

黄铁矿燃烧时亚微米颗粒物的生成特性

周科, 徐明厚, 于敦喜, 姚洪, 温昶

(煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 湖北省 武汉市 430074)

Formation and Properties of Submicron Particles Generated During Pyrite Combustion

ZHOU Ke, XU Ming-hou, YU Dun-xi, YAO Hong, WEN Chang

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

ABSTRACT: Pure pyrite was combusted in a laboratory drop tube furnace (DTF) in O_2/N_2 and O_2/CO_2 , a Dekati low pressure impactor (DLPI) was used to collect submicron particles (PM_{10}) from pyrite combustion and obtain their mass fraction size distributions. Particle samples collected were subjected to physical and chemical analysis using an X-ray fluorescence (XRF) analyzer and a scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS). The mass size distribution, concentration, elemental composition and morphology of the PM_{10} were investigated. The results show that pyrite combustion has an important contribution to the PM_{10} formation. Under the same O_2 concentration, the PM_{10} production and its peak size for the O_2/CO_2 condition are smaller than those for the O_2/N_2 condition. In the O_2/N_2 or O_2/CO_2 condition, the PM_{10} production and its peak size increase with the O_2 concentration. The PM_{10} consists mainly of sulfur (S). The O_2 concentration has an important influence on the partitioning of different S-containing compounds under the O_2/N_2 condition. With a low O_2 concentration, the S in the PM_{10} mainly exists in the form of the element sulfur, with a higher O_2 concentration, the S mainly exists in the form of sulfuric acid and sulfate.

KEY WORDS: pyrite; submicron particle; O_2/CO_2 combustion; O_2 concentration

摘要: 将纯黄铁矿在 O_2/N_2 与 O_2/CO_2 条件下进行沉降炉燃烧实验, 采用低压撞击器(dekati low pressure impactor, DLPI)收集燃烧生成的亚微米颗粒物(PM_{10}), 并获得质量粒径分布。利用X射线荧光能谱仪(X-ray fluorescence, XRF)和配备了能谱仪的环境扫描电子显微镜(scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectrometer, SEM-EDS)对 PM_{10} 的物化特性进行深入表征, 研究黄铁矿在不同

燃烧气氛下所生成的 PM_{10} 的质量粒径分布、浓度、元素组成、形貌和成分特性。研究结果表明, 黄铁矿燃烧对 PM_{10} 的生成具有重要贡献。相同 O_2 浓度时, 相比于 O_2/N_2 燃烧条件, O_2/CO_2 燃烧条件下黄铁矿燃烧过程中 PM_{10} 的生成量与峰值粒径均减小。在 O_2/N_2 或 O_2/CO_2 燃烧条件下, 随着 O_2 浓度的增加, PM_{10} 的生成量与峰值粒径呈增大趋势。 PM_{10} 的组成主要以S元素为主。在 O_2/N_2 燃烧条件下, O_2 浓度对不同含S化合物的分布具有重要影响, 在低 O_2 浓度下, PM_{10} 中的S元素主要以S单质的形式存在, 而在高 O_2 浓度下, PM_{10} 中的S元素主要以硫酸或硫酸盐的形式存在。

关键词: 黄铁矿; 亚微米颗粒物; O_2/CO_2 燃烧; O_2 浓度

0 引言

燃煤过程产生的可吸入颗粒物(PM_{10})是大气颗粒物的重要来源之一, 对人体健康具有潜在危害。而其中的亚微米颗粒物(PM_{10})由于具有较高的比表面积, 容易富集有毒痕量元素, 可能产生比粗颗粒更严重的健康危害, 因此其生成机理和排放特性受到广泛关注。研究表明^[1-4], 燃煤过程中亚微米颗粒物主要由矿物质的气化-凝结机理形成。煤中矿物颗粒的表面燃烧温度越高, 还原性燃烧气氛越强, 矿物质的气化也就越强^[5-8]。此外, 燃煤过程中颗粒物的生成还与煤中矿物质的分布有紧密联系^[9]。根据矿物质和有机组分的结合关系, 可以分为外在矿物质和内在矿物质。一般认为外在矿物质在燃烧过程中的气化率较低, 所以它对亚微米颗粒物生成的贡献常常被忽略^[10-11]。但黄铁矿是煤中比较特殊的一种外在矿物, 它能在燃烧过程中发生化学反应并放出大量的热量, 因此, 燃烧过程中黄铁矿颗粒具有较高的温度, 为无机元素的气化及其向亚微米颗粒物的转化创造了条件^[12]。

O_2/CO_2 燃烧被认为是一种能够综合控制燃煤污

基金项目: 国家自然科学基金项目(50720145604, 50721005, 50706013)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50720145604, 50721005, 50706013).

染物排放的新型洁净燃烧技术而日益受到关注^[13-14],但是针对该燃烧方式下颗粒物形成的相关研究还没有广泛展开。

本文将黄铁矿分别在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛中进行燃烧实验,对比研究了黄铁矿在不同条件下燃烧所生成亚微米颗粒物的质量粒径分布、浓度、元素组成及形貌特征,揭示出黄铁矿向亚微米颗粒物的转化规律。

1 实验

1.1 实验过程

实验采用纯度为 94.3% 的黄铁矿样品,粒径范围为 65~100 μm 。燃烧实验在沉降炉中进行,黄铁矿粉末通过微量给粉器随一次风进入炉膛,在炉膛内与二次风发生完全燃烧反应,黄铁矿粉末颗粒在炉内的停留时间约为 2 s。黄铁矿燃烧后产生的颗粒物随烟气进入水冷取样管,在取样管顶部被 N_2 淬冷,目的是防止颗粒物在取样管中发生二次反应。从取样管出来的空气动力学直径大于 10 μm 的颗粒物被旋风分离器去除,而小于 10 μm 的颗粒物被随后的低压撞击器收集并进行 13 级粒径分级,各级对应空气动力学直径分别为 0.028 1、0.056 5、0.094 4、0.154、0.258、0.377、0.605、0.936、1.58、2.36、3.95、6.6、9.8 μm 。关于实验台架的详细信息参见文献[8]。

实验温度为 1 300 $^{\circ}C$,给粉速率约为 0.2 g/min。由于在 O_2/CO_2 燃烧条件下 O_2 体积浓度一般不超过 30%,为了对比研究,实验采用 O_2 体积浓度分别为 5%、20%、30%的 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 燃烧气氛。

1.2 样品分析

颗粒物质量粒径分布通过 Sartorius M2P 型百万分之一天平对 DLPI 各级所收集的颗粒物进行称量后获得。DLPI 各级颗粒物的元素组成采用 X 射线荧光光谱仪进行分析,分析的元素包括主要的成灰元素如 Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, S, Ti, Mn, P 等。颗粒物的形貌与成分分析采用配备了能谱仪的环境扫描电子显微镜。

2 结果与分析

2.1 PM_{10} 的质量粒径分布

不同实验条件下黄铁矿燃烧产生的亚微米颗粒物(PM_{10})的质量粒径分布如图 1 所示,其中横坐标 D_p 表示颗粒物的平均空气动力学直径,纵坐标表示对应粒径范围内的颗粒物浓度。由图 1 可知,颗

颗粒物在亚微米范围内均存在一个浓度峰值,且峰值粒径(颗粒物浓度峰值对应的粒径)随气氛不同呈现规律性的变化。在 O_2/N_2 或 O_2/CO_2 条件下,随 O_2 浓度的升高,亚微米颗粒物的峰值粒径增大;在相同 O_2 浓度条件下, O_2/CO_2 燃烧生成的亚微米颗粒物的峰值粒径比 O_2/N_2 条件下小。已有的研究表明^[15],亚微米颗粒的最终粒径主要受矿物质气化后凝结成核过程的影响,凝结核的粒径越大,最终亚微米颗粒物的粒径也越大。Neville^[16]等通过研究得到亚微米颗粒物成核粒径 d_p 的理论公式为

$$d_p = k_{th}(f_v t)^{2/5} \quad (1)$$

式中: k_{th} 为球形颗粒的理论常数, f_v 为亚微米颗粒物所占气态系统的体积分数; t 为亚微米颗粒物凝结成核的时间。

根据Neville^[16]等的研究, O_2 浓度或颗粒燃烧温度的升高都会增加亚微米颗粒物凝结成核的时间。因此,结合公式(1)可知:在 O_2/N_2 或 O_2/CO_2 条件下, O_2 浓度越高,亚微米颗粒物凝结成核的时间越长,凝结核的粒径就越大,因此最终生成的亚微米颗粒的粒径增大,峰值粒径随之增大,这与Helble^[15]等人的沉降炉实验结果以及Lind^[17]等人的电站锅炉实验结果相符;在相同 O_2 浓度条件下,相比于 O_2/N_2 燃烧, O_2/CO_2 燃烧条件下黄铁矿颗粒的表面温度降低^[18],进而亚微米颗粒物凝结成核的时间缩短,凝结核的粒径减小,故最终生成的亚微米颗粒的粒径减小,峰值粒径也减小。

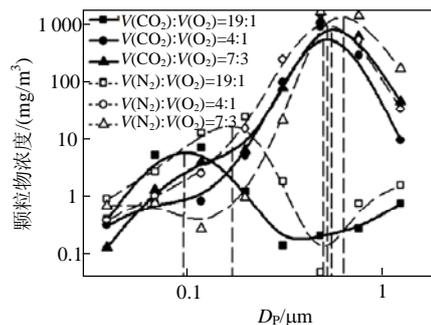


图 1 PM_{10} 质量粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of PM_{10}

2.2 PM_{10} 浓度

图 2 给出了黄铁矿在不同实验气氛下 PM_{10} 的生成浓度。如图 2 所示,在相同燃烧条件下,随着 O_2 浓度的升高, PM_{10} 的生成浓度 ρ 增加,特别是当 O_2 浓度由 5% 上升至 20% 时, PM_{10} 的生成浓度呈现大幅度的增加, O_2/CO_2 燃烧条件下 PM_{10} 的生成浓度由 3.57 mg/m^3 上升至 285.13 mg/m^3 , O_2/N_2 燃烧条件下 PM_{10} 的生成浓度由 10.51 mg/m^3 上升至 505.39 mg/m^3 。这是

由于在相同燃烧条件下,随着 O_2 浓度的升高,黄铁矿颗粒燃烧更为剧烈,颗粒燃烧温度增高,矿物质的气化加强, PM_1 的生成浓度增加。根据图2还可以得知,相同 O_2 浓度燃烧条件下, O_2/N_2 燃烧条件亚微米颗粒物的生成浓度比 O_2/CO_2 燃烧条件下大。根据Suriyawong^[18]等和Krishnamoorthy^[19]等的研究推测,一方面这是由于 CO_2 比 N_2 的比热容大,因此在 O_2/CO_2 气氛下黄铁矿颗粒表面的燃烧温度低很多, PM_1 的生成减少;另一方面是由于 O_2 在 CO_2 中的扩散速率低于 O_2 在 N_2 中扩散速率($v_{O_2/CO_2}=1.3\times 10^{-4} m^2/s$, $v_{O_2/N_2}=1.7\times 10^{-4} m^2/s$),因此,在 O_2/CO_2 气氛下 O_2 扩散到黄铁矿颗粒表面的速率降低,导致黄铁矿燃烧剧烈程度和燃烧温度降低,进而减少 PM_1 的生成。

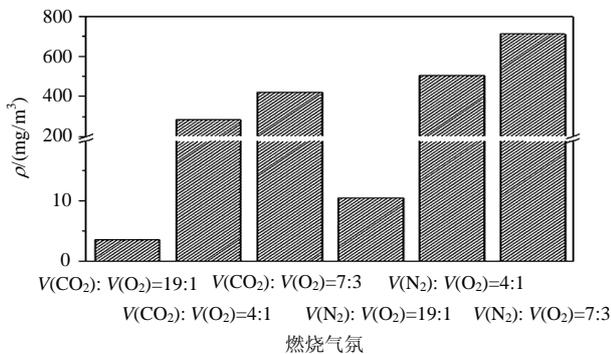


图2 不同燃烧气氛下 PM_1 生成浓度

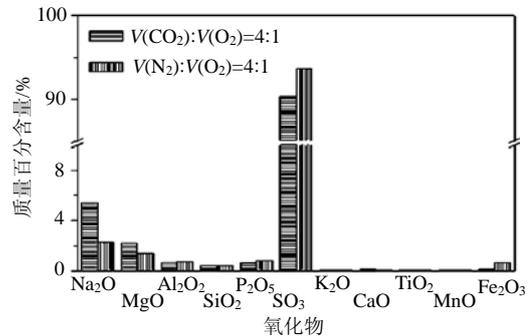
Fig. 2 PM_1 emission under different atmospheres

2.3 PM_1 的氧化物组成

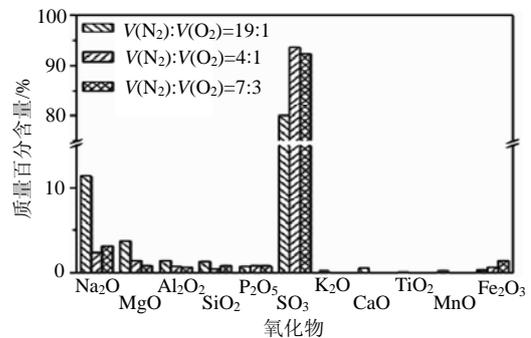
黄铁矿燃烧时气氛的改变对 PM_1 的质量粒径分布和生成浓度产生了重要的影响,因此也可能对 PM_1 的组成产生影响。

图3给出了黄铁矿颗粒在不同燃烧气氛下生成 PM_1 的氧化物组成,其中横坐标表示氧化物种类,纵坐标表示该氧化物占 PM_1 的质量百分比。由图3可知,在黄铁矿燃烧生成的 PM_1 中,主要以元素S的氧化物为主,质量百分比占有所有氧化物质量总和的80%以上,Fe的氧化物在 PM_1 中极少,说明黄铁矿颗粒在燃烧过程中,Fe元素基本不发生气化。如图3(a)所示,相同 O_2 浓度下, O_2/N_2 燃烧条件下和 O_2/CO_2 燃烧条件下生成的 PM_1 的各氧化物百分含量变化不大,相比于 O_2/N_2 燃烧条件, O_2/CO_2 燃烧条件下 PM_1 中S的氧化物所占质量百分含量略低,说明 O_2/CO_2 燃烧条件下S元素向亚微米颗粒物转化的程度稍弱,这与前面分析的 O_2/CO_2 燃烧条件下黄铁矿颗粒燃烧温度较 O_2/N_2 燃烧条件下低有关。相同燃烧条件下,随着 O_2 浓度的升高, PM_1 中S的氧化物的百

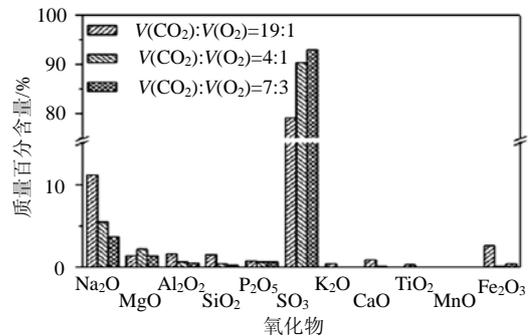
分含量有所增加,如图3(b)、3(c)所示。这说明 O_2 浓度的升高使黄铁矿颗粒燃烧温度升高,加剧了S元素向亚微米颗粒物的转化。



(a) 相同 O_2 浓度下 O_2/N_2 与 O_2/CO_2 燃烧



(b) 不同 O_2 浓度下 O_2/N_2 燃烧



(c) 不同 O_2 浓度下 O_2/CO_2 燃烧

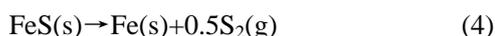
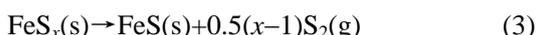
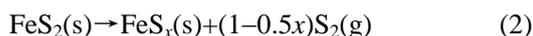
图3 不同燃烧气氛下 PM_1 的氧化物组成

Fig. 3 Oxide distribution of PM_1 emission under different atmospheres

2.4 PM_1 形貌与成分

前文利用XRF分析了 PM_1 的元素分布特性,得出 PM_1 中主要以S元素为主的重要结论,但S元素在 PM_1 中的具体存在形式及微观形貌有待进一步分析。本文采用SEM-EDS对不同 O_2 浓度的 O_2/N_2 燃烧条件下所生成的 PM_1 的形貌和成分进行深入分析。图4给出了 O_2/N_2 燃烧条件下 O_2 浓度分别为5%时DLPI收集到的 PM_1 的形貌和成分谱图。当 O_2 浓度为5%时,黄铁矿燃烧生成的 PM_1 呈表面光滑的不规则熔融状附着在一起。根据能谱对 PM_1

的成分分析数据显示, 该PM₁中含有为 89.8%的S元素和 10.2%的O元素, 除能谱无法分析到的原子序数小的元素外(如H、He等元素), 几乎没有其他元素。因此, 可以得出, PM₁中S元素主要以S单质的形式存在, 少量被氧化的S元素以亚硫酸或硫酸的形式存在。这是由于当O₂浓度为 5%时, 大部分黄铁矿处于还原性气氛下燃烧, 因此有如下主要反应^[20]:



部分气态的S单质在炉膛出口遇冷凝结成核形成亚微米颗粒物。

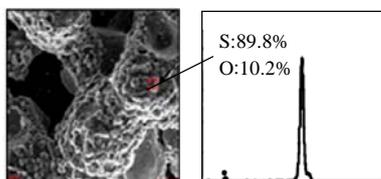


图 4 O₂浓度为 5%时PM₁的形貌和成分

Fig. 4 Morphology and composition of the PM₁ under O₂ concentration of 5%

当O₂浓度为 20%、30%时, 大部分黄铁矿处于氧化性气氛下燃烧, 发生的主要反应^[20]为



黄铁矿中的S转化为SO₂气体后, 部分SO₂继续与O₂发生反应^[20], 即



气态的SO₃与H₂O结合发生反应^[20], 即



生成气态的H₂SO₄, 随后遇冷凝结成为液态的H₂SO₄。

在黄铁矿燃烧实验中收集到的PM₁中, 发现有大量的液态气溶胶存在, 经pH试纸测试, pH=1, 呈强酸性, 结合反应(5)~(7)推知, 所收集液态的气溶胶成分为H₂SO₄分子。根据反应(6)可知, O₂浓度越高, SO₃转化越多, 最终生成的H₂SO₄也就越多, 因此O₂浓度为 30%时生成的H₂SO₄要比O₂浓度为 20%时多。由于液态的H₂SO₄气溶胶是O₂浓度为 20%与 30%时所生成的PM₁的主要产物, 这解释了前面分析得出的PM₁的生成浓度随O₂浓度升高而升高的现象。

当黄铁矿在氧化性气氛下燃烧时, PM₁中的S元素除主要以H₂SO₄分子的形式存在外, 还有一小部分将以其他的形式存在。图 5 给出O₂/N₂燃烧条件下O₂浓度为 30%时黄铁矿燃烧生成的PM₁的形

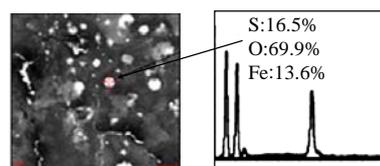


图 5 O₂浓度为 30%时PM₁的形貌和成分

Fig. 5 Morphology and composition of the PM₁ under O₂ concentration of 30%

貌和成分。

如图 5 所示, PM₁呈类球形颗粒状, 能谱分析数据显示, PM₁的元素组成主要包括 69.9%的O元素、16.5%的S元素和 13.6%的Fe元素, S元素和O元素的摩尔比接近为 1/4, 可以确定该PM₁中S元素主要以硫酸盐的形式存在。这是由于当黄铁矿在氧化性气氛下燃烧时, 除主要发生反应(5)外, 还有少量的黄铁矿发生如下反应^[20], 即:



在高温条件下, Fe的硫酸盐发生气化凝结形成如图 5 所示的亚微米颗粒物。

因此, 在O₂/N₂燃烧条件下, 当O₂浓度上升到使大部分黄铁矿处于氧化性气氛燃烧时, 所生成的PM₁中除大部分的S元素以硫酸的形式存在外, 还有一小部分S元素以硫酸盐的形式存在。

3 结论

将黄铁矿颗粒在O₂/N₂和O₂/CO₂燃烧气氛下进行沉降炉燃烧实验, 对比研究黄铁矿在不同气氛下生成颗粒物的质量粒径分布、浓度、元素组成及形貌和成分特性。研究结果表明:

1) 黄铁矿燃烧对亚微米颗粒物的生成有重要贡献, 且颗粒物在亚微米范围内存在一个浓度峰值。在相同燃烧条件下, 随O₂浓度的升高, 亚微米颗粒物的峰值粒径和生成浓度增大; 在相同O₂浓度条件下, O₂/CO₂燃烧生成的亚微米颗粒物的峰值粒径和生成浓度比O₂/N₂燃烧条件下小。

2) PM₁的组成主要以S元素为主。在O₂/N₂燃烧条件下, O₂浓度对PM₁中不同含S化合物的分布具有重要影响, 在低O₂浓度下, PM₁中的S元素主要以S单质的形式存在, 而在高O₂浓度下, PM₁中的S元素则主要以硫酸或硫酸盐的形式存在。

参考文献

- [1] 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]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2000, 50(8): 1532-1544.
- [2] Linak W P, Miller C A, Seames W S, et al. On trimodal particle size distributions in fly ash from pulverized-coal combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, 29(1): 441-447.
- [3] Buhre B J P, Hinkley J T, Gupta R P, et al. Submicron ash formation from coal combustion[J]. *Fuel*, 2005, 84(10): 1206-1214.
- [4] 徐明厚, 郑楚光, 冯荣, 等. 煤燃烧过程中痕量元素的排放现状[J]. *中国电机工程学报*, 2001, 21(10): 33-38.
Xu Minghou, Zheng Chuguang, Feng Rong, et al. Overview of trace elements research in coal combustion process[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2001, 21(10): 33-38(in Chinese).
- [5] Taylor D D, Flagan R C. The influence of combustor operation on fine particles from coal combustion[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1982, 1(1): 103-117.
- [6] Quann R J, Sarofim A F. Vaporization of refractory oxides during pulverized coal combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1982(19): 1429-1440.
- [7] 隋建才, 徐明厚, 丘纪华, 等. 煤粉燃烧过程中矿物质气化影响因素的模拟研究[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(7): 78-83.
Sui Jiancai, Xu Minghou, Qiu Jihua, et al. Numerical simulation of influence factors on mineral matter vaporization during pulverized coal combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, 25(7): 78-83(in Chinese).
- [8] Liu X, Xu M, Yao H, et al. Effect of combustion parameters on the emission and chemical composition of particulate matter during coal combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(1): 157-162.
- [9] 刘小伟, 徐明厚, 于敦喜, 等. 燃煤过程中矿物质变化与颗粒物生成的研究[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(22): 104-108.
Liu Xiaowei, Xu Minghou, Yu Dunxi, et al. Coal mineral transformation on emission of particulate matters during coal combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, 25(22): 104-108 (in Chinese).
- [10] Kramlich J C, Newton G H. Influence of coal rank and pretreatment on residual ash particle size[J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 37(2): 143-161.
- [11] Zhang L, Wang Q, Ninomiya, et al. Interactions among inherent minerals during coal combustion and their impacts on the emission of PM10.2. Emission of submicrometer-sized particulates[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(2): 766-777.
- [12] Yan L, Gupta R, Wall T F. Fragmentation behavior of pyrite and calcite during high-temperature processing and mathematical simulation[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(2): 389-394.
- [13] Croiset E, Thambimuthu K V. NO_x and SO₂ emissions from O₂/CO₂ recycled coal combustion[J]. *Fuel*, 2001, 80(14): 2117-2121.
- [14] Buhre B J P, Elliott L K, Sheng C D, et al. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31(4): 283-307.
- [15] Joseph J H, Sarofim A F. Factors determining the primary particle size of flame-generated inorganic aerosols[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, 128(2): 348-362.
- [16] Neville M, Quann R J, Haynes B S, et al. Vaporization and condensation of mineral matter during pulverized coal combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1981, 18(1): 1267-1274.
- [17] Lind T, Kauppinen E I, Srinivasachar S, et al. Submicron agglomerate particle formation in laboratory and full-scale pulverized coal combustion[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1996, 27(1): 361-362.
- [18] Suriyawong A, Gamble M, Lee M H, et al. Submicrometer particle formation and mercury speciation under O₂-CO₂ coal combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(6): 2357-2363.
- [19] Krishnamoorthy G, Veranth J M. Computational modeling of CO/CO₂ ratio inside single char particles during pulverized coal combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(5): 1367-1371.
- [20] Hu G, Dam-Johansen K, Wedel S, et al. Decomposition and oxidation of pyrite[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006, 32(3): 295-314.



周科

收稿日期: 2009-02-01。

作者简介:

周科(1984—), 男, 博士研究生, 研究方向为洁净煤燃烧技术, Zhouke0207@126.com;

徐明厚(1966—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为煤的高效、洁净燃烧理论;

于敦喜(1975—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为燃煤污染防治及其应用;

姚洪(1968—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为洁净煤燃烧技术;

温昶(1986—), 男, 博士研究生, 研究方向为燃煤颗粒物生成机理和排放控制。

(编辑 张媛媛)