

研究论文

煤粉密度对燃煤过程中颗粒物形成特性的影响

刘小伟, 姚 洪, 蔡攸敏, 于敦喜, 周 科, 徐明厚

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 通过浮选实验先将典型烟煤分成高、中、低 3 个密度段, 然后对 3 种不同密度原煤在沉降炉内进行热解和燃烧实验, 研究原煤密度对颗粒物形成机理和特性的影响。实验采用低压撞击器 (LPI) 把颗粒物按不同粒径大小从 $0.03\sim 10.0\ \mu\text{m}$ 共分 13 级, 分别采集燃烧后的可吸入颗粒物。实验结果显示: 低密度原煤对颗粒物形成的贡献最大, 中密度次之, 高密度最小; 低密度原煤所含矿物质粒度最小, 形成的焦的膨胀率、总孔体积和 BET 表面积最大; 高密度原煤所含矿物质粒度最大, 形成的焦的膨胀率、总孔体积和 BET 表面积最小; 中密度原煤介于两者之间; 3 种密度原煤燃烧后形成的 PM_{10} 颗粒物元素构成的相同点是: 对于亚微米颗粒物, 元素 S + 碱金属元素 + 其他元素 > 难熔元素; 对于超微米颗粒物, 难熔元素占 80% 以上, 远远大于其他三类元素。

关键词: 煤燃烧; 颗粒物; 浮选; 焦; 元素构成

中图分类号: TK 16

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 10-2567-06

Effect of density fractionation on formation characteristics of particulate matter during coal combustion

LIU Xiaowei, YAO Hong, CAI Youmin, YU Dunxi, ZHOU Ke, XU Minghou

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: A Chinese bituminous coal was firstly separated into three density fractions, heavy ($>2.0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), medium ($1.4\text{--}2.0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) and light ($<1.4\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) by using the float-sink method. Next, the combustion and pyrolysis of each density fraction were carried out in a laboratory-scale drop tube furnace to understand the emission, elemental composition and formation mechanism of inhalable particulate matter (PM_{10}). PM_{10} was collected with a 13 stages low pressure impactor (LPI) having aerodynamic cut-off diameter ranging from $10.0\ \mu\text{m}$ to $0.03\ \mu\text{m}$ for a size-segregated collection. The experimental results indicated that density affected PM_{10} emission significantly in combustion, and decreasing coal density led to the formation of more PM_{10} . The mineral particle size of the light fraction was the smallest and that of the heavy fraction was the largest. The swelling ratio, total pore volume and BET surface area of char produced from each fraction were different. Those from the light fraction were the largest and those from the heavy fraction were the smallest. The elemental composition of PM_{10} collected from each density fraction had the same trend. In the submicron particulate matter (PM_1): element S + alkali metals + others > refractory metals; in the supermicron particulate matter (PM_{1-10}): the mass percent of refractory metals were greater than 80% and exceeded other three types of element.

Key words: coal combustion; particulate matter; float-sink method; char; elemental composition

2006-12-11 收到初稿, 2007-02-07 收到修改稿。

联系人: 徐明厚。第一作者: 刘小伟 (1981—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2002CB211602); 国家自然科学基金项目 (50325621)。

Received date: 2006-12-11.

Corresponding author: Prof. XU Minghou. E-mail: mhxu@hust.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2002CB211602) and the National Natural Science Foundation of China (50325621).

引 言

燃煤是可吸入颗粒物 PM₁₀ (空气动力学直径小于 10 μm 的颗粒物) 的一个重要来源。由于这些可吸入颗粒物的表面易于富集大量有毒、有害重金属元素, 对人体健康具有极大危害, 并对环境造成污染, 因此, 颗粒物的形成和控制问题引起了国内外许多学者的关注。从已有的文献来看, 大部分学者都认为, 燃煤过程中颗粒物的形成是一个十分复杂的物理化学过程, 其形成途径很多, 但是主要形成途径有以下 4 种: (1) 焦炭的破碎, 焦膨胀并破碎后造成部分细小矿物质颗粒不经过物理或化学变化直接转化成大量 1 μm 以上的颗粒物^[1-2]; (2) 原煤中的内在矿物质在高温过程中, 会发生不同程度的聚合^[3-5], 这也是颗粒物形成的主要途径之一; (3) 易挥发的金属元素, 包括碱金属和大量的重金属, 初始时在燃烧火焰中挥发, 生成的蒸气随尾部温度降低后经过成核、冷凝, 凝结形成小于 1.0 μm 的颗粒^[6-7]; (4) 原煤中也含有大量的外在矿物质, 它们中的一小部分在高温时会发生破碎形成颗粒物^[8]。

尽管国外学者已对燃煤过程中颗粒物形成做了一些研究, 但是几乎都是采用筛分后原煤做实验, 使得对机理解释模糊不清楚。而本文引入浮选法先分选不同密度原煤, 将原煤分成高、中、低 3 个不同密度, 高密度原煤以外在矿物质为主, 中密度原煤富含内在矿物质, 低密度原煤主要为有机质, 含少量内在矿物质; 然后对不同密度原煤形成颗粒物的机理、粒径分布和化学成分做了分析。揭示了以前原煤燃烧实验未能发现的颗粒物形成的新特性。

1 实 验

1.1 浮选实验

煤种采用典型烟煤。用四氯化碳、苯和三溴甲烷分别按一定的体积比混合后, 配制成密度为 1.4、2.0 g·cm⁻³ 的比重液^[9-13]。将煤粉连续浮选成密度小于 1.4 g·cm⁻³、1.4~2.0 g·cm⁻³、大于 2.0 g·cm⁻³ 3 个低、中、高密度段, 文中分别用 C1、C2 和 C3 表示。工业分析和元素分析数据如表 1 和表 2 所示。低、中、高 3 个密度段占原煤总质量的百分比分别为 30.28%、58.52%、11.20%。

表 1 煤样工业分析 (干燥基)

Table 1 Proximate analysis

Coal	V _d /%	A _d /%	FC _d /%
C1	27.33	4.34	68.33
C2	21.37	28.92	49.71
C3	16.53	79.48	3.99

表 2 煤样元素分析 (干燥基)

Table 2 Ultimate analysis

Coal	C/%	H/%	N/%	(S+O)/%
C1	81.33	5.41	1.42	7.50
C2	56.10	3.19	0.93	10.86
C3	6.65	0.49	0.19	13.19

1.2 燃烧实验

燃烧实验主要收集可吸入颗粒物。燃烧实验装置主要包括沉降炉、微量给粉器、旋风分离器、低压撞击器 (LPI)。微量给粉器采用日本 Sankyo Piotech 公司产品, 能够保证均匀稳定的给粉量; 煤粉在沉降炉内燃烧完全以后, 烟气夹杂着固体颗粒物经过带有 N₂ 保护气和水冷却装置的采样管, 然后经过切割粒径是 10.0 μm 的旋风分离器, 最后进入低压撞击器 (LPI) 并被分成不同大小的粒径范围。旋风分离器的主要作用是去除掉大于 10.0 μm 的颗粒; 低压撞击器可以把颗粒物按粒径大小不同分成 13 级, 其空气动力学直径分别是 0.0281、0.0565、0.0944、0.154、0.258、0.377、0.605、0.936、1.58、2.36、3.95、6.60、9.80 μm。燃烧实验过程中, 给粉量为 0.2 g·min⁻¹; 炉膛温度是 1400℃; 炉内燃烧气氧含量是 20%, 即 N₂/O₂ 体积比为 4:1; 低压撞击器 (LPI) 每级基片收集量不能超过 1 mg, 以免颗粒反弹引起误差。

1.3 热解实验

热解实验主要收集煤焦颗粒。热解实验装置包括沉降炉、微量给粉器和玻璃纤维滤筒收集装置。热解实验过程中为全氮气气氛, 实验温度和给粉量同 1.2 节。

1.4 样品分析

低温灰制备在英国 EMITECH 公司生产的 K1050X 型等离子体低温灰化仪上进行; 粒度测试在英国 MALVERN 公司生产的 MNM5004 型激光粒度分析仪上测得; 焦样品的孔体积和比表面测试

在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2000 型比表面与孔径测定仪上测得；可吸入颗粒物质量粒径分布是用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的百万分之一天平称重；可吸入颗粒物成分测试在美国 EDAX 公司生产的 X 射线荧光光谱仪上测得。

2 结果与讨论

2.1 PM_{10} 粒径分布

不同密度的原煤燃烧生成的颗粒物粒径分布如图 1 所示。3 种密度原煤燃烧生成的颗粒物粒径分布都是相似的双峰分布。大粒径峰值处在 $4.0 \mu\text{m}$ 左右，小粒径峰值处在 $0.1 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 左右。在本文中，一部分粒径 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 的颗粒物在下文中称作 PM_{1-10} ； $< 1.0 \mu\text{m}$ 的称作 PM_1 。根据前面叙述的不同形成途径， PM_{1-10} 主要是由于煤焦破碎内在矿物质直接转化或聚合形成，或为外在矿物质破碎形成；而 PM_1 则是由于易挥发元素挥发冷凝形成的。

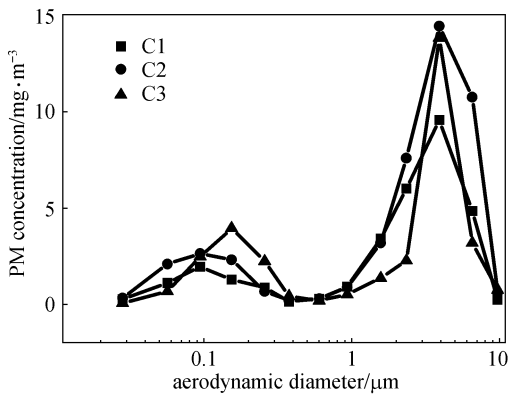


图 1 PM_{10} 粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of PM_{10}

2.2 原煤密度对 PM_{10} 排放量的影响

3 种密度原煤燃烧后 PM_{10} 和 PM_1 占收集总灰量的质量分数如图 2 所示。收集总灰量是旋风分离器中灰质量 ($> 10.0 \mu\text{m}$) 和 LPI 中颗粒物质量 ($< 10.0 \mu\text{m}$) 之和。从图中可以看出，小密度原煤对颗粒物量的形成贡献最大，中密度次之，高密度最小。

为解释形成的原因，作者又做了一系列实验，最终认为造成这一现象的原因主要有以下几点。

(1) 小密度原煤所含矿物质的粒径最小，中密度次之，高密度最大。将 3 种密度原煤通过低温灰化仪灰化后，用激光粒度仪测试其颗粒粒度分布，

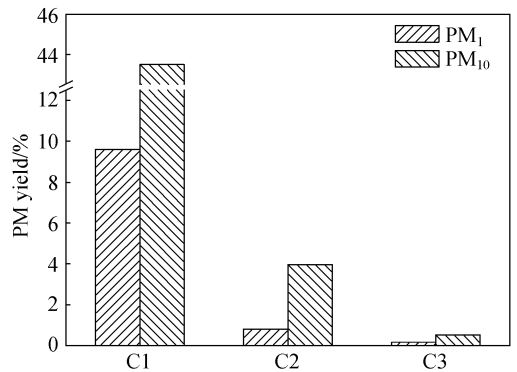


图 2 PM_1 和 PM_{10} 占总收集灰质量分数

Fig. 2 Mass percentage of PM_1 and PM_{10} of collected ash

实验结果如图 3 所示。矿物质粒径是决定燃烧后灰颗粒直径的重要影响因素之一。假设煤燃烧过程中，只通过无聚结和全聚结两种模式形成灰颗粒。当发生全聚结模式时，一个煤颗粒中所有矿物颗粒聚合在一起形成一个灰颗粒；当发生无聚结模式时，一个煤颗粒中所有矿物颗粒各自形成灰颗粒。很容易知道，这两种模式下矿物颗粒大小直接决定灰颗粒大小；而实际燃烧过程中，是介于两者之间的部分聚合模型，但是矿物质颗粒大小对燃烧后形成的灰颗粒大小同样重要。Kang^[14]做过矿物质粒径分布与灰颗粒粒径分布的实验，实验结果证明两者有很强的相关性。作者对原煤颗粒的粒径分布做了测试，结果如图 4 所示，不同密度原煤的粒径分布几乎相同。

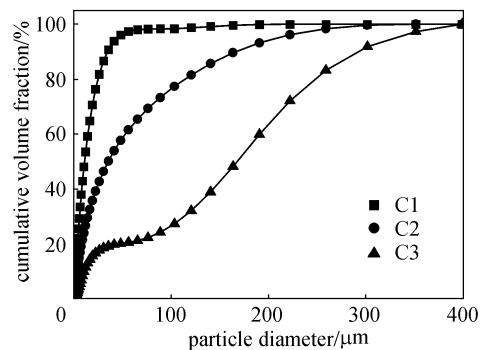


图 3 矿物质粒度分布

Fig. 3 Particle size distribution of mineral

(2) 由 3 种不同密度煤粉热解实验结果发现：低密度煤粉形成的焦，其膨胀率最大，中密度次之，高密度最大。焦炭破碎程度也是影响最终灰颗粒粒度分布的重要影响因素之一。焦炭破碎越剧烈，则内在矿物质彼此之间发生聚合的概率越小，

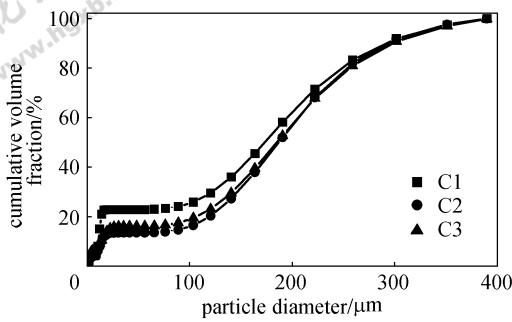


图 4 原煤颗粒粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of raw coal

因此最终灰颗粒粒度会变小,反之亦成立。在 1750K 的燃烧气氛中, Sarofim 等^[15]在实验室加热炉中采用烟煤和褐煤研究煤中矿物的物理演化,发现由于焦炭破碎单颗煤焦可以生成 3~5 个大于 10 μm 的灰粒, 200~500 个直径在 1~10 μm 范围内的灰粒, 因此提出焦炭破碎对于灰颗粒的形成具有重要意义。后来许多学者也证明了此观点。为了定量地了解煤粒在脱挥发分过程中的膨胀特性, 本文用平均膨胀率即焦的平均粒径与原煤平均粒径之比来做定量分析。膨胀率越大, 则焦颗粒破碎的可能性越大。如图 5 所示, 低密度煤粉形成的焦, 其膨胀率最大。

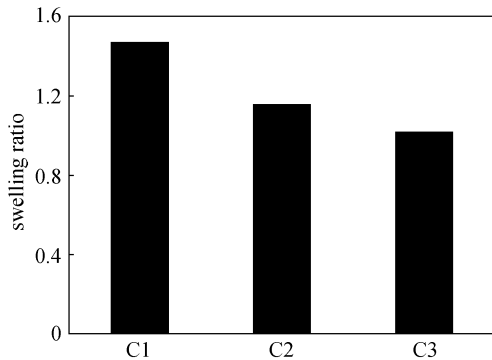


图 5 焦的平均膨胀率

Fig. 5 Swelling ratios of chars from density fractions of coal

(3) 对不同密度原煤形成的焦做比表面分析, 实验结果发现: 低密度煤粉形成的焦, 其总孔体积和 BET 表面积最大, 中密度次之, 高密度最大。影响焦炭破碎的因素很多, 但是其中最重要因素之一的就是孔隙率。Helble 等^[15]对焦炭孔隙结构与破碎之间的关系进行了详细的研究, 认为大孔隙率对焦炭的破碎过程具有十分重要的影响, 没有大孔, 焦炭不会破碎, 单颗焦炭就只会生成一颗灰

粒。3 种密度原煤形成的焦的孔体积和 BET 表面积如表 3 所示。实验结果也证明, 低密度原煤形成的焦更容易发生破碎。

表 3 焦的总孔体积和 BET 表面积

Table 3 BET surface area and total pore volume of char

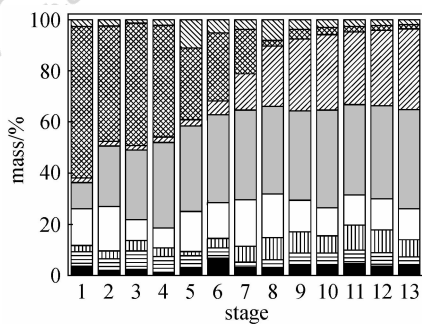
Char	Pore volume /cm ³ · g ⁻¹	BET surface area /m ² · g ⁻¹
C1	0.023	9.12
C2	0.016	6.37
C3	0.007	1.06

(4) 亚微米颗粒物主要是矿物元素气化后凝结形成, 因此, 主要有两个影响因素: 一是燃烧温度, 温度越高越有利于难熔元素的气化; 二是气氛, 还原性气氛比氧化性气氛更有利于难熔元素的气化。小密度煤粉主要含内在矿物质, 小密度煤粉生成的煤焦膨胀率大、空隙和比表面积大, 因而燃烧速度快、燃烧温度高, 更易促进内在矿物质的挥发。

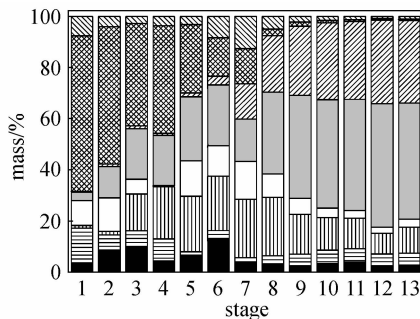
2.3 原煤密度对 PM₁₀ 元素构成的影响

本文对 3 种密度原煤燃烧后 PM₁₀ 的元素构成做了分析。其结果如图 6 所示。煤中的主要成灰元素可以分为 4 类: (1) 难溶性元素, 包括 Si、Al、Fe、Ca; (2) 碱金属元素, 包括 Na、K; (3) 元素 S, 假定在灰中与碱金属和碱土金属以硫酸盐的形式存在; (4) 其他元素, 包括 Mg、Mn、P 和痕量重金属元素等。

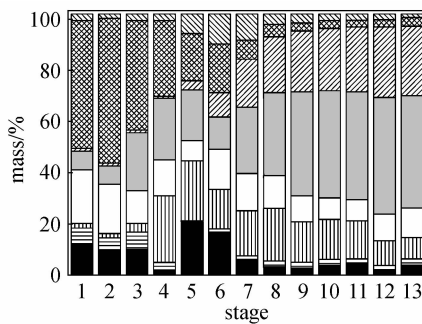
3 种密度原煤燃烧后颗粒物的元素构成其相同点是: 对于亚微米颗粒物, 元素 S+碱金属元素+其他元素>难熔元素; 对于超微米颗粒物, 难熔元素占 80% 以上, 远远大于其他 3 类元素。不同点是: 对于亚微米颗粒物, 难熔元素 Si 在 3 种密度原煤燃烧后形成的颗粒物中, 低密度最多, 中密度次之, 高密度最少。其在亚微米颗粒物中的平均质量分数依次为 28.16%、17.18%、16.74%。亚微米颗粒物主要是通过气化凝结形成, 因此元素 Si 在亚微米颗粒物中的含量可以反映出难熔元素气化程度。由于低密度原煤中有机碳含量高, 而矿物质含量少, 燃烧时容易在焦颗粒内部形成局部还原性气氛, 并且燃烧时颗粒表面温度会比较高, 因此, 低密度原煤燃烧时易发生气化, 高密度原煤燃烧时不易气化, 即更多的 Si 元素赋存在低密度原煤燃烧后的亚微米颗粒物中。



(a) C1



(b) C2



(c) C3

图 6 颗粒物元素构成

Fig. 6 Distribution of element in each fraction (particle size of 1—13 are 0.0281, 0.0565, 0.0944, 0.154, 0.258, 0.377, 0.605, 0.936, 1.58, 2.36, 3.95, 6.60, 9.80 μm , respectively)

■ Na; ▨ K; ▩ Fe; □ Ca; ▒ Si;
▤ Al; ▦ S; ▧ others

3 结 论

本文通过浮选实验先将典型烟煤分成高、中、低 3 个密度段, 然后对 3 种不同密度原煤在沉降炉内进行热解和燃烧实验, 研究原煤密度对颗粒物形成机理和特性的影响, 得出结论如下。

(1) 低密度原煤对可吸入颗粒物形成的贡献最大, 中密度次之, 高密度最小。

(2) 低密度原煤所含矿物质粒度最小, 形成的

焦膨胀率、总孔体积和 BET 表面积最大; 高密度原煤所含矿物质粒度最大, 形成的焦其膨胀率、总孔体积和 BET 表面积最小; 中密度原煤介于两者之间。

(3) 3 种密度原煤燃烧后形成的 PM_{10} 颗粒物元素构成的相同点是: 对于亚微米颗粒物, 元素 $\text{S} + \text{碱金属元素} + \text{其他元素} > \text{难熔元素}$; 对于超微米颗粒物, 难熔元素占 80% 以上, 远远大于其他三类元素。不同点是: 难熔元素 Si 在低密度原煤燃烧后形成的颗粒物中含量最大, 这证明了低密度原煤燃烧过程中难熔元素更易气化。

References

- [1] Yan L. CCSEM analysis of minerals in pulverized coal and ash formation modeling [D]. Newcastle: The University of Newcastle, 2000
- [2] Yu Dunxi (于敦喜), Xu Minghou (徐明厚). A computer simulation study of char fragmentation. *Proceedings of the CSEE (中国电机工程学报)*, 2005, **25** (9): 90-93
- [3] Nigel V Russell, Lily B Mendez, Fraser Wigley. Ash deposition of a Spanish anthracite: effects of include and excluded mineral matter. *Fuel*, 2002, **81** (5): 657-663
- [4] Yan L, Gupta R P, Wall T F. The implication of mineral coalescence behaviour ash formation and ash deposition during pulverized coal combustion. *Fuel*, 2001, **80** (5): 1333-1340
- [5] Tomeczek J, Palugniok H. Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion. *Fuel*, 2002, **81** (10): 1251-1258
- [6] Wayne S Seames. An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion. *Fuel Processing Technology*, 2003, **81** (2): 109-125.
- [7] Xu Minghou (徐明厚), Zheng Chuguang (郑楚光), Feng Rong (冯荣), et al. Overview of trace elements research in coal combustion process. *Proceedings of the CSEE (中国电机工程学报)*, 2001, **21** (10): 33-38
- [8] Yan L, Gupta, R, Wall T F. Fragmentation behavior of pyrite and calcite during high-temperature processing and mathematical simulation. *Energy & Fuels*, 2001, **15** (2): 389-394
- [9] Querol X, Klika Z, Weiss Z, Finkelman R B. Determination of elemental affinities by density fractionation of bulk coal samples. *Fuel*, 2001, **80** (1): 83-96
- [10] Zhuang Xinguo, Querol X, Plana F, Alastuey A. Determination of elemental affinities by density fractionation of bulk coal samples from the Chongqing coal district, Southwestern China. *Coal Geology*, 2003, **55** (2/3/4): 103-115
- [11] Senior C L, Zeng T, Che J, Ames M R. Distribution of

- trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density. *Fuel Processing Technology*, 2000, **63** (2/3): 215-241
- [12] Pusz S, Krzton A, Komraus J L, Martinez-Tarazona M R. Interactions between organic matter and minerals in two bituminous coals of different rank. *Coal Geology*, 1997, **33** (4): 369-386
- [13] Jianglong Yu, John Lucas, Vladimir Strezov, Terry Wall. Swelling and char structures from density fractions of pulverized coal. *Energy & Fuels*, 2003, **17** (5): 1160-1174
- [14] Shin-Gyoo Kang. Fundamental studies of mineral matter transformation during pulverized coal combustion; residual ash formation [D]. USA: Massachusetts Institute of Technology, 1981
- [15] Helble J J, Sarofim A F. Influence of char fragmentation on ash particle ash distributions. *Combustion and Flame*, 1989, **76**: 183-196

信息与交流

第十一届全国青年催化会议闭幕

第十一届全国青年催化会议 8 月 19~23 日在中国石油大学青岛校区召开。本届大会由中国化学会催化委员会主办, 中国石油大学和重质油国家重点实验室承办, 中国石油石化研究院大庆研究中心、中国石化洛阳石化工程公司研究院和中国石化齐鲁石化研究院协办。本届会议的主题是: “能源挑战与催化机遇”。从 1993 年开始, 我国成为石油净进口国, 2004 年中国取代日本成为仅次于美国的世界第二大石油消费国, 到 2006 年, 我国石油净进口量达到 1.6 亿吨, 占当年我国石油消费量的 35% 左右。目前, 中国已经成为世界石油需求增长的引擎。据国际能源署预测, 中国石油需求增长将占世界石油需求增长的 1/3。而我国的能源结构中, 煤炭占到接近 70%, 石油不到 25%。未来稳定的、长期的能源资源瓶颈成了影响中国未来经济可持续发展、能源安全保障、和谐社会建设的严峻挑战。在此基础上, 国家提出立足国内资源, 拓展国外资源, 提高能源利用效率, 加大新能源与可再生能源开发力度, 保障我国经济社会发展所需的能源需求。这一能源战略, 为青年催化学家提供了一个广阔而又富有挑战性的机遇。催化技术事关能源资源开发、转化与利用的方方面面, 是新能源与可再生能源开发的关键, 又是改善能源产品质量、提高能源利用效率的主要方式, 更是实现节能减排、资源循环利用的主要途径, 催化将在我国未来能源领域肩负非常关键的角色。如何创新思维方式, 瞄准国际学术前沿, 加强基础性、创新性课题的研究, 加快科研成果的转化, 不断提高能源资源综合利用水平, 增强全面、协调可持续发展能力, 保障能源安全与可持续发展, 为中华民族的伟大复兴做出更大的贡献, 将成为青年催化学家义不容辞的责任。在这一主题下, 此次会议应征稿件立足能源大背景, 涉猎传统能源(煤、石油与天然气)与催化, 新能源(生物、光、燃料电池与可再生能源)与催化, 催化新材料与新型催化剂, 新型催化反应与工程, 环境、生物和纳米催化技术与催化基础研究等主要领域, 基本涵盖了当今催化研究的热点领域。本届大会在恪守“能源挑战与催化机遇”这一主题的同时, 坚守青年催化学者这一主体, 全面展示了以青年催化学者为科研主体的催化界近两年来的学术成果, 实现了青年催化学家相互交流、相互学习、相互促进的目的, 体现了青年催化学家勇于将自己的科研兴趣与国家战略需求紧密结合的气魄, 促进了青年催化学家明晰新的起点, 确定发展方向, 在一定程度上扩大了青年催化学家的社会影响。

本届大会群星闪烁, 特点突出。主要表现在以下几个方面:

(一) 来自全国 20 个省市、自治区的科研、教学、生产、使用等单位的 500 多位代表提交论文 658 篇, 经过学术委员会的仔细审阅和认真讨论, 最后录用 629 篇稿件, 其中邀请大会报告 8 个, 分会报告 32 个, 口头报告 114 篇。本届会议适逢青年催化会议举办 20 周年, 早在 1987 年邓麦村、李灿等等筹办第一届会议时, 应征稿件仅 30 余篇, 本次会议收到 650 余篇, 是第一届论文总数的 30 倍。催化的发展, 可见一斑! 同时, 超过 500 余位青年催化学者同聚一堂, 探讨催化领域所面临的机遇、挑战及未来发展方向, 反映出青年催化学者能够将自己的科研兴趣与国家战略、学术前沿巧妙地结合起来, 这才是我国催化界的希望。中国化学会催化委员会主席、国际催化学会副主席李灿院士专门发来贺信。