

张凯, 龚本根, 田冲, 等. 燃煤细颗粒物排放实验及形成机理[J]. 煤炭学报, 2015, 40(11): 2696–2701. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.8010

Zhang Kai, Gong Ben-gen, Tian Chong, et al. Formation mechanisms of fine particles generated from coal combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(11): 2696–2701. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.8010

燃煤细颗粒物排放实验及形成机理

张凯¹, 龚本根², 田冲², 盘思伟¹, 李丽¹, 赵永椿²

(1. 广东电网有限责任公司电力科学研究院, 广东 广州 510080; 2. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 为了研究不同变质程度煤粉燃烧后细颗粒物排放特性及生成机理, 选取4种不同变质程度的煤, 在实验室滴管炉(DTF)上开展了燃煤细颗粒物排放的实验研究, 阐述了煤燃烧过程颗粒物形成机理, 分析了煤中外在矿物和内在矿物对细颗粒物生成的贡献。实验结果表明煤燃烧颗粒物排放呈三模态分布, 峰值分别0.05、0.5和5 μm左右; 煤的变质程度和温度对于颗粒物的三模态分布几乎没有影响; 温度促进细模态颗粒物的生成; 难熔元素, 如Al和Si在粗颗粒中明显富集; 易挥发元素如S在超细模态颗粒物中明显富集; 燃煤粗颗粒主要由煤中内、外在矿物的熔融聚合形成, 黏附在煤胞壁上的内在矿物在煤焦破碎过程中熔融聚合可能是形成中间模态中不规则形貌颗粒物的原因之一。

关键词: 煤燃烧; 细颗粒物; 排放特性; 形成机理

中图分类号: TK227

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2015)11-2696-06

Formation mechanisms of fine particles generated from coal combustion

ZHANG Kai¹, GONG Ben-gen², TIAN Chong², PAN Si-wei¹, LI Li¹, ZHAO Yong-chun²

(1. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510080, China; 2. State Key laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to investigate the emission characteristics and formation mechanisms of fine particles generated from coal combustion, four kinds of coals with different ranks were chosen. The coal combustion experiments were conducted in a lab-scale drop tube furnace. The results indicate that fine particles generated from coal combustion present as tri-modal distribution, and the three peaks located at 0.05, 0.5 and 5 μm. External parameters including coal ranks and temperatures have no impact on the tri-modal distribution of the fine particles generated from coal combustion. However, high temperature enhances the yields of ultrafine particles. Refractory elements, such as Al and Si are enriched in coarse particles. Volatile elements, such as sulfur, are obviously enriched in ultrafine particles. Coarse particles are mainly from the melting and coalescence of the exclude and included minerals in coal. The transformation behaviors of included minerals which are adhered on the surface of cenosphere contribute greatly for the irregular shapes of fine particles of the middle mode.

Key words: coal combustion; fine particles; emission characteristics; formation mechanisms

燃煤烟尘排放引起的大气环境污染问题, 尤其是燃煤细颗粒物引起的人类健康问题已引起广泛关注。细颗粒物可进入人体引起呼吸道疾病和肺癌。系统

全面了解燃煤颗粒物生成过程, 对探讨燃煤细颗粒物形成机理及其排放控制有着重要的指导意义。

煤燃烧过程中细颗粒物的形成机理研究已开展

多年,细颗粒物的形成是一个复杂的物理化学过程^[1],其中主要包括煤中无机质的气化和凝结^[2-3]、熔融矿物的聚合^[4-5]、焦炭颗粒的破碎^[6]、矿物颗粒的破碎^[5,7],热解过程中矿物颗粒的对流输运^[8],燃烧过程中焦炭表面灰粒的脱落^[2,6,9],及其细小含灰煤粉的燃烧和细小外在矿物的直接转化^[10]。燃煤细颗粒物质量粒径分布曲线一般呈三模态分布^[9],煤焦破碎程度直接影响燃煤细颗粒中粒径分布,煤焦破碎率越高,越有利于细颗粒的生成。燃煤粗颗粒物主要来源于煤中外在矿物的高温演化^[11-12],而煤中内在矿物对燃煤细颗粒物的贡献较大。高温燃烧过程中,由于较大的温度梯度^[13],外在矿物比内在矿物破碎程度更大^[14]。对煤中内在矿物在高温演化行为的全面认识有助于系统掌握燃煤细颗粒物的形成机理。

本文选取了 4 种不同变质程度煤,利用滴管炉在不同温度下开展了煤燃烧实验,并对燃煤产生的细颗粒物(PM_{10})进行了有效收集和详细表征。获得了燃烧细颗粒物排放的质量粒径分布信息,详细描述了不同模态细颗粒物形貌特性,分析了燃煤过程中细颗粒物形成机理,通过对煤焦破碎及内在矿物的熔融过程的认识,深入探讨了煤中内在矿物对燃煤中间模态细颗粒物生成的贡献。

1 实 验

1.1 滴管炉煤燃烧实验

选取 4 种不同变质程度的煤在滴管炉中进行,其中包括烟煤(A)、褐煤(B)、亚烟煤(C)、无烟煤(D)。将此 4 种不同变质程度煤研磨至 $45 \sim 75 \mu m$,并在干燥箱中于 $105^\circ C$ 干燥 2 h 后收集备用。

煤燃烧细颗粒物排放实验在如图 1 所示沉降炉(DTF)中进行^[15]。沉降炉反应器材质为多铝红柱石(内径 65 mm,长 1 530 mm),能耐受 $1\ 500^\circ C$ 高温,反应器采用硅钼棒电阻加热元件分 3 段进行加热,加热最高温度可达 $1\ 800^\circ C$ 。样品收集系统由取样枪、旋风分离器和 Dekati 低压撞击器(DLPI)3 部分组成。旋风分离器用于分离并收集粒径大于 $10 \mu m$ 的样品,DLPI 利用惯性原理将空气动力学直径小于 $10 \mu m$ 的颗粒物(PM_{10})分离成 13 个不同粒径大小的颗粒,其动力学粒径从大到小依次为: $10, 6.8, 4.4, 2.5, 1.6, 1.0, 0.65, 0.4, 0.26, 0.17, 0.108, 0.06, 0.03 \mu m$ 。不用 DLPI 取样时,烟气通过除尘器及冷凝干燥旁路后与气相色谱连接,用于烟气组分实时监测。实验过程中一次风(N_2)由高压钢瓶供给,二次风直接引入空气供给,气体流量由质量流量计精确控制,气体总流量为 $10 L/min$,为了实现煤粉的充分燃

烧,其中一次风和二次风的比例为 1:9。实验过程中,作为一次风的 N_2 将给粉器中的煤粉携带进入反应管,过量的空气作为二次风经预热器预热后引入反应管与煤粉作用模拟粉煤炉完全燃烧实验,预热温度设定至 $400^\circ C$ 。燃烧过程中,煤粉在炉膛中停留时间在 $2 \sim 3 s$ 。燃烧烟气中的颗粒物样品由连接在 DLPI 出口的抽样泵抽取,抽样泵进出口压力差通过调节阀调整。大于 $10 \mu m$ 的灰颗粒由旋风分离器收集,小于 $10 \mu m$ 的细颗粒物连同烟气一起由抽样泵抽取至 DLPI 并利用惯性原理实现 PM_{10} 分级收集。实验过程采用 2 种膜片对 PM_{10} 进行有效收集:一种是铝膜加涂 L 型阿皮松脂 Apiezon-L,用于分析颗粒物粒径质量分布;另一种是有机 polycarbonate 膜片,用于颗粒物微观形貌的观测及颗粒物中元素组成测定。

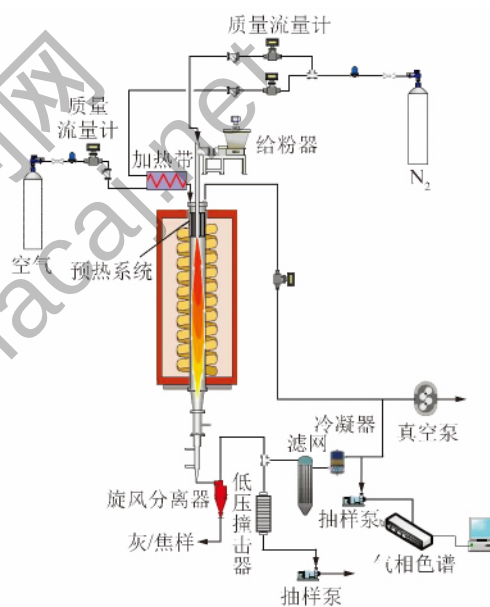


图 1 沉降炉示意^[15]

Fig. 1 Schematic of drop tube furnace^[15]

1.2 样品分析方法

对于加涂 L 型阿皮松脂 Apiezon-L 铝膜收集得到的细颗粒,在收集样品前后,利用百万分之一天平(精确度为 $0.001 mg$)对铝膜片进行称量,DLPI 中每一级的质量差即为该级收集到的颗粒物质量,数据处理后,将得到的各级颗粒物的质量浓度与其粒径作图即得颗粒物质量粒径分布。对于 polycarbonate 膜片收集到的样品,首先通过 X-射线荧光探针(X-ray Fluorescence, XRF)对其主量元素如 Si, Al, Ca, Fe, K, S 等进行测定,然后选取典型粒径的颗粒物利用扫描电镜及能谱分析(Scanning Electron Microscope-X-Ray Energy Dispersive Microanalysis, SEM-EDX)观测典型颗粒物微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 煤质分析

4 种煤样的工业分析及元素分析见表 1。4 种煤样在马弗炉 815 ℃ 煅烧 2 h 后 将得到的高温灰压片

利用 X 射线荧光探针(XRF) 对其化学组成进行测试,测试结果见表 2。分析结果表明,D 煤中煤灰分含量最高,硅铝含量接近 85%,表明煤中硅铝酸盐类矿物含量丰富。A 煤中灰分含量最少,硅铝含量超过 80%;B 煤中 CaO 含量最高,达到 16% 左右。

表 1 煤样元素分析和工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of coal samples

%

煤样	元素分析					工业分析			
	C _d	H _d	N _d	S _t	O _d	M _{ad}	A _{ad}	V _{daf}	FC _{ad}
A	88.43	4.99	1.63	0.68	4.27	1.26	14.07	27.00	61.85
B	58.58	4.25	1.26	0.77	35.14	1.30	15.25	39.02	44.43
C	63.29	3.97	1.07	0.54	31.13	4.45	15.40	29.89	50.26
D	87.09	5.41	1.54	0.34	5.62	1.09	28.73	19.47	51.80

表 2 煤样化学组成

Table 2 Chemical composition of coal samples

%

煤样	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
A	0.38	0.92	31.58	49.52	3.91	1.15	0.68	2.35	1.49	0.10	7.98
B	0.52	5.24	21.18	28.40	1.88	21.72	0.26	16.41	0.9	0.03	3.29
C	1.03	2.68	22.94	58.89	0.28	4.91	1.21	5.29	0.61	0.03	2.89
D	1.01	1.26	18.87	65.26	0.35	1.45	0.39	2.54	1.10	0.08	7.69

2.2 燃煤细颗粒物质量粒径分布

4 种不同变质程度煤在 1 300 ℃ 的颗粒物质量分布曲线如图 2 所示。煤燃烧后产生的颗粒物质量粒径呈三模态分布^[9],包括粒径在 0.05 μm 左右的细模态、粒径大小在 0.5 μm 左右的中间模态以及 5 μm 左右的粗模态颗粒物。

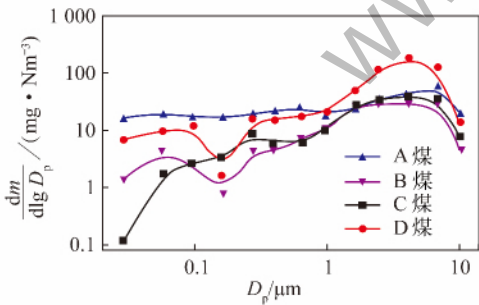


图 2 1 300 ℃ 下不同煤种燃烧细颗粒物质量粒径分布
Fig. 2 Mass size distributions from various coal combustions at 1 300 ℃

颗粒物质量粒径的三模态分布不受煤变质程度的影响,但煤变质程度对颗粒物的生成量有一定的影响^[16]。烟煤 A 燃烧过程中细模态颗粒物的生成质量浓度最大。煤中高挥发分含量有助于煤焦破碎,但颗粒物的生成主要与煤中矿物颗粒相关,D 煤中灰含量最少,含量相对较少的矿物颗粒可能主要被煤中有机

质包裹,在燃烧挥发分析出过程中,导致煤焦更易破碎,促进了燃煤 PM₁ 的生成。

2.3 温度对燃煤细颗粒物生成的影响

温度对不同粒径颗粒物的生成量有一定的影响^[16]。不同温度(1 200, 1 300, 1 400 ℃)下无烟煤 D 燃烧后颗粒物质量粒径分布如图 3 所示。温度从 1 200 ℃ 升高到 1 300 ℃ 过程中,颗粒物质量粒径三模态分布没有明显变化。随着温度的升高,颗粒物的生成质量浓度增加,且细模态颗粒物增幅明显大于粗模态颗粒物,说明温度的升高能促进燃煤细颗粒的生成。当温度升高到 1 400 ℃ 时,颗粒物质量粒径分布发生了明显变化,细模态的峰值范围有明显增大的趋

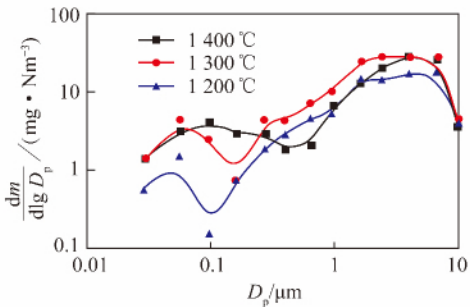


图 3 不同温度下 D 煤燃烧颗粒物质量粒径分布
Fig. 3 Mass size distributions of coal D as a function of temperature

势 峰值范围从粒径 $0.06 \sim 0.30 \mu\text{m}$,而中间模态峰值变得不太明显 粗模态粒径位置仍在 $5 \mu\text{m}$ 左右。

上述结果表明 温升对细模态颗粒物生成有比较明显的促进作用 细模态颗粒物浓度随着温度的升高明显增大; 温升对中间模态颗粒的生成也有一定的促进作用 同时温升也促使中间模态颗粒物朝着细模态颗粒物转移。对于粗模态颗粒物而言 温升仅促成了其颗粒物生成浓度略有增加 其峰值位置在 3 个温度下基本保持不变。

2.4 燃煤细颗粒物元素粒径分布

利用 XRF 对燃烧产生的不同粒径颗粒物的元素组成进行了测定 图 4 为 C 煤和 D 煤在 1300°C 燃烧后 DLPI 第 2 级 ($0.05 \mu\text{m}$)、第 5 级 ($0.5 \mu\text{m}$) 和第 11 级 ($5 \mu\text{m}$) 颗粒物的元素组成 其中 C-2、C-5、C-11 分别表示 C 煤的第 2 级、第 5 级、第 11 级,下同。从测试结果可知 不同粒径的颗粒物的元素组成差异明显。难熔元素 如 Al 和 Si 在粗颗粒中明显富集 与原煤中元素百分含量相当 表明粗颗粒的形成主要是煤中矿物破碎形成的; 易挥发元素 如 S 在细模态颗粒物中明显富集 表明细颗粒的形成是经过元素的蒸发、成核、冷凝等过程形成的。细模态颗粒中易挥发元素和难熔元素均以一定的比例存在 其形成途径与纳米内在矿物和矿物蒸发冷凝有很强的关联性。不同模态颗粒物的形成途径不同。

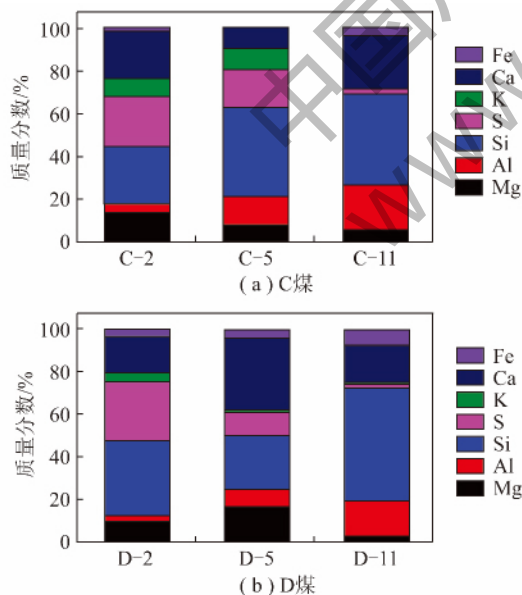


图 4 C 煤和 D 煤在 1300°C 燃烧后典型粒径颗粒物元素分布特性

Fig. 4 Elemental distributions of coal C and D in typical particle size

2.5 燃煤细颗粒物微观形貌

细颗粒物的 SEM 结果表明 3 个模态颗粒物的

微观形貌存在明显差异。煤变质程度和温度对 3 个模态颗粒物的形貌没有影响。从测试结果可知 4 种不同煤样燃烧后形成的 3 个模态的颗粒物形貌基本类似。选取的典型粒径颗粒物的形貌如图 5 所示。粗模态颗粒物多为圆球体 粒径在 $3 \sim 6 \mu\text{m}$,光滑的表面表明其形成过程历经了高温熔融过程。中间模态颗粒物有表面光滑的球体颗粒 ($0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$) ,也有不规则的聚合体。细模态颗粒物多为纳米颗粒 ($20 \sim 40 \text{ nm}$) 团聚形成松散的簇状聚合体 历经熔融和均相成核过程的产物。

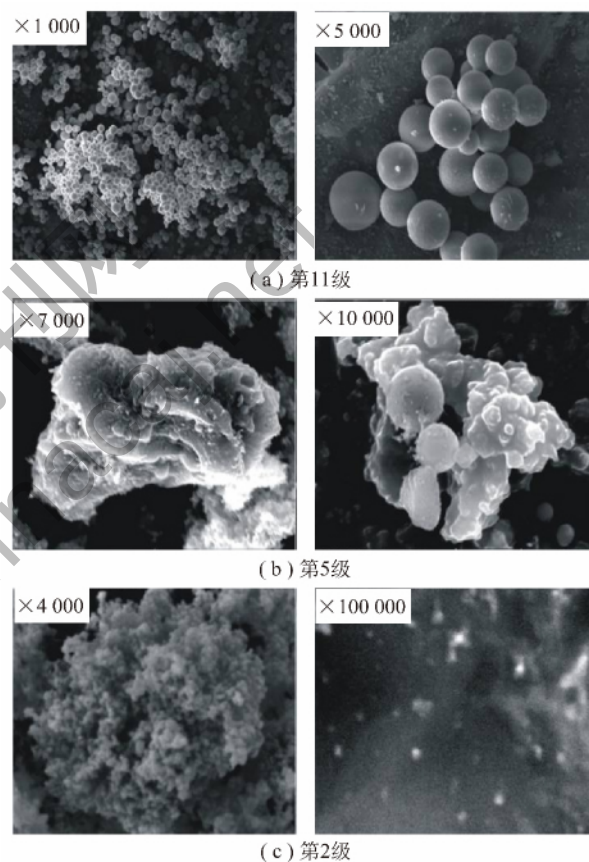


图 5 燃煤颗粒物微观形貌

Fig. 5 Micro-morphologies of particles generated from coal combustion

2.6 外在矿物破碎与凝并过程 SEM 表征

图 6 为煤中矿物的熔融破碎过程。煤中外在矿物在燃烧过程中部分经过直接破碎形成不规则形状的颗粒 部分矿物经熔融过程 在表面张力作用下形成圆球状颗粒 在旋风分离器中收集到的粗灰颗粒如图 6(a) 所示 4 种不同煤样燃烧后产生的灰样微观形貌直观上区别不大。图 6(b) 为煤中外在矿物经过破碎而形成的典型颗粒形貌 颗粒形状不规则。图 6(c) (d) 为典型的矿物熔融后的产物 表面还黏附着一些小颗粒 颗粒表面明显还存在一些在破碎熔融过程中因热应力不均而形成的小孔隙。图 6(e) (f)

为单一球形颗粒,表面光滑。矿物破碎及高温熔融聚合过程是燃煤颗粒物排放中粗模态颗粒形成的主要途径。

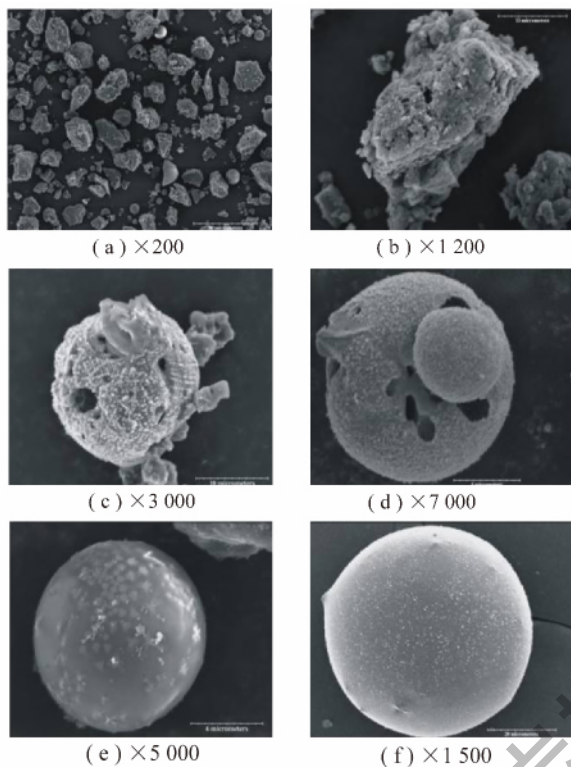


图6 矿物熔融凝并 SEM 观测

Fig. 6 Melting of minerals observed by SEM

2.7 煤焦破碎与内在矿物凝聚过程 SEM 表征

煤粉的燃烧通常可分为煤热解和煤焦燃烧 2 个过程。图 7 为煤燃烧过程中煤焦破碎及矿物熔融聚合的全过程。

燃烧初期,温升导致挥发分在煤焦内核中聚集,少量挥发分的释放导致煤焦表面的出现裂纹和孔隙结构(图 7(a)),同时有机物包裹的部分无机矿物解离。随着燃烧过程的进行,导致煤焦的膨胀和破碎。部分形成煤胞(图 7(b)),具有发达孔隙结构。随着挥发分的继续析出,有机组分不断被消耗,煤胞尺寸增大(图 7(c)、(d)),煤中大部分内在矿物解离。在燃烧过程中,氧气在其中扩散的阻力很小,燃烧反应进行速度快,矿物的完全解离也有助于其充分燃烧,提高了颗粒燃烧温度,颗粒破碎也更加剧烈,有利于矿物的蒸发及熔融聚合,这对燃烧细颗粒物的形成有明显的促进作用。

从煤焦破碎的整个过程来看,在煤胞形成、膨胀及破碎过程中,挥发分的析出导致煤中内在矿物解离。煤焦颗粒在燃烧过程中温度高达 2 000 ℃,促进细小内在矿物颗粒熔融,部分形成细颗粒,部分熔融聚合形成较大颗粒(图 6(e)、(f))。

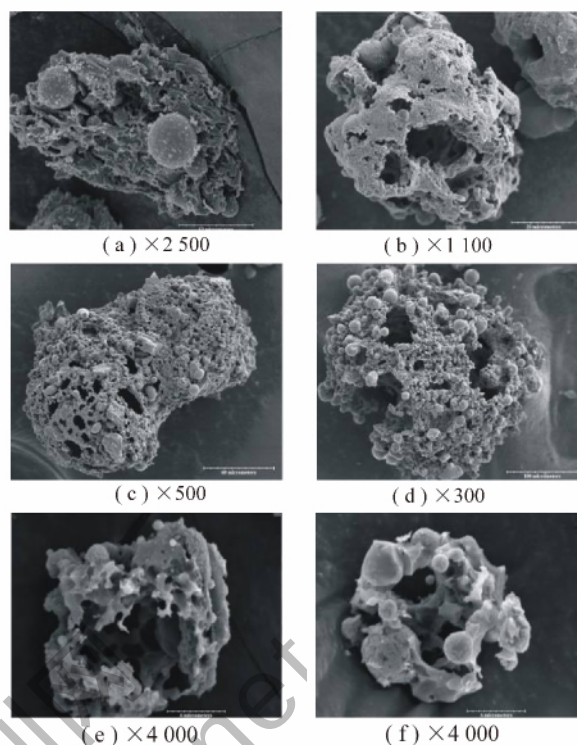


图7 内在矿物破碎聚合过程 SEM 图片

Fig. 7 Coalesce of included minerals observed by SEM

3 结 论

(1) 不同煤种煤燃烧后颗粒物质量粒径分布都呈三模态分布;温度和煤种对 3 个模态颗粒的粒径分布有一定影响。温度的升高能促进 PM_{10} 的形成。3 种模态颗粒物的微观形貌存在明显差异。

(2) 难熔元素,如 Al 和 Si,在粗颗粒中明显富集,且粗颗粒中元素百分含量和原煤中相当;易挥发元素,如 S,在细模态颗粒物中明显富集。

(3) 煤中外在矿物主要经过破碎、熔融和凝结的过程多形成粗颗粒;内在矿物通过熔融和凝并中间模态颗粒物以及粗模态颗粒;纳米矿物经过蒸发形成细颗粒物。

参考文献:

- [1] 于敦喜,徐明厚,易帆,等. 燃煤过程中颗粒物的形成机理研究进展[J]. 煤炭转化, 2004, 27(4): 7-12.
Yu Dunxi, Xu Minghou, Yi Fan et al. Research progress on fine particulate matter formation generated from coal combustion [J]. Coal Conversion, 2004, 27(4): 7-12.
- [2] Quann R J, Sarofim A F. Vaporization of refractory oxides during pulverized coal combustion [A]. Nineteenth International Symposium on Combustion [C]. Haifa, Israel, 1982: 1429-1440.
- [3] Helble J J, Neville M, Sarofim A F. Shape and size distribution of combustion generated aerosols [A]. First International Aerosol Conference [C]. Minneapolis, MN, USA, 1984: 749-752.

- [4] Miller S F ,Schobert H H. Effect of the occurrence and composition of silicate and aluminosilicate compounds on ash formation in pilot-scale combustion of pulverized coal and coal-water slurry fuels [J]. *Energy & Fuels* ,1994 ,8(6) : 1197-1207.
- [5] Helble J J ,Srinivasachar S ,Boni A A. Factors influencing the trans-formation of minerals during pulverized coal combustion [J]. *Progress in Energy and Combustion Science* ,1990 ,16(4) : 267-279.
- [6] Helble J J ,Sarofim A F. Influence of char fragmentation on ash particle size distributions [J]. *Combustion and Flame* ,1989 ,76(2) : 183-196.
- [7] Miller S F ,Schobert H H. Effect of mineral matter particle size on ash particle size distribution during pilot-scale combustion of pulverized coal and coal-water slurry fuels [J]. *Energy & Fuels* ,1993 ,7(4) : 532-541.
- [8] Allen R M ,Mitchell R E. Mineral matter transformations during the combustion of a pulverized fuel in a laminar flow reactor [A]. *International Conference on Coal Science* [C]. Sydney ,1985: 401-404.
- [9] Seames W S. An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion [J]. *Fuel Processing Technology* ,2003 ,81(2) : 109-125.
- [10] Holve D J. In situ measurements of flyash formation from pulverized coal [J]. *Combustion Science and Technology* ,1986 ,44(5-6) : 269-288.
- [11] Xu M ,Yu D ,Yao H ,et al. Coal combustion-generated aerosols: Formation and properties [J]. *P. Combust. Inst.* ,2011 ,33(1) : 1681-1697.
- [12] Bryers R W. Fireside slagging ,fouling ,and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels [J]. *Prog. Energ. Combust.* ,1996 ,22(1) : 120-129.
- [13] Sheng C ,Lu Y ,Gao X ,et al. Fine ash formation during pulverized coal combustion A comparison of O_2/CO_2 combustion versus air combustion [J]. *Energy Fuel* ,2007 ,21(2) : 435-440.
- [14] Groves S ,Williamson J ,Sanyal A. Decomposition of pyrite during pulverized coal combustion [J]. *Fuel* ,1987 ,66(4) : 461-466.
- [15] Gao C ,Vejahati F ,Katalambula H ,et al. Co-gasification of biomass with coal and oil sand coke in a drop tube furnace [J]. *Energy Fuel* ,2010 ,24(1) : 232-240.
- [16] Linak W P ,Miller C A ,Seames W S ,et al. On trimodal particle size distributions in fly ash from pulverized coal combustion [J]. *P. Combust. Inst.* ,2002 ,29(1) : 441-447.

2015 年《煤炭学报》各项评价指标再上新台阶

10 月 21 日 2015 年中国科技期刊论文统计结果发布,《煤炭学报》核心总被引频次达到了 6 419 次,核心影响因子达到了 1.701,较 2014 年发布的数据分别提高了 27% 和 10%; 扩展总被引频次达到了 10 288 次,扩展影响因子达到了 2.485。各项评价指标都有所突破,又上了一个新台阶。