

煤烟粒子中 PAHs 光化学降解的动力学*

王文兴 束勇辉 李金花

(中国环境科学研究院, 北京 100012)

文 摘 利用 TEFLON 薄膜室内光化学烟雾箱研究了光强、湿度和温度对燃煤烟颗粒物上多环芳烃(PAHs)的光化学降解速率的影响。结果表明, PAHs 光解速率常数随光强、湿度和温度的升高而增大。在冬季低光强和低水蒸汽浓度的条件下, PAHs 降解速率很小, 可在大气中停留数日, 因而可传输较远距离。在夏季高光强和高水蒸汽浓度条件下, PAHs 在数小时内即全部降解。通过对光强、水蒸汽浓度和温度的实验数据进行多元回归, 得到了降解速率常数与各参数的函数式, 即降解反应的动力学方程式。

关键词 光化学反应, 烟雾箱, 光强, 水蒸汽浓度, 温度。

我国是世界煤炭消费量最大的国家, 煤炭直接燃烧是我国煤炭作为能源利用最重要的形式。伴随着煤炭的直接燃烧排放出一系列、大量的空气污染物, 其中燃煤烟气颗粒物中的致癌性多环芳烃(PAHs)是我国大气中 PAHs 的主要来源。研究揭示 PAHs 是一类数量最多、分布最广的环境致癌物, 占已知致癌物的三分之一以上⁽¹⁾。特别值得注意的是 PAHs 及其衍生物大多吸附在粒径小于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒物上⁽²⁾。这些颗粒物可直接进入肺泡, 危害人体健康⁽³⁾。因此国外科学工作者对 PAHs 的来源、分布、迁移和转化规律以及对人体健康的影响进行了大量研究。其中大气光化学降解是 PAHs 的重要汇, 因此研究 PAHs 大气光化学降解具有重要意义。

对载在碳黑、氧化硅、氧化铅、玻璃纤维以及其它材料上的 PAHs 的降解研究表明, PAHs 的降解行为各不相同⁽⁴⁾。为了得到 PAHs 的真实大气中的衰减规律, Kamens 等研究了木材燃烧烟气中 PAHs 的降解规律⁽⁵⁾。但燃煤烟气颗粒物上 PAHs 的光化学降解国内还没有人研究。本文利用自制的室内 TEFLON 薄膜光化学烟雾箱对 PAHs 的光降解进行了实验研究。

1 实验部分

将煤炉中发生的烟气送入沉降室, 使烟气中的

大粒子自然沉降。然后将含有细颗粒的烟气送入自制的 3m^3 TEFLON 膜式反应器(烟雾箱), 打开黑光灯进行光化学反应。每隔一定时间采集颗粒物样品。样品经萃取浓缩后, 直接进行液相色谱分析。

1.1 实验装置

光化学反应装置由烟气发生源煤炉、颗粒物沉降器、光化学烟雾箱, 空气净化器组成(图 1)。装置中的联接管均采用化学惰性的 TEFLON 管。

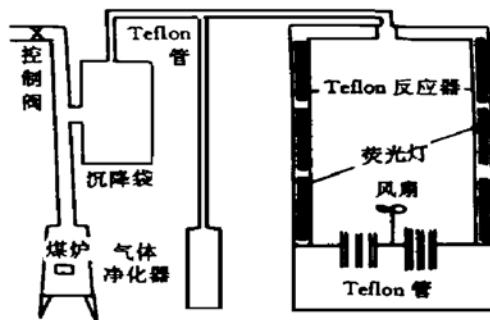


图 1 燃煤烟气颗粒物光化学实验装置

1.2 反应装置

光化学烟雾箱是本实验的核心部分, 由模拟自然光紫外部分的荧光灯和 TEFLON 膜反应器组成。

收稿日期: 1996-09-15

* 国家自然科学基金资助项目

光源选用上海华东电子管二厂生产的发射光谱在 300~ 400nm 的 20W 荧光灯。这与地表自然光的 290~ 400nm 紫外光谱接近。荧光灯分上、中、下三层安装在 12 面体的铁架上, 每层 96 根, 3 层共 288 根。箱体设计成 12 面体是为了使光照均匀。本实验设计要求 TEFLON 膜反应器内的光强达到夏季中午的光强。当紫外光透过率为 100% 时, 箱体中心处光强为 90mW/cm²。

TEFLON 膜(上海塑料研究所产 F46 塑料薄膜) 在 290~ 400nm 波长范围内的透光率为 0. 72~ 0. 82, 透光性能较好。

将 TEFLON 膜焊结成圆柱状袋子, 袋高 1. 95m, 直径 1. 4m, 体积 3m², 表面积与体积比 (S/V) 为 3. 9m⁻¹。这个亚洲最大的 TEFLON 膜反应器, 是达到实验设计目标的基本保证。因为随着反应不断的进行采样, 反应空间随之减少, 而 S/V 略为增加。反应体积越大, 由于采样引起的反应空间的改变则越小。

TEFLON 膜反应器底部装有 6 个 TEFLON 采样管, 其中 3 个管供采颗粒物样用, 另 3 个管供测量温度、湿度和 NO、NO₂ 及 O₃ 之用。反应器底部中心安装涂上 TEFLON 的风扇, 用来搅拌反应气体, 使其混合均匀。

1.3 烟气发生装置

烟气中颗粒物组成以静电气溶胶分析仪和光散射粒子计数测量。由沉降器送出的烟气用净化过的空气稀释至所需颗粒物浓度。本实验中配制的气体颗粒物浓度为 1~ 3mg/m³。

在每次实验前, TEFLON 反应器以净化过的空气冲洗至袋中空气所含 NO 和 NO₂ 浓度至检测限以下。

1.4 采样与分析

静电气溶胶分析仪: 美国 TSI 公司 3030, 测

量范围为 0. 01~ 1. 0μm 气溶胶的数量、体积和表面积和粒径分布。

光散射粒子计数器: 日本 DIC 公司 730, 测量范围 0. 3~ 12μm 气溶胶数、浓度和粒径分布。

氮氧化物分析仪: 法国环保局 A < 30m 化学发光仪。

紫外吸收臭氧仪: 美国热电子公司(双通道)。

化学发光臭氧仪: 美国分析仪器开发公司 AID560。

高压液相色谱仪: 美国 Varian5560 型, 所用色谱柱为 Micropak SPC-18 反向栓, 柱中填料粒径为 3μm, 柱型 15× 0. 46cm。

颗粒物样品由反应器底部的采样管取出, 将颗粒物过滤在 TEFLON 膜上, 每次约采 0. 2mg 颗粒物, 每次反应约取 5~ 6 个颗粒物样品, 供分析之用。

TEFLON 膜上的颗粒物用分析纯的 CH₂Cl₂ 精馏萃取, 萃取液在低压 N₂ 气流下浓缩至小于 1mL。上述操作均在弱黄色光下进行。

萃取液用具有荧光检测器的 Varian5560 高压液相色谱仪分析, 图 2 为典型样品的色谱图。萃取液的色谱图与标准样品对比, 可鉴定出 5 个峰代表的物质。定性结果列于表 1。

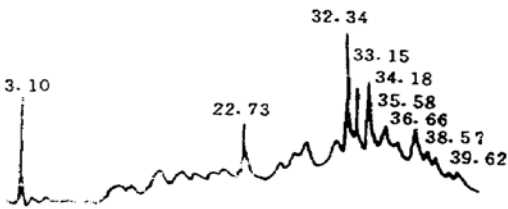


图 2 烟气萃取液的色谱图
色谱柱: Micropak SPC-18 15× 0. 6mm
移动相: A. 甲纯 B. 水

表 1 颗粒物萃取液的 PAHs

保留时间(min)	化合物	保留时间(min)	化合物
22. 73	萤蒽(FLU)	32. 34	苯并(b)萤蒽+ 苈(Bb)F+ Pery)
33. 15	苯并(k)萤蒽(B(k)F)	34. 18	苯并(a)苈(B(a)P)
38. 57	苯并(ghi)苈(B(ghi)P)		

2 结果与讨论

当烟气加入反应器后, 起始的 NO_x 浓度为 $102 \sim 136 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。颗粒物上起始的 PAHs 负荷为 $300 \sim 2000 \text{ ng}/\text{mg}$, 颗粒物浓度在 $600 \sim 3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间, 在实验中太阳光强从 $0 \sim 1.03 \text{ cal} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。测量表明, 实验中颗粒物粒径分布主要为 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$, 并稍随时间变化。颗粒物大小对 PAHs 损耗的影响, 与其它因素, 如光强、水汽浓度相比很小, 可略而不计。对光强、水汽浓度、颗粒物上 PAHs 负荷等进行 19 个独立的实验, 对实验结果进行多元回归, 并开发了模拟 PAHs 降解的模式。

2.1 太阳光强对 PAHs 降解速率的影响

实验中发现, PAHs 光降解速率随光强增加而增大, 3 组实验数据绘于图 3。

实验条件为 $17 \sim 20^\circ\text{C}$, 水蒸汽浓度为 $1.24 \sim 2.32 \text{ g}/\text{m}^3$ 。对 3 组实验数据进行回归分析, 得到 PAHs 降解速率常数与照射光强间存在良好的线性关系, 回归方程式为:

$$K = A \cdot I + B \quad (1)$$

式中, K 为解速率数, min^{-1} ; I 为光强, $\text{cal} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; A 、 B 为常数。

由图 3 可见, 存在着 PAHs 降解的暗反应, 但暗反应速率不大。

光强对 PAHs 降解速率存在着如此大的影响, 准确的反应机理现在尚不很清楚。PAHs 的降解可能存在几种机理。其中 Guo 根据实验结果认为 OH 自由基对 PAHs 分子的撞击是重要因素之一⁽⁴⁾。他认为由于反应光强的增加而导致空气中 OH 自由基的浓度也升高, 因而 PAHs 的光化学反应速率加快。

2.2 水蒸汽浓度对 PAHs 光解速率的影响

在光强、温度一定的条件下, 进行空气中不同水蒸汽浓度对 PAHs 降解速率影响的实验, 实验结果绘于图 4。由图 4 可见, 湿度越大, 反应速率也越大, 它们之间存在着线性关系。

对实验数据进行回归分析, 得到下列方程:

$$K = A[\text{H}_2\text{O}] + B \quad (2)$$

式中, K -PAHs 降解速率常数; $[\text{H}_2\text{O}]$ 为空气中水蒸汽浓度; A 、 B 为常数。表明 PAHs 光降解速率常数与水蒸汽浓度呈线性关系。

气中水蒸汽浓度; A 、 B 为常数。表明 PAHs 光降解速率常数与水蒸汽浓度呈线性关系。

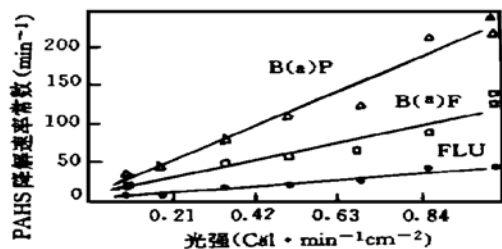


图 3 PAHs 降解速率常数与光强的关系

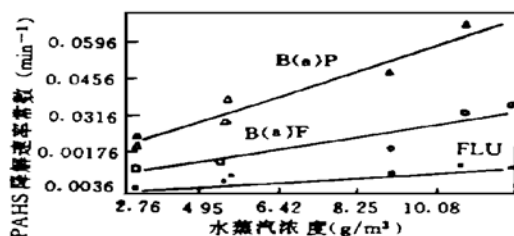
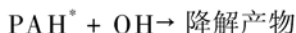
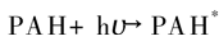
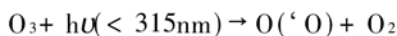


图 4 PAHs 降解速率常数与水蒸汽浓度的关系

反应速率常数随空气中水蒸汽浓度的增加而升高, 可以认为由于空气中水分子浓度的增加而导致 OH 自由基浓度的升高所致⁽⁶⁾。PAHs 降解的机理可以表示如下:



由图 4 还可以发现, 空气湿度对 PAHs 光解速率影响很大, 但当湿度为零时 PAHs 仍以一定速率降解, 表明除水分子外存在着其它反应途径, 如其它羟基自由基 HONO 和 H_2O_2 等。至于这些自由基对反应贡献大小, 有待进一步研究。

2.3 温度对 PAHs 降解速率的影响

在光强、湿度一定的条件下, 进行温度对 PAHs 降解速率影响的实验。实验光强为 $1.03 \text{ cal} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 湿度为 H_2O $1.03 \sim 3.17 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

温度对 PAHs 降解速率的影响共进行 7 组实验, 发现 PAHs 光解速率随温度升高而加快。对实验数据回归分析得下列回归方程:

$$\ln K = \frac{A}{T} + B$$

K 为反应速率常数;T 为绝对温度;A、B 为常数。

上式与 Arrhenius 方程式一致:

$$K = A \exp(-E/RT)$$

式中,K、T 同上,A 为前因子;E 为反应活化能。

将 PAHs 光解速率常数的自然对数对反应温度作图 5。由图 5 可见,温度越高,反应速率常数越大。

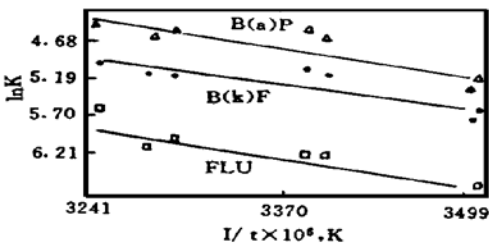


图 5 PAHs 降解速率常数与温度的关系

温度升高,PAHs 降解速率加快,可能是温度影响了 PAHs 与自由基的反应,影响的机制还不清楚。

2.4 颗粒物上 PAHs 负荷对 PAHs 降解速率的影响

颗粒物 PAHs 负荷对 PAHs 降解速率影响的实验结果列于表 2。由表 2 可见,在其它条件不变的情况下,颗粒物 PAHs 负荷大时,反应速率小,反之则升高。

表 2 颗粒物 PAHs 负荷对 PAHs 降解速率的影响

化合物	PAHs 起始负荷量(μg/g)	速率常数(min ⁻¹)
B(a)P	436	0.0121
	1607	0.0102
B(k)F	77	0.0079
	271	0.0068
FLU	427	0.0029
	1897	0.0022

上述现象可能是由于当颗粒物 PAHs 负荷高时处于颗粒物表面层下的 PAHs 分子受到光照和自由基攻击的机率减少之故。颗粒物 PAHs 负荷越低,这种影响越小,在低负荷情况下,则其反应速率基本不变。

2.5 反应参数对 PAHs 降解速率影响的多元回归分析

光强、湿度、温度对 PAHs 反应速率的综合影响,可通过对有关因素对反应速率影响实验数据进行多元回归分析得到,回归方程可表示为:

$$\ln K = A \ln I + B \ln [H_2O] + C/T + D \quad (4)$$

上式可写成另一形式:

$$K(I, [H_2O], T) = EI[H_2O] \exp(-F/T) \quad (5)$$

式中,K 为 PAHs 降解速率常数;T 为绝对温度;I 为光强;[H₂O] 为水蒸汽浓度;A、B、C、C、E 和 F 为常数。对 19 组实验数据回归分析,数据列于表 3。

表 3 19 组实验数据回归结果

化合物	参 数				相关系数
	A	B	C	D	
FLU	0.50	0.70	- 5.8~	6.043	0.82
B(k)F	0.79	0.61	- 18~	4.975	0.87
B(a)P	0.84	0.76	- 1.5~	4.60	0.98

根据实验数据开发的 PAHs 降解反应的模式,即动力学方程式如下:

$$C_t = C_0 \cdot \exp\left(-\int_0^t k(I, [H_2O], T) dt\right) \quad (6)$$

式中,C₀ 为 PAHs 的初始浓度;C_t 为 PAHs 反应 t 时后的浓度;K(I, [H₂O], T) 可以用式(5)取代。应用式(6) 可以计算其它任意条件下的 PHAs 的降解,下边是此式模拟计算应用的一例。模拟条件列于表 4。

表 4 模拟参数

季	水蒸汽浓度 (g/m ³)	温度 (℃)	PAHs 初始浓度(μg/g)		
			B(a)P	FLU	B(k)P
冬	1	0	400	300	150
	1	- 10			
	2	0			
夏	10	30	500	350	200

对太阳光强随时间的变化,在计算中作了简化。假定日出前和日前后光强为零,日出至中午至日没光强均匀增加和减少。中午光强维持一般时间不变。利用上述参数和条件,设定 PAHs 浓

度如表 5 所示。

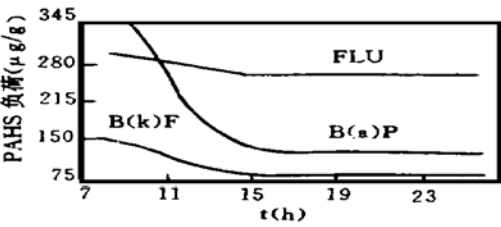


图 6 冬季颗粒物上 PAHs 的光降解
 $t = 0^{\circ}\text{C}$ $[\text{H}_2\text{O}] = 1\text{g}/\text{m}^3$

表 5 模拟计算的 PAHs 起始浓度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)

季	PAH	浓度	PAH	浓度	PAH	浓度
冬季	B(a)P	400	FLU	300	B(a)F	150
夏季	B(a)P	500	FLU	350	B(k)F	200

冬季的模拟结果见图 6~8, 夏季模拟结果见图 9。由图可见模拟结果与实验数据吻合良好。

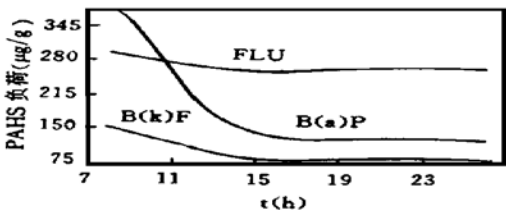


图 7 冬季颗粒物上 PAHs 的光降解
 $t = -10^{\circ}\text{C}$ $[\text{H}_2\text{O}] = 1\text{g}/\text{m}^3$

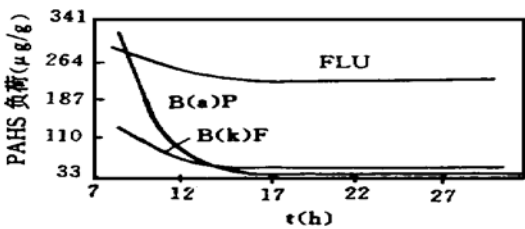


图 8 冬季颗粒物上 PAHs 的光降解
 $t = 0^{\circ}\text{C}$ $[\text{H}_2\text{O}] = 2\text{g}/\text{m}^3$

比较图 6 与图 7 可以看出, 温度相差 10°C , 未发现 PAHs 光降解速率有变化; 但比较图 6 与图 8 可以发现水蒸汽浓度对 PAHs 降解有很大影响, 3 种 PAHs 的光解反应都很大地加快了。

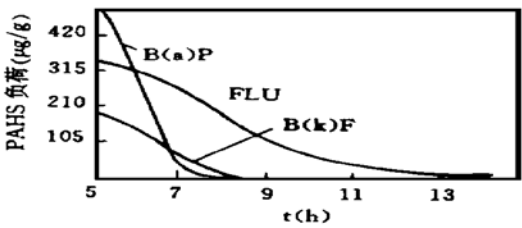


图 9 夏季颗粒物上 PAHs 的光降解
 $t = 30^{\circ}\text{C}$ $[\text{H}_2\text{O}] = 10\text{g}/\text{m}^3$

由上述模拟结果可知, 在北京冬季光降解速率很慢, 某些多环芳烃可在大气中存留数天; 但是在夏季 PAHs 降解速率很快, PAHs 在数小时内降解完毕。

3 结论

3.1 发现多环芳烃的光降解遵循一级动力学反应规律。得到了 B(a)P、B(k)F 和 FLU 三种多环芳烃的光降解速率常数。

3.2 得到了 PAHs 光降解速率与光强、水蒸汽浓度和温度的关系式。PAHs 降解速率常数与光强和水蒸汽浓度成线性关系。PAHs 与温度的关系遵循 Arrhenius 方程式, PAHs 降解速率常数与光强、温度和湿度的关系, 可用下列方程描述。

$$K(I, [\text{H}_2\text{O}], T) = E \cdot I \cdot [\text{H}_2\text{O}] \exp(F/T)$$

3.3 导出了 PAHs 降解的动力学方程式。利用该式可以很好地描述实验结果。由本研究结果可以得到如下结论, 即 PAHs 在中国北方冬季降解很慢, 可以在空气中存在数天, 因而可传输到很远的距离; 但在夏季光强大, 水蒸汽浓度高的状况下, PAHs 降解速率很快, 在空气中的半寿期只有几小时。

3.4 当颗粒物上 PAHs 负荷量很大时, 负荷量影响 PAHs 的光解速率。在相同的反应条件下, 高 PAHs 负荷降解速率小。

参考文献

1 程 元. 致癌性多环芳烃. 北京: 人民卫生出版社, 1980
2 Nikolaod K, et al. The Science of the Total Environment, 1974, 32: 103, 103~ 132
3 Antoonio H, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 3th

- symp., Ann Arbor Science Publisher Inc., Ann arbor, MI., 1977
- 4 Guo Z. et al. Proceedings of the 1987 EPA/APCA symposium on Measurement of Toxic Air Pollutants. Pittsburgh, PA. 1987, APCA VIP-8, EPA 600/9-87-010, 427
- 5 Kamens R M, et al. Environ. Sci. Tech. 1988, 22: 103~108
- 6 Kamens R M, et al. Atmos. Environ. 1988, 20: 1579~1587

作者简介

王文兴 男, 1924 年 11 月生。研究员, 现任中国环境科学研究院科学顾问。早年从事工业催化研究, 近 20 年转为环境科学研究。对大气环境科学, 如大气光化学污染、煤烟型大气污染和酸沉降化学的研究有较深的造诣, 发表有关论文 95 篇, 译著 10 部。获得科技奖 10 项, 其中国国家级奖 42 项, 是亚洲大气污染研究协会发起人之一, 国际大气科学及其应用会议组委国际全球和区域大气环境化学会议两主席之一, 美国《Environment Research》杂志副主编。

Photochemical degradation of PAHs on smoke particles in atmosphere

Wang Wenxing, Shu Yonghui and Li Jinhua

Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

Abstract—The photochemical behavior of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), such as B(a) p, B(k) F and fluoranthene in coal smoke particles, was studied using an indoor Teflon smog chamber. Experiments suggest that the photochemical reaction of PAHs is of first order. The rates of PAHs were obtained. It shows that the reaction rate constant is proportional to light intensity and water vapor concentration. Temperature and PAH loading also influence PAH degradation rate. A model for PAH loss has been developed on the basis of these results and its simulating results suggest that coal particle PAH half lives are of the order of a period of days in winter and a few hours in summer. Other factors which may have effect on the photochemical reaction of PAH have also been discussed.

Key words: photochemical reaction, smog chamber, light intensity, water vapor concentration, temperature.