

煤燃烧超细颗粒物控制的实验研究

周英彪, 王春梅, 张军营, 魏 凤

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 煤燃烧过程中, 采用吸附剂控制超细颗粒物的生成具有重要的理论和实践意义。本文主要采用钛的吸附剂对小龙潭褐煤的燃烧进行调节和控制, 滴管炉煤粉燃烧试验测试了在 3 个温度(850 °C、1100 °C 和 1 125 °C)下, 添加剂对超细颗粒物粒度分布的影响, 并对其形貌和作用机理进行了较为深入的研究和探讨。研究证明这种采用添加剂的方法可以有效地抑制超细颗粒物的生成, 并且实验发现在一定的温度范围内吸附剂的作用效果达到最佳。

关 键 词: 煤粉燃烧; 超细颗粒物; 吸附剂; 温度

中图分类号: TQ534 文献标识码: A

1 引 言

煤在燃烧过程中, 煤中大部分无机质(矿物质和痕量元素)在燃烧的高温条件下蒸发, 随着温度的降低, 蒸发产生的蒸汽冷凝成核形成极细小的气溶胶颗粒, 这些极细小的气溶胶颗粒发生“自团聚”现象后形成细小颗粒(Helble 等人, 1989)^[1-4]。烟气中的灰粒子较大颗粒可以被诸如电除尘^[5]和过滤除尘器等高效除尘装置收集, 而对工业生产产生的大量超细颗粒物(粒径约为 0.05 ~ 1 μm), 除尘装置的收集效率会显著降低^[6]。美国环境保护协会(EPA)提出:“燃烧装置中释放出来的大气污染物最重要的是: 有害的有机成分(如苯并芘)、硫化物、氮氧化物、未燃尽可燃物以及重金属, 其中尤以亚微米量级颗粒形式存在的悬浮颗粒物以及富集在上面的重金属具有最大的威胁”^[7-8]。Davison 和 Smith 等人通过大量的现场测量证实了随着粒径减小, 煤中飞灰排放物中富含例如 Pb、Hg、As 和 Se 等有毒元素^[9]。

由于常规的除尘设备对 0.1 ~ 1 μm 的细小颗粒脱除效率很低, 如果能促进这些细小颗粒团聚形成较大颗粒, 就可进一步减少烟尘的排放。国内外的众多学者应用声^[10]、光、电、磁、热和相变等原理促

进超细颗粒物团聚技术进行较为深入的研究, 但由于这类技术还存在种种缺陷^[11], 且成本较高, 故目前难以得到大规模应用。在煤燃烧的高温条件下, 采用吸附剂促进超细颗粒物团聚长大的研究是可能的。采用吸附剂抑制超细颗粒物的生成不仅可以抑制重金属的排放, 还可以减少成本。本文在滴管炉实验台上使用钛的吸附剂进行小龙潭褐煤的燃烧试验, 以此验证使用吸附剂抑制超细颗粒物生成的有效性, 并对其作用原理和影响因素进行了探讨。

2 燃烧试验和测试方法

2.1 燃烧试验

滴管炉煤粉燃烧试验系统的示意图如图 1 所示, 包括供粉系统、燃烧系统、飞灰收集和测量系统。小龙潭褐煤煤粉, 粒子平均尺寸为 74 μm, 其元素分析和工业分析数据见表 1。试验中煤粉被空气直接送入配有电加热装置的滴管炉内燃烧, 其中气瓶内的空气量受流量计控制。燃烧装置长 150 cm, 内径 2.5 cm。燃烧器使用热电偶监控温度。在燃烧器的底部使用过滤装置收集和除去飞灰粒子, 烟气通过烟气分析仪进行测量分析, 分析后的烟气尾气用 KOH 溶液吸收。

添加蒸汽吸附剂方法是一种有效抑制痕量金属颗粒物生成的方法^[12-13], 本试验能够证实其有效性。试验在不同的温度下进行, 温度范围从 850 ~ 1 250 °C。其试验目的是研究温度对吸附剂抑制煤燃烧超细颗粒物生成的影响。氧化钛吸附剂(TiO₂)首先与煤粉混合, 然后采用高压空气将混合物吹入燃烧系统。在燃烧的高温环境下, 氧化钛吸附剂转化为聚合的 TiO₂ 粒子, 为痕量金属蒸汽冷凝提供较大表面。在试验过程中, 控制通过燃烧器的总空气流量为 4.0 L/min 左右, 具体燃烧操作参数见表 1。

收稿日期: 2003-12-29; 修订日期: 2004-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50176019); 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(2002CB211602)

作者简介: 周英彪(1968-)男, 湖南娄底人, 华中科技大学副教授。

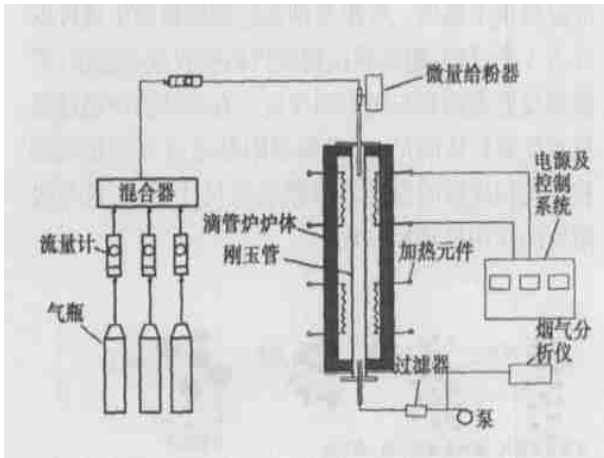


图 1 滴管炉煤粉燃烧试验系统图

表 1 小龙潭褐煤煤质特性参数及燃烧试验操作参数

低位发热量	$Q_{\text{al}}/\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$					18.46		
元素分析数据	N	C	S	H	O			
/ %	1.416	49.21	2.472	5.400	13.162			
工业分析数据	水份	挥发份	灰份	固定碳				
/ %	14.60	46.91	13.74	24.74				
灰熔点/ $^{\circ}\text{C}$	T_1		T_2		T_3			
	1 110		1 250		1 270			
灰成份分析/ %	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	TiO_2	SiO_2
	11.36	21.70	13.12	0.49	2.19	0.08	0.62	46.44
煤粉供给速率/ $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	0.3~0.6							
空气流量/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	4.0							
温度/ $^{\circ}\text{C}$	850, 1 100, 1 250							

2.2 测试方法

燃烧后, 在不同工况下收集的超细颗粒物首先在 MNM 5004 激光粒度分析仪上进行粒径分布测量, 样品分散参数选择为: 微波 5 W, 搅拌 60%。用激光粒度分析仪分别测量使用蒸汽吸附剂和不使用蒸汽吸附剂的超细颗粒物的尺寸分布, 由此可以确定燃烧环境下蒸汽吸附剂的有效性。同时, 采用 JSM-35CF 扫描电子显微镜观察超细颗粒物的形态, 金膜厚度为 500 Å, 并对收集到灰样中的砷含量采用艾氏剂干法消化, 用氢化物发生器 ICP-AES 测定。

3 结果和讨论

燃烧过程直接产生的颗粒物可分为超细颗粒物和粗颗粒物。粗颗粒物通常是由各种碎裂过程直接产生的直径大于 $6\ \mu\text{m}$ 的粒子; 而超细颗粒物主要通过汽化—凝结机理形成。在燃烧过程中煤中的非主要元素会从焦炭颗粒内汽化。汽化的元素在炉膛内发生一系列化学动力学过程, 形态也随之发生变化。

随着温度的降低, 一部分气相组分会发生均相成核, 同时另一部分凝结到周围已存在的颗粒上, 颗粒之间的碰撞引起凝聚生长成更大的颗粒^[14~15]。处于粗颗粒模式的主要是矿物质, 可以通过机械过程脱离。但是超细颗粒物(如 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$) 很容易穿过除尘设备。对于大多数的电站, 高效静电除尘器(ESP)排出的超细颗粒物为 $\text{PM}_{3.5}$ 左右, 而湿式烟气脱硫装置(FGD)排出的只是 PM_1 左右。所以燃煤电站与工业锅炉排放烟气中飞灰的直径主要在 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间, 对废弃物焚烧也是如此。以上论述表明, 对燃烧过程来说, 采用 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 来研究超细颗粒物的分布危害性要比过去所采用 TSP 更精确和更有意义。

3.1 使用蒸汽吸附剂抑制超细颗粒物生成的有效性

在燃烧过程中加入吸附剂是一种有效的控制超细颗粒物排放的化学方法, 国内外对此研究很多^[16~18]。一般而言, 主要采用硅土、矾土、硅铝酸盐、铝土矿、熟石灰、石灰石和氧化钛等作为吸附剂。然而, 对于使用大量的固体添加剂有很多物理化学方面的限制^[9]。使用固体添加剂会因为吸附剂颗粒的表面反应, 阻止吸附剂颗粒内部进一步吸收金属元素, 例如采用高岭石吸收 Pb, 复合体有很低的熔点致使形成熔融状表面, 限制金属元素向吸附剂颗粒内部扩散^[19]。为了克服这些限制, Biswas 和他的合作者提出了使用蒸汽吸附剂的方法, 这样在燃烧室中可以实时生成一种较大表面积的氧化吸附剂。这种氧化吸附剂在燃烧高温环境下保持稳定, 并且为金属元素蒸汽在成核前提供了冷凝和反应表面。本文正是基于这种想法, 利用滴管炉煤粉燃烧试验验证和阐明了汽化氧化钛吸附剂抑制超细颗粒物生成的有效性。本试验将氧化钛与煤粉充分混合后进行燃烧。吸附剂对超细颗粒物粒径的影响如图 2 所示。

在不加添加剂的情况下进行煤粉燃烧的产物——超细颗粒物的体积平均直径为 $12.17\ \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$ 为 1.30%, PM_{10} 为 8.36%, PM_1 为 0.23%; 未经燃烧前添加剂 TiO_2 颗粒的尺寸: 体积平均直径为 $0.38\ \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$ 为 0.84%, PM_{10} 为 0.00%, PM_1 为 0.41%。将氧化钛和煤粉一起送入炉中燃烧, 粒子尺寸分布与不加添加剂时燃烧产生的粒子尺寸分布明显不同, 粒子的体积平均直径增大为 $18.51\ \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$ 下降为 0.58%, PM_{10} 为 5.66%, PM_1 为 0.11%, 其粒度分布变化的对比也可直观的从图 3 得到。从图中可

看出粒径小于 100 nm 的颗粒浓度显著降低, 而超细颗粒物粒度分布向较大值偏移(如图 2 所示, 向右偏移), 这表明含钛吸附剂对超细颗粒物的吸附作用较为明显。

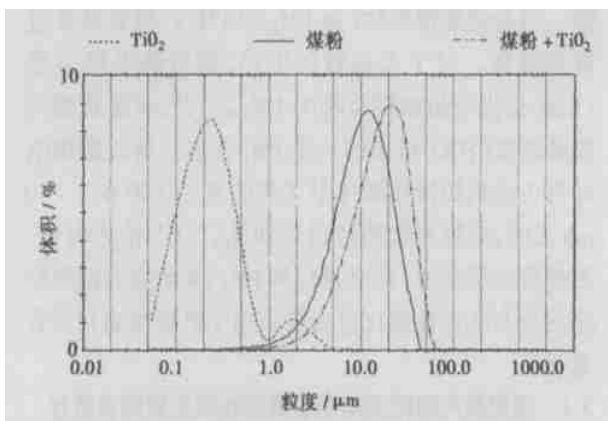


图 2 煤粉加入吸附剂燃烧形成超细颗粒物的尺寸分布图

3.2 吸附剂作用机理的探讨

由于煤燃烧产生的超细颗粒物是通过汽化—成核—冷凝—聚合过程形成^[19], 在燃烧室中加入吸附剂可以实时生成吸附剂气溶胶粒子, 这些气溶胶粒子(通常是聚合物, 如图 4)具有较大的表面, 可以有效地反应除去(或者仅仅冷凝)金属元素蒸汽从而抑制了其燃烧器出口处的成核发生, 具体反应机理如图 5 所示。

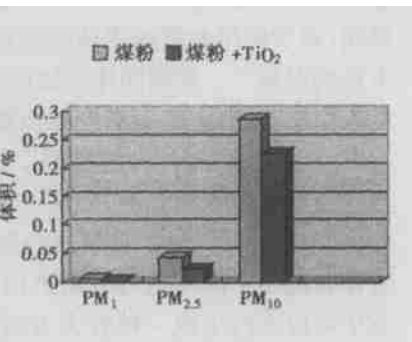


图 3 单位质量煤粉燃烧超细颗粒物粒度对比直方图

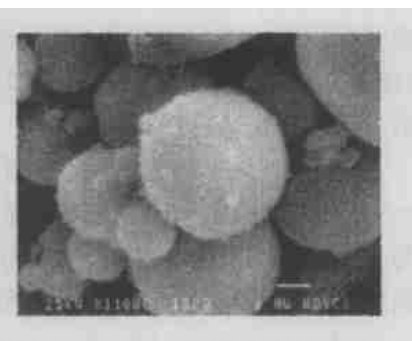


图 4 煤燃烧过程中氧化钛吸附剂的聚合物

氧化钛吸附剂在高温下具有较大的团聚表面, 为煤燃烧超细颗粒物的反应或者

冷凝提供了场所。吸附剂抑制超细颗粒物生成可以分为 3 个过程: 超细颗粒物蒸汽的吸收或者凝结, 扩散到反应表面和与吸附剂反应。在本试验中通过测量超细颗粒物的尺寸, 发现吸附剂通过抑制超细颗粒物均相成核的发生使得颗粒物尺寸增大, 这与吸附剂的作用机理相一致。

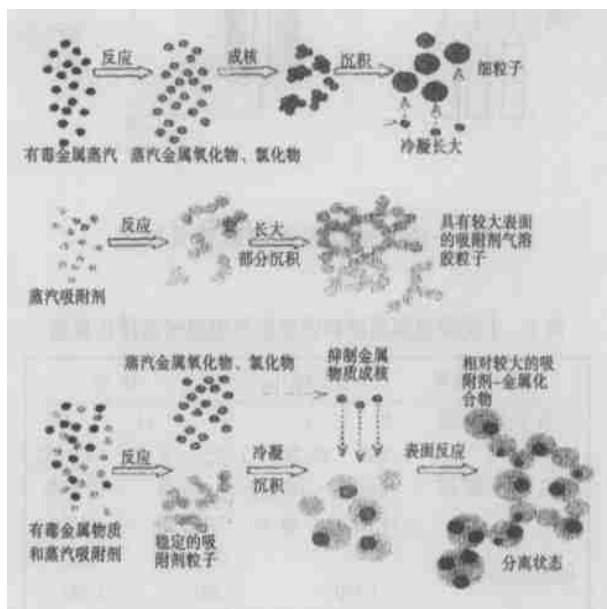


图 5 超细颗粒物—吸附剂反应机理图

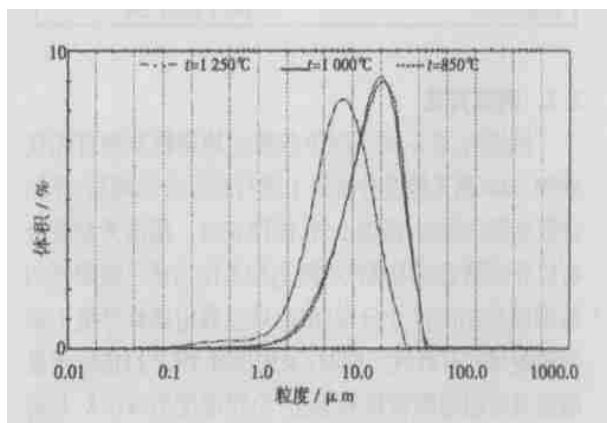


图 6 不同温度下煤粉+TiO₂燃烧超细颗粒物的尺寸分布图

3.3 温度对吸附剂作用的影响

Biswas 等人研究发现蒸汽 Si 吸附捕获 Pb 有一个最佳的温度范围, 在高温区, 主要发生逆向反应(硅土分解为 PbO 和 Si)^[12]。当温度下降接近于 1 000 K 时, 化学反应主要为 PbO 和 Si 反应生成铅硅土, 这时脱除效果最佳。在本试验中 TiO₂ 抑制超

细颗粒物生成同样受温度的影响,具体不同温度下吸附剂影响颗粒物的尺寸变化如图6所示。

在850℃和1100℃燃烧温度下,超细颗粒物尺寸变化相差不大。850℃时,超细颗粒物的体积平均直径为18.51 μm, PM_{2.5}为0.58%, PM₁₀为5.66%; 1100℃时,超细颗粒物的体积平均直径为17.97 μm, PM_{2.5}为0.69%, PM₁₀为5.69%。而当温度升高到1250℃时,吸附剂

抑制超细颗粒物生成的效果明显下降,超细颗粒物的体积平均直径减小为8.92 μm, PM_{2.5}增大到2.33%, PM₁₀增长为8.04%。对收集的灰样中As含量进行测量,也发现不同温度下吸附剂影响As含量变化具有相同的趋势(如图7所示)。氧化钛和煤粉粒子在燃烧过程中的反应是一个复杂的过程,燃烧温度对吸附剂作用影响的一个可能解释是在高温下一些吸收平衡反应会逆向进行,使得吸附剂作用效果下降(如图6,1250℃时超细颗粒物的尺寸分布曲线向较小颗粒偏移)。

4 结论

从上面的钛吸附剂控制小龙潭褐煤燃烧生成超细颗粒物的试验研究中,我们可以得出以下结论:

(1) 本试验表明采用吸附剂控制燃烧中超细颗粒物的生成卓有成效。由于吸附剂在燃烧的高温条件下连续聚合成表面积很大的氧化钛粒子,增加其吸附煤中无机矿物蒸汽的能力。煤中痕量重金属在蒸汽阶段生成中间氧化物在最佳温度下的收集效率达到最佳,使金属蒸汽难以形成微小的气溶胶颗粒。

(2) 与常见除尘装置对粒径小于100 nm超细颗粒物的捕获效率相比,吸附剂对降低燃烧过程中超细颗粒物的生成与排放更加有效,从而实现使用普通的飞灰收集装置即可以减少烟尘中有毒痕量元素排放的目的。

参考文献:

[1] 孙俊民. 燃煤飞灰结构演化与元素富集机制[D]. 北京: 中国矿业大学, 1999.
[2] JERZY T, HENRYK P. Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion[J]. *Fuel*, 2002, **81**: 1251-1258.

[3] WAYNE S S. An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, **81**: 109-125.
[4] SCNIOR C L, PANAGIOTOU T. Formation of ultra-fine particulate matter from pulverized coal combustion[J]. *American Chemical Society*, 2000, **45**(1): 149-153.
[5] 向晓东. 电凝交理论及在除尘应用中的新进展[J]. *建筑热能通风空调*, 1994, **4**: 28-42.
[6] STRAND M, PAGEIS J, SZPILA A, et al. Fly ash penetration through electrostatic precipitator and flue gas condenser in a 6 MW biomass fired boiler[J]. *Energy & Fuels*, 2002, **16**: 1499-1506.
[7] 易帆, 徐明厚, 于敦喜. 燃烧过程中超细颗粒物的研究现状与发展趋势[J]. *世界科技研究与发展*, 2002, **24**(2): 53-59.
[8] 徐明厚, 郑楚光, 冯荣, 等. 煤燃烧过程中痕量元素排放的研究现状[J]. *中国电机工程学报*, 2001, **21**(10): 33-38.
[9] ZHANG YE, PRATIM B. Submicrometer particle formation and control in a bench-scale pulverized coal combustor[J]. *Energy & Fuels*, 2001, **15**: 510-516.
[10] 郑世琴, 刘淑艳, 黄虹宾, 等. 用分形理论处理煤飞灰微粒在声场中的团聚现象[J]. *燃烧科学与技术*, 1995, **5**(2): 168-175.
[11] 魏凤, 张军营, 王春梅, 等. 煤燃烧超细颗粒物团聚促进技术的研究进展[J]. *煤炭转化*, 2003, **26**(3): 27-31.
[12] PRATIM B, MICHAEL R Z. In situ immobilization of lead species in combustion environments by injection of gas phase silica sorbent precursors[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(9): 2455-2463.
[13] BAOCHUN W, KEIJO K, FARHANG S. Multi-functional sorbents for the removal of sulfur and metallic contaminants from high-temperature gases[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(6): 1660-1665.
[14] LIND T, KAUPPINEN E I. Submicron agglomerate particle formation in laboratory and full-scale pulverized coal combustion[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1996, **27**: 361-362.
[15] MCLENNAN A R, BRYANT G W, STANMORE B R, et al. Ash formation mechanisms during pf combustion in reducing conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2000, **14**: 150-159.
[16] WILLIAM P L. Sorbent capture of nickel, lead and cadmium in a laboratory swirl flame incinerator[J]. *Combustion and Flame*, 1995, **100**: 241-250.
[17] BINLIN D, WENQIN S. Adsorption of alkali metal vapor from high-temperature coal-derived gas by solid sorbents[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, **82**: 51-60.
[18] PRATIM B. Chemistry of mercury species and their control in coal combustion[J]. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 1996, **35**: 792-798.
[19] ERIC G E, ADEL F S, CHRISTINA M L. Trends in predicting and controlling ash vaporization in coal-fired utility boilers[J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, **71**: 39-51.
[20] KAREN A, KATRINAK, CHRISTOPHER J, et al. Size related variations in coal fly ash composition as determined using automated scanning electron microscopy[J]. *Fuel Processing Technology*, 1995, **44**: 71-79.

S element is present there exists at the same time the Na element. After a comprehensive consideration of various factors it is concluded that the entry of Na element of a modified desulfurization agent into the crystal structure of sulfidation product can lead to a vacancy defect in the sulfidation product layer. This is the root cause of solid-state ion diffusion in the product layer being made possible to happen. Meanwhile, a concept of “potential” of SO₂ is introduced to explain the cause of the formation of directional ion diffusion flow in the sulfidation product layer. **Key words:** modified desulfurization agent, SEM product layer, ion diffusion

废液水煤浆和精煤水煤浆煤灰熔融特性试验研究 = Experimental Study of the Coal-ash Fusion Characteristics of Waste-liquid Coal Water Slurry (CWS) and Refined Coal CWS [刊, 汉] / SUN Fen-mei, ZHAO Xiang, XIE Yong-gang, et al (Education Ministry Key Laboratory of Energy Clean Utilization and Environmental Engineering under the Institute of Thermal Power Engineering of Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 471 ~ 473

An in-depth study was conducted concerning the fusion temperature and fusion process dynamic characteristics of three representative pairs of ash samples taken from two units of coal water slurry (CWS)-fired boilers. It was discovered that due to the presence of inorganic constituents, such as Na₂SO₄, NaOH and NaCl, etc in waste liquid CWS the latter's coal ash fusion characteristics are distinguished by some uniqueness as compared with refined coal CWS and raw coal slurries. **Key words:** waste-liquid coal water slurry, refined coal water slurry, fusion temperature, fusion characteristics

煤燃烧超细颗粒物控制的实验研究 = Experimental Research on Submicron-sized Particulate Control during the Combustion of Pulverized Coal [刊, 汉] / ZHOU Ying-biao, WANG Chun-mei, ZHANG Jun-ying, et al (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 474 ~ 477

The control of the formation of submicron-sized particulates during the combustion of pulverized coal by using a sorbent is of major theoretical and practical significance. Titanium sorbent was mainly used to regulate and control the combustion of Xiaolongtan brown coal. An experimental investigation was carried out at three temperatures (850, 1100 and 1125 °C) in a drop-tube furnace reactor to identify the influence of additives on the distribution of submicron-sized particulates along with an in-depth study and discussion of the particulate morphology and function mechanism. The results of the study have shown that the injection of additives can effectively suppress the formation of submicron-sized particulates and within a certain range of temperatures the effectiveness of a proper sorbent can be brought to a maximum value as verified by the experiments. **Key words:** pulverized coal combustion, submicron-sized particulate, sorbent, temperature

煤燃烧过程中痕量元素 As、Cd、Cr 释放特性实验研究 = Experimental Investigation of the Release Characteristics of Trace Elements As, Cd and Cr During the Combustion of Coal [刊, 汉] / XU Lu-si, CHEN Jun-feng, ZENG Han-cai (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 478 ~ 482

With As, Cd and Cr serving as representative elements the release mechanism of trace heavy metals was mainly studied during the heating process of coal. The study is of great significance, because the volatility of these elements will directly affect their emission to the atmosphere. Tests have shown that the release of trace elements is related not only to their physical and chemical properties, but also to such factors as their concentration in coal as well as their acquired morphology and combustion conditions, etc. The element As mainly exists in the form of a sulfide and has a relatively low fusion and boiling point, thus exhibiting the greatest tendency to volatilize. On the other hand, Cr mainly assumes the form of an inorganic matter with a high fusion and boiling point, thus making it the most difficult to volatilize. The element Cd