

煤灰中部分重金属元素含量与燃料工况的关系模型¹⁾

陆晓华 刘 晶²⁾ 欧阳中华 曾汉才

(华中理工大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉, 430074)

魏路线

(武汉汽车工业大学微观分析中心)

摘 要

本文研究了燃烧温度、燃烧气氛、煤粉细度和灰粒细度等因素与煤燃烧产生的细微粒子中部分重金属元素含量的关系, 建立了灰粒中元素含量与各因素关系的模型, 发现燃烧工况和灰粒细度与灰粒中元素的含量具有一定的相关关系, 用模型对不同灰粒中的元素含量进行了预报, 可用控制燃烧条件来减少重金属元素向大气的释放。

关键词: 煤燃烧, 重金属。

煤燃烧不但产生大量的气体污染物, 同时又产生大量的烟尘, 成为大气气溶胶的主要来源。其中尤其是微米、亚微米级颗粒中的重金属元素对人体健康产生危害。煤燃烧产生的细微粒子中的重金属元素有富集的趋势, 部分元素的存在形态也与燃烧条件有很大关系^[1,2], 这对于大气中重金属污染的控制具有重要意义。

本文用多变量回归分析的方法, 建立了灰粒中重金属元素含量与燃烧温度、燃烧气氛、煤粉和灰粒细度之间的关系模型, 发现灰粒中元素含量与诸因素之间具有一定的相关性。模型还可用于灰中重金属元素含量的预报。

1 实验部分

燃烧实验在滴管炉上进行。试验煤种为青山烟煤。青山烟煤样品中各重金属元素的含量为: Pb: 20.9; Cd: 0.19; As: 14.5; Cu: 27.5; Cr: 36.8 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。实验采样装置如图1所示。

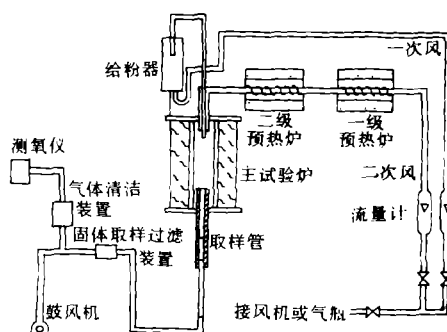


图1 燃烧与采样系统

Fig. 1 Combustion and sampling system

1) 国家攀登计划资助项目, 2) 华中理工大学化学系研究生。

将不同细度的青山烟煤粉样品分别在不同的燃烧工况下试验,按三因素三水平正交设计安排试验,得 9 个不同的灰样,各灰样进行沉降分离得三种不同粒径的灰粒,用电子显微镜测得平均粒径,燃烧条件及灰粒粒径见表 1.

表 1 燃烧条件
Table 1 Combustion conditions

温度 (T) / $^{\circ}\text{C}$			气氛 (α)			煤粉细度 (R) / μm			灰粒细度 (D) / μm		
T_1	T_2	T_3	α_1	α_2	α_3	R_1	R_2	R_3	D_1	D_2	D_3
1200	1300	1400	0.8	1.1	1.6	100	150	200	12.0	8.0	1.0

注: α_1 还原气氛, α_3 为氧化气氛.

称取一定量的灰样用 HF-HClO₄ 消化后,用等离子体发射光谱和原子吸收光谱法分别测定 Pb, Cd, As, Cu, Cr 等元素含量.

2 结果与讨论

2.1 不同工况下灰粒中重金属元素的含量

表 2 列出了不同工况下不同粗细的灰粒中各元素的含量.

由表 2 数据可见,大部分元素在最细一级灰粒 (D_3) 中的含量高于较粗灰粒中的含量,通过对正交设计的结果分析^[3],我们发现燃烧温度、燃烧气氛和煤粉细度等因素对不同元素在灰粒中的分布有不同程度的影响,如高的燃烧温度使 Pb, Cr 等元素在细灰粒中的含量显著增加,燃烧气氛对 Pb, Cr, Cd, Cu 等元素在灰粒中的含量也有显著影响.

表 2 燃烧产生的细微灰粒中重金属元素的含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Table 2 Content of trace elements in ash ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

样品号	工况	Pb	Cd	As	Cu	Cr	样品号	工况	Pb	Cd	As	Cu	Cr
1	$T_1R_1\alpha_1D_1$	24.1	0.16	30.6	55.0	131	15	$T_2R_2\alpha_3D_3$	60.0	0.31	43.2	84.3	125
2	$T_1R_1\alpha_1D_2$	67.0	0.27	33.7	61.9	249	16	$T_2R_3\alpha_1D_1$	88.1	0.19	39.9	61.0	145
3	$T_1R_1\alpha_1D_3$	58.5	0.34	43.4	84.1	291	17	$T_2R_3\alpha_1D_2$	96.0	0.19	41.0	61.4	96.4
4	$T_1R_2\alpha_2D_1$	77.6	0.19	25.8	42.9	107	18	$T_2R_3\alpha_1D_3$	129	0.22	48.0	73.8	103
5	$T_1R_2\alpha_2D_2$	59.8	0.22	33.4	51.5	205	19	$T_3R_1\alpha_3D_1$	58.8	0.13	31.1	60.1	113
6	$T_1R_2\alpha_2D_3$	106	0.19	38.0	70.9	175	20	$T_3R_1\alpha_3D_2$	68.4	0.15	29.9	58.0	87.5
7	$T_1R_3\alpha_3D_1$	66.6	0.22	51.7	63.1	133	21	$T_3R_1\alpha_3D_3$	91.7	0.19	41.2	66.0	113
8	$T_1R_3\alpha_3D_2$	63.7	0.18	48.1	71.7	122	22	$T_3R_2\alpha_1D_1$	68.8	0.17	47.8	87.2	284
9	$T_1R_3\alpha_3D_3$	54.0	0.13	64.6	92.1	171	23	$T_3R_2\alpha_1D_2$	74.8	0.20	48.3	96.4	498
10	$T_2R_1\alpha_2D_1$	45.3	0.23	45.3	73.4	123	24	$T_3R_2\alpha_1D_3$	114	0.31	48.6	117	357
11	$T_2R_1\alpha_2D_2$	60.7	0.27	37.9	76.9	93.6	25	$T_3R_3\alpha_2D_1$	61.8	0.11	35.7	44.7	120
12	$T_2R_1\alpha_2D_3$	77.1	0.27	54.8	102	143	26	$T_3R_3\alpha_2D_2$	60.5	0.17	33.6	49.9	166
13	$T_2R_2\alpha_3D_1$	44.0	0.13	37.6	59.7	165	27	$T_3R_3\alpha_2D_3$	84.6	0.23	41.6	67.6	203
14	$T_2R_2\alpha_3D_2$	43.1	0.16	36.4	56.6	131							

2.2 灰粒中元素含量的四变量回归模型

为了进一步研究灰中各元素含量与燃烧温度、燃烧气氛、煤粉和煤灰细度等因素的关系, 对全部 27 个灰样, 我们用回归分析法建立了灰粒中元素含量的四变量回归模型:

$$C = a_0 + a_1 \lg T + a_2 \lg R + a_3 \lg \alpha + a_4 \lg D$$

式中, T , R , α 和 D 分别为温度、煤粉细度、气氛和灰粒平均粒径, C 为元素在灰粒中的含量. 对此四变量非线性模型作变量代换, 令 $x_1 = \lg T$, $x_2 = \lg R$, $x_3 = \lg \alpha$, $x_4 = \lg D$, 则可得各元素的线性回归方程, 如表 3 所示, 计算了相关系数, 并对回归方程的显著性进行了检验 ($p=0.1$).

表 3 灰粒中元素含量与燃烧条件的关系模型

Table 3 Regression model between content of trace elements and combustion conditions

元素	回 归 方 程	相关系数	显著性 ($p=0.1$)
Pb	$C = -586.5 + 77.11x_1 + 24.62x_2 - 33.57x_3 - 10.38x_4$	0.7156	显著
Cd	$C = 1.7616 - 0.1706x_1 - 0.0578x_2 - 0.0878x_3 - 0.0265x_4$	0.6896	显著
As	$C = 60.8 - 7.928x_1 + 8.633x_2 - 0.1689x_3 - 3.761x_4$	0.5641	显著
Cu	$C = -160.5 + 39.37x_1 - 7.274x_2 - 18.367x_3 - 9.372x_4$	0.6536	显著
Cr	$C = -1566.3 + 246.9x_1 - 0.0022x_2 - 201.9x_3 - 11.41x_4$	0.5499	显著

由表 3 可见, 元素在灰粒中的含量与燃烧温度、气氛、煤粉细度和灰粒细度之间有一定的相关性. 这些元素的四变量回归方程也具有统计上的显著性. 在研究中我们先后用其中的三个变量或两个变量进行回归, 所得回归方程的相关系数均不如四变量回归方程大, 表明这四个变量对元素在灰粒中的含量都有某种程度的影响. 一般来讲, 高温还原性燃烧条件有利于细微灰粒中元素的富集, 随着煤灰粒径的减小, 其中重金属元素含量呈增加趋势, 从而对大气重金属污染产生不利的影响. 煤粉细度影响煤的燃烧及金属元素在燃烧过程中的气化, 因而对灰粒中元素含量也有一定影响. 因此, 从煤燃烧排放重金属污染物的角度考虑, 控制燃烧工况, 如燃烧温度、气氛及煤粉细度等, 对于减少大气重金属污染是有意义的.

2.3 灰粒中元素含量的预报

对上述回归模型, 用交互检验法每次用 26 个试验样本建立回归模型, 并用得到的回归模型对另一个试验样本中的元素含量作预报, 结果见表 4.

将表 4 的灰粒中五个元素的预报值与表 2 的实际测定值进行比较可见, 对于这五个元素来讲, 多数的测定值与预报值是比较接近的. 但是, 由于灰粒中元素的含量除了本文所涉及的四个因素外, 还有多种其它因素, 如与煤中有机质和矿物质的含量, 分布的均匀性及元素在煤中的存在形式有关. 用沉降法分离灰粒也是一种较粗糙的分离方法. 因而预报值与实际测定值很难完全一致. 尽管如此, 表 4 中的许多预报值还是与测定值有较好的一致性, 这也说明了燃烧工况与煤灰中痕量元素的含量之间确实有着一定的关系. 因此, 从控制和减少煤燃烧对大气重金属污染的角度出发, 控制一定的燃烧工况是一条可以探索的途径.

表 4 灰粒中部分元素含量的预报 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)Table 4 Prediction of content of trace elements in ash ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

样品号	Pb	Cd	As	Cu	Cr	样品号	Pb	Cd	As	Cu	Cr
1	45.3	0.19	35.0	65.0	201	15	68.5	0.29	47.2	79.2	136
2	49.5	0.25	36.6	69.8	206	16	88.5	0.19	40.4	64.1	121
3	61.1	0.31	44.4	89.2	229	17	92.7	0.20	41.9	67.9	135
4	54.6	0.19	28.5	47.2	137	18	114	0.25	49.7	77.3	159
5	58.8	0.20	30.0	51.0	141	19	58.4	0.16	33.7	61.7	126
6	90.4	0.25	37.8	70.4	165	20	62.6	0.17	35.2	65.5	111
7	53.6	0.15	50.9	60.6	107	21	84.2	0.20	43.1	85.0	134
8	61.8	0.16	52.4	64.4	112	22	77.2	0.19	47.3	79.1	239
9	79.4	0.22	60.3	83.9	13	23	71.4	0.20	48.8	92.9	264
10	50.8	0.20	34.3	63.3	156	24	103	0.26	46.7	102	277
11	55.0	0.21	35.9	67.1	161	25	63.6	0.15	39.7	51.1	175
12	76.6	0.26	53.7	96.5	165	26	77.8	0.16	41.3	54.9	179
13	42.7	0.15	37.8	55.9	168	27	89.3	0.21	49.1	74.4	203
14	46.9	0.16	39.3	59.7	112						

参 考 文 献

- [1] 陆晓华等, 燃煤电厂排放的细微粒子中重金属元素的分布与富集规律, 环境化学, 1995, 14 (6) : 489
 [2] 陆晓华, Ali A, 曾汉才等, 燃煤电厂排放颗粒物中重金属形态的研究, 环境化学, 1996, 15 (4) : 337
 [3] 欧阳中华等, 煤燃烧产生的细微粒子中重金属元素富集性的实验研究, 燃烧科学与技术, 1996, 2 (2) : 111

1997年6月20日收到.

THE MODELLING OF RELATIONSHIP BETWEEN CONTENTS OF HEAVY METALS IN ASH AND CIRCUMSTANCES OF COMBUSTION

Lu Xiaohua Liu Jing Ouyang Zhonghua Zeng Hancui

(National Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074)

Wei Luxian

(Microanalysis Center, Wuhan University of Automobile Industry)

ABSTRACT

In this paper, a regression model of relationship between four factors of combustion (temperature, atmosphere, sizes of coal power and ash particulates) and the contents of heavy metals in ash particulates released from coal combustion was indicated. The results showed that the circumstances of combustion and sizes of coal ash were correlated to the contents of heavy metals in ash. Furthermore, the model can be used to predict the contents of elements in different ash particulates. It can be applied to decrease the atmospheric pollution of the heavy metal by controlling the circumstances of combustion.

Keywords: coal combustion, heavy metal.