

节能减排

煤焦化固体残渣污染特性研究

章丽萍,刘青,崔炜,张凯霞,何绪文

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要:为减少煤焦化过程中产生的残渣,以某企业煤焦化过程中产生的煤焦油、焦油渣、焦粉、除尘灰等为研究对象,采用硫酸硝酸法和水平振荡法对5种残渣样品进行重金属浸出,通过电感耦合等离子体发射光谱仪分析浸出液中13种重金属离子浓度。同时采用超声波仪对5种残渣中的多环芳烃进行萃取并采用气-质联用仪分析参考美国环保部优先控制的16类多环芳烃,探讨了多环芳烃的组分、单体环数分布以及等效致癌毒性等。结果表明:5种残渣浸出液中除 Cr^{6+} 未检出,其余12种重金属均未超出国家标准规定的浓度限值;残渣中 Σ PAHs含量(mg/kg)排序为:焦油(175000)>焦油渣(75630)>除尘灰I(405.76)>焦粉(210.35)>除尘灰II(37.69),多环芳烃组分含量远超过国际公共健康与环境组织规定的最高含量标准;5种残渣BaP等效致癌浓度(mg/kg)排序为:煤焦油(5761.3)>焦油渣(2058.42)>焦粉(6.59)>除尘灰I(0.99)>除尘灰II(0.07),煤焦油和焦油渣具有更大的潜在致癌性。

关键词:煤焦化;残渣;重金属;多环芳烃;等效致癌毒性

中图分类号:X752

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)05-0110-05

Pollution characteristics of residues from coal coking process

ZHANG Liping, LIU Qing, CUI Wei, ZHANG Kaixia, HE Xuwen

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to reduce residue from coal coking, tar, tar slag, coke powder, precipitator dust I and II were as test objects. Two different leaching solutions were obtained from five residues using sulfuric and nitric acid method and horizontal vibration method respectively. These leaching solutions were tested for the 13 heavy metal ion concentrations using inductive coupling plasma emission spectrograph. Meanwhile, 16 prior pollutants of all PAHs, listed by US EPA, from residues were analyzed through ultrasonic extraction and GC-MS. The composition of PAHs, different ring distribution of PAHs and Σ BEQ were investigated. The results showed that, only Cr^{6+} was not detected, the other 12 heavy metal ion concentrations of the ten leaching solutions did not exceed the limitation concentration of national standard. The Σ PAHs concentrations (mg/kg) of five residues in sequence from high to low was tar(175000), tar slag(75630), precipitator dust I (405.76), coke powder(210.35), precipitator dust II (37.69), and the PAHs concentrations were much higher than the regulations of international public environment organization. The Σ BEQ (mg/kg) of five residues in sequence from high to low was tar (5761.3), tar slag(2058.42), coke powder(6.59), precipitator dust I (0.99), precipitator dust II (0.07). Tar slag and tar were potentially more carcinogenic.

Key words: coal coking; residue; heavy metal; PAHs; BEQ

0 引言

我国拥有丰富的煤炭资源,煤炭产、储量分别

占世界总体产、储量的40%和11%左右^[1]。丰富的煤炭资源和齐全的煤种,奠定了我国发展煤化工的资源基础。煤焦化是指煤在隔绝空气条件下

收稿日期:2015-05-05;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.05.026

基金项目:国家环保部公益项目(201209025)

作者简介:章丽萍(1977—),女,江西新余人,副教授,博士,从事煤炭行业环境保护、水污染控制方面的研究工作。E-mail:haozimei77@163.com

引用格式:章丽萍,刘青,崔炜,等.煤焦化固体残渣污染特性研究[J].洁净煤技术,2015,21(5):110-114.

ZHANG Liping, LIU Qing, CUI Wei, et al. Pollution characteristics of residues from coal coking process[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(5): 110-114.

加热、分解,生成焦炭(或半焦)、煤焦油、粗苯、煤气等产物的过程。依据焦化终温的差异,煤焦化分为:900~1100℃为高温干馏,500~900℃为中低温干馏。煤焦化过程中会产生焦油、焦油渣、焦粉、除尘灰等残渣^[2]。

2011年底,我国规模以上煤焦化厂798家,主要产地为山西、河北、山东、内蒙古、河南和辽宁,六大省份的焦炭产量占全国总量的60%以上^[3]。据相关数据统计,我国煤化工行业每年产生煤焦油1000万t以上,副产煤沥青约500万t,焦油渣10多万t,约3/4综合利用,其余排放到环境中。由于煤焦油、焦油渣、除尘灰等残渣中含有一定量的多环芳烃和重金属,处置不当有一定的环境风险,也易导致区域生态环境急剧恶化^[4]。目前关于煤焦化残渣的性质类别以及对其系统的污染特性研究不足,造成其基础信息不完善,风险节点和风险特征不明的现状,给煤焦化残渣的合理处置带来了一定困难。河北某煤焦化公司焦化工段采

用的是捣固炼焦,焦炉选用化学工业第二设计院开发设计的TJL4350D型捣固焦炉,具有可改善焦炭质量和增大焦炭块度的优点。

笔者以企业生产过程中产生的主要残渣为研究对象,依托电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)、气相-质谱联用仪(GC-MS),对4类残渣进行浸提、萃取,全面分析其重金属离子浓度以及多环芳烃组分、环数分布、等效致癌毒性等^[5-7],期为煤焦化行业对残渣的处理、处置提供一定的理论支持。

1 实验材料与分析方法

1.1 实验材料

实验主要以河北某煤焦化公司炼焦过程中产生的残渣为材料,其生产工艺及排污节点如图1所示。产生的残渣主要包括:筛焦过程产生的焦粉、机械化氨水澄清槽产生的煤焦油、煤焦油分离过程产生的焦油渣、除尘装置捕集的飞灰。

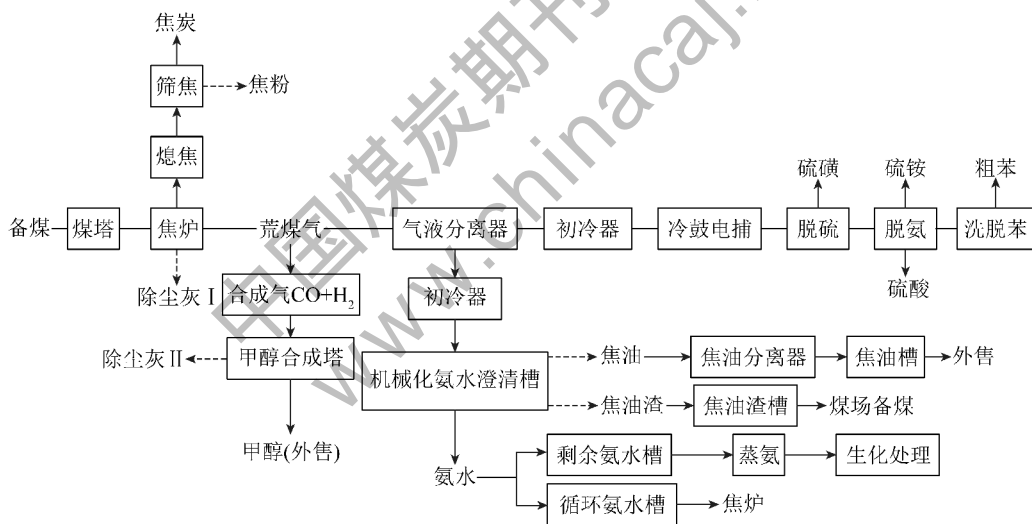


图1 某公司焦化工艺及排污节点

1.2 分析方法

1.2.1 重金属浸出方法及成分分析

根据 HJ/T 298—2007《危险废物鉴别技术规范》要求,按照 HJ/T 299—2007《硫酸硝酸法》和 HJ 557—2009《水平振荡法》对煤焦化过程中产生的5种主要残渣样品进行重金属浸出。

1) 硫酸硝酸法。称150g左右样品,置于离心管中,依据样品含水率,保证液固比为10:1的前提下,加入一定量的浸提剂1号,加盖固定于翻转式振荡装置上,设定转速(30±2) r/min,温度(23±2)℃,振荡时间:(18±2) h。浸出液经0.45 μm滤膜

过滤、酸化至pH<2,4℃冰箱保存。

2) 水平振荡法。取样品约100g,放置于锥形瓶中,依据样品含水率,加入浸提剂使液固比达到10:1。加盖固定在水平振荡装置上,调节转速为(110±10) r/min,振幅为40mm,8h后取出,再静置16h。浸出液经0.45 μm滤膜过滤并于4℃条件下保存。

3) 重金属浓度分析。As、Hg采用双道原子荧光光度计AFS-820分析,Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、Be、Ba、Ag、Se、Cr⁶⁺采用美国HACH公司的ICAP-6000型电感耦合等离子体发射光谱仪分析。

1.2.2 多环芳烃组分分析

残渣样品中多环芳烃组分的检测条件及质量控制方法均参考美国 EPA8270D:2007《气质联用仪测试半挥发性有机化合物》。

残渣样品中多环芳烃采用 KQ-SJ5000DE 超声波仪进行萃取。选取二氯甲烷和丙酮的混合溶液 60 mL(体积比为 1:1)作为萃取剂。超声条件:功率为 4000 W,30 ℃,超声 20 min,循环 2 次。萃取液在旋转蒸发仪中浓缩,转换溶剂为正己烷,浓缩至 2 mL,用小流量氮气对转出的提取液再次浓缩至 1 mL 左右。

净化方法使用硅酸镁固相小柱,即用 10 mL 正己烷活化弗罗里硅土柱(1 g,6 mL),将浓缩后萃取液全部转移至此固相萃取柱内,用正己烷清洗浓缩柱,一并转入固相萃取柱。用 6 mL 正己烷和丙酮(95:5)混合溶剂进行洗脱,流速为 2 mL/min,洗脱液浓缩至 1 mL 备用分析。

采用气相色谱-质谱联用仪 QP-2010(GC-MS)分析参考美国 EPA 优先控制的 16 种多环芳烃类包括萘、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并

[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘、茚并[1,2,3,-cd]、二氢茈^[8-10]。

2 实验结果与分析

2.1 煤焦化残渣中重金属浓度

煤焦化过程中产生的 5 种主要残渣样品依据《危险废物鉴别》标准中浸出毒性鉴别—硫酸硝酸法制备浸出液,各浸出液中的 13 种重金属浓度见表 1。

由表 1 可知,5 种残渣浸出液除了 Cr⁶⁺未检出,其余 12 种重金属均没有超出国家标准规定的浓度限值,不属于危废。但《国家危险废物名录》规定 HW11 炼焦制造焦炭生产过程中产生的焦油(252-011-11)、炼焦和炼焦副产品回收过程中和焦油储存设施中的残渣焦油渣(252-004-11)属于危险固体废物。

进一步通过水平振荡法对除尘灰 I、除尘灰 II 和焦粉 3 种残渣样品进行浸出液制备并分析主要重金属浓度,结果见表 2。

表 1 重金属浓度与危险固体废物鉴别标准

元素	样品质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)					危害成分浓度限值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
	煤焦油	焦油渣	焦粉	除尘灰 I	除尘灰 II	
Cu	1	<1	2	15	31	100
Pb	16	5	<1	<1	<1	5
Zn	28	17	<5	<5	9	100
Cd	0.4	<0.2	<1	<1	<1	1
Cr	4	<1	2	<1	7	15
Ni	<2	<2	<2	10	19	5
As	2	8	4	39	6	5
Hg	3.3	0.55	<0.15	<0.15	<0.15	0.1
Be	<2	<2	<2	<2	<2	0.02
Ba	11	9	7	7	13	100
Ag	<1	<1	<1	<1	<1	5
Se	1.5	0.7	0.2	0.3	0.6	1
Cr ⁶⁺	—	—	—	—	—	5

注:“<”表示低于检出限,“—”表示未检测。

表 2 重金属浓度与一般工业固体废物鉴别标准(质量浓度)

样品	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Ni	Ag
除尘灰 I	0.0234	0.0899	0.1078	—	0.0154	0.0865	—
除尘灰 II	0.0704	—	0.0366	—	—	0.0038	0.0070
焦粉	—	—	—	0.0082	—	0.0440	—
最高允许排放浓度	0.5	1	2	0.1	1.5	1	0.5

表2实验结果表明,除尘灰 I、除尘灰 II 和焦粉 3 种残渣经水平振荡法制备的浸出液中 7 种主要重金属浓度远低于标准中的最高允许排放浓度,可以判定其属于第 I 类一般工业固体废物。

2.2 煤焦化残渣中多环芳烃组分

通过超声萃取的 5 种残渣,并对美国 EPA 规定的 16 种优先控制多环芳烃浓度进行了测定,各残渣的多环芳烃含量见表 3。

表 3 煤焦化残渣中多环芳烃(PAHs)浓度分布

PAHs	mg/kg				
	煤焦油	焦油渣	焦粉	除尘灰 I	除尘灰 II
萘	41600	16900	26.2	223	26.3
芘烯	15400	8030	19.1	65.8	3.92
芘	580	180	1.99	2.2	0.39
芴	13500	5650	16.5	37	1.79
菲	34000	16300	38.2	47.9	2.27
蒽	9690	4770	15.6	14.2	2.23
荧蒽	21000	9030	36.3	7.98	0.23
芘	12400	5670	22.6	5.7	0.32
苯并(a)蒽	6750	2340	10.5	0.5	0.12
屈	5120	1660	11.1	0.53	0.12
苯并(b)荧蒽	6130	1830	3.34	0.19	<0.10
苯并(k)荧蒽	1850	690	1.82	0.07	<0.10
苯并(a)芘	3330	1230	3.96	0.37	<0.10
茚并(1,2,3-cd)芘	1520	550	1.3	0.1	<0.10
二苯并(a,h)蒽	550	170	0.59	<0.10	<0.10
苯并(g,h,i)芘	1580	630	1.25	0.22	<0.10
∑PAHs	175000	75630	210.35	405.76	37.69

由表 3 可知,残渣性质的差异致使其中 PAHs 的含量差异较大,除了 2 种除尘灰,其他 3 种残渣中 16 种 PAHs 的检出率均为 100%。除尘灰中多环芳烃以萘、芘烯、菲和蒽为主,焦粉中多环芳烃以萘、芘烯、菲、荧蒽、芘、蒽和芴为主,焦油和焦油渣中 16 种 PAHs 的含量都较高,尤其是萘、芘烯、芴、菲、荧蒽、蒽、芘等这几种 PAHs 单体含量最高。5 种残渣的 ∑PAHs 含量(mg/kg)排序为:焦油(175000)>焦油渣(75630)>除尘灰 I(405.76)>焦粉(210.35)>除尘灰 II(37.69)。在众多的 PAHs 中,单体 BaP 因其强致癌性、分布广泛、性质稳定,而被定位为研究 PAHs 的代表物质。通过计算可知,煤焦油中 BaP 浓度最大,含量为 3330 mg/kg,所占比例为 1.9%,

其次为焦粉(1.88%)、焦油渣(1.63%)、除尘灰 I 期中的苯并(a)芘(BaP)污染最小,比例为 0.09%,除尘灰 II 期未检测到 BaP。

由此可知,5 种残渣中具有实验致癌活性、生物毒性、致突变性的美国优先控制的 16 种多环芳烃类都有检出。对比国际公共健康及环境组织规定的 10 种多环芳烃的最高含量标准,除《国家危险废物名录》中规定的煤焦油、焦油渣为危险废物外,除尘灰 I、除尘灰 II 和焦粉中检测出的各多环芳烃组分含量远超过国际公共健康与环境组织规定的最高含量标准,对周围环境和人体健康都会造成很大的危害。因此煤焦化企业在生产过程中需要有效预防和治理由各类残渣中的多环芳烃所引起的污染。

煤焦化 5 种残渣所含多环芳烃各组分的环数分布如图 2 所示。由图 2 可知,5 种残渣中 2~3 环的 PAHs 占总量的比例都超过 60%,除尘灰 I、除尘灰 II 基本接近 100%,分别是 94.83%、96.11%,说明低环类 PAHs 比较容易聚集在细颗粒物上。焦油、焦油渣和焦粉中不同环数的 PAHs 的分布规律均为:3 环>4 环>2 环>5 环>6 环,而且残渣中 4 环类的 PAHs 占总体比例较大,分别达到 24.82%、24.71%、35.91%,4 环类 PAHs 致癌性和毒性大于 2,3 环类 PAHs,4 环类 PAHs 需作为主要污染防治目标。

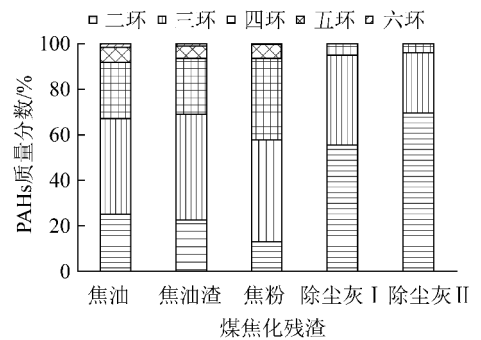


图 2 煤焦化 5 种残渣中不同环数 PAHs 分布

2.3 煤焦化残渣中多环芳烃等效致癌毒性

为了有效的比较 5 种残渣中各 PAHs 单体的致癌性,通过计算 PAHs 单体的等效浓度和总等效浓度(即 ∑BEQ),可以表征和评价 5 种残渣的毒性差异以及环境风险大小,该方法具有评价多种 PAHs 对人体健康威胁的辅助作用,并得到了较广泛的认可。表 4 计算结果表明 5 种残渣的 BaP 总等效浓度(mg/kg)顺序为:煤焦油(5761.3)>焦油渣

(2058.42)>焦粉(6.59)>除尘灰 I (0.99)>除尘灰 II (0.07)。煤焦油和焦油渣的 BaP 总等效浓度值远大于其他 3 种残渣,除尘灰 II 的 BaP 总等效浓度值最小。除除尘灰 II 未检出,其他 4 种残渣中的 BaP 单体浓度均超过了其 BaP 总等效浓度的 50% 以上。煤焦油、焦油渣和焦粉的 Σ BEQ 的主要贡献来自于 4~6 环 PAHs 单体,而除尘灰 I 和除尘灰 II 中 Σ BEQ 的贡献者主要是 2,3 环的 PAHs。由此可以得出煤焦化过程中产生的煤焦油和焦油渣相比其他 3 种残渣,具有更大的潜在致癌性。同时对比表 3 可知,除尘灰 I 的总 PAHs 大于焦粉,但焦粉的 Σ BEQ 远大于除尘灰 I,残渣中污染物对环境风险高低不完全与多环芳烃浓度大小相关,还与其高致癌性、高环数的多环芳烃所占比例有关。

表 4 煤焦化残渣的 BaP 等效致癌毒性浓度值

PAHs	mg/kg				
	煤焦油	焦油渣	焦粉	除尘灰 I	除尘灰 II
萘	41.6	16.9	0.0262	0.223	0.0263
萘烯	15.4	8.03	0.0191	0.0658	0.00392
萘	0.58	0.18	0.00199	0.0022	0.00039
荧蒽	13.5	5.65	0.0165	0.037	0.00179
菲	34	16.3	0.0382	0.0479	0.00227
蒽	96.9	47.7	0.156	0.142	0.0223
芴	21	9.03	0.0363	0.00798	0.00023
芘	12.4	5.67	0.0226	0.0057	0.00032
苯并(a)蒽	675	234	1.05	0.05	0.012
屈	5.12	1.66	0.0111	0.00053	0.00012
苯并(b)荧蒽	613	183	0.516	0.026	0
苯并(k)荧蒽	185	69			
苯并(a)芘	3330	1230	3.96	0.37	0
茚并(1,2,3-cd)芘	152	55	0.13	0.01	0
二苯并(a,h)蒽	550	170	0.59	0	0
苯并(g,h,i)芘	15.8	6.3	0.0125	0.0022	0
Σ BEQ	5761.3	2058.42	6.58649	0.99031	0.06964

3 结 论

1)煤焦化 5 种残渣浸出液中除 Cr^{6+} 未检出,其余 12 种重金属均未超出相应国家标准规定的浓度限值,不属于危废。但焦油和焦油渣为《国家危险废物名录》规定的危险固体废物,需单独处置,避免二次污染。

2)5 种残渣中 Σ PAHs 含量(mg/kg)大小排序为:焦油(175000)>焦油渣(75630)>除尘灰 I (405.76)>焦粉(210.35)>除尘灰 II (37.69)。焦油和焦油渣中 16 种 PAHs 的含量都较高,尤其是萘、萘烯、芴、菲、荧蒽、蒽、芘等这几种 PAHs 单体含量最高,且 5 种残渣各多环芳烃组分含量远超过国际公共健康与环境组织规定的最高含量标准,对周围环境和人体健康都会造成很大的危害。

3)5 种残渣中 2~3 环的 PAHs 占总量的比例都超过 60%,除尘灰 I、除尘灰 II 基本接近 100%,分别是 94.83%、96.11%,焦油、焦油渣和焦粉中不同环数的 PAHs 的分布规律均为:3 环>4 环>2 环>5 环>6 环。

4)5 种残渣 BaP 等效浓度(mg/kg)大小顺序为:煤焦油(5761.3)>焦油渣(2058.42)>焦粉(6.59)>除尘灰 I (0.99)>除尘灰 II (0.07)。煤焦油、焦油渣和焦粉的 Σ BEQ 的主要贡献来自于 4~6 环,且单体 BaP 对 Σ BEQ 的贡献率最大,相比其他 3 种残渣,具有更大的潜在致癌性。

参考文献:

- [1] 金涌,周禹成,胡山鹰. 低碳理念指导的煤化工产业发展探讨[J]. 化工学报,2012,63(1):3-8.
- [2] 丰恒夫. 清洁低碳——我国焦化行业转型升级的方向探讨[N]. 中国冶金报,2012-04-06(C01).
- [3] 谢克昌,高晋生. 煤的热解、炼焦和煤焦油加工[M]. 北京:化学工业出版社,2010:59-251.
- [4] 赵承美,赵新富,孙俊民,等. 燃煤电厂排放可吸入颗粒物中多环芳烃的分布特征[J]. 信阳师范学院学报,2008,21(2):203-205.
- [5] 程家丽,黄启飞,魏世强,等. 我国环境介质中多环芳烃的分布及其生态风险[J]. 环境工程学报,2007,1(4):138-144.
- [6] Natalya I, Jorgen S, Valter P. Effect of heavy metals and PAHs on soil assessed via dehydrogenase assay[J]. Environment International, 2003, 28(8):779-782.
- [7] 张秋民,黄杨柳,关珺,等. 煤焦油沥青中致癌多环芳烃含量气相色谱法测定研究[J]. 大连理工大学学报,2010,50(4):481-485.
- [8] 孟江辉,刘洛夫,张敏,等. 原油芳烃的沉积环境指示作用[J]. 中国矿业大学学报,2011,40(6):901-907.
- [9] 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.
- [10] Smith M J, Flowers T H, Duncan, H J, et al. Study of PAH dissipation and phytoremediation in soils; comparing freshly spiked with weathered soil from a former coking works[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3):1219-1225.