

煤粉细度对一次颗粒物特性的影响研究

吕建燚¹, 李定凯²

(1. 华北电力大学环境科学与工程学院, 保定 071003; 2. 清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要:以 3 种不同细度的煤粉在沉降炉中做燃烧实验, 利用 8 级 Andersen 粒子撞击器分级并捕集燃烧后的一次颗粒物, 研究煤粉细度对煤粉燃烧后一次颗粒物特性的影响. 结果表明, 煤粉越细, 燃烧后生成的颗粒物也越细, PM_{10} 的排放量均随着煤粉细度的减小而增大, PM_{10} 的量由粗煤粉和中煤粉的 13 mg/g 左右增大到了细煤粉的 21 mg/g; $PM_{2.5}$ 的量由粗煤粉的 2 mg/g 增大到了细煤粉的 8 mg/g. 煤粉细度对煤粉燃烧后生成的总灰成分及含量影响不大, 但对分级颗粒物的外观形貌影响较大. 煤粉细度减小, 痕量元素的 R_{EE} 增大. R_{EE} 值大小的排列顺序依次为 $Pb > Cr > Zn > Cu > Ni$. 细煤粉生成的颗粒物中有毒痕量金属元素的含量更高. 元素的挥发能力不受煤粉细度影响, 但其挥发程度受煤粉细度影响却不同. 细煤粉燃烧比粗煤粉燃烧具有更大的环境危害性.

关键词:煤粉燃烧; 颗粒物; 排放特性; 富集特性; 煤粉细度

中图分类号: X513; X701.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-1944-05

Coal Fineness Effect on Primary Particulate Matter Features During Pulverized Coal Combustion

LÜ Jian-yi¹, LI Ding-kai²

(1. School of Environmental Science and Technology, North China Electrical Power University, Baoding 071003, China; 2. Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Three kinds of coal differed from fineness were burned in a laboratory-scale drop tube furnace for combustion test, and an 8-stage Andersen particle impactor was employed for sampling the primary particulate matter (PM), in order to study coal fineness effect on primary PM features during pulverized coal combustion. It has been shown that the finer the coal was, the finer the PM produced. PM_{10} emission amount augmented with coal fineness decreased, and the amount of PM_{10} increased from 13 mg/g to 21 mg/g respectively generated by coarse coal and fine coal. The amount of $PM_{2.5}$ increased from 2 mg/g to 8 mg/g at the same condition. Constituents and content in bulk ash varied little after three different fineness coal combustion, while the appearance of grading PM differed visibly. The value of R_{EE} increased while the coal fineness decreased. The volatility of trace elements which were investigated was $Pb > Cr > Zn > Cu > Ni$ in turn. The concentration of poisonous trace elements was higher which generated from fine coal combustion. The volatilization capacity was influenced little by coal fineness, but the volatilization extent was influenced differently by coal fineness. Fine coal combustion affects worse environment than coarse coal does.

Key words: pulverized coal combustion; particulate matter; emission features; enrichment feature; coal fineness

由于可吸入颗粒物对人体健康和生存环境造成的不利影响, 使其越来越成为人类关注和重点研究的对象^[1]. 研究表明, 煤粉特性及燃烧条件都会对颗粒物的生成产生影响^[2]. 就煤粉细度对煤粉燃烧生成的一次颗粒物特性的研究结果也不相同. Yoshihiko 等^[3]研究了 3 种不同粒径的煤粉在沉降炉中燃烧后一次颗粒物的粒径分布和颗粒组成. 结果表明, 3 种粒径范围内的煤粉燃烧后, 较大粒径的煤粉形成的 PM 为单峰分布; 较细煤粉燃烧后, 其 PM 呈双峰分布, 且所生成颗粒物的组成也不同. 刘建忠等^[4]对现场电除尘器前后飞灰采样研究表明, 煤粉细度与排放的细灰组成相对应, 煤粉越细, 燃烧后的飞灰也越细, 排放的灰中细颗粒物的含量也越高. 欧阳中华等^[5]也认为, 煤粉细度对重金属元素在燃烧中的行为有较大的影响, 煤粉越细, 重金属元素在细

微粒子上富集的越厉害. 但 Constance 等^[6]研究报道指出, 煤粉的细度对燃烧过程中元素的蒸发影响不大. 笔者等^[7]曾在实验室沉降炉中对 2 种不同粒径的煤粉做燃烧实验, 分析了其一次颗粒物的粒径分布及生成机理. 为了更进一步地揭示煤粉细度对一次颗粒物特性的影响, 本文对 3 种细度煤粉燃烧后的一次颗粒物的粒度分布、排放特性、颗粒组成及痕量重金属元素的富集特性等进行了系统的研究.

1 材料与方法

1.1 实验煤粉及实验系统

收稿日期: 2006-09-20; 修订日期: 2006-12-20
基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB211600)
作者简介: 吕建燚(1972~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为煤的清洁燃烧及大气污染控制, E-mail: lujianyi@tsinghua.org.cn

实验煤粉的特性及实验系统如文献[7]所述.为了描述煤粉的细度,在本研究中,引用 R_{90} 作为区分煤粉粒径大小的参数. R_{90} 是电厂中用以表示煤粉细度的参数,表示大于 $90\text{ }\mu\text{m}$ 的煤粉的量占总煤粉量的百分比.将实验煤粉分成 3 部分,在实验室条件下用 Pulverizer 14 型磨煤机磨制后,用 Malvern Mastersizer 2000 激光粒度分析仪对煤粉粒径进行测定,将测得的 R_{90} 为 26.79% 的煤粉称为粗煤粉; R_{90} 为 11.87% 的称为中煤粉, R_{90} 为 1.88% 的称为细煤粉.

实验采用套管式层流沉降炉与 8 级 Andersen 粒子撞击器联用的系统完成煤粉的燃烧和一次颗粒物的分级采样过程.沉降炉内采用氧化性气氛,炉温 1100°C .燃烧后的一次颗粒物经套管式取样枪冷却,并经空气再冷却和稀释后,用 Andersen 粒子撞击器分级并捕集.在 Andersen 粒子撞击器前面装有预分离器,预分离器在给定实验条件下可以收集到 $13.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上的颗粒物,其余的颗粒物随气流进入撞击器,按空气动力学粒径大小收集在各级滤膜上.对上述 3 种细度的煤粉进行研究,为叙述方便,分别以 D、A、E 来代表这 3 种实验条件.

1.2 实验过程及样品处理

实验前,取出与安德森仪器配套的滤膜,烘干 2 h,然后放在干燥器皿中,0.5 h 后取出,与撞击器每一级的十字压片和金属圆盘一起称重.按照特定的次序将滤膜安装至安德森粒子撞击器里,为防止实验准备阶段滤膜吸湿,将撞击器封存于塑封袋中待用.

将采样头、预分离器、撞击器、采样枪组装在一起,连接采样枪、冰浴冷却箱、控制箱.打开控制箱,按照实验工况设定的采样程序,开始采样.

采样结束后,小心拆下预分离器和撞击器,收集预分离器中的样品.然后按照拆卸次序,将撞击器每一级的十字压片、滤膜、金属圆盘放置于预先清洗并烘干称重的称量瓶中,烘干 2h 后取出,放置于干燥器皿中,冷却后称重,根据前面所述的已称重所得到的数据,可获知每一级滤膜上所收集到的样品的重量.将样品装入塑封袋保存,以防止样品散失和灰尘侵入而产生分析误差,待做后续分析.

煤粉燃烧后的一次颗粒物经预分离器后,最终将粒径小于 $13.6\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒分级并收集在 8 级滤膜上(共 9 级,第 1 级不装滤膜,用于分布气流).根据燃烧工况和采样条件,分级后从第 2 级至第 9 级的颗粒物粒径为 a: $>9.4\text{ }\mu\text{m}$; b: $6.4\sim9.4\text{ }\mu\text{m}$; c: $4.3\sim$

$6.4\text{ }\mu\text{m}$; d: $2.8\sim4.3\text{ }\mu\text{m}$; e: $1.4\sim2.8\text{ }\mu\text{m}$; f: $0.87\sim1.4\text{ }\mu\text{m}$; g: $0.59\sim0.87\text{ }\mu\text{m}$; h: $0\sim0.59\text{ }\mu\text{m}$.

2 结果与讨论

2.1 一次颗粒物的粒度分布特性

将 8 级滤膜上收集的颗粒物样品称重,总重量为 M_t .将每一级滤膜上样品的重量 M_i 与 M_t 相比后,对应滤膜分级的粒径范围,得到一次颗粒物粒径与质量的分布关系,如图 1 所示.粗煤粉燃烧后形成的分级颗粒物中(曲线 D),前 4 级 a~d 滤膜上收集到的 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 以上的颗粒物占到了 M_t 的 85%,其中 $6.4\sim9.4\text{ }\mu\text{m}$ 粒径范围内的灰量最大,而后 4 级收集到颗粒物所占的质量份额甚少;细煤粉燃烧后(曲线 E),产生的颗粒物的分布曲线与粗煤粉的不同,峰值向小粒径方向偏移,在 $2.8\sim4.3\text{ }\mu\text{m}$ 粒径范围内出现峰值,主要部分的颗粒物分布在粒径范围 $1.4\sim6.4\text{ }\mu\text{m}$ 之间.这说明细煤粉燃烧比粗煤粉燃烧生成了相对更多的细颗粒物.2 种煤粉燃烧后粒度分布的最大区别在于细煤粉生成了 $0.87\sim1.4\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.4\sim2.8\text{ }\mu\text{m}$ 2 个粒径范围内大量的细颗粒,而粗煤粉生成的此粒径范围内的颗粒物却甚少.

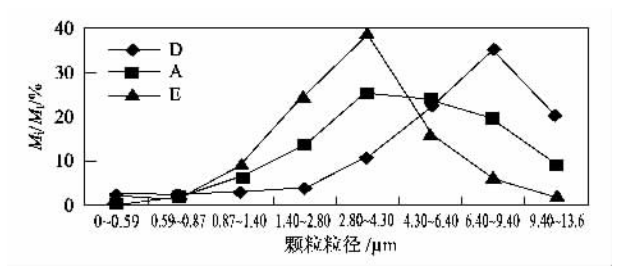


图 1 一次颗粒物质量-粒径分布
Fig.1 Relationship of PM mass and size distribution

另外,对分级粒径较大的 a、b、c 3 个粒径范围内的颗粒物来说,D 曲线显示有较高的含量,E 曲线中相应的颗粒物的质量份额却随粒径增大而减小.中煤粉燃烧后生成的颗粒物的粒度分布曲线(A 曲线)与 E 曲线有较为相似的分布趋势,在 $2.8\sim4.3\text{ }\mu\text{m}$ 粒径范围内出现峰值,但峰值不甚明显,曲线相对比较平缓.在峰值的左右两侧,分布曲线分别介于 D 曲线和 E 曲线之间.说明中煤粉燃烧产生的细颗粒的相对量比细煤粉产生的少,比粗煤粉产生的多;反之,中煤粉燃烧产生的粗颗粒的相对量比粗煤粉产生的少,比细煤粉产生的多.对于最末 2 级 g 和 h,收集到的是粒径小于 $0.87\text{ }\mu\text{m}$ 的亚微米颗粒,质量份额都甚微.由图 1 所示,细煤粉生成了 $0.87\sim1.4$

μm 和 $1.4 \sim 2.8 \mu\text{m}$ 2 个粒径范围内大量的细颗粒, 中煤粉的次之, 而粗煤粉生成的此粒径范围内的颗粒物却甚少.

2.2 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_1 的排放特性

本研究中将采集的 $9.4 \mu\text{m}$ 以下的颗粒物近似表示为 PM_{10} , $2.8 \mu\text{m}$ 以下的颗粒物表示为 $\text{PM}_{2.5}$, $1.4 \mu\text{m}$ 以下的颗粒物表示为 PM_1 . 将每次燃烧后的 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_1 的重量与每次燃烧所用的实验煤粉量相比, 即可得到基于煤粉质量的 PM_i (PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_1) 的排放量, 如图 2 所示. 由图 2 看出, 随着煤粉细度减小, PM_i 的排放量均明显增加. PM_{10} 的量由粗煤粉和中煤粉的 13 mg/g 左右增大到了细煤粉的 21 mg/g , 增加了约 60% ; $\text{PM}_{2.5}$ 的量增加显著, 中煤粉比粗煤粉翻了 1 倍, 而细煤粉比中煤粉又翻了 1 倍, 由粗煤粉的 2 mg/g 增大到了细煤粉的 8 mg/g ; 就 PM_1 而言, 中煤粉也比粗煤粉的量, 且细煤粉比粗煤粉增大了 1 倍. 所以整体比较来说, 细煤粉燃烧比粗煤粉燃烧生成更多的 $\text{PM}_{2.5}$, 细煤粉燃烧比粗煤粉燃烧具有更大的环境危害性.

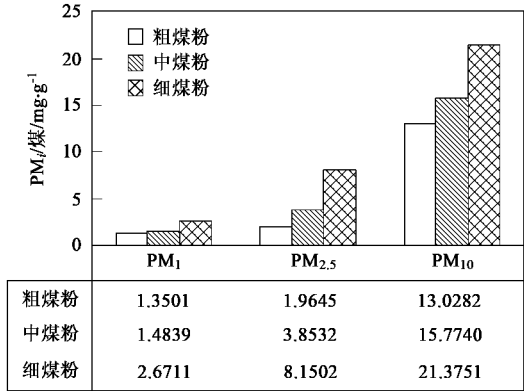


图 2 基于煤粉量的 PM_i 排放量

Fig.2 PM_i emission amount based on coal mass

2.3 $\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 的特性

本研究借助于 Rosin-Rammler 分布函数 (R-R), 结合 PM 的粒径-质量分布关系, 归一化处理后, 得到待定参数 α 、 β , 然后用 R-R 分布函数拟合实验数据, 得到两者的相关性系数 γ^2 . 所得结果列于表 1 中. 由结果来看, D 和 A 条件下的实验值和计算值均有很好的拟合性质, 计算得到的相关系数均在 0.985 以上, 说明这 2 种煤粉燃烧后的分级颗粒物的分布很好地符合了 R-R 分布函数. 对于 E 曲线, 计算得到的相关系数为 0.946, 相关性稍差, 表明以 R-R 函数来描述细煤粉燃烧后颗粒物的粒径分布会

产生一些误差.

通过拟合的 R-R 分布函数计算 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_1 的质量筛下累计分布值, 得到 3 种条件下 PM_{10} 中 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_1 的占有率 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ 以及 $\text{PM}_{2.5}$ 中 PM_1 的占有率 $\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}$. 结果也列于表 1 中. 由表 1 的结果比较来看, $\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}$ 的结果比较接近, 都在 21% 左右. 而 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 的值随着煤粉细度减小而增大, “E” 的 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 值较 “D” 的值高出了 1 倍, 说明随着煤粉细度减小, 细颗粒物的排放量大幅度增加. 另外, $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ 的值也随着煤粉细度的减小而呈现出增大的趋势. 表明煤粉颗粒越细, 直接转化的细颗粒物的相对量越多; 而且, 蒸气的扩散阻力减小, 蒸气量增大, 凝结后形成的亚微米颗粒物量增多.

表 1 R-R 参数及相关计算结果

Table 1 R-R parameter and relative results

条件	α	β	γ^2	$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$	$\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}$	$\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$
D	0.059 1	1.702	0.989 8	0.232	0.222	0.052
A	0.080 9	1.910 2	0.985 0	0.373	0.209	0.078
E	0.105 1	1.931 7	0.945 6	0.460	0.217	0.099

2.4 形貌及组成特性

XRF 检测的 3 种细度煤粉燃烧后, 收集在预分离器中的一次颗粒物的主要成分和含量如图 3 所示. 由图 3 看出, 3 种情况下生成的一次颗粒物的主要成分和含量均变化不大, 都是以 SiO_2 为主要成分, 其次是 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 等. 说明煤粉细度对煤粉燃烧后生成的总灰成分及含量影响不大. 另外, XRF 也检测到了一次颗粒物中 Pb、Ba、V、Cr 等痕量元素, 由于含量甚微, 未在图 3 中示出.

煤粉细度对分级颗粒物外观形貌影响较大. 粗煤粉生成的颗粒个体轮廓比较明显, 颗粒表面较光滑, 上面沉积有细小的颗粒; 而细煤粉生成的颗粒极不规则, 在颗粒的表面粘附着大量的细颗粒物, 或由大小形状不同的细颗粒聚结在一起形成块状的颗粒. 这是由于不同细度的煤粉在燃烧过程中经历了不同的转化过程所致^[7].

2.5 痕量重金属元素的富集特性

本研究借助于 ICP-AES 检测了 3 种条件下, 分级颗粒物上 Cr、Ni、Pb、Cu、Zn 5 种重金属痕量元素的含量, 以探讨痕量元素富集特性与煤粉细度的关系. 为了能够达到仪器检测限, 将 8 级分级颗粒物合并为 5 级, 分别为 a、b、c、d、e + f 5 级进行研究.

图 4 示出了 3 种细度煤粉燃烧后各元素在分级

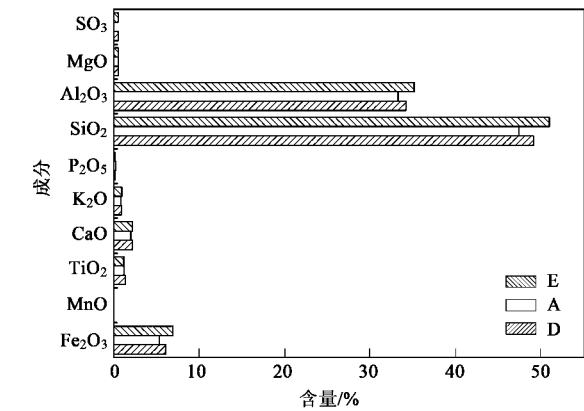


图3 预分离器中一次颗粒物的成分及含量

Fig.3 Composition and concentration of PM in preseparator

颗粒物中的含量变化的情况. E 条件下, 即细煤粉燃烧后分级颗粒物中各金属元素的含量, 与 A 条件下相比, 均有较为显著的增加, 各元素浓度值增大了近一半以上. D 条件下的元素浓度值比 A 条件下的却有较大幅度的降低. 由此可见, 随着煤粉细度减小, 煤粉燃烧后生成的颗粒物中痕量元素的含量增大. 颗粒物中痕量元素的含量与煤粉样品的粒径大小呈负相关关系. 根据 D 条件和 E 条件下的颗粒物外观形貌分析, E 条件下的颗粒物为结构疏松、由小颗粒聚结形成的聚团; 而 D 条件下的同级颗粒物为结构单一、独立的颗粒物个体. 所以煤粉粒径减小, 在燃烧过程中元素蒸气由矿物质内部及焦炭内部往外扩散的阻力减小, 使得元素蒸发的速度加快, 从而增大了元素蒸气冷凝后沉积和富集在颗粒物表面的含量.

由于以分级颗粒物中痕量元素的含量进行比较, 不能体现痕量元素的挥发和富集特性. 为了表征痕量元素在不同粒径颗粒物中的富集、挥发趋势, 本研究定义痕量元素的相对富集率为 R_{EE} , 其表达式为:

$$R_{EE} = \frac{(c_{ij})_m}{(c_i)_{Amin}}$$

式中, $(c_{ij})_m$ 表示 m 条件下 (分别为 D、E) i 元素在第 j 级 (j 为 a、b、c、d、e + f) 颗粒物中的含量, $(c_i)_{Amin}$ 表示 A 条件下 5 级颗粒物样品中 i 元素的最小含量.

计算结果显示, D、A、E 3 种条件下, 随着煤粉 R_{90} 减小, R_{EE} 逐渐增大. E 条件下 (细煤粉燃烧) 颗粒物中痕量元素的相对富集率 R_{EE} 最大, 其中, Pb、Cr 的 R_{EE} 值最大达到 2.8; Zn 的 R_{EE} 值达 2.1, 其次为 Cu 和 Ni, 约为 1.9, 按 R_{EE} 值大小的排列顺序依次为

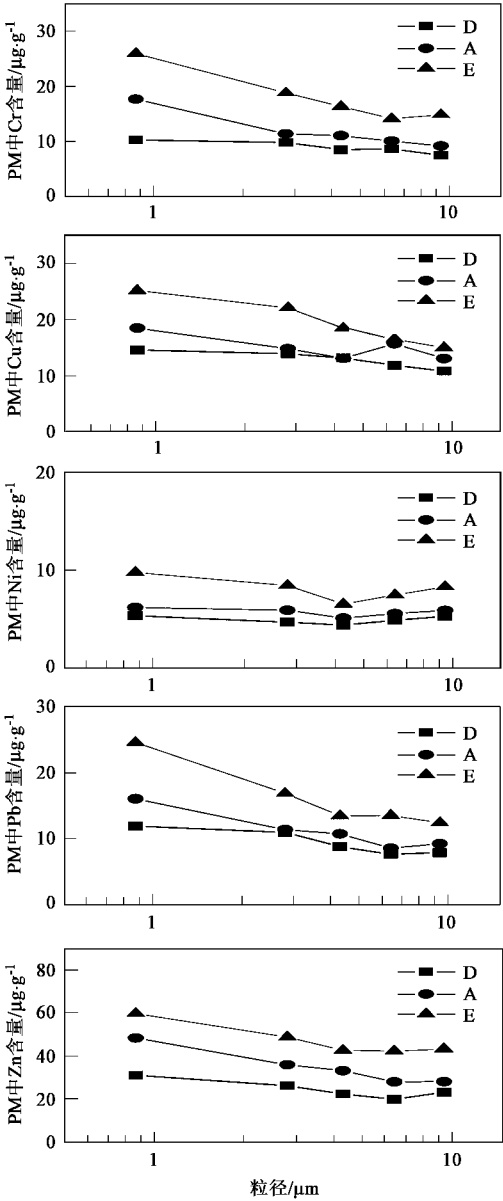


图4 分级颗粒物中痕量元素的含量

Fig.4 Trace elements concentration in grading PM

$Pb > Cr > Zn > Cu > Ni$. 因为 Pb 在烟气中主要以 $PbCl_2$ 的形式存在, 而 $PbCl_2$ 的熔点仅为 $950^{\circ}C$ ^[8]. 就 Cr 在煤中的存在形式目前有 2 种观点: 1 种认为 Cr 在煤中主要与有机质结合在一起; 另 1 种观点认为 Cr 在煤中主要与矿物质结合在一起. Huggins 等^[9]借助于 XAFS 对美国的几种煤研究也表明, Cr 在煤中同时以 2 种形式存在, 1 种是与伊利石结合的 Cr^{3+} , 另 1 种是与煤质素结合的 $CrO(OH)$. 而与有机质结合的 Cr 易于挥发; Zn 的熔点在 $907^{\circ}C$, Cu、Ni 的熔点较高. 所以, R_{EE} 值的排列顺序与元素或元素化合物的熔点高低顺序基本吻合. D 条件下的 R_{EE} 值与 E、A 的相比, 结果较小, 其值分布在 1 ~ 1.4 之间, R_{EE}

值的大小也呈现与 E 相同的顺序.表明元素的挥发能力不受煤粉细度影响,但其挥发程度随煤粉细度不同而不同.煤粉越细,燃烧中元素的蒸发越强烈,凝结后有更大程度的富集.

2.6 煤粉的环保细度

笔者在文献[7]中根据研究结果提出了煤粉环保细度的概念.本研究结果也表明:随着煤粉细度减小,PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁ 的排放量均明显增加.而且细煤粉生成的颗粒物中有毒痕量金属元素的含量也更高.这种富有有毒金属元素的大量的细粒子排放至大气中,无疑会给人体健康带来更大的危害.所以说,细煤粉燃烧比粗煤粉燃烧具有更大的环境危害性.从可持续发展的角度来看,在工程应用的煤粉制备时,除了考虑煤粉的经济细度,还应当考虑煤粉的环保细度.

3 结论

(1)颗粒物的排放量与煤粉的细度相对应,煤粉越细,燃烧后产生的颗粒物也越细,PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁ 的排放量均随着煤粉细度的减小而增大,尤其 PM_{2.5} 的量增大显著.

(2)煤粉细度对煤粉燃烧后生成的总灰成分及含量影响不大,但对分级颗粒物的外观形貌影响较大.

(3)煤粉细度减小,痕量元素的 R_{EE} 增大.细煤粉生成的颗粒物中有毒痕量金属元素的含量更高.

(4) R_{EE} 值的排列顺序与元素或元素化合物的熔点高低顺序基本吻合.元素的挥发能力不受煤粉细度影响,但其挥发程度随煤粉细度不同而不同.

(5)细煤粉燃烧比粗煤粉燃烧具有更大的环境

危害性.工程应用的煤粉制备中,应考虑煤粉的环保细度.

致谢:本研究承北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室开放课题(2006-2)资助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 吕建臻,李定凯.可吸入颗粒物研究现状及发展综述[J].环境保护科学,2005,31(2):5~8.
- [2] Quann R J, Neville M, Janghorbani M, *et al.* Mineral matter and trace element vaporization in laboratory pulverized coal combustion system[J]. Environ Sci Technol, 1982,16(11):776~781.
- [3] Yoshihiko Ninomiya, Lian Zhang, Atsushi Sato, *et al.* Influence of coal particle size on particulate matter emission and its chemical species produced during coal combustion [J]. Fuel Processing Technology, 2004,85: 1065~1088.
- [4] 刘建忠,范海燕,周俊虎,等.煤粉炉 PM₁₀、PM_{2.5}排放规律的试验研究[J].中国电机工程学报,2003,23(1):145~149.
- [5] 欧阳中华,曾汉才,陆晓华,等.煤燃烧产生的细微粒子中重金属元素富集性的试验研究[J].燃烧科学与技术,1996,2(2):111~120.
- [6] Constance L Senior, Lawrence E Bool III, Srivats Srinivasachar, *et al.* Pilot scale study of trace element vaporization and condensation during combustion of a pulverized sub-bituminous coal[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63:149~165.
- [7] 吕建臻,李定凯.不同粒径煤粉燃烧后一次颗粒物的特性研究[J].热能动力工程,2005,20(5):513~516.
- [8] Vassileva Stanislav V, Eskenazy Greta M, Vassileva Christina G. Behavior of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal[J]. Fuel Processing Technology, 2001,72(2):103~129.
- [9] Huggins F E, Shah N, Huffman G P, *et al.* Mode of occurrence of chromium in four US coals[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63:79~92.