科学通报 2008 年 第 53 卷 第 24 期: 3039 ~ 3044
专 题
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

燃煤残灰颗粒物中主量元素的粒径分布

于敦喜, 徐明厚, 姚洪, 刘小伟

华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074
E-mail: yudunxi@hust.edu.cn

2008-09-04 收稿, 2008-10-10 接受
国家自然科学基金资助项目(批准号: 50706013, 50721005 和 50720145604)

摘要 在电加热沉降炉中进行了三个不同煤种的燃烧实验, 研究了主量元素 Al, Si, S, P, Na, Mg, K, Ca 和 Fe 在残灰颗粒物(>0.4 μm)中的粒径分布. 结果发现, 在所研究的粒径范围内, Al, Si 的浓度随粒径减小而降低, S, P 的浓度随粒径减小而升高, 而 Na, Mg, K, Ca 和 Fe 的分布没有一致的趋势. 研究显示描述痕量元素粒径分布的沉积模型对于主量元素也同样适用. 模拟结果表明难气化元素 Al, Si 的粒径分布主要受气化元素在颗粒表面沉积的影响; S 和 P 主要发生气化, 表面凝结、反应或吸附等沉积过程决定了它们在颗粒物中的分布; Na, Mg, K, Ca 和 Fe 在颗粒物中的分布机理相对复杂.

关键词
煤燃烧
残灰颗粒物
主量元素
粒径分布
分布机理

燃煤颗粒物由于携带有毒痕量元素(浓度小于 100 ppm, ppm为百万分率), 可能造成对人体健康的严重危害[1], 因此受到了广泛关注. 对颗粒物中元素分布规律的研究不仅有利于深入揭示其形成机理, 还有利于颗粒物的风险评价和控制技术的开发. 根据形成机理的不同, 燃煤颗粒物通常分为气化灰和残灰. 气化灰主要通过气化、成核、冷凝和凝并等过程形成[2], 而残灰是焦炭燃烧后的残留物, 主要由未气化的矿物转化而来[3]. 大量研究发现气化元素在残灰颗粒物中的浓度随粒径减小而有增加的趋势, 对此现象最为合理的解释是元素首先发生气化, 然后在残灰颗粒表面发生冷凝、反应或吸附[4~8]. 描述这种沉积行为的数学模型已经建立, 但有的数据显示颗粒物中气化元素的浓度与颗粒粒径的倒数(D^{-1})成正比[4], 另一些数据却显示与颗粒粒径平方的倒数(D^{-2})成正比[9], 还有学者发现在某一粒径范围内, 元素浓度几乎不发生改变(即正比于D^0)[10]. 这些差异的存在表明, 元素在颗粒物中的分布是一个十分复杂的过程, 相关机理还有待更深入的揭示.

由于对人体健康的潜在危害, 痕量元素一直是研究的焦点, 而主量元素(浓度大于 1000 ppm, 如 Al 和 Si)大多难以气化, 主要存在于残灰颗粒物中, 因此它们在颗粒物中的分布较少受到关注. 实际上, 主量元素对痕量元素的分布也有十分重要的影响. 如 Seames[11]发现, 在残灰颗粒物中, 有毒痕量元素As, Se的浓度与主量元素Ca, Fe之间具有很好的相关性, 从而表明痕量元素与颗粒表面含Ca或含Fe化合物之间的反应是十分重要的分布机理. Gale等人[12~15]的一系列研究表明, 燃烧过程中高岭土(主要含Al和Si)对多种痕量元素(如Cd, Pb等)具有捕集作用, 因此Al和Si的分布对痕量元素的转化具有重要影响. 由此可见, 对主量元素的研究是深入理解痕量元素分布机理的重要基础. 本文在高温沉降炉系统中进行三个不同煤种的燃烧实验, 重点针对残灰颗粒物, 研究了主量元素Al, Si, S, P, Na, Mg, K, Ca和Fe的粒径分布, 并将痕量元素的沉积模型应用于主量元素, 揭示了它们在残灰颗粒物中的分布机理.

1 实验

实验采用三个不同变质程度的煤种, 一种贫煤(HS), 一种典型烟煤(PDS)和一种褐煤(XLT), 它们的煤质特性如表 1. 数据显示 HS 煤具有最高灰含量(50%), 而 XLT 煤具有最高水分(15%)和挥发分(48.9%). HS, PDS 煤中 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量最高(总

表 1 煤质特性

	HS	PDS	XLT
工业分析(质量百分数, ad)			
水分	2.7	1.0	15.0
挥发分	15.3	36.0	48.9
灰分	50.0	18.7	24.4
固定碳	32.0	44.3	11.7
元素分析(质量百分数, ad)			
C	35.4	67.0	41.0
H	1.4	5.3	4.8
S	6.2	3.8	2.9
N	0.5	1.1	1.2
O(计算值)	3.8	3.1	10.7
低温灰成分分析(质量百分数)			
SiO_2	49.9	43.8	24.6
Al_2O_3	32.8	29.2	9.2
CaO	2	4.1	27.4
Fe_2O_3	3.6	13.3	11.7
MgO	1.9	1.3	1.7
Na_2O	3.4	2	2
K_2O	1.1	1.7	1.2
P_2O_5	0.3	0.2	0.7
SO_3	4.4	3	20.6
其他	0.6	1.4	0.9

和大于 70%), 说明硅铝酸盐为最主要的矿物类型. XLT 煤中 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量还不到 HS, PDS 的一半(总和不到 35%), 而 CaO 和 SO_3 的含量却要高得多. Na_2O, MgO, K_2O 和 P_2O_5 在三种煤中的含量较为接近.

燃烧实验在电加热高温沉降炉系统中进行, 关于该系统的详细描述可参看文献[16~18], 在此仅做简要介绍. 高温沉降炉系统包括微量给粉器、炉体、取样装置和相关控制元件. 其中给粉器实现微量煤粉的连续、稳定给入, 加热炉内径为 56 mm, 恒温区高度为 1500 mm, 可耐高温 1550℃以上. 取样装置包括等速取样管、Dekati旋风分离器和低压撞击器(Dekati Low Pressure Impactor, DLPI). 旋风分离器去除 10 μm以上的颗粒物, 并防止随后的DLPI过载. DLPI收集 10 μm以下的颗粒物, 并按空气动力学直径将其分成 13 级, 第 1 到第 13 级对应的空气动力学直径分别为 0.0281, 0.0565, 0.0944, 0.154, 0.258, 0.377, 0.605, 0.936, 1.58, 2.36, 3.95, 6.6 和 9.8 μm. 实验给粉速率约为 0.2 g/min, 燃烧气氛为模拟空气, 由 20%的O_2 与 80%的N_2 混和而成, 燃烧温度控制为 1400℃左右.

DLPI 对颗粒物的收集采用 Teflon 膜, 利用 EAGLE III 聚焦型扫描 X 射线荧光能谱仪(X-Ray Fluorescence, XRF)对各级膜片上的颗粒物进行元素分析, 分析的元素包括本文关注的主量元素 Al, Si, S, P, Na, Mg, K, Ca 和 Fe 等.

2 结果与讨论

2.1 残灰颗粒物的识别

残灰颗粒物的有效识别是准确获得元素分布规律的基础. 我们近期的研究[16]表明, 在质量粒径分布曲线上对颗粒物模态的识别并非总是有效, 为此提出了一种新的基于Al元素粒径分布的颗粒物模态识别方法. 图 1 是三种燃煤颗粒物中Al元素的质量浓度粒径分布.

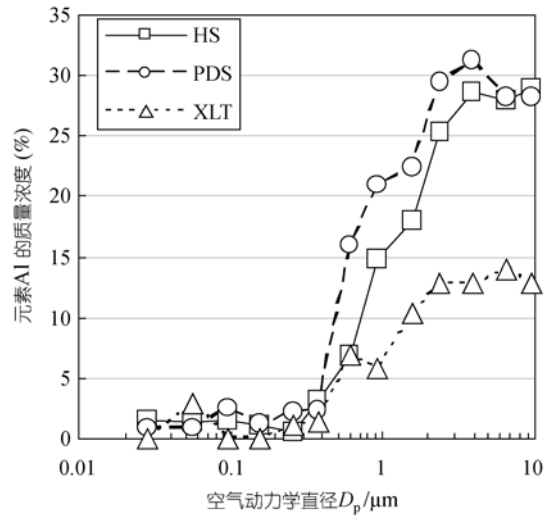

图 1 颗粒物中 Al 元素的质量粒径分布

根据Al的浓度与颗粒粒径之间的关系, 图 1 中的所有分布可以一致地分为三个不同的区间, 分别定义为三个不同的颗粒物模态. 其中, 气化模态在 0.4 μm以下, 颗粒物中Al元素的浓度最低, 且几乎不随粒径而改变, 主要由气化、成核、冷凝和凝并等机理形成. 中间模态处于 0.4~4 μm之间, 在此粒径范围内, Al的浓度随颗粒粒径的增加而升高, 显然气化元素在残灰颗粒表面的非均相凝结或反应发挥着重要作用. 而粗模态在 4 μm以上, 颗粒物中Al元素的浓度最高(接近于煤灰中的含量, 表 1), 并且几乎不随粒径而改变, 表明非均相凝结或反应的影响较弱. 燃煤颗粒物的这种三模态分布特征与已有的研究结果[11,19,20]定性一致, 至于各模态形成机理的深入分析可

参看相关文献[16]. 根据以上结果，残灰颗粒物的粒径范围可以合理地定义在 0.4 μm以上，下文将重点讨论这部分颗粒物中主量元素的分布.

2.2 主量元素的粒径分布

所研究的主量元素包括 Al, Si, S, P, Na, Mg, K, Ca 和 Fe，它们在三种燃煤残灰颗粒物(>0.4 μm)中的质量浓度分布如表 2 所示.

根据浓度随颗粒粒径的变化，上述元素可以分为三类. 第一类为元素 Al 和 Si，它们在颗粒物中的浓度总体上随粒径减小而降低. Al 和 Si 均属难气化元素，燃烧时直接转化成残灰颗粒物，如果不考虑气化元素在颗粒表面的沉积，则 Al 和 Si 将呈均匀分布状态，即其浓度基本不随颗粒粒径而变化. 但是由于颗粒粒径越小，气化元素如 S, P 等在表面的沉积越多(详见以下分析)，因此 Al 和 Si 浓度随之降低. 由此可见，气化元素的表面沉积不仅决定其本身的粒径分布，而且还对未气化元素的分布产生重要影响.

第二类为元素S和P. 它们在三种残灰颗粒物中的浓度均随粒径减小而增加，与气化元素的典型分布类似[4,7]，说明气态S，P化合物在颗粒表面的沉积是其最主要的分布机理. 煤中的S和P可以分为有机和无机两类，有机态S，P在很低温度下即可发生气化，无机态S主要存在于黄铁矿中，在燃烧过程中很容易发生分解反应，因此煤燃烧时绝大部分S存在于烟气中. 无机态P主要以磷灰石或复杂硅铝酸盐的形式存在于煤中，虽然磷灰石中的P在较高温度才能气化，但硅铝酸盐中P的气化温度却要低得多，因此无机态P的气化程度取决于其在煤中的赋存形式[21]. S，P在残灰颗粒物中的浓度随粒径减小而显著增加的现象表明，燃烧时大部分S, P发生了气化.

第三类元素包括 Na, Mg, K, Ca 和 Fe. 它们在三种残灰颗粒物中的分布没有一致的趋势. Na 和 Mg 在 PDS 残灰颗粒物中的分布随粒径减小而增加，在 HS 残灰颗粒物中的分布较为均匀，但是在 XLT 残灰颗粒物中的分布较为分散. 与 Na 不同, K 在 HS 残灰颗粒物中的浓度随粒径减小而降低，在 XLT 残灰颗粒物中分布较为均匀，但是在 PDS 残灰颗粒物中的分布却相对分散. Ca 在 HS, PDS 残灰颗粒物中的分布随粒径减小而增加，但是在 XLT 残灰颗粒物中的分布随粒径减小却略有降低. Fe 在 XLT 残灰颗粒物中的

表 2 元素在残灰颗粒物中的浓度分布

煤种	粒径/μm	元素质量浓度(%)								
		Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
HS	0.605	2.46	0.99	6.76	11.96	8.18	34.85	1.24	28.49	3.61
	0.936	3.43	1.16	14.79	24.73	4.89	29.9	1.22	17.44	1.98
	1.58	1.61	0.98	17.86	28.4	3.9	22.25	2.12	18.49	3.78
	2.36	4.37	1.44	25.2	42.48	1.36	11.44	2.42	8.63	2.32
	3.95	3.37	1.08	28.46	51.12	0.21	4.01	2.98	5.68	2.82
	6.6	4.86	1.3	27.79	49.16	0.37	4.71	2.21	7.09	2.17
	9.8	4.53	1.62	28.86	41.93	0.16	1.94	3.92	5.05	11.31
PDS	0.605	15.75	2.6	16	19.01	4.49	11.65	2.41	6.87	1.27
	0.936	15.46	2.97	20.98	25.63	5.81	8.86	1.29	6.09	1.24
	1.58	16.05	2.9	22.43	26.02	3.44	6.9	0.71	4.94	1.18
	2.36	7.77	1.86	29.29	47.49	1.39	3.74	1.33	2.9	1.68
	3.95	3.31	1.06	31.2	50.67	0.86	4.01	1.32	2.89	2
	6.6	7.3	0.93	28.2	45.61	0.48	5.62	1.71	3.61	2.36
	9.8	6.5	1.15	28	44.93	0.51	5.53	2.08	3.47	4.23
XLT	0.605	3.79	3.48	6.83	7.51	7.3	20.64	0.73	32.05	17.32
	0.936	1.97	1.4	5.82	6.48	3.9	15.91	0.55	35.53	28.01
	1.58	2.42	1.62	10.26	10.39	2.24	11.81	0.51	35.12	25.39
	2.36	1.76	1.97	12.76	16.16	1.66	7.78	0.67	37.53	19.51
	3.95	3.67	3.17	12.71	18.13	1.2	6.02	0.6	35.85	18.42
	6.6	1.51	3	13.89	23.49	0.99	5.63	0.89	38.08	12.35
	9.8	3.18	2.56	12.78	20.84	1.1	7.04	0.78	37.58	13.83

分布随粒径减小而增加，但是在 PDS 残灰颗粒物中随粒径减小而有降低的趋势，而在 HS 残灰颗粒物中的分布相对分散. 由此可见, Na, Mg, K, Ca 和 Fe 在不同燃煤残灰颗粒物中的分布十分复杂，可能是多种机理共同作用的结果.

2.3 元素粒径分布的数学描述

气化元素在颗粒物表面的沉积行为常用如下模型(1)或(2)进行描述:

$$C = C_m + a/D, \quad (1)$$

$$C = C_m + a/D^2, \quad (2)$$

其中D为颗粒直径, C是颗粒中元素的平均浓度, C_m是沉积发生前颗粒中该元素的浓度(即未气化部分)，而a为常数. 对于完全气化元素，C_m=0，颗粒中元素的平均浓度C与D^{-1} 或D^{-2} 成正比. Davison等人[4]和Flagan等人[9]分别用模型(1)和(2)对痕量元素的粒径分布进行了模拟，结果上定性一致.

但是需要指出的是，上述两个沉积模型都假设颗粒表面沉积层的厚度趋近于 0，这与实际情况并不相符. 如Linton等人[22,23]发现颗粒表面沉积层的厚度在 0.01~0.1 μm左右，而Campbell等人[24]的研究则表明沉积层的厚度可能超过 0.1 μm. 因此，模型(1)和(2)对较小粒径颗粒物中气化元素的预测值比实际测量值要大得多[10].

考虑到表面沉积层厚度的影响，Smith等人[10]建立了模型(3):

$$C = \frac{C_s D^3 + (C_m - C_s)(D - 2L)^3}{D^3}, \quad (3)$$

式中的C, C_m, D与模型(1)和(2)中的含义一致, C_s是表面沉积层中元素的含量(即气化部分)，而L为沉积层的厚度. 如果采用Flagan等人[9]的假设，即认为$L \propto D^{-1}$，则模型(3)可写为

$$C = \frac{C_s D^3 + (C_m - C_s)(D - f/D)^3}{D^3}, \quad (4)$$

式中 f 为一常数.

与模型(1)和(2)相比，由于考虑了表面沉积层的厚度，模型(4)具有更好的理论基础. Smith等人[10]将其用于痕量元素粒径分布的预测，在较宽的粒径范围内，该模型比模型(1)和(2)更显优越性.

虽然模型(4)建立的目的是为了描述痕量元素的分布行为，但是从模型建立的过程[10]来看，它对主量元素也应该同样适用. 但是据笔者所知，还没有学者尝试将其推广到主量元素粒径分布的研究中.

本文利用模型(4)对表 2 中元素的粒径分布进行了模拟，目的之一是验证该模型对主量元素的适用性，目的之二是探讨残灰颗粒物中主量元素的分布机理. 图 2 是对元素 Al, Si, S, P 和 Ca 模拟的结果. 可以看出，模型(4)均能很好地模拟这五种元素在残灰颗粒物中的分布，从而证明为描述痕量元素的分布而建立的沉积模型同样适用于主量元素.

对于难气化元素 Al(图 2(a))和 Si(图 2(b))，它们在残灰颗粒物中的浓度随粒径减小而降低，说明未气化部分占主导地位，其浓度随粒径的变化主要由气化元素在颗粒表面的沉积造成的. 同时，模拟发现当 C_s 略大于 0 时，模型(4)的预测结果与测量值最为接近，由此说明仍有少量的 Al 和 Si 发生了气化.

对于易气化元素 S(图 2(c))和 P(图 2(d))，其浓度均随颗粒粒径减小而增加，说明表面凝结、反应或吸附等沉积过程决定了它们在残灰颗粒物中的分布. 模拟发现当 C_m 略大于 0 时，模型(4)的预测结果与测量值最为接近，因此表明仍有少量的 S 和 P 未发生气化. 但是由于气化处于主导地位，未气化部分对元素的分布不产生重要影响.

对于元素 Ca 的模拟结果(图 2(e))显示，它在 HS 和 PDS 残灰颗粒物中的浓度随粒径减小而增加，与 S 和 P 的行为类似，说明在这两种煤燃烧过程中 Ca 发生了重要气化. 但是在 XLT 残灰颗粒物中, Ca 的浓度随粒径减小而有降低的趋势，与 Al 和 Si 的行为类似，表明在 XLT 煤燃烧时，只有少量 Ca 发生了气化. 这个结果说明煤种对 Ca 的粒径分布也具有重要影响.

表 2 数据表明元素 Na, Mg, K 和 Fe 在三种残灰颗粒物中的分布较为复杂，利用模型(4)对其粒径分布的模拟效果不如上述元素那样理想(在此没有列出). 该结果说明对于本文所研究的三个煤种，Na, Mg, K 和 Fe 的转化十分复杂.

3 结论

研究了主量元素 Al, Si, S, P, Na, Mg, K, Ca 和 Fe 在残灰颗粒物(>0.4 μm)中的粒径分布. 结果发现这些元素可以分为三类: 第一类元素为 Al 和 Si，它们的浓度随粒径减小而降低; 第二类为 S 和 P，它们的浓度随粒径减小而升高; 其他元素属于第三类，它们在残灰颗粒物中的分布较为复杂. 研究发现描述痕量元素粒径分布的沉积模型对主量元素也同样适用.

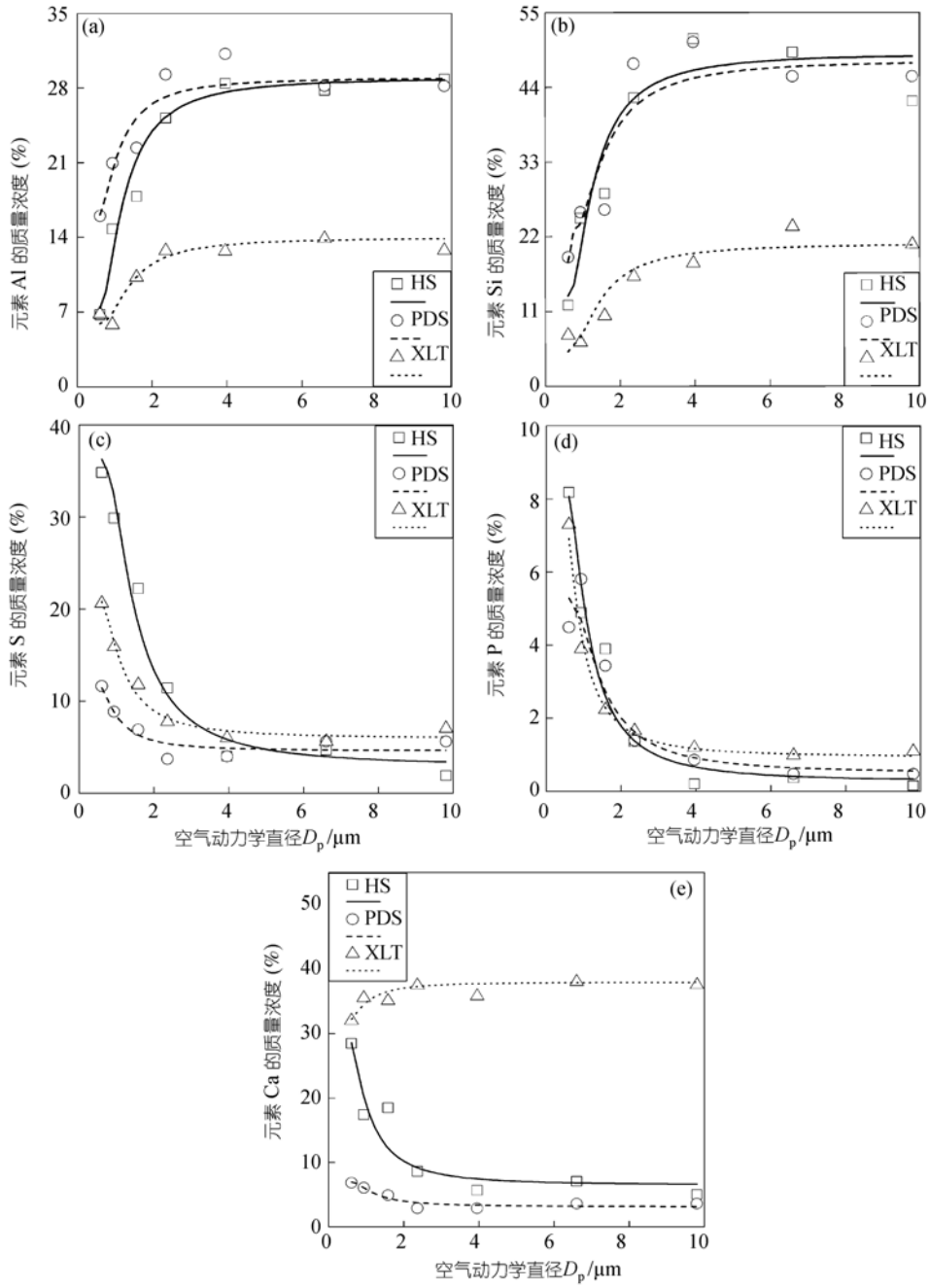

图 2　模型(4)对部分元素粒径分布的模拟

模拟结果说明 Al 和 Si 虽然为典型的难气化元素，但也有少量发生了气化，其粒径分布主要受气化元素在颗粒表面沉积的影响. S 和 P 主要发生了气化，但也有少部分未发生气化，表面凝结、反应或吸附等沉积过程决定了它们在残灰颗粒物中的分布. 元素 Ca 在烟煤残灰颗粒物中随粒径减小而增加，但是在褐煤残灰颗粒物中有随粒径减小而降低的趋势，说明其分布也受到煤种的影响. 对元素 Na, Mg, K 和 Fe 粒径分布模拟的效果不明显，说明它们在残灰颗粒物中的分布机理较为复杂.

致谢　　感谢华中科技大学分析测试中心在样品测量上给予的大力协助.

参考文献

1 Linak W P, Yoo J I, Wasson S J, et al. Ultrafine ash aerosols from coal combustion: Characterization and health effects. P Combust Inst, 2007, 31(2): 1929—1937[doi]

2 Neville M, Quann R J, Haynes B S, et al. Vaporization and condensation of mineral matter during pulverized coal combustion. P Combust Inst, 1981, 18(1): 1267—1274

3 Kang S G, Kerstein A R, Helble J J, et al. Simulation of residual ash formation during pulverized coal combustion: Bimodal ash particle size distribution. Aerosol Sci Tech, 1990, 13(4): 401—412[doi]

4 Davison R L, Natusch D F S, Wallace J R, et al. Trace elements in fly ash: Dependence of concentration on particle size. Environ Sci Tech, 1974, 8(13): 1107—1113[doi]

5 Neville M, Sarofim A F. The fate of sodium during pulverized coal combustion. Fuel, 1985, 64(3): 384—390[doi]

6 Gladney E S, Small J A, Gordon G E, et al. Composition and size distribution of in-stack particulate material at a coal-fired power plant. Atmos Environ, 1976, 10(12): 1071—1077[doi]

7 Smith R D. The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants. Prog Energ Combust, 1980, 6(1): 53—119[doi]

8 Campbell J A, Laul J C, Nielson K K, et al. Separation and chemical characterization of finely-sized fly-ash particles. Anal Chem, 1978, 50(8): 1032—1040[doi]

9 Flagan R C, Friedlander S K. Particle formation in pulverized coal combustion: A review. in Shaw D T eds. Recent Developments in Aerosol Science. New York: Wiley-Interscience, 1978. 25—59

10 Smith R D, Campbell J A, Nielson K K. Concentration dependence upon particle size of volatilized elements in fly ash. Environ Sci Technol, 1979, 13(5): 553—558[doi]

11 Seames W S. An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion. Fuel Process Tech, 2003, 81(2): 109—125[doi]

12 Gale T K, Wendt J O L. In-furnace capture of cadmium and other semi-volatile metals by sorbents. P Combust Inst, 2005, 30(2): 2999—3007[doi]

13 Gale T K, Wendt J O L. High-temperature interactions between multiple-metals and kaolinite. Combust Flame, 2002, 131(3): 299—307[doi]

14 Davis S B, Wendt J O L. Mechanism and kinetics of lead capture by kaolinite in a downflow combustor. P Combust Inst, 2000, 28(2): 2743—2749

15 Davis S B, Gale T K, Wendt J O L, et al. Multicomponent coagulation and condensation of toxic metals in combustors. P Combust Inst, 1998, 27(2): 1785—1791

16 于敦喜, 徐明厚, 姚洪, 等. 燃煤颗粒物三模态的有效识别. 科学通报, 2007, 52(24): 2910—2918

17 Yu D, Xu M, Yao H, et al. Use of elemental size distributions in identifying particle formation modes. P Combust Inst, 2007, 31(2): 1921—1928[doi]

18 Yu D, Xu M, Yao H, et al. A new method for identifying the modes of particulate matter from pulverized coal combustion. Powder Tech, 2008, 183(1): 105—114[doi]

19 Linak W P, Miller C A, Seames W S, et al. On trimodal particle size distributions in fly ash from pulverized-coal combustion. P Combust Inst, 2002, 29(1): 441—447[doi]

20 Linak W P, Miller C A, Wendt J O L. Comparison of particle size distributions and elemental partitioning from the combustion of pulverized coal and residual fuel oil. J Air Waste Manage, 2000, 50(8): 1532—1544

21 Zhang L, Ninomiya Y. Transformation of phosphorus during combustion of coal and sewage sludge and its contributions to PM10. P Combust Inst, 2007, 31(2): 2847—2854[doi]

22 Linton R W, Loh A, Natusch D F, et al. Surface predominance of trace elements in airborne particles. Science, 1976, 191(4229): 852—854[doi]

23 Linton R W, Williams P, Evans C A. Determination of the surface predominance of toxic elements in airborne particles by ion microprobe mass spectrometry and Auger electron spectrometry. Anal Chem, 1977, 49(11): 1514—1521[doi]

24 Campbell J A, Smith R D, Davis L E. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of fly ash. Appl Spectrosc, 1978, 32(3): 316—319[doi]