

BAKI 法在大气采样条件下测得结果与紫外光度法基本一致。

四、结 论

BAKI 法在大气采样条件下,与紫外光度法测定结果基本一致。即该法用于大气臭氧监测时,准确度较高;稳定性好。吸光度对温度,放置时间均不敏感,也没有二次产物生成,故该法用于大气臭氧监测时是稳定的。BAKI 法的缺点是吸收效率比较低,因此用于大气 O₃ 监测时,必须采用双管串接采样,并应对吸收效率加以校正,否则结果将偏低。

BAKI-淀粉法的主要优点是采样吸收效率高,一般均在 97% 以上,故该法用于大气 O₃ 监测时,单管吸收即可;该法的主要缺点是重现性差,原因有两点,一是淀粉与碘形成的

蓝色络合物的热稳定性差,颜色随环境温度的变化呈现一种复杂的情况,很难予以校正;二是有二次产物生成,而二次产物的生成量以及与碘离子作用的程度又随采样一放置的温度、时间等条件变化,在大气采样时,要严格控制这些条件是非常困难的。重现性差,准确度就无法保证。

李孝珍、白玉华同志参加了部分实验工作,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Hodgeson, J. A. et al., *Pis-264232*(1977).
- [2] Flamm, D. U., *Environ. Science & Technol.*, **11** (10), 978(1977).
- [3] 杨林肯等,中国环境科学,6,66(1982).
- [4] *Annu. Meet. —Air Pollution Control Assoc.*, Vol.4, No.53.4, 1978.

锅炉烧型煤时的烟气排污评价

沈迪新 姚渭溪 李玉琴 曹美秋 王玉荣 何占元 何宇联

(中国科学院环境化学研究所)

我国现有工业锅炉约十八万台,年耗煤量两亿多吨。燃烧中排放的大量烟尘、BaP、SO₂、NO_x、CO 和其他有机、无机污染物,是我国大气污染的主要来源之一。因此,人们在研究大气污染防治对策的同时,首先要了解和研究污染物的来源与特性。国内对烟道气的测试尚未有系统的报道(只有对其中少数几种污染物浓度进行过间断测定),缺少可供全面评价的数据。

本文介绍了对混煤、块煤和型煤进行燃烧对比试验的结果。在锅炉额定负荷及稳定工况下,测定了锅炉的热工特性和烟气中的烟尘、BaP、CO、CO₂、SO₂、NO_x、HC、烟度等污染物的含量。试验结果表明:锅炉燃烧每吨混煤排放一氧化碳 10.42 公斤,氮氧

化物 4.61 公斤,二氧化硫 5.28 公斤,苯并(a)芘 2.7×10^{-7} 公斤,烟尘 23.7 公斤。如果采用添加 6—8% 沥青作粘结剂的型煤,燃烧时排放的 BaP 略有减少,而排放的烟尘则比混煤减少约一倍左右(12.7 公斤)。所以锅炉改烧型煤即能节煤又能减少污染,是一种较好的燃料。

试 验

一、煤种

试验所用的混煤、块煤和型煤均为大同煤。其中型煤添加 6—8% 沥青作粘结剂,机械加工成扁椭圆形(三个方向的尺寸为 45 × 35 × 28 毫米)。三种煤的筛分组成见表 1。

二、热工试验

表 1 煤的筛分组成

| 粒 级 (mm) | 混煤 (%) | 块 煤 (%) | 型 煤 (%) |
|-------------|-----------|------------|------------|
| 750 | 0 | 7.93 | 0 |
| 50-25 | 4.08 | 10.36 | 88.19 |
| 25-13 | 44.84 | 54.50 | 0 |
| 13-6 | 22.10 | 16.77 | 6.45 |
| 6-3 | 12.96 | 2.58 | 2.74 |
| 3-1 | 3.11 | 0.87 | 1.32 |
| <1 | 12.88 | 6.99 | 1.30 |
| 合计 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

试验采用开封锅炉厂制造的 RZL-250-10/130 链条炉排锅炉,额定发热量为 250×10^4 千卡/小时。按照一机部部颁标准的规定^[1],进行锅炉运行试验,并对规定的热工项目进行测定。

三、采样

1. 采样点的布置 烟气、烟尘、BaP 及烟度采样点设在省煤器下方。由于 BaP 在烟道气中常常粘附在烟尘的表面而随之排出,同时旋风分离器将大颗粒烟尘(飞灰)除去时,也会随之除去一部分 BaP,因此,在旋风分离器后的烟道上,又设置了一个 BaP 采样口,以便监测由烟囱直接排入大气的 BaP。

2. 采样方法 BaP 的采样是通过一根 $\phi 10\text{mm}$ 的不锈钢管将部分排气引出,控制一定流量,经保温滤膜过滤与常温吸附的采样装置采样(采样方法是参照 EPA 方法 5 而设计的^[2])

CO、CO₂、HC 的采样是用一根 $\phi 8\text{mm}$ 的不锈钢管(该管一端封闭,离封端 130 mm、

表 2 各种污染物和氧气的分析方法

| 分析项目 | 分析方法 | 仪 器 型 号 | 相对标准偏差* (%) |
|-----------------|--------|------------------------------------|-------------|
| CO | 非分散红外法 | FP, 内燃机红外分析仪,自动记录 | ±15.4% |
| CO ₂ | 同上 | 同上 | ± 7.3% |
| HC | 同上 | 同上 | ±34.2% |
| SO ₂ | 电导法 | YJ-QZ 型 SO ₂ 自动测定仪,自动记录 | ±11.5% |
| NO _x | 电化学法 | G-NO _x 测定仪,自动记录 | ±10.5% |
| O ₂ | 热磁氧气法 | QZS-5101 热磁式氧气分析仪,自动记录 | |
| BaP | 高压液相色谱 | 日本岛津 LC-3A 高压液相色谱仪 | ±29.5% |
| 烟度 | 比色法 | FOD-101 排气烟度计 | |
| 烟尘 | 称量法 | YC-1 型烟尘测试仪 | ±16.4% |

* 采用同一批蜂窝煤^[1],重复 6 次测定的结果。

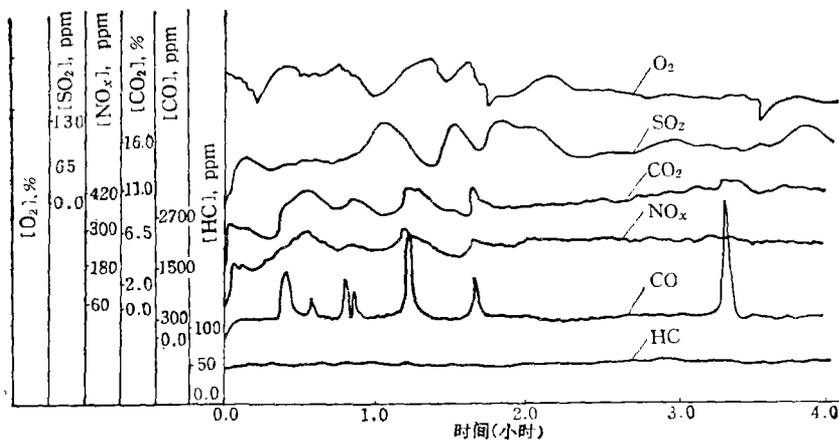


图 1 锅炉燃烧混煤的排污过程

240 mm 和 350 mm 处,各开一个 $\phi 5$ mm 的小孔,作为采集平均浓度之用.),该管开口端用 $\phi 10$ mm 聚乙烯管连接到测定仪器上,并由记录仪记录锅炉运行全过程的排污情况。

O₂、NO_x 与 SO₂ 采样方法与上述方法相同,分别与各测定仪器连接,记录全过程。

烟尘采样是由烟尘采样器和皮托管联用,等速内部采样法采样,烟尘收集在玻璃纤维滤筒内。

四、分析方法

各种污染物与氧气的分析方法列于表 2 中。

五、计算方法

污染物的浓度是连续测定的,因此,所得浓度-时间曲线是波动起伏的,计算时把曲线下的面积分割成若干个梯形,然后逐个计算

梯形面积,再相加而得。

因为所有采样点均在引风机的前方,采样均为负压操作,所以在计算浓度时要压力校正。

结 果 和 讨 论

一、混煤、块煤和型煤三种燃料的元素分析和工业分析的计算结果列于表 3。

二、锅炉燃烧混煤、块煤和型煤的运行工况详见表 4。

三、锅炉在额定负荷和稳定工况下,我们测得烟道气中各种污染物的排放浓度,如表 5 所示。

按上述计算方法计算排放系数,其结果列于表 6。从表 6 结果可以看出,三种煤品中 BaP 的排放系数在 0.9×10^{-7} 到 2.8×10^{-7}

表 3 燃料特性的测定与计算结果*

| 测定值 测定项目 | 煤 品 | | 混 煤 | | 块 煤 | | 型 煤 | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|---|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 燃料应用基元素碳 (%) | 63.68 | 63.60 | 65.20 | 64.28 | 69.73 | 69.53 | | |
| 氢 (%) | 3.52 | 3.51 | 3.78 | 3.72 | 3.68 | 3.84 | | |
| 氧 (%) | 8.45 | 8.44 | 7.95 | 7.84 | 7.54 | 7.52 | | |
| 硫 (%) | 0.38 | 0.38 | 0.52 | 0.51 | 0.44 | 0.44 | | |
| 氮 (%) | 0.73 | 0.73 | 0.73 | 0.72 | 0.82 | 0.81 | | |
| 燃料应用基灰分 (%) | 8.8 | 9.45 | 13.52 | 13.90 | 10.57 | 11.78 | | |
| 水份 (%) | 14.44 | 13.89 | 8.30 | 9.03 | 7.04 | 6.08 | | |
| 煤可燃基挥发物 (%) | 31.71 | 31.95 | 32.19 | 31.87 | 34.72 | 34.35 | | |
| 煤的应用基低位发热值 (kcal/kg) | 5762 | 5745 | 5947 | 5872 | 6385 | 6423 | | |
| 煤的焦渣特征分类 | | | | | 2 | 2 | | |

* 分析数据由煤炭部煤炭化学所提供。

表 4 锅炉燃烧工况

| 测定值 测定项目 | 煤 品 | | 混 煤 | | 块 煤 | | 型 煤 | | |
|-------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|--|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | |
| 测定 工况 | 燃煤量 (kg/h) | 594 | 600 | 638 | 644 | 471 | 500 | | |
| | 排烟过剩空气系数 | 2.31 | 2.36 | 2.35 | 2.42 | 2.52 | 2.71 | | |
| | 标态烟气量 (Nm ³ /h) | 9165 | 9348 | 10208 | 10471 | 8572 | 9735 | | |
| | 负荷率 (%) | 95.10 | 93.31 | 108.3 | 112.3 | 97.5 | 101.5 | | |
| | 热效率 (%) | 69.22 | 67.68 | 71.76 | 74.26 | 81.43 | 79.00 | | |

表 5 锅炉燃煤烟气浓度的测定结果

| 测定项目 | | 煤 品 | | 混 煤 | | 块 煤 | | 型 煤 | |
|------|-----------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| | | 测定值 | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 烟 | CO | 平均, (ppm) | 650 | 328 | 608 | 361 | 346 | 589 | |
| | | 范围, (ppm) | 210-3000 | 210-2910 | 180-3000 | 150-1710 | 200-1650 | 210-3000 | |
| | CO ₂ | 平均, (%) | 8.43 | 8.71 | 8.31 | 8.53 | 8.48 | 7.58 | |
| | | 范围, (%) | 6.4-11.04 | 6.88-11.12 | 6.88-10.24 | 6.7-10.4 | 6.64-10.5 | 6.4-9.28 | |
| 气 | NO _x | 平均, (ppm) | 190 | 250 | 107 | 120 | 174 | 123 | |
| | | 范围, (ppm) | 180-300 | 150-295 | 78-168 | 72-192 | 140-245 | 66-192 | |
| 浓 | SO ₂ | 平均, (ppm) | 100 | 176 | 100 | 102 | — | 120 | |
| | | 范围, (ppm) | 64-130 | 140-200 | 85-133 | 75-125 | — | 70-163 | |
| 度 | HC | 平均, (ppm) | 70 | 75 | 50 | 100 | 63 | 50 | |
| | | 范围, (ppm) | 75-150 | 50-100 | 25-75 | 50-150 | 50-75 | 25-75 | |
| 度 | O ₂ | 平均, (%) | 12.0 | 12.9 | 12.2 | 13.1 | 13.3 | 13.3 | |
| | | 范围, (%) | 9.5-14.3 | 10.7-14.3 | 9.4-13.3 | 11.8-14.1 | 11.4-13.9 | 11.2-14.2 | |
| 度 | BaP | 旋风分离前(g/Nm ³) | 31.5×10 ⁻⁹ | 25.7×10 ⁻⁹ | 13.0×10 ⁻⁹ | 8.8×10 ⁻⁹ | 19.8×10 ⁻⁹ | 16.2×10 ⁻⁹ | |
| | | 旋风分离后 | 18.4×10 ⁻⁹ | 16.4×10 ⁻⁹ | 7.2×10 ⁻⁹ | 5.2×10 ⁻⁹ | 13.0×10 ⁻⁹ | 8.6×10 ⁻⁹ | |
| | 烟尘 | g/Nm ³ | 1.143 | 1.883 | 0.731 | 1.161 | 0.755 | 0.594 | |
| | 烟度 | % | 4-7 | 6-8 | 2-3 | 3-4 | 3 | 2-4 | |

表 6 锅炉燃煤烟气的排放系数测定结果*

| 测定项目 | | 煤 品 | | 混 煤 | | 块 煤 | | 型 煤 | |
|----------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|---|
| | | 测定值 | | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 排 放 系 数 (kg/t) | CO | 原煤 | 13.65 | 7.183 | 14.22 | 7.41 | 8.649 | 13.00 | |
| | | 换算到标准煤 | 24.16 | 8.763 | 16.74 | 8.83 | 9.48 | 14.17 | |
| | CO ₂ | 原煤 | 2656 | 2722 | 2633 | 2672 | 3059 | 3184 | |
| | | 换算到标准煤 | 3227 | 3315 | 3098 | 3185 | 3353 | 3470 | |
| | NO _x ** | 原煤 | 4.24 | 4.98 | 2.40 | 2.90 | 4.20 | 3.45 | |
| | | 换算到标准煤 | 5.17 | 5.97 | 2.80 | 3.45 | 4.61 | 3.76 | |
| SO ₂ | 原煤 | 3.44 | 7.12 | 4.97 | 5.06 | — | 6.12 | | |
| | 换算到标准煤 | 4.19 | 8.67 | 5.85 | 6.04 | — | 6.67 | | |
| HC | 原煤 | 0.96 | 0.78 | 0.65 | 1.06 | 0.78 | 0.68 | | |
| | 换算到标准煤 | 1.17 | 0.96 | 0.76 | 1.27 | 0.86 | 0.74 | | |
| BaP*** | 原煤 | 2.8×10 ⁻⁷ | 2.6×10 ⁻⁷ | 1.2×10 ⁻⁷ | 0.9×10 ⁻⁷ | 2.4×10 ⁻⁷ | 1.7×10 ⁻⁷ | | |
| | 换算到标准煤 | 3.5×10 ⁻⁷ | 3.1×10 ⁻⁷ | 1.4×10 ⁻⁷ | 1.0×10 ⁻⁷ | 2.6×10 ⁻⁷ | 1.8×10 ⁻⁷ | | |
| 烟尘 | 原煤 | 17.64 | 29.75 | 11.70 | 18.87 | 13.74 | 11.57 | | |
| | 换算到标准煤 | 21.43 | 36.24 | 13.77 | 22.49 | 15.06 | 12.61 | | |

* 锅炉在额定工况下。

** 以 NO₂ 分子量换算。

*** 以旋风分离器分离之后即将排入烟囱时的 BaP 量来计算。

kg/t 之间, 相差不很大。而型煤的 BaP 排放系数比混煤略低。

烟尘的排放系数, 型煤与块煤相接近, 明显地比混煤要低, 约减少了一倍多。

三种煤品的 CO 排放系数在 7.18—13.65 kg/t 之间,变化不很大。

HC 排放系数在 0.74—1.27 kg/t 之间,型煤最低,混煤最高,块煤在二者之间。

NO_x 与 SO₂ 的排放系数与煤的加工形成无关,而与原煤含硫含氮有关,NO_x 还与燃烧温度有关。

根据煤的含硫量(表 3)和 SO₂ 的排放系数(表 6),计算煤中硫转化成 SO₂ 的转化率为 50—70%。

小 结

1. 建立了锅炉烟气中 BaP、CO、CO₂、NO_x、SO₂、HC、O₂、烟尘、烟度等采样与分析方法。

2. 添加 6—8% 沥青作粘结剂的型煤,燃

烧时排放的 BaP 并未增加;而烧型煤比烧混煤的烟尘量减少一倍多;HC 和烟度也有明显的降低。因此,烧型煤比烧混煤能减少环境的污染,尤其是能减少烟尘。

3. 测得的锅炉烟气中各污染物的排放系数可供大气质量评价之用。

本试验所用型煤由矿业学院研究生部研制,北京矿务局门头沟矿综合厂提供;锅炉由中国科学院力学研究所提供;热工数据由清华大学热能系测定。在此一并致以谢意。

参 考 文 献

[1] 工业锅炉热工试验, JB2829—80, 中华人民共和国第一机械工业部部颁标准。
 [2] Federal Register, EPA 36(347), 24888, 1971.
 [3] 沈迪新, 姚渭溪等, 中国环境科学, 2 (4), 43, (1982)。

北京大气中飘尘 (<10μm) 与元素浓度的变化规律

汪安璞 杨淑兰

(中国科学院环境化学研究所)

大气中的颗粒物有固态的和液态的,其粒径从几十个埃到几百个微米,差别很大。这与其来源、形成机制、物理化学性质及其在环境中的行为有密切关系。经研究表明^[1],对人体健康影响较大的颗粒物,其粒径小于 10 μm 的,称之为“飘尘”。许多有害物质如 Pb、Cd、Cr、Ni 等金属元素、苯并(a)芘、硝基多环芳烃等有机物均集中在 <2 μm 的细粒部分。近年来许多国家在大气颗粒物监测项目中要求对飘尘进行测定(用小容量采样器),这方面工作我国还没有普遍进行。为此,了解北京大气中飘尘的浓度及其元素含量与时空变化规律,对了解该地区大气污染的程

度、评价大气环境污染的影响有其现实的意义。

我们用全天候 L-20 型小容量飘尘采样器(日本柴田公司)于 1981 年在北京七个地区(首钢、焦化厂、东单、有色院、中关村、环化所和怀柔水库)按季度进行采样。采样器是用多层板粒度分离装置使 >10 μm 的颗粒分离掉。流量为 20 升/分,用圆形 1 号测尘滤膜,直径为 55mm。采集空气量每次约 4.8 立方米。为了便于比较,在各采样点同时用 HVC-1000 型标准大容量采样器(日本柴田公司,流量 1000 升/分)采集总颗粒物(TSP)。现将所得结果讨论如下。