

化学法改性煤沥青脱除苯并芘的研究

薛永兵^{1,*}, 何敏^{2,*}, 高成云¹, 李秉正³, 刘振民¹

(1. 太原科技大学 化学与生物工程学院, 山西 太原 030024;

2. 交通运输部公路科学研究院, 北京 100088;

3. 太原科技大学 环境与安全学院, 山西 太原 030024)

摘要:在管式反应器中采用苯甲酸、聚乙二醇、固体古马隆树脂(S)、液体古马隆树脂(L)为添加剂来降低煤沥青中有害物质苯并芘的含量,以期使得煤沥青可绿色化应用。采用紫外-可见分光光度计分析煤沥青中苯并芘含量。考察了反应温度、反应时间、添加剂添加量、催化剂等工艺条件对添加剂脱除煤沥青中苯并芘的影响。结果表明,不同工艺条件能降低煤沥青中苯并芘的含量。在优化条件下,不同添加剂对苯并芘脱除率由高到低依次为:液体古马隆树脂、聚乙二醇、苯甲酸和固体古马隆树脂。分析其反应机理,这与催化剂的酸性相关,发生亲电取代反应。结果表明,液体古马隆树脂(L)在催化剂存在下对煤沥青中苯并芘脱除率可达73.0%,显示了良好的应用前景。

关键词:煤沥青; 化学法; 无害化改性; 苯并芘; 环境

中图分类号: TQ536.9

文献标识码: A

Removal of benzopyrene from coal tar asphalt by chemical method

XUE Yong-bing^{1,*}, HE Min^{2,*}, GAO Cheng-yun¹, LI Bing-zheng³, LIU Zhen-min¹

(1. School of Chemical & Biological Engineering, Taiyuan University of Science & Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Research Institute of Highway, Ministry of Transportation, Beijing 100088, China;

3. School of Environment & Safety, Taiyuan University of Science & Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: For the friendly environmental application of coal tar pitch, the benzoic acid, polyethylene glycol, solid coumarone resin (S) or liquid coumarone resin (L) were selected as a modifier to lower the content of harmful benzopyrene in coal tar pitch by chemical reaction in a tube furnace. The benzopyrene content was detected by an ultraviolet-visible spectrophotometer, and the influence of reaction temperature, reaction time, modifier contents and catalyst types on the benzopyrene content was investigated. The results show that the technical condition has an intimate relationship with the decrease of benzopyrene content owing to the electrophilic substitutive reaction at the existence of acidic catalyst. All modifiers tested have obvious effects on the decrease of benzopyrene content. Under the optimum conditions, the removal rates of benzopyrene by different additives decrease in proper sequence of liquid coumarone resin, polyethylene glycol, benzoic acid and solid coumarone resin. The highest benzopyrene removal rate of 73.0% is obtained by using liquid coumarone resin, showing a promising application prospect.

Key words: coal tar pitch; chemical methods; harmless modification; benzopyrene; environment

煤沥青是煤焦油经减压蒸馏提取馏分后的残余物质,广泛用于炼铝、炼钢、碳素工业、耐火材料、建筑材料及筑路等行业,是一种很有应用价值的资源^[1,2]。目前,中国对煤沥青的需求量日益增大,然而煤沥青中含有以苯并芘(BaP)为代表的多环芳烃类物质具有强烈的致癌性,当其摄入人体后,其代谢产物可与DNA结合,诱导基因突变,引发肿瘤^[3-5]。

因此,在当前环保要求日趋严格的形势下,煤沥青中的致癌物质严重制约其应用市场,改性煤沥青脱除其中致癌物质是促进煤沥青绿色化应用的必经之路。

目前,减少煤沥青中苯并芘的方法主要有:真空蒸馏法、紫外线照射法、臭氧的空气氧化法和化学法^[6]。其中,化学法主要是在煤沥青中添加化学物

Received: 2018-09-05; Revised: 2019-03-23.

* Corresponding author. Tel: 13834583871, 13264039980, E-mail: tykjdxxyb@163.com, hemin307@163.com.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China(201601D102011), the Soft Science Research Program of Shanxi Province (2018041043-1), Science and Technology Innovation Project from Research Institute of Highway Ministry of Transport (2018-E0001), the Youth Science Foundation of Shanxi Province(201601D202016) and the Doctoral Research Fund of Taiyuan University of Science and Technology (20182022).

山西省自然科学基金(201601D102011), 山西省软科学研究计划项目(2018041043-1), 交通运输部公路科学研究所科技创新专项资助(2018-E0001), 山西省青年科学基金(201601D202016)和太原科技大学博士科研启动资金(20182022)资助

质,使之与其中的苯并芘发生亲电取代等反应,生成无害的取代苯并芘。根据芳香烃的加成和取代反应规律,即随着环数的增多,多环芳烃的加成和取代反应所需的活化能逐渐减少,因此,随着环数的增多,芳香烃发生亲电加成和亲电取代反应的温度越低,作为五个环的苯并芘亲电取代活性较高,比一个环的苯更容易发生亲电取代反应^[2,4,7-9]。因此,添加化学试剂使之与苯并芘发生亲电取代,从而使得煤沥青中苯并芘得到无害化改性受到广泛关注。Zieliński等^[10]早期的研究,采用不饱和聚酯树脂、聚乙二醇等聚合物与煤沥青进行混合,并在高温下加热使得添加聚合物与苯并芘发生取代反应,对苯并芘类化学物质脱除取得了突破性进展。Ouyoung等^[3]采用苯乙烯-丁二烯橡胶对煤沥青进行动态硫化改性,不仅使苯并芘降低了50%,同时改善了煤沥青在高低温时的流变性能。He等^[11]研究了多聚甲醛和环氧树脂对煤沥青改性的影响。结果表明,多聚甲醛和环氧树脂可以显著降低苯并芘含量,降低率分别达到75.86%和53.45%,改性沥青的致癌性降至极低水平,对沥青的工业应用具有重要意义。Kaushik等^[12]研究了添加不同分子量的聚乙二醇对煤沥青改性影响。其结果显示分子量更高的PEG-6000表现出更高的苯并芘消除活性。由此可以看出,化学法可以显著减少煤沥青中的苯并芘等有害物质。

本研究拟在前人工作的基础上^[11,13],选择廉价易得的苯甲酸、聚乙二醇和古马隆树脂作为化学添加剂,对煤沥青进行化学改性,考察添加剂种类、添加量、反应温度、反应时间和催化剂对煤沥青中苯并芘的脱除影响,以期促进煤沥青改性后绿色化应用。

1 实验部分

1.1 原料及反应仪器

本研究使用的原料中温煤沥青来源于阳煤集团太原化工公司:工业级;实验用的催化剂为氯化钴,分析纯,从市场购得。

实验用添加剂有苯甲酸、聚乙二醇、固体古马隆树脂和液体古马隆树脂。其中,苯甲酸和聚乙二醇为分析纯;固体古马隆树脂,本研究中标记为古马隆树脂(S):工业级;液体古马隆树脂,本研究中标记为古马隆树脂(L):工业级。

实验用分析试剂为甲醇和环己烷,均为分析纯。

反应器(管式)采用北京永光明医疗仪器厂生产的可控温SRJK-2-13高温燃烧管式炉反应器,紫外可见分光光度计采用上海浦东物理光学仪器厂752。苯并芘标样为日本岛津公司色质仪器专用标样。

1.2 实验方法

将煤沥青粉碎至60目,精确称取一定量放入瓷舟,加入添加剂,添加剂的加入比例为添加剂质量占煤沥青质量的比例。再将其放到管式反应器中,开始升温,到设定温度后保温计时,直到反应结束。冷却后取出样品,与环己烷按照1:100的比例浸泡在容量瓶里。经超声波震荡后,静置24h(但其他芳烃溶解量甚少,本研究中忽略不计),取可溶物用甲醇稀释100倍,静置24h。取出稀释后溶液,依据苯并芘的吸收波长384nm,用紫外分光光度计记录吸光度大小,如图1所示,计算煤沥青中苯并芘含量。

将同批次的煤沥青与选定的聚合物在一定的条件下,得到改性煤沥青产物,再用紫外分光光度计测定其苯并芘吸光度;计算出改性煤沥青产物BaP类物质的含量。

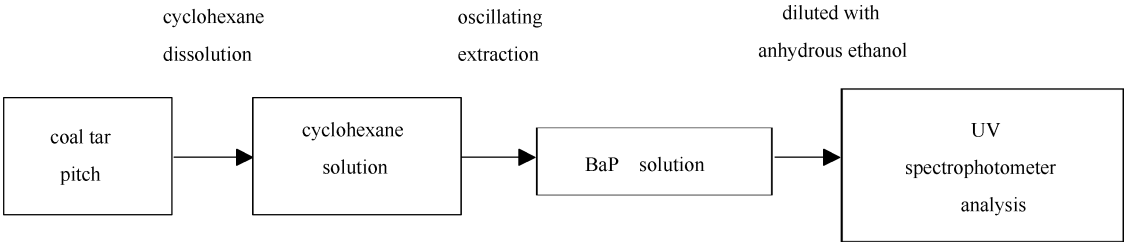


图1 紫外-可见分光光度计分析煤沥青中苯并芘的流程示意图

Figure 1 Flow chart of analysis of benzopyrene in coal tar pitch by ultraviolet-visible spectrophotometer

苯并芘的含量和降低率概念和计算公式如下:
苯并芘含量:苯并芘含量是指改性后煤沥青中苯并芘含量的测定值。采用紫外-可见分光光度计

测吸光度X,由标准苯并芘物质通过配制溶液,测量吸光度再绘制出标准曲线。其拟合线可表示为:
$$Y=A+BX$$
(1)

式中, $A=0.00744$, $B=10.91336$

计算得出对应的浓度大小。

苯并芘降低率:BaP 降低率是原沥青中苯并芘含量减去改性沥青中苯并芘含量得到的差值与原沥青中苯并芘含量比值,即:

$$a=\frac{C-C_1}{C} \tag{2}$$

式中, a 表示苯并芘降低率; C 指原沥青中苯并芘含量%,以原沥青为基准; C_1 指反应产物中苯并芘含量%,即以反应后煤沥青为基准。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对脱除煤沥青中苯并芘的影响

在煤沥青改性过程中,一般需要较高温,一方面,是可得煤沥青软化并易于与添加剂混合均匀;另一方面,是为改性反应提供一定的能量。为此,本研究考察了不同温度下不同添加剂对煤沥青脱除苯并芘的影响。其中,实验反应时间为 1 h,添加剂的添加量均为 15%,结果见图 2。由图 2 可知,当温度由 100 ℃升高到 120 ℃时,各种添加剂对苯并芘脱除率的均是随着温度升高而升高,这是因为随着温度升高,煤沥青流动性更高,更易于与添加剂混合均匀,同时随着温度升高反应物更易活化,反应速率更快。然而,当温度高于 120 ℃时各添加剂对苯并芘的脱除规律却不尽相同。由图 2 还可知,对于固体的添加剂聚乙二醇和古马隆树脂(S),随着温度进一步升高苯并芘脱除率持续升高,这是因为随着温度升高不仅煤沥青易于软化,同时添加剂高分子链段运动也会加剧,使得煤沥青和添加剂更容易接触和混合,并且温度升高有利于反应活化,因此,聚乙二醇和古马隆树脂(S)随着温度升高苯并芘脱除率持续升高。而对于小分子的苯甲酸和分子量相对较低的液体古马隆树脂(L),其苯并芘脱除率随温度变化的规律却略有区别。从图 2 还可以看出,对于苯甲酸,当温度由 100 ℃升高至 120 ℃,苯并芘的脱除率由 41.1%迅速上升到 49.40%,继续升高温度,发现苯并芘脱除率趋势变化比较平稳。这是由于苯甲酸的熔点为 122 ℃,同时 100 ℃时容易升华,所以继续升高温度对反应之间的混合无明显影响,且高温易导致苯甲酸挥发,所以苯甲酸作为添加剂的适宜温度为 120 ℃。另外,对于液体古马隆树脂(L),当温度为 120 ℃时,煤沥青中苯并芘脱除率最高可达 71.8%,然而,继续升高温度,液体古马隆树脂树脂(L)可能会发生自聚反应,生成更高分子量的古

马隆树脂,反而不利于在煤沥青中分散和混合,因此,导致苯并芘的脱除率反而有所降低。由此可知,对于固体高分子聚乙二醇和古马隆树脂(S)温度升高有利于提高苯并芘的脱除率;而对于小分子的苯甲酸和分子量相对较低的液体古马隆树脂(L)适宜的反应温度为 120 ℃。

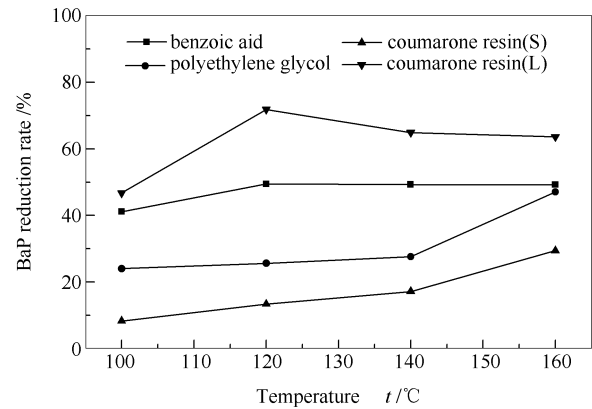


图 2 反应温度对脱除煤沥青中苯并芘的影响
Figure 2 Effect of reaction temperature on removal of benzopyrene from coal tar pitch

2.2 反应时间对脱除煤沥青中苯并芘的影响

在反应温度为 120 ℃的条件中,不同添加剂和反应时间对煤沥青中苯并芘的脱除结果见图 3。由图 3 可知,小分子的苯甲酸可以快速进行反应,随着时间的延长,苯并芘的脱除率反而略有降低,这是由于加热时间过长,苯甲酸的挥发可能加快,有部分苯甲酸没有发生反应。所以苯甲酸作为添加剂的适宜反应时间为 0.5 h。其他三种添加剂,均显示随着反应时间延长,苯并芘的脱除率先升高后趋于平稳。因此,聚乙二醇的适宜反应时间为 1.5 h,两种古马隆树脂的适宜反应时间均为 1.0 h。

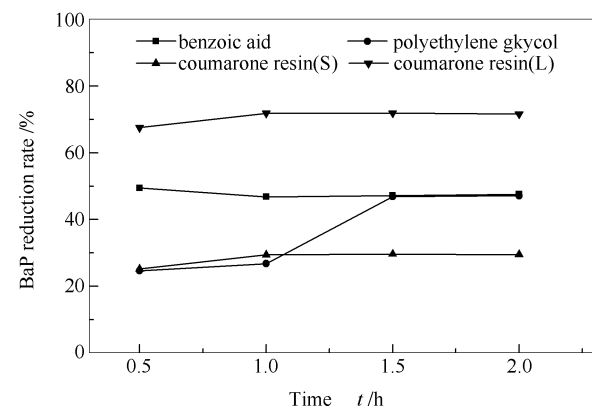


图 3 反应时间对脱除煤沥青中苯并芘的影响
Figure 3 Effect of reaction time on removal of benzopyrene from coal tar pitch

2.3 添加量对脱除煤沥青中苯并芘的影响

添加剂的添加量不仅影响苯并芘的脱除效果,同时也会影响改性成本。图4为反应温度120℃、反应时间1h时不同添加剂添加量对脱除煤沥青中苯并芘的结果。

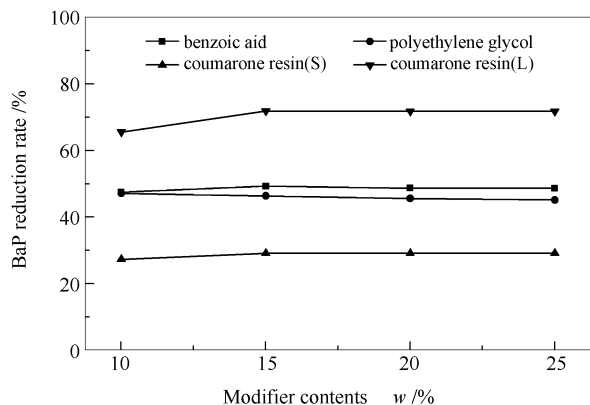


图4 添加量对脱除煤沥青中苯并芘的影响

Figure 4 Effect of modifier on removal of benzopyrene from coal tar pitch

由图4可知,随着添加剂用量增加,苯并芘脱除率先增加后趋于平稳,这是由于随着添加剂添加量

的增加,苯并芘与添加剂的接触几率更高,且随着添加剂用量的增加,改性反应平衡更易打破,改性反应速率增加,这都有利于苯并芘脱除率的提高,然而,继续增加添加剂的添加量对反应的影响程度将会降低,苯并芘脱除率也趋于平稳。因而出于成本最低化考虑,苯甲酸、古马隆树脂(S)、古马隆树脂(L)的适宜添加量均为15%。由图4还可知,当聚乙二醇添加量超过15%时,苯并芘脱除率略有降低,这种现象可能是由于聚乙二醇与煤沥青的互溶性不高引起,即使添加量再多,受传递过程的限制,并没有提高苯并芘脱除率,即有部分聚乙二醇不能与煤沥青有效反应,从而失去应用价值,所以在本研究中聚乙二醇的适宜添加量为10%。

2.4 催化剂对脱除煤沥青中苯并芘的影响及其催化反应机理

在现代工业生产中催化剂至关重要,催化剂可以选择性地加速化学反应速率,从而快速高效地得到反应目标。在本研究中由于苯甲酸自身具有一定的酸性,可自行解离出 H^+ 催化苯甲酸与苯并芘之间的亲电取代反应,其反应机理示意图见图5,因此,本研究中未在苯甲酸改性反应中添加额外的催化剂。

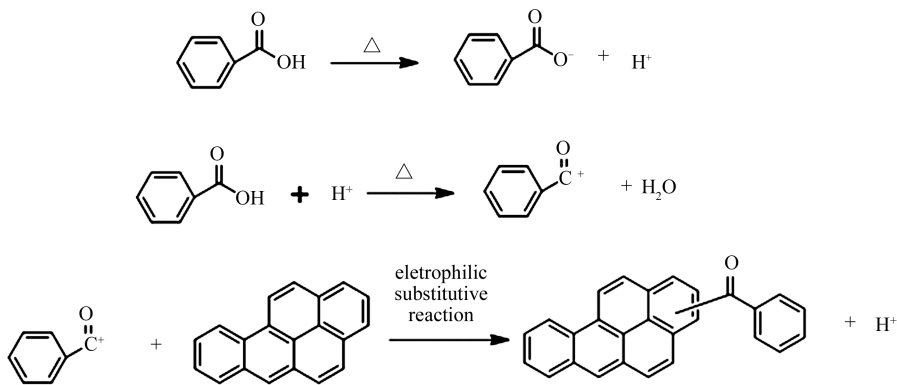


图5 苯甲酸与苯并芘亲电取代反应机理示意图

Figure 5 Schematic diagram of electrophilic substitution reaction mechanism between benzoic acid and benzopyrene

众多文献报道氯化钴是煤沥青加工过程中较好的催化剂,因此,本研究选用氯化钴作为路易斯酸催化剂,考察加入催化剂后聚乙二醇和两种古马隆树脂对苯并芘改性的影响,结果见图6。由图6可知,对于聚乙二醇来说,加入催化剂后不仅所需反应时间显著缩短,且所需反应温度也由160℃降至140℃,能耗明显降低,更重要的是加入催化剂后苯并芘的脱除率由47.1%显著提升至67.3%,这表明,催化剂能显著改善聚乙二醇对煤沥青中苯并芘的脱除效率。而对古马隆树脂,催化剂的加入也明

显提升了苯并芘的脱除率,加入催化剂后,古马隆树脂(S)对苯并芘脱除率由原来的29.4%提升至41.1%;古马隆树脂(L)加入催化剂后对苯并芘脱除率由原来的71.8%提升至73.0%,均有一定的提升。另外,催化剂并未改变古马隆树脂(S)改性反应的反应时间和反应温度,对古马隆树脂(L)中也使反应时间有所缩短。图7和图8中是氯化钴催化下聚乙二醇和古马隆树脂与苯并芘发生亲电加成的反应机理示意图。由于路易斯酸氯化钴可以促进反应中间体的碳正离子(C^+)的生成,因此,可以加快反

应速率。由此可以看出,催化剂的加入能明显改善 除效果。
聚乙二醇及两种古马隆树脂对煤沥青中苯并芘的脱

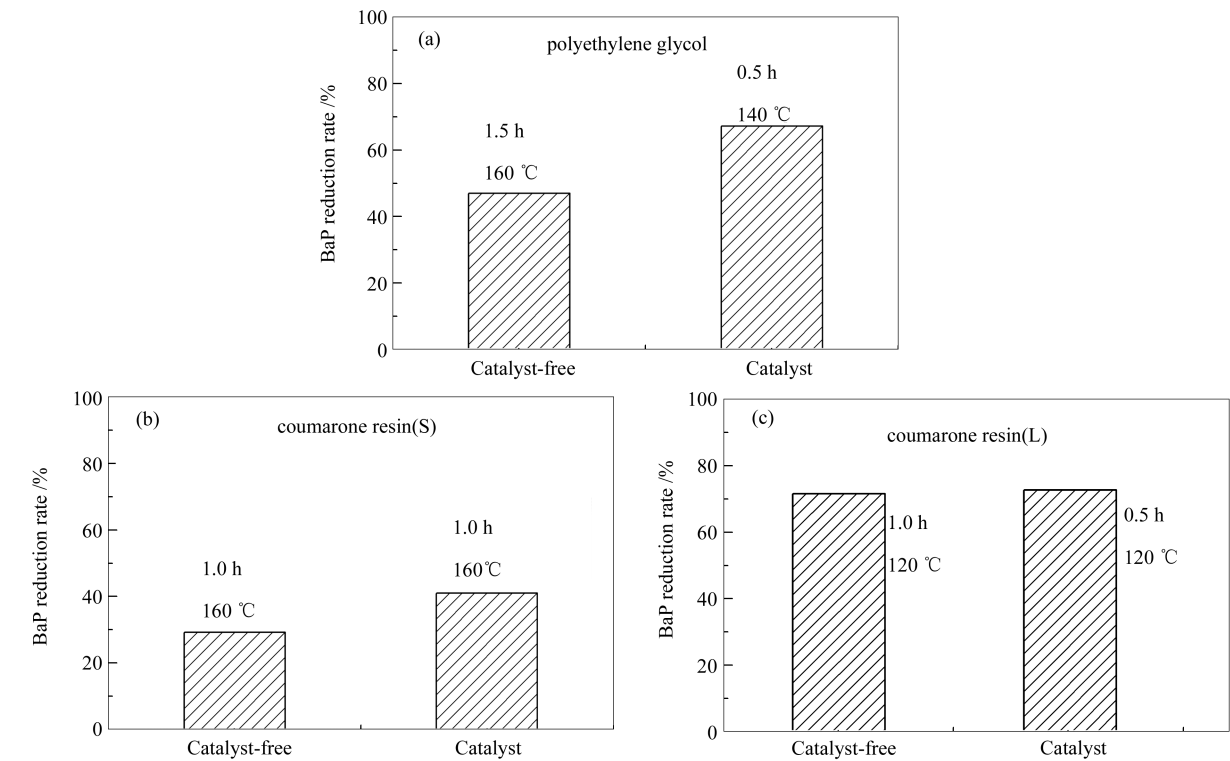


图 6 催化剂对脱除煤沥青中苯并芘的影响
Figure 6 Effect of catalyst on removal of benzopyrene from coal tar pitch

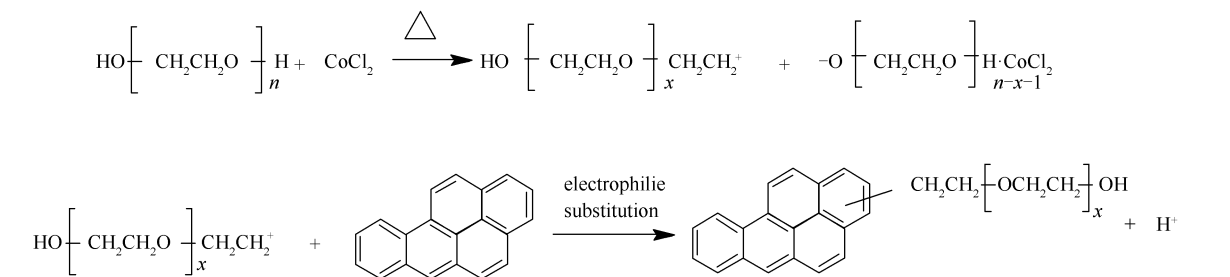


图 7 氯化钴催化聚乙二醇与苯并芘亲电取代反应机理示意图
Figure 7 Schematic diagram of electrophilic substitution reaction mechanism between polyethylene glycol and benzopyrene catalyzed by cobalt chloride

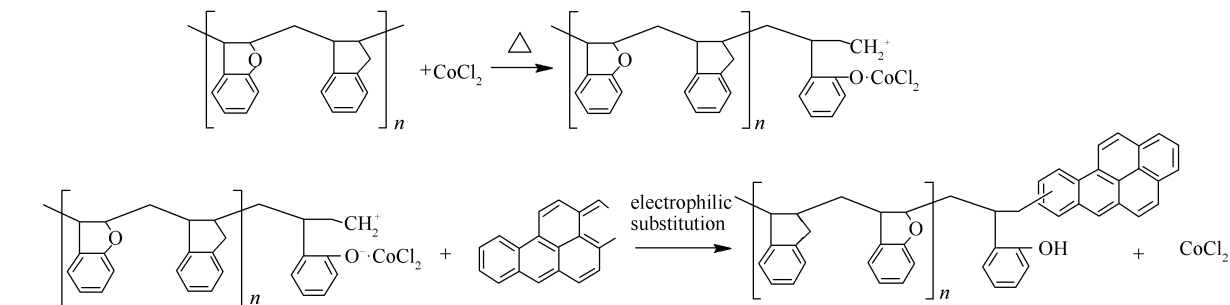


图 8 氯化钴催化古马隆树脂与苯并芘亲电取代反应机理示意图
Figure 8 Schematic diagram of electrophilic substitution reaction mechanism between coumarone resin and benzopyrene catalyzed by cobalt chloride

2.5 不同添加剂脱除煤沥青中苯并芘的对比

图9中列出了苯甲酸、聚乙二醇、古马隆树脂(S)、古马隆树脂(L)优化条件下对煤沥青中苯并芘的脱除效果的对比。

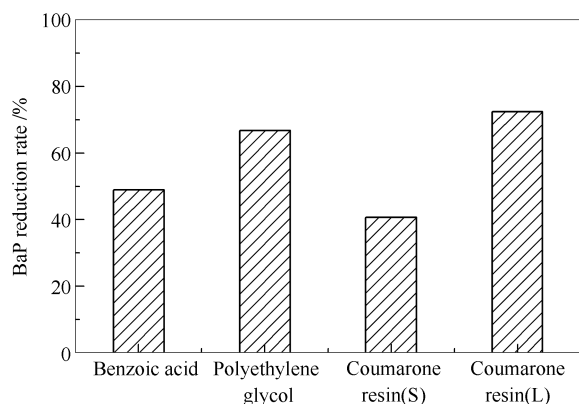


图9 不同添加剂脱除煤沥青中苯并芘的对比

Figure 9 Comparison of different modifiers for removal of benzopyrene from coal tar pitch

由图9可知,苯甲酸虽然未额外加入催化剂,但其在自身酸催化作用下,在120℃、添加苯甲酸15%的情况下,0.5h就快速达到49.4%苯并芘脱除率,显示了良好的效果。聚乙二醇本身在无催化剂存在时,苯并芘脱除效果并不明显,但当添加了氯化钴作为催化剂后,反应温度明显降低(140℃),反应时间显著缩短(0.5h),苯并芘的脱除率由原来的47.1%显著提升至67.3%。固体古马隆树脂(S)虽然添加催化剂后性能有所提升,苯并芘脱除率达到41.1%,但总体效果并不理想;液体古马隆树脂(L)显示了更加优异的苯并芘脱除效率,特别是在添加催化剂后液体古马隆树脂(L)在120℃、添加量为15%的情况下,0.5h就快速达到73.0%的苯并芘

脱除率,显示出比其他添加剂更加优异的性能,展示了良好的应用前景。因此,通过对比可以发现,分子量相对较小的苯甲酸和古马隆树脂(L)由于更容易在煤沥青中混合和分散,分子运动也更加容易因而显示出良好的苯并芘脱除效果,另外,通过研究也发现,氯化钴催化剂的加入能显著改善聚乙二醇和古马隆树脂的苯并芘脱除效率,具有良好应用前景。

3 结 论

使用管式反应器选用苯甲酸、聚乙二醇、古马隆树脂(S)、古马隆树脂(L)为添加剂,对煤沥青中苯并芘进行脱除改性,考察了改性反应温度、反应时间、添加剂添加量等对煤沥青中苯并芘脱除率的影响。结果显示,不同反应条件对苯并芘脱除率有重要影响。

考察了氯化钴作为催化剂对聚乙二醇、古马隆树脂(S)、古马隆树脂(L)改性煤沥青的影响,发现加入催化剂后改性反应得到明显改善,苯并芘脱除率也显著提升。在优化条件下,不同添加剂对苯并芘脱除率依次为:古马隆树脂(L)(73.0%)>聚乙二醇(67.3%)>苯甲酸(49.4%)>古马隆树脂(S)(41.1%)。

探讨苯并芘脱除率可能的催化机理,结合氯化钴是典型的酸性催化剂,提出亲电取代反应的苯并芘脱除路径。

致谢:

感谢阳煤集团太原化工公司崔文华高级工程师提供煤沥青样品,感谢硕士研究生朱照中提供部分样品分析,感谢太原科技大学环境与安全学院何秋生教授提供苯并芘标样分析,感谢中国科学院山西煤炭化学研究所葛泽峰博士生提供好的建议及分析指导。

参考文献

- [1] ZHANG L F, LIU G, WANG Y G, SHEN J, LI R F, DU J K, YANG Z F, XU Q B. Modification of coal tar pitch with P-phthalaldehyde to reduce toxic PAH content[J]. Energy Sources, Part A: Reco, Util Environ Eff, 2016, **38**(5): 737-743.
- [2] 宋健伟, 李其祥, 王红亮, 王智勇, 伍林. 脱除煤沥青中3,4-苯并芘及其机理研究[J]. 化学与生物工程, 2014, **31**(10): 62-65. (SONG Jian-wei, LI Qi-xiang, WANG Hong-liang, WANG Zhi-yong, WU Lin. Removal of 3,4-benzopyrene in coal tar pitch and mechanism research[J]. Chem Bioeng, 2014, **31**(10): 62-65.)
- [3] OUYOUNG C F, LI X Y, GAO Q, SH X Q. Reducing benzo(a)pyrene content of coal-tar-pitch modified by styrene-butadiene rubber through dynamic vulcanization[C]//Materials Science Forum. Trans Tech Publications, 2013, **743**: 292-300.
- [4] 黄大军. 煤沥青与聚合物反应减少苯并[a]芘的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006. (HUANG Da-jun. Reduce of benzo[a]pyrene in coal tar pitch by reacting with polymer[D]. Dalian University of Technology, 2016.)
- [5] 孙昱, 廖志远, 苏龙, 曾鹏. 溶剂效应对脱除煤沥青中3,4-苯并芘的影响[J]. 化工进展, 2014, (8): 2211-2214. (SUN Yu, LIAO Zhi-yuan, SU Long, ZENG Peng. Solvent effect on removal of benzo[a]pyrene in coal tar pitch[J]. Chem Ind Eng Prog, 2014, (8): 2211-2214.)
- [6] 廖志远, 孙昱, 苏龙, 曾鹏. 聚乙二醇改性脱除煤沥青中3,4-苯并芘[J]. 燃料与化工, 2014, **45**(4): 37-39. (LIAO Zhi-yuan, SUN Yu, SU Long, ZENG Peng. Removal of benzo[a]pyrene from coal tar pitch with polyethylene glycol[J]. Fuel Chem Prog, 2014, **45**(4): 37-39.)
- [7] 张秋民, 黄大军, 赵树昌. 用聚合物试剂减少煤沥青中3,4-苯并芘的研究[J]. 煤化工, 2007, **35**(1): 58-60.

- (ZHANG Qing-ming, HUANG Da-jun, ZHAO Shu-chang. Decrease of benzo[a]pyrene in coal tar pitch by polymer[J]. Coal Chem Ind, 2007, **35**(1): 58–60.)
- [8] XUE Y B, GE Z F, LI F C, SU S, LI B Z. Modified asphalt properties by blending petroleum asphalt and coal tar pitch[J]. Fuel, 2017, **207**: 64–70.
- [9] 王文超, 牛艳霞, 刘刚, 申峻, 李瑞丰, 杜建奎, 郭宝荣, 杨志峰. 煤沥青中多环芳烃的消减抑制研究[J]. 湖北大学学报: 自然科学版, 2015, **37**(4): 400–406.
(WANG Wen-chao, NIU Yan-xia, LIU Gang, SHEN Jun, LI Rui-feng, DU Jian-kui, GUO Bao-rong, YANG Zhi-feng. Reducing polycyclic aromatic hydrocarbons content in coal tar pitch[J]. J Hubei Univ: Nat Sci Ed, 2015, **37**(4): 400–406.)
- [10] ZIELIŃSKI J, OSOWIECKA B, LISZYŃSKA B, CIESIŃSKA W, POLACZEK J. Benzo[a]pyrene in coal tar pitch: Chemical conversion in situ by alkylation[J]. Fuel, 1996, **75**(13): 1543–1548.
- [11] HE D M, GUAN J, WU D, ZHAO S C, ZHANG Q M. Modification of coal tar pitch to reduce the carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons[C]. Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications, 2013, **295**: 3098–3103.
- [12] KAVSHIK S, RAINA R K, BHATIA G, VERMA G L, KHANDAL R K. Modification of coal tar pitch by chemical method to reduce benzo(a) pyrene[J]. Curr Sci, 2007, **93**(25): 540–544.
- [13] WANG W, LIU G, SHEN J, CHANG H H, LI R F, DU J K, YANG Z F, XU Q B. Reducing polycyclic aromatic hydrocarbons content in coal tar pitch by potassium permanganate oxidation and solvent extraction[J]. J Environ Chem Eng, 2015, **3**(3): 1513–1521.