用于生产、科研上, 新的状态方程还在不断出现。历史上起了相当作用而且形式上比较简单的真实气体状态方程——范德华方程为:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2-4)$$

式中, a , b 为范德华常数。

范德华方程比理想气体的状态方程多了两项, 理想气体的状态方程没有考虑气体分子间的作用力, 且忽略了分子本身的体积。而实际上, 气体分子间是有一定的作用力的, 分子本身也是有体积的, 特别是在低温、高压下, 分子的体积和分子间的作用力是不能忽略的。这种情况下, 范德华方程在理想气体状态方程的基础上进行了修正, 引入了两个修正项, a/V^2 代表压力校正项, 对分子间作用力所引起的非理想性进行修正; b 代表体积校正项, 对分子本身体积所引起的非理想性进行修正。

第二节 环境与作业场所常见有毒、有害的危险的气体

人类所有的生产、生活都时刻离不开空气; 与此同时, 人类的生产、生活也不断地产生和排放大量各种气体, 其中部分气体是有毒、有害和有危险性, 威胁人类生命安全的气体。在这些影响安全的气体中, 从性质划分, 有一些是易燃、易爆的, 如甲烷、氢气; 有一些是有毒有害的, 如氯气、氟化氢; 还有一些是强烈致癌、致畸的, 如二噁英、有机氯化物农药等。从来源划分, 存在一般燃烧废气、生产过程中的废气、机动车尾气、生活中排放的气体等多种。从影响健康和安全的形式划分, 可分为直接威胁安全的、有潜在后续影响的等类型。

一、大气与大气污染物

(一) 大气的组成

大气是由多种气体混合而成, 其组成可以分为三部分: 干燥清洁的空气、水蒸气和各种杂质。干洁空气的主要成分是氮、氧、氩和二氧化碳气体, 其含量占全部干洁空气的 99.996% (体积); 氦、氖、氫、甲烷等次要成分只占 0.004%。表 2-1 列出了典型的干燥空气的化学组成。



表 2-1 干洁空气的组成

成分	相对分子质量	体积比/%	成分	相对分子质量	体积比($\times 10^{-6}$)
氮(N ₂)	28.01	78.084±0.004	氖(Ne)	20.18	18
氧(O ₂)	32.00	20.946±0.002	氦(He)	4.003	5.2
氩(Ar)	39.94	0.934±0.001	甲烷(CH ₄)	16.04	1.2
二氧化碳(CO ₂)	44.01	0.033±0.001	氪(Kr)	83.80	0.5
			氢(H ₂)	2.016	0.5
			氙(Xe)	131.30	0.08
			二氧化氮(NO ₂)	46.05	0.02
			臭氧(O ₃)	48.00	0.01~0.04

在人类经常活动的范围内，地球上任何地方干洁空气的物理性质是基本相同的。例如，干洁空气的平均分子量为 28.966，在标准状态下（273.15K，101325kPa）密度为 1.293kg/m³。在自然界大气的温度和压力条件下，干洁空气的所有成分都处于气态，不能液化，因此可以看成是理想气体。

(二) 大气污染及其危害

随着工业及交通运输业等的迅速发展，特别是煤和石油的大量使用，将产生的大量有害物质如烟尘、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、碳氢化合物等排放到空气中，当其浓度超过环境所允许的极限浓度并持续一定时间后，就会改变空气的正常组成，破坏自然的物理、化学和生态平衡体系，从而危害人们的生活、工作和健康，损害自然资源及财产、器物等。

大气污染物种类很多，按存在状态可概括分为两大类：气溶胶状态污染物、气体状态污染物。气溶胶状态污染物主要有粉尘、烟、飞灰、黑烟、霾、雾等；气体状态污染物主要有以二氧化硫为主的含硫化合物，以一氧化氮和二氧化氮为主的含氮化合物、碳的氧化物、有机化合物以及卤素化合物等。

空气污染会对人体健康和动、植物产生危害，对各种材料产生腐蚀损害。大气污染物对人体的危害是多方面的，主要表现是呼吸道疾病与生理机能障碍，以及眼鼻等黏膜组织受到刺激而患病。大气污染物，尤其是二氧化硫、氟化物等对植物的危害是十分严重的。

二、作业场所常见的有毒有害气体

作业场所空气是指人类在特定的场所从事生产工作时的空气。我们将常见的有毒有害、易燃易爆气体按照性质分为无机气体和有机气体两大类。

(一) 无机有毒有害气体

无机有毒有害气体主要是指化石燃料——煤、石油、天然气以及生物质能源在燃烧过程中（焚化炉、工业锅炉、窑炉）、冶金、石油化工、建材生产（砖瓦、水泥）、生活取暖、烹调等人类活动都会排放大量有害的无机气体，如 SO₂、SO₃、NO、NO₂、CO、H₂S、HCl、Cl₂、HCN、NH₃ 等。其主要来源见表 2-2。

表 2-2 无机有毒有害气体的主要来源

类别	主要来源	排放的无机有毒有害气体
人为源	燃煤：电厂、锅炉、窑炉	SO ₂ 、NO、NO ₂ 、CO ₂ 、CO
	燃油：机动车、电厂、石油工业	NO、NO ₂ 、CO ₂ 、CO、SO ₂

续表

类别	主要来源	排放的无机有毒有害气体
天然源	冶金、化工、化肥	SO ₂ 、H ₂ S、HCl、Cl ₂ 、HCN、NH ₃ 、SO ₃
	火山爆发	SO ₂
	森林、草原火灾	SO ₂ 、NO、CO ₂ 、CO
	动植物残体分解	H ₂ S、NH ₃

(二) 有机有毒有害气体

有机有毒有害气体大致上可分为挥发性有机物（VOCs）和半挥发性有机物（S-VOCs）。挥发性有机物是指那些沸点在 260℃ 以下的有机物，它们在空气中有较高的蒸气压，容易挥发，以气态形式存在于环境空气中。按照化合物种类可分为以下若干种。

(1) 烷烃类 甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、甲基环己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等，在城市环境空气中多有检出。

(2) 烯烃类 乙烯、丙烯、丁二烯、戊二烯、异戊烯、苯乙烯等，在城市环境空气中多有检出。

(3) 苯系物 苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、4-乙基甲苯等。在淘汰了含铅汽油后，为保持汽油的辛烷值，在汽油中加有大量芳烃化合物（30%~50% 体积比，其中对苯的限制为 1%~5%）。空气中苯系物重要来源有：汽油车的尾气排放、加气加油站的泄漏、石油化工电线电缆等生产过程中的排放及建筑装饰材料使用含苯系物溶剂的涂料等。

(4) 卤代烃类 氟里昂（氟氯烃类）、哈龙（氟溴烃类，作灭火剂用）均是消耗臭氧的物质，是禁止生产和淘汰使用的有机化合物。此外，在化工生产中大量使用三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯、一氯甲烷、二氯甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、三氯氟甲烷、六氯-1,3 丁二烯等。

(5) 醛类 低分子醛有甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、丁醛、丁烯醛、戊醛、异戊醛、正己醛、苯甲醛、甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛等。环境空气中的低分子醛类污染一部分来源于人为污染源排放；另外一部分来源于光化学烟雾过程中的二次污染。

(6) 酮类 常在空气中检出的低分子酮类化合物有丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基丁酮、苯乙酮等。与醛类相同，低分子酮部分来自人为污染源排放，部分来自空气光化学反应，是由 O₃ 等氧化剂和氧化自由基，将烃和烯烃通过复杂氧化过程而形成的。

(7) 醇、酸、酯类 甲醇、乙醇、异丙醇、甲酸、乙酸、丙烯酸、乙酸乙酯、乙烯基乙酸酯、过氧乙酰硝酸酯等在环境空气中均有检出。

(8) 有机胺 一甲胺、二甲胺、三甲胺、三乙胺、乙二胺、二甲基甲酰胺、苯胺等，加上无机气态氨气，有强烈的氨味或恶臭味，是重要的恶臭气体。

(9) 有机硫化物 甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳，加上无机气体硫化氢等，有强烈的臭蛋气味，也是重要的恶臭气体。

(三) 煤炭开采加工利用过程中常见的有毒有害的危险性气体

煤炭行业的作业环境大部分在井下，由于井下作业的条件较差，有毒有害气体和物质比较多，如果管理不善，未采取有效的保护措施，例如未及时对有毒有害气体产生的地点进行检测、废旧巷道不及时密闭等，就有可能造成人员中毒、窒息事故的发生。因此，了解和掌握煤矿井下有毒有害物质对人体的危害，防止有毒有害物质对人体的危害和中毒事故的发生，是非常必要的。矿井中有毒有害气体物质有些是成煤过程中生成的，存在于煤体裂隙、孔隙中；有些物质存在于煤层、顶、底板岩石或其他物质中。当这些有毒有害气体和物质浓

度超过临界值时,就会对人体产生危害,有时还会发生爆炸危及矿井安全生产,造成人员伤亡和设施设备毁损。

(四) 煤炭在开采过程中常见的有毒有害气体的种类与危害

1. 二氧化碳 (CO_2)

二氧化碳的主要来源有:有机物的氧化;人员的呼吸;煤和岩石的缓慢氧化,以及矿井水与碳酸性岩石的分解作用;爆破工作;矿内火灾;煤炭自燃;瓦斯、煤尘爆炸均能产生大量的 CO_2 。当 CO_2 浓度达 5% 时,使人呼吸困难、耳鸣;达到 10% 时使人头晕昏迷;达到 20%~25% 时会使人快速死亡。矿井最高允许浓度为 1.5%。

2. 一氧化碳 (CO)

煤矿井下的 CO 多存在于采空区、密闭巷道等处。爆破作业、煤炭自燃、发生火灾或瓦斯、煤尘爆炸都能生成 CO ,往往造成人员中毒死亡。井下 CO 最高允许浓度为 0.0024%。

3. 硫化氢 (H_2S)

煤矿井下的 H_2S 气体,主要是由于硫化矿物水解和坑木等有机物腐烂所产生的,有些煤体也能释放出 H_2S 气体。由于 H_2S 气体易溶于水中,因此,老空积水中含有大量的 H_2S 气体。空气中 H_2S 浓度过高 ($900\text{mg}/\text{m}^3$ 以上)可直接抑制呼吸中枢,引起窒息而迅速死亡。急性中毒后遗症是头痛和智力下降,慢性中毒症状是眼球酸痛,有灼烧感,肿胀畏光,并引起气管炎和头痛。矿井最高允许浓度为 0.00066%。

4. 二氧化氮 (NO_2)

矿内爆破作业会产生一系列氮氧化合物,如 NO 、 NO_2 。 NO 在空气中又氧化为 NO_2 。当其含量为 0.0066% 时,短时间内咳嗽、胸部发痛;含量达 0.01% 时,剧烈咳嗽、呕吐、神经系统麻木;含量 0.025% 时,短时间即可死亡。矿井最高允许浓度为 0.00025%。

5. 二氧化硫 (SO_2)

矿内含硫矿物氧化、燃烧及在含硫矿物中爆破都会产生 SO_2 。含硫矿层也涌出 SO_2 。当空气中浓度为 $0.3\sim 1\times 10^{-6}$ 时,健康人可由嗅觉感知,使呼吸道轻度收缩,呼气受阻; $4\sim 6\times 10^{-6}$ 时,则对鼻咽及呼吸道黏膜有强烈刺激作用;长时间在 $5\sim 10\times 10^{-6}$ 的环境中呼吸,可引起慢性支气管炎,慢性鼻咽炎。矿井最高允许浓度为 5×10^{-6} 。

6. 氨气 (NH_3)

氨气是一种无色有剧毒的气体,对空气相对密度为 0.9,易溶于水,对人体有毒害作用。矿井最高允许浓度为 0.004%。主要在矿内发生火灾或爆炸事故时产生。

7. 氢气 (H_2)

氢气是一种无色无味、具有爆炸性的气体,矿井安全允许体积浓度为 0.5%。它是在矿井火灾或爆炸事故中及井下充电硐室均会产生。

8. 氮气 (N_2)

在废弃的旧巷道或隔离火区内,可积存大量的氮气。在正常情况下,氮气对人体无害,但浓度高时使氧浓度相对减少,使人因缺氧而窒息。

9. 甲烷 (瓦斯, CH_4)

甲烷是矿井最为有害的气体。甲烷本身无毒,但不能供人呼吸,空气中甲烷浓度增加会相对降低空气中氧的含量。当甲烷浓度达到 40% 时,因缺乏氧气会使人窒息死亡。甲烷具有燃烧性和爆炸性。甲烷与空气混合达到一定的浓度后,遇火能燃烧或爆炸。

10. 地面生产系统残存有害气体

地面煤堆、矸石山自燃也会产生大量的 CO 、 CO_2 和 SO_2 等有害气体,井下排出的气体中含有大量的有毒有害气体,它们会对周围大气环境产生污染,也是影响安全生产的危

险、有害因素之一。

(五) 煤炭在加工利用过程中常见的有毒有害气体的种类与危害

目前,煤炭使用除少数用于其他目的外,基本上都用作燃料,即主要用于供暖和发电等,煤炭燃烧引起的污染物主要有二氧化硫(SO_2)、二氧化碳(CO_2)、氮氧化物(NO_x , 主要是 NO 和 NO_2)、一氧化碳(CO)、颗粒灰尘、炔类、痕量金属(包含放射性物质)、因不完全燃烧而生成的有机化合物以及炉渣、粉煤灰等固体废弃物。

煤在燃烧时产生热能供人类使用,同时也产生二氧化碳进入大气。众所周知,大气中的二氧化碳浓度的增加会导致温室效应,改变全球的气候,危害生态系统。

煤中的硫在燃烧的过程中,除部分残留在灰分中外,绝大部分氧化生成二氧化硫气体。二氧化硫气体、氮氧化物及其它们的衍生物,会对自然及亚自然生态系统,尤其是草地、森林、淡水栖息地等产生很大的影响。

常见的有机气体毒物主要有多环芳烃。多环芳烃的污染主要来源于煤的不完全燃烧,是一种挥发性碳氢化合物。最新的研究表明,苯并(a)芘在中国煤中的含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ g/g}$ 之间,比另一个强致癌物芘的含量低1~2个数量级。我国每年有燃煤产生的苯并(a)芘和其他具有致癌性的4~6环的多环芳烃的排放量至少在5000t以上。

(六) 煤矿粉尘

粉尘即细微煤岩颗粒。按粉尘成分,煤矿粉尘可分为煤尘、岩尘、水泥粉尘等;按粉尘被人体吸入的状况,煤矿粉尘分为呼吸性粉尘和非呼吸性粉尘;按粉尘的来源,其分为生产性粉尘和非生产性粉尘。

1. 粉尘的来源

矿井的主要尘源在采煤工作面、掘进工作面,煤岩装运、转载点,其他工作场所也产生大量粉尘。

2. 粉尘的危害

煤矿粉尘的危害性表现在引起工人患尘肺病、发生煤尘或瓦斯煤尘爆炸事故、影响作业安全和危害矿区周围的生态环境等多方面。其中煤矿工人尘肺病的发生具普遍性,煤尘及瓦斯煤尘爆炸事故具有突发性和危害严重性;当煤尘浓度达到一定程度时影响作业人员的视线,会引起伤亡事故,影响劳动生产效率,还会引起设备安全运行。煤矿向大气中排放的粉尘对矿区周围的生态环境有很大影响,对生活环境、植物生长环境造成严重破坏。



思考题

1. 气体的基本特征有哪些?
2. 理想气体状态方程是什么?
3. 什么是分压定律及分体积定律?
4. 大气的组成有哪些?
5. 大气层如何划分? 分为哪些层?
6. 作业场所常见的有毒有害气体有哪些?
7. 煤炭在开采过程中常见的有毒有害气体的种类有哪些以及有什么危害?