基于反演模型的焦炉无组织苯并[a]芘排放因子研究

伯 鑫[1,2],李时蓓[2],吴忠祥[3],李重阳[4],商国栋[5],任 昊[6],周北海[1*] (1.北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083；2.环境保护部环境工程评估中心,北京 100012；3.Exponent,Maynard, Massachusetts, USA 01754；4.北京市环境保护科学研究院,北京 100037；5.清华大学环境学院,北京 100084；6.西南交通大学,四川 成都 610000)

摘要：由于焦炉无组织苯并[a]芘排放因子难以测量,导致了焦炉苯并[a]芘大气污染研究存在一定的不确定性.针对上述问题,本研究根据1999年~2003年上海某焦化厂的产量、空气质量监测等数据,建立了基于AERMOD(AMS/EPA REGULATORY MODEL)模型反演苯并[a]芘排放因子的方法.结果显示,企业周边3个监测点年平均浓度结果分别为0.033,0.0024,0.0031μg/m^3,均超过了2012年颁布的环境空气质量标准,通过AERMOD模型反演得到该焦化厂苯并[a]芘平均排放因子为14.71mg/t焦煤, 苯并[a]芘预测浓度超标面积125km^2,超标区域主要集中在焦化厂周围,超标焦炉苯并[a]芘防护距离为6300m.

关键词：排放因子；苯并[a]芘；焦炉；反演模型；AERMOD

中图分类号：X512 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2016)05-1340-05

Determination of benzo(a)pyrene emission factor using inverse model. BO Xin[1,2], LI Shi-bei[2], WU Zhong-xiang[3], LI Chong-yang[4], SHANG Guo-dong[5], REN Hao[6], ZHOU Bei-hai[1*] (1.Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China；2.The Appraisal Center for Environment and Engineering, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100012, China；3.Exponent, Maynard, Massachusetts, USA 01754；4.Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China；5.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China；6.Southwest Jiaotong University, Chengdu 610000, China). *China Environmental Science*, 2016,36(5)：1340~1344

Abstract：Since it is difficult to measure BAP unorganized emissions directly from coke ovens, a large uncertainty exists in related studies. So with the observation data and production capacity of a coke plant in Shanghai from 1999 to 2003, we used an inverse model based on AERMOD (AMS/EPA REGULATORY MODEL) to estimate the BAP emission factor. The results show that annual concentration of three monitoring stations near this plant are 0.033,0.0024,0.0031μg/m^3, all exceeded the standard. The unorganized emission factor from this study was 14.71mg/tcoke, The area where BAP concentration exceeded the standard was 125km^2 surrounding the coke plant and the atmospheric environment protection zone should be set to 6300m.

Key words：emission factor；benzo(a) pyrene；coke plant；inverse modeling；AERMOD

焦炉炼焦无组织排放过程(装煤、推焦、熄焦、炉顶泄漏、炉门泄漏等)中可产生大量萘、蒽、芘等多环芳烃物质(PAHs),其中苯并[a]芘(BAP)具有较强毒性和致癌作用.2003年中国排放PAHs约25300t,其中焦化行业贡献了其中的16%[1-6].

目前国内外针对大气中PAHs以及BAP的研究主要集中在PAHs形成机理、BAP降解反应、人体健康等方面[7-16],关于BAP排放因子的研究较少.本研究在调研2003~2012年国家级审批环境影响评价报告书等资料时发现,由于在焦炉BAP无组织排放因子的确定方面缺少实验数据和权威参数,使得不同研究机构在开展相关研究时,采用的排放因子存在较大差异(0.37~30mg/t 焦煤)[17-18].美国环境保护署发布的排放因子手册AP-42中,无组织BAP排放因子仅考虑推焦过程(0.25~1.36mg/t焦煤)[19],缺少装煤、

收稿日期：2015-10-10

基金项目：环境保护部基金课题(1441402450017-2)

* 责任作者, 教授, zhoubeihai@sina.com

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

泄漏等其他生产过程的排放因子,此外 AP-42 中测定无组织 BAP 排放因子也存在数据时效性不足、可靠性较差等问题.针对养殖场恶臭、养殖场 H_2S、石油炼制企业 VOCs 等无组织排放因子[20-25],国内外研究者多采用反演建模来计算相关因子.本研究采用反演建模来获取焦化厂无组织 BAP 排放因子在国内尚属首次,对我国焦炉 BAP 大气污染治理、大气环境防护距离、人体健康等研究有着重要的意义.

本研究以上海某焦化厂为例,根据 1999 年~2003 年焦炭产量数据、环境空气监测数据、气象数据等,建立了基于 AERMOD 扩散模式来反演焦炉 BAP 无组织排放因子的计算方法,并在此基础上讨论了焦炉 BAP 大气环境防护距离.

1　材料与方法

1.1　研究区域与对象

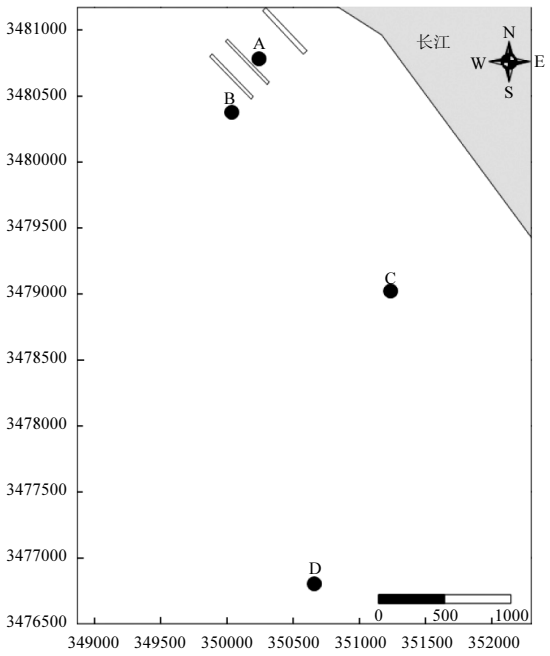


图 1　监测点位置(UTM 坐标系,单位: m,图 4 同)

Fig.1　Position of monitoring sites

该焦化厂属上海某钢铁联合企业(离长江仅 200m),有 12 座 6m^3 大容积焦炉,包括 4 座新日铁 M 型焦炉(设计产干全焦 171 万 t/a)、4 座 JN60-87 型焦炉(设计产干全焦 178 万 t/a)、4 座 JNX60-2 型焦炉(设计产干全焦 171 万 t/a).所有焦炉均采用干法熄焦并配备相应的除尘设施.装煤孔盖采用密封结构,装煤及推焦时产生的烟尘送地面除尘净化站净化后排放.

由于该钢铁厂高炉喷煤率不断提高,焦炭用量逐年降低,故 1999~2002 年期间该焦化厂的生产能力未完全利用(以 90%低开工率生产).2002 年开始,由于世界经济对钢材需求的增加,该企业焦炉逐步恢复到设计产能,2003 年生产焦炭 508 万 t,位居中国焦化企业榜首.1999~2003 年各年焦炭产量分别为 384,422,397,466,508 万 t.焦化厂(A)与 3 个 BAP 监测点(B、C、D)距离分别为 270,2090,4070m,见图 1.

1.2　BAP 监测数据

监测点 B、C 采样时间从 1999 年一季度持续到 2003 年三季度,监测点 D 从 1999 年第二季度开始持续到 2003 年第三季度.所有监测点均采用大流量采样器,每季度采样 5 次,每次采样持续 24h,最后取其平均值作为该季度的平均浓度.

1.3　反演建模方法

本研究采用反演模型来推算焦炉 BAP 无组织排放因子,主要步骤如下:

(1)计算 1999 年 1 月~2003 年 3 月期间,焦炉周边 3 个监测点 BAP 的季节平均监测浓度;

(2)假设焦炉 BAP 无组织排放量为定值,采用 AERMOD 扩散模型预测监测点 BAP 季平均浓度;

(3)采用监测值、预测值、焦炭产量(公式 1)来计算焦炉 BAP 无组织排放因子.

$$E_{\mathrm{fac}}=\frac{Q_A\cdot C_0}{C_A\cdot F}\cdot 100000 \qquad (1)$$

式中: E_{fac} 为某监测点当季的 BAP 排放因子, mg/t 焦煤;C_0 为某监测点的 BAP 季浓度,μg/m^3;C_A 为某监测点的预测 BAP 季浓度,μg/m^3;Q_A 为焦化厂假设的 BAP 排放量(3 个体源,总排放量为 3t/a);F 为焦化厂当年的焦炭产量,万 t/a.

1.4　模型参数

本研究采用 AERMOD 作为大气扩散模型,AERMOD 是美国环保署和中国环境保护部

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

推荐的法规模式之一[26],可用于多种排放源(包括点源、面源、体源)的扩散模拟[27].

本研究采用的 AERMOD 版本号为 12345,建模过程按如下假设考虑:1)污染物不考虑化学反应;2)地形为平坦地形;3)由于每 4 个焦炉排放在一起,本次源强设为 3 个体源,单个体源长宽为 450m×30m,排放高度按炉顶高度测算为 15m,假设每个体源 BAP 排放量为 1t/a,反演模拟 3 个监测点的 BAP 季平均浓度.

地面、高空气象数据均来自上海气象观测站的逐小时数据(1999~2003 年),该观测站距焦化厂 6km,可较好代表项目所在地的气象条件.

地表参数见表 1,由于焦化厂位于长江与主城区之间,故地表参数需综合考虑水面和城市等影响.

表 1 地表参数

Table 1 Surface parameters

序号.	扇区(°)	正午反照率	伯恩率	地表粗糙度(m)
1	0~135	0.14	0.45	0.0001
2	135~315	0.2075	1.625	1
3	315~360	0.14	0.45	0.0001

2 结果与讨论

2.1 BAP 监测浓度结果

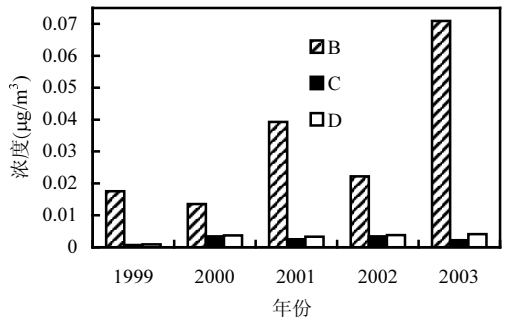


图 2 各监测点 BAP 年平均浓度

Fig.2 Annual concentration of BAP at site B, C and D.

各监测点 1999~2003 年 B、C、D 年平均浓度结果分别为 0.033,0.0024,0.0031μg/m^3(图 2),均超过了 2012 年颁布的环境空气质量标准要求(0.001μg/m^3)[28].因为 BAP 污染主要来自焦化厂(A)12 座焦炉大气排放,B 监测点 BAP 年均浓度明显高于 C 和 D,D 监测点 BAP 年均浓度均略高于 C 监测点,分析原因可能是 D 位于居民生活区,所受 BAP 污染不只与焦炉生产有关,还受到周边生活源、机动车尾气的影响[29].说明环境中可能存在其他 BAP 排放源产生干扰作用.

2.2 BAP 无组织排放因子

根据前文的排放因子计算公式,每条数据可计算得出一个排放因子 *E*.经计算焦炉 BAP 排放因子均值为 14.71mg/t 焦煤,中值为 12.03mg/t 焦煤,标准差为 12.08mg/t 焦煤.为比较不同季节、不同年份排放因子的差异,分别对上述排放因子进行统计分析(图 3).结果显示不同季度的排放因子差异较小,不同年度的排放因子差异较为明显.

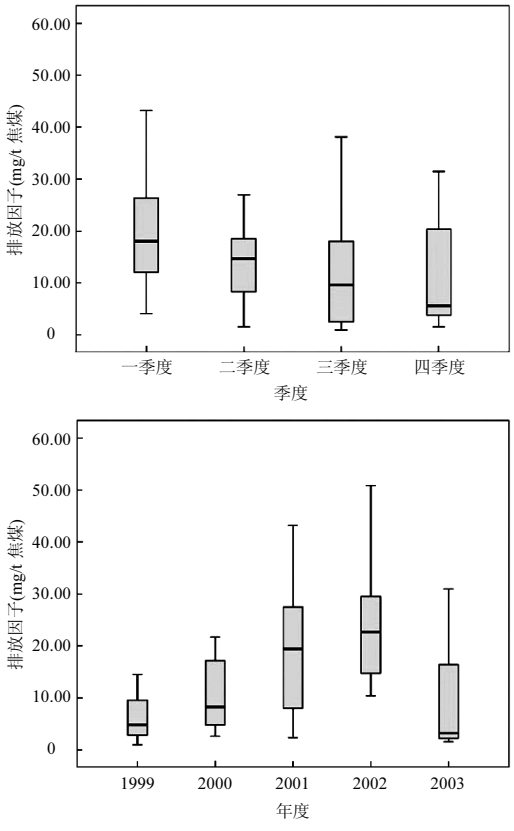


图 3 不同季度与年度 BAP 的排放因子分布

Fig.3 Seasonal variation (a) and annual variation (b) of Emission factors

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

该焦化厂在 2002 年之前生产能力未完全发挥,2003 年后恢复到设计产能,故排放因子的年度差异较大.根据不同年份的比较分析结果来看,1999~2002 年焦炉 BAP 排放因子有着逐年增大的趋势,2003 年排放因子最小,结合该企业生产状况分析原因,发现 2003 年国内炼焦煤紧缺,该焦化厂采用了一部分进口煤(102 万 t,主要来自澳大利亚),煤种的变化以及运行效率的提高(2003 年焦化厂已恢复到设计工况)是 2003 年排放因子变小的重要原因.

2.3　防护距离

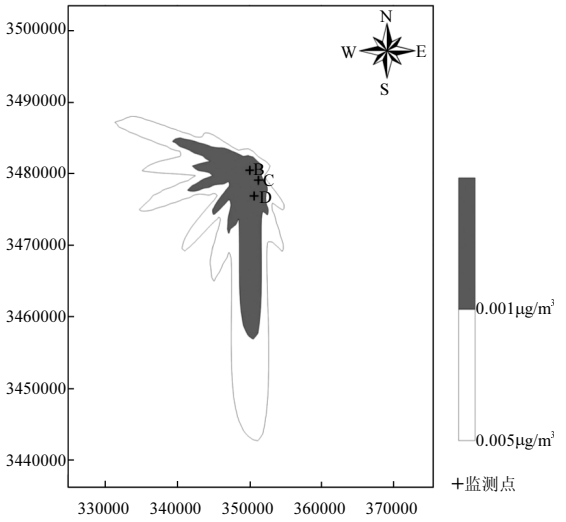


图 4　焦炉排放 BAP 全时段浓度等值线(1999~2003)

Fig.4　Contour map of BAP concentration (1999~2003)

以排放因子 14.71mg/t 焦煤计算了 1999~2003 年焦炉无组织 BAP 排放量,并采用 AEMROD 模式模拟以焦化厂为中心的 50km×50km 范围内的 BAP 污染浓度. BAP 全时段平均浓度(1999~2003 年)见图 4,结果显示 BAP 年均浓度超标面积为 125km^2,超标区域主要集中在焦化厂周围,这与焦炉无组织排放高度较低有关.相关研究结果也表明焦化厂周围空气 PAHs 浓度较高[30-31],对焦化工人身体健康产生了较为严重的威胁.本研究提出了结合 AERMOD 计算防护距离的方法,根据预测的 BAP 年均超标区域的面积(S)来折算等效半径(R)(标准参考环境空气质量标准要求设为 0.001μg/m^3),等效半径公式如下:$\pi R^2 = S$[32].

从模拟的结果来看,AERMOD 预测浓度随着与焦炉距离的增加而减小,这与实际监测浓度趋势较为一致,根据等效半径折算得到的该企业的环境防护距离为 6300m,而根据现行《炼焦业卫生防护距离》规定该焦炉防护距离仅为 1000m[34],这说明使用逆向建模推算有助于获得焦炉无组织 BAP 排放因子的真实情况,对科学地进行环境影响评价有着一定的参考意义.

3　结论

3.1　各监测点 BAP 年均浓度范围在 0.0024~0.033μg/m^3 之间,浓度随着与焦炉距离的增加而减小,所有监测点年均浓度均超过了 2012 年发布的环境空气质量标准.

3.2　基于反演模型计算获取了焦炉无组织排放 BAP 排放因子为(14.71±12.08)mg/t 焦煤,数据质量、数据时效性均比美国 AP-42 要好.该因子对评估国内焦化厂大气污染、开展焦化排放清单等研究[33]有一定参考价值.

3.3　基于 14.71mg/t 焦煤的排放因子,采用 AEMROD 模式模拟的 BAP 浓度与周边监测点数据趋势基本一致,通过等效半径折算出防护距离为 6300m.

参考文献:

[1] Shimizu Y, Nakatsuru Y, Ichinose M, et al. Benzo [a] pyrene carcinogenicity is lost in mice lacking the aryl hydrocarbon receptor [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2000, 97(2): 779-782

[2] Denissenko M F, Pao A, Tang M, et al. Preferential formation of benzo [a] pyrene adducts at lung cancer mutational hotspots in P53 [J]. Science, 1996,274(5286):430-432.

[3] 伯　鑫,王　刚,温　柔,等.焦炉排放多环芳烃与人体健康风险评价研究 [J]. 环境科学, 2014,35(7):2742-2747.

[4] 孟庆波.中国焦化行业发展成就及对钢铁行业发展的支撑[C]//第八届(2011)中国钢铁年会论文集(大会报告与分会场特邀报告).北京:冶金工业, 2011:65-73.

[5] 何兴舟.室内燃煤空气污染与肺癌及遗传易感性——宣威肺癌病因学研究 22 年 [J]. 实用肿瘤杂志, 2001,16(06):369-370.

[6] 蒋义国,陈家堃,陈学敏.苯并(a)芘代谢物反式二羟环氧苯并芘诱发人支气管上皮细胞恶性转化 [J]. 卫生研究, 2001,30(3):

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

129−131.

[7] Xu S, Liu W, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. Environmental Science & Technology, 2006,40(3):702−708.

[8] Zhang Q Z, Gao R, Xu F, et al. Role of Water Molecule in the Gas−Phase Formation Process of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere: A Computational Study [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(9):5051−5057.

[9] Dang J, Shi X L, Hu J T, et al. Mechanistic and kinetic studies on OH−initiated atmospheric oxidation degradation of benzo[a] pyrene in the presence of O_2 and NO_x [J]. Chemosphere, 2015, 119(2015):387−393.

[10] Brown R J C, Brown A S. Assessment of the effect of degradation by atmospheric gaseous oxidants on measured annual average benzo [a] pyrene mass concentrations [J]. Chemosphere, 2013, 90(2):417−422.

[11] Zhang Y X, Tao S, Shen H Z, et al. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population [J]. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2009, 106(50):21063−21067.

[12] 牟 玲,彭 林,刘效峰,等.机械炼焦过程生成飞灰中多环芳烃分布特征研究 [J]. 环境科学, 2013,34(3):1156−1160.

[13] 段菁春,毕新慧,谭吉华,等.广州灰霾期大气颗粒物中多环芳烃粒径的分布 [J]. 中国环境科学, 2006,26(1):6−10.

[14] 牛红云,王 荟,王格慧,等.南京大气气溶胶中多环芳烃源识别及污染评价 [J]. 中国环境科学, 2005,25(5):544−548.

[15] 陈 刚,周潇雨,吴建会,等.成都市冬季$PM_{2.5}$中多环芳烃的源解析与毒性源解析 [J]. 中国环境科学, 2015,35(10):3150−3156.

[16] 王 超,张霖琳,刀 谓,等.京津冀地区城市空气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源 [J]. 中国环境科学, 2015,35(1):1−6.

[17] Mu L, Peng L, Cao J, et al. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from coking industries in China [J]. Particuology, 2013,11(1):86−93.

[18] 易海涛.关于焦炉大气环境影响评价的若干问题 [J]. 环境保护, 2012,Z1:45.

[19] U.S.EPA. Emission Factor Documentation for AP−42 [Z]. Section 12.2:2008.

[20] O'Shaughnessy P T, Altmaier R. Use of AERMOD to determine a hydrogen sulfide emission factor for swine operations by inverse modeling [J]. Atmospheric Environment, 2011,45(27):4617−4625.

[21] Flesch T K, Wilson J D, Harper L A, et al. Estimating gas emissions from a farm with an inverse−dispersion technique [J]. Atmospheric Environment, 2005,39(27):4863−4874.

[22] Bonifacio H F, Maghirang R G, Auvermann B W, et al. Particulate matter emission rates from beef cattle feedlots in Kansas—Reverse dispersion modeling [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2012,62(3):350−361.

[23] Bonifacio H F, Maghirang R G, Razote E B, et al. Comparison of AERMOD and WindTrax dispersion models in determining PM_{10} emission rates from a beef cattle feedlot [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2013,63(5):545−556.

[24] 吕兆丰,魏 巍,杨 干,等.某石油炼制企业 VOCs 排放源强反演研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(10):2958−2963.

[25] 赵东风,张 鹏,戚丽霞,等.地面浓度反推法计算石化企业无组织排放源强 [J]. 化工环保, 2013,33(1):71−75.

[26] HJ2.2−2008 环境影响评价技术导则 [S].

[27] EPA(USA). User 's guide for the AERMODUG, EPA (USA) document [R]. North Carolina : U. S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards.

[28] GB 3095−2012 环境空气质量标准 [S].

[29] 钱 华,伏晴艳,马伯文,等.上海市环境空气中多环芳烃与苯并[a]芘的监测分析 [J]. 上海环境科学, 2003,22(11):779−784+847.

[30] 王 静,朱利中,沈学优.某焦化厂空气中 PAHs 的污染现状及健康风险评价 [J]. 环境科学, 2003,24(1):136−138.

[31] 李鹏宾,严 琼,曹 民.某焦化厂气态和颗粒物中多环芳烃水平和成分谱特征分析 [J]. 中国职业医学, 2010,37(3):211−213.

[32] 伯 鑫,张 玲,刘 梦,等.复杂地形下确定钢铁联合企业防护距离研究 [J]. 环境工程, 2011,29(S1):298−302.

[33] 伯 鑫,赵春丽,吴 铁,等.京津冀地区钢铁行业高时空分辨率排放清单方法研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(8):2554−2560.

[34] GB 11661~2012 炼焦业卫生防护距离 [S].

作者简介：伯 鑫(1983−),男,山东烟台人,博士,主要研究方向为排放清单以及大气污染模拟.发表论文 30 余篇.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net