

贾记红, 黄成, 陈长虹, 等. 2009 炼焦过程挥发性有机物排放特征及其大气化学反应活性 [J]. 环境科学学报, 29(5): 905-912

Jia JH, Huang C, Chen CH, *et al*. 2009 Emission characterization and ambient chemical reactivity of volatile organic compounds (VOCs) from coking processes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(5): 905-912

炼焦过程挥发性有机物排放特征及其大气化学反应活性

贾记红^{1,2}, 黄成¹, 陈长虹^{1*}, 陈明华¹, 王红丽¹, 邵敏³, 董艳强², 戴璞², 谢士晨², 鲁君², 黄海英¹

1 上海市环境科学研究院, 上海 200233

2 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237

3 北京大学环境与工程学院, 北京 100871

收稿日期: 2008-07-28

录用日期: 2009-03-02

摘要: 利用不锈钢采样罐和全自动预浓缩 GC/MS 系统, 在 58-II 型和 JN43-80 型焦炉顶测试了炼焦过程中挥发性有机物 (VOCs) 中各组分的浓度, 研究了 VOCs 排放特征, 结合 OH 自由基消耗速率分析了这些物质的反应活性. 研究发现, 在装煤时刻和炼焦过程中, 58-II 型焦炉产生的总挥发性有机物 (TVOCs) 浓度分别为 $7022 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $6266 \mu\text{g m}^{-3}$; JN43-80 型焦炉产生的 TVOCs 浓度分别为 $4185 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $3298 \mu\text{g m}^{-3}$. 装煤时刻产生的 TVOCs 浓度明显高于炼焦过程产生的. 炼焦过程 (包括装煤时刻) 无组织排放的 VOCs 包含烯烃、烷烃、芳香烃、卤代烃以及少量的醛和酮. 其中乙烯、乙烷、丙烯、苯以及甲苯等为主要成分. 这些产生的 VOCs 反应活性各不相同, 活性最大的是烯烃类物质, 其活性占 TVOCs 反应活性比重为 $86.2\% \pm 2.1\%$; 其次是芳香烃类物质, 其活性比重为 $9.2\% \pm 3.1\%$; 反应活性最大的 5 个物种分别是丙烯、乙烯、1,3-丁二烯、1-丁烯以及苯乙烯.

关键词: 挥发性有机物; 化学组成; 反应活性; 炼焦

文章编号: 0253-2468(2009)05-905-08

中图分类号: X511

文献标识码: A

Emission characterization and ambient chemical reactivity of volatile organic compounds (VOCs) from coking processes

JIA Jhong^{1,2}, HUANG Cheng¹, CHEN Changhong^{1*}, CHEN Minghua¹, WANG Hongli¹, SHAO Min³, DONG Yanqiang², DAI Pu², XIE Shichen², LU Jun², HUANG Haiying¹

1 Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233

2 College of Resources and Environment, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237

3 College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871

Received 28 July 2008;

accepted 2 March 2009

Abstract Canister sampling and GC/MS analysis were employed to test the concentration and chemical speciation of volatile organic compounds (VOCs) at the top of a 58-II and a JN43-80 coke oven during the coking process. The relative reactivity of each VOC species on OH radical loss is discussed based on the results. According to the measurement results, the concentrations of total volatile organic compounds (TVOCs) from the coaling and coking processes in the 58-II coke oven were $7022 \mu\text{g m}^{-3}$ and $6266 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, while the concentrations of TVOCs from the JN43-80 coke oven were $4185 \mu\text{g m}^{-3}$ and $3298 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. The concentration of TVOCs from the coaling process is significantly higher than that of coking. The VOC species in coke oven gas are alkenes, alkanes, aromatic hydrocarbons, chloroalkanes and some aldehydes and ketones, among which ethylene, ethane, propene, benzene and toluene are the major VOC species. The reactivities of these compounds are different. The most reactive species are alkene and aromatic hydrocarbons. The alkene reactivity accounts for $86.2\% \pm 2.1\%$ of the TVOC reactivity; the aromatic hydrocarbon reactivity accounts for $9.2\% \pm 3.1\%$ of the TVOC reactivity. The five most reactive species are propene, ethylene, 1,3-butadiene, 1-butene and styrene.

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No. 2007AA06Z409); 上海市环境保护科研项目 (沪环科 06-09)

Supported by the Hi-Tech Research and Development Program of China (No. 2007AA06Z409) and the Shanghai Environmental Protection Research Project (06-09)

作者简介: 贾记红 (1981-), 女, E-mail: jia_jh1982@gnail.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: chencht@saes.sh.cn

Biography: JIA Jhong (1981-), female, E-mail: jh1982@gnail.com; * Corresponding author, E-mail: chencht@saes.sh.cn

Keywords volatile organic compounds; chemical speciation; chemical reactivity; coking

1 引言 (Introduction)

大气中挥发性有机物 (VOCs) 是光化学污染的关键前体物, 在阳光照射和一定气象条件下, NO_x 和 VOCs 等污染物相互作用, 经过光化学反应产生强氧化性物质, 对改变城市和区域大气氧化能力具有重要作用 (张远航等, 1998; 陈阳等, 2000; Carl *et al.*, 2005; 唐孝炎等, 2006), VOCs 同时又是形成城市大气 O_3 的主要前体物 (Duan *et al.*, 2008). 为了解 VOCs 对 O_3 的生成潜势, 国内外研究小组分别从不同的角度研究了大气 VOCs 在 O_3 生成中的作用及其组分的反应活性 (So *et al.*, 2004; Rappengl *et al.*, 2005; 邵敏等, 2005; Geng *et al.*, 2007; Shao *et al.*, 2009). 炼焦过程排放的烟气中含有大量 VOCs, 是大气 VOCs 的重要来源. 炼焦过程排放大量的 VOCs 不仅对人体健康有害 (IARC, 1984; Mukund *et al.*, 1996; US EPA, 1998), 而且也是形成城市光化学烟雾的重要原因之一. 王伯光等 (王伯光等, 2008) 研究显示, 炼焦工艺对广州地区环境空气中非甲烷总烃 (NMHCs) ($\text{C}_2 \sim \text{C}_9$) 的年平均贡献率为 1.9%, 对大气 VOCs 的贡献很可观.

然而, 由于大气中的 VOCs 尚不是我国环境空气质量标准中的受控物质, 缺乏系统规范的监测, 特别是对炼焦过程 VOCs 的排放和污染水平及组成变化研究很少, 还缺乏深入细致的了解. 何秋生等人 (何秋生等, 2005) 通过外场实验, 检测了山西省某炼焦厂排放的 VOCs, 给出了炼焦厂周边受体大气 VOCs 的成分谱; 但是, 由于采样点位于炼焦厂外部, 炼焦过程实际排放的 VOCs 源谱尚不完全清楚. 为了解炼焦过程中 VOCs 排放情况, 本研究采用不锈钢采样罐和全自动预浓缩/GC/MS 系统, 研究了炼焦过程中 VOCs 的排放特征和组成分布, 并且分析了这些物质的反应活性, 旨在为控制炼焦排放乃至预防城市大气污染提供可靠的污染源数据支持.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 样品采集

选择国内普遍选用的 58-II 型 (焦炉 I) 和 JN43-80 型焦炉 (焦炉 II) 来研究新老两种焦炉工艺水平下 VOCs 的排放特征及其反应活性. 焦炉 I 和焦炉 II 的主要特征见表 1.

表 1 焦炉 I 和焦炉 II 的主要特征

Table 1 Characteristics of coke ovens I and II

对象	焦炉型号	焦炉特征
焦炉 I	58-II 型	① 投产于 20 世纪 70 年代, 炉龄近 30 年; ② 装煤、推焦等过程未采用任何控制措施; ③ 焦炉炉顶多处冒烟, 甚至着火, 烟雾弥漫; ④ 湿法熄焦.
焦炉 II	JN43-80 型	① 投产于 20 世纪 90 年代, 炉龄约 14 年; ② 装煤、推焦等过程装备有拦焦除尘装置; ③ 焦炉炉顶仅在生产过程中存在冒烟和着火现象, 外观相对清洁; ④ 湿法熄焦.

焦炉废气分别采用 8 h 连续采集和 1 min 瞬时采集 2 种方法采样. 8 h 连续采样方法参照《炼焦炉大气污染物排放标准》(中国标准出版社第二编辑室, 2000), 采样点位于机焦炉顶煤塔侧第 1 至第 4 孔炭化室上升管旁; 1 min 瞬时采样选择装煤时刻, 采集的是瞬时泄漏烟气. 考虑到焦炉无组织排放气体和烟气温度及浓度都很高, 本研究按美国国家环保局 (U. S. EPA) TO-15A 不锈钢采样罐方法采集样品. 采样前采样罐内无目标化合物, 并抽成真空; 将采样罐放置采样地点后打开阀门开始采样, 通过限流阀来调节流量以满足采样时间的要求, 直至内外气压相等. 样品描述见表 2.

表 2 采样样品描述

Table 2 Descriptions of the samples

样品	样品来源	采样时间	采样方式	采样环节
1 [#]	焦炉 I	1 min	瞬时采样	装煤时刻
2 [#]	焦炉 I	8 h	连续采样	炼焦过程
3 [#]	焦炉 II	1 min	瞬时采样	装煤时刻
4 [#]	焦炉 II	8 h	连续采样	炼焦过程

2.2 样品分析

样品采用全自动预浓缩/GC/MS 系统 (Preconcentration Entech7100/HP6890/5973MSD) 分析. Entech 7100 首先抽取 50 mL 样品捕集在 1/4 英寸的液氮冷阱中, 除水和除 CO_2 过程后, 经 GC 分离, 进入 MS 检测分析. 载气为氦气, 升温程序: 始温 -35°C , 保持 3 min, 以 6°C min^{-1} 的速率升到 220°C , 保持 6 min. 质谱扫描模式为全扫描, 质量范围 35~400 u. 目标化合物是由色谱保留时间和质谱图来鉴

别, 浓度是通过内标法来计算.

3 结果 (Results)

3.1 VOCs总体浓度水平

总挥发性有机物 (TVOCs) 浓度检测结果: 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 样品的 TVOCs 浓度水平分别为 7022 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、6266 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、4185 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 3298 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 焦炉 I 的 1 min 瞬时样和 8 h 连续样的浓度水平分别是焦炉 II 的 1.7 倍和 1.9 倍, 这主要是由于焦炉 I 炉龄较长, 设备老化, 且无污染控制措施造成的; 两种焦炉瞬时样的 TVOCs 浓度均略高于连续样. 焦炉 I 和焦炉 II 的瞬时样 TVOCs 浓度分别是

对应连续样的 1.1 倍和 1.3 倍, 这主要是因为装煤时刻焦炉气逸散现象相对较严重.

3.2 VOCs 各组分浓度水平

本实验共检测出 68 种 VOCs, 4 个样品各物质的浓度如图 1 所示. 图 1a 是 1, 2, 3-三甲苯等 34 种物质的浓度, 图 1b 是甲基环己烷等 34 种物质的浓度. 由图 1 可见, 焦炉无组织排放的 VOCs 中, 乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、苯、甲苯、二甲苯等组分的浓度普遍较高, 这些物种浓度占 TVOCs 总浓度比为 72.8% \pm 10.0%. 无论是瞬时样还是连续样, 焦炉 I 各组分浓度水平均高于焦炉 II.

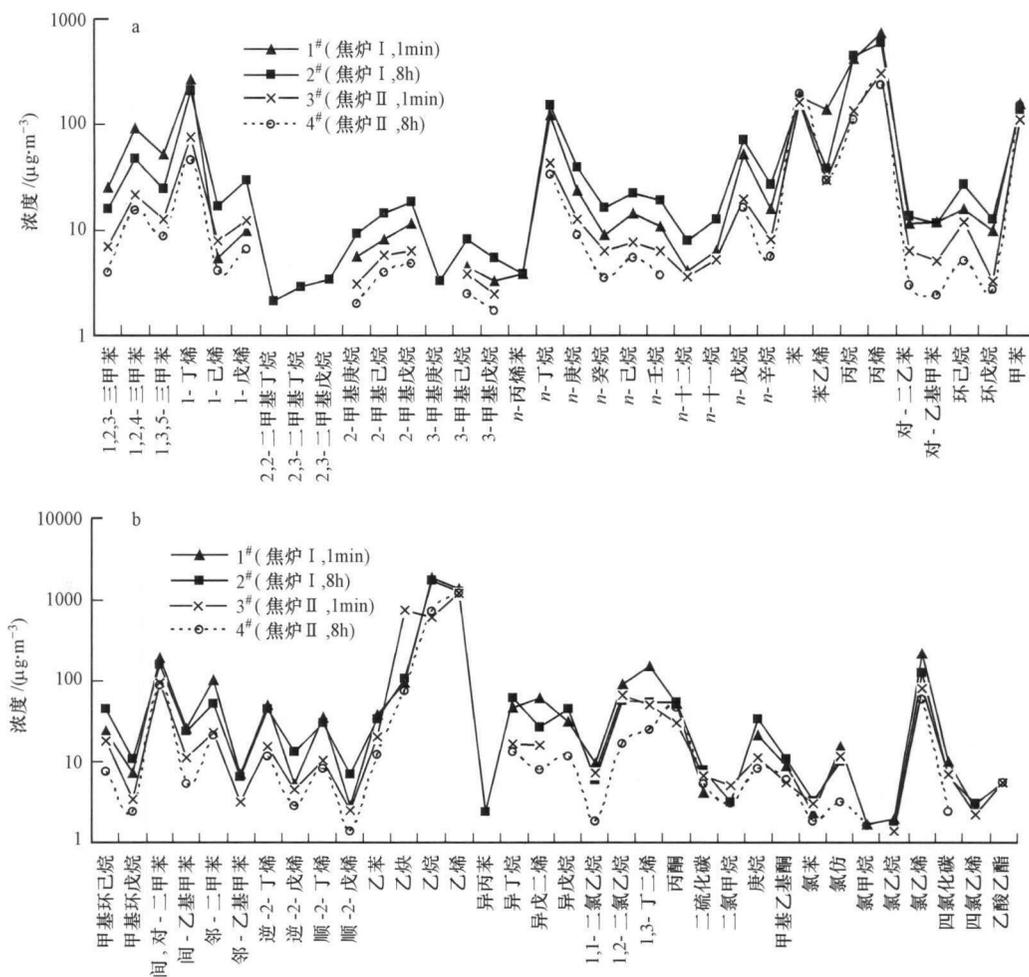


图 1 各样品 VOCs 组分的浓度图谱

Fig. 1 VOC concentrations of each sample

图 2 是各样品中烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃的浓度及其占 TVOCs 总浓度百分含量. 由图可见, 焦炉 I 各主要组分浓度显著高于焦炉 II. 经计算, 焦炉 I 和焦炉 II 烷烃在 TVOCs 浓度中分别占 42.4% \pm 3.1% 和 26.3% \pm 3.2%, 焦炉 I 烷烃连续样和瞬时

样的浓度是焦炉 II 对应样品浓度的 2.9 倍和 2.8 倍; 焦炉 I 和焦炉 II 烯烃在 TVOCs 浓度中分别占 37.3% \pm 1.1% 和 44.2% \pm 3.1%, 焦炉 I 烯烃连续样和瞬时样浓度是焦炉 II 对应样品浓度的 1.4 倍和 1.6 倍; 焦炉 I 和焦炉 II 芳香烃在 TVOCs 浓度中

分别占 13.4% ±1.6% 和 14.2% ±2.1%, 焦炉 I 芳香烃连续样和瞬时样浓度分别是焦炉 II 对应样品浓度的 1.4 倍和 2.1 倍; 焦炉 I 和焦炉 II 卤代烃在 TVOCs 浓度中分别占 4.3% ±0.8% 和 3.6% ±0.9%, 焦炉 I 卤代烃连续样和瞬时样浓度分别是焦炉 II 对应样品浓度的 2.4 倍和 1.9 倍. 焦炉 I 样品中浓度百分含量最高的是烷烃, 其次是烯烃、芳香

烃、卤代烃, 且烷烃的含量明显高于烯烃, 而焦炉 II 样品中浓度百分含量最高的是烯烃, 其次是烷烃、芳香烃、卤代烃, 烯烃的含量显著高于烷烃, 这可能是由于焦炉 I 炉龄较老, 设备老化, 温度相对较低且无污染控制措施, 使部分烷烃类物质未来得及热裂解为烯烃类物质而随泄漏气体直接释放造成的.

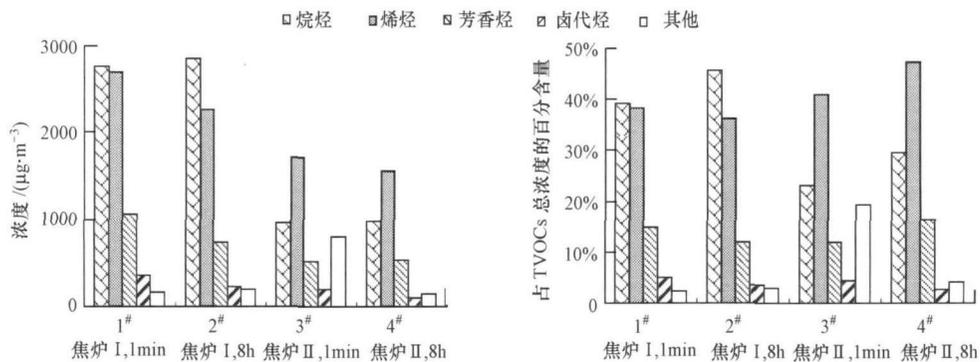


图 2 各样品 VOCs 基本组分浓度及其占 TVOCs 总浓度的百分含量

Fig. 2 VOC concentrations and their percentages in the TVOCs

由于瞬间采样和连续采样分别研究的是炼焦过程的不同排放环节, 因此瞬时样和连续样的 VOCs 组成及其浓度均会存在一定的差异. 由图 1 可知, 2 个焦炉瞬时样的 TVOCs 浓度均大于连续样, 焦炉 I 和焦炉 II 瞬时样结果分别为 $7022 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $4185 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 连续样结果分别为 $6266 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3299 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 对于瞬时样, 烷烃和烯烃浓度占 TVOCs 总浓度比为 $70.9\% \pm 6.8\%$; 对于连续样, 该比值为 $79.3\% \pm 2.4\%$. 因此, 焦炉无组织排放的 VOCs 物种主要是烷烃和烯烃类物质. 其中, 烷烃中含量最高的 5 种物质分别为乙烷、丙烷、正丁烷、正戊烷以及正庚烷; 烯烃中含量最高的 5 种物质分别为乙烯、丙烯、1-丁烯、1,3-丁二烯以及异戊二烯. 此外, 焦炉 I 瞬时样的烯烃、芳香烃和卤代烃的浓度明显高于连续样中对应组分的浓度, 而烷烃及其它组分的浓度则略低于连续样中对应组分的浓度; 焦炉 II 瞬时样的卤代烃及其它组分的浓度高于连续样对应组分的浓度, 而烷烃、烯烃及芳香烃的浓度则略低于连续样对应组分的浓度.

焦炉 I 共检测出 67 种物质; 焦炉 II 共检测出 61 种物质. 焦炉 I 比焦炉 II 多检测出 6 种物质, 分别是 2,2-甲基丁烷、2,3-甲基丁烷、2,3-甲基戊烷、3-甲基庚烷、*n*-丙烯苯和异丙苯, 可以看出这些物种主要是烷烃类物质和含有苯环的物质, 可能是由于焦

炉 I 炉龄较老, 温度相对较低, 这些物质未能热裂解为烯烃类物质而随泄漏气体直接释放所致.

由上述分析可知, 2 种焦炉样品中检测到的 VOCs 既有浓度的差异, 又有组成的差异.

3.3 VOCs 组分反应活性

VOCs 各物种在大气中通过光化学反应可以生成 O_3 等强氧化性产物, 各物种随化学反应活性不同臭氧生产潜势也不相同. 大气浓度很高但反应活性较低的物种未必是 O_3 的重要前体物; 反之, 大气浓度很低的而反应活性较高的物种则有可能对当地的 O_3 生成具有重要贡献.

定量评价 VOCs 各物种的反应活性可用 VOCs 与 OH 自由基的反应速率 (L_i^{OH}) (邵敏等, 2005; 唐孝炎等, 2006; Huang *et al.*, 2008) 来表示, 某物种的 L_i^{OH} 越高说明该物种的反应活性越强, 其 O_3 生成潜势越大, 在 O_3 生成过程中扮演的角色越重要. L_i^{OH} 的计算公式如下:

$$L_i^{\text{OH}} = [\text{VOCs}]_i \times K_i^{\text{OH}} \quad (1)$$

式中, L_i^{OH} 为 i 物种与 OH 自由基的反应速率 (s^{-1}); $[\text{VOCs}]_i$ 为物种 i 的浓度 ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$); K_i^{OH} 为物种 i 与 OH 自由基的反应速率常数 ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). 某一类化合物, 如烷烃、烯烃的反应活性则为该类物种各物种反应速率 L_i^{OH} 的加和.

本研究对炼焦废气样品中检测出的 26 种烷烃、

11种烯烃、14种芳香烃, 以及1种炔烃和1种酮类共53种物质的反应活性进行了计算. 其中, 2-甲基庚烷、*n*-壬烷、*n*-十二烷、1-丁烯、1-己烯和苯乙烯的

K^{OH} 取自文献(唐孝炎等, 2006), 其余的 K^{OH} 取自文献(Atkinson *et al.*, 1985; Atkinson *et al.*, 2003). 计算结果见表3

表3 焦炉 I和焦炉 II 8 h连续样品中 VOCs浓度及其反应活性比较

Table 3 The comparison of concentrations and reactivity of VOCs for 8-hour continuous samples from coke oven I and coke oven II

物种	2 [#]			4 [#]		
	浓度 / ($\mu\text{g m}^{-3}$)	反应速率 L_i^{OH} / s^{-1}	占 TVOCs总反应 活性的比重	浓度 / ($\mu\text{g m}^{-3}$)	反应速率 L_i^{OH} / s^{-1}	占 TVOCs总反应 活性的比重
烷烃						
2-二甲基丁烷	2.1	0.06	0	0	0	0
2-3-二甲基丁烷	2.9	0.21	0.02%	0	0	0
2-甲基庚烷	9.4	0.56	0.04%	2.0	0.12	0.02%
2-甲基己烷	14.5	0	0	4.0	0	0
2-甲基戊烷	18.7	1.22	0.10%	4.8	0.31	0.04%
3-甲基庚烷	3.3	0	0	0	0	0
3-甲基己烷	8.3	0	0	2.5	0	0
3-甲基戊烷	5.4	0.36	0.03%	1.7	0.11	0.02%
<i>n</i> -丁烷	151.0	6.60	0.52%	34.0	1.49	0.21%
<i>n</i> -庚烷	38.9	2.78	0.22%	9.1	0.65	0.09%
<i>n</i> -癸烷	16.2	1.32	0.10%	3.5	0.29	0.04%
<i>n</i> -己烷	22.7	1.48	0.12%	5.4	0.35	0.05%
<i>n</i> -壬烷	18.9	1.43	0.11%	3.7	0.28	0.04%
<i>n</i> -十二烷	7.9	0.61	0.05%	0	0	0
<i>n</i> -十一烷	12.9	1.02	0.08%	0	0	0
<i>n</i> -戊烷	71.2	3.55	0.28%	16.1	0.80	0.12%
<i>n</i> -辛烷	26.8	2.04	0.16%	5.6	0.43	0.06%
丙烷	440.9	16.86	1.33%	110.3	4.22	0.61%
环己烷	27.2	2.36	0.19%	5.1	0.44	0.06%
环戊烷	12.7	0.93	0.07%	2.7	0.20	0.03%
甲基环己烷	44.7	4.73	0.37%	7.7	0.82	0.12%
甲基环戊烷	10.7	0	0	2.4	0	0
乙烷	1738.8	15.03	1.18%	720.5	6.23	0.90%
异丁烷	61.6	2.25	0.18%	13.0	0.47	0.07%
异戊烷	44.6	2.29	0.18%	11.8	0.61	0.09%
庚烷	34.2	2.44	0.19%	8.1	0.58	0.08%
烯烃						
1-丁烯	207.6	116.18%	9.15%	46.6	26.08	3.76%
1-己烯	16.7	7.34	0.58%	4.1	1.80	0.26%
1-戊烯	29.3	13.12	1.03%	6.6	2.95	0.43%
丙烯	590.2	368.88	29.04%	234.2	146.38	21.11%
逆-2-丁烯	45.1	45.33	3.57%	11.8	11.86	1.71%
逆-2-戊烯	13.3	12.33	0.97%	2.8	2.59	0.37%
顺-2-丁烯	30.4	34.67	2.73%	8.3	9.47	1.37%
顺-2-戊烯	6.9	6.59	0.52%	1.4	1.34	0.19%
乙烯	1246.0	378.19	29.77%	1211.4	367.69	53.02%
异戊二烯	26.9	39.88	3.14%	7.9	11.71	1.69%
1,3-丁二烯	55.4	68.21	5.37%	25.1	30.91	4.46%

续表 3

物种	2 [#]			4 [#]		
	浓度 / ($\mu\text{g m}^{-3}$)	反应速率 $L_i^{\text{OH}} / \text{s}^{-1}$	占 TVOCs总反应 活性的比重	浓度 / ($\mu\text{g m}^{-3}$)	反应速率 $L_i^{\text{OH}} / \text{s}^{-1}$	占 TVOCs总反应 活性的比重
芳香烃						
1,2,3-三甲苯	15.8	4.30	0.34%	4.0	1.09	0.16%
1,2,4-三甲苯	48.3	13.06	1.03%	15.3	4.14	0.60%
1,3,5-三甲苯	24.4	11.67	0.92%	8.6	4.11	0.59%
苯	171.6	2.70	0.21%	193.4	3.05	0.44%
苯乙烯	37.7	20.99	1.65%	30	16.71	2.41%
对-二乙苯	13.5	0	0	3.0	0	0
对-乙基甲苯	11.8	1.19	0.09%	2.4	0.24	0.03%
甲苯	134.7	8.71	0.69%	150.8	9.75	1.41%
间,对-二甲苯	163.5	29.26	2.30%	90.1	16.12	2.33%
间-乙基甲苯	23.6	3.77	0.30%	5.4	0.86	0.12%
邻-二甲苯	52.4	6.76	0.53%	20.9	2.70	0.39%
邻-乙基甲苯	6.4	0.65	0.05%	0	0	0
乙苯	34.1	2.28	0.18%	12.1	0.81	0.12%
异丙苯	2.4	0.13	0.01%	0	0	0
其他						
乙炔	107.5	3.71	0.29%	75.1	2.59	0.37%
丙酮	54.6	0.16	0.01%	47.1	0.14	0.02%

表 3 是焦炉 I 和焦炉 II 连续样中 VOCs 各组份的浓度水平、反应活性及它们占 TVOCs 总反应活性的比重。从表 3 可以看出, 反应速率常数较高且炼焦过程中产生摩尔浓度也较高的物种有丙稀、乙烯、1,3-丁二烯等, 对 O_3 的生成贡献较大, 这些物质对形成光化学污染的贡献较为突出。

图 3 给出了烷烃、烯烃、芳香烃以及其他物种的反应活性, 以及它们分别占 TVOCs 反应活性的比重。由图 3 可见, 炼焦过程中 TVOCs 反应活性为: 1[#]

> 2[#] > 3[#] > 4[#]。从组成来看, 烯烃类物质其反应活性占 TVOCs 反应活性约为 86.2% \pm 2.1%。尽管烷烃类物质占 TVOCs 的浓度比也较高, 但是其反应活性却较低, 仅占 TVOCs 反应活性的 3.6% \pm 2.0%。芳香烃和其他物种反应活性占 TVOCs 反应活性分别为 9.2% \pm 3.1% 和 1.0% \pm 2.1%。由此可见, 烯烃类物质是焦化行业排放挥发性有机物种反应活性最大的一类物质, 同时也是对光化学污染贡献最为突出的污染物质。

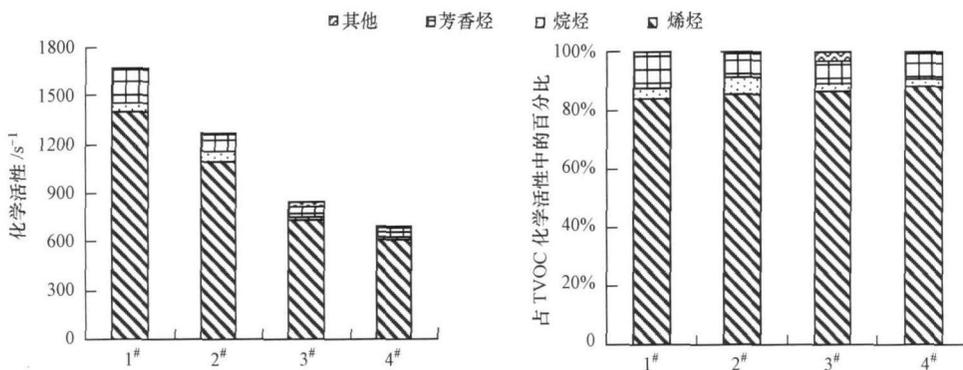


图 3 VOCs 的反应活性及其占总反应活性百分比

Fig 3 Reactivity of VOCs and their percentages of TVOC reactivity

图 4 给出了烯烃中含量最高的 5 种物质的浓度水平及反应活性。由图 4 可见, 在烯烃类物质中, 乙烯的浓度普遍较高。在采集的所有样品中, 乙烯总

浓度与烯烃类物质总浓度的比为 63.8% \pm 13.9%, 其活性占烯烃总反应活性的比为 43.9% \pm 16.1%。具体来讲, 在焦炉 I 的样品中, 反应活性最高的是丙

烯, 其次是乙烯、1,3-丁二烯、1-丁烯和异戊二烯; 而焦炉 II 的样品中, 反应活性最高的则是乙烯, 其次是丙烯、1,3-丁二烯、1-丁烯和异戊二烯. 因此, 两类

焦炉无组织排放的 VOCs 中反应活性最大的物种是乙烯和丙烯, 这两者的反应活性占烯烃类物质总反应活性的比为 $72.7\% \pm 11.2\%$.

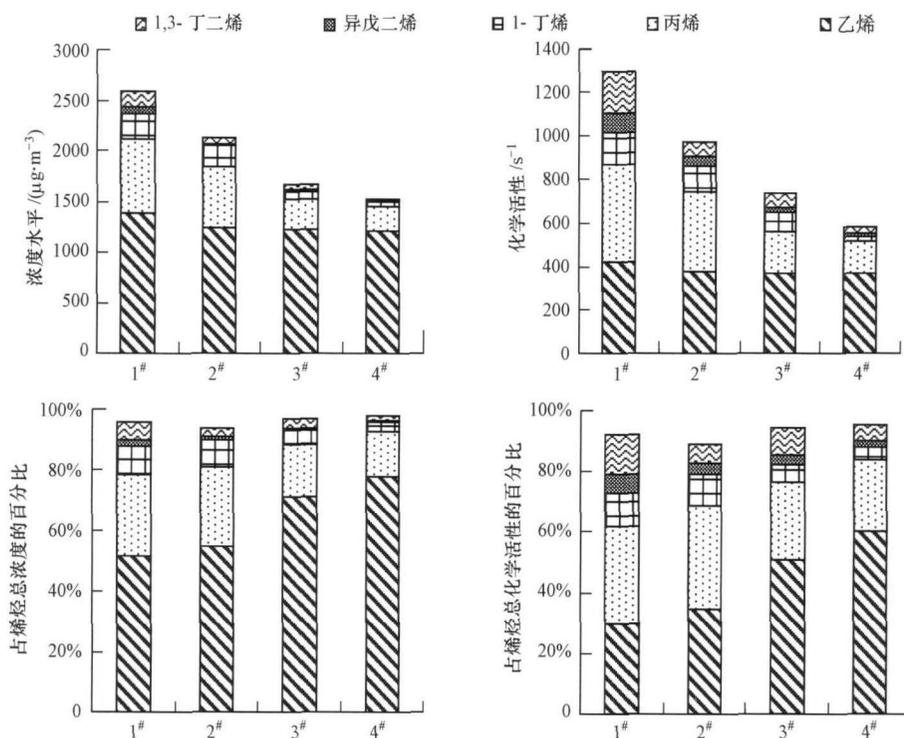


图 4 烯烃类物种的浓度水平和反应活性

Fig. 4 Concentrations and reactivity of alkenes

4 结论 (Conclusions)

1) 焦炉 I 和焦炉 II 在装煤时刻 TVOCs 的瞬时浓度为 $7022 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $4185 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 炼焦过程 8 h 的 TVOCs 平均浓度为 $6266 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3299 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

2) 焦炉 I 和焦炉 II 装煤时刻的 TVOCs 浓度分别是炼焦过程的 1.1 倍和 1.3 倍, 焦炉在装煤时刻排放的 TVOCs 浓度高于炼焦过程. 焦炉 I 装煤时刻和炼焦过程的 TVOCs 浓度水平分别是焦炉 II 的 1.7 倍和 1.9 倍, 这可能是由于焦炉 I 炉龄较长, 缺乏良好的污染控制措施.

3) 焦炉 I 共检测出 67 种物质, 焦炉 II 共检测出 61 种物质, 两者排放的物种数没有显著差异.

4) 两台焦炉 VOCs 中烷烃与烯烃含量最高, 焦炉 I 中烷烃和烯烃的含量分别为 $42.4\% \pm 3.1\%$ 和 $37.3\% \pm 1.1\%$, 焦炉 II 中烷烃和烯烃的含量分别为 $26.3\% \pm 3.2\%$ 和 $44.2\% \pm 3.1\%$. 其中焦炉 I 烷烃含量高于烯烃, 焦炉 II 则烯烃含量远高于烷烃含量, 这可能是由于焦炉 I 炉龄较老, 设备老化, 温度

相对较低, 部分烷烃类物质未能热裂解为烯烃类物质而随泄漏气体释放所致.

5) 焦化行业无组织排放的 VOCs 在臭氧生成过程中活性最大的是烯烃类物质, 其在 TVOCs 反应活性中所占的比重为 $86.2\% \pm 2.1\%$, 其次是芳香烃, 为 $9.2\% \pm 3.1\%$. 从物种来看, 反应活性最大的 5 个物种分别是丙烯、乙烯、1,3-丁二烯、1-丁烯以及苯乙烯.

责任作者简介: 陈长虹 (1954—), 男, 教授级高工, 上海市环境科学研究院大气所所长. 长期从事城市与区域大气环境研究, 先后获上海市科学技术进步二等奖和三等奖. E-mail: chench@saes.sh.cn 或 chench2005@21cn.com.

参考文献 (References):

- Atkinson R, Arey J. 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews* 103: 4605–4638
- Atkinson R. 1985. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions [J]. *Chemical Reviews* 85: 89–201
- Berkowitz C M, Spicer C W, Doskey P V. 2005. Hydrocarbon

- observations and ozone production rates in Western Houston during the Texas 2000 Air Quality Study [J]. *Atmospheric Environment* (39): 3383—3396
- Duan J C, Tan J H, Yang L, *et al*. 2008. Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 88: 25—35
- Geng F H, Zhao C S, Tang X, *et al*. 2007. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. *Atmospheric Environment*, 41: 989—1001
- 郝吉明, 傅立新, 陈阳. 2000. 城市光化学污染机理与规律研究进展 [J]. *上海环境科学*, 19(4): 167—170
- Hao J M, Fu L X, Chen Y. 2000. Review on the Mechanism and Law of Urban Photochemical Air Pollution, *Shanghai Environmental Sciences*, 19(4): 167—170 (in Chinese)
- 何秋生, 王新明, 赵利容, 等. 2005. 炼焦过程中挥发性有机物成分谱特征初步研究 [J]. *中国环境监测*, 21(1): 61—65
- He Q S, Wang X M, Zhao L R, *et al*. 2005. Preliminary study on profiles of VOCs emitted from coking [J]. *Environmental Monitoring in China*, 21(1): 61—65 (in Chinese)
- Huang S, Shao M, Lu S H, *et al*. 2008. Reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in summer of 2004 in Beijing [J]. *Chinese Chemical Letters* (19): 573—576
- International Agency for Research on Cancer (IARC). 1984. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Compounds. Part 3. Industrial Exposures in Aluminium Production [J]. *Coal Gasification—Coke Production and Iron and Steel Founding*, 34: 219
- Mukund R, Kely T J, Spicer C W. 1996. Source attribution of ambient air toxics and other VOCs in Columbus Ohio [J]. *Atmospheric Environment*, 30(20): 3457—3470
- Rappenglück B, Schmitz R, Bauerfeind M, *et al*. 2005. An urban photochemistry study in Santiago de Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 39: 2913—2931
- 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 2005. 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源 [J]. *中国科学 (D辑地球科学)*, 35(S1): 123—130
- Shao M, Fu L X, Liu Y, *et al*. 2005. Study on source and the major reactive composition of volatile organic compounds in Beijing city [J]. *Science in China (Series D)*, 35(S1): 123—130 (in Chinese)
- Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, *et al*. 2009. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. *Journal of Environmental Management*, 90: 512—518
- So K L, Wang T. 2004. C3-C12 non-methane hydrocarbons in subtropical Hong Kong: spatial-temporal variations, source-receptor relationships and photochemical reactivity [J]. *Science of the Total Environment*, 328: 161—174
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社
- Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. 2006. Atmospheric Environmental Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press (in Chinese)
- U S Environmental Protection Agency (U. S. EPA). 1998. Carcinogenic Effects of Benzene: An Update [R]. EPA Report No. EPA/600/P-97/001E. Washington DC: National Center for Environmental Assessment. EPA
- U S Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards Metals Group. 2001. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants (NESHAP) for Coke Ovens Pushing Quenching and Battery Stacks—Background Information for Proposed Standards [R]. EPA-453/R-01-006
- 王伯光, 张远航, 邵敏, 等. 2008. 广州地区大气中 C2~C9 非甲烷碳氢化合物的人为来源 [J]. *环境科学学报*, 28(7): 1430—1440
- Wang B G, Zhang Y H, Shao M, *et al*. 2008. Sources apportionment of anthropogenic C2~C9 non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Guangzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28(7): 1430—1440 (in Chinese)
- 张远航, 邵可声, 唐孝炎. 1998. 中国城市光化学烟雾污染研究 [J]. *北京大学学报 (自然科学版)*, 34(2/3): 392—400
- Zhang Y H, Shao K S, Tang X Y. 1998. Study on the urban photochemical smog pollution in China [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 34(2/3): 392—400 (in Chinese)
- 中国标准出版社第二编辑室. 2000. 中国环境保护标准汇编—环境质量与污染物排放 [M]. 北京: 中国标准出版社, 467—472
- The No. 2 editing room, Standards Press of China. 2000. Compilation of Chinese Environmental Protection Standards—Environmental Quality and Pollutant Emissions [M]. Beijing: Standards Press of China, 467—472