



中国工程热物理学会

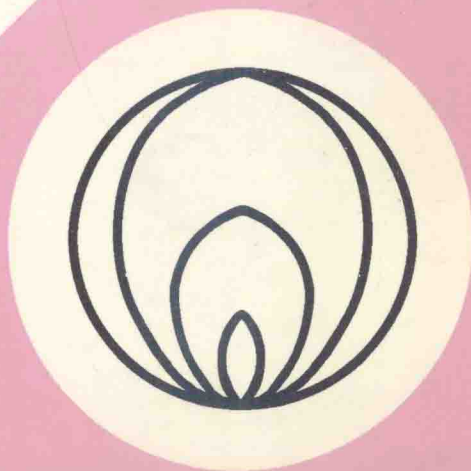
第十一届年会论文集

燃烧学（下册）

二〇〇五

北京

中国工程热物理学会编



燃烧学学术会议论文集(下册) 目录

四. 燃烧污染控制(续)

- 054048 原生垃圾和煤混烧时多环芳烃和二噁英的生成关联.....
.....李晓东 尹雪峰 陆胜勇 谷月玲 严建华 倪明江 岑可法(567)
- 054053 空煤比对煤气化多环芳烃排放的影响研究.....
.....周宏仓 金保升 仲兆平 肖 睿 黄亚继(574)
- 054061 水对垃圾焚烧飞灰二噁英低温从头合成影响的试验研究.....
.....章 骥 李晓东 严建华 陈 彤 陆胜勇 岑可法(580)
- 054062 气液滑动弧等离子体降解高浓度有机废水的研究.....
.....李晓东 杜长明 严建华 岑可法 B.G.Cheron (586)
- 054063 氧燃烧方式下重金属 Se 挥发行为的研究.....
.....熊全军 邱建荣 徐朝芬 王泉海 刘 豪 陈永利 徐志英(591)
- 054070 燃煤飞灰颗粒富集痕量元素的研究.....
.....魏 凤 张军营 赵永椿 黄温春 郑楚光(596)
- 054073 煤燃烧过程中砷富集规律的实验研究...黄温春 张军营 魏 凤 郑楚光(601)
- 054074 CO₂ 矿物碳酸化隔离实验初探.....徐 俊 张军营 潘 霞 郑楚光(607)
- 054088 医疗垃圾中典型组分的热力学平衡分析.....
.....祝红梅 严建华 沈道江 蒋旭光 岑可法(613)
- 054094 燃煤过程中汞形态分布实验研究.....
.....吴 辉 邱建荣 王泉海 刘 豪 熊全军 孔凡海 温 存(621)
- 054099 锰基钙钛矿催化剂 A 位和 B 位取代对 NO_x 和碳烟同时催化去除的研究.....
.....彭小圣 林 赫 黄 震 上官文峰(626)
- 054100 等离子体辅助碳烟催化燃烧试验研究.....
.....林 赫 黄 震 上官文峰 彭小圣(631)
- 054102 O₂/CO₂ 气氛下石灰石煅烧及烧结特性研究.....
.....刘现卓 赵长遂 陈传敏 梁 财 庞克亮(636)
- 054104 氧燃烧方式下痕量元素形态转化的热力学平衡模拟.....
.....王泉海 邱建荣 温 存 熊全军 吴 辉 孔凡海 张小平(642)
- 054120 CaO 高温分离燃煤锅炉尾部烟气中的 CO₂ 过程模拟.....
.....王保文 郑 瑛 贺 铸 郑楚光(647)
- 054122 碳黑非催化还原 NO 的实验研究.....
.....范卫东 谢广录 徐 宾 宋在乐 丁 娟 章明川(652)
- 054137 循环流化床烟气脱硫除尘一体化技术微观机理研究.....
.....马立波 赵旭东 项光明 姚 强(662)
- 054143 生物添加剂对汽油机燃油经济性 & 废气排放影响的研究.....
.....姚春德 李 琦 宋金瓯 王艳霞(670)
- 054151 城市下水污泥和煤/LPG 在循环流化床上的混烧试验研究.....
.....吕清刚 范晓旭 那永杰 袁小银 矫维红 高 鸣(677)
- 054152 吸附剂与铅反应的热力学平衡分析.....张小峰 姚 强(684)
- 054155 臭氧氧化 NO 反应机理研究...周俊虎 王智化 温正城 张彦威 岑可法(690)

- 054156 基于热重红外联用分析的生物质热裂解机理研究.....
刘 倩 王树荣 郑 贇 文丽华 骆仲泱 岑可法(696)
- 054157 溶液凝胶法制备 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱硫吸附剂.....
毛金波 向 军 高 鹏 刘雪峰(702)
- 054158 城市生活垃圾中废纸流化床热解气化研究.....
池 涌 肖 刚 倪明江 缪 麒 朱文俐 郑 皎 岑可法(707)
- 054168 水热条件下绿矾稳定垃圾焚烧飞灰的研究.....
胡雨燕 陈德珍 Thomas H. Christensen(715)
- 054169 肼改性石灰吸收剂高温净化垃圾焚烧烟气的研究.....
林 瑜 陈德珍 张祚明 陆晟杰(721)
- 054176 流化床中添加 PVC/NaCl 的混烧实验.....
张静伟 刘典福 李要建 王 阳 魏小林 盛宏至(727)
- 054182 Rijke 型脉动流化床脉动特性实验研究.....
郑海啸 程乐鸣 刘云芳 杨 春 骆仲泱 岑可法(734)

五. 液雾及气体燃料燃烧

- 054002 两相脉冲爆震发动机头部燃油雾化试验研究.....
张 群 严传俊 范 玮 王治武(739)
- 054003 天然气发动机和汽油发动机的燃烧分析.....姚 勇(746)
- 054004 柴油、水乳化液流变特性的研究.....
吴东垠 盛宏至 张宏策 魏小林 余立新(751)
- 054024 燃油粒度对两相 PDE 爆震波速的影响.....
王治武 严传俊 李 牧 范 玮 郑龙席 邱 华(757)
- 054025 两相无阀 PDE 高频起爆探索性研究.....
李 牧 严传俊 郑龙席 王治武 雷恒仁(763)
- 054039 DME/LPG 混和燃料 HCCI 燃烧模拟.....罗马吉 黄 震(771)
- 054040 微尺度环形燃烧室燃烧特性的实验研究.....曹海亮 徐进良 张永立(777)
- 054042 柴油机孔式喷油嘴内空穴流动的模拟分析.....魏明锐 文 华 刘会猛(783)
- 054050 HCCI 发动机混合气均质特性的研究.....张 欣 李从心 虞育松(789)
- 054051 甲烷—空气预混 V 型火焰温度特性的 CARS 实验研究.....
王宝瑞 劳世奇 张孝谦(795)
- 054056 微尺度预混合火焰结构和熄火特性研究.....
赵黛青 蒋利桥 黄显峰 杨卫斌 山下博史(801)
- 054095 “水包油”型乳化油—中国重质油资源的最佳出路.....傅维镡 龚景松(806)
- 054097 天然气在多孔载体中燃烧的实验研究.....钱伟民 刘中良 许 考 马重芳(814)
- 054107 烧嘴结构及运行参数对高温空气燃烧 NO_x 排放的试验研究.....
朱 彤 朱尚龙 曹甄俊 李 芑(818)
- 054110 通过燃料热解向柴油机供氢的节油研究.....张 波 傅维镡(823)
- 054121 空气加湿对甲烷—空气对冲扩散火焰中 CO 生成的影响.....
张哲巛 王 岳 聂超群 肖云汉(828)
- 054123 天然气发动机压缩点火运转特性的试验研究.....
张德福 张惠明 郑清平 邓玉龙(837)

- 054127 催化重整反应在乳化油着火过程中的研究.....
卢小丰 侯凌云 傅维镛 马凡华(843)
- 054128 微细通道内甲烷预混火焰传播速度的测量.....王国锋 钟北京(850)
- 054129 水雾与非传播固体可燃多孔介质火焰相互作用的实验研究.....
孔文俊 刘星宇 张孝谦(856)
- 054132 矿物柴油掺混生物柴油及其乳化油在内燃机上的应用研究.....
龚景松 王 超 张 波 傅维镛(863)
- 054133 燃用乳化油的柴油机的节油率提高的新思路.....傅维镛(869)
- 054135 天然气再燃特性参数对 NO_x 排放影响的实验研究.....
林鹏云 罗永浩 陆 方 胡珏元 方 斌(876)
- 054141 新型蒸发管雾化和蒸发性能的试验研究.....易 琪 樊末军 杨茂林(881)
- 054142 尾缘吹气式稳定器尾缘出口的初始雾化场研究.....
张 羽 杨 阳 樊末军 杨茂林(887)
- 054144 发动机采用柴油/甲醇组合燃烧的性能研究.....
姚春德 程传辉 王银山 李云强 段 峰(894)
- 054145 甲醇缸内直喷热氛围燃烧的试验研究.....
郑尊清 刘海峰 尧命发 张福根 陈 征(902)
- 054146 乙醇燃料 HCCI 发动机燃烧特性的研究.....
张 岩 何邦全 谢 辉 赵 华(909)

六. 其它燃烧问题及燃烧测试技术

- 054001 水幕阻隔火焰辐射的模拟实验研究.....刘江虹 陈吕义 廖光焰 蔡 波(915)
- 054006 湿空气扩散燃烧火焰结构特性研究.....顾 欣 臧述升 葛 冰(920)
- 054007 用 ELPI 测量颗粒物的分级荷电量.....龙正伟 姚 强 黄 斌 宋 蕾(927)
- 054008 阴燃材料受热升温过程分析.....
路 长 彭 磊 周建军 张林鹤 林其钊 王清安(933)
- 054013 微型燃烧室升膜混合气形成及燃烧的实验研究.....
赵 健 梅 宁 郭新勇 李 艳 武雅洁 陆虹涛 尹 凤(941)
- 054027 多孔介质中甲烷预混气火焰传播特性的实验研究.....
潘宏亮 Pickenäcker O Trimis D Durst F(946)
- 054028 燃烧法合成碳纳米管的实验设计.....
张晓峰 杨小勇 于溯源 齐炜炜 雒晓卫(952)
- 054033 钙基二氧化碳吸收剂循环反应特性.....李振山 黄煜煜 蔡宁生 赵旭东(956)
- 054034 湿法液柱喷射烟气脱硫反应的实验研究.....
杨小勇 李 彦 项光明 李定凯 陈昌和 徐旭常(961)
- 054041 CaO 脱硫化学反应速率与气体扩散速率对比.....王世昌 姚 强 徐旭常(968)
- 054044 火灾中纯自然流动状态下的狭长建筑结构中的烟气浓度的理论计算和实验
 研究.....方廷勇 杨立中 冯文兴 邓志华 黄 锐 范维澄(974)
- 054047 锅炉受热面积灰在线监测的研究.....
喻火明 孙保民 徐 鸿 白 杰 王成文 孟立超(979)
- 054055 温度对二氧化硫紫外差分吸收特性影响的试验研究.....郑海明 蔡小舒(984)

- 054075 新型外旋流内直流燃烧器流场特性分析.....李言钦 周怀春 郭 娟 罗国权(990)
- 054077 TGA 基点漂移量的测试与分析.....余 娜 傅培昉 周怀春(997)
- 054082 发射 CT 法测量乙烯同向层流扩散火焰中温度与烟黑浓度分布的实验研究.....艾育华 周怀春(1003)
- 054085 工业碱基废弃物的固硫性能研究.....路春美 邓 斌(1008)
- 054086 SO_2 气体 200—240 nm 波段吸收特性实验研究.....周 洁 陈晓虎(1013)
- 054091 电站锅炉水冷壁高温腐蚀问题的试验研究.....陈 琪 刘 石(1020)
- 054092 不同吸附物质对 SO_2 和 NO 的吸附特性.....高 剑 叶 丹 高 伟 王新亮 顾 璠(1025)
- 054098 中温脱硫过程同时脱除痕量硒元素的试验研究.....李玉忠 佟会玲 嵇玉群 陈昌和 徐旭常(1029)
- 054101 变工况钝体回流扩散燃烧火焰结构的激光可视化实验研究.....葛 冰 臧述升 顾 欣(1034)
- 054114 三组元燃烧室工作过程观测与分析.....李清廉 沈赤兵 黎勤武 李大鹏 王振国(1042)
- 054116 亚微米燃烧源颗粒物间的相互作用研究.....赵海亮 由长福 黄 宾 祁海鹰 徐旭常(1049)
- 054124 前置碱雾发生器内多相流动的 PIV 研究.....周月桂 陆云峰 王冬福 章明川(1055)
- 054136 一种新颖的环形喷动床颗粒流化特性的实验研究.....胡国新 龚希武 李艳红(1061)
- 054150 分级进风燃烧室内高温气固两相流动的 PDA 测量.....郑晓川 袁书生 张 健 张洪涛 周力行(1066)
- 054153 一种低端流扬尘方法的实验研究.....王双峰 浦以康 贾 复 万士昕(1072)
- 054154 理论分析熄火距离对微尺度层流燃烧火焰的影响.....张永生 周俊虎 杨卫娟 刘茂省 岑可法(1079)
- 054159 DLN 燃烧室的燃料—空气预混均匀性问题.....谢 刚 祁海鹰 李宇红(1088)
- 054161 新型钙基吸收剂的中温脱硫反应动力学模型.....李玉然 祁海鹰 由长福 徐旭常(1093)
- 054166 不同面料的沙发燃烧特性全尺寸实验研究.....朱五八 张和平 祝佳琰 徐 亮(1100)
- 054167 网络湍流对剪切层中预混火焰结构的影响.....穆克进 张哲巛 王 岳 聂超群(1107)
- 054173 热电偶沉积法测量乙烯非预混扩散火焰的试验研究.....卢 晶 周怀春(1114)
- 054178 中试规模的第二代增压流化床联合循环发电技术的研究与开发.....肖 睿 金保升 熊源泉 仲兆平 段钰锋 陈晓平 周宏仓 章名耀(1121)
- 054181 生物质快速热裂解制取生物油试验研究.....王 乐 王树荣 谭 洪 骆仲泱 岑可法(1127)
- 054184 Rijke-ZT 型脉动锅炉燃烧系统分析.....钟英杰 张雪梅 徐璋 任建莉 张国俊(1134)

原生垃圾和煤混烧时多环芳烃 和二噁英的生成关联

李晓东, 尹雪峰, 陆胜勇, 谷月玲, 严建华, 倪明江, 岑可法

(浙江大学能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 浙江杭州 310027)

Tel: 0571-87952037

E-Mail: lixd@cmee.zju.edu.cn

摘要: 为了评价多环芳烃作为二噁英前驱物经由前驱物途径生成二噁英的反应途径的可能性, 并找出能作为二噁英监测的可能指示物, 本文在小型管式炉上进行了原生垃圾和煤混合燃烧试验。结果表明, 随着硫氯摩尔比的增加, 生成的多环芳烃总量呈下降趋势, 和二噁英总量变化的趋势相同, 多氯二苯并呋喃(PCDFs)的总量和多环芳烃总量的变化趋势比较相似, 存在着一定的关联性。其中苯并[a]蒽(BaA)和PCDFs的关联性非常大, 苯并[a]蒽有可能作为PCDF监测的可靠的指示物之一。

关键词: 城市垃圾; 多环芳烃; 二噁英; 指示物

引言

为了较大程度地实现城市生活垃圾的减量化、无害化和资源化, 现有的城市垃圾处理一般采用焚烧法处理。但是由于焚烧处理有可能产生潜在的二次污染, 特别是多环芳烃(PAHs), 氯化氢(HCl)和二噁英(dioxins)的污染问题, 使这项技术的推广受到限制。其中多环芳烃和二噁英由于对人类健康有致癌, 致畸, 致突变的作用而受到特别关注, 国内外这方面已经做了大量的研究。基于多环芳烃和二噁英生成具有相似的发生条件, 相似的迁移和控制规律, 所以它们的生成机理可能存在着较大的关联。Roland Weber等人分析了PAH到PCN, PCB, PCDF的迁移机制, 以及其中的环断裂, 加氯和增氧顺序, 结果显示主要的加氯位置发生在多环芳烃C-C键断裂的位置, 进一步的去氢加氯位置可能发生在这个C-C键的邻位, 或者由其中的氧原子的位置决定^[1]。J. Wilhelm等人研究了模拟飞灰中PAH和相关化合物在向二噁英转化过程中PAH的作用, 结果显示: 具有联苯结构的物质在向二噁英转化过程中具有较高的化学活性, 而 π 键的浓缩会降低这些化合物的活性。联苯几乎全部转化成了PCDF, 从六环的氧杂蒽形成的PCDD只占很小的一部分。预先存在的氧是生成每一种PCDD和PCDF的主要原因^[2]。Gricia Grossid等人研究了巴西垃圾堆肥处理中PCDD/F, PAH, PCB含量, 结果显示作为PCDD/F的TEQ和美国EPA建议监测的15种PAH以及德国环境法规规定的饮用水中限定的六种PAH存在着明显的线性相关性^[3]。MIRJAM. H等人研究了模拟飞灰系统中三环PAH之一的蒽和氯化蒽生成PCDD和PCDF的生成, 结果显示, 在300℃左右时蒽生成的PCDD和PCDF的量达到最大。由蒽生成的PCDF, PCDD可能主要来源于蒽分解产物的重新组合^[4]。E.IINO等人研究了从由PAH经新规合成反应生成PCDF的分布, 结果显示晕苯分子C-C键断裂是氯化的结果, 氧更容易从它的外面加成形成1, 2, 8, 9-TCDF。晕苯分子中的对称结构加入了这些经从头合成反应生成的PCDF的分布^[5]。

在从多环芳烃到二噁英的转化过程中，氯起着很关键的作用。严建华等人研究了煤中氯对多环芳烃生成的影响，结果显示在燃烧和热解条件下，随着氯含量的增加，多环芳烃呈减少趋势，氯代反应是导致多环芳烃生成量减少的一个主要原因，即随着氯含量的增加，多环芳烃生成氯代芳香烃的反应有增加的趋势^[6]。K. Liu等人研究了模拟流化床上氯在二噁英生成过程中的反应行为，结果显示，在低温条件下，PCDD/F主要产生于挥发有机物（VOCs）和分子氯的反应之中^[7]。

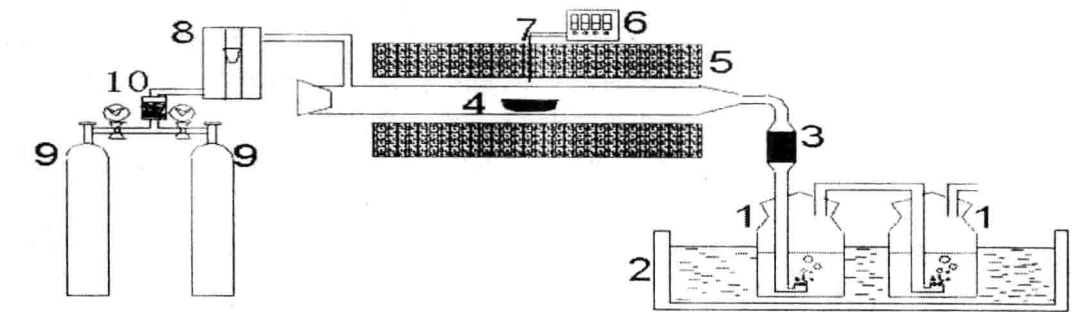
正是基于以上研究结果，为了明确原生垃圾和煤混烧过程中多环芳烃和二噁英排放的关联关系以及相应的转化机理，本文进行了原生垃圾和煤混烧时产物中多环芳烃和二噁英的分析试验；同时也可以观察不同添煤比例以及不同硫氯比下多环芳烃和二噁英的各自的排放规律，以及它们相关性随着添煤比例和硫氯比的变化规律。

1. 试验及分析方法

燃烧试验装置采用小型单段石英管电加热反应炉，如图1所示，所示其加热管采用单螺纹硅碳管：80/70×300/100mm，有效加热段为300mm，最高可承受温度为1200℃。燃烧产生的烟气通过XAD-2吸收树脂和盛有甲苯的吸收瓶吸收，为了提高吸收效率，吸收瓶采用了冰浴措施。

1. 1 试验用燃料及试验工况

试验所用燃料为原生垃圾和煤按照不同比例的混合物。原生垃圾和煤的物理组成和工业分析以及试验工况如表1，表2，表3所示。



1 吸收液（甲苯，AC）；2 冰浴；3 吸附树脂（XAD-2）；4 置于反应管中的反应物（瓷舟内）；5 电加热炉；6 温度控制调节器；7 热电偶；8 气流转子流量计；9 高压气源；10 气体混合器

图1 用于燃烧反应的石英管电加热反应炉系统简图

表 1 原生垃圾的物理组成 / %

厨余	渣土	纸	布	木竹	塑料	其它
56	5	11.3	7.4	5.5	13	1.8

表 2 原生垃圾和煤的工业分析

燃料	工业分析/ %				Qnet, ad KJ/kg
	Mad	Aad	Vad	FCad	
原生垃圾	3.07	46.70	41.57	8.66	10854
煤	2.13	29.72	19.50	48.65	23729

表3 原生垃圾和煤的元素分析

燃料	元素分析 / %					
	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	Cl _{ad}
原生垃圾	27.36	3.30	1.80	1.75	0.22	0.6
煤	58.19	3.68	0.110	1.01	0.40	0.11

表4 试验工况和燃烧参数设置

反应温度 ℃	过量空气系数 α	空气流量 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	S/Cl 摩尔比	煤的混合比例 %
850	$\alpha = 1.5$	220	S/Cl=0.4	0
850	$\alpha = 1.5$	240	S/Cl=0.6	5
850	$\alpha = 1.5$	280	S/Cl=1	16
850	$\alpha = 1.5$	450	S/Cl=2	44

1.2 样品预处理和分析

样品经索氏抽提24h以上, 分别进行多环芳烃和二噁英含量分析。

本文所检测的二噁英是指四氯到八氯代二噁英和呋喃, 另外对其中含有2, 3, 7, 8取代位置的同系物进行检测。二噁英的分析步骤为浓缩、定容、硅胶柱纯化、氧化铝柱纯化等步骤制备成测样。分析仪器为Voyager Trace 2000HRGC / LRMS色质联用仪, DB-5石英毛细管柱, 60m×0. 25mm×0. 25 μm ; 色谱升温程序: 100℃保持2min, 以25℃/min速率升至200℃, 再以3℃/min的速率升至280℃, 保持20min; 载气为氯气1ml/min, 不分流进样。质谱条件: 选择离子监测(SIM), 离子轰击能为70eV。

本文所检测的多环芳烃是美国EPA建议优先监测的16种有毒的PAHs加上苯并[e]芘(Benzo[e]pyrene, BeP), 分别是萘(Naphthalene, NaP)、苊(Acenaphthylene, AcPy)、二氢苊(Acenaphthene, AcP)、芴(Fluorene, Flu)、菲(Phenanthrene, Phe)、蒽(Anthracene, AnT)、荧蒽(Fluoranthene, Fla)、芘(Pyrene, Pyr)、苯并[a]蒽(Benzo[a]anthracene, BaA)、屈(Chrysene, Chr)、苯并[b]荧蒽(Benzo[b]fluoranthene, BbF)、苯并[k]荧蒽(Benzo[k]fluoranthene, BkF)、苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene, BaP)、茚[123-c, d]并芘(Indeo[123-c, d]pyrene, IND)、二苯并[a, h]蒽(Dibenz[a, h]anthracene, DBA)、苯并[g, h, i]芘(Benzo[g, h, i]perylene, BghiP)和苯并[e]芘(Benzo[e]pyrene, BeP)。多环芳烃的分析条件为: 色谱填充柱为DB-5 30m×0. 25mm×0. 25 μm 石英毛细管柱, 从70℃以8℃/min的升温速率加热到270℃, 在此温度下保持30min, 汽化温度为250℃。载气He流量为1ml/min, 进样方式分流进样, 分流比15:1, 检测器是FID, 检测器温度为280℃。H₂流量35ml/min, Air流量350ml/min, N₂流量为45ml/min, 进样量为1 μl 。物质的定性是通过保留时间(Retention Time)来确定的, 物质的定量使用外标法。试验用的标样均购自美国剑桥同位素试验室, 标样编号为ES-4032。

2. 试验结果和讨论

2.1 燃烧产物中多环芳烃总量和二噁英总量的关系

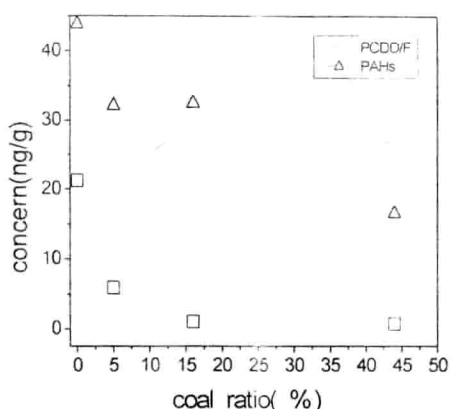


图2 不同添煤比例下多环芳烃和二噁英生成总量的关联

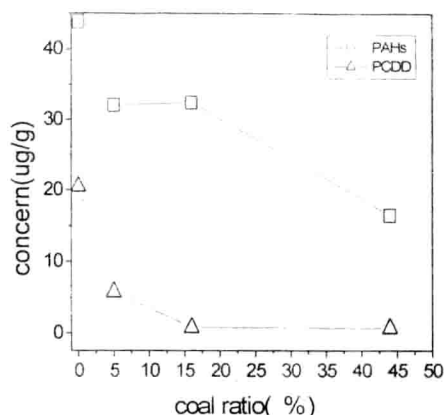


图3 不同添煤比例下PCDD和多环芳烃生成量的关联特性

图2给出了不同硫氯比下多环芳烃和二噁英生成总量的关联关系，随着混合物中煤所占比例的提高，二噁英的总量呈减少趋势，在添煤比例达到16%以后，二噁英总量变化的趋势已不是很明显。随着添煤比例的增加，多环芳烃总量呈减少趋势；多环芳烃和二噁英排放总量的变化趋势一样，存在较大的正相关性；产物中多环芳烃和二噁英的生成量主要受混合物完全燃烧机理控制，由于多环芳烃和二噁英都是燃烧反应进行的不完全时的产物，所以随着添煤比例的增加，混合物的热值随之增加，燃烧更加充分和完全，所以多环芳烃和二噁英等这些不完全燃烧产物的生成量都大大减少。当然它们变化趋势的一致性也说明，多环芳烃作为二噁英的前驱物发生前驱物反应途径生成二噁英的可能性是非常大的，多环芳烃量的减少，进而生成二噁英的可能性减少，体现为二噁英排放量随之下降。

2. 2燃烧产物中PCDD和多环芳烃总量的关系

图3为混合物中不同氯硫比下生成产物中PCDD和多环芳烃生成量的关联特性，如图所示，PCDD和多环芳烃的总量存在一定的联系，但是关联性不如多环芳烃和PCDF好。这可能是由于，在多环芳烃生成二噁英的过程中，多环芳烃有两种可能的作用，第一种是多环芳烃的分解和缩合生成呋喃和二噁英（以呋喃为主）；另一种作用是多环芳烃是生成二噁英的碳源。显然以前一种作用更为可能。

2. 3 燃烧产物中PCDF和多环芳烃总量的关系

图4为混合物中不同硫氯比下生成产物中PCDF和多环芳烃生成量的关联特性，从图中可以看出，随着硫氯摩尔比的增加，PCDF和多环芳烃的变化趋势和多环芳烃总量的变化趋势比较接近，在 $S/Cl=0.4\sim0.6$ ， $0.6\sim1.0$ ， $1.0\sim2.0$ 的范围内，它们都是先减少又增加再减少，存在着较强的关联性。这表明多环芳烃作为PCDF的前驱物的可能性非常大。在一定的燃烧条件下，多环芳烃生成PCDF的转化比例有一个比较固定的范围，随着多环芳烃生成量的减少，PCDF的生成量也随之减少。

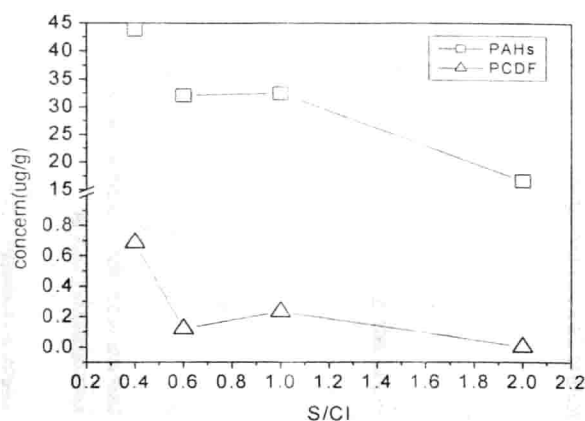


图4 不同硫氯比下PCDF和多环芳烃生成量的关联特性

2.4 苯并[a]蒽作为PCDF的指示物的可能性

从试验结果来看,如图5所示,随着硫氯比的增加,每种多环芳烃生成量的变化趋势是复杂的,在每个工况下17种多环芳烃从低环到高环都接近正态分布,以中环的生成量为最多。在不同硫氯比下,每种多环芳烃和PCDF的变化趋势不尽相同,有些和PCDF的变化趋势存在较大的正相关性,有些和PCDF变化趋势毫无关联。从本文的试验结果看,以苯并[a]蒽(BaA)和PCDF的总量的正相关性最为明显,而苯并[k]荧蒽(BkF)和PCDF基本没有相关性,如图6和图7所示,其它15种多环芳烃和PCDF的关联性介于两者之间,这可能是由于各多环芳烃化学反应活性不同所致,因为多环芳烃结构的差异造成各C—C芳香键和碳氢键断裂和被氧、氯取代的难易程度的差异。图6为在不同硫氯比下BkF和PCDF的生成量之间的比较。图7是不同硫氯比下BaA和PCDF的生成量之间的比较。从结果来看,BaA和PCDF总量的变化趋势更一致,这说明BaA是PCDF比较可靠的指示物。

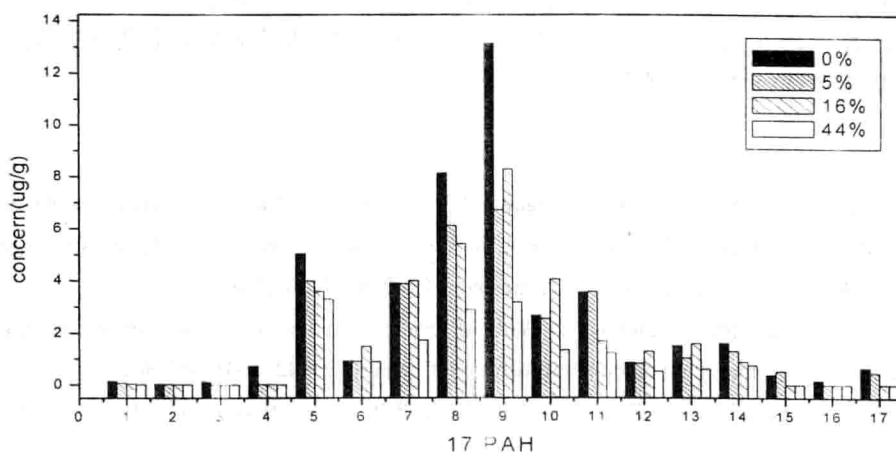


图5 17种PAH随着填煤比例的增加的变化趋势

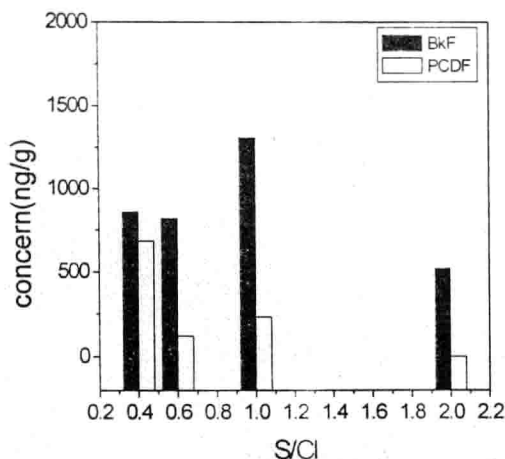


图6 不同硫氯比下产物中BkF和PCDF生成量的比较

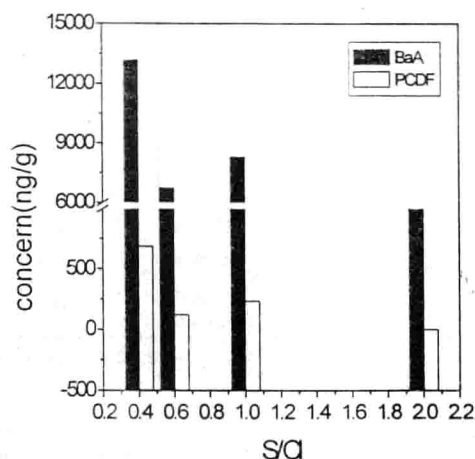


图7 不同硫氯比下产物中BaA和PCDF生成量的比较

因为多环芳烃的分析检测方法上要比二噁英的简单、方便、准确，所以有研究者提出用多环芳烃（或者其中的一种）来作为二噁英的总量（或者其中的一类）的指示物，通过检测指示物的浓度来达到监测二噁英的目的。本文结果表明，苯并[a]蒽（BaA）和PCDF的关联性非常大，苯并[a]蒽有可能作为PCDF监测的可靠的指示物。

3. 结论

1. 原生垃圾和煤的混烧时在不同的硫氯摩尔比下产物中多环芳烃总量和二噁英总量的存在正相关关系。
2. PCDF的总量变化趋势和多环芳烃总量的变化趋势比较接近，存在着非常明显的关联性，这表明多环芳烃作为PCDF的前驱物的可能性非常大。
3. 在各个工况下，17种PAH从低环到高环分布接近正态分布。
4. 产物中苯并[a]蒽（BaA）和PCDF总量的变化趋势非常相似，表明苯并[a]蒽有可能作为PCDF的可靠的指示物。

参考文献

- [1] Reland weber, Fukuya linio, Takashi Imgawa, Masao Takeuchi, Takeisei Sakurai, Masaki Sadakata, Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in de novo synthesis from PAH Mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators[J], Chemosphere 44, 2001, 1429-1438.
- [2] J. Wilhelm, L. Stieglitz, E. Dinjus, R. Will, Mechanistic studies on the role of PAHs and related compounds in PCDD/F formation on model fly ashes[J], Chemosphere 42, 2001, 797-802.
- [3] Gricia Grossid, Jaim Lichtig, Peter KrauB, PCDD/F PCB and PAH content of Brazilian compost[J], Chemosphere 37, 2153-2160, 1998.
- [4] Mirjamh. Schoonenboom, Keesolie, Formation of PCDDs and PCDFs from Anthracene and Chloroanthracene in a Model Fly ash system[J], Environ. Sci. Technol. 1995, 29, 2005-2009.
- [5] F. I INO, T.Imagawa, M.Takeuchi, A. Sadakata, De Novo Synthesis Mechanism of Polychlorinated

Dibenzofurans from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Characteristic Isomers of Polychlorinated Naphthalenes[J], Environ. Sci. Technol.1999, 33,1038-1043。

[6] 严建华, 尤孝方, 李晓东等(Yan Jian-hua, YOU Xiao-fang, Li Xiao-dong et al), 煤中氯对多环芳烃生成的影响研究(THE INFLUENCE OF CHLORINE IN COAL ON PAHs EMISSION)[J], 工程热物理学报(JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS), 24, 2002, 336-337。

[7] K. Liu, W.-P. Pan, J.T. Riley, A study of chlorine behavior in a simulated fluidized bed combustion system[J], Fuel, 79, 2000, 1115-1124.

The correlation between PAHs and dioxins formation during coal and municipal solid waste co-incineration process

LI Xiao-dong, YIN Xue-feng, LU Sheng-yong, GU Yue-ling, YAN Jian-hua,
NI Ming-jiang, CEN Ke-fa

(National Key Lab of MOE Clean Energy and Environmental Engineering, Hangzhou Zhejiang 310027)

Abstract: In order to check the relation between PAHs and dioxins formation, the paper evaluate the possibility of dioxins formation from PAHs via precursor pathway, as well as the corresponding mechanism in municipal solid waste (MSW) incineration process. The incineration experiment mixed proportionally by municipal solid waste and coal on a fixed-bed had been done, then the PAHs and dioxins formation performance were studied. With the increase of S/Cl ratio higher, the total PAH emission decreases, and this trend is similar with that of dioxins emission. It shows that the correlation between PCDF and PAHs is obvious. Especially the correlation between Benzo(a)anthracene and PCDF is very obvious, so BaA may be one of typical PCDF indicators.

Keyword: MSW; PAHs; dioxins; indicator

空煤比对煤气化多环芳烃排放的影响研究

周宏仓^{1,2} 金保升² 仲兆平² 肖睿² 黄亚继²

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程系, 南京 210044; 2. 东南大学动力工程系, 南京 210096)

(Tel: 025-58731090 E-mail: zhouhongcang@163.com)

摘要: 为了研究空煤比对煤气化多环芳烃(PAHs)排放的影响, 在一台小型常压流化床气化炉上进行了煤部分气化试验。经索氏萃取、K-D浓缩和硅胶层析纯化后, 采用带荧光检测器和二极管矩阵检测器的高效液相色谱仪对半焦和煤气中被US EPA列为优控污染物的16种PAHs进行了测定。试验结果表明: 煤气中PAHs以低环和中环为主, 半焦中PAHs以中环和高环为主; 煤气和半焦中PAHs毒性当量(TEQ)浓度均集中在5环PAHs上, 苯并(a)芘(BaP)和二苯并(a, h)荧蒹(DbA)是PAHs TEQ浓度的两大贡献者; 空煤比增加, 煤气和半焦中PAHs浓度和TEQ浓度呈现出先增后减的变化趋势。

关键词: 多环芳烃; 空煤比; 煤气化; 流化床

1 引言

目前, 化石燃料供应的短缺和价格的上扬, 将会在全球范围内导致能源危机。研究和开发新能源及常规能源高效、洁净的利用技术已迫在眉睫。煤部分气化/半焦燃烧集成技术被认为是具有潜在应用前景的洁净煤利用技术之一, 它是将煤中“高活性组分”首先气化产生煤气, 残余的低活性半焦通过燃烧加以利用从而在总体投资和运行成本降低的前提下, 达到高效、洁净利用煤炭的目的^[1]。

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是由各种燃料在低温(高于400℃)缺氧条件下不完全燃烧的产物, 最适宜的生成温度为600–900℃^[2]。PAHs之所以会引起人们的兴趣, 是因为它们具有一定的毒害作用。进入空气中的PAHs大多数吸附在颗粒物上, 可随飘尘长期悬浮于空气中, 粒径在2.5 μm以下颗粒表面上吸附的PAHs可通过呼吸道、消化道、皮肤等进入人体进而诱发各种疾病^[3]。近年来国内外学者对PAHs的来源、分布、迁移转化规律及病理学进行了大量的研究; 同时也研究了空气量变化对燃料燃烧过程中PAHs生成与分布的影响^[4–12]。

本文在一台小型流化床气化炉上进行煤部分气化试验, 测定煤气化产物中被US EPA列为优控污染物的16种PAHs, 它们分别是萘(NaP)、二氢萘(AcP)、芘(AcPy)、芴(Flu)、蒽(AnT)、荧蒹(FluA)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并(b)荧蒹(BbF)、苯并(a)芘(BaP)、苯并(k)荧蒹(BkF)、二苯并(a, h)荧蒹(DbA)、茚并(1, 2, 3-cd)芘(In(1, 2, 3-cd)P)、菲(Phe)和苯并(g, h, i)芘(BghiP), 研究空煤比对PAHs排放的影响。

2 试验部分

2.1 试验原料

试验选用徐州优质烟煤, 平均粒径为0.56mm, 工业分析和元素分析结果见表1。惰性床料采用宽筛分的石英砂, 平均粒径为0.58mm。

表1 试验煤样煤质分析

$C_{ad}(\%)$	$H_{ad}(\%)$	$O_{ad}(\%)$	$N_{ad}(\%)$	$S_{ad}(\%)$	$Q_{net,ar}(MJ/kg)$	$A_{ad}(\%)$	$M_{ad}(\%)$	$V_{ad}(\%)$	$FC_{ad}(\%)$
70.40	4.54	7.86	1.24	0.63	28.91	12.62	2.72	30.57	54.09

2.2 试验装置与样品采集

试验装置见文献[13]。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,打开进汽阀通入水蒸气,使燃烧工况过渡到气化工况。气化稳定 1 小时后即可采集试验数据和气固样品。PAHs 样品取自原煤、半焦(布袋除尘器收集的飞灰)和煤气,煤气中 PAHs 的取样装置见文献[14]。

2.3 样品分析

煤气成分用气相色谱仪进行分析;采集的 PAHs 样品经索氏萃取、K-D 浓缩和硅胶层析纯化后,用带二极管矩阵检测器和荧光检测器的高效液相色谱仪进行测定。

2.4 毒性当量浓度

不同 PAHs 对环境和人体健康的毒害程度不同,为了评价煤气化 PAHs 排放的危害程度,本文引入毒性当量(TEQ)浓度的概念。PAHs TEQ 浓度的定义和计算参见文献[15]。

3 结果与分析

3.1 空煤比对煤气成分的影响

从图 1 可以看出,空煤比增加,煤气中 CH_4 含量呈下降趋势, CO 和 H_2 含量略微上升后又下降,这与文献中的煤气化结果一致^[16-18]。空煤比对气化存在两方面的影响。一方面,随着空煤比的增加,床层温度增加,炭反应速率加快,有利于碳与水蒸气反应、碳与二氧化碳反应、水蒸气的分解和焦油的二次裂解,提高煤气中 CO 和 H_2 的含量以及煤气热值和碳转化率;另一方面,空煤比越大,参与密相区燃烧的份额越多,煤气中非可燃组分 CO_2 的含量增加;同时,空煤比增加,气流速度增大,煤粒和气化剂在流化床

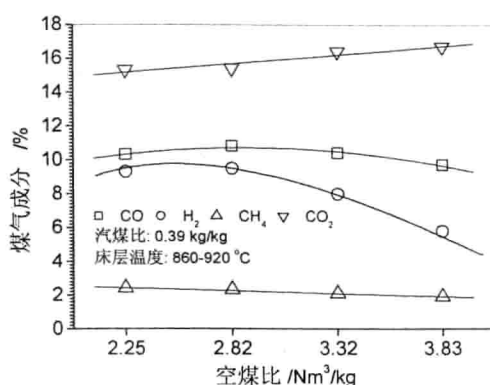


图1 空煤比对煤气成分的影响

内的停留时间减少,气化效率和碳转化率会相应降低。在气化炉气化强度一定的情况下,空煤比过低会造成气化深度不够,从而影响碳转化率。所以,为了获得有效的气化效果,必须选择合适的空煤比,来均衡兼顾煤气热值和产气率。试验中,煤气可燃组分含量较低也与采用空气气化时带入的大量惰性组分 N_2 密切相关。大量的 N_2 不仅会降低煤气可燃组分的份额,而且会从流化床内带走大量的显热,导致床层温度不够高,抑制气化反应的进行。另外,在流化床煤气化过程中, CH_4 主要来自于煤中挥发分的受热裂解^[19]。

3.2 空煤比对煤部分气化 PAHs 生成与分布的作用机理

空煤比是影响煤部分气化 PAHs 生成与排放的重要因素之一。氧对 PAHs 生成与分布具有 3 种不同的作用：① 通过增加自由基来促进 PAHs 的生成：氧和硫一样具有较强的夺氢作用，容易作用在芳烃的芳核部分，夺去氢形成芳烃自由基，两个芳烃自由基经过缩合反应即可生成 PAHs；② 影响 PAHs 产物的种类：氧进攻芳烃的部位很多，形成的自由基位也很多，所以形成的 PAHs 种类很多；③ 通过 PAHs 的氧化降低 PAHs 的生成量^[20]。总之，氧量增加对 PAHs 生成的作用是相互矛盾的，一方面通过提高自由基的浓度增加热解反应速率生成 PAHs，另一方面通过增加氧化剂浓度增加氧化反应速率导致 PAHs 降解。氧对 PAHs 生成的 3 种不同作用的强弱，取决于反应时所处的反应气氛。对于煤气化反应来说，还原性气氛较强，氧对 PAHs 生成的作用以增加自由基促进 PAHs 生成为主；随着氧量的增加，还原性气氛减弱，通过增加自由基促进 PAHs 生成的作用相应减弱，相反，氧化降低 PAHs 的作用在加强；当还原性气氛过渡到氧化气氛后，氧化降低 PAHs 的作用占优，此时，PAHs 的生成量与排放量大幅度下降。然而，对于流化床来说，适度地增大空气量，可以加强床内固体颗粒与气流之间更好的混合，允许煤受热分解形成的自由基官能团更好地被氧化；过度地增大空气量，会恶化床料的流动，使得床料流化不均匀，此时在床内局部区域会出现还原性气氛，有利于 PAHs 的再次生成。因此，氧对

表 2 空煤比对煤气中 PAHs 分布的影响

空煤比	2. 25 Nm ³ /kg		2. 82 Nm ³ /kg		3. 32 Nm ³ /kg		3. 83 Nm ³ /kg	
	Conc. (%)	TEQ (%)	Conc. (%)	TEQ (%)	Conc. (%)	TEQ (%)	Conc. (%)	TEQ (%)
NaP	13. 94	1. 40	16. 48	5. 36	10. 30	1. 04	33. 06	2. 40
AcP	34. 01	3. 40	43. 27	14. 07	34. 66	3. 50	5. 81	0. 42
AcPy	13. 42	1. 34	27. 08	8. 81	9. 79	0. 99	22. 40	1. 63
Flu	3. 50	0. 35	5. 31	1. 73	2. 75	0. 28	3. 57	0. 26
Phe	8. 34	0. 84	3. 52	1. 14	11. 77	1. 19	13. 33	0. 97
AnT	4. 70	4. 70	1. 36	4. 44	5. 34	5. 39	5. 61	4. 08
FluA	7. 29	0. 73	1. 02	0. 33	9. 91	1. 00	9. 58	0. 70
Pyr	11. 22	1. 12	1. 39	0. 45	11. 21	1. 13	1. 47	0. 11
Chr	1. 59	1. 59	0. 25	0. 83	2. 16	2. 19	2. 73	1. 98
BaA	0. 52	5. 16	0. 04	1. 17	0. 65	6. 54	0. 57	4. 12
BbF	0. 34	3. 38	0. 05	1. 49	0. 47	4. 77	0. 80	5. 79
BkF	0. 16	1. 60	0. 01	0. 33	0. 10	1. 06	0. 00	0. 00
BaP	0. 74	74. 16	0. 08	24. 98	0. 70	70. 73	1. 07	77. 55
DbA	0. 00	0. 00	0. 11	34. 67	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
In (1, 2, 3-cd)P	0. 00	0. 00	0. 00	0. 10	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
BghiP	0. 23	0. 23	0. 03	0. 11	0. 19	0. 19	0. 00	0. 00
2 环	13. 94	1. 40	16. 48	5. 36	10. 30	1. 04	33. 06	2. 40
3 环	63. 98	10. 63	80. 55	30. 19	64. 31	11. 35	50. 73	7. 35
4 环	20. 61	8. 61	2. 70	2. 78	23. 92	10. 86	14. 34	6. 90
5 环	1. 24	79. 14	0. 24	61. 46	1. 28	76. 56	1. 87	83. 35
6 环	0. 23	0. 23	0. 04	0. 21	0. 19	0. 19	0. 00	0. 00

PAHs 生成与分布产生的 3 种不同作用以及空气量增大导致床内流动、传热和传质的变化，都会导致煤部分气化 PAHs 生成与分布结果的复杂变化。

3.3 空煤比对煤部分气化 PAHs 生成与分布的影响

表 2 给出了不同空煤比条件下煤气中 PAHs 分布情况。从表中可以看出，不同空煤比对应的煤气中，NaP、AcP、AcPy、PhA、FluA 和 Pyr 的份额大部分都在 10%以上，其中 AcP 的份额最高；2 环、3 环和 4 环 PAHs 占煤气中 PAHs 总量的 98%以上。煤气中 PAHs TEQ 浓度分布集中在 5 环 PAHs 上，它们约占 PAHs TEQ 浓度总和的 61-83%，其中 BaP 的 TEQ 浓度占 PAHs TEQ 浓度总和的 25-77%。这主要是由于不同 PAHs 的毒性当量因子之间存在差异，高环 PAHs 的毒性当量因子相对较高，最大和最小毒性当量因子相差近千倍，因此，尽管一部分 PAHs 的浓度较小，但是它们的毒性当量浓度却很高，例如 BaP。

不同空煤比对煤部分气化半焦中 PAHs 分布的影响如表 3 所示。半焦中含量超过 10% 的 PAHs 主要有 FluA、Pyr、Chr、BaP 和 DbA，相对于煤气中的 PAHs 来说，半焦中 PAHs 的浓度分布以中环和高环 PAHs 为主，其所占的份额明显高于煤气中的份额，尤其是 5 环 PAHs。半焦中 5 环 PAHs 含量的明显增加，使得 5 环 PAHs TEQ 浓度占 PAHs TEQ 浓度总和的份额高达 87-98%，其中 BaP 的 TEQ 浓度占 PAHs TEQ 浓度总和的 40-60%。

表 3 空煤比对半焦中 PAHs 分布的影响

空煤比	2.25 Nm ³ /kg		2.82 Nm ³ /kg		3.32 Nm ³ /kg		3.83 Nm ³ /kg	
	Conc. (%)	TEQ (%)	Conc. (%)	TEQ (%)	Conc. (%)	TEQ (%)	Conc. (%)	TEQ (%)
NaP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AcP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AcPy	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Flu	0.33	0.00	1.17	0.01	0.00	0.00	1.37	0.02
Phe	4.32	0.01	9.40	0.04	5.74	0.01	20.61	0.35
AnT	2.97	0.09	4.80	0.21	2.29	0.06	9.05	1.56
FluA	11.39	0.04	18.95	0.08	6.92	0.02	28.10	0.48
Pyr	16.84	0.05	20.98	0.09	12.69	0.03	6.65	0.11
Chr	12.89	0.41	11.26	0.50	11.18	0.29	10.20	1.75
BaA	3.90	1.23	3.05	1.35	3.44	0.89	5.02	8.63
BbF	7.01	2.21	6.15	2.71	6.70	1.72	3.39	5.82
BkF	1.71	0.54	1.49	0.66	3.03	1.55	12.10	20.80
BaP	15.10	47.56	9.87	43.50	15.72	40.47	3.52	60.46
DbA	14.43	45.45	11.39	50.21	21.23	54.64	0.00	0.00
In(1,2,3-cd)P	7.49	2.36	1.48	0.65	0.46	0.12	0.00	0.00
BghiP	1.61	0.05	0.00	0.00	7.61	0.20	0.00	0.00
2 环	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3 环	7.62	0.11	15.37	0.26	8.02	0.07	31.03	1.93
4 环	45.02	1.72	54.25	2.02	34.23	1.22	49.97	10.98
5 环	38.25	95.76	18.90	97.07	49.68	98.39	19.00	87.08
6 环	9.10	2.41	1.48	0.65	8.07	0.31	0.00	0.00

当煤种、汽煤比和床层高度一定时,随着空煤比的增加,煤气和半焦中 PAHs 浓度和 TEQ 浓度基本上都呈现出先增后减的趋势(见图 2 和图 3)。在试验时,空煤比的增加是通过固定加煤量的同时增加风量来实现的。随着空煤比的增加,气化炉内参与燃烧反应的氧量增加,床层温度升高,此时产生的自由基数量增加,自由基相互间碰撞缩合生成 PAHs 的几率增大,PAHs 的生成量增加;随着空煤比的进一步增加,自由基与氧之间的碰撞几率也在增大,形成含氧的多环芳香物质,同时,已生成的 PAHs 在氧的作用下也会被氧化成为其它物质,导致 PAHs 的生成量降低。另外,空煤比增加,气化炉内的气体流速增大,加强了煤粒与床料之间、煤粒与气化介质(空气和水蒸气)之间的混合,有利于煤热解生成更多的自由基,促进 PAHs 生成,同时也有利于 PAHs 的氧化反应,降低 PAHs 的生成。

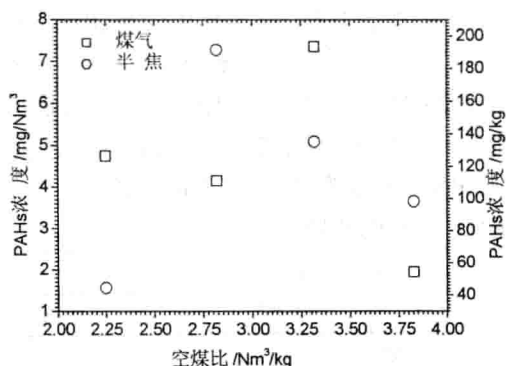


图 2 空煤比对煤气化 PAHs 浓度的影响

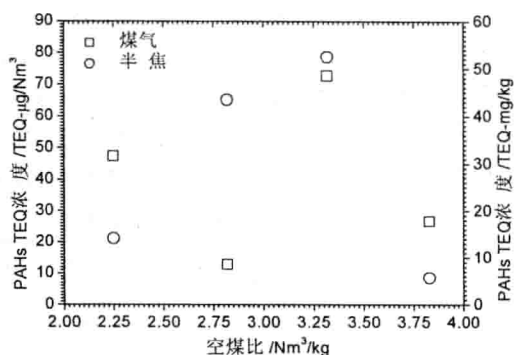


图 3 空煤比对煤气化 PAHs TEQ 浓度的影响

4 结论

- (1) 随着空煤比的增加,煤气中 CH_4 含量呈下降趋势, CO 和 H_2 含量略微上升后又下降
- (2) 煤部分气化后,煤气中以低环和中环PAHs为主,半焦中以中环和高环PAHs为主;煤气和半焦中PAHs TEQ浓度均集中在5环PAHs,尤其是BaP和DbA。
- (3) 随着空煤比的增加,煤气和半焦中PAHs浓度和TEQ浓度基本上都呈现出先增后减的变化趋势。

参考文献

- [1] Zhong Tang, Yang Wang. Efficient and environment friendly use of coal [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 62:137-141.
- [2] 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.
- [3] 杨文敏, 赵毓梅, 杨建军, 等. 大气中不同粒度多环芳烃在人体呼吸系统的沉积 [J]. 中华预防医学杂志, 1994, 28(3): 151-153.
- [4] Kunlei Liu, Wei Xie, Zhengbao Zhao, et al. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fly ash from fluidized bed combustion systems [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 2273-2279.
- [5] Chun-Teh Li, Huan-Kai Zhuang, Lien-Te Hsieh, et al. PAH emission from the incineration of three plastic wastes [J]. Environment International, 2001, 27: 61-67.
- [6] I. Gulyurtlu, D. G. G. P. Karunaratne, I. Cabrita. The study of the operating parameters