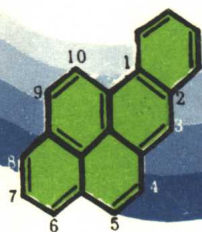


Determination and Analysis of
Harmful Substances Discharged
from Coal-Burning Process

燃煤排放物中有害
物质的测定与分析

潘自强 主编

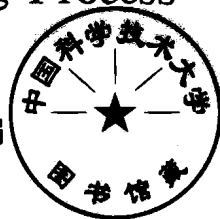


Atomic Energy Press 原子能出版社

燃煤排放物中有害物质的 测定与分析

Determination and Analysis of
Harmful Substances Discharged
from Coal-Burning Process

潘自强 主编



原子能出版社

Atomic Energy Press

1993 · 北京

(京)新登字 077 号

内 容 简 介

本书介绍了中国核工业总公司所属 21 个单位对其原煤、燃煤锅炉和居民小炉灶排放的烟尘、除尘器灰、炉渣及冲灰水和贮煤堆场尘等含有的数十种污染物〔如苯并(a)芘等化学有害物质和放射性核素等〕的测定和分析结果,并对污染物的释放规律和环境效应作了初步探讨和评价。本书有广泛的实用价值,它为燃煤污染物的环境影响评价及健康危害评价提供了基础数据。

本书对从事环境保护、污染防治、防尘技术、工业卫生和化学分析的广大科技人员有参考价值。

燃煤排放物中有害物质的 测定与分析

潘自强 主编

责任编辑 韩国光

原子能出版社出版

北京 2108 信箱

北京市丰台区三环快速印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092 1/32·印张 4.75·字数 110 千字

1993 年 5 月北京第一版 1993 年 5 月北京第一次印刷

印数 1—1300

ISBN7-5022-0820-8

X·16 定价:4.80 元

Abstract

This book covers the results of determination and analysis of tens of pollutants (such as chemically harmful substances—benzo(a)pyrene and radionuclides), collected from CNNC 21 units, including raw coal, flue dusts discharged from coal-fired boilers and cooking-stoves, duster ashes, coal slags, ash-flushing water, flying ashes of coal pile, etc.; and preliminary review and evaluation of regular release and environmental impact of the pollutants.

Thanks to the extensive value in practice, basic data contained in this book are valuable in evaluation of environmental and health impacts of the pollutants arising from coal-burning.

Moreover, it can be regarded as a reference book for numerous specialists working in different fields of environmental protection, pollution prevention and control, dust-control technology, industrial hygiene, and chemical analysis.

Determination and Analysis of Harmful Substances Discharged from Coal-Burning Process Editorial Board

Chief Editor	Pan	Ziqiang		
Editors	Wang	Zhiming	Wang	Zhibo
	Liu	Keqiang	Liu	Liangyan
	Li	Shutang	Li	Ruixiang
	Chen	Jiachun	Zhao	Hong
	Zhao	Xiafang	Dong	Lingying
	Xie	Jianlun		

《燃煤排放物中有害物质的测定与分析》

编 审 委 员 会

主编 潘自强

编委 (按姓氏笔画为序)

王志明

王志波

刘克强

刘良燕

李树棠

李瑞香

陈嘉春

赵 宏

赵霞芳

董灵英

谢建伦

前 言

中国核工业总公司及其所属的铀矿山、铀水冶厂、核燃料生产厂和有关研究院等单位,于1987年完成了“中国核工业30年辐射环境质量评价”工作。继之,又进行了中国核工业非放射性环境质量评价工作,其中包括对主工艺排放的化学致癌物、非致癌化学污染物及生产辅助设施——燃煤锅炉系统排放的化学污染物和天然放射性核素的监测和评价。

参加非放射性环境质量评价的21个单位分布在四川、广东、江西、湖南、浙江、内蒙古、甘肃、青海、天津和北京等10省、自治区、直辖市。采集主工艺排放的化学污染物和原煤、烟尘、炉渣、除尘器灰及冲灰水等各类样品近千个。分别采用物理和化学方法,对样品中天然放射性核素(^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{210}Pb , ^{210}Po 等)、重金属元素(Cd , Cr , As , Pb , Hg 等)和苯并(a)芘等进行了分析。本书收入了燃煤过程排放的各类污染物的监测数据、分布规律和排污评价等资料。此外,本书还对原煤贮煤堆的扬尘,居民炉灶排放的污染物对环境的影响,燃煤锅炉排放烟尘的粒度同污染物分布的关系等问题进行了探讨。

在我国,煤炭仍是工业生产所需重要能源,也是居民炉灶的主要燃料,其燃烧过程排放的污染物对环境和人群健康的影响是人们普遍关注的。本书提供的数据和资料,可供环境保护、防尘技术、污染防治、工业卫生和监测分析等领域的广大科技人员参考。

参加此项工作的单位有中国辐射防护研究院、中国原子

能科学研究院、核工业理化工程研究院、北京化工冶金研究院、核工业第四设计研究院、中国核工业总公司安防环保卫生局、中国核动力研究院及中国核工业总公司系统的 18 个铀矿山、铀水冶厂、同位素分离厂、元件生产厂和反应堆、后处理厂等。

编 者

1992 年 11 月于北京

目 录

前 言

燃煤锅炉排放物苯并(a)芘的监测与评价	(1)
燃煤锅炉排放物 ^{210}Pb 等天然放射性核素的测定及其分布规律	(27)
燃煤锅炉排放物中 ^{210}Po 的分析及其分布规律	(37)
燃煤锅炉烟尘中微量元素含量的测定和分析	(57)
燃煤锅炉系统冲灰水中有害成分的分析	(69)
居民燃煤炉灶污染物的测定及其结果分析	(79)
贮煤堆扬尘的估算方法及其环境效应分析	(95)
工业燃煤锅炉烟尘粒度与污染物分布的相关性	(105)
燃煤排放的主要污染物的分布特征	(129)
燃煤排放的二氧化碳测定及其结果分析	(142)

Contents

Foreword

Monitoring and Assessment of Benzo (a) pyrene Discharged from Coal-Fired Boiler System	(1)
Determination and Distribution of ^{210}Pb and Other Natural Radionuclides Discharged from Coal-Fired Boiler System	(27)
Analysis and Distribution of ^{210}Po Discharged from Coal-Fired Boiler System	(37)
Measurement and Analysis of Trace Elements in Dusts Discharged from Coal-Fired Boiler System	(57)
Analysis of Harmful Component in Ash-Flushing Water in Coal-Fired Boiler System	(69)
Measurement of Pollutants Discharged from Cooking-Stoves and Discussion of Results	(79)
A Methodology of Estimating Coal-Dusts in Coal Pile and Environmental Impact Analysis	(95)
Correlativity of Aerosol Size with Distribution of Pollutants in Flue Dusts for Industrial Coal-Fired Boiler--	(105)
Distributional Features of Main Pollutants Discharged from Coal-Burning Process	(129)
Measurement of CO_2 Discharged from Coal-Burning Process and Discussion of Results	(142)

燃煤锅炉排放物苯并(a)芘 的监测与评价

赵 宏 范 宇* 王志波** 刘克强
于庆胜 郭 力 高筑琴 孙桂英

(中国辐射防护研究院)

1 引 言

苯并(a)芘(Benzo(a)pyrene, B(a)p)来源于含碳有机物缺氧条件下不完全燃烧过程。其分子量为252,熔点为179℃,升华温度为310℃,沸点为475℃,形成温度为740℃左右,光照易分解。它是公认的环境致癌物多环芳烃(Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAHs)的代表,广泛存在于环境中,数量大,同人类关系密切。其生物学致癌作用强,接触易引起皮肤癌,进入体内可致胃癌、肝癌和肺癌。因此,受到人们普遍关注和重视。

燃煤过程是B(a)p的主要排放源,排放的B(a)p以烟尘、烟气、灰(除尘器灰)和炉渣等多种途径进入环境。通过烟道排放的B(a)p主要以吸附在烟尘颗粒表面和少量蒸汽两种状态存在。排放过程受到锅炉类型与燃烧状态、烟道温度、NO_x浓

* 核工业理化工程研究院

** 中国核工业总公司安防环保卫生局

度、烟尘颗粒表面活性物质吸附作用、煤质及除尘器类型与效率等复杂因素的影响。因此, B(a)p 的监测有较大难度。

B(a)p 的采样, 目前国内外尚无统一规定的标准方法, 基本沿用美国环境保护局(EPA)推荐的适用于颗粒物捕集的 M_5 法^[1], 改进的适用于颗粒物和蒸汽捕集的 MM_5 法^[2~4], 为了解决烟气温度和高浓度 NO_x 对 B(a)p 采样的影响, 采用空气稀释法^[5]。目前环境监测多采用 M_5 法, 该法使用的仪器价廉易得, 操作简便, 适用于现场监测, 不足之处是气态的 B(a)p 捕集不完全。理想的采样仪器是美国 EPA 推荐的 SASS 系统(Source Assessment Sampling System), 采取多级采样, 样品收集较完全。但该仪器设备复杂, 操作繁琐, 价格昂贵, 难应用于现场采样。关于国内烟尘 B(a)p 采样, 中国科学院环境化学研究所^[6]、冶金建筑总院环境保护研究所^[5]和北京市环境监测中心^[7,8], 做了许多有益的工作, 可以借鉴。

B(a)p 的化学分析, 一般采用脂肪提取, 真空充氮升华和超声萃取等手段对样品中 B(a)p 进行提取、浓缩和分离后, 以荧光分光光度法^[9]和高效液相色谱法进行测定。

本文根据核工业非放射性环境影响评价的要求, 报告了燃煤锅炉排放物 B(a)p 采样条件实验和核工业系统 21 个单位的烟尘、除尘器灰、炉渣和原煤中 B(a)p 的监测和排污评价结果。

2 实验部分

2.1 采样条件实验

2.1.1 采样条件的选定

(1) 燃烧状态

额定负荷、低负荷和压火状态。

(2) 除尘方式

干式除尘和湿式除尘；

除尘器前和除尘器后。

(3) 采样滤筒位置

烟道内部和烟道外部。

(4) 外部采样时采样管壁吸附作用

2.1.2 条件实验的采样

(1) 采样系统及流程 示于图1。

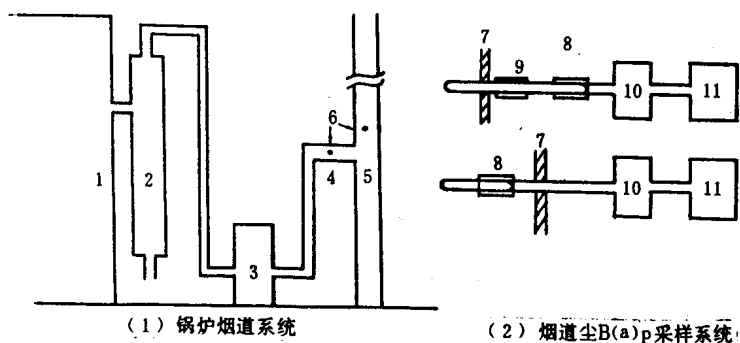


图1 燃煤锅炉及采样系统流程图

1——锅炉；2——除尘器；3——风机；4——水平烟道；

5——垂直烟道；6——取样孔；7——烟道壁；

8——取样滤筒；9——水冷却；

10——流量计；11——采样泵。

(2) 采样实验条件 列于表1中。

表1 燃煤锅炉烟尘 B(a)p 采样条件实验采样表

采样单位	核工业理化工程研究院		中国辐射防护研究院
采样日期	1990年11月26~27日	1990年11月27~30日	1991年1月8~10日
采样地点	院生活区	院厂区	院厂区
锅炉类型	KZL4-10卧式快装锅炉	SZP10-13 饱和型链条炉	苏 JK B-10抛煤机链条炉
除尘方式	干式旋风除尘, 74%	干式静电除尘, 85%	湿式麻石水膜除尘, 96%
燃煤种类	天津混煤		太原烟煤
采样仪器	SYC-I型烟尘测试仪(上海宏伟仪表厂) 烟道内部取样使用普通采样管, 烟道外部采样使用自加工水冷却采样管		
采样体积	约1m ³ , 等速采样		
样品数量	烟尘样14, 壁洗液9	烟尘样20, 壁洗液10	烟尘样25, 壁洗液12

2.1.3 B(a)p 的化学分析

分析方法采用 GB 8971 乙酰化滤纸层析荧光分光光度法^[9]。分析仪器、试剂及实验操作步骤示于图2。

为缩短分析周期, 提高提取、分离和洗脱效率, 提取前, 环己烷浸泡过夜, 更换展开剂为乙醇: 二氯甲烷(体积比2:1), 更换洗脱剂为苯。

B(a)p 环己烷标准液为 $13.1 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 由北京市环境监测中心提供。

灵敏度为 $1 \times 10^{-3} \mu\text{g B(a)p}$ (5 ml 苯)。

检出下限为 $2 \times 10^{-3} \mu\text{g B(a)p}$ 。

空白试验未检出。

全程回收率为75%。

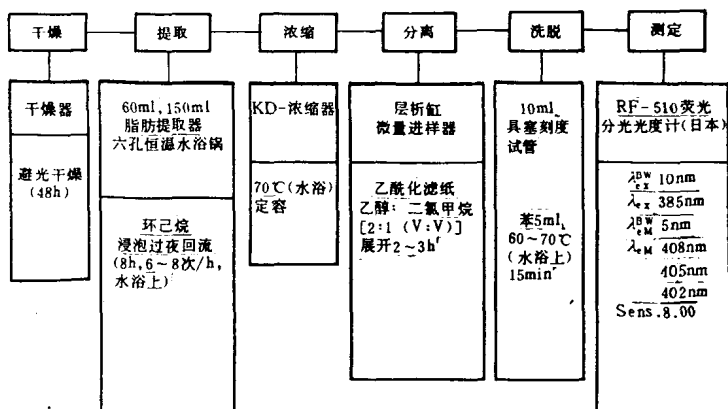


图2 B(a)p 化学分析流程图

2.2 燃煤锅炉排放 B(a)p 的监测

2.2.1 采样

(1) 采样单位 采样由中国核工业总公司安防局组织采样组, 分赴现场采样或地区协作采样或单位自行采样。21个采样单位采样时均执行《核工业非放射性环境质量评价质量保证手册》^{〔10〕}和《采样规程》^{〔11〕}的技术要求。

(2) 样品种类 烟尘、除尘器灰、炉渣和原煤。

(3) 烟尘采样 根据锅炉额定负荷分为两组, 额定负荷 $\geq 10 \text{ t/h}$ 和 $\leq 4 \text{ t/h}$; 根据除尘方式分为两类, 干式除尘和湿式除尘。采样仪器主要是 SYC-1 型烟尘测试仪, 少数单位采用 JYP 型烟尘浓度测试仪和 DYP-81 型烟尘采样器。采样日期为 1990 年 3~7 月。采样位置为除尘器后, 水平烟道或垂直烟道; 烟道内部或烟道外部采样; 烟气温度低于 110°C ; 等速采样; 采样体积约 1m^3 。采样结果列于表 2 和表 3。

(4) 除尘器灰取样 干式除尘取新鲜落下灰; 湿式除尘取

沉淀池灰,干燥后备用。

(5)炉渣取样 取锅炉底排出的新鲜炉渣,粉碎,过筛(40目),干燥备用。

(6)原煤取样 多处取样,混合后粉碎,过筛(40目),干燥后备用。

表2 燃煤锅炉($\geq 10\text{t/h}$)烟尘采样表

样品来源	锅 炉		除 尘 器		燃煤来源	样品数
	型 号	负荷 (t/h)	类 型	效率 (%)		
天津1-06	SZP10-13	10	SWZ-16,静电	95	天津混煤	6
北京1-04-1	DKB20-13	20	旋风	85	大同块煤	4
内蒙1-06-1	SHL20-13	20	DG-20,旋风	75	内蒙包头	6
内蒙1-06-2	SES25-13	25	玻璃管水膜	80	石拐煤	
四川2-03-1	SHL10-13-W	10	DG-10,旋风	85	四川宜宾	3
四川2-03-2	SHL10-13	10	XSW-10,旋风	85	芙蓉煤	3
四川4-04	SGZ10-13	10	C型,旋风	85	芙蓉煤	4
江西1-02	SZP10-13-I	10	回旋	91	淮北烟煤	2
广东2-03	SZP10-13	10	回旋	78.3	平顶山煤	3
青海1-04	45-39/450	45	旋风	60	宁夏 石嘴山煤	4
内蒙1-03-1	GLF10-7	10	旋风水膜	80	内蒙包头	3
内蒙1-03-2	SZP10-13	10	旋风水膜	80	后营子煤	
湖南2-03	DKB20-25	20	旋风水膜	95	河南	3
湖南2-06	AZD20-13	20	麻石水膜	85	平顶山煤	6
甘肃2-03	TP49-220/110	49	BTH水膜	92	新疆哈密煤	3
甘肃1-06-1	SZP10-13	10	MCS- $\phi 1600$	95	甘肃窑	6
甘肃1-09-2	SZP10-13	10		95		9
甘肃1-12-3	SHL10-13	10	麻石水膜	95	街烟煤	12
四川3-06	WGZ50-39/1	50	麻石水膜	80	四川广元煤	6
山西1-03	DKB-10	10	麻石水膜	96	太原西山煤	3

表3 燃煤锅炉($\leq 4t/h$)烟尘采样表

样品来源	锅 炉		除 尘 器		燃煤来源	样品数
	型 号	负荷 (t/h)	类 型	效率 (%)		
天津1-03	KZL4-10	4	旋风	74	天津混煤	3
北京1-04-2	KZL4-13	4	旋风	90	大同块煤	4
四川1-06-1	K ₂ L ₄ -10-A	4	旋风	93.6	四川 红旗矿 烟煤	6
	K ₂ L ₂ -10-A	2	旋风	93.6		
四川1-06-2	KZG1-8	1	XZD/G-1旋风	50		6
四川5-03-1	HHW4-13	4	PW-2旋风	70	四川 杨家岩、茶山 烟煤	3
四川5-03-2	KZL4-13	4	PW-4离心	70		3
四川5-03-3	KZL4-13	4	旋风	75		3
湖南1-08	KZL1-10	1	XZD/G-1旋风	93	河南平顶山煤	8
江西3-09	KZG1-8	1	KDP 低阻	60	河南平顶山煤	9
江西1-02-1	WNG2-8	2	CLG-662旋风	75	安徽淮北煤	1
江西1-02-2	KZG1-8	1	麻石水膜	80		1
江西2-01	KZL2-8	2	PW-2旋风	90	淮北烟煤	1
广东1-03-1	KZL2-7-A2	2	CLDY-2旋风	90	河南平顶山 烟煤	3
广东1-03-2	KZL4-13	4	XS-4B 旋风	90		3
广东1-03-1	KZL2-8	2	PW-2离心旋风	85	河南 平顶山 烟煤	3
广东3-03-2	KZL4-10	4	XS-4B 旋风	94		3
广东3-03-3	KZL2-8	2	PW-2离心旋风	85		3
浙江1-03-1	KZL1-7	1	XZD/G-1旋风	88	安徽 淮北 烟煤	1
	KZL1-8	1	XZD/G-1旋风	63.4		
浙江1-03-2	KZL1-8	1	沉降式	63.4		2

2.2.2 样品的化学分析

同2.1.3 B(a)p 的化学分析

3 苯并(a)芘监测结果与讨论

3.1 采样条件实验结果

采样条件实验结果列于表4~6。

3.1.1 锅炉燃烧状态的影响

表4可见,以额定负荷 B(a)p 排放浓度为基准,额定负荷、低负荷和压火状态之比值,除尘器后内部取样,ДKB-10锅炉(湿式除尘)为1:1.2:7.1;SZP10-13锅炉(干式除尘)为1:1.6:20.6。除尘器后外部取样,ДKB-10锅炉为1:2.1:4.4;SZP10-13锅炉为1:3.1:8.8,明显增高。如果以不同燃烧状态排放烟尘的 B(a)p 含量相对比较,从表5看出,除尘器后外部取样,ДKB-10锅炉为1:3.8:41.7;SZP10-13锅炉为1:4.8:43.6,增高趋势更为明显。

实验监测结果表明,不论何种锅炉,不同燃烧状态对 B(a)p 的产生和排放有重要影响。据文献[8]报道,成数量级增加。但是,低负荷,特别是压火状态,风量下降,烟尘排放总量急剧减少,压火初期 B(a)p 排放浓度增加,但排放总量逐渐减少。因此,从监测排污评价角度,采样应在额定负荷条件下进行才具有代表性。