

燃烧条件对燃煤过程多环芳烃生成特征的影响

魏新鲜, 钱枫*, 孙晓, 贾紫嫣, 苏寄

(北京工商大学食品学院, 北京 100048)

摘要:采用小型管式实验炉,通过控制燃烧温度、过剩空气量研究了不同燃烧条件对燃煤过程 16 种多环芳烃(PAHs)生成与分布的影响。实验结果表明:燃煤烟气中 PAHs 生成量随燃烧温度的升高而增加,灰渣中 PAHs 生成量随燃烧温度的升高呈先增加后减少的规律;随着过剩空气系数(α)的增大,烟气中 PAHs 生成量逐渐减少,灰渣中 PAHs 生成量呈先明显减少而后基本不变的趋势;PAHs 组成的分布表现出三、四环含量突出的特征;烟气中 PAHs 毒性当量(TEQ)远大于灰渣;在保证煤完全燃烧的情况下,综合考虑对烟气和灰渣中 PAHs 生成总量以及毒性当量 TEQ 的控制,燃烧条件为温度为 850℃, $\alpha = 1.57$ 时,PAHs 对环境的影响较小。

关键词:燃煤;多环芳烃;燃烧温度;过剩空气量;生成特征

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0090-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.020

Effects of combustion conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coal combustion process

WEI Xin-xian, QIAN Feng*, SUN Xiao, JIA Zi-yan, SU Ji

(School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The effects of combustion conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coal combustion process are studied in a small tube furnace by controlling combustion temperature and the amount of excess air. The experimental results show that with the increase of combustion temperature, the production of PAHs in flue gas is increased, while that in ash is firstly increased and then decreased. With the increase of excess air coefficient (α), the production of PAHs in flue gas is gradually decreased, and the PAHs production in ash is firstly decreased and then remained unchanged. Under different combustion conditions, the distribution of PAHs shows prominent features of three and four rings. The toxic equivalent (TEQ) of PAHs in the flue gas is much larger than that in ash. Under the condition of ensuring complete combustion of coal, taking into account the total amount of PAHs in flue gas and ash residue and TEQ of toxic equivalence, smaller environmental impact of PAHs can be achieved when combustion temperature is 850℃ and $\alpha = 1.57$.

Key words: coal; PAHs; combustion temperature; the amount of excess air; formation characteristic

近些年,在我国能源消费结构中,煤炭所占比例一直在 70% 左右,且煤炭的主要利用方式是直接燃烧。燃煤带来的环境问题日益突出,除排放常规污染物如 CO_2 、 NO_x 、 SO_x 外,还将排放特殊有机污染物,其中多环芳烃(PAHs)因具有“三致”作用(致癌、致畸、致突变),同时还为合成剧毒致癌二噁英的前驱物^[1],因此备受关注。

多环芳烃是含碳氢化合物的物质,经不完全燃烧或在还原性气氛中经热分解而生成的^[2]。1979 年美国环保局(EPA)颁布了 129 种优先监测污染物,其中就把 16 种未带分支的多环芳烃确定为环境中的优先监测污染物,而后欧洲将 6 种 PAHs 作为目标污染物,我国也将 7 种 PAHs 列入中国环境优先污染物黑名单^[3]。因此,研究煤燃烧过程 PAHs 的生成规律,气固相分布及毒性评价,对有效控制燃煤有机物污染具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 实验材料

所用煤样来自市售的山西动力烟煤。煤样经粉碎后过 100 目筛,置于 105℃ 干燥箱中烘干 8 h,密闭保存备用。煤样的煤质特性如表 1 所示。

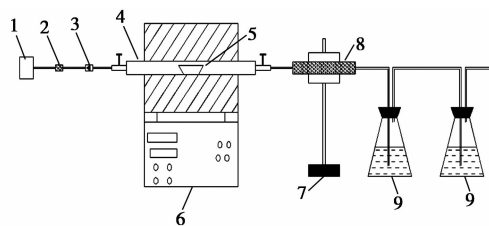
表 1 空气干燥基下煤样的煤质特性

水分 Mad/%	挥发分 Vad/%	灰分 Aad/%	固定碳 FCad/%	硫分 S/%	热值 Qnet/ (kJ·kg ⁻¹)	理论 空气量/ (m ³ ·kg ⁻¹)
0	23.81	9.59	66.60	1.18	31395	8.4

1.2 实验方法

燃煤实验在小型管式实验炉(SK-1200℃)中进行,如图 1 所示。利用空气压缩机通入不同量空气,通过温度控制器控制所需燃烧温度;烟气中 PAHs

的收集采用“吸附-吸收”两级捕集,吸附管中装有 Amberlite XAD-2 树脂(Sigma-Aldrich-Supelco)用于吸附烟气中 PAHs,为保证烟气中 PAHs 全部被收集,增加两步吸收过程,吸收瓶中装有 CH_2Cl_2 用于吸收烟气的 PAHs;灰渣中 PAHs 的收集来自石英舟中的灰渣。



1—空气压缩机;2—干燥管;3—流量计;4—石英管;
5—石英舟;6—电炉温度控制器;7—铁架台;
8—吸附管(XAD-2树脂);9—吸收瓶(CH_2Cl_2)

图1 管式实验炉示意图

精确称取(2.5000 ± 0.0003) g 原煤样置于石英舟中,实验时先将炉子加热到所需温度,通入给定的空气量,待实验条件稳定后,将石英舟推入石英管的恒温区内燃烧。达到燃烧时间,将石英舟取出。每个燃烧条件进行3次平行实验。

燃烧过程结束后,将 XAD-2 树脂于二氯甲烷-正己烷混合液中超声提取,提取液和吸收瓶中 CH_2Cl_2 吸收液一起经旋转蒸发浓缩、硅胶-氧化铝层析柱净化、浓缩定容,作为烟气的 PAHs 待测样品。冷却后的灰渣进行同样的前处理过程,制成灰渣的 PAHs 待测样品。将烟气和灰渣的 PAHs 样品于超高效液相色谱仪进行分析。

1.3 PAHs 的测定分析方法

利用 Agilent 1290 超高效液相色谱仪(UPLC)检测分析美国 EPA 优先推荐的 16 种 PAHs,包括萘、萘烯、萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(ghi)芘、茚并(1,2,3-cd)芘。测试条件:ZORBAX Eclipse PAH 色谱柱 $2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$,流速为 0.32 mL/min ,柱温为 25°C ,紫外检测波长为 220 nm ,进样量为 $5 \mu\text{L}$ 。初始流动相乙腈体积分数为 55% (超纯水体积分数为 45%),先保持 3 min;至 15 min,乙腈体积分数增加到 100%,然后保持 6 min。通过保留时间定性,外标法定量,相关系数 $R^2 = 0.9995 \sim 0.9999$ 。实验中进行试剂空白实验和加标回收率实验,加标回收率为 $81.43\% \sim 102.99\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 原煤样中多环芳烃质量分数与分布特征

将原煤样中 PAHs 进行提取分析,总质量分数与分布特征如表 2 所示。

表2 原煤样中 PAHs 总质量分数与分布

环数	2	3	4	5	6	总质量分数
质量分数/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1.18	7.81	8.46	2.91	1.15	21.52
所占比例/%	5.49	36.31	39.31	13.53	5.36	100

原煤样中 3、4 环 PAHs 居多,占总质量的 75.62%。为便于对原煤样、烟气及灰渣三者 PAHs 质量分数进行比较,将测得烟气和灰渣中 PAHs 质量分数均表示为以原煤基计的 PAHs 生成量 $w(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ 。

2.2 燃烧温度对 PAHs 生成特征的影响

温度是影响多环芳烃生成的重要因素,PAHs 的生成特征因煤的结构、燃烧方式、燃烧条件等不同表现出不同规律。Ana Maria Mastral 等^[4]的研究表明,低价煤 PAHs 排放总量随温度的升高大体呈现先增加后减小的趋势,高阶煤 PAHs 排放总量随温度的升高而增加。Kunlei Liu 等^[5]研究发现,燃煤烟气中 PAHs 排放量随温度的升高呈先减少后增加的规律。研究表明,PAHs 生成机理主要包括低温挥发、高温热解和高温合成^[6-7]。

烟气中 PAHs 易于扩散,影响范围广,难以控制,应尽可能减小烟气中 PAHs 生成,而灰渣中 PAHs 比较稳定,相对易于控制,应使 PAHs 尽可能残留在灰渣中。实验中采用空气流量为 0.6 L/min ,燃烧时间为 55 min(相当于过剩空气系数为 1.57),研究燃烧温度对烟气和灰渣中 PAHs 生成的影响。

2.2.1 燃烧温度对烟气中 PAHs 生成特征的影响

燃烧温度对烟气中 PAHs 生成特征的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着温度的升高,烟气中 PAHs 逐渐增加。在 $650 \sim 950^\circ\text{C}$ 之间,PAHs 生成量与燃烧温度呈较好的线性关系。在较低温度下,PAHs 主要由原煤中 PAHs 挥发造成。随着温度的升高,原煤中通过化学键连接的 PAHs 发生高温热解而释放出来。高温热解阶段还将产生碳氢原子团等自由基,如乙烯、乙炔基,不饱和长链脂肪烃发生闭环脱氢反应产生苯和苯的同系物^[8]。在高温 $950 \sim 1050^\circ\text{C}$,烟气中 PAHs 生成量增加较显著。此时,煤的深度热解会产生一部分 PAHs,高温热解阶段产生的自由基会发生环化和缩聚反应^[9-10],此反

应为吸热反应,高温下利于反应的进行,从而有利于新的 PAHs 生成。

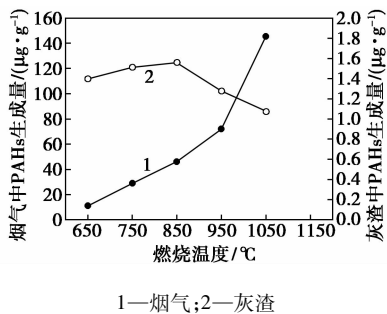
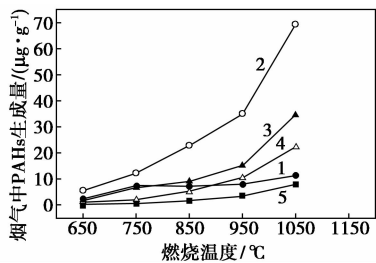


图 2 PAHs 生成量随燃烧温度的变化

烟气中不同环数 PAHs 随温度的变化情况如图 3 所示。由图 3 可以看出,PAHs 各环质量分数都表现出不同程度的增加。三环质量分数最多且其变化趋势与烟气中 PAHs 总质量分数变化趋势基本一致,四、五环变化较大,而二、六环变化相对较小。由表 3 可以看出,在低温 650 ~ 750°C 时,主要为低环(二、三环)PAHs,占总质量的 67.62% ~ 71.88%。随着温度的升高,二、三环比例逐渐减小,四、五、六环比例逐渐增大,说明温度的升高利于低环物质向高环物质转化。



1—二环;2—三环;3—四环;4—五环;5—六环

图 3 烟气中不同环数 PAHs 随温度的变化

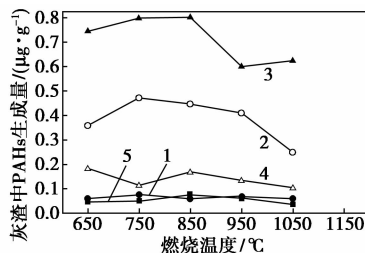
表 3 不同燃烧温度下烟气中不同环数 PAHs 占 16 种 PAHs 总量的百分比 %

温度/ °C	环数				
	2	3	4	5	6
650	21.48	50.40	17.03	9.92	1.17
750	25.38	42.24	23.29	6.97	2.12
850	15.65	49.47	19.65	11.66	3.57
950	11.11	48.46	21.06	14.62	4.75
1050	7.75	47.61	23.72	15.40	5.52

2.2.2 燃烧温度对灰渣中 PAHs 生成特征的影响

燃烧温度对灰渣中 PAHs 生成特征的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,灰渣中 PAHs 生成量随温度升高先增加后减小,在 850°C 时达到最大值。在 650 ~ 850°C 时,煤的热解使 PAHs 不断增加;在

850 ~ 1 050°C 时,随着温度的升高,煤燃烧比较彻底,产生的 PAHs 量较小,而且高温利于 PAHs 逸出于烟气,所以呈现减小的趋势。从图 4 中可以看出,四环 PAHs 质量分数最多,其次为三环,在燃烧过程中煤中原有的化学结构被破坏,连接的桥发生断裂生成 PAHs,PAHs 的环数分布与煤本身结构有关^[8]。三、四环变化与总量变化类似,五、六环变化较小,二环变化不明显。由表 4 可以看出,灰渣中高环(四、五、六环)PAHs 占总量的 62.48% ~ 71.16%,说明低分子质量 PAHs 易于释放至气相中,高分子质量 PAHs 易于残留在固相中。



1—二环;2—三环;3—四环;4—五环;5—六环

图 4 灰渣中不同环数 PAHs 随温度的变化

表 4 不同燃烧温度下灰渣中不同环数 PAHs 占 16 种 PAHs 总量的百分比 %

温度/ °C	环数				
	2	3	4	5	6
650	4.40	25.69	53.27	13.23	3.41
750	5.01	31.22	52.78	7.60	3.39
850	3.92	28.71	51.54	10.96	4.87
950	5.35	32.17	47.00	10.58	4.90
1050	5.61	23.23	58.00	9.86	3.30

不同温度下,烟气中 PAHs 生成量为 10.99 ~ 145.63 μg/g,灰渣中 PAHs 生成量为 1.08 ~ 1.56 μg/g,烟气中 PAHs 质量分数比灰渣中 PAHs 质量分数高出 1 ~ 2 个数量级。在温度大于 650°C 时,PAHs 质量分数:烟气 > 原煤 > 灰渣,烟气和灰渣中 PAHs 总质量分数为原煤 PAHs 质量分数的 1.4 ~ 6.8 倍,说明燃烧产物中多环芳烃一方面源于煤中 PAHs 的迁移转化,另一方面燃烧过程复杂的化学反应使新的 PAHs 产生^[11-12],大部分 PAHs 逸出于气相中,较少部分 PAHs 残留在固相中。烟气和灰渣中 PAHs 都表现出三、四环质量分数突出的特征。

从燃煤烟气 PAHs 的生成规律可知,燃烧温度并非越高越好,在保证煤完全燃烧的情况下,应尽可能降低温度,而灰渣中 PAHs 相对易于控制,应使较多的 PAHs 残留在固相中,所以针对本实验,最适温

度为 850℃。

2.3 过剩空气量对 PAHs 生成特征的影响

燃煤过程中空气供给量是影响有机物排发的决定性因素。过剩空气量的增加,促进 PAHs 的氧化反应,使其排放量减少^[5,7,13]。实验中控制燃烧温度为 850℃,燃烧时间为 55 min,考察空气量对烟气和灰渣中 PAHs 生成的影响。

2.3.1 过剩空气量对烟气中 PAHs 生成特征的影响

过剩空气量对烟气中 PAHs 生成特征的影响如图 5 所示。从图 5 可知,随着过剩空气系数(α)的增加,烟气中 PAHs 生成量基本呈线性减少的趋势。过高的过氧量减小了氧化反应和缩合反应之间的竞争,氧化反应为主导,从而降低 PAHs 的生成。

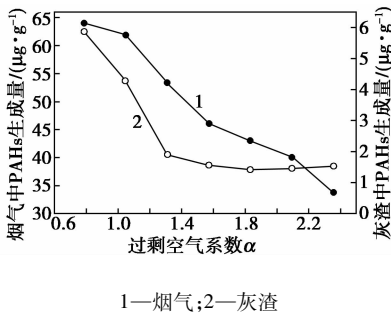
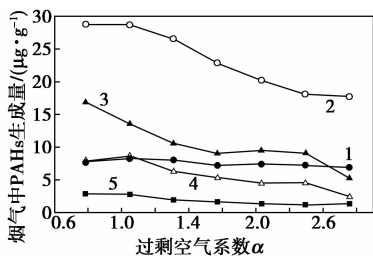


图 5 PAHs 生成量随过剩空气量的变化

烟气中不同环数 PAHs 随过剩空气量的变化情况如图 6 所示。由图 6 可以看出,烟气中三环 PAHs



1—二环;2—三环;3—四环;4—五环;5—六环

图 6 烟气中 PAHs 分布随过剩空气量的变化

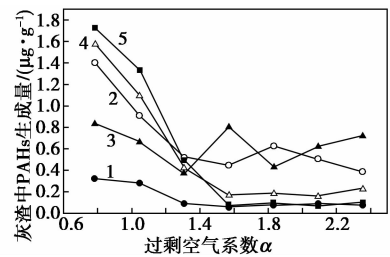
表 5 不同过剩空气系数下烟气中不同环数 PAHs 占 16 种 PAHs 总量的百分比 %

α	环数				
	2	3	4	5	6
0.79	12.05	44.82	26.35	12.29	4.49
1.05	13.36	46.28	21.91	13.95	4.50
1.31	15.07	49.67	19.83	11.83	3.60
1.57	15.65	49.47	19.65	11.66	3.57
1.83	17.26	46.95	22.13	10.52	3.14
2.10	18.07	45.03	22.56	11.35	2.99
2.36	20.38	52.54	15.68	7.33	4.07

质量分数最多,三、四、五环 PAHs 随过剩空气系数的增加而明显减少,二、六环变化不明显。由表 5 可以看出,低环 PAHs 所占比例随过剩空气系数的增加而增加,占总量的 56.87% ~ 72.92%,烟气中以低环 PAHs 为主。

2.3.2 过剩空气量对灰渣中 PAHs 生成特征的影响

从图 7 可知,灰渣中 PAHs 生成量在 $\alpha < 1.3$ 时明显减少,而后变化不大。空气量的增加意味着空气流速增大,当 $\alpha > 1.3$ 时,氧气的利用率基本不变,从而导致 PAHs 生成量变化较小。灰渣中不同环数 PAHs 随过剩空气量的变化情况如图 7 所示。由图 7 可以看出,灰渣中二、三、五、六环 PAHs 在 $\alpha < 1.57$ 之前显著减少,之后变化较小,四环变化波动较大。由表 6 可以看出,低环 PAHs 所占比例为 27.76% ~ 49.83%,灰渣中以高环 PAHs 为主,四环比例呈增大趋势,五六环比例呈减小趋势。



1—二环;2—三环;3—四环;4—五环;5—六环

图 7 灰渣中 PAHs 分布随过剩空气量的变化

表 6 不同过剩空气系数下灰渣中不同环数 PAHs 占 16 种 PAHs 总量的百分比 %

α	环数				
	2	3	4	5	6
0.79	5.50	23.91	14.25	26.92	29.42
1.05	6.55	21.21	15.46	25.63	31.15
1.31	4.87	27.48	19.40	22.27	25.98
1.57	3.92	28.71	51.55	10.96	4.86
1.83	5.53	44.30	30.46	13.24	6.47
2.10	6.19	34.81	43.03	11.15	4.82
2.36	5.21	25.39	47.51	15.38	6.51

不同空气量下,烟气中 PAHs 质量分数为 33.75 ~ 64.07 $\mu\text{g/g}$,灰渣中 PAHs 质量分数为 1.42 ~ 5.87 $\mu\text{g/g}$,烟气中 PAHs 质量分数比灰渣中 PAHs 质量分数高出 1 个数量级,烟气和灰渣中 PAHs 总质量分数 > 原煤 PAHs 的质量分数。

在控制燃烧温度不变的情况下,可通过增加过剩空气量减少 PAHs 的生成。在 $\alpha > 1.3$ 时灰渣中

PAHs 变化不大,而烟气中 PAHs 明显减少。综合考虑烟气和灰渣中 PAHs 生成总量以及避免通入过大空气量, α 为 1.57 时对环境的影响相对较小。

2.4 不同燃烧条件下 PAHs 的毒性评价

PAHs 的毒性随种类以及自身结构的变化而变化。一般 PAHs 环数越高其各方面的毒性越大,表现为四、五、六环 PAHs 毒性相对比二、三环毒性高。环境中 PAHs 以混合物的形式存在,评价这些混合物对健康产生的潜在效应并非质量简单的相加,因此提出了毒性当量 (TEQ) 的概念,并通过毒性当量因子 (TEF) 来折算^[14-16]。

不同燃烧温度下,燃煤产生的 PAHs 毒性当量如表 7 所示。烟气中 TEQ 随温度的升高而增大;灰渣中 TEQ 在 950℃ 时最大,而 PAHs 生成量在 850℃ 时最大,说明 PAHs 质量分数多并不意味着毒性大。烟气中 TEQ 比灰渣中 TEQ 高出 1~3 个数量级。

表 7 不同燃烧温度下烟气和灰渣中 PAHs 的 TEQ
($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

温度/℃	650	750	850	950	1050
烟气	0.39	0.89	2.79	5.15	10.70
灰渣	0.07	0.07	0.07	0.08	0.05

不同过剩空气量下,燃煤产生的 PAHs 毒性当量如表 8 所示。烟气中 TEQ 随过剩空气系数增大而减小;灰渣中 TEQ 在 $\alpha < 1.57$ 时, α 的增加导致 TEQ 显著减小, $\alpha > 1.57$ 时, TEQ 变化微小,稍有增加, TEQ 在 $\alpha = 1.57$ 时最小。烟气中 TEQ 比灰渣中 TEQ 高出 1~2 个数量级。

表 8 不同过剩空气系数下烟气和灰渣中 PAHs 的 TEQ
($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

α	0.79	1.05	1.31	1.57	1.83	2.10	2.36
烟气	4.31	4.49	3.31	2.79	2.29	2.32	1.16
灰渣	1.33	0.95	0.35	0.07	0.12	0.11	0.16

不同燃烧条件下,PAHs 毒性当量 TEQ 并不与 PAHs 生成量成正比,烟气中 PAHs 潜在毒性远大于灰渣。

在保证煤完全燃烧的情况下,综合考虑对烟气和灰渣中 PAHs 生成总量以及毒性当量 TEQ 的控制,燃烧条件为 850℃, $\alpha = 1.57$ 时,PAHs 对环境的影响较小。

3 结论

(1) 燃煤烟气中 PAHs 生成量随温度升高而增加;灰渣中 PAHs 生成量随温度升高先增加后减小,

在 850℃ 时达到最大值。

(2) 随着过剩空气量的增加,烟气中 PAHs 生成量逐渐减少,灰渣中 PAHs 生成量先明显减少而后基本不变。

(3) 不同燃烧条件下,PAHs 组成分布中三、四环质量分数突出。

(4) 烟气中 PAHs 毒性当量 (TEQ) 远大于灰渣。

(5) 在保证煤完全燃烧的情况下,综合考虑对烟气和灰渣中 PAHs 生成总量以及毒性当量 TEQ 的控制,燃烧条件为 850℃, $\alpha = 1.57$ 时,PAHs 对环境的影响较小。

参考文献

- [1] Iino F, Imagawa T, Takeuchi M, *et al.* De Novo synthesis mechanism of polychlorinated dibenzofurans from polycyclic hydrocarbons and the characteristic isomers of polychlorinated naphthalenes[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(7): 1038-1043.
- [2] 王连生. 多环芳烃分析技术[M]. 南京: 南京大学出版社, 1988.
- [3] 杨若明. 环境中有毒有害化学物质的污染与监测[M]. 北京: 中央民族大学出版社, 2001: 19-21.
- [4] Mastral A M, Callen M, Murillo R. Assessment of PAH emissions of coal combustion variables[J]. *Fuel*, 1996, 75(13): 1533-1536.
- [5] Liu K L, Han W J, Pan W P, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from a coal-fired pilot FBC system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 84: 175-188.
- [6] Mastral A M, Callen M, Garcia T. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter associated to particulate matter emitted from atmospheric fluidized bed coal combustion[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(18): 3177-3184.
- [7] 祁明峰. 煤燃烧过程中多环芳烃生成机理和控制实验研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2003.
- [8] 李晓东, 祁明峰, 尤孝方, 等. 烟煤燃烧过程中多环芳烃生成研究[J]. *中国电机工程学报*, 2002, 12(22): 128-133.
- [9] Shukla B, Susa A, Miyoshi A, *et al.* Role of phenyl radicals in the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(11): 2362-2369.
- [10] Shukla B, Koshi M. A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12(10): 2427-2437.
- [11] 孔娇, 程柱, 董洁, 等. 平朔煤热解过程中 PAHs 的释放特性[J]. *燃料化学学报*, 2013, 11(41): 1281-1286.
- [12] 董洁. 煤热解过程中的形成及其催化裂解特性[D]. 山西: 太原理工大学, 2013.
- [13] Mastral A M, Callen M, Murillo R, *et al.* Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables in fluidized bed. 2. Air excess percentage[J]. *Fuel*, 1998, 77(13): 1513-1516.
- [14] Petry T, Schmid P, Schlatter C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Chemosphere*, 1996, 32(4): 639-648.
- [15] You Xiaofang. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emission from co-firing municipal solid waste (MSW) and coal in a fluidized bed incinerator[J]. *Waste Management*, 2008, 28: 1543-1551.
- [16] 刘薇薇, 塔娜, 赵星华, 等. 我国环境中多环芳烃的健康风险评估价进展[J]. *环境与健康杂志*, 2014, 31(12): 1104-1108. ■