

科研报告

锅炉燃烧型煤排放苯并(a)芘的评价

姚渭溪 李玉琴 董淑萍 朱妙英

(中国科学院环境化学研究所)

近几年来,我国陆续开展了机车锅炉和采暖锅炉燃烧型煤的试验研究,取得了节能和减少污染的双重效益^[1]。试验所用的型煤,其粘结剂多是采用焦油沥青。虽含大量致癌性苯并(a)芘(BaP)类多环芳烃^[2],但从多次试验结果看,锅炉燃烧型煤时烟气中BaP含量较烧原煤时有所降低。那么,除了不同炉型和煤种外,锅炉不同燃烧工况又会对BaP排放量有何影响?锅炉房室内空气质量又将会发生多大的变化?这些都是人们所关心的问题。为此,我们在采暖锅炉燃烧型煤节能和排污评价的基础上,继续在工业锅炉上进行试验,进一步作BaP排放量的考察,取得了不同燃烧工况下的试验数据和对锅炉房室内空气质量影响的定量结果,为锅炉燃烧型煤的排污评价和防治煤烟型大气污染提供部分科学依据。

一、试验部分

1. 煤种

一种是原煤(即混烟煤 I 号):由两种烟煤按一定比例混合而成。

另一种是型煤:由上述原煤再加 8% 的焦油沥青作粘结剂和一定量 CA-843 型固硫剂热压成型。

2. 锅炉烟道与采样点的布置

试验用锅炉为 KZL-2-8 型快装链条炉,额定蒸发量 2 吨/小时。附近还安装有另一台采暖锅炉,两台锅炉的排烟是分别经过各

自旋风除尘器后,再经横烟道最后汇合到主烟囱下部,共用一个近 30 米高的主烟囱排烟。BaP 采样点的选择是参照《烟气测试技术》的要求^[3]和工业锅炉测试现场的具体情况,布置在旋风除尘器之后通向主烟囱之前的一段横烟道上(图 1)。

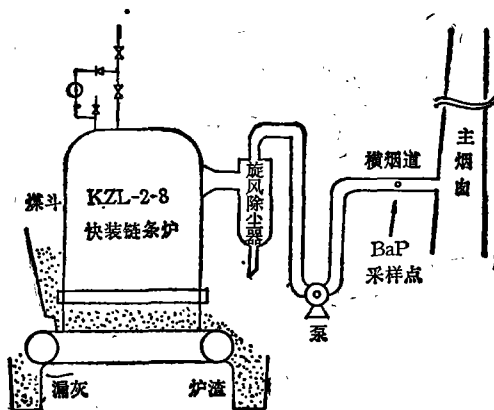


图 1 锅炉采样位置示意图

3. 采样方法

烟道气中 BaP 的采样方法,目前国际上还未规定统一标准,通常沿用美国环保局(EPA)在 1971 年提出测定烟尘中颗粒物的标准方法(方法 5)^[4],再加以进一步改进,常是在方法 5 的装置内再增加一级吸附装置,并用冷凝装置以除去水分,作为测定烟道气中 BaP 等多环芳烃的方法^[5-7]。也有人采用增加稀释烟气的装置^[8]。

目前,我国未订出从烟道气中采集和分析 BaP 的统一标准方法。本试验中,我们使

用了下列采样方法(图 2),并做到了;等速采样、连续采样、分级收集等几项要求。在部分试验中,我们也对烟气稀释法进行了对比试验,取得了一些初步数据。

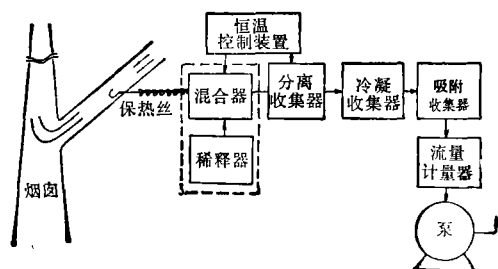


图 2 采样方法示意图

4. 分析方法

将各级收集器中收集的样品,分别经过预处理以后,用带荧光检测器的高效液相色谱仪作分离,定性鉴定和定量测定。

二、测试结果

1. 在负荷率相同时,锅炉燃烧型煤比烧原煤的烟道气中 BaP 含量低(表 1)。

由表 1 可见,不论是原煤还是型煤,当负荷率低时,煤烟中 BaP 的排放浓度都比负荷率高时大。但是,在相同负荷率时,锅炉燃烧型煤的煤烟中 BaP 的排放量比烧原煤时有所下降。在额定负荷时,烧型煤平均比烧原煤

表 1 燃煤锅炉烟气中 BaP 的排放量

锅炉工况		型 煤		原 煤		型煤比原煤减少 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	包括节煤率共减少 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	减少百分率(%)		
		$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{kg 煤}$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{kg 煤}$			绝对值	三种负荷平均值	额定负荷平均值
低负荷		17.1	2.27	40.0	5.88	3.61	4.15	70.5	42.3	44.7
额定负荷	1	11.9	1.47	19.5	2.27	0.80	0.92	40.5		
	2	10.4	1.28	19.4	2.23	0.95	1.09	48.9		
超负荷		10.1	1.26	12.5	1.37	0.11	0.13	9.5		

下降约 42%。

2. 在锅炉封火期间,烧型煤时烟气中 BaP 浓度比烧原煤时高。

在封火后的两小时内,我们分别连续地测定了烧型煤和原煤时烟气中 BaP 的浓度

表 2 封火期间烟道气中 BaP 浓度

煤种	BaP	排放浓度 ($\mu\text{g}/100\text{Nm}^3$)		
		I	II	平均值
原 煤		117	642	380
型 煤		726	—	726

(表 2)。

由表 2 可见,锅炉不论是烧型煤还是烧原煤,在封火期间,烟气中 BaP 的浓度都比燃烧期间有大幅度的回升,约升高 20—30 倍。但是封火期间烟气流量不大,为燃烧期间流量的 1/30 左右,所以对环境的影响较小。就这两个煤种而言,封火期间烧型煤的烟气中 BaP 浓度比烧原煤时高,为此建议烧型煤的锅炉也采用原煤来封火或其他办法加以解决。

3. 在漏灰和炉渣中锅炉烧型煤较之烧原煤 BaP 含量为高。

燃煤锅炉所排放的 BaP,除了由烟道气中排放到大气中外,还有一部分残留在漏灰

和炉渣之中,作为垃圾处理。锅炉燃煤时排放 BaP 在烟气、漏灰和炉渣中的比例如表 3 所示。

表 3 燃煤锅炉排放 BaP 在烟气、漏灰和炉渣中的比例

煤种	分配比	烟气中 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ 燃煤)	漏灰中 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ 燃煤)	炉渣中 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ 燃煤)
原 煤	I	2.27	1.01	0.0214
	II	2.23	1.20	0.0256
型 煤	I	1.47	2710	2.87
	II	1.28	2270	2.41

由表 3 可见,锅炉燃烧型煤时,其烟气中 BaP 的排放量比烧原煤时低,但是其漏灰和炉渣中的 BaP 排放量比烧原煤时高由于型煤的漏灰量只有其燃煤量的千分之一左右,所以对环境的影响也相应地小一些。

4. 锅炉房内空气中 BaP 的浓度 烧型煤时比烧原煤时低(表 4)。

表 4 锅炉房内空气中 BaP 的浓度

煤 种	BaP 在空气中浓度 ($\mu\text{g}/100\text{Nm}^3$)		
	I	II	平均值
原 煤	5.43	12.4	8.92
型 煤	3.34	4.92	4.13

由表 4 可见,锅炉燃烧型煤时,室内空气中 BaP 的平均浓度为 $4.13\mu\text{g}/100\text{Nm}^3$ 。比烧原煤时平均浓度 $8.92\mu\text{g}/100\text{Nm}^3$ 还有所降低。

三、讨 论

1. BaP 降低的原因

锅炉燃烧型煤比燃烧原煤时煤烟中 BaP 浓度有所降低的原因,可能是燃烧型煤时更

易满足 BaP 的热解条件。一般说来, BaP 等多环芳烃类的化合物在氧气量充分、温度高,停留时间较长的条件下易被热解^[9,10]。例如,在有鼓风条件下,炉温 800°C 以上,停留时间 3.5—4 秒时, BaP 能大部分被热解^[10]。锅炉燃烧型煤时,炉膛温度一般在 $1000-1040^\circ\text{C}$,比烧原煤时要高 100°C 左右,同时,这次试验的型煤活化表面 ($\alpha = 51.3\%$) 比原煤 ($\alpha = 25.2\%$) 大了一倍,也有利于 BaP 的热解。

2. 关于焦油沥青粘结剂的问题

型煤有多种粘结剂,焦油沥青仅是属于憎水性粘结剂中的一种。虽然其工艺性能比较好,但是,焦油沥青内 BaP 的含量比原煤高。例如,我们这次试验所用的原煤,其内 BaP 含量为 $0.05\text{g}/\text{kg}$,当掺入 8% 的焦油沥青作粘结剂制成型煤后,其内的 BaP 含量则增高了 30 倍左右达 $1.54\text{g}/\text{kg}$,这就引起了人们的关注。由于型煤在锅炉内燃烧比较充分, BaP 易被热解,因此型煤在锅炉内燃烧时,其烟气中 BaP 的排放量不仅没有比烧原煤时增高,而且还有所下降,这对于降低煤烟型的大气污染有一定的作用。

3. 关于测定方法的精度

烟道气中 BaP 含量的测定误差,可以分为采样误差和分析误差两部分。由于分析误差比较小^[11],因此,它主要取决于采样方法的误差。我们的采样方法是在以往研究蜂窝煤和柴油发动机的排烟烟道气基础上,对 BaP 含量测定方法的进一步发展^[11-13]。用这种方法测定蜂窝煤烟道气中 BaP 含量时,用五次平衡试验的测定结果计算,其相对平均偏差为 $\pm 2.2\%$ ^[11]。

4. 不同炉型和煤种的测定结果相近

这次测定的结果与 1982 年在 RZL-250-10/150 型采暖锅炉上测定的结果相比, BaP 的排放浓度降低的百分率两者相近(表 5)。

5. 不同单位在不同炉型上测定的结果有相同的规律性

测定结果与国内一些兄弟单位发表的有

表 5 不同煤种和锅炉的测定结果

时 间	炉 型	煤 种	负荷率	BaP 浓度 ($\mu\text{g}/100\text{Nm}^3$)		
				型 煤	原 煤	降低百分率
1982.12	RZL-250-10/150	“大同”	额定	1.6—2.0	2.6—3.2	37.9%
1984.7	KZL-2-8	“混烟煤 I 号”	额定	9.4—10.7	17.5—17.6	44.7%

表 6 不同单位同类试验测定结果比较

时 间	地 点	测试单位	锅炉型号	使用型煤后 BaP 平均下降百分率
1984.7	北京七一棉纺厂	中科院环化所	KZL-2-8	42.2%
1982.5	双鸭山矿务局	沈阳市环保所	3458 前进型机车锅炉	81.4%
1983.7	苏家屯—尖山线	铁道部劳卫所	703 前进型机车锅炉	60.8%
1983.9	环型线	铁道部劳卫所	6191 前进型机车锅炉	75.9%

关同类测定结果,有着相同的规律性,即锅炉燃烧型煤与烧原煤相比,烟气中 BaP 的含量都有所下降(表 6)。另外,与国外发表的测定结果也比较接近^[14]

四、结 语

1. 锅炉燃烧清洁固体燃料(用 8% 的焦油沥青作粘结剂的型煤)时烟道气中 BaP 排放量,比燃烧原煤平均降低 40% 左右。

2. 在封火期间,燃烧型煤的锅炉烟道气中 BaP 浓度比燃烧原煤时浓度高,由于封火的条件受许多因素的控制,建议探索合理的封火措施。

3. 锅炉燃烧型煤时,锅炉房内空气中 BaP 浓度比燃烧原煤时有所降低。

4. 锅炉烟道气中 BaP 的采样,目前国内外皆没有颁布标准方法,我们使用等速采样、连续和分级收集等技术,测定结果与国内外报道比较接近。

本工作得到庄亚辉、徐晓白、沈迪新,金祖亮和黄忠诚等同志的热情支持和帮助,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 沈迪新等,环境科学,5(2),10(1984)。
- [2] 程元恺,致癌性多环芳烃,人民卫生出版社,1981年。
- [3] 中国医学科学院卫生研究所,烟气测试技术,人民卫生出版社,1982年。
- [4] Federal Register, EPA, 36 (347), (1971) 24888.
- [5] Karcher, W. *Standardisation Aspects in PAH/POM Analysis*, 7th International Symposium on PAH 127—129 (1983).
- [6] Little, A. D., *EPA/IERL-RTP Procedures for Level 2 Sampling and Analysis of Organic Materials*, PB 293800.
- [7] Knight, C. V. et. al., *PAH and Associated Organic Emissions for Catalytic and Noncatalytic wood Heaters*, 7th International Symposium on PAH 689—710 (1983).
- [8] Hanson, R. L. et. al., *Characterization of Potential Organic Emissions from a Low-Btu Gasifier for Coal Conversion*, 3rd International Symposium on PAH 3—19 (1979).
- [9] Rubey, W. A. et. al., *Thermal Decomposition Behavior of Selected PAH* 7th International Symposium on PAH 1047—1056 (1983).
- [10] 钟晋贤等,环境化学,1(1),50(1982)。
- [11] 姚渭溪等,环境化学,3(1),38(1984)。
- [12] 姚渭溪等,环境化学,2(2),22(1983)。
- [13] 姚渭溪等,环境科学,5(4),83(1984)。
- [14] Thomas Ramdahl, *PAH Emission from Various Sources and Their Evolution Over the Last Decades, Mobile source emissions including polycyclic organic species*, 277—297 (1983)。