

青山烟煤及其燃后飞灰中有机污染物分布的研究*

徐明厚 晏 蓉 龙昱宣 郝 亮
(华中理工大学煤燃烧国家重点实验室)

摘要 采用色谱/质谱联用系统对青山烟煤及其燃烧产物—飞灰 7H 16H和 24H二氯甲烷索氏抽提液中脂肪烃、苯系物及多环芳烃(PAHs)等有机污染物的种类和含量进行了测量,得到了青山烟煤及其飞灰产物中有机污染物的分布特征。

关键词 烟煤 燃烧产物 有机污染物 测量 分布特征

分类号 TQ533 TQ203

0 引言

煤的燃烧不仅产生大量的无机污染物如 SO_x 、 NO_x 等导致酸雨的形成,而且也排放相当浓度的脂肪烃、苯系物及多环芳烃等有机污染物。近年来,随着对环保要求的提高,国内外学者对 SO_x 、 NO_x 的排放机理及其控制技术进行了广泛、深入的研究,并取得了相当的成效;相比之下,对有机污染物的排放规律及其机制的研究则略嫌不足。然而,由于有机污染物,特别是 PAHs 具有的强烈致癌、致畸特性,对其研究又显得十分必要。

多环芳烃主要来源于煤和石油等燃料在不完全燃烧或高温处理条件下的产物,其种类多、分布广,具有强烈的致癌性,但由于其绝对含量少,使其检测研究和控制显得比较困难。本文作者曾对原煤在小型实验台架以及流化床和固定床上燃烧排放的烟气采用二氯甲烷浸取的方法研究了有机物随浸取时间、浸取液 pH 值、燃烧温度和气氛、燃烧时间和煤种变化等的分布规律。索氏抽提具有有效地富集固体颗粒中所含有或吸附的有机物的特点。因此,本文将采用索氏抽提对煤燃烧的另一个主要产物—飞灰中有机污染物的分布进行研究,从而为进一步研究其排放机理及控制技术打下一定的基础。

1 实验装置

1.1 原煤

本试验所采用的煤种为青山烟煤,其煤质特性如表 1

表 1 青山烟煤煤质数据

C, %	H, %	O, %	N, %	S, %	Vr, %
52.99	3.2	9.64	1.34	0.61	34.5

1.2 实验装置

燃烧试验是在小型单火嘴热态试验台上进行的(最高燃烧温度约 1250°C)。将青山烟煤燃烧后产生的飞灰进行取样。为了进行对比,本文分别进行了原煤及其飞灰的索氏抽提试验。

索氏抽提器是一种连续固—液萃取装置,它是利用溶剂回流和虹吸原理,使固体物质不断地为新的纯溶剂所萃取,因而效率较高。萃取前将煤样(或飞灰)用滤纸包严,放入萃取筒内,在圆底烧瓶内放置二氯甲烷,通冷却水冷却,控制水浴 40°C ,使 CH_2Cl_2 沸腾,保持抽提 7H 16H 或 24H,即得不同时间段的索氏抽提液。

获取索氏抽提液之后,需对抽提液通 N_2 进行吹扫、浓缩到 1 ml,然后再对该浓缩液进行分析。

* 湖北省自然科学基金资助项目

收稿日期 1996-06-03 定稿 1996-08-20

1.3 测试条件

本试验采用美国惠普公司色谱-质谱联用系统 (HP5890GC/5970MSD System)对样品进行分析,试验时,将上述浓缩液 5 μ L送到 GC/MDS系统,并使用如下测试条件:采用 HP Ultra-2石英毛细柱: 25 m \times 0.25 m \times 1.33 μ m(柱长 \times 柱内径 \times 膜厚);氦气作载气,分流比 25:1;汽化室温度 250 $^{\circ}$ C,检测器温度 280 $^{\circ}$ C,程序升温 50 $^{\circ}$ C/min。所使用的 PAHs 标样由上海市环境监测中心提供。采集总离子流色谱图 (TIC)和部分多环芳烃特征碎片的选择离子色谱图 (SIM)

2 实验结果与讨论

2.1 青山烟煤二氯甲烷索氏抽提试验结果

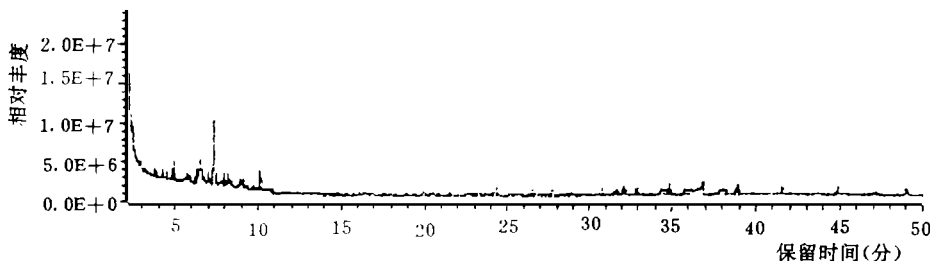


图 1 青山烟煤二氯甲烷抽提液 TIC 图

对所试验的青山烟煤,我们分别进行了 7H、16H 和 24H 索氏抽提试验。其中 7H 抽提浓缩液经 GC/MSD 分析时其出峰少,表明抽提时间不足;16H 和 24H 抽提浓缩液的分析结果则相差不大,本文主要给出 24H 索氏抽提液分析试验结果。

图 1 是青山烟煤抽提 24H 所得抽提液的 TIC 图,其中 10 min 之前有较高空白信号(空白滤纸抽提所得抽提液的信号),故图中只给出 15 min 之后的 TIC 图。从图中可以看出,其峰值较多,表明检出了大量有机化合物。对有显著信噪比的色谱峰扫描得到质谱图,用 GC/MSD 系统计算机内所保存的 13 万张标准谱图库进行检索,记录可信度大于 80% 以上的化合物,用色谱峰面积归一化法进行相对定量,即可获得各检出化合物的相对含量。对青山烟煤,其试验结果经分析、计算整理如表 2 所示。

表 2 青山烟煤二氯甲烷 24H 抽提液中各化合物分布

化合物种类	直链烃	环烃	苯系物	杂 PAHs	PAHs
种类数	13	1	4	未检出	9
相对含量 (%)	19.0	19.0	29.2	0	32.8

发生反应的产物。

为了排除大量的直链烃可能造成的对 PAHs 测量的影响,我们选择了各类 PAHs 的特征碎片离子(质荷比 = 128、178、202、216、228 等)作了选择离子色谱 (SIM),从而有效地排除直链烃的影响。图 2 是质荷比为 128 的萘类化合物的 SIM,从图中可清楚地获得该类 PAH 的含量和分布情况,其结果验证了 TIC 图中检出的 PAHs 的存在。

2.2 青山烟煤燃烧产物(飞灰)二氯甲烷抽提试验结果

与上述对原煤的试验方法类似,对飞灰(燃烧温度 1250 $^{\circ}$ C、过量空气系数 $\alpha = 1.2$)二氯甲烷索氏抽

由表 2 可以看出,所试验煤种二氯甲烷索氏抽提液中检出了近三十种有机化合物,其中 PAHs 有九种之多,主要包括萘、苊、菲、萤蒽、芴等几大类,尤以萘的检出种类最多,含量亦较大,这可以从峰高的比较看出。未检出杂 PAHs 的原因可能有两个方面:一是青山烟煤中 N、S 等杂原子的含量较低;二是杂 PAHs 多数是燃煤反应中 PAHs 与 N、S、O 等杂原子

提 7H 24H富集液的 GC/MSD分析结果(图 3 表 3 表 4)表明,无论是抽提 7H,还是 24H,所得分析结

果都类似:都含有大量苯系物,部分直链烃有机物及少量有机酸和微量 PAHs

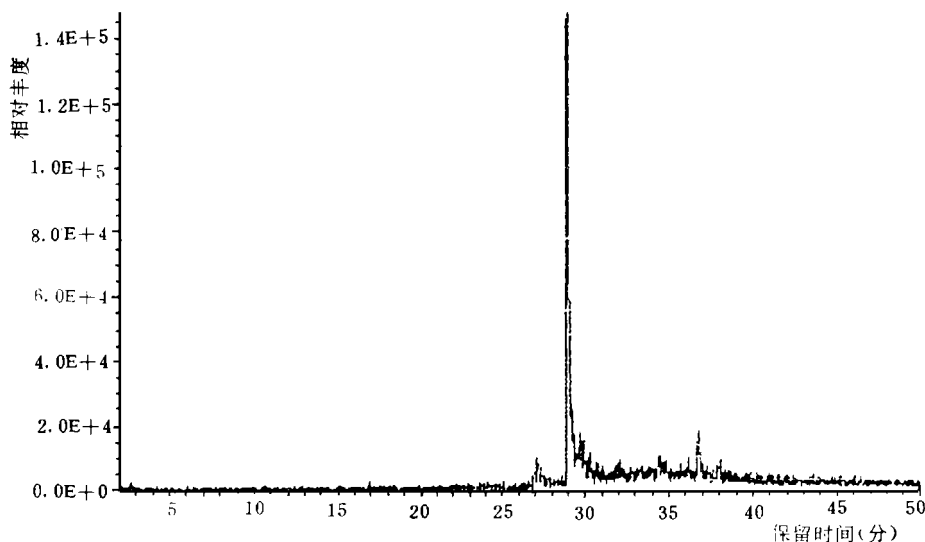


图 2 青山烟煤二氯甲烷抽提液 SIM 图(质荷比: 128)

从原煤及其飞灰产物的分析结果可以看出,飞灰产物抽提液中苯系物含量剧增,种类也较多,占有所有有机物总含量的一半以上,而原煤抽提液中 PAHs 种类较多,分析其原因,一是试验所采用的飞灰粒径为 $10\mu\text{m}$ 左右,而 PAHs 在粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的细微飞

灰中吸附能力极强;二是煤的燃烧较完全,使生成的 PAHs 含量较少。同时,原煤抽提液中检出较多 PAHs 也提示我们,原煤本身即是一个较大的有机物污染源,对其贮存、运输过程应采取适当的方式,以防止其污染。

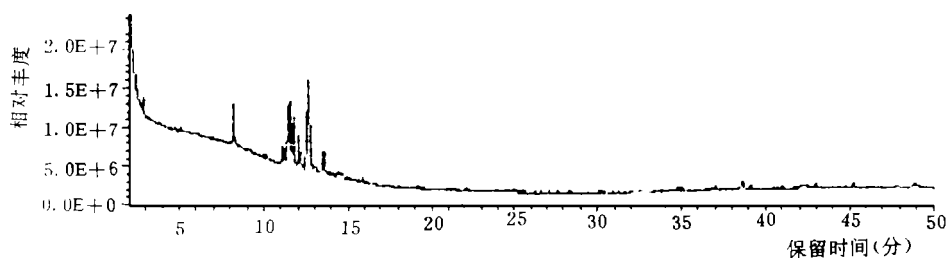


图 3 青山烟煤飞灰产物二氯甲烷抽提液 TIC 图

表 3 青山烟煤飞灰产物二氯甲烷 24H 抽提液色谱质谱联用分析结果

序号	保留时间 (min)	检出物质	分子式	相似度	含量 (%)
1	11.11	Benzene, propyl-	C_9H_{12}	90	5.79
2	11.50	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	C_9H_{12}	94	23.2
3	11.73	Benzene, 1, 2, 3-trimethyl-	C_9H_{12}	94	12.3
4	12.09	Benzene, (1-methylethyl)-	C_9H_{12}	93	8.1
5	12.69	Benzene, 1, 2, 4-trimethyl-	C_9H_{12}	94	28.8

表 3 (续)

序号	保留时间 (min)	检出物质	分子式	相似度	含量 (%)
6	13.549	Benzene, 1, 3, 5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	94	4.489
7	19.123	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	91	0.42
8	24.95	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	93	1.33
9	27.622	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	76	0.31
10	28.474	Decanoic acid, methyl-ester	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	90	0.43
11	32.547	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	94	0.72
12	34.846	Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	94	1.52
13	35.051	Hexadecane, 2, 6, 10, 14-tetramethyl-	C ₂₀ H ₄₂	94	0.78
14	37	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	91	0.75
15	39.083	Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	96	0.99
16	41.04	Undecane, 3-methyl-	C ₁₂ H ₂₆	64	0.5
17	42.98	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	91	3.14
18	48.916	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	89	2.77
19	15.910	tridecane	C ₁₂ H ₂₆	91	
20	38.586	Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	91	2.76
21	14.475	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	C ₁₀ H ₁₄	91	0.89
22	14.730	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	91	
23	14.010	1H-Indene, 2,3-dihydro	C ₉ H ₁₀	68	0.015

表 4 青山烟煤飞灰二氯甲烷抽提液中各化合物分布

	直链烃		苯系物		有机酸		PAHs	
	7H	24H	7H	24H	7H	24H	7H	24H
种类	4	12	2	8	3	2	2	1
含量%	较低	13.23	高	83.57	低	3.19	极低	0.015

参 考 文 献

1 晏蓉等.全国第十一次色谱技术研讨会论文集,南京:1995

作者简介 徐明厚,男,1966年6月生,于1992年6月毕业于华中理工大学,获工学博士学位。现在华中理工大学煤燃烧国家重点实验室任教,1994年破格晋升为副教授。主要研究方向为煤粉燃烧理论与应用技术开发;煤燃烧过程中污染物形成机理与控制技术的研究;燃烧过程的数值模拟等。(通讯处:430074武汉华中理工大学)

(显辉 编辑)

count. By employing a finite-element flexibility matrix method the authors have drawn up a set of rigidity calculation procedures, providing the relationship between the momentary meshing rigidity variation rate and axial congruence during the axial gear meshing process. On the basis of the rigidity calculation and by utilizing the optimization concept of inner point penalty function method a full set of calculation procedures for gear shape modification was prepared and an in-depth study of the tooth profile modification of helical gears conducted. **Key words** momentary meshing rigidity, tooth profile modification, flexibility matrix, inner point penalty function

管内在线防垢及强化传热的实验研究 = **An Experimental Study of On-line Fouling Prevention Inside Tubes and the Intensification of Heat Transfer** [刊, 中] / Xiao Hongliang, Zhu Dongsheng, Tan Yingke (South China University of Science & Technology) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 1997, 12(4), - 275~ 277

With saturated CaCO_3 serving as a material a study is conducted of the fouling prevention, heat transfer augmentation and structural parameters of a moving spring coil in a heater tube as well as the interrelated effects of operating variables. The paper discusses and presents the experimental study results of anti-fouling and heat transfer intensification mechanism with a theoretical basis for the said results being given, **Key words** heater, inserted object, scale-formation, intensified heat transfer

碳酸钙分解的试验研究 = **An Experimental Study on the Decomposition of Calcium Carbonate** [刊, 中] / Yu Zhaonan (Zhejiang University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 1997, 12(4). - 278~ 280

By the use of a high-precision thermobalance an experimental study was performed of the decomposition of small particles of CaCO_3 , resulting in a clarification of the effect of particle size, heating rate and impurities on the decomposition of CaCO_3 . The mechanism of the above-cited decomposition was studied with an interpretation given for such phenomena, **Key words** calcium carbonate, decomposition, test

青山烟煤及其燃烧后飞灰中有机污染物分布的研究 = **An Investigation of the Distribution of Organic Pollutants from Qingshan Bituminous Coal and its Post-combustion Fly Ash** [刊, 中] / Xu Minghou, Yan Rong, Long Yuxuan, Hao Liang (Huazhong University of Science & Technology) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 1997, 12(4), - 281~ 284

With the help of a GC/MDS system determined from the extractive solutions of 7 hours, 16 hours and 24 hours the sort and content of such a variety of organic pollutants as aliphatic chains, benzene families and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and obtained are the distribution characteristics of the organic pollutants of Qingshan bituminous coal and its fly ash products. The test results show that there are several kinds of organic pollutants, especially PAHs, in the raw coal itself. The different sorts and content of benzene families in the fly ash will increase while those of the PAHs decrease following the combustion of the raw coal. The rational organization of the combustion process can play a significant role in achieving a decrease in organic pollutants. **Key words** bituminous coal, combustion product, organic pollutants, measurement, distribution characteristics, fly ash

循环流化床气固两相间传热特性的实验研究 = **An Experimental Study of Gas/Solid Interphase Heat Transfer Characteristics of a Circulating Fluidized Bed** [刊, 中] / Zheng Shouzhong, Lu Feng, et al (Southeastern University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 1997, 12(4). - 285~ 288

On a small-sized test stand and by using a dual thermocouple temperature measuring method determined is the temperature of a fluidized-bed layer. The test results show that the gas/solid interphase heat transfer mainly takes place in the lower half portion of the circulating bed. The increase in gas apparent flow speed, the