

三种煤的部分气化生成多环芳烃的试验研究

周宏仓, 金保升, 仲兆平, 黄亚继, 肖睿

(东南大学洁净煤发电与燃烧技术教育部重点实验室, 热能工程研究所, 江苏省南京市 210096)

EXPERIMENTAL STUDY ON POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS EMISSION FROM PARTIAL GASIFICATION OF THREE TYPES OF COALS

ZHOU Hong-cang, JIN Bao-sheng, ZHONG Zhao-ping, HUANG Ya-ji, XIAO Rui

(Key Laboratory of Clean Coal Power Generation and Combustion Technology of Ministry of Education, Thermoenergy Engineering Research Institute, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) are considered to be a group of compounds that pose potential health hazards since some PAHs are known as mutagens and carcinogens. PAHs released from coal gasification have received considerable attention. Three types of coals were gasified partially in a bench-scale atmospheric fluidized bed gasifier by using air and steam as gasifying medium. The 16 PAHs specified by US EPA in the products of coal partial gasification were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). The aim of this work is to study the influences of the structure and composition of coal on the formation and fate of PAHs during coal partial gasification. The experimental results show that the total PAHs contents generated in coal partial gasification are higher than in raw coal (except Xuzhou bituminous coal). The total PAHs contents increase and then decrease with the rise of fixed carbon and sulfur of coal, but the increase of volatile matters leads to an opposite phenomena about the total PAHs contents. The quantities of PAHs reduce with the increase of ash content of coal or the drop of heating value of coal during coal partial gasification.

KEY WORDS: Thermal power engineering; Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs); Coal partial gasification; Fluidized bed; Coal rank

摘要: 多环芳烃(PAHs)是煤气化过程中产生的一类有害有机物质, 具有强烈的致癌性和致突变性, 越来越受到人们的关注。文中在一台小型常压流化床气化炉上进行了以空气和水

蒸气为气化剂的3种煤部分气化试验, 采用高效液相色谱法(HPLC)对煤气化产物中被美国环保署(US EPA)指定的16种PAHs进行了测定, 研究了煤部分气化过程中煤自身性质对多环芳烃生成和赋存规律的影响。试验结果表明: 煤部分气化PAHs生成量高于原煤PAHs含量(徐州烟煤除外); 原煤固定碳和硫含量增加, 煤部分气化PAHs生成量先增后降, 挥发分含量增加, PAHs生成量却呈现出相反的变化规律; 提高灰分含量或采用低发热量原煤, 可以降低煤部分气化PAHs生成。

关键词: 热能动力工程; 多环芳烃; 煤部分气化; 流化床; 不同煤种

1 引言

煤直接燃烧, 不仅能源利用率低, 而且排放出大量的污染物。煤部分气化燃烧集成技术是一种具有良好发展前景的洁净煤利用技术, 高发电效率和低污染物排放是其主要优点^[1]。煤利用过程造成的环境污染问题日益严重, 我国对煤利用过程常规污染物排放和控制已经开展了广泛、深入的研究, 而对多环芳烃(Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAHs)、二噁英等对环境 and 人类健康造成跨世代影响的有机污染物排放和控制的研究却刚刚起步^[2-5]。

PAHs 化合物中许多都具有较强的致癌、致畸和致突变性, 还具有免疫毒性, 可诱发肺癌、膀胱癌、胃癌、皮肤癌等癌症^[6-7]。目前 PAHs 毒性和污染状况已经引起人们的广泛关注, 美国环保署(US EPA)将其中 16 种列为优先监测的污染物, 分别是萘、二氢萘、苊、芴、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、䓑、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽、二苯

基金项目: 国家重点基础研究专项经费项目(G19990221053)。

Project Supported by Special Fund of the National Priority Basic Research of China (G19990221053).

并(a,h)荧蒽、茚并(1,2,3-cd)芘、菲和苯并(g,h,i)芘。

在洁净煤技术领域有关煤利用过程中PAHs的研究主要集中在各工艺参数对PAHs生成和赋存规律的影响，而从煤自身性质研究多环芳烃生成和赋存规律的较少^[8-16]。刘惠永^[9]和李晓东^[10]等人分别研究了煤燃烧过程中固定碳含量、挥发分含量、灰分含量、发热量等对PAHs生成和排放的影响，同时比较了煤燃烧前后PAHs的含量。本文在一台小型流化床气化炉上进行了以空气和水蒸气为气化剂的

3种煤部分气化试验，旨在研究煤部分气化过程中煤自身性质对PAHs生成和赋存规律的影响，揭示煤部分气化PAHs的产生来源，为煤部分气化PAHs的控制提供理论依据。

2 试验装置与样品分析

2.1 试验原料

选用3种典型的动力用煤进行流化床煤部分气化试验，其工业分析和元素分析结果见表1。试验用煤粒度为0.3~1mm。

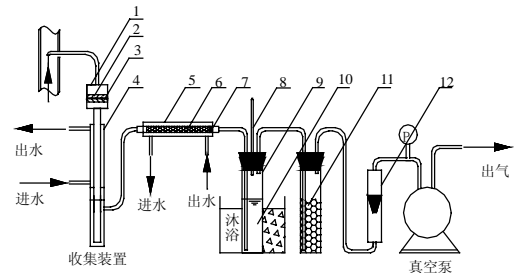
表1 试验煤样煤质分析

Tab. 1 Proximate and ultimate analysis of three different rank coals

煤种	产地	元素分析/%					$Q_{net.ar}/(MJ/kg)$	工业分析/%			
		C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}		A_{ad}	M_{ad}	V_{ad}	C_{fix}
优质烟煤	江苏徐州	70.40	4.54	7.86	1.24	0.63	28.91	12.62	2.72	30.57	54.09
烟煤	江苏徐州	60.36	3.72	7.24	0.92	0.44	24.27	22.90	4.42	25.24	47.44
无烟煤	山西阳泉	68.22	2.64	2.77	0.92	0.93	26.24	20.85	3.67	7.97	67.51

2.2 试验装置与样品采集

试验装置见图 1。试验时，称取一定量的床料加入加料斗中，开启罗茨风机和引风机，调节流化风风量大于最小流化风量，调节引风机挡板使床内悬浮区压力为微负压；开启螺旋加料器，将床料加入床内；用电子火花发生器点燃启动燃烧室。燃烧室烟气通入流化床夹套来加热床料。当床层温度升至约 500℃左右，开始加入试验用煤，煤在床内着火燃烧使床层温度急剧上升，控制给煤量和风量使床层温度稳定在 900℃左右。燃烧工况稳定半小时后，增加给煤量，打开进汽阀通入蒸汽，使燃烧工况过渡到气化工况。气化稳定 1h 后即可采集试验数据和气固样品。PAHs 样品取自原煤、低温焦、高温焦、底渣及煤气。煤气中 PAHs 的取样装置见图 2。样品采集后，装入棕色磨口瓶，置于冰箱冷冻保存。



注：1. 除尘装置 2. 玻璃纤维滤纸 3. 金属丝网 4. 冷凝装置
5. 吸附装置 6. XAD-2 树脂 7. 金属丝网 8. 温度计 9. 吸收装置
10. 二氯甲烷 11. 硅胶 12. 流量计

图 2 煤气中多环芳烃取样装置图

Fig. 2 The sampling train for PAHs in gas

2.3 样品分析

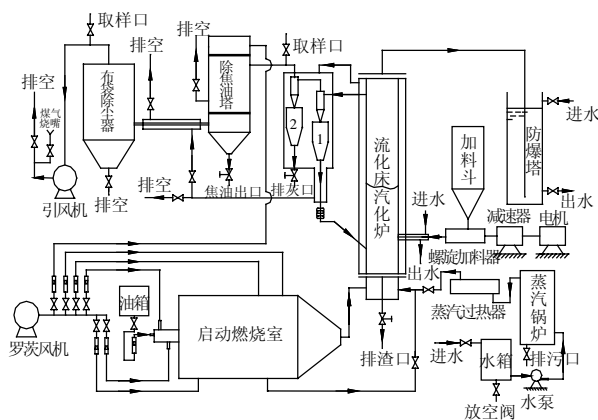
PAHs 样品在索氏提取器中以大于 4 次/h 的速率回流提取 8h 后，用 K-D 浓缩仪和氮气吹脱浓缩至 1mL，然后经硅胶层析柱纯化后，再用 K-D 浓缩仪和氮气吹脱浓缩至近干，用甲醇定容至 2mL 备用。整个操作尽量避光进行。

高效液相色谱(HPLC)测试条件：色谱柱 Waters PAHs C18 柱，柱温 27℃，二极管矩阵检测器($\lambda=254nm$)和荧光检测器($\lambda_{ex}=224nm, \lambda_{em}=330nm$)同时检测，进样量 1 μ L，流速 1.2mL/min，乙腈和水梯度洗脱，洗脱程序如下：首先用体积比为 60:40 的乙腈和水洗脱 12min，接着用纯乙腈洗脱 11min，最后再用体积比为 60:40 的乙腈和水洗脱 7min。

3 结果与讨论

3.1 煤部分气化PAHs生成量和原煤PAHs含量比较

由图3可知,不同煤种部分气化生成PAHs含量

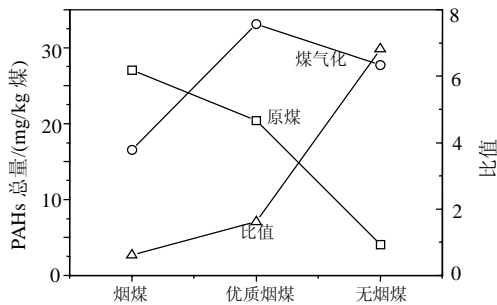


注：1. 一级旋风分离器； 2. 二级旋风分离器

图 1 试验装置系统图

Fig. 1 The schematic of the fluidized bed gasifier for coal partial gasification

的变化规律与原煤PAHs含量的变化不同。煤部分气化后,徐州优质烟煤和阳泉无烟煤生成的PAHs高于原煤中的含量,徐州烟煤则相反;阳泉无烟煤部分气化后和原煤中PAHs的比值最高,约为7。李晓东等人^[10]在对4种煤种燃烧生成PAHs的研究中发现,煤燃烧后PAHs生成量和原煤PAHs含量的比值均大于30,最高约为60。笔者认为,煤部分气化PAHs的生成一方面来源于原煤自身所含PAHs的挥发,另一方面还会在煤部分气化过程中通过其它途径生成,且这些途径是煤部分气化PAHs排放的主要来源;同时原煤中的PAHs也会在煤部分气化过程中进行氧化分解(从徐州烟煤部分气化后和原煤PAHs的比值小余1可以看出)。



注: 比值=煤部分气化生成 PAHs 含量/原煤 PAHs 含量

图3 煤部分气化 PAHs 生成量和原煤 PAHs 含量比较

Fig. 3 Comparison of the PAHs content between raw coal and coal partial gasification

3.2 原煤自身性质对煤部分气化PAHs生成的影响

煤是从植物的纤维素、木质素、根、茎和叶等衍生而来的。煤在形成过程中经历了长时间的埋藏、受热、受压和煤化等复杂的过程,所有这些导致了煤的复杂网状结构。煤自身含有多种有机物质和无机物质,它们对煤部分气化过程中PAHs的生成会产生不同的影响。

固定碳含量和挥发分含量是煤气化的两个主要特征参数。固定碳含量越高,意味着煤化程度升高,芳香化程度也随着上升。由图4和图5可以看出,随着固定碳含量的增加,煤部分气化生成PAHs的总量增加后又降低;而随着挥发分含量的增加,PAHs总量却是降低后又上升。这是由于固定碳含量和挥发分含量增加时,除低温焦PAHs的含量变化外,其它样品中PAHs含量基本保持不变。在煤部分气化时,固定碳含量增加,会促进低温焦催化合成PAHs,冷凝后吸附在低温焦上;固定碳含量增加,相应的挥发分含量降低,从而减少挥发分裂解产生的有机自由基的数量,遏制气化炉内有机自由基反应合成

PAHs;原煤挥发分含量增加,部分气化时挥发分的产率增加,在固定碳表面形成一道气体层,一定程度上抑制从固相生成PAHs。上述3种不同的作用,导致煤部分气化PAHs的生成特别复杂,具体呈现何种变化趋势,取决于3种作用中哪一种处于主导地位。李晓东等人^[10]研究认为挥发分含量在7%~30%的煤种,燃烧时PAHs排放总量是随着挥发分含量的增加而增加,其随含碳量的变化呈现相反的趋势。

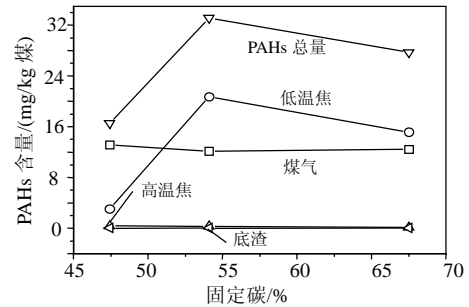


图4 煤部分气化 PAHs 生成量与固定碳含量的关系

Fig. 4 Effect of fixed carbon content of coal on the PAHs content during coal partial gasification

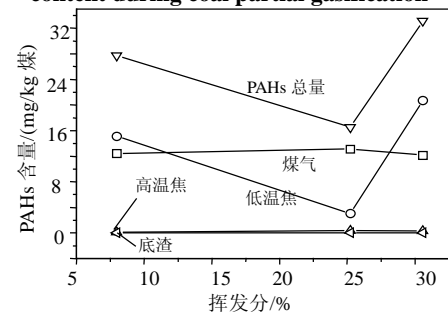


图5 煤部分气化 PAHs 生成量与挥发分含量的关系

Fig. 5 Effect of volatile matters content of coal on the PAHs content during coal partial gasification

刘惠永等人^[9]研究认为,煤燃烧过程中无机催化剂可以促进有机自由基的充分氧化,相对降低其重新合成有机污染物的几率,同时发现燃煤锅炉炉前煤灰分含量越高,PAHs的产量越低,二者之间存在着较强的负相关性。从图6可以看出,原煤中灰分含量越高,煤部分气化时PAHs的生成量越低,这表明在煤部分气化过程中,无机矿物质同样对有机自由基的分解起到有效的催化作用。煤中含有大量的以金属氧化物为主的矿物质,上述现象证实煤部分气化过程中存在着矿物质对有机自由基反应的催化作用,这种催化反应可以加速飞灰表面有机自由基的充分降解,从而影响PAHs的生成与赋存规律。

图7给出了煤部分气化PAHs生成量与煤中硫含量之间的关系。随着原煤中硫含量的增加,煤部分气化PAHs生成量增加后又下降。分析认为,芳烃一

且形成，是非常稳定的，要形成PAHs就必须打破结构重新组合，如要使两个联苯(C₁₂H₁₀)变成一个芘(C₁₆H₁₀)，不但要去掉10个氢原子，还要把8个碳原子从芳环中“挤”出来，这当然是很困难的。PAHs是氢极不饱和的芳烃化合物，所以必须有强的夺氢作用才能形成这类物质，在煤部分气化过程中能够起这种作用的主要是硫。硫容易作用于联苯等芳烃的芳核部分，夺去氢形成联苯自由基，两个这样的自由基相遇便可结合成一个四联苯。由于硫进攻联苯的部位很多，形成的自由基位也很多，所以形成的PAHs种类很多。同时，硫也容易作用于联苯自由基并把两个连接起来形成硫代联苯基联苯，降低PAHs的生成^[17]。

图 8 为试验用煤单位发热量在煤部分气化时 PAHs 的生成量。结合表 1 和图 8 可以看出，发热量越高的煤，其部分气化时单位发热量生成的 PAHs 越多；优质烟煤生成 PAHs 的数量最多，其次为无烟煤，烟煤最少。煤发热量增高可引起流化床气化炉内床层温度增高，改善煤部分气化工况，促进煤挥发分及自身裂解所产生的自由基高温缩合生成 PAHs。

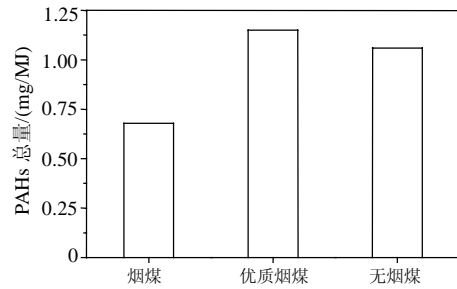


图8 煤部分气化PAHs生成量与单位发热量的关系
Fig.8 Effect of unit heating value of coal on the PAHs content during coal partial gasification

4 结论

(1) 煤部分气化PAHs生成量高于原煤PAHs含量(徐州烟煤除外)，表明煤部分气化过程中PAHs可能会通过有机自由基的高温缩合等途径生成。

(2) 随着固定碳含量的增加，煤部分气化生成PAHs的总量增加后又降低；相反地，随着挥发分含量的增加，PAHs总量呈现出相反的变化趋势。

(3) 随着原煤中灰分含量的升高，煤部分气化PAHs的生成量降低；随着原煤中硫含量的增加，煤部分气化PAHs生成量增加后又下降。

(4) 随着原煤发热量的升高，其部分气化时单位发热量生成的PAHs越多。

参考文献

- [1] Ocampos A, Arenas E, Chejne F *et al.* An experimental study on gasification of colombian coal in fluidised bed[J]. *Fuel*, 2003, 82: 161-164.
- [2] 程俊峰, 增汉才, 熊蔚立, 等. 降低 300MW 贫煤锅炉 NO_x 排放的实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2002, 22(5): 157-160.
Cheng Junfeng, Zeng Hancan, Xiong Weili *et al.* Research and test for reducing NO_x emission of a 300MW lean coal-fired boiler[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2002, 22(5): 157-160.
- [3] 程军, 曹欣玉, 宋玉彩, 等. 层燃炉内高温燃烧脱硫热工环境的研究[J]. *中国电机工程学报*, 2002, 22(10): 142-147.
Cheng Jun, Cao Xinyu, Song Yucai *et al.* Thermal environment for desulfurization during coal combustion in the grate furnaces[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2002, 22(10): 142-147.
- [4] 陆胜勇, 严建华, 李晓东, 等. 废弃物焚烧飞灰中从头合成二噁英的试验研究——氧、碳、催化剂的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2003, 23(11): 178-183.
Lu Shengyong, Yan Jianhua, Li Xiaodong *et al.* Experimental study on PCDD/Fs formation on waste incinerator fly ash via de novo synthesis——effects of oxygen, carbon and catalyst[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2003, 23(11): 178-183.
- [5] 严建华, 陆胜勇, 徐旭, 等. 硫和五氯酚加热生成二噁英的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2003, 23(10): 180-185.
Yan Jianhua, Lu Shengyong, Xu Xu *et al.* Experimental study on pcd/f formation by heating pentachlorophenol and sulfur[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2003, 23(10): 180-185.

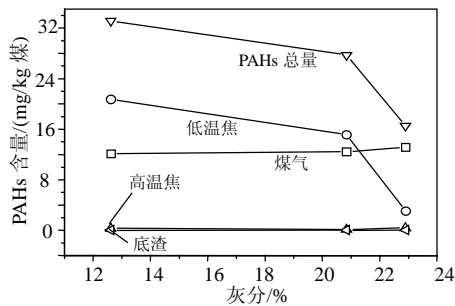


图6 煤部分气化PAHs生成量与灰分的关系
Fig.6 Effect of ash content of coal on the PAHs content during coal partial gasification

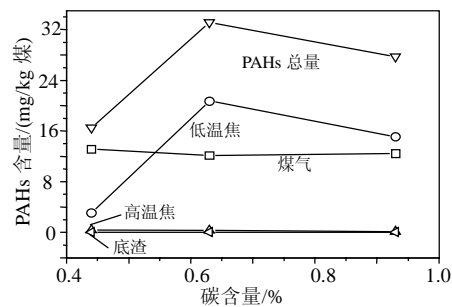


图7 煤部分气化PAHs生成量与硫含量的关系
Fig.7 Effect of sulfur content of coal on the PAHs content during coal partial gasification

- [6] 金保升, 周宏仓, 仲兆平, 等. 三种不同中国煤中多环芳烃的分布特征研究[J]. 锅炉技术, 2001, 35(1): 1-4.
Jin Baosheng, Zhou Hongcang, Zhong Zhaoping *et al.* Study on distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in three different raw coals in China[J]. Boiler Technology, 2001, 35(1): 1-4.
- [7] 陆胜勇, 李晓东, 严建华, 等. 异重介质循环流化床焚烧炉多环芳烃排放特性的研究[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(10): 130-135.
Lu Shengyong, Li Xiaodong, Yan Jianhua *et al.* PAHs emission from a fluidized-bed MSW incinerator[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(10): 130-135.
- [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, 22(12): 127-132.
Li Xiaodong, Qi Mingfeng, You Xiaofang *et al.* Study on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) formation mechanisms in bituminous coal combustion process[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(12): 127-132.
- [9] 刘惠永, 张爱云, 姚强, 等. 燃煤过程中多环芳烃污染物生成排放的影响因子研究[J]. 工程热物理学报, 2001, 22(6): 759-762.
Liu Huiyong, Zhang Aiyun, Yao Qiang *et al.* Study on the influence factors of PAHs formation and emission during coal combustion[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2001, 22(6): 759-762.
- [10] 李晓东, 傅钢, 尤孝方, 等. 不同煤种燃烧生成多环芳烃的研究[J]. 热能动力工程, 2003, 18(2): 125-127.
Li Xiaodong, Fu Gang, You Xiaofang *et al.* A study of the PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons) emission resulting from the combustion of different ranks of coal[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2003, 18(2): 125-127.
- [11] 刘惠永, 徐旭常, 姚强, 等. 燃煤电厂飞灰碳含量与PAHs有机污染物吸附量之间相关性研究[J]. 热能动力工程, 2001, 16(4): 359-362.
Liu Huiyong, Xu Xuchang, Yao Qiang *et al.* A study of the correlation between the carbon content in fly-ash of coal-fired power plants and adsorption quantity of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) organic pollutants[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2001, 16(4): 359-362.
- [12] 陆胜勇, 徐旭, 李晓东, 等. 燃煤流化床锅炉PAHs排放的试验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 123-125.
Lu Shengyong, Xu Xu, Li Xiaodong *et al.* Experimental study on PAHs emission of fluidized bed boiler(CFBB)[J]. ACTA Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(1): 123-125.
- [13] Mastral A, Callén M, Murillo R *et al.* Influence on PAH emissions of the air flow in AFB coal combustion[J]. Fuel, 1999, 78: 1553-1557.
- [14] Liu Kunlei, Xie Wei, Zhao Zhengbao *et al.* Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ash from fluidized bed combustion systems[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(11): 2273-2279.
- [15] Pisupati S V, Wasco R S, Scaroni A W. An investigation on polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from pulverized coal combustion systems[J]. Journal of hazardous materials. 2000, B74: 91-107.
- [16] Liu Kunlei, Han Wenjun, Pan Weiping *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from a coal-fired pilot FBC system[J]. Journal of hazardous materials. 2001, B84: 175-188.
- [17] 夏燕青, 王春江, 孟仟祥, 等. 稠环芳烃和多环芳烃成因模拟[J]. 沉积学报, 1998, 16(2): 1-4.
Xia Yangqing, Wang Chunjiang, Meng Qianxiang *et al.* The simulation of the formation of condensed nucleus and polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. ACTA Sedimentologica Sinica, 1998, 16(2): 1-4.

收稿日期: 2004-08-13。

作者简介:

周宏仓(1972-), 男, 博士研究生, 主要从事煤燃烧和净化污染物控制和垃圾焚烧烟气净化的研究;

金保升(1961-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事洁净煤燃烧与固体废物能源化的研究;

仲兆平(1965-), 男, 教授, 主要从事煤烟型大气污染防治和固体废物能源化的研究。