

炼焦过程中多环芳烃产生特性的研究

李恩科^{1,2}, 程相利¹, 苍大强¹, 石焱³, 李茂静²

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 唐山市环境监测中心站, 河北唐山 063000;
3. 河北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山 063009)

摘要:对炼焦过程中产生排放的多环芳烃特性进行分析研究, 利用超声波萃取和高效液相色谱技术, 测定了单煤、配煤炼焦各阶段产生的 16 种 PAHs 的含量。研究表明, 升温初期的 1~4 h 内 PAHs 的产生量最多, 其中具有四环结构的居多, 具有“三致”作用的苯并[a]芘超标排放, 是 PAHs 的重要污染源之一。

关键词:炼焦; 多环芳烃; 产生排放

中图分类号: O625; TQ52

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)01-0074-04

Study of generation characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons in coking process

LI En-ke^{1,2}, CHENG Xiang-li¹, CANG Da-qiang¹, SHI Yan³, LI Mao-jing²

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Tangshan Environment Monitoring Center, Tangshan 063000, China;
3. College of Metallurgy and Energy, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

Abstract: The characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons produced during coking has been studied. The contents of 16 kinds of PAHs are determined by use of ultrasonic abstraction and liquid chromatography technique of high performance. The study results indicate that PAHs are released most in 1-3 hours of early coking stage. Tetranuclear PAHs are generated and released mostly in the course. BaP is generated exceeding standard which is carcinogenic, teratogenesis and mutated, and it is one of the important sources of PAHs pollution.

Key words: coking; polycyclic aromatic hydrocarbons; generation and emission

炼焦生产过程主要是煤炭的热解过程, 即煤炭经过室温到 1 100℃ 的干馏过程变为焦炭^[1]。在隔绝空气和高温条件下, 经过复杂的裂解和聚合作用, 煤粉会产生多环芳烃(PAHs)。多环芳烃是指分子中含有 2 个或 2 个以上苯环的碳氢化合物, 是很重要的一种化学致癌物质。大量动物实验和人群流行病学调查均已证实, 某些职业性的 PAHs 接触可以致癌, PAHs 是焦炉工人肺癌死亡率高的主要因素^[2]。

近年来, 对于炼焦过程多环芳烃的研究, 主要集中在焦化厂环境空气中的多环芳烃特征研究^[3-7]。炼焦过程煤的干馏时间为 18~20 h, 比煤和其他燃料的燃烧时间长很多, 多环芳烃的产生量也多, 研究炼焦过程多环芳烃的产生特性, 对减少炼焦生产中多环芳烃的产生和排放具有重要意义。

笔者通过实验室分段连续采样、超声波萃取和高效液相色谱的检测分析方法, 研究了炼焦过程各阶段多环芳烃的产生排放特性。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

电加热炼焦实验焦炉装置, 40 kg MHJ-40-III 型; 全自动烟尘、油烟采样器, WJ-60B 型; 德国产烟气分析仪, testo 350-XL; 高效液相色谱仪, 配紫外检测器和荧光检测器, Agilent-1100 型; 数控超声波清洗器, KQ-250DE 型; 80-3 大容量离心机。

乙腈、甲醇-液相色谱纯; 重蒸蒸馏水; 玻璃纤维滤筒, 采样前在马弗炉内 500℃ 时灼烧 30 min; 美国进口 16 种优先控制的多环芳烃标准液; 多环芳烃标准使用液是用乙腈将多环芳烃标准储备液稀释成质量浓度 1 μg/mL 的溶液, 然后用该溶液配制成 3 个或 3 个以上浓度的标准使用液。

1.2 样品采集

炼焦实验采用 40 kg 实验焦炉, 根据焦化厂大焦炉生产特点和焦炭质量要求, 确定炼焦加热、保温温度和时间。实验过程中, 炼焦炭化室加热起始

收稿日期: 2009-07-22

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0708)

作者简介: 李恩科(1968-), 男, 博士, 高级工程师; 程相利(1964-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境科学与工程, 安全科学与工程等方面的研究与管理, 010-62333893, chengxli@126.com。

温度设定为 700℃,加热终止温度为 1 130℃,加热时间 16 h,保温时间 2 h,炼焦时间为 18 h,可随时监测设定温度、实际测量温度、炉室温度及煤心温度。采样点设在实验焦炉的排放筒气流稳定处,2 台 WJ-60B 型全自动采样器交替使用,以确保采样连续进行。用经过灼烧处理的玻璃纤维滤筒采集颗粒物样品,连续采样 18 h,每 60 min 更换一次滤筒,以考察不同炼焦阶段多环芳烃的产生特性,样品采集后低温避光保存,7 日内测定完毕。

该实验中分别对单煤煤种和配煤煤种炼焦进行采样分析。

1.3 样品预处理及分析

将滤筒剪成细条展平,再剪成小碎块,放入 15 mL 具塞玻璃离心管中,准确加入 10 mL 甲醇,液面要超过滤筒;将离心管放入 KQ-250DE 型数控超声波清洗器内,超声提取 20 min;超声提取后放入 80-3 大容量离心机内,离心 30 min;取上清液,用 0.45 μm 针头式过滤器过滤,得到待分析滤液,经梯度淋洗,进行液相色谱分析。

色谱条件:色谱柱,Agilent 250 mm × 4.6 mm、反相、C18 柱;柱温 30℃;流动相,乙腈-水、流动相流速 0.8 mL/min、进样量为 20 μL(高浓度)和 100 μL(低浓度);梯度淋洗:淋洗溶剂组成变化见表 1;紫外检测器测定波长为 254 nm;荧光检测器激发波长为 340 nm,发射波长为 425 nm。

表 1 梯度淋洗溶剂组成变化

时间/min	5	25	35	40	65	70
乙腈质量分数/%	50	60	80	100	100	50
水质量分数/%	50	40	20	0	0	50

2 结果与讨论

2.1 单煤、配煤炼焦过程中 PAHs 的产生规律

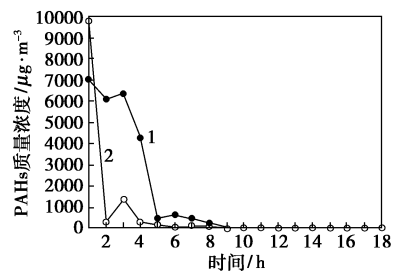
分别采用单煤和配煤进行炼焦实验,表 2 为炼焦过程各时间单位体积产生的 PAHs 量和整个过程产生的 PAHs 总量。图 1 为单煤和配煤炼焦过程各时间产生的 PAHs 量与时间关系。

表 2 单煤、配煤炼焦过程各时间产生的 PAHs

时间/h	单煤 PAHs 质量浓度/	配煤 PAHs 质量浓度/
	μg·m ⁻³	μg·m ⁻³
1	7015.50	9777.14
2	6080.23	286.09
3	6342.27	1379.64

4	4225.00	289.21
5	509.52	122.80
6	627.20	54.97
7	424.04	110.78
8	249.51	110.75
9	90.90	18.09
10	17.22	18.51
11	2.48	5.75
12	1.64	4.36
13	—	0.87
14	—	5.12
15~18	—	—
∑PAHs	25585.51	12184.08

注:“—”表示未检出。



1—单煤;2—配煤

图 1 单煤和配煤炼焦过程各时间内产生的 PAHs 量

由表 2 和图 1 可以看出,在单煤炼焦过程中,第 1~4 h 产生的 PAHs 最多。第 1 h 产生的 PAHs 占总量的 27.41%,第 2 h 产生的 PAHs 占总量的 23.76%,第 3 h 产生的 PAHs 占总量的 24.78%,第 4 h 产生的 PAHs 占总量的 16.51%,以后逐渐减少,到第 13 h 趋近于零。配煤炼焦过程中第 1 h 产生的 PAHs 占总量的 80.25%,第 2 h 产生的 PAHs 占总量的 2.35%,第 3 h 产生的 PAHs 占总量的 11.32%,第 4 h 产生的 PAHs 占总量的 2.37%,之后逐渐减少,到第 15 h 趋近于零。在单煤和配煤炼焦过程的第 1~4 h 内 PAHs 的产生量分别占总量的 92.46% 和 96.29%;整个炼焦过程 PAHs 的产生主要集中在第 1~8 h 内,之后逐渐减小,在第 14~17 h,PAHs 的产生量趋于零。

炼焦过程中,温度是多环芳烃形成的 1 个重要因素。炼焦实验炉内炭化室的温度场是不均匀的,由外到内的各层煤料的升温速度不同,最靠炉墙的煤料升温速度最快,而位于炭化室中心部位的煤料

升温速度最慢^[8]。因此,在炼焦过程中,由于靠近炉墙的煤料先达到热解温度,为热解产生大量的 PAHs 提供了条件。

可见,PAHs 产生量的最高值在升温的第 1 h,升温初期第 1~4 h 的 PAHs 生成量较高,对应的升温温度为 700~830℃。因此,温度在 700~830℃时,PAHs 的产生量最多。

2.2 炼焦过程中 PAHs 产生的组分分析

单煤和配煤炼焦过程中产生的 PAHs 各组分总浓度见表 3。

表 3 单煤、配煤炼焦过程中产生的各组分 PAHs 总浓度

PAHs 种类	单煤		配煤	
	总质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	比例/ %	总质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	比例/ %
萘(NaP)	668.00	2.61	709.92	5.83
芘(AcPy)	34.55	0.13	2202.96	18.08
二氢芘(AcP)	2152.57	8.41	82.26	0.68
芴(Flu)	273.41	1.07	492.44	4.04
菲(PhA)	805.20	3.15	158.26	1.30
蒽(AnT)	771.35	3.01	546.89	4.49
荧蒽(FluA)	2053.80	8.02	1070.76	8.79
芘(Pyr)	10373.50	40.53	4209.57	34.55
苯并[a]蒽(BaA)	1997.17	7.80	1007.65	8.27
屈(Chr)	3666.44	14.32	1015.87	8.34
苯并[b]荧蒽(BbF)	871.70	3.41	151.29	1.24
苯并[k]荧蒽(BkF)	255.27	1.00	48.01	0.39
苯并[a]芘(BaP)	682.63	2.67	139.61	1.15
二苯并[a,h]蒽(DbA)	566.75	2.21	138.63	1.14
苯并[g,h,i]芘(BghiP)	350.46	1.37	161.23	1.32
茚[123-cd]并芘(InP)	72.01	0.28	48.73	0.40

由表 3 可以看出,在单煤炼焦实验中,产生量较大的依次为芘、屈、二氢芘、荧蒽。其中,芘的质量分数为 40.53%,质量浓度达到 10 373.50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;强致癌物苯并[a]芘的质量浓度为 682.63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,所占比例为 2.67%。配煤炼焦实验中,产生量较大的依次为芘、芴、荧蒽、屈。其中,芘的质量浓度达到 4 209.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,所占比例为 34.55%,屈、苯并[a]蒽、荧蒽所占比例大致相当(8%~9%),强致癌物苯并[a]芘的质量浓度为 139.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,所占比例为 1.15%。

比较表 3 中的 PAHs 各组分可知,配煤炼焦产生的主要 PAHs 组分比例比单煤炼焦的比例更均

匀,这可能与配煤特性及配比等因素有关;而芘、荧蒽和屈 3 种组分在单煤和配煤炼焦过程中产生排放量均较大,分别占总排放量的 62.87% 和 51.68%;从致癌性较强的 PAHs 组分看,配煤炼焦产生排放的致癌性 PAHs,如苯并[a]芘、苯并[a]蒽、二苯并[a,h]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[g,h,i]芘、茚[123-cd]并芘的浓度和相对于单煤炼焦产生的此类物质的浓度要低,分别为 13.91%、18.74%。

2.3 炼焦过程中不同环数 PAHs 的分布特性

通过对各环数 PAHs 产生浓度的统计,可以得到单煤、配煤炼焦过程中产生的不同环数 PAHs 比例,运用 Origin 软件绘制出炼焦过程产生的不同环数 PAHs 分布图,数据分析可知煤炼焦过程中产生的不同环数 PAHs 分布:四环 PAHs, 70.70%;三环 PAHs, 15.80%;五环 PAHs, 9.29%;二环 PAHs, 2.61%;六环 PAHs, 1.65%。配煤炼焦过程中产生的不同环数 PAHs: 四环 PAHs, 59.95%;三环 PAHs, 28.58%;五环 PAHs, 3.92%;二环 PAHs, 5.83%;六环 PAHs, 1.72%。

由以上分析可知,炼焦过程中产生的 PAHs 中以具有四环结构的居多。其中,单煤炼焦过程中产生排放的四环 PAHs 占 70.70%,配煤炼焦过程中产生四环 PAHs 占 59.95%;而具有三环结构的 PAHs 产生量仅次于四环的 PAHs,单煤实验中的产生量占 15.78%,配煤实验中产生量占 28.58%;单、配煤炼焦过程中具有较高毒性和致癌性的五环 PAHs 产生比例分别为 9.29%、3.92%,产生量比较小的为二环和六环结构的 PAHs。

上述结论与文献[9-11]中所研究的汽油、柴油机机车尾气,烹调油烟中、香烟烟雾中所含有的不同环数 PAHs 分布规律相一致,即三、四环 PAHs 量最多,其次为二、五环的,六环的最少。对照各种 PAHs 的分子质量,环数愈多分子质量越大,因此,炼焦实验过程中,中间分子质量的 PAHs 产生较多,而小分子质量的二环 PAHs 和大分子质量的六环 PAHs 产生较少,也表明中间分子质量的 PAHs 没有明显的大规模转化为小分子质量和大分子质量 PAHs 的趋势。

2.4 炼焦过程中苯并[a]芘的产生分析

苯并[a]芘是 PAHs 中具有强致癌性、致畸性及致突变性的毒性物质,在环境中具有较大危害。单煤和配煤炼焦过程中产生排放的苯并[a]芘浓度变化见图 2。

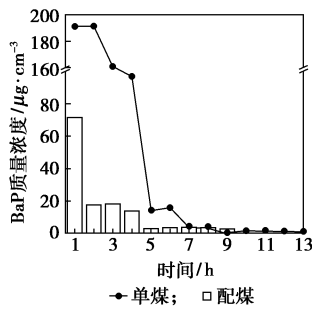


图2 单煤、配煤炼焦过程中产生排放的苯并[a]芘浓度变化图

由图2可以看出,单煤炼焦产生的苯并[a]芘量较配煤炼焦产生量多;炼焦开始的1~4 h内,苯并[a]芘大量产生,其中煤入炉升温的第1、2 h内产生量最大,单煤炼焦产生排放苯并[a]芘的最高质量浓度可达 $191 \mu\text{g}/\text{m}^3$;整个炼焦过程中,苯并[a]芘的产生排放量基本上呈逐渐减小趋势,在升温结束之前排放结束。

苯并[a]芘产生排放特点同样受到温度场的影响,炭化室炉墙周围煤料先达到热解温度,产生大量苯并[a]芘,苯并[a]芘附着在颗粒物上随烟气排出。而炭化室中心煤料达到热解温度后,因隔绝空气完成热解,使产生量下降;与此同时,周围焦炭层成为苯并[a]芘的新的附着体,并造成了排放障碍,使苯并[a]芘的排放在 1000°C 左右终止。

通过单煤、配煤炼焦过程中苯并[a]芘产生排放情况分析,实验得到整个单煤炼焦过程中产生排放苯并[a]芘平均质量浓度为 $37.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$,整个配煤炼焦过程中产生排放苯并[a]芘平均质量浓度为 $7.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。该浓度远大于我国大气中苯并[a]芘排放标准中规定的允许最高排放质量浓度限度 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,及我国炼焦炉大气污染物排放标准中规定的($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的苯并[a]芘三级排放标准。

2.5 炼焦过程中 PAHs 的特征成分谱分析

不同煤种炼焦过程中产生排放的 PAHs 量可能存在一定差异,同时由于煤料的紧密度、焦炉密封程度及分析误差的存在,也会使测定结果存在差异。为减小由此带来的差异,同时突出排放特征,将每种 PAHs 浓度除以所测定的 16 种 PAHs 总量,进行归一化处理。归一化结果取算术平均值作为炼焦过程中 PAHs 的特征成分谱,见图3。

在成分图谱中,芘(Pyr)的产生排放量最高,达 37.54%,其次是屈、芘、荧蒹、苯并[a]蒽排放比例较高,苯并[a]荧蒹和茚[123-cd]并芘的产生排放量

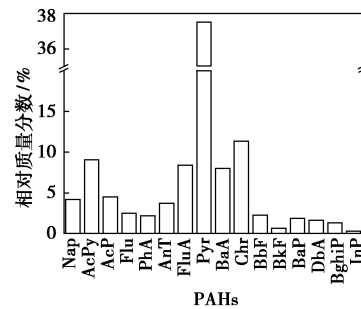


图3 炼焦过程中产生排放的 PAHs 的特征成分谱

较小。即四环结构的 PAHs 产生量最多,其次是三环结构的 PAHs。

3 结论

炼焦特点及 PAHs 的产生特性等因素的共同影响,使炼焦过程中升温初期的 1~4 h 内 PAHs 生成排放量较高,即升温温度为 $700 \sim 830^\circ\text{C}$ 时,PAHs 的产生量最多。不同煤种炼焦过程中产生的 PAHs 中以具有四环结构的居多,其次是具有三环结构的 PAHs 和具有较高毒性和致癌性的五环 PAHs。芘、荧蒹、屈 3 种组分在炼焦过程中产生排放量较大;具有三致作用的苯并[a]芘在煤入炉升温的第 1、2 h 内大量产生,且其排放浓度超标,成为环境中 PAHs 的主要来源之一。

参考文献

- [1] 梁宁元. 炼焦[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [2] Menzie C A, Potoki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(7): 1278 - 1284.
- [3] 朱先磊, 王玉秋, 刘维立, 等. 焦化厂多环芳烃成分谱特征的研究[J]. 中国环境科学, 2001, 21(3): 266 - 269.
- [4] 刘大钰, 王玮, 李运勇. 首钢焦化厂环境中多环芳烃分布赋存特征研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4): 746 - 749.
- [5] 秦松, 贾庆国, 杨红心. 攀钢焦炉逸散物中多环芳烃定性分析[J]. 四川冶金, 2002(3): 27 - 59.
- [6] 王静. 杭州市空气中 PAHs 污染源及归宿研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [7] Eisenhut W, Friedricdh F, Reinke M. Coking plant environment in West-Germany[J]. Coke Making Int, 1990(1): 74 - 77.
- [8] 苏宜春. 炼焦工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [9] 秦照萍, 沈公羽. 杭州市交通道口大气飘尘中多环芳烃的研究[J]. 环境保护科学, 2000, 26(102): 28 - 29.
- [10] 厉曙光, 潘定华. 某些饮食业食用油及其加热产物中多环芳烃的分析[J]. 环境科学与健康杂志, 1992, 19: 217 - 219.
- [11] 张国安, 王复, 李桂自, 等. 卷烟烟气中多环芳烃的分析方法[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(2): 186 - 190. ■