

电厂燃煤锅炉排放烟尘粒径和多环芳烃的分布及致突变特性*

姚渭溪 崔文恒 徐晓白

(中国科学院生态环境研究中心)

摘要 本文研究电厂 UG-35/39-M 型工业锅炉分别燃烧原煤和型煤时排放烟尘的粒径和多环芳烃的分布及其直接致突变特性。按粒径的大小将烟尘分成降尘、飘尘和烟气三部分收集,结果表明,多环芳烃主要分布在飘尘和烟气中,其中飘尘内集中了大部分高环的多环芳烃,烟气内集中了大部分低环的多环芳烃;飘尘和烟气的 Ames 试验致突变性之和比降尘高 5—6 倍,锅炉燃烧型煤排放烟尘的总量比烧原煤低 50—60%,而且直接致突变性也比较低,由此看来,型煤燃烧技术是目前防治煤烟型大气污染的一种重要方法。

关键词 燃煤锅炉;多环芳烃;Ames 试验;高效液相色谱。

随着我国四个现代化建设事业的发展,对煤炭的需求量与日俱增,煤炭在锅炉内燃烧时排放出来的烟尘,造成严重的大气污染,应用型煤代替原煤,作为工业锅炉的燃料,不仅可以减少锅炉烟尘和二氧化硫的排放量^[1],而且可以减少其他污染物的排放量,本文报道 UG-35/39-M 较大型的工业锅炉在燃烧原煤和型煤时排放烟尘粒径、多环芳烃及其致突变性的测定结果,再次验证了型煤燃烧技术有利于大气污染的防治和生态环境的改善。

一、实验材料和方法

1. 仪器和设备

(1) 工业锅炉 UG-35/39-M 型,后有水膜除尘器,江苏无锡锅炉厂制。

(2) 多道粒子计数器 英国制,TAII 型。

(3) 采样器 上海宏伟仪表厂制 SYC-2 型烟尘测定仪改装而成,另加复合分离器和冷阱-吸附阱两部分。

(4) 液相色谱仪 日本岛津制 LC-3A 型,带有 UVD-2 型紫外检测器和 RF-510LC 型荧光检测器。

2. 试剂和材料

(1) 原煤 大同混煤。

(2) 型煤 由北京混烟煤加粘结剂、固硫剂等热压而成,粘结剂为造纸黑液,固硫剂为碱性物质。中国矿业大学北京研究生部制。

(3) 吸附剂 GDX-101,天津化学试剂二厂制,先后用苯和甲醇洗涤后烘干备用。

(4) 玻璃纤维滤膜 孔径小于 $0.2\mu\text{m}$,上海红光造纸厂制,在 500°C 下灼烧 1h 后存放在保干器中备用。

(5) 溶剂 甲醇和苯等均为北京化工厂分析纯产品,经重蒸后使用。

(6) 多环芳烃标准样品 萘、联苯、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、三亚苯、苯并(a)苊、苯并(a)蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(ghi)芘、3-甲基胆蒽和晕苯共 16 种,除萘、联苯和菲外均为进口原装或分装。

3. 采样方法

采样装置如图 1 所示,这种采样方法^[2]是在美国 EPA 方法 5 的基础上改装而成,由

* 国家“七五”科技攻关项目

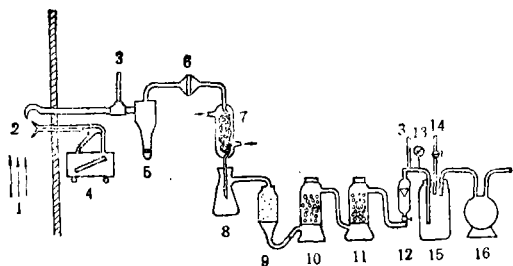


图1 锅炉烟尘采样装置示意图

1. 烟道气 2. 采样管 3. 温度计 4. 测压计 5. 复合分离器
6. 滤膜过滤器 7. 冷凝管 8. 冷凝液收集瓶 9. 吸附阱 10.
碱性物质 11. 活性炭 12. 流量计 13. 压力表 14. 放空管
15. 缓冲瓶 16. 采样泵

复合分离器、玻璃纤维滤膜过滤器和冷阱-GDX101 树脂吸附阱三部分连接组成。当锅炉达到额定负荷的稳定工况时，用内径为10cm的不锈钢采样管直接插入除尘器后部的排烟道内进行等速采样，在采样过程中过滤器保温在60℃左右，以防止烟道气中水汽冷凝而堵塞了滤膜。

4. 试样前处理及分析

将复合分离器采集得的降尘，滤膜上收集得的飘尘和冷阱-吸附阱收集的烟气样品，分别用苯作溶剂进行超声提取，如果这三种提取液中有浓度比较低，则需用K/D浓缩器在N₂气流中浓缩至0.5mL左右，然后取数微升作高效液相色谱（HPLC）分离分析。

HPLC 的操作条件：Zorbax ODS 柱， $\phi 4.6 \times 250\text{mm}$ ，流动相为甲醇/水(85/15)，流速为1.0mL/min.，用紫外（UVD）和荧光（FLD）两检测器联用测定^[3]。

二、结果和讨论

1. 烟尘粒径的分布

试验所用的电厂UG-35/39-M型锅炉，是我国较大型的工业锅炉之一，额定蒸发量为35t/h。当锅炉在额定负荷的稳定工况下，从除尘器后部的排烟道中，用采样器可分别收集到降尘（粒径范围约为4—20 μm ）、飘尘（约为0.2—4 μm ）和烟气（ $\leq 0.2\mu\text{m}$ ）三种

样品，然后再用多道粒子计数器对前两种样品进行不同粒径百分比的测定，其结果归纳在表1中。图2则表示上述两种样品的粒径分布曲线，由此可见，燃煤锅炉排放的降尘中，烧原煤时排放的烟尘粒径大的颗粒较多，其粒径分布的中心值为12.5 μm ，而烧型煤时排放的粒径小的较多，其粒径分布的中心值为6.5 μm ，而锅炉无论是烧原煤还是烧型煤，所排放的飘尘粒径大小相近，粒径分布的中心值分别为2.5和2.3 μm 。表2表示锅炉

表1 燃煤锅炉在额定负荷排放烟尘粒径分布

煤 型	原 煤		型 煤	
	降尘(%)	飘尘(%)	降尘(%)	飘尘(%)
0.5		0.7		0.7
1.0		5.7		9.7
1.25	2.2	8.1	0.1	12.2
1.5	2.7	12.3	0.2	14.9
2.0	3.6	17.9	0.9	18.5
2.5	4.7	19.6	1.8	18.6
3.0	5.8	18.9	3.9	14.9
4.0	7.9	12.7	5.1	8.4
5.0	8.8	5.1	15.8	5.5
6.5	10.7	3.8	26.4	2.2
8.0	11.8	0.8	18.9	0.9
10.0	9.9	1.8	21.6	4.5
12.0	15.5	0.8	3.8	0.9
16.0	13.6	4.1	0.7	1.4
20.0	6.7	1.0	0.8	1.1

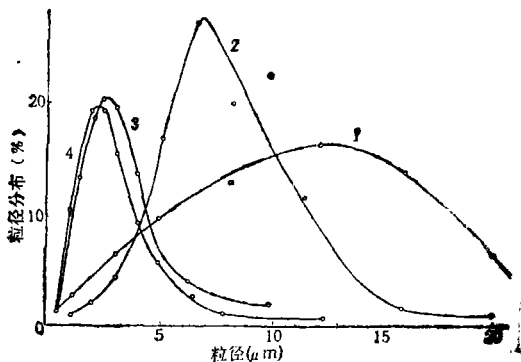


图2 燃煤锅炉排放烟尘的粒径分布

1. 原煤降尘 (12.5 μm) 2. 型煤降尘 (6.5 μm)
3. 原煤飘尘 (2.5 μm) 4. 型煤飘尘 (2.3 μm)

的排尘量,该锅炉燃烧型煤时排放的总尘量比较低,约为 $109.9\text{mg}/\text{Nm}^3$,而烧原煤时排放总尘量为 $279.1\text{mg}/\text{Nm}^3$,比前者高了 1 倍多,换句话说,这种较大型的工业锅炉烧型煤时排放总尘量比烧原煤时减少 50—60%,和其他中小型锅炉烧型煤时的排尘规律相同,即烟囱冒黑烟的现象明显减轻甚至不冒黑烟,因此有人把这种型煤燃烧技术称之为烟煤的无烟燃烧技术。

表 2 燃煤锅炉的排尘量

煤 品	原 煤		型 煤	
	降尘	飘尘	降尘	飘尘
浓度 (mg/Nm^3)	227.0	52.1	69.0	40.9
百分比 (%)	81.3	18.7	62.8	37.2
总浓度 (mg/Nm^3)	279.1		109.9	

2. 多环芳烃的分布

当煤在锅炉内燃烧时,由于燃烧的不完全,常有各种多环芳烃随着锅炉的烟尘排放

出来^[4,5].对从燃煤锅炉的烟道中采集到的降尘、飘尘和烟气三种样品,分别进行了 16 种多环芳烃含量的测定,其结果归纳在表 3 中.由表 3 可见,这种较大型工业锅炉燃烧原煤和型煤时排放的 16 种多环芳烃的含量,比一般中小型锅炉排放量低^[6-8],这主要是和锅炉的燃烧效率有关,一般说来,煤在锅炉内燃烧越完全,多环芳烃的排放量也越低.

图 3 表示多环芳烃在降尘、飘尘和烟气中分布的情况,一般特征是:

(1) 低环的多环芳烃〔从二环萘到四环的苯并(a)蒽〕主要分布在烟气内.

(2) 高环的多环芳烃(从五环的苯并(k)荧蒽到七环的晕苯)主要分布在飘尘内.

(3) 16 种多环芳烃的含量分布情况是:在降尘内分布最低,仅 4—13%,在飘尘内次之,约 22—33%,烟气内最高,达 62—66%.

3. Ames 试验

Ames 试验是一种既敏感又简单的检出化学致突剂的细菌试验,这种细菌是特地培

表 3 多环芳烃在烟尘中浓度及其分布*

多环芳烃 (PAH)	原 煤				型 煤			
	总浓度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	降 尘 (%)	飘 尘 (%)	烟 气 (%)	总浓度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	降 尘 (%)	飘 尘 (%)	烟 气 (%)
萘 (NA)	26.7	14.5	10.8	74.7	28.0	5.4	12.5	82.1
联苯 (BP)	27.6	10.3	9.7	80.0	15.1	9.2	1.8	89.0
芴 (FL)	5.58	2.7	4.6	92.8	21.4	0.5	5.1	94.5
菲 (PH)	8.86	4.9	3.4	91.8	6.65	2.5	2.7	94.8
蒽 (AN)	0.82	3.2	9.2	87.6	0.37	3.5	13.8	82.7
荧蒽 (FA)	31.9	3.8	1.1	95.2	34.9	0.9	1.4	97.7
䓛 (PY)	4.3	24.1	24.2	51.7	3.74	10.8	14.4	74.8
三亚苯 (TR)	0.97	7.0	10.5	82.4	1.14	3.4	16.2	80.4
苯并(a)芴 (BFL)	0.75	9.5	10.7	79.9	1.04	1.1	9.4	89.5
苯并(a)蒽 (BaA)	2.25	15.0	5.7	79.3	3.12	2.2	12.0	85.8
苯并(k)荧蒽 (BkF)	0.11	6.5	47.2	46.3	0.056	3.6	69.6	26.8
苯并(a)䓛 (BaP)	0.036	13.9	38.9	47.2	0.035	2.9	45.7	51.4
二苯并(a,h)蒽 (DBahA)	0.18	29.2	19.1	51.7	0.38	5.3	57.4	37.3
苯并(ghi)䓛 (BghiP)	0.09	34.4	40.9	24.7	0.48	4.6	91.9	3.5
3-甲基胆蒽 (3MA)	0.044	11.3	43.2	45.5	0.11	11.4	83.8	4.8
晕苯 (COR)	0.058	17.2	65.5	17.2	0.059	1.7	96.6	1.7
总 计	110.25	13.0	21.5	65.5	116.58	4.3	33.4	62.3

* 表中数据为二次测定均值。

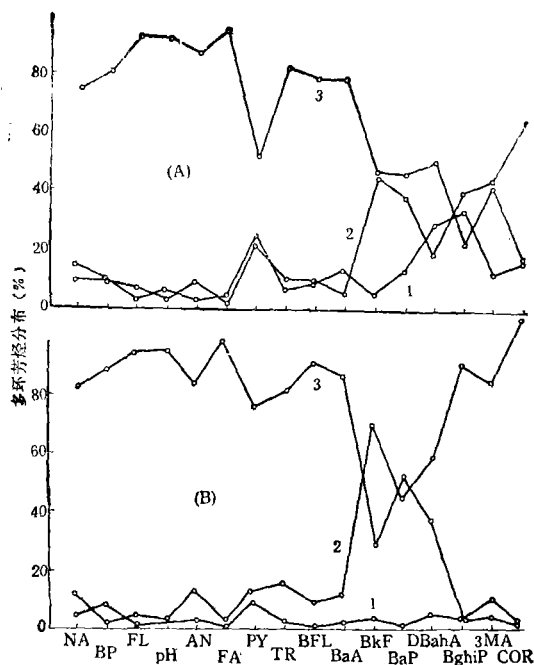


图3 多环芳烃在降尘、飘尘和烟气中分布
(A) 原煤 (B) 型煤
1. 降尘 2. 飘尘 3. 烟气

养的鼠伤寒沙门氏菌突变株，它被化学致突变剂敏感地特异地回变成原型，这种回变数的大小是和化学物质的致突变特性相关的^[4,9,10]。

当高效液相色谱分离分析完成后，把降尘、飘尘和烟气的样品分别用 K/D 浓缩器在 N_2 气流中浓缩至干，然后做 Ames 试验，其结果归纳在表 4 中。

表4 烟尘粒径和致突变回变数的关系

菌株	烟 尘	回变数 (Rev/Nm ³)	
		原 煤	型 煤
TA98	降 尘	2584	783
	飘 尘	5015	4958
	烟 气	4384	935
	总 计	11983	6676
TA100	降 尘	643	278
	飘 尘	644	1044
	烟 气	1746	884
	总 计	3033	2206

由表 4 可见，不论是 TA98 菌株，还是 TA100 菌株，燃烧原煤时排放烟尘的直接致突变回变数比较高，分别为 11983(TA98) 和 3030(TA100) Rev/Nm³，而燃烧型煤时排放烟尘的回变数比较低，分别为 6676(TA98) 和 2206(TA100)。图 4 表示烟尘粒径和直接致突变性的关系，由图可见，烟气和飘尘的直接致突变性之和比降尘高 5—6 倍。

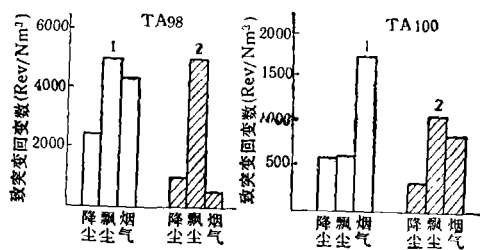


图4 燃煤锅炉排放烟尘粒径和直接致突变性的关系
1. 原煤 2. 型煤

三、小 结

1. 本文将燃煤锅炉所排放的烟尘按粒径大小分别收集为降尘、飘尘和烟气三部分，其中飘尘和烟气的粒径大部分小于 $4\mu m$ ，属于可吸入烟尘。这种较大型工业锅炉燃烧型煤时排放烟尘总量，也和通常中小型锅炉一样，皆比烧原煤时排放总尘量减少约 50—60%。

2. 这种较大型工业锅炉由于煤在其内燃烧比较完全，比通常中小型锅炉排放多环芳烃的含量低。多环芳烃在烟气中分布的规律是：低环的多环芳烃大多分布在烟气中，高环的多环芳烃大多分布在飘尘中，多环芳烃在降尘内相对含量最少。

3. 燃煤锅炉所排放的降尘、飘尘和烟气这三种不同粒径的烟尘中，飘尘和烟气的直接致突变性之和远高于降尘，由于飘尘和烟气的颗粒细，能较长时间滞留在呼吸带，因而对人类健康的影响也大。当型煤在锅炉内燃烧时，所排放烟尘的总回变数比烧原煤时低。

致谢 本工作得到沈迪新、金祖亮同志的帮助，烟尘粒径和 Ames 试验分别由本中

心曹福仓和竺迺恺等同志协助测定,所用型煤由中国矿业大学北京研究生部提供,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 沈迪新等,环境科学, 5(2),10—14(1984).
- [2] 崔文炬等,环境化学, 8(2),55—61(1989).
- [3] 姚渭溪,环境科学 7(3),77—88(1986).
- [4] Natusch D. F. S. et al., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, 7th International Symposium on PAH, pp. 951—959, Marcus Cooke/Anthony J. Dennis, 1983.
- [5] Kin Sing Chiu et al., *ibid.*, pp. 319—339, 1983.
- [6] Roy L. Bennett et al., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, 3rd International Symposium on PAH pp. 419—428, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan 1979.
- [7] 姚渭溪等,环境科学, 6(5),2—5(1985).
- [8] Sontag J. M., *Carcinogens in Industry and Environment*, pp. 181—184, Marcel Dekker, Inc., New York, 1981.
- [9] Ames B. N. et al., *Mutation Research*, 31, 347 (1975).
- [10] Zhu Nai-kai et al., *Proceedings of the Third Joint Conference of Air Pollution Studies in Asian Areas*, pp. 326—336, *Japan Society of Air Pollution*, Tokyo, 1987.

(收稿日期: 1990年7月2日)

北京市不同功能区人体接触多环芳烃的生化指标——人尿中 1-羟基芘的水平*

赵振华 全文熠 田德海

(北京市环境保护科学研究所)

摘要 本文报告北京市不同功能区人尿中 1-羟基芘的测定结果,自身对照和群体测定均显示出采暖期与非采暖期的显著差别以及不同功能区样品的差异。尿中 1-羟基芘的浓度以焦化厂为最高,为其它各区的 4—25 倍,依次为工业区、商业区、居民区和对照区,证明用尿中 1-羟基芘作为人体接触环境中多环芳烃的一个生物化学指标是可行的。

关键词 1-羟基芘;多环芳烃;生化指标。

我国北方一些主要城市能源仍以燃煤为主,造成大气中致癌性多环芳烃类化合物(PAHs)的严重污染,现已广泛开展了对空气中 PAHs 的环境监测与研究,但是由于环境监测不涉及人体的吸收与代谢,因而不能表达暴露于环境中人的真实摄入量。为了评价环境中 PAHs 对人体的潜在危害,建立人体接触 PAHs 的生物监测指标就十分重要,最近的研究资料显示尿中的 1-羟基芘有可能成为评价人体接触 PAHs 的一个有用指标^[1-3],我们用动物实验和人体资料观察了尿中 1-羟基芘的排泄规律;并证明性别、年龄、吸烟与否对尿中 1-羟基芘没有显著性影

响**。在此基础上选择北京市有代表性的功能区,分别在采暖期和非采暖期测定了样品中 1-羟基芘的浓度,用数理统计方法对结果进行了分析,根据所得资料讨论了用尿中 1-羟基芘作为空气中 PAHs 的一个生物监测指标的意义。

一、材料与方法

1. 采样地点与受试人情况列于表 1 中。受试人居住的室内冬季均为暖气采暖。收集

* 本研究为北京市环保局资助项目。数理统计分析由富振英教授指导执行。

** 有关资料已正式通过鉴定,公开发表文章在出版中。

Experimental Study of Energizing Activated Sludge: Tests of Thermal Flash Pyrolysis. Liu Lifan, Zhao Shu-chang, Den Yi-zhao, Yan Cheng-wei, Chang Yu-qin (Chemical Engineering College, Dalian University of Technology, Dalian): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 2—8.

In this paper, a fresh attempt has been made in exploring thermal decomposition of activated sludge so as to make it harmless and be resources by using flash pyrolysis process. The dried surplus sludge taken from Tianjin Sewage Plant was pyrolyzed in a heat radiating furnace and kept in a below reactor for 10 min with air being cut off. In order to provide the needed heat to sustain high temperature, a series of partial combustion pyrolysis tests were carried out in the same experiments using the same feedstock. The temperature range was 550°C to 850°C. The products obtained were combustible gas (for industrial or civil use), light oil, tar and char. According to the results of the experiments, three process designs are proposed.

Key Words: activated sludge, thermal flash pyrolysis, tar.

Distribution of Particle Sizes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Emitted from the Coal-Fired Plants and Their Mutagenic Characteristics. Yao Wei-xi, Cui Wen-xuan, Xu Xiao-bai (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing) *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 9—13.

Reported in this paper are the discussions on distribution of particle sizes and PAHs emitted from a UG-35/39-M Typed boiler fired with coarse coal and briquettes respectively. The flue dust was collected separately into dust-fall, floating dust and smoke in accordance with particle sizes. It was showed that PAHs mostly existed in floating dust and smoke, i. e., low-number rings of PAHs distributed mainly in smoke while high-number ring ones in floating dust. The sum of mutagenicity of both floating dust and smoke was 5—6 times higher than that of dust-fall by Ames Test. When briquettes were substituted for coarse coal, the total floating dust emission would decrease approximately by 50—60% in weight. And mutagenicity of the emissions by burning briquettes were much lower than that by burning coarse coal. So the briquette combustion technology will be one of important measures for reducing air pollution.

Key Words: coal-fired boiler, briquette, polycyclic aromatic hydrocarbons, flue dust, mutagenicity.

A Biochemical Index for Human Exposure to Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) —Urinary 1-hydroxypyrene Level of the R-

esidents in Different Functional Districts of Beijing. Zhao Zhen-hua, Quan Wen-yi, Tian De-hai (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 13—18.

The paper reports the determination results of urinary 1-hydroxypyrene of the residents who lived in different functional districts of Beijing. The data obtained varied in different functional districts, meanwhile those of the residents themselves also varied from heating seasons to non-heating seasons. The results indicates that the level of 1-hydroxypyrene in workers' urine at the coke-oven plant is the highest of all the residents, it is about 4—25 times higher than those who lived in other districts. The order is as follow: industrial district > commercial district > residential district > scenic district. So, it is suggested that 1-hydroxypyrene be a biochemical index for human exposure to PAHs.

Key Words: 1-hydroxypyrene, polynuclear aromatic hydrocarbon, biochemical index.

Research on Control of Garbage Leaching Liquor in A Landfill Site. Liu Dong (Wuhan Municipal Institute of Environmental Sanitation): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 18—23.

By field investigation and simulated experiments, the oxidation pond beside Guozikou (a garbage landfill site) and the characteristic of leaching liquor from the dumps were examined. Its pollution characteristics and degradation as well as pollution load and distribution in the pond were studied. According to the results obtained, three measures are offered to control pollution of the liquor.

Key Words: garbage landfill site, leaching liquor, oxidation pond.

The Effects of Simulated Acid Rain on the Behavior of Cu and Cd in Soils and Their Acute Toxicity. Xie Si-qin, Zhou De-zhi, Gu Zong-lian, Wu Liu-song (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 24—28.

The basic emphasis of this work is to research the behavior of Cu and Cd in red soil, yellow brown soil and black soil and their acute toxicity under simulated acid rain conditions. The experimental results were as follows: (1) The simulated acid rain had some influence upon leaching of Cu and Cd in soil. As the acidity of precipitation was increased, Cu- or Cd-leaching amounts were increasing. However, the increased level differed from variant soil and concentrations of the metals added to soil. Under the condition of same acidity, Cu or Cd amounts