

炼焦配煤热解过程多环芳烃生成机制研究

张国强¹, 金会丽¹, 牟玲^{1,2*}, 郭改梅¹, 梁思宇¹, 张谦¹, 毕一杰¹

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024;

2. 中国辐射防护研究院核环境科学研究所, 山西太原 030006)

摘要:为探讨炼焦配煤热解过程多环芳烃(PAHs)的生成机理,采集山西某焦化厂配煤样品,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和热裂解-气相色谱-质谱联用仪(PY-GC-MS)分别对配煤中的游离PAHs和热解生成的PAHs进行分析。配煤中游离PAHs浓度为(23.6±4.5)μg/g,其中菲(29.0%)和芴(15.9%)浓度最高,环数分布以3~5环PAHs为主。配煤热解PAHs与游离PAHs的质量比为66.7,表明游离PAHs对配煤热解过程PAHs的生成影响较小,而PAHs及苯的衍生物、酚类物质等芳烃化合物,和长链或环状脂肪族化合物等前驱物经热解反应对于PAHs的生成贡献较大。配煤热解过程PAHs生成机理主要包括配煤游离PAHs的挥发释放、煤热解过程的裂解反应和缩聚反应及协同效应。

关键词:焦化过程;配煤;热解;PY-GC-MS;多环芳烃;生成机理

中图分类号:TQ520.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0256-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.042

Study on the formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons during pyrolysis of coking blended coal

ZHANG Guo-qiang¹, JIN Hui-li¹, MU Ling^{1,2*}, GUO Gai-mei¹, LIANG Si-yu¹,
ZHANG Qian¹, BI Yi-jie¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Institute of Nuclear Environmental Science, China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

Abstract:To investigate the formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the pyrolysis process of coking blended coal, blended coal samples were collected from a coking plant in Shanxi Province. The free PAHs in the blended coal and the PAHs generated from pyrolysis were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PY-GC-MS), respectively. The concentration of free PAHs in blended coal was 23.6±4.5 μg/g, with the highest concentrations of Phe (29.0%) and Flu (15.9%). The number of rings was mainly 3-5 ring PAHs. The ratio of pyrolysis PAHs to free PAHs in blended coal is 66.7, indicating that free PAHs have little effect on the formation of PAHs during blended coal pyrolysis, while aromatic compounds such as PAHs and benzene derivatives, phenols and long-chain or cyclic aliphatic compounds can be used as precursors to contribute to the formation of PAHs through pyrolysis reaction. The formation mechanism of PAHs in the pyrolysis process of blended coal mainly includes the volatilization and release of free PAHs in blended coal, the cracking reaction of coal pyrolysis process, the polycondensation reaction and the synergistic effect of blended coal pyrolysis process.

Key words: coking process; blended coal; pyrolysis; PY-GC-MS; polycyclic aromatic hydrocarbons; formation mechanism

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类典型的持久性有机污染物,在环境中分布广泛且难以降解,并具有显著生物蓄积性和三致性(致癌、致畸、致突变)^[1-2],同时还会与大气中的其他污染物发生二次反应,转化成致癌或诱变作用更强的有机化合物(如二噁英)^[3],对环境和人体健康构成严重威胁。

炼焦是重要的煤转化形式之一。众所周知,中国是主要的焦炭生产和出口国,2021年中国焦炭产量为4.64亿t,占全球焦炭总产量的65.7%^[4]。炼焦是以烟煤为原料在隔绝空气的条件下高温热解(1000℃),最终产生焦炭、焦油和煤气的过程^[5]。焦化过程为PAHs生成提供了有利条件,研究表明,除家庭燃煤和生物质燃烧外,炼焦已成为PAHs的

收稿日期:2025-12-01;修回日期:2026-03-20

基金项目:山西省重点研发计划项目(202402020101002)

作者简介:张国强(2000-),男,硕士生,769425012@qq.com;牟玲(1983-),女,博士,教授,研究方向为大气污染防治,通讯联系人,muling@tyut.edu.cn。

重要排放源,约占我国 PAHs 排放总量的 15%^[6]。焦化过程伴随着复杂的化学反应,主要包括裂解和缩聚两大类^[7]。实际炼焦过程中,为了生产符合质量要求的焦炭,通常要把 4~5 种烟煤按适当比例进行配煤^[8]。研究表明不同变质程度煤共热解时存在协同作用,影响 PAHs 的生成和释放^[9]。然而,目前针对煤热解过程 PAHs 生成机制的研究仅限于单一煤种^[10-11],未见关于炼焦配煤热解过程 PAHs 来源及生成机制的研究。

本研究以山西典型焦化厂为研究对象,通过采集炼焦配煤样品,分析配煤样品中游离 PAHs 及不同热解温度下 PAHs 的分布特征,探讨了配煤热解过程 PAHs 的生成机理。研究结果将为我国焦炭行业有效控制 PAHs 污染排放奠定理论基础,同时也为山西省转型发展中亟待解决的炼焦产业低碳发展提供重要的数据支撑。

1 实验部分

1.1 样品采集

本研究选择的焦化厂焦炭年产量为 300 万 t,炼焦时间为 25.2 h,炼焦温度为 1 100℃ 左右,焦炉高度为 7.63 m。炼焦所用配煤原料及比例为肥煤(26%~28%)、焦煤(51%~53%)、1/3 焦煤(7%~9%)、瘦煤(11%~13%)。该焦化厂采用顶装装煤方式,将混合和破碎的配煤煤粉通过炭化室顶部装煤孔装入炭化室,使用布袋除尘器对焦炉装煤和推焦时产生的烟道气中的颗粒物进行脱除。焦化厂具体参数如表 1 所示。

表 1 焦化厂具体参数

类别	参数
焦炉型号	JNDX
焦炉尺寸(长×宽×高)/m	18.8×0.59×7.63
焦炉高度/m	7.63
装煤方式	顶装
熄焦方式	干法熄焦
除尘器类型	布袋除尘
结焦时间/h	25.2
配煤比	肥煤(26%~28%)、焦煤(51%~53%)、1/3 焦煤(7%~9%)、瘦煤(11%~13%)
焦炭产量	300 万 t

根据《商品煤样人工采取方法》(GB/T 475—

2008),对该焦化厂同一批次配煤进行多个点位的样品采集,并将其进行混合,以保证采集配煤样品的代表性。为了减少配煤样品中低分子量 PAHs 的损失,将煤样研磨、筛分至 60~100 目,密封并储存在 0℃ 以下的冰箱中。本研究根据《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008)、《煤中碳和氢的测定方法》(GB/T 476—2008)、《煤中全硫的测定方法》(GB/T 214—2007)和《煤中氮的测定方法》(GB/T 19227—2008)对配煤样品做煤质分析,结果如表 2 所示。

表 2 配煤样品的煤质分析

煤样	工业分析				元素分析			
	$M_{ad}^a/$ %	$A_{ad}/$ %	$V_{daf}^b/$ %	$C_{daf}/$ %	$H_{daf}/$ %	$O_{daf}^c/$ %	$N_{daf}/$ %	$S_{daf}/$ %
配煤	0.98	10.18	19.1	84.42	6.13	5.08	3.24	1.13

注:ad 为空气干燥基;daf 为干燥无灰基。

1.2 样品预处理

为测定配煤中游离 PAHs 含量,对配煤样品进行预处理。称取 2 g 配煤样品,以二氯甲烷为溶剂索氏抽提 24 h,利用旋转蒸发器浓缩至 1 mL 左右。索氏抽提前需加入 100 μ L 浓度为 100 μ g/mL 的氘代混合标准溶液(回收率指示物,萘-d10、菲-d10、蒽-d12 和芘-d12)。使用硅胶氧化铝复合柱(体积比 2:1)对浓缩液进行纯化,取芳烃组分再次旋转蒸发至 1 mL 左右,将浓缩液转移至样品瓶中,使用氮吹仪将其定容至 1 mL,然后加入 100 μ L 浓度为 10 μ g/mL 的内标溶液(六甲基苯),最后将配煤萃取液送入气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行分析。

1.3 热解实验

为探讨配煤热解过程 PAHs 的生成特性,使用热裂解-气相色谱-质谱联用仪(PY-GC-MS)对配煤样品进行热解。称取 1 mg 焦化厂配煤样品加入热解用石英管中,煤样上下需加入适量石英棉,以防止煤样泄漏。采用快速热裂解仪(CDS 5250,美国 CDS 公司)进行热解实验,升温速率参照 Dong 等^[12]研究,设置为 20℃/ms,每个样品设置 3 个热解终温,分别为 700、900℃ 及 1 100℃。热解后,以高纯氦气(>99.99%)为载气,将裂解腔中的热解产物迅速带入 GC-MS 中,进行定性定量分析,避免热解产物的二次转化。

1.4 PAHs 分析

本研究中采用气相色谱-质谱联用仪(Agilent 7890A 型气相色谱仪串联 Agilent 5975C 质谱检测器)对美国国家环境保护局(US EPA)优控的 16 种

PAHs 进行分析,配置 HP-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 熔融石英毛细管柱,载气为高纯氦气,升温程序为初温 50℃,保持 2 min,以 15℃/min 升至 120℃,保持 5 min,以 5℃/min 升到 200℃ 保持 10 min,再以 2℃/min 升到 250℃,最后以 4℃/min 的速率升至 290℃ 并保持 15 min,进样器温度为 280℃,进样量为 2 μL,配煤热解实验中 GC-MS 采用分流进样,分流比设置为 50:1,配煤游离 PAHs 测定采用不分流进样。

本研究测得的 16 种 PAHs 分别为萘 (Nap)、苈 (Acy)、二氢苈 (Ace)、苈 (Flu)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、苈 (Flua)、苈 (Pyr)、苯并[a]苈 (BaA)、苈 (Chr)、苯并[b]苈 (BbF)、苯并[k]苈 (BkF)、苯并[a]苈 (BaP)、二苯并[ah]苈 (DahA)、苈并[1,2,3-cd]苈 (IcdP) 和苯并[ghi]苈 (BghiP)。

1.5 质量控制与质量保证

配煤样品预处理前加入 4 种氘代混标溶液(回收率指示物,苈-d10、菲-d10、苈-d12 和苈-d12),所测得的回收率在 79%~112%之间。本研究中所所有实验均重复 3 次,以确保实验的可重复性。

热解实验中,目标化合物保留时间和峰面积的变异性由 3 次测定的相对峰面积平均值的标准误差求得,16 种 PAHs 峰面积相对误差最小值为 1.1%,最大值不超过 19.1%,平均相对误差为 9.3%。

2 结果与分析

2.1 配煤中游离 PAHs 分布特征

煤中的游离 PAHs 是指存在于煤三维大分子结构中的固液低分子量 PAHs,可以通过有机溶剂从煤中提取出来^[13]。本研究中配煤游离 PAHs 浓度为(23.6±4.5) μg/g,高于许国梁^[14]的研究(7~13.5 μg/g)。煤中游离 PAHs 浓度主要受煤变质程度的影响^[15]。本研究与许国梁的研究中配煤原料及比例存在差异,这可能是造成二者游离 PAHs 含量不同的主要原因。

配煤中 16 种游离 PAHs 分布特征如图 1 所示,Phe 浓度最高(29.0%),其次为 Flu(15.9%)、BaP(11.5%)及 Chr(11.2%),这一结果与燃煤电厂入炉煤游离 PAHs 的分布规律相似^[16]。游离 PAHs 环数分布遵从 3 环(47.6%)>5 环(25.4%)>4 环(21.6%)>6 环(2.8%)>2 环(2.6%)的规律,与何选明等人针对炼焦煤中游离 PAHs 分布特征相同^[17]。焦海丽针对 15 种不同变质程度的单一煤种中 16 种游离 PAHs 含量展开研究,结果表明大部分

烟煤中游离 PAHs 以 4~5 环为主,只有少数挥发分含量少(9.8%~22.3%)的烟煤以 2~3 环 PAHs 为主^[18]。本研究中配煤挥发分含量为 19.1%,处于较低水平。另外,由于 2 环的 Nap 沸点低,蒸汽压高,在开采和运输过程中易受热从原煤中析出^[6]。因此,本研究配煤中 3 环 PAHs 所占比例最高。

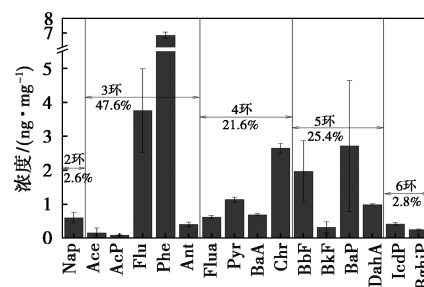


图 1 配煤中游离 PAHs 的分布特征

2.2 配煤热解过程 PAHs 生成特性

由表 3 可知,配煤热解过程生成 PAHs 总量为(1 573.4±130.4) μg/g,远高于配煤游离 PAHs 含量(23.6 μg/g)。将配煤热解 PAHs 与配煤游离 PAHs 的比值定义为 R,R 值越小,表明配煤游离 PAHs 对煤利用过程中 PAHs 生成的影响越大^[19]。根据 Dong 等^[20]研究,煤燃烧过程 R 值均在 30 以

表 3 配煤在不同温度下热解时 PAHs 的分布特征

PAHs 种类	700℃时/ (μg·g ⁻¹)	900℃时/ (μg·g ⁻¹)	1100℃时/ (μg·g ⁻¹)	总 PAHs/ (μg·g ⁻¹)
Nap	271.35±24.9	63.55±11.93	4.29±0.73	339.2±25.15
Ace	16.34±0.92	1.97±0.41	0.45±0.19	18.77±1.13
AcP	39.29±2.23	0.21±0.16	—	39.49±2.19
Flu	194.12±13.76	11.29±3.46	0.93±0.32	206.34±13.8
Phe	295.44±17.8	23.8±5.5	1.59±0.31	320.83±17.08
Ant	67.82±6.71	5.59±1.39	0.27±0.07	73.68±6.56
Flua	24.85±1.45	1.91±0.44	0.05±0.05	26.82±1.5
Pyr	33.24±3.15	1.77±0.38	0.1±0.04	35.11±2.85
BaA	27.64±1.64	1.36±0.33	0.21±0.02	29.21±1.62
Chr	59.55±2.66	1.75±0.26	0.26±0.01	61.56±2.58
BbF	36.72±2.6	1.61±0.25	0.4±0.03	38.73±2.44
BkF	9.34±0.24	0.67±0.09	0.25±0.02	10.26±0.27
BaP	45.21±4.91	2.74±0.41	0.65±0.01	48.6±4.5
DahA	62.09±18.89	12.45±3.02	2.44±0.56	76.97±16.2
IcdP	75.73±9.78	15.49±5.78	1.85±0.25	93.07±7.09
BghiP	82.92±40.58	57.74±6.65	14.1±4.53	154.75±34.21
Σ 16PAHs	1341.66±147.43	203.9±39.3	27.84±4.67	1573.39±130.36

上,煤气化过程最大 R 仅为 7。本研究中配煤的 R 值为 66.7,处于较高水平,这一结果表明游离 PAHs 对配煤热解过程 PAHs 生成的影响较小,热解过程一定存在其他途径生成 PAHs,且以其他途径为主。

本研究所用配煤原料皆为烟煤。董洁针对我国 15 种不同变质程度煤热解生成 PAHs 的分布特征展开研究,结果表明烟煤热解时 16 种 PAHs 生成量在 $1\ 657.4\sim 4\ 096\ \mu\text{g/g}$ 之间^[21],高于本研究中配煤热解过程 PAHs 生成量。研究表明,煤热解过程存在膨胀作用,有利于热解生成 PAHs 的排放^[22]。但在不同变质程度煤共热解过程中由于协同效应减弱了这一膨胀作用,使配煤呈软化和收缩状态,不利于热解过程 PAHs 的排放^[9]。因此,与单一烟煤相比,配煤热解过程 PAHs 生成量处于较低水平。

配煤在 700、900、1 100℃ 下热解时生成 PAHs 的环数分布特征如图 2 所示。由图可知,随着温度的增加,PAHs 生成量呈下降趋势。

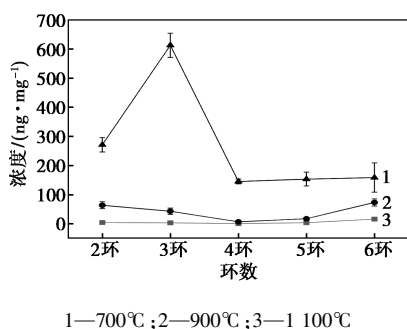


图2 配煤不同热解温度下生成 PAHs 的环数分布特征

700℃ 热解时, PAHs 生成量达到最大值 [$(1\ 341.7\pm 147.4)\ \mu\text{g/g}$]。根据煤的红外研究,当温度达到 700℃ 时,只剩稠环芳核骨架的吸收峰,这表明芳香簇间的桥键或芳香环上的支链都已完全断裂分解^[23]。700℃ 时,配煤大分子结构键断裂达到顶峰,除键断裂时小分子物质的析出外,PAHs 主要来源于前驱物的生成,热解产物经断裂、合成、环化等反应,或与煤结构中物质结合^[24],使得 PAHs 生成达到峰值。PAHs 分布服从 3 环 (45.7%) > 2 环 (20.2%) > 6 环 (11.8%) > 5 环 (11.4%) > 4 环 (10.8%) 的规律。2~3 环 PAHs 的高比例与较高环 PAHs 的裂解及裂解产生的基团间的芳构化反应有关^[25]。5~6 环 PAHs 的生成与热解过程煤大分子结构断裂有关^[26]。

900℃ 热解时, PAHs 生成量为 $(203.9\pm 39.3)\ \mu\text{g/g}$,远低于 700℃ 热解时 PAHs 生成量。由于裂

解和缩聚反应的加剧,部分 PAHs 断裂生成直链烷烃,或是低环 PAHs 缩聚成稠环大分子量 PAHs^[10],使得此温度下热解时 PAHs 生成量减少。随温度升高,生成 PAHs 类物质的前驱物浓度降低,也导致 PAHs 生成量呈下降趋势。1 100℃ 热解时,PAHs 生成量仅为 $(27.8\pm 4.7)\ \mu\text{g/g}$ 。此时 PAHs 生成主要来源于芳香自由基的聚合反应,同时一部分 PAHs 会缩聚成更高分子量物质^[11],使得此温度下 PAHs 生成量降低。配煤在 900℃ 和 1 100℃ 热解时,PAHs 分布特性相似,6 环 PAHs 所占比例明显增加,这与低环 PAHs 的缩聚反应和煤大分子结构的裂解有关^[20]。3~4 环 PAHs 所占比例明显降低,推测高温下较高环 PAHs 的裂解反应及低环 PAHs 的缩聚反应是造成这一现象的主要原因^[27]。

2.3 配煤热解过程生成 PAHs 的前驱物信息

本研究使用谱图库 (NIST14L),根据化合物的质谱数据对 700、900、1 100℃ 下配煤热解产物进行分析。700℃ 热解时,GC-MS 所检测到的化合物见表 4。配煤热解产物中共发现 177 种物质,其中芳烃化合物最多,共 136 种,相对含量为 82.1%,各类烷烃和烯烃也占据一定比例,分别为 16.2% 和 1.7%。此温度段下检测出的芳烃化合物除 EPA 优先控制的 16 种外,还包括 PAHs 的各类衍生物及苯的衍生物。配煤在 900℃ 热解时其产物组成见表 5,谱图库共检测到 38 种物质,与 700℃ 相比,其产物种类及生成量大大减少,但 PAHs 衍生物 (12.4%) 仍占据一定比例。煤在 900℃ 热解时,PAHs 生成主要来源于煤大分子结构断裂和前驱物反应。此温度为 700℃ 时未能发生断裂的煤大分子结构及 PAHs 衍生物提供了足够的能量,从而生成 PAHs。因此,推测 PAHs 的各类衍生物在热解过程可作为前驱物通过进一步反应生成 PAHs。

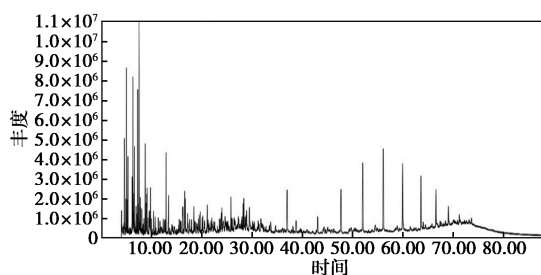
表4 配煤在 700℃ 热解时 GC-MS 所检测到的化合物

种类	个数	峰面积占比/%	种类	个数	峰面积占比/%
烷烃	23	11.2	16 种 PAHs	16	13.0
环烷烃	13	5.0	Nap 衍生物	26	15.7
烯烃	5	1.6	Flu 衍生物	9	5.4
醛类	2	0.7	Phe 衍生物	10	7.4
苯衍生物	45	22.9	Ant 衍生物	2	1.0
酚类	16	11.8	Pyr 衍生物	3	2.0
醇类	1	0.1	Chr 衍生物	5	2.0
酯类	1	0.2			

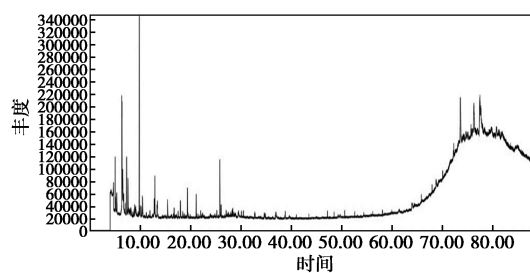
表 5 配煤在 900℃ 热解时 GC-MS 所检测到的化合物

种类	个数	峰面积 占比/%	种类	个数	峰面积 占比/%
苯衍生物	14	36.33	酚类	2	9.34
烷烃	2	2.32	Nap 衍生物	3	12.43
环烷烃	1	0.95	16 种 PAHs	16	38.63

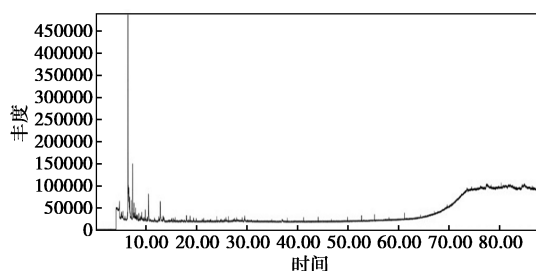
Yan 等^[27]研究了低分子化合物对不同变质程度煤热解生成芳烃的影响,结果表明随着温度的升高,直链脂肪族化合物经环化和缩聚反应形成苯系物。环状脂肪族化合物,如环己烷和环己酮等,也可以通过脱氢反应生成苯或甲苯,在 1 000℃ 时,苯和 PAHs 生成量明显增加。如图 3 所示,1 100℃ 热解时产物峰数量明显下降。根据表 4,700℃ 热解时,产物中存在大量脂肪族化合物,在 1 100℃ 热解时大部分消失不见。1 100℃ 下煤中化学反应以缩聚为主,苯的衍生物及脂肪族化合物都可以作为前驱物通过缩聚、环化和脱氢等反应生成 PAHs。



(a) 700℃



(b) 900℃



(c) 1 100℃

图 3 不同热解温度下配煤的总离子流色谱图

Chen 等^[28]分析了神府煤热解过程 PAHs 的转化途径,随着温度的升高,酚类物质逐渐热解成 CO

和环戊二烯,环戊二烯可通过 Diels-Alder 反应和 C—H 的 β 断裂可以生成萘,甚至是芴、菲及蒽等 PAHs。在本研究中,700℃ 热解时存在的酚类物质在其他温度下都未检测到,可能通过热解反应生成环戊二烯,随着温度的升高,进一步反应生成 PAHs 类物质。

2.4 配煤热解过程 PAHs 的生成机制研究

煤的变质演化实际上是煤大分子结构的演化,这种大分子结构受芳构化反应、缩合反应和聚合反应的影响,使得煤中的类石墨微晶经历了一个由无到有、由小到大、由无序到有序的转变过程^[29]。不同变质程度煤结构的差异会对热解过程 PAHs 的生成造成影响^[23,30]。相同实验条件下,不同配煤热解生成 PAHs 含量存在很大差异,这可能是配煤原料大分子结构不同造成的。

根据本研究中配煤游离 PAHs 及热解生成 PAHs 的分布特征,结合国内外针对煤热解过程 PAHs 生成机理的研究,得出配煤热解过程 PAHs 的生成机理,主要包括 4 类:(1)游离 PAHs 的挥发释放。配煤游离 PAHs 虽然不是热解过程 PAHs 的主要来源,但也会对其产生影响。随着温度的上升,煤中游离 PAHs 会逐渐挥发出来,达到某一温度条件后,高环 PAHs 还会发生裂解反应,进而生成相对较低环 PAHs^[18,27]。(2)配煤热解过程中的裂解反应。PAHs 前驱物、桥键断裂、裂解产物的环化脱氢以及煤大分子结构的断键都会生成 PAHs。本研究中热解生成 PAHs 总量远高于配煤游离 PAHs,这表明煤大分子结构裂解是配煤热解过程生成 PAHs 的主要途径。(3)缩聚反应也是煤热解过程 PAHs 生成的重要途径。随着温度的升高,煤热解过程主要的化学反应逐渐由芳构化作用转变为环缩合作用,芳香自由基或是低环 PAHs 间会发生缩聚反应,从而生成相对较高环的 PAHs^[26]。同时,高环 PAHs 也会缩聚成更高分子量的物质,如碳黑等^[25]。本研究 1 100℃ 热解时煤中化学反应以缩聚为主,此温度下 6 环 PAHs 生成量的增加及总 PAHs 含量的降低都与缩聚反应有关。(4)配煤热解过程的协同作用也会对热解过程 PAHs 生成造成影响。不同变质程度煤共热解时由于协同效应消除了煤的膨胀作用^[9],这一现象会对煤热解过程 PAHs 的排放产生影响。董洁研究中烟煤热解过程 PAHs 生成量^[21]普遍高于本研究中配煤热解生成 16 种 PAHs 总量,配煤共热解时膨胀作用的消除可能是造成这一现象的主要原因。

3 结论

(1) 配煤中游离 PAHs 浓度为 $(23.6 \pm 4.5) \mu\text{g/g}$, 其中 Phe (29.0%) 和 Flu (15.9%) 浓度最高, 环数分布服从 3 环 (47.6%) > 5 环 (25.4%) > 4 环 (21.6%) > 6 环 (2.8%) > 2 环 (2.6%) 的规律。

(2) 配煤热解过程 PAHs 生成量 $[(1573.4 \pm 130.4) \mu\text{g/g}]$ 远高于游离 PAHs ($23.6 \mu\text{g/g}$), 煤大分子结构裂解是热解过程 PAHs 的主要来源。在 $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ 热解时, 随温度的升高, PAHs 生成量呈下降趋势, 这与前驱物浓度的降低和缩聚反应的加剧有关。

(3) PAHs 的衍生物、苯的衍生物及酚类物质等芳烃化合物和长链或环状脂肪族化合物是热解过程生成 PAHs 的前驱物, 随着温度的升高经过环化、脱氢及缩聚等各种化学反应会生成萘、菲等低环 PAHs。

(4) 配煤热解过程 PAHs 生成机理主要包括配煤游离 PAHs 的挥发释放、煤热解过程的裂解反应、芳香自由基或是低环 PAHs 间的缩聚反应及配煤热解过程的协同效应。

参考文献

- [1] Mallah M A, Changxing L, Mallah M A, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overview [J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133948.
- [2] Yu J, Liu M, Fang Q, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons, long non-coding RNA expression, and DNA damage in coke oven workers [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29 (38): 57277–57286.
- [3] Patel A B, Shaikh S, Jain K R, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, toxicity, and remediation approaches [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 562813.
- [4] 国家统计局. 中国统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2022.
- [5] 牟玲. 机械炼焦过程主要大气污染物排放特征及迁移行为研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- [6] Han J, Liang Y, Zhao B, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) geographical distribution in China and their source, risk assessment analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 312–327.
- [7] 谢克昌, 赵炜. 煤化工概论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [8] 曹建磊. 混合焦煤在配煤炼焦中的应用研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2021.
- [9] Fei J, Zhang J, Wang F, *et al.* Synergistic effects on co-pyrolysis of lignite and high-sulfur swelling coal [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 95: 61–67.
- [10] 孔娇, 程柱, 董洁, 等. 平朔煤热解过程中 PAHs 的释放特性 [J]. *燃料化学学报*, 2013, 41 (11): 1281–1286.
- [11] 程柱. 煤热解过程多环芳烃生成规律研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- [12] Dong J, Li F, Xie K. Study on the source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during coal pyrolysis by PY-GC-MS [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 243: 80–85.
- [13] Zhao Z B, Liu K, Xie W. Soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in raw coals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 73 (1): 77–85.
- [14] 许国梁. 炼焦过程中多环芳烃 (PAHs) 排放特性研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
- [15] Liu G, Zheng M, Liu W, *et al.* Atmospheric emission of PCDD/Fs, PCBs, hexachlorobenzene, and pentachlorobenzene from the coking industry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (24): 9196–9201.
- [16] Apostolova D, Kostova I, Bechtel A, *et al.* PAHs in feed coals and fly ashes from coal-fired thermal power plants in Bulgaria [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2021, 243: 103782.
- [17] 何选明, 黄鹏, 韩军, 等. 炼焦煤中多环芳烃的分布特性研究 [J]. *煤炭转化*, 2009, 32 (4): 70–73.
- [18] 焦海丽. 原煤中可抽提多环芳烃 (PAHs) 及其热解特性 [D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- [19] 董洁, 李凡, 谢克昌. 煤转化过程中多环芳烃排放的研究现状 [J]. *现代化工*, 2009, 29 (S1): 344–346.
- [20] Dong J, Cheng Z, Li F. PAHs emission from the pyrolysis of western Chinese coal [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104: 502–507.
- [21] 董洁. 煤热解过程中 PAHs 的形成及其催化裂解特性 [D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- [22] Xu K, Hu S, Zhang L, *et al.* Effect of temperature on Shenfu coal pyrolysis process related to its chemical structure transformation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 213: 106662.
- [23] Xie X, Zhao Y, Qiu P, *et al.* Investigation of the relationship between infrared structure and pyrolysis reactivity of coals with different ranks [J]. *Fuel*, 2018, 216: 521–530.
- [24] 尤孝方. 燃烧过程中多环芳烃的生成与数值模拟 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [25] 祁明峰. 煤燃烧过程中多环芳烃生成机理和控制实验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [26] 傅钢. 煤燃烧过程中多环芳烃类有机污染物排放特性的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [27] Yan L, Wang W, Liu Y, *et al.* The roles of low molecular compounds on the light aromatics formation during different rank coal pyrolysis [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2022, 100: 129–136.
- [28] Chen Y, Su S, Zhang L, *et al.* Insights into evolution mechanism of PAHs in coal thermal conversion: A combined experimental and DFT study [J]. *Energy*, 2021, 222: 119970.
- [29] Jia J, Wang D, Li B. Study on molecular structure characteristic and optimization of molecular model construction of coal with different metamorphic grade [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1295: 136655.
- [30] Dong T, Hao Z, Zhang Y, *et al.* Mechanistic insights into the chemical structural changes of lignite on potential formation of the polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135916.