

三种催化剂对半焦燃烧特性的影响

(中国科学院山西煤炭化学研究所气化室, 山西 太原 030001) 朱廷钰 王 洋

摘 要: 用热天平研究了四种半焦的燃烧特性, 结果表明: 添加催化剂制得的半焦具有较好的反应活性。炭燃烧反应前需要吸附的氧量也相对较小, 具有较小的 MI 值; 并通过燃烧动力学计算发现添加氧化钙制得的半焦燃烧活性最高; 最后, 提出了平均活化能的概念来作表示半焦燃烧活性的一个指标, 并与其它研究者提出的可燃性综合指标 S 进行了比较。

关键词: 热天平; 半焦; 燃烧动力学; 平均活化能

中图分类号: TQ038.1 文献标识码: A

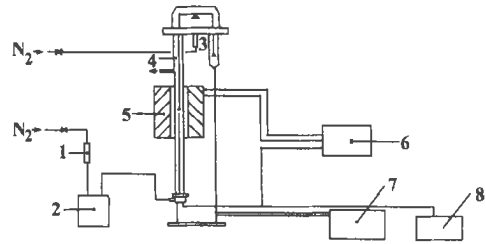
1 引言

加强煤焦燃烧基本过程和相关参数的了解, 将有助于先进反应器的设计和控制燃烧过程中的污染。

研究煤焦的燃烧特性方法主要有: (1) 通过测定氧气的消耗和 CO 、 CO_2 的生成来求取燃烧速率^[1~3]。(2) 用双波长光测高温计检测燃烧温度, 通过煤粒的能量平衡求取燃烧速率^[4]。(3) 用热重技术检测失重随时间的变化, 然后求出煤焦反应性或燃烧速率^[5~10]。相比之下, 热重技术正被广泛地应用到燃烧反应的研究。这主要基于以下几个方面^[11]: (1) 样品量少以及热电偶和样品的良好接触状态, 这在强发热反应中可以保证热电偶检测到实际的颗粒温度。(2) 设备造价便宜、结构简单。(3) 能够自动收集和处理数据。(4) 可在消除外扩散的影响下(只是动力学控制)操作。由 TGA 所得的速率参数反应了煤焦的物理和化学特性的总影响, 例如孔径分布、活性中心的数量和性质以及无机杂质的催化作用, 因此由 TGA 所得的反应性数据, 不仅可以预测煤焦的着火燃烧行为, 还可以对煤焦的结构和性质进行更深入的了解。当然热重技术也存在一些限制因素, 如加热速率较慢, 煤的脱挥发分和焦的生成同工业过程有明显差别, 燃烧阶段较难识别

等。

本文在参考前人研究的基础上, 结合工业实际应用, 考察了几种外加添加剂与原煤在机械混合条件下用鼓泡流化床制得的半焦燃烧性能。



1—干燥器; 2—预热器; 3—热天平; 4—石英玻璃反应器; 5—加热炉;
6—温度控制仪; 7—平衡控制系统; 8—计算机数据采集

图 1 热天平装置流程图

2 实验

实验装置为法国 SETARAM 公司 TG-DTA92 DSC111 热重/差热联用分析仪。该装置包括热重分析仪, 电平衡控制仪、重量/温度记录仪、加热控制仪等电路系统和气体供给、调节、测量系统等三大部分组成。工作流程简图见图 1。

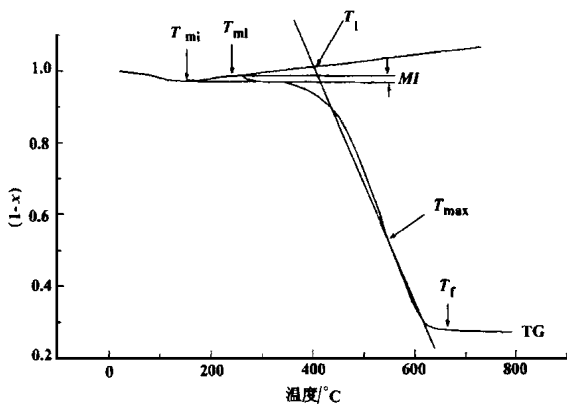
实验条件如下: 反应气选用的是空气, 流量为 90 ml/min , 样品量 $\leq 18 \text{ mg}$, 采用坩埚盛放样品, 升温速率 $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$, 反应终温 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 。选用的四种焦样分别是神木原煤半焦、添加 12% 氧化钙所得半焦、添加 12% 氧化铁所得半焦和添加 12% 碳酸钾所得半焦, 上述半焦均用鼓泡流化床于 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制得。半焦粒度均为 $-50 + 75$ 目, 分别记为 $\text{CHAR}_{\text{coal}}$ 、 CHAR_{CaO} 、 $\text{CHAR}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 和 $\text{CHAR}_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ 。其工业分析和元素分析见表 1。

收稿日期: 1999-03-01; 修订日期: 1999-04-13

作者简介: 朱廷钰(1971-), 男, 上海人, 北京中国科学院工程热物理研究所博士后。

表 1 半焦的工业分析和元素分析

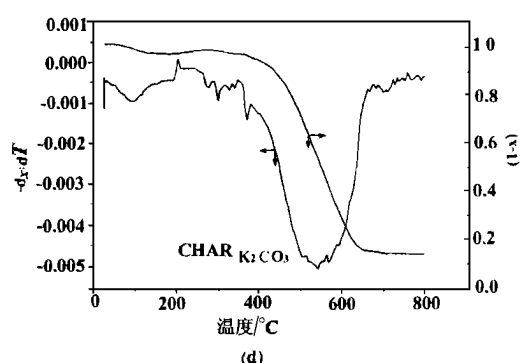
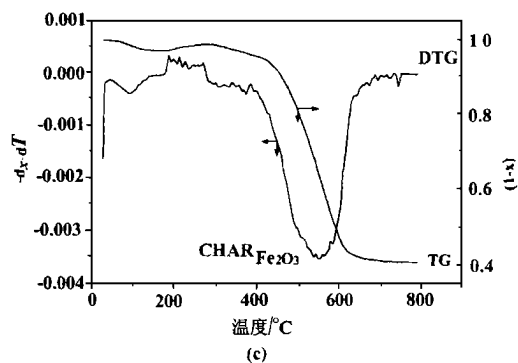
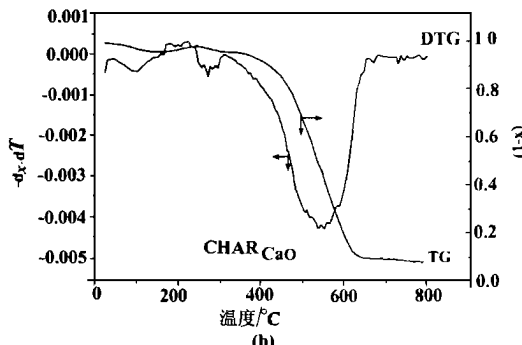
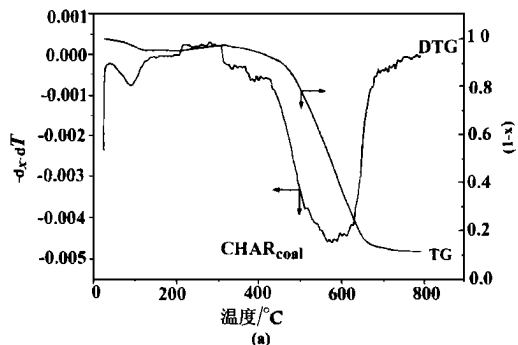
样品	工业分析(%)				元素分析(%)				
	V _{daf}	FC _{daf}	C _{daf}	H _{daf}	O _{daf}	N _{daf}	S _{daf}	H/C	
CHAR _{coal}	7.93	92.07	94.91	2.39	1.21	1.16	0.33	0.30	
CHAR _{CaO}	11.86	88.14	89.38	2.18	6.52	1.51	0.41	0.29	
CHAR _{Fe₂O₃}	12.48	87.52	88.26	2.27	7.97	1.11	0.39	0.31	
CHAR _{K₂CO₃}	13.13	86.87	89.77	2.46	6.13	1.17	0.47	0.32	



T_{mi} = 开始增重温度 T_{m1} = MI 对应温度 MI = 增重最大百分率 T_f = 燃尽温度 T_l = 着火温度

图 2 添加 CaO 所得半焦的 TG 热分析曲线示例

这里以图 2 为例说明所选用的 TG 曲线热分析特性指标。



x = 转化率

图 3 四种半焦的 TG 和 DTG 曲线

TG 曲线: 分三个失重温度区域, 首先是煤中吸附水的蒸发失重温度 T_{mi} , 其次是从煤样吸氧开始增重温度 T_{mi} 到进入氧化开始失重的温度 T_{m1} 在该区域内煤样增重的最大百分率为 MI ^[11], 第三区域是进入着火燃烧大幅度失重, 直至燃尽温度 T_f , 根据 TG 曲线可外推出着火温度 T_l 这一特性指标。

表 2 四种半焦的热分析参数

样 品	$T_{mi}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_l/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	$MI/\%$
CHAR _{coal}	211.34	312.27	476.92	691.16	2.47
CHAR _{CaO}	162.82	247.44	409.75	648.01	1.83
CHAR _{Fe₂O₃}	181.83	274.62	447.55	661.16	1.80
CHAR _{K₂CO₃}	198.14	266.47	420.49	664.75	1.96

3 实验结果与讨论

3.1 半焦热分析特征曲线

图 3 为四种半焦的 TG-DTG 曲线。表 2 总结了这些 TG 曲线的特性指数。焦的着火点的高低主要取决于残余在焦的挥发分多少、焦的孔隙结构对氧的扩散、具有催化作用的矿物质含量及焦的表面受热状况等。

由表 2 可知, 添加催化剂制得的半焦 MI 值较原煤热解焦要小, 这是由于它们本身氧含量较大, 且焦

的结构疏松, 比表面积大, 炭燃烧反应前需要吸附的氧相对较小。 MI 值是由两个过程产生, 一方面是氧分子吸附, 另一方面又有 CO_2 分子的脱附。在 T_{m1} 之前氧分子的吸附占优势, 表现出增重, 增重量的大小反应焦在 T_{m1} 时参加燃烧反应的最大活化表面。添加氧化钙与其它两种催化剂制得

半焦相比, $T_{mi} - T_{mi}$ 段在相对较低的温度段, 且 MI 值也较低, 这说明添加氧化钙制得的半焦燃烧活性较好。

用特征温度来表征燃烧特性的方法简便、直观。但不宜了解燃烧本质, 而且精度也不高, 因此进一步进行了燃烧动力学研究。

3.2 燃烧动力学

在分析煤焦燃烧数据时, 由于煤焦在燃烧过程中, 孔结构和比表面积都非常量, 并且反应区域也随操作条件不同而有所变化, 所以在作动力学分析时存在一定困难。这里借鉴前人经验选用了下述公式求取反应表观活化能^[2]:

$$\frac{-E}{2.303R} \frac{1}{T} = -n + \frac{\Delta \log \frac{dW}{dt}}{\Delta \log W_r}$$

其中: E —表观活化能; R —气体常数; T —温度; $W_r = W_c - W$; W_c —反应终了时的失重量; W —时间 t 时的失重量; n —反应级数; dW/dt —失重速率

碳和半焦反应对氧可以在零级到一级间变动^[13~16], 这里 n 选为 0.5 ^[15, 16]。但直接用这种方法来预测煤焦表观活化能仍不十分恰当, 因为每个参数只代表某一特定阶段的反应性。对于两个不同样品, 由于测定反应性的燃烧段不同, 所得结果差异性很大, 不具有可比性。这里, 试提出了平均活化能的概念来代表整个燃烧阶段的反应性:

$$E_{average} = \Sigma(E\Delta W) / \Sigma\Delta W$$

ΔW 每个时间段内的失重

$\Sigma\Delta W$ 最终失重

为了比较用平均活化能评价半焦可燃性的准确性, 采用韩洪樵^[17] 提出的煤焦可燃性综合指标 S 。 $S = (dW/dt)_{max}(dW/dt)_{0.5} / (t_{max}^{1.5} \times t_f^{0.5})$ 式中:

$(dW/dt)_{max}$ 表示了实验条件下煤的最大燃烧速率, 它是燃烧中起主要作用的参数。 $(dW/dt)_{0.5}$ 项表示了燃烧曲线峰的钝锐程度, 其物理意义是以最大燃烧速率为中心前后半分钟内燃烧速率的平均值。它的大小影响着后期燃尽过程, t_{max} 为燃烧峰出现的时间, 即着火出现的早晚, t_{max} 越小的煤越好烧。 t_f 为煤的燃尽时间, 它与碳的含碳量有关, 含碳量越高的煤 t_f 越长。 S 值越大, 表明这种煤的可燃性越好。

表 3 给出了四种半焦燃烧中的表观活化能和可燃性综合指标变化情况。由表 3 可知, 在三种催化剂制成的半焦中, 添加氧化钙后, 半焦燃烧中的表观活化能最低, 可燃性综合指标 S 最高, 这说明此时半焦的燃烧活性最高。但比较 S 与 E 时会发现两者变化

趋势并不完全一致, 这说明仅用 S 来衡量同一种煤制的半焦燃烧性能还有不足, 原因是由于在 S 中既没有考虑到挥发分组份的影响, 也没有体现出催化组份在燃烧中的作用, 而 E 值体现了燃烧过程中各个组份的综合作用(其中包括催化组份在燃烧中的作用), 缺点也是没有考虑挥发分的影响。实际上 E 值也确实较正确评价了所得半焦燃烧性能, 这点可以结合前面的热分析性能曲线结果来得到验证。

表 3 半焦表观活化能 E 和可燃性综合指标 S 的变化

样 品	$(\frac{dW}{dt})_{max}$	$t_{max}(\min)$	$(\frac{dW}{dt})_{0.5}$	t_f / \min	$S \times 10^{-3}$	$E / kJ \cdot mol^{-1}$
	$/mg \cdot \min^{-1}$		$mg \cdot \min^{-1}$			
CHAR _{coal}	1.7193	27.76	1.6973	33.31	3.47	8.65
CHAR _{Cd}	1.6900	25.54	1.6387	31.15	3.84	4.47
CHAR _{Fe₂O₃}	1.4846	26.34	1.4724	31.81	2.87	5.15
CHAR _{K₂CO₃}	1.6711	25.49	1.6008	31.99	3.68	7.95

4 结论

(1) 添加催化剂制得的半焦由于本身含氧量, 孔结构疏松、比表面积大, 从而具有较好的反应活性。炭燃烧反应前需要吸附的氧量也相对较小, 所以具有较小的 MI 值。

(2) 提出平均活化能的概念来表示半焦整个燃烧阶段的反应性。

(3) 通过燃烧动力学计算, 发现添加氧化钙制得的半焦具有较高的燃烧活性。

参考文献

- [1] Smith I W. Kinetics of combustion of size-graded pulverized fuels in the temperature range 1200-2270 °C. **Combustion and Flame**. 1971, 17: 303~314.
- [2] Hamor R J, Smith I W, Tyler R J. Kinetics of combustion of a pulverized brown coal char between 630 and 2200 K. **Combustion and Flame**. 1973, 21: 153~162.
- [3] Smith I W, Tyler R J. The reactivity of a porous brown coal char to oxygen between 630 and 1812 K. **Combust Sci Technol**. 1974, 9: 87~93.
- [4] Ayling A B, Smith I W. Measured temperatures of burning pulverized-fuel particles, and the nature of the primary reaction product. **Combustion and Flame** 1972, 18: 173~174.
- [5] Mahajan O P, Yazab R, Walker P L Jr. Unification of coal-char gasification reaction mechanisms. **Fuel** 1978, 57(9): 643~646.
- [6] Tseng H P, Edgar T F. Identification of the combustion behavior of lignite char between 350 and 900 °C. **Fuel**. 1984, 63(3): 385~393.
- [7] Tseng H P, Edgar T F. Combustion behavior of bituminous and anthracite coal char between 425 and 900 °C. **Fuel** 1985, 64(3): 373~379.
- [8] Scaroni A, Morgan B A. Study on the behavior of coal combustion using

thermogravimetry. *Am Chem Soc Div Fuel Chem* 1985, 30: 278.

[9] Serageldin M A, Pan W. Coal: kinetic analysis of thermogravimetric data. *Thermochim Acta*, 1984, 71(1): 1~ 14.

[10] Serageldin M A, Pan W. Coal analysis using thermogravimetry. *Thermochim Acta*, 1984 76(1): 145 ~ 160.

[11] Warne S S J, French D H. The application of simultaneous DTA and TG to some aspects of oil shale mineralogy. *Thermochim Acta*, 1984, 76(1): 179 ~ 200.

[12] Freeman E S, Corroll B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetical. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J Phys Chem* 1958 62(4): 394 ~ 397.

[13] Lee K B, Thing M W, Beer J M. On the rate of combustion of soot in

a laminar soot in a laminar soot flame. *Combustion Flame* 1962, 6: 137 ~ 145.

[14] Magnussen B F. Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles. Proc 13th Symp (Int) Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh 1971; 869.

[15] Blyholder G, Eyring H. Kinetics of graphite oxidation I. *J Phys Chem* 1957, 61(5): 682 ~ 688.

[16] Blyholder G, Eyring H. Kinetics of graphite oxidation II. *J Phys Chem* 1959, 63(6): 1004 ~ 1008.

[17] 韩洪樵, 王涤非, 唐 林. 用快速加热热天平研究煤的可燃性指标. *工程热物理学报*, 1990, 11(3): 342~ 345.

(何静芳 编辑)

(上接 219 页)

将上述假设在模型中数字化, 代入 75 t/h 循环流化床的运行参数, 可以计算燃烧室燃烧份额的分布, 同时预测密相区气体沿床高的浓度分布。计算结果见图 6~8 的曲线 1, 对比给出了忽略流动差别不考虑传质阻力的计算结果, 见曲线 2。与测试结果比较, 考虑流动状况引起的传质阻力时模型计算结果更接近测量值。

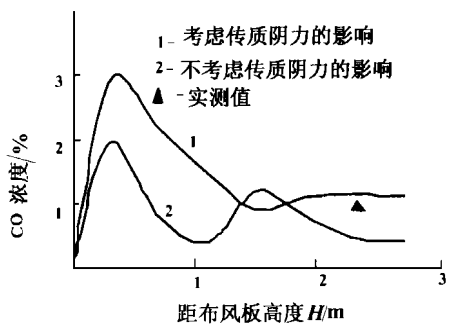


图 8 CO 沿床高的浓度分布

从计算结果可以看出气固两相传质阻力对燃烧反应速率影响很大, 没有考虑传质阻力的情况, 燃烧反应速率

要比考虑了传质阻力的反应速率快好多, 因此沿床高 O₂ 浓度要低得多。与实际测试结果相比较, 考虑了气固两相传质阻力影响的计算结果符合实际情况。正是由于气固两相传质阻力的影响, 循环流化床密相区乳化相中氧气浓度值很低, 燃烧反应处于欠氧状态; 气固两相间的传质阻力是因为细物料循环引起的。

4 结论

(1) 循环流化床锅炉中有大量的细物料在燃烧室、分离器、回料阀间循环, 由于密相区流动状况不同于鼓泡床, 对燃烧带来很大影响。

(2) 循环流化床密相区气固两相之间的传质阻力对燃烧反应影响很大, 密相区的燃烧行为表现为欠氧, 这是循环床密相区的燃烧份额比鼓泡床密相区的燃烧份额低得多的一个重要的原因。

参考文献

[1] 徐秀清, 徐向华. 循环流化床锅炉原理及其设计和运行中的若干问题. *动力工程*, 1995 2: 40 ~ 45.

[2] Prabir Basu, Scott A, Fraser. Circulating fluidized bed boilers design and operations. Butterworth-Heinemann, 1991; 103 ~ 109.

[3] 吕俊复, 岳光溪, 刘青. 75 t/h 异型水冷分离循环流化床锅炉的设计运行. *中国电力*, 1999 32(4): 61 ~ 64.

[4] 张建胜, 吕俊复, 金晓钟等. 75 t/h 水冷异型分离器循环流化床锅炉燃烧室浓度分布. *清华大学学报*, 1998, 5: 11 ~ 14.

[5] 吕俊复, 金晓钟, 岳光溪等. 75 t/h 水冷异型分离器循环流化床锅炉物料平衡热态测试. *清华大学学报*, 1998, 5: 7 ~ 10.

[6] Daizo Kunii, Octave Levenspiel. Fluidization engineering. Butterworth-Heinemann, 1991; 137 ~ 164.

[7] 清华大学热能工程系. 沸腾燃烧锅炉. 北京: 科学出版社, 1972.

[8] Bo Leckner. Fluidized Bed Combustion; Mixing and Pollutant Limitation. *Prog. Energy Combust. Sci.* 1998, 24 31 ~ 61.

(渠 源 编辑)

Ate, Feng Xiao (Department of Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi, China, Post Code 710049), Sui Xinha, Gao Wuxia (Shandong Provincial Dongying Shenli Petroleum Management Bureau, Dongying, Shandong, China) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. —2000, 15(3). —226~228

A constant change of situations in a factory demands that a steam power system should lend itself to be readily regulated within certain limits. With general composite curves serving as a tool this paper makes an analytical comparison of the steam power systems using respectively a back-pressure steam turbine unit and an extraction condensing steam turbine unit. Furthermore, a specific example is used to explain how to design a steam power system featuring a good regulation possibility with the help of the general composite curves. **Key words:** steam power system, regulation possibility, general composite curves, steam turbine

湿化器的传热传质机理和性能分析 = **Heat and Mass Transfer Mechanism and Performance Analysis of a Humidifier** [刊, 汉] / Shang Demin, Wang Yongqing, Chen Anbin, *et al* (College of Energy Science and Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code 150001) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. —2000, 15(3). —229~231, 209

Proceeding from the basic principles of heat transfer and mass transfer, the authors have set up a mathematical model for a humidifier, a major component of a humid air turbine (HAT) cycle. The humidifier performance is studied with the irrationality of some current treatment methods being identified. **Key words:** humid air turbine cycle, humidifier, heat transfer and mass transfer, work performance

有限时间内不可逆卡诺热机的最少循环时间和熵产的关系 = **The Relation Between the Minimum Cycle Time and Entropy Generation of a Finite-time Endo-irreversible Carnot Engine** [刊, 汉] / Liu Shiqiang, Yang Yushun (College of Energy Science and Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code 150001) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. —2000, 15(3). —232~234

An exploratory study is conducted of the issue of finite-time thermodynamics time. Deduced in this paper is a simple decreasing relationship between the minimum cycle time and the irreversible entropy generation of a finite-time endo-irreversible Carnot engine. It is noted that the entropy can not only mark the time arrow but also calculate the quantity of time. **Key words:** finite time thermodynamics, time, entropy generation

三种催化剂对半焦燃烧特性的影响 = **The Effect of Three Kinds of Catalyst on Semicoke Combustion Properties** [刊, 汉] / Zhu Tingyu, Wang Yang (Shanxi Provincial Institute of Coal Chemistry under the Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, Shanxi, China, Post Code 030001) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. —2000, 15(3). —235~238

The combustion properties of four types of semicoke were studied with the help of a thermobalance. The results of the study show that the semicoke prepared with the addition of a catalyst possesses a relatively small MI value and a fairly good reaction activity with a small oxygen absorption quantity needed prior to a coal combustion reaction. By way of combustion dynamics calculation it is found that the semicoke prepared with calcium oxide added has the highest combustion activation. In conclusion, the conception of an average activation energy is proposed to represent an index of the semicoke combustion activity, which is compared with other combustible comprehensive index S put forward by other researchers. **Key words:** thermobalance, semicoke, combustion kinetics, average activation energy

叶片弯曲对跨音速涡轮叶栅流场的影响 = **The Effect of Turbine Blade Positive Curving on the Flow Field of a Turbine Transonic Cascade** [刊, 汉] / Wang Songtao, Wu Meng, Feng Guotai, *et al* (College of Energy Science and Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code 150001) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. —2000, 15(3). —239~242

A numerical simulation was conducted on the flow field of a straight cascade composed of uniformly loaded blades and a bowed cascade composed of blades of different curved angles. A study was performed of the change under the curved blade action of the blade profile pressure distribution, Mach number contour lines and blade surface pressure distribution.