

# 燃煤排放正构烷烃类有机化合物的特征 与形成演化机理研究

刘惠永<sup>1</sup>, 孙志宽<sup>2</sup>, 孙俊民<sup>1</sup>, 姚强<sup>1</sup>

(1. 清华大学热能工程系, 北京 100084; 2. 河南省电力公司环保办公室, 河南 郑州 450000)

**摘要:**对云南阳宗海电厂、贵州贵阳电厂、北京清华大学实验电厂等三家电厂烟气降温过程排放的正构烷烃的含量分布与特征变化进行了分析, 并与烟道下风向气溶胶样品中的正构烷烃含量分布与特征变化进行了对比。研究认为煤燃烧过程中正构烷烃的形成与演变是复杂有机污染物形成的重要组成阶段, 其在煤粉燃烧以及烟气降温过程中分子特征的变化规律是有机自由基聚合与裂解的重要指示标志。

**关键词:**正构烷烃; 形成演化

中图分类号: TQ534.9 文献标识码: A

## 1 概述

大气环境样品中正构烷烃的含量分布与变化一般被作为判断溶胶来源的重要指标<sup>[1~6]</sup>。正构烷烃的排放源主要包括燃烧源、挥发源和生物源三种。但是人们还未在正构烷烃的源形成与环境变化特征之间建立起成因联系, 原因在于对源形成的认识还有待深入了解。本文试图通过对煤燃烧烟气降温过程中不同粒径飞灰以及气溶胶中正构烷烃的分子以及组成特征进行剖析, 从一定程度上探讨正构烷烃的源形成、低温反应过程及环境演变之间的某种关系。

文中, 作者重点分析了阳宗海电厂、贵阳电厂、清华大学实验电厂三家电厂烟气降温过程中正构烷烃的含量分布与特征变化, 从燃烧学、高分子化学等角度对正构烷烃的峰型特征、主峰碳( $C_{max}$ )、正构烷烃在不同粒径飞灰以及气溶胶中的特征演变规律等进行了对比研究。

## 2 采样与分析

飞灰采样点分别设在 ESP(静电除尘器)前烟

道、ESP、ESP 后烟道对应采样位置, 样品经分级后, 分为粒径  $< 1.1 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 、 $4.7 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $> 10 \mu\text{m}$  四种。同时, 对烟道下风向的气溶胶样品进行了 72 h 连续采样。

样品预处理后, 进行 24 h 的索式抽提实验, 获取正构烷烃浓缩样品。正构烷烃的测定条件为: HP5800 气相色谱仪, OV-1 毛细管色谱柱 ( $20\text{m} \times$

表 1 不同粒径飞灰与气溶胶中正构烷烃的峰型特征与  $C_{max}$  值

电厂	采样点	粒径 / $\mu\text{m}$	碳数分布范围	正构烷烃最高含量 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$C_{max}$
阳宗海 YZH	ESP 前	$< 1.1$	$nC_{14} - nC_{23}$	15	$C_{19}$ $C_{23}$
		$1.1 - 1.7$	$nC_9 - nC_{24}$	8	$C_{18}$
		$4.7 - 10$	$nC_{15} - nC_{19}$	0.6	$C_{16}$ $C_{18}$
	ESP	$< 1.1$	$nC_{16} - nC_{31}$	4	$C_{26}$
		$1.1 - 1.7$	$nC_{15} - nC_{30}$	2.5	$C_{17}$ $C_{23}$
		$4.7 - 10$	$nC_{13} - nC_{23}$	0.8	$C_{19}$ $C_{23}$
贵阳 GY	ESP 后	$< 1.1$	$nC_{14} - nC_{23}$	50	$C_{29}$
		$1.1 - 1.7$	$nC_{11} - nC_{29}$	800	$C_{25}$
		$4.7 - 10$	$nC_{11} - nC_{31}$	1 000	$C_{25}$
	ESP 前	$< 1.1$	$nC_9 - nC_{31}$	40	$C_{25}$
		$1.1 - 4.7$	$nC_{15} - nC_{25}$	6	$C_{19}$ $C_{25}$
		$4.7 - 10$	$nC_{14} - nC_{19}$	0.35	$C_{18}$
清华 TH	ESP 后	$> 10$	$nC_9 - nC_{31}$	5	$C_{25}$ $C_{31}$
		$< 1.1$	$nC_{10} - nC_{32}$	120	$C_{31}$
		$1.1 - 1.7$	$nC_9 - nC_{25}$	15	$C_{25}$
	ESP	$4.7 - 10$	$nC_{10} - nC_{35}$	60	$C_{33}$
		$> 10$	$nC_{10} - nC_{32}$	40	$C_{32}$
		$< 1.1$	$nC_9 - nC_{31}$	15	$C_{32}$
气溶胶	$< 1.1$	$nC_{24} - nC_{32}$	6 000	$C_{25}$	
	$1.1 - 1.7$	$nC_{12} - nC_{32}$	1 500	$C_{26}$	
	$4.7 - 10$	$nC_{10} - nC_{29}$	2 500	$C_{25}$	
ESP 前	$nC_{10} - nC_{34}$	4.2	$C_{20}$ $C_{25}$		
	ESP 后	$nC_{14} - nC_{31}$	15	$C_{20}$	

收稿日期: 2002-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29976023, 40102013); 国家重点基础研究规划基金资助项目(G19990222)。

作者简介: 刘惠永(1971-), 男, 河南新郑人, 清华大学讲师, 博士。

0.2 mm), 氢火焰检测器, 检测温度 330 °C, 气化室温度 280 °C, 柱温采取程序升温: 初始温度 40 °C, 停留 5 min, 升温速率 10 °C/min, 最终温度 330 °C, 保持 10 min.

### 3 不同粒径飞灰与气溶胶中正构烷烃的峰型特征与 $C_{max}$ 值

图 1~图 3 为不同电厂不同粒径样品中正构烷烃的峰型分布图。表 1 为不同粒径样品中正构烷烃

的峰型特征与  $C_{max}$  值的检测结果。

### 4 不同粒径飞灰与气溶胶中正构烷烃的峰型特征分析与比较

通过对表 1、图 1~图 3 的分析比较, 可以看出:

(1) 对于 ESP 前和 ESP 飞灰样品, 正构烷烃含量具有粒径越小, 含量越高的一般规律。但对于粒径  $> 10 \mu\text{m}$  的 ESP 前飞灰, 正构烷烃含量又出现明显成倍增高的趋势; 对于粒径  $> 4.7 \mu\text{m}$  的 ESP 飞灰, 正构烷烃含量也出现明显增高趋势, 且随着碳数的增加, 含量递减。对于 ESP 后飞灰, 正构烷烃碳数分布范围宽, 含量一般较 ESP 前和 ESP 飞灰呈现大幅度增加趋势。

(2) 烟道下风向气溶胶样品中, 正构烷烃含量一般比烟道飞灰高出 2~3 个数量级, 且随着碳数的增加, 正构烷烃含量逐级减少。

(3) 对于不同阶段烟道气的各种粒径飞灰, 一般粒径越小, 正构烷烃碳数分布范围越宽。

因此, 作者认为:

(1) 不同粒径飞灰, 其吸附正构烷烃的分子特征与分布是不同的。粒径越大, 正构烷烃的分子特征与组成越接近于煤粉的热解析饱和烃组成,

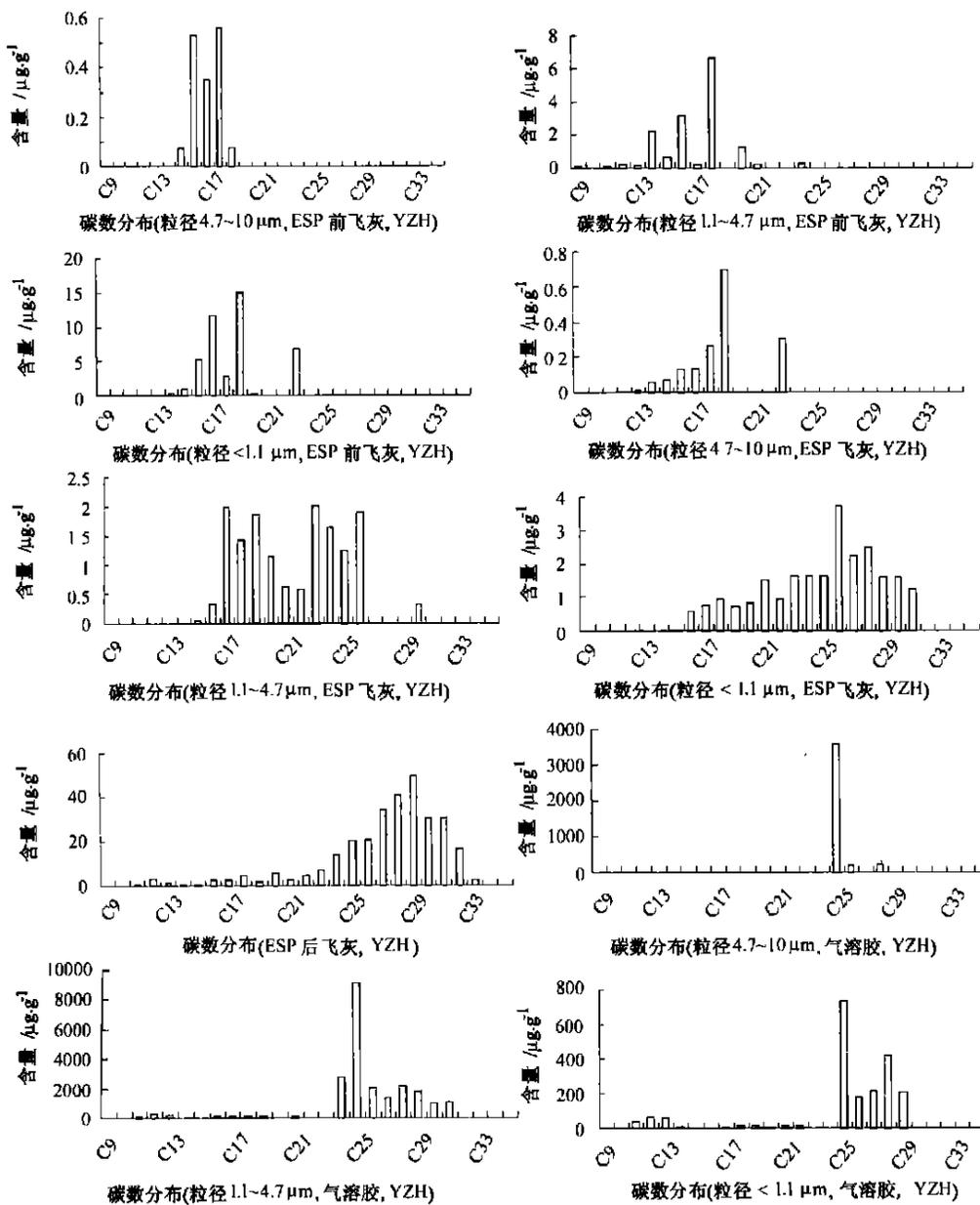


图 1 阳宗海电厂不同粒径飞灰与气溶胶中正构烷烃的峰型分布

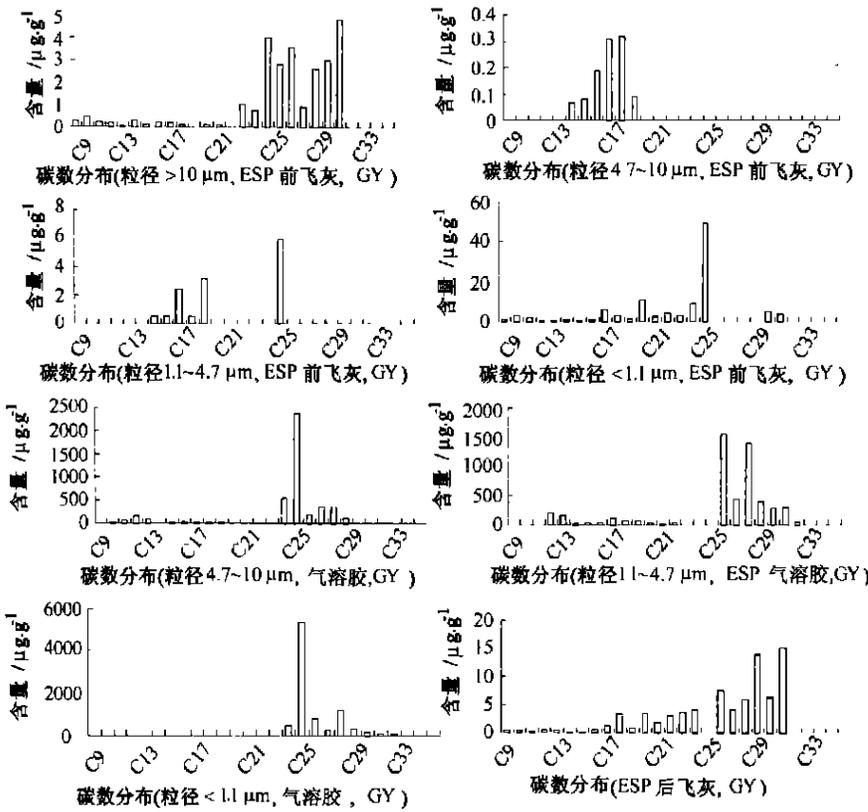


图 2 贵阳电厂 ESP 前、ESP 后不同粒径飞灰与气溶胶中正构烷烃的峰型分布

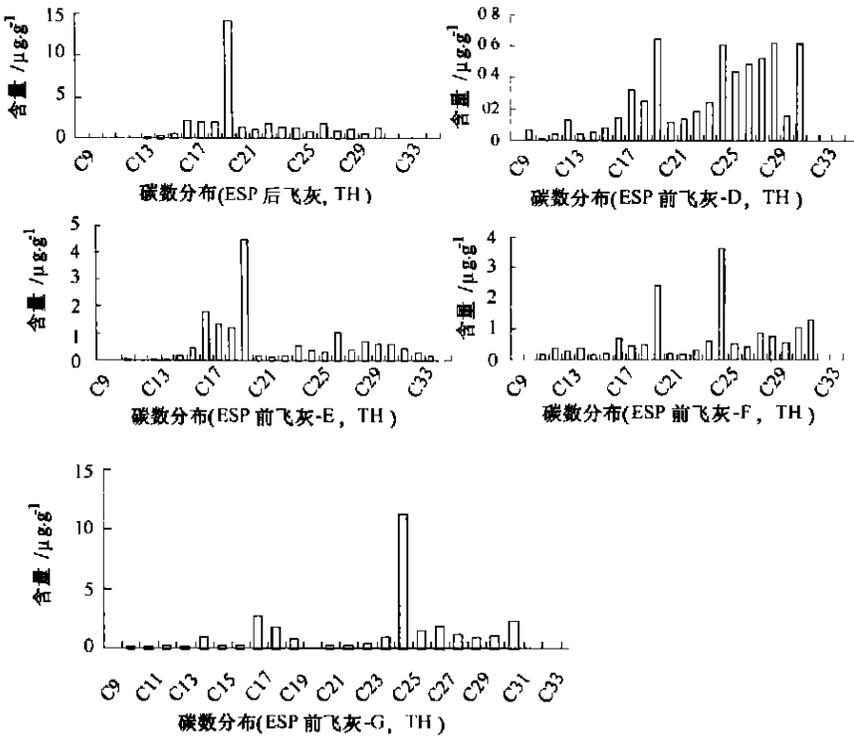


图 3 清华大学实验电厂飞灰中正构烷烃的峰型分布

表明燃烧过程中, 饱和烃或其自由基从大的煤焦颗粒的脱附过程是其后续分子演变的重要起始阶段。

(2) 不同烟气降温阶段, 飞灰所吸附的正构烷烃的分子参数也反映了其在降温阶段逐步、快速凝结与聚合作用的存在。具体表现为 ESP 前、ESP、ESP 后样品中, 正构烷烃含量高峰值具有向高碳数移动的趋势。此外, 高碳数正构烷烃在小粒径飞灰表面也存在集中凝结的现象。

(3) 对于烟道下风向的气溶胶样品, 其煤燃烧正构烷烃源的特点十分突出, 表现在正构烷烃的分子与组成特点与 ESP 后飞灰仍存在较大的关联性, 但分子参数已经具有环境样品的一些特征, 如正构烷烃总含量显著增高, 低碳数正构烷烃含量趋于减小等。

### 5 C<sub>max</sub> 值特征变化

从表 1、图 1~图 3 可以看出 C<sub>max</sub> 值的变化具有如下特征:

(1) 随粒径减小, ESP 前飞灰 C<sub>max</sub> 有后移趋势; ESP 飞灰一般具有后移趋势, 但粒径 > 4.7 μm 时, 后移趋势减缓或消失。表明煤燃烧过程中, 小粒径飞灰吸附的多是从大颗粒煤焦中挥发出的小分子量饱和烃, 而后在小颗粒表面重新发生链增长作用; 对于大颗粒煤焦, 其挥发残留的多为大分子量饱和烃, 且主要在其自身的吸附表面上发生进一步的反应。

(2) 随着烟气降温过程的持续, 对于 ESP 前、ESP、ESP 后飞灰而言, 其吸附的正构烷烃表现为 C<sub>max</sub> 的后移趋势, 同样反映

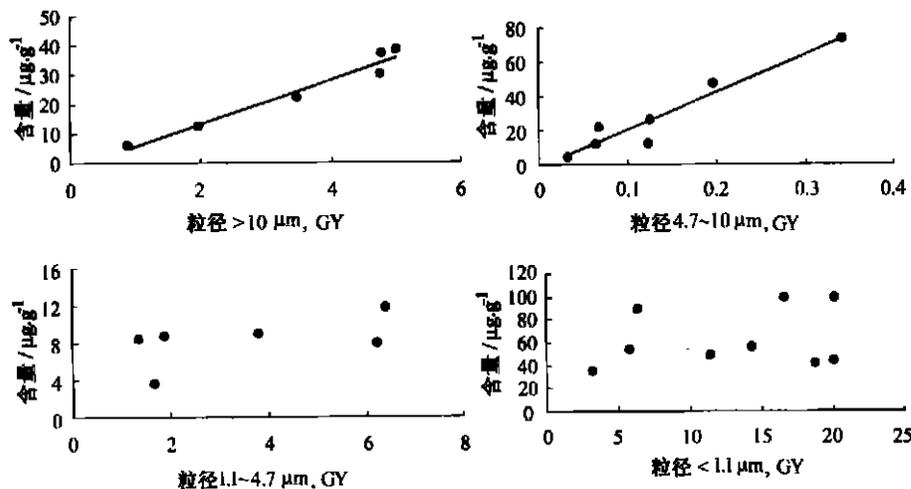


图 4 正构烷烃形成之间的相关性分析

出烟气降温阶段逐步、快速凝结与聚合作用的存在，且这一作用在同一阶段的小粒径飞灰上表现得更为显著。

(3) 气溶胶中， $C_{max}$  多为  $C_{25}$ ，但其含量却大大增加，具有燃烧源和环境因素介入的双重性。

## 6 正构烷烃之间形成的相关性分析

图 4 为贵阳电厂 ESP 前飞灰、ESP 飞灰在相同粒径范围、不同烟气段条件下，正构烷烃之间形成的相关性。

从图 4 可以看出：

(1) 粒径  $> 4.7 \mu\text{m}$ ，正构烷烃之间形成的相关性明显；粒径  $< 4.7 \mu\text{m}$ ，正构烷烃之间形成的相关性不明显或较为复杂。

(2) 反映出煤粉颗粒在形成大颗粒飞灰的过程中，其析出挥发份中的饱和烃或其自由基是形成正构烷烃的决定因素，挥发份析出后，饱和烃通过凝结或吸附作用，形成有机小颗粒或吸附在小的飞灰颗粒表面，进行后续的更为复杂的化学变化。

(3) 因此，燃烧或烟气降温过程中的大颗粒对于正构烷烃的形成可能起到关键作用，而较小的颗粒则可能主导着正构烷烃的进一步转化过程。

## 7 结 论

(1) 煤燃烧过程中正构烷烃的形成与演变是复杂有机污染物形成的重要组成阶段，其在煤粉燃烧以及烟气降温段中的分子特征的变化规律是煤粉有机挥发份析出、有机自由基聚合与裂解并在不同粒径飞灰表面进行吸附和反应的重要指示标志。

(2) 对煤燃烧过程中形成的正构烷烃的组成与分子特征进行研究，不仅具有环境保护意义，而且能够将正构烷烃的源形成与环境变化行为有机地联系起来，对于揭示煤燃烧过程中有机污染物的形成与演化机制是十分关键的。

参考文献：

### 参考文献：

- [ 1 ] MEROLA S S, GAMBI G, ALLOUIS C, *et al.* Analysis of exhausts emitted by i c engines and stationary burners, by means of u. v. extinction and fluorescence[ J ] . *Chemosphere* 2001, 42: 827- 834.
- [ 2 ] GLENN C ENGLAND, THOMAS P MCGRATH, LEE GILMER, *et al.* Hazardous air pollutant emissions from gas-fired combustion sources : emissions and the effects of design and fuel type[ J ] . *Chemosphere*, 2001, 42: 745- 764.
- [ 3 ] 祁士华, 盛国英, 叶兆贤, 等. 珠江三角洲地区大气气溶胶中有机污染物背景研究[ J ] . *中国环境科学*, 2000, 20(3): 225- 228.
- [ 4 ] 陈 才, 张 干, 王新明, 等. 澳门塔石球场小区大气挥发性有机物研究[ J ] . *环境科学研究*, 2001, 14(2): 3- 6.
- [ 5 ] 陈建新, 陈 才, 盛国英, 等. 富勒烯烟炱的吸附性及其在大气挥发性有机物分析中的应用[ J ] . *高等学校化学学报*, 2000, 21(1): 45- 48.
- [ 6 ] 黄业茹, 狄一安, 施钧慧, 等. 北京、东京、筑波大气中有机污染物组成研究[ J ] . *环境科学研究*, 2001, 14(1): 5- 8.

(何静芳 编辑)

祝新春佳节快乐！

the research of long-term dynamic characteristics of a supercritical once-through boiler. **Key words:** supercritical once-through boiler, long-term dynamic characteristics, state-space method, modeling and simulation

增压锅炉机组重要热工参数的选择 = **The Selection of Major Thermodynamic Parameters for a Supercharged Boiler Unit** [刊, 汉] / SHEN Zhi-gang, JIANG Ren-qiu (Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001), ZOU Ji-guo, CHEN Qi-duo (Harbin No.703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(1). — 27 ~ 29

The major technical features of a marine supercharged boiler are described and, on this basis, the selection of important thermotechnical parameters is explored during the thermodynamic calculations of the boiler. This has laid a theoretical basis for the study of thermodynamic calculation techniques for a marine supercharged boiler unit. **Key words:** marine supercharged boiler unit, thermotechnical parameters, selection

煤粉炉中痕量元素迁移影响因素的研究 = **A Study on the Influencing Factors of Migration of Trace Elements in a Pulverized Coal-fired Boiler** [刊, 汉] / HUANG Ya-ji, JIN Bao-sheng, ZHONG Zhao-ping, et al (Key Laboratory of Education Ministry on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(1). — 30 ~ 34

By using a Z-8200 atomic absorption spectrophotometer and a VF-320 X-ray fluorescent spectrograph the content of nine trace elements in raw coal, bottom slag and fly ash was measured quantitatively in a 220 t/h pulverized coal-fired boiler. On the basis of an improved relative enrichment factor of Meij and from the perspective of two aspects, namely, bottom slag and fly ash, a systematic analysis was performed of the influence of various factors on the law of migration. Such factors include: temperature, oxygen content, fly ash diameter, the properties of trace elements per se and the characteristics of coal rank. The results of the analysis indicate that an rise in furnace temperature can quicken the volatilization of some of the trace elements. The content of Cr and Mn in fly ash and bottom slag is comparable, but the two elements differ markedly in respect of relative enrichment factor. Low oxygen content does not always promote the volatilization of all trace elements. The content of Pb, Cd, Zn and Cr in the bottom slag and fly ash does not assume a linear relationship with their respective boiling points. The smaller the diameter of the fly ash, the greater the enrichment factor of the trace elements. The tendency of variation of various trace elements with the decrease in fly ash diameter has been found to be not identical for different trace elements. **Key words:** trace elements, relative enrichment factor, migration law, pulverized coal-fired boiler

燃煤排放正构烷烃类有机化合物的特征与形成演化机理研究 = **An Investigation on the Characteristics of the Discharge of Normal Paraffin Organic Compounds During a Coal-burning Process and Their Related Formation/evolution Mechanism** [刊, 汉] / LIU Hui-yong, SUN Zhi-kuan (Thermal Energy Engineering Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084), SUN Jun-min, et al (Environment Protection Office under the Hunan Provincial Electric Power Co., Zhengzhou, China, Post Code: 450000) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(1). — 35 ~ 38

An analysis was conducted of the content distribution and characteristic changes of normal paraffin compounds discharged during the process of flue-gas temperature reduction at Yunnan Yangzonghai Power Plant, Guizhou Guiyang Power Plant and the Experimental Power Plant of Beijing Tsinghua University. The above-mentioned content distribution and characteristic changes identified during the analysis were compared with those in the aerosol sample taken at the flue duct leeward side. After an investigation the authors hold that the formation and evolution of the normal paraffin compounds during a coal-burning process represents an important formative stage of complicated organic pollutants. In addition, the mechanism of the change of molecular characteristics in the process of coal burning and flue gas temperature reduction constitutes a major distinguishing feature specific to a free radical polymerization and cracking. **Key words:** normal paraffin, formation and evolution