

不同煤中多环芳烃分布的初步研究

濮贵新 单忠健

(中国矿业学院北京研究生部)

摘 要

本文对七种多环芳烃在五种不同煤中的分布进行了初步研究。结果表明,影响煤中多环芳烃分布的主要因素是煤的变质程度;煤中多环芳烃的种类和含量随煤的变质程度加深而减少。直接影响煤中多环芳烃分布的因素还有煤的化学结构、煤的挥发份含量和煤的C/H比值。

前 言

我国大气污染属煤烟型污染,煤炭燃烧利用中排放的烟尘是我国大气污染的主要原因。大气中的多环芳烃(以PAH表示)也有相当一部分来自煤炭的燃烧和利用。大气飘尘中已测出多种多环芳烃并业已证明:①相当一部分来源于煤的燃烧和利用的过程中;②大气飘尘中苯溶PAH均具有直接致突变性和代谢致突变性(用Ame's法)。原煤早已测出了多种PAH。但煤中PAH的分布情况,影响煤中PAH分布的因素尚不清楚。本文初步探讨这些问题。

煤是古代植物经漫长的物理、化学和地质作用而形成的,是一种有机大分子的聚合物,但又没有象普通高分子聚合物所具有的不变的基本结构单元,确切地说是高分子有机凝胶物质。化学分析表明,煤中有机物的组成元素有C、H、O、N、S,其中C和H占绝大多数。研究表明,煤是芳环缩合物,具相当的稳定性。煤的化学结构、化学组成和物理、化学性质与煤的变质程度有密切关系。煤变质过程可用C-H关系示意:

	植物 $\xrightarrow[-CO_2]{-3H_2O}$	泥炭 $\xrightarrow{-2H_2O}$	褐煤 $\xrightarrow{-CO_2}$	烟煤 $\xrightarrow[-H_2O]{-2CH_4}$	无烟煤
代表分子式	$C_{17}H_{24}O_{10}$	$C_{16}H_{18}O_5$	$C_{16}H_{14}O_3$	$C_{15}H_{14}O$	$C_{13}H_4$
C%	52.58	66.21	75.60	85.71	97.50
H%	6.18	6.20	5.50	6.67	2.50
C/H	8.51	10.68	13.75	12.85	39.00

表1中列出了十三种常见PAH的C/H值,表2给出了十几种原煤的元素分析结果

及 C/H 值。对照 C-H 关系图、表 1 和表 2 可以看出, 这些 PAH 的 C/H 多低于无烟煤而高于其它种类的煤。图 1 绘出了依据大量化验结果所得出的煤中 C 和 H 的关系图, 从中可以看出, 随煤中 C 含量的增加, H 含量先略有上升后逐渐下降, 其 C/H 值的范围在 10—95 之间。这些结果表明, 常见 PAH 的 C/H 值都在煤的 C/H 值范围之内, 且与褐煤、烟煤中 C/H 值的范围十分相近。

图 2 和图 3 为目前较公认的煤碳化程度为 80% 和 90% 的煤化学结构模型; 图 4 则为

表1 十二种PAH的C/H值

名称	联苯	萘	蒽	菲	芘	蒾	苯并(a)芘	苯并(e)芘
C/H	14.4	16.0	16.8	16.8	20.2	19.0	21.0	21.0
名称	晕苯	苯并(a)蒽		二苯并(a,h)蒽		二苯并(a,c)蒽		苯并(g,h,i)芘
C/H	24.0	19.0		19.86		19.86		23.0

表 2 不同煤的元素分析结果及C/H值

煤 矿	霍林河	晋华宫	田庄	田庄	夹河	湾沟	芦岭	老鹰山	水峪	太原	王平村
C, %	71.56	87.95	88.83	85.58	79.62	83.30	83.09	82.45	91.00	83.80	91.23
H, %	4.91	5.07	5.51	5.67	5.17	5.35	4.83	5.43	5.12	5.23	1.60
N, %	0.70	0.98	1.62	1.59	0.47	1.27	1.15	1.54	14.6	1.63	0.83
O, %	21.54	5.39	2.89	6.32	14.27	8.91	10.57	9.71	0.1	9.35	2.71
C/H	14.6	17.3	16.1	15.1	15.4	15.6	17.2	15.2	17.8	16.0	57.0
牌 号	褐	弱粘	肥	气	气	气	气	气	焦	瘦	无 烟

不同煤化程度时各代表性煤种的基本结构单元模型。由图2、3可以看出, 煤的化学结构与 PAH 的结构有极其相似的一面。

煤在漫长的数千万元以上的形成过程中, 在一定地质条件及其它多种复杂的因素影响下, 也可能发生多种解聚反应, 图 5 即为这类反应中的一例。这多种解聚反应的结果也可能会形成或多或少的 PAH。

综上所述, 煤和 PAH 具有组成元素类似、化学结构相似、C/H 值一致以及煤具有解聚成小分子有机物 (当然也包括 PAH) 的反应等一系列的特点。

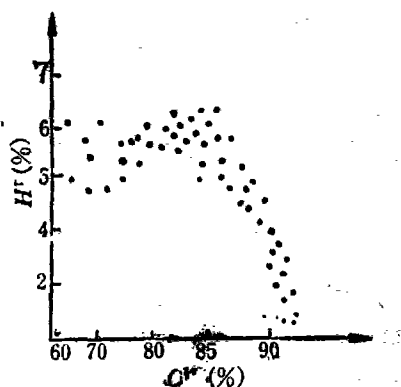


图 1 煤中碳氢关系图

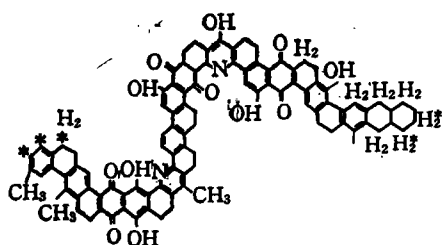
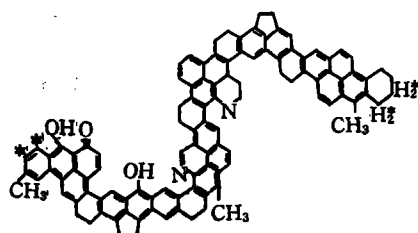
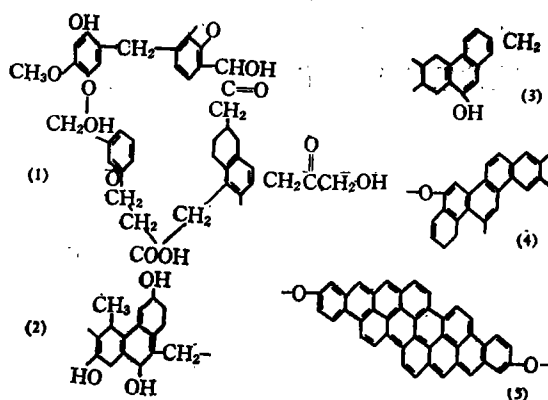
图2 煤化学结构模型 (C⁺ 80%)图3 煤化学结构模型 (C⁺ 90%)

图4 不同变质程度代表性煤样的结构单元模型

1. 褐煤 2. 亚烟煤 3. 高挥发性烟煤
4. 低挥发性烟煤 5. 无烟煤

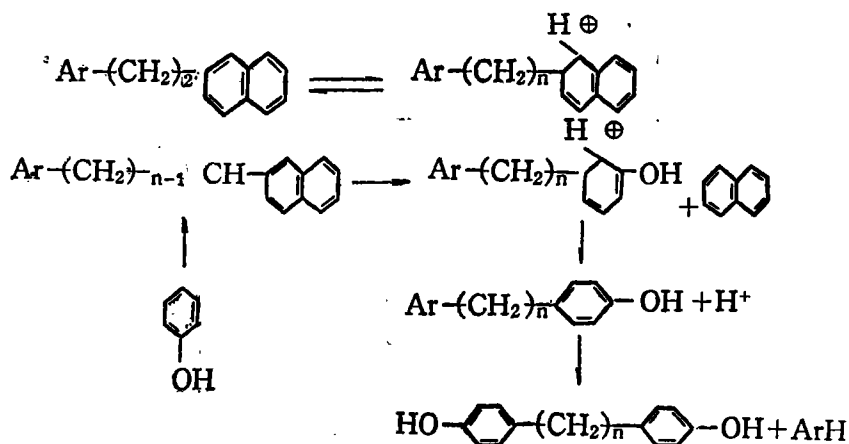


图5 煤中化学反应一例

煤中 PAH 的测定

1. 样品来源 所分析的煤样分别采自安徽淮北矿务局某矿、山西西山矿务局某选厂、山西大同矿务局某矿、北京矿务局某矿和内蒙某矿。其中有两个系选煤厂尾煤样。煤种包括褐煤、烟煤(弱粘、气、瘦)和无烟煤。

2. 样品预处理 风干后用颚式破碎机先碎至全部小于 15mm 粒径, 然后用球磨机磨至全部小于 100 目(约 0.045mm)。

3. 提取 用苯作提取液, 超声提取三分钟, 反复提取两次, 提取液再进行浓缩。

4. 纯化 用薄层层析法。展开液为体积比 10:15 的环己烷和苯溶液。铺板用硅胶 G 加重蒸馏水调匀, 洗涤液为甲醇。

5. 分析 用日本岛津公司的 LC-3A 型高压液相色谱仪。PAH 的分离提取和纯

化是委托中国科学院环化所有机室完成的。测试方法参阅《环境化学》1983年2期中所载姚渭溪等《煤和烟煤及其发动机尾气中多环芳烃分布的研究》一文。

测定结果列表3、表4。表3是按分析基计的PAH含量,而表4则为按可燃基计的结果。表5为七个煤样的一些基本性质。

表3 PAH分析结果 ($\mu\text{g/g}$ 煤,以分析基计)

	W-Y	W-W	S-T	L-Y	L-W	T-Y	M-H	C/H
联 苯	0.33	0.54	0.62	0.82	0.54	0.23	3.66	14.4
芴	0.03	0.05	0.20	0.32	0.13	0.15	0.86	15.6
蒽	0.002	未测出	0.10	0.11	0.08	0.53	0.81	16.8
蒾	0.29	0.15	0.84	0.53	0.27	1.86	2.78	19.0
苯并(a)芘	0.01	0.01	0.23	0.43	0.31	0.23	0.09	21.0
二苯并(a,h)蒽	0.06	0.05	0.68	0.26	0.38	0.63	0.06	19.9
晕 苯	未测出	未测出	1.38	1.26	0.73	0.40	0.21	24.0
合 计	0.722	0.80	4.05	3.83	2.44	4.03	8.47	—

表4 PAH分析结果 ($\mu\text{g/g}$ 煤,以可燃基计)

	W-Y	W-W	S-T	L-Y	L-W	T-Y	M-H
联 苯	0.68	1.11	0.83	1.09	1.55	0.28	4.94
芴	0.06	0.10	0.27	0.43	0.37	0.18	1.16
蒽	0.004	未测出	0.13	0.15	0.23	0.65	1.09
蒾	0.60	0.31	1.13	0.71	0.78	2.28	3.75
苯并(a)芘	0.02	0.02	0.31	0.57	0.89	0.28	0.12
二苯并(a,h)蒽	0.12	0.10	0.91	0.48	1.09	0.77	0.08
晕 苯	未测出	未测出	1.86	1.68	2.10	0.49	0.28
合 计	1.484	1.64	5.44	5.11	7.01	4.93	11.42

表5 煤样的一些基本性质

煤 样	Wt (%)	At (%)	Vt (%)	Ct (%)	Ht (%)	Ot (%)	Nt (%)	Ct/Ht	煤 牌 号
W-Y	2.75	49.03	5.61	91.23	1.60	2.71	0.83	57.02	无 烟
W-W	2.51	49.00	5.97	90.27	1.61	6.40	0.99	56.07	无 烟
S-T	1.22	24.42	25.30	83.80	5.23	9.35	1.63	16.02	瘦 煤
L-Y	1.28	33.79	24.64	83.09	4.83	10.57	1.51	17.20	气 煤
L-W	2.28	62.97	16.11	69.58	6.19	22.04	1.64	11.24	气 煤
T-Y	2.96	15.52	29.07	87.95	5.07	5.39	0.98	17.35	弱 粘
M-H	10.04	15.81	33.72	71.56	4.91	21.54	0.70	14.57	褐 煤

不同煤中 PAH 分布

1. 不同煤中PAH的分布情况

PAH在不同类型煤中的分布情况见图6。图6中横坐标为煤变质程度, 自M→W分别为褐煤、弱粘结煤、气煤、瘦煤和无烟煤。实线是以可燃基计, 虚线则按分析基计计算的结果。从图中可以看出, 随煤变质程度加深, 总PAH含量渐减, PAH总含量从褐煤的11.42ppm减至无烟煤的1.48ppm。只有蒽有这种变化。而联苯、茚和蒎有类似的情况, 苯并(a)芘, 二苯并(a, h)蒽和晕苯呈完全不同的变化。这说明了除了变质程度以外, 还有其它的因素影响, 这一点将在下面讨论。

2. C/H值对PAH分布的影响

对照表3、4、5中所列C/H数据可以看出, 煤样的C/H值与煤中不同种类PAH的含量及其C/H有某些相关关系: 如某种PAH的C/H值与煤样的C/H相近或稍高时, 该PAH在此煤样中的含量就较多, 反之亦然。例如煤样M-H的C/H值是14.57, C/H值与之相近的联苯(14.4)、茚(15.6)含量就比较高, 分别为3.66和0.86ppm(以分析基计); 而C/H与之相差较大的二苯并(a, h)蒽(19.86)和苯并(a)芘(21.0)的含量较低, 仅有0.06、0.09ppm。其它煤样也有类似情况。当然这还仅是由数种煤样的某些初步测定, 并有意的例外情况, 有待于进一步作大量细致的研究。

3. 煤的挥发份与多环芳烃含量

结果表明, 两者间有密切关系。由图7中可以明确看出PAH总含量随煤样挥发份增加而增加的趋势。进行的线性回归分析表明, 在置信度为95%的条件下, t 检验和相关性检验都表明了两者的直线相关关系的存在: $t_{\text{计算}} = 2.86 > t_{0.05} = 2.36$; $r = 0.79 > r_{0.05} = 0.75$ 。回归所得直线见图7。这虽不能完全充分地判断煤样挥发份和总PAH含量间的线性关系, 但可以表明两者间存在有比较密切的关系。

4. 煤的化学结构影响 PAH 的分布

比较图2、3、4, 参照表3、4和5可以看出, 随煤变质程度的加深, 其化学结构基本单元中的缩合芳环数增多, 这一顺序同“联苯→茚→蒽→苯并(a)芘→二苯并(a, h)蒽→晕苯”的排列顺序一致。由结构相似的原则和顺序判断, 年轻煤中所含PAH应以低环数的为主; 年老煤则应当以高环数的为主; 但无烟煤化学结构稳定、芳环数极多(如图4中有12个芳环), 与常见的PAH(包括所测的7种PAH)结构差异很大, 其中的PAH含量和

种类都应较少, 见实验结果。如M-H煤样为年轻褐煤, 变质程度低, 结构单元中缩合的芳环数少, 故环数较少的PAH如联苯、茚和蒽的含量相对较高; 而环数较多的苯并(a)芘、晕苯和二苯并(a, h)蒽的含量则较低。再如T-Y和L-Y煤样则联苯、茚

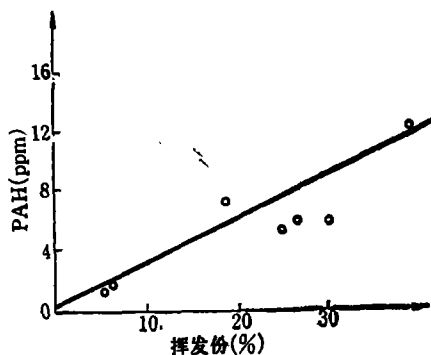


图7 挥发份与总PAH关系

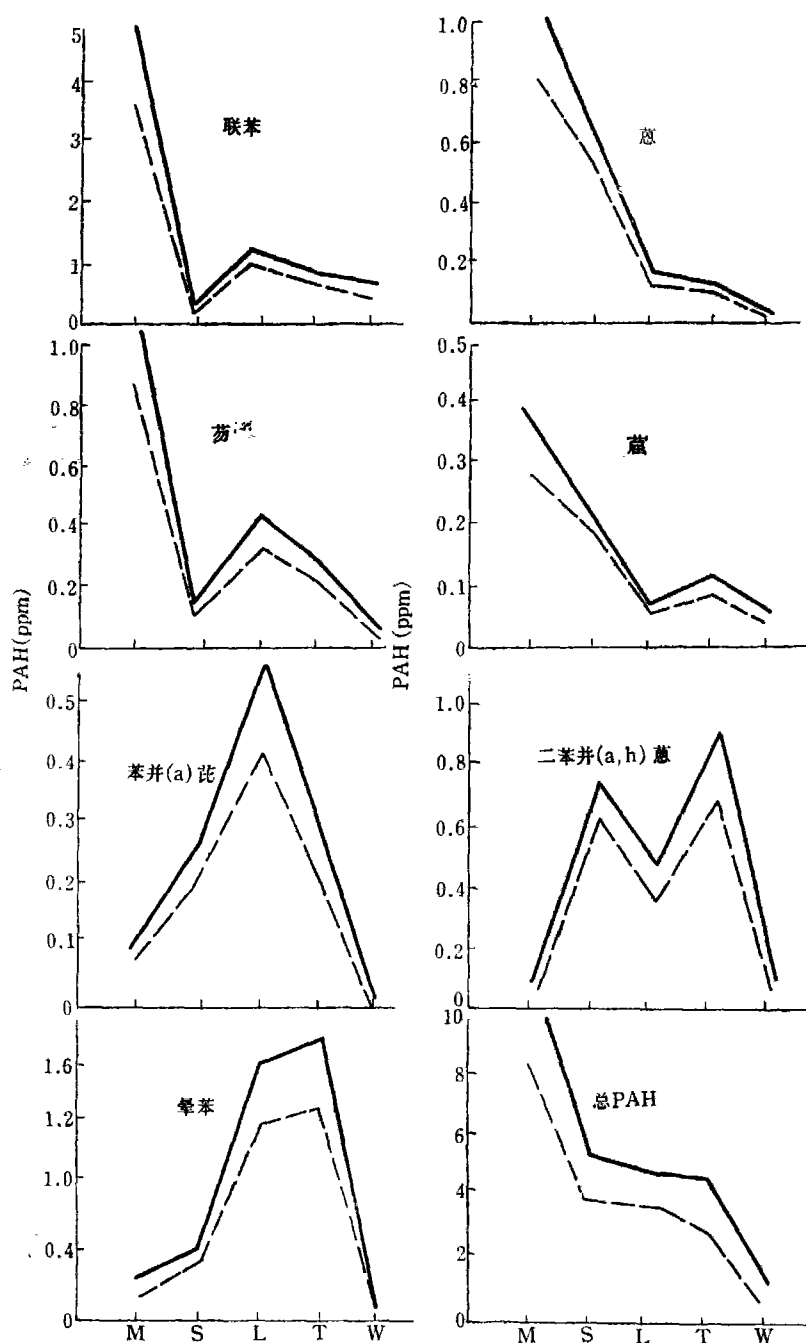


图 6 PAH在不同类型煤中的分布情况

注：图中的 M、S、L、T 和 W 分别代表煤样 M-H、S-T、L-Y、T-W 和 W-Y，煤按变质程度自左至右加深排列。

和蒽的含量较低, 而二苯并(a, h)蒽和晕苯含量则较多。无烟煤 W-Y 为高变质程度、缩合芳环很多的煤样, 它所含的PAH的种类和含量都较少。

小 结

1. 不同煤中 PAH 的分布有规律性, 影响 PAH 分布的主要因素是煤的变质程度。

2. 煤和 PAH 的 C/H 值与 PAH 在煤中的分布有密切关系: 煤 C/H 增加, 煤中总 PAH 含量渐减; 当其 C/H 值与煤的 C/H 值相近或稍高时, 各 PAH 在煤中的含量较高, 反之亦然。

3. 煤的挥发份影响煤中总 PAH 含量: 挥发份增加, PAH 总含量也增加;

4. 褐、烟煤阶段, 低变质程度煤中低环数的 PAH 含量较高, 而较高变质程度煤中高环数 PAH 含量较高。无烟煤则不仅高、低环数的 PAH 含量均低, 而且 PAH 种类也有减少。

因所选择的煤样的数量较少, 所测定的 PAH 种类不多, 故所得结果仅是初步的探索。还需对各种煤样的多种 PAH 及其它成分进行更深入的试验研究。

本文承顾德麟教授审阅。实验工作得到中科院环化所姚渭溪以及中国矿院北京研究生部环境工程研究室的同志们的大力协助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 姚渭溪等, 1983, 环境化学, 2(3): 22—27
- [2] 陈宗良等, 1983, 环境化学, 2(6): 17
- [3] 何中虹, 1982, 武汉钢铁学院学报, 3(2): 117
- [4] Sprink A F R S, Thomas T M and Gibson J, 1981, "New Coal Chemistry", London Press, p. 17
- [5] Tsai Cheng Shirler, 1982, "Fundamentals of Coal Benefication and Utilization", Elsevier Scientific Publishing Company, p. 54

1985年10月24日收到。

PRELIMINARY STUDIES ON THE DISTRIBUTION OF POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN DIFFERENT CHINESE COAL

Pu Guixin Shan Zhongjian

(Beijing Graduate School, Mining College of China)

ABSTRACT

The distribution of seven kinds of PAHs in different kinds of China's coal was studied. From the results obtained, it was found that the main factor affecting the distribution of PAHs in coal is the metamorphic grade of coal: the deeper the metamorphic grade of coal, the lower is the content of PAHs in coal. Besides, the chemical structure, C/H value, and volatile matters of the coal all have direct effect on the distribution of PAHs.