

燃煤烟气中多环芳烃的富集技术

Study on enrichment methods of polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gas from coal combustion

陈进生^{1,2}

(1. 厦门大学 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005; 2. 厦门华夏电力公司, 福建 厦门 361026)

摘要:介绍了燃煤电厂烟气中排放的多环芳烃污染物的富集方法,比较了各种富集技术的特点与使用情况,分析了多环芳烃富集过程中的质量控制与质量保证措施,并探讨了富集采样中的若干注意事项。

关键词:富集技术;多环芳烃;燃煤烟气

Abstract: This paper summarizes the enrichment methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in flue gas from coal combustion. The article also introduces the measures of quality assure and quality control during enrichment sampling. Besides, the items that should be paid attention to are also discussed.

Key words: enrichment methods; PAHs; coal combustion

中图分类号: X501

文献标识码: B

文章编号: 1009-4032(2005)04-0036-03

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是指分子中含有两个或两个以上苯环的化合物,属半挥发性有机污染物。多种多环芳烃已被鉴定出具有致癌性^[1]。美国环保局确定了苯并(a)芘等16种多环芳烃作为优先控制的污染物,我国也将其列入环境污染黑名单。大气中的多环芳烃主要来源于煤炭、石油等燃料的不完全燃烧。煤是我国最主要的一次能源,其中60%以上用于火力发电,煤的直接燃烧导致包括多环芳烃在内的大气污染。

由于PAHs具有挥发性,它们以气固两种形式释放,气固比率与PAHs的饱和蒸气压、环境温度、粒子尺寸、化学组成、粒子表面积等因素有关^[2]。烟气的溶胶中PAHs的浓度低,且变化范围大,常用的分析方法无法对其直接测定。因此,一般要采用富集法采样。富集方法的可行性与可靠性,直接关系到分析结果的准确性,所以,烟气中多环芳烃的富集方法,正成为烟气PAHs污染控制研究的热点。

烟气中PAHs富集主要有纤维滤膜法、固体吸附剂法和固相微萃取法等。当前使用最多的是采用纤维滤膜富集PAHs颗粒物,固体吸附剂富集气态和颗粒物中的PAHs。另外,联用技术也得到不断发展,成为高效率的富集方法。

1 富集技术

1.1 纤维滤膜法

烟气中颗粒物PAHs富集所采用的滤膜有玻璃纤维滤膜、石英纤维滤膜、聚四氟乙烯滤膜、醋酸

纤维滤膜等。国产49型玻璃纤维滤膜(GF)对0.5 μm以上的大气颗粒物有99.99%的捕集率,但不能捕集小于0.5 μm的微粒。同时捕集到的大颗粒中的PAHs可能在阳光、臭氧及气流的作用下升华、流失而发生漏滤^[3]。孙韧^[4]等采用超细玻璃纤维滤膜对0.35 μm以上颗粒物的采样效率达99.99%。朱先磊^[5]等采用洁净玻璃纤维滤膜对燃煤烟尘中PAHs成分谱特征进行了研究。

目前使用最多的是2500 QAST、UP Model 石英纤维滤膜和洁净超细玻璃纤维滤膜,这类滤膜主要用于富集分布于颗粒物中的PAHs,如苯并(a)芘,苯并(ghi)芘等,完全可以满足需要。

1.2 固体吸附剂法

1.2.1 碳质类吸附剂法

(1) 活性炭

活性炭一般由植物枝干和果皮低温氧化制得,它们具有较大的比表面积(300~2000 m²/g),吸附能力强,但其缺点是烟气中的水分对吸附效果干扰较大。另外,吸附和脱附不完全,吸附剂与被分析物之间存在化学反应的可能性以及有相当高的背景值。马正月^[6]等研究发现,国产煤质活性炭对PAHs的吸附能力与其结构参数中BET表面积和微孔体积具有紧密相关性,而与中孔体积没有明显关系。活性炭对PAHs的吸附能力随PAHs的浓度增大而增大,随吸附温度的升高而减小。

(2) 石墨化碳黑

石墨化碳黑是一种非极性、无孔径的吸附材料,

具有较高的表面均匀性与疏水性。石墨化程度越高, 比表面积越小(6~ 100 m²/g)。Carbotrap C^[7]是比较理想的吸附剂, 能完全吸附气体中的多环芳烃、酚、芳烃等有机物, 并能被定量地洗脱。同时, 这类吸附剂的热稳定性好, 能在 400 °C 下使用。

1.2.2 多孔聚合物吸附剂法

这类树脂对水亲和力和小, 吸附性不太强, 一般没有不可逆吸附, 对痕量有机物的富集率很高, 重复性较好, 因而被广泛用于富集气态微量有机化合物。市售的高分子多孔聚合物很多, 本文仅讨论常见的三类树脂。

(1) XAD 系列

Amberlite XAD 大孔树脂(美国 Sigma 公司生产)。最常用的是 XAD- 2、XAD- 4 和 XAD- 16(苯乙烯和二乙烯苯共聚物), 它们具有疏水性、不吸附无机离子。Amberlite XAD 的热稳定性较差, 通常需要采用液体解吸技术。Jame J. Lee^[8]对 XAD- 2、XAD- 4 和 XAD- 16 吸收 PAHs 的性能进行了研究, 认为 PAHs 的环数越少, 越易穿透 XAD。与 XAD- 2、XAD- 16 相比, XAD- 4 有较高的吸附能力, 这与 XAD- 4 具有较强的热稳定性及发达的孔容有关。

李晓东、倪明江、晏蓉、严建华等分别利用 XAD- 2 研究了不同煤种、不同燃烧方式下吸附燃煤烟气中 PAHs 的影响^[9- 12]。

(2) Tenax 系列

常见的 Tenax 系列树脂主要有 GC、TA、GR 等, 其中 Tenax- GC 应用广泛, 虽然它的比表面积较小(19~ 30 m²/g), 但具有较高的热稳定性(450 °C), 在常温下就可以吸附和浓缩烃类化合物, 且水的干扰小于活性炭。由于 Tenax- TA 本身的流失性较小, 潜在的干扰也相应降低, 适合于采集和浓缩高挥发性物质。Tenax- GR 是较新的吸附材料, 可用于捕集较小的分子化合物。Tenax- GR 是由 Tenax 材料和 23% 的石墨炭黑组成, 其采样体积比 Tenax- GC 和 Tenax- TA 大^[14], 相当于它们的 2 倍多。

(3) PUF 系列

聚氨酯泡沫(Polyurethane foam, PUF)适合于大流量采集溶胶型颗粒上吸附的多环芳烃。聚氨酯泡沫容易处理, 成本低, 但挥发性和半挥发性化合物特别容易穿透。

1.2.3 其他新型吸附剂

(1) Fullerenes

陈才等^[16]研究认为: 以 C₆₀ 为代表的富勒烯(Fullerenes)对挥发性有机物(VOCs)具有化学惰性, 能有效吸附 VOCs, 吸附后存放稳定, 组分流失少。作为烟气有机物污染分析用的吸附剂, 最好对有机物只有非特异吸附性, 即吸附剂不含活性官能团, 这样可以提高吸附-脱附的回收率。使用无活性官能团的吸附剂还可减少催化作用。Tenax 和碳分子筛含有一定量的含氧官能团, 而富勒烯不含官能团。从这一点来看, 富勒烯作为 PAHs 等挥发性有机物的吸附剂有其独特的优势。

(2) 碳纤维树脂

凌达仁等^[17]研究了碳纤维树脂吸附载体采集大气中多环芳烃的性能, 证明了碳纤维树脂是一种优良的 PAHs 吸附剂。

1.3 固相微萃取法

固相微萃取的原理^[18]是采用熔融石英光导纤维为固相吸附剂, 或在其表面涂渍了类似于色谱固定相的聚二甲基硅氧烷或其他有机固定液薄层。当它浸于样品中时, 样品中的有机物通过扩散被吸附在纤维的表面或有机固定液内。当吸附达到平衡后, 将光导纤维转至气相色谱仪的进样处, 通过加热使吸附物质解吸, 随着载气流入色谱柱进行分离及测定。

由于被测组分在光导纤维表面或固定液内的吸附量与它在原始样品中的浓度存在一定的线性关系, 因此, 从分析结果得到的吸附量, 可以计算出原始样品中被测物质的浓度。涂渍固定液的光导纤维是装在类似于微量注射器的固相微萃取器的针头内, 针头起着导向和保护光导纤维以免折断的作用。

固相微萃取适用于排放流速与 PAHs 污染物浓度相对恒定的烟气, 此方法可以省略富集后一系列烦琐的样品制备工作, 具有节省分析时间、节约分析药品的特点。但其缺点是分析的重现性较差。

1.4 联用技术法

几种采样方法联用, 富集大气(或烟气)中总的 PAHs 的方法是提高采样效果的有效途径。

孙新熙等^[19]采用“玻璃纤维滤膜+ XAD- 2”成功地对烟道中苯并(a)芘进行采样, 并建立了适用于烟道气、汽车尾气的空气稀释采样系统。

陈颖军等^[20]采用“玻璃纤维滤膜+ PUF”对家用燃煤排放烟气中的 PAHs 进行分析, 发现烟煤不仅在原煤中就含有比无烟煤高出很多倍的 PAHs 和苯

并(a)芘,而且在家用煤炉中燃烧后会产生 PAHs 和致癌性物质。

段小丽^[21]等在大流量采样器上采用“ A 段(玻璃纤维滤膜)+ B 段(XAD-2+ PUF)+ C 段(XAD-2+ PUF)”的联用技术,优化富集空气中的 PAHs,有效地提高了采样效率,避免了采样过程中 PAHs 的穿漏问题。

Chun- Teh Li^[22]等采用“PUF(5 cm)+ XAD-2(3 cm)+ PUF(2 cm)”的联合技术对台湾 25 台工业锅炉排放烟气中的 PAHs 进行测试,此法保证了 PAHs 不发生穿透。

2 注意事项

(1) 填充吸附剂材料需要进行洗涤纯化,特别是那些比较脏的吸附剂。以 XAD 为例,先用除盐水和丙酮混合液浸泡,并置于超声波仪内清洗 10 min,再用二氯甲烷与丙酮的混合液浸泡 4 h 后进行真空干燥,最后用 60 目的筛网筛选,去除细小颗粒后备用。

(2) 采样之前,应先进行吸附剂的空白试验。

(3) 采集样品之前,应进行加标回收试验,以考察吸附剂的脱附效果,加标回收率应在 80% ~ 120% 之间。

(4) 在用吸附剂富集采样时,应注意被吸附物的量超过吸附剂的吸附容量所引起的穿透现象,以免定量结果不准确。因此,吸附剂在试验前应进行穿透试验,以确定实验条件下吸附剂应使用的量。

(5) 填充完吸附剂的采样管在使用前应当进行预处理。方法是:在高纯氮气或氦气流中(10~30 ml/min)于常温下至少吹扫 10 min,然后升温至 250 °C 并保持 2~5 h,再在高纯氮气或氦气的流动下降至常温,取下采样管并将管的两端密封好置于干燥器中备用。

3 结语

目前,燃煤电厂已成为 PAHs 的最大产生源。PAHs 是继硫氧化物、氮氧化物、微量重金属离子之后重点研究的烟气污染物。但由于 PAHs 在烟气中的浓度极小,同时加上采样富集方式的不规范,可能会造成测试数据或源成分谱分析的较大差异。因此,应对燃煤烟气 PAHs 的采样富集方法进行充分研究,并逐渐确立一套适合于我国燃煤排放烟气中 PAHs 的富集采样标准,这也是研究 PAHs 在烟气中

的分布规律与污染控制措施的先决条件。

参考文献:

- [1] 王连生,孔令仁,韩朔暎,等. 致癌有机物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.
- [2] Mastral A, Callen M, Garcia T. Toxic organic emissions from coal combustion[J]. Fuel Processing Technology, 2000, (67): 1-10.
- [3] 张淑芳. 大气环境中多环芳烃的存在状态及其采样装置的研究[J]. 环境科学丛刊, 1991, 12(4): 11-12.
- [4] 孙 韧,朱 坦. 天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态[J]. 环境科学研究, 2000, 13(4): 13-17.
- [5] 朱先磊,刘维立,卢妍妍,等. 燃煤烟尘多环芳烃成分谱特征的研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(5): 4-8.
- [6] 马正月,陈皓侃,李文,等. 烟气中多环芳烃吸附剂的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(5): 526-530.
- [7] 李维翰,鲁玉珍. 大气中挥发性苯系物的 Carbotrop 吸附气相色谱法[J]. 环境工程, 1995, 13(5): 40-43.
- [8] James J Lee, Kuo- Lin Huang, Yao chien Y, et al. Laboratory retention of vapor- phase PAHs using XAD adsorbents[J]. Atmospheric Environment, 2004(38): 6185-6193.
- [9] 李晓东,傅 纲. 不同煤种燃烧生成多环芳烃的研究[J]. 热能动力工程, 2003, 18(3): 125-127.
- [10] 李晓东,祁明峰,尤孝方,等. 烟煤燃烧过程中多环芳烃生成研究[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(12): 127-132.
- [11] 倪明江,尤孝方,李晓东,等. 不同煤燃烧方式多环芳烃生成特性的研究[J]. 动力工程, 2004, 24(3): 401-405.
- [12] 晏蓉,朱丽华,周燕陵,等. 煤在不同燃烧方式下多环芳烃类化合物排放分布[J]. 工程热物理学报, 1997, 18(1): 114-116.
- [13] (美)詹宁斯 W,拉普 A. 气相色谱分析样品的制备[M]. 北京: 中国石化出版社, 1983.
- [14] 陈 才,盛国英,王新明,等. 富勒烯的吸附性及其在大气挥发性有机物分析中的应用[J]. 环境化学, 2000, 19(2): 165-169.
- [15] 凌达仁,刘兵,吴国琪,等. GC-MS 法测定大气样品的处理研究——碳纤维树脂捕集大气中痕量多环芳烃[J]. 环境分析测试学报, 2000, 19(5): 5-8.
- [16] 黄骏雄. 样品制备与处理的进展——无溶剂萃取技术[J]. 化学进展, 1997, 9(2): 179-191.
- [17] 郭家珍,孙新熙. 高效液相色谱法测定大气颗粒物中苯并(a)芘浓度[J]. 中国环境监测, 1988, 4(3): 55-57.
- [18] 陈颖军,盛国英,李正悦,等. 家用燃煤及烟气中多环芳烃的 GC-MS 定量研究[J]. 分析测试学报, 2004, 23(5): 85-88.
- [19] 段小丽,赵淑莉,戴天有,等. 空气中 PAHs 的优化采样及分析方法研究[J]. 环境科学研究, 2003, 16(2): 13-15.
- [20] Chun- Teh Li, Hsiao- Hsuan Mi, Wen- Jhy Lee, et al. PAH emission from the industrial boilers[M]. Journal of Hazardous Materials, A69, 1999, 1-11.

收稿日期: 2005-05-15; 修回日期: 2005-10-08

作者简介: 陈进生(1970-),男,福建南安人,高级工程师,在读博士研究生,主要从事火电厂环境污染治理与环境化学分析。