

燃烧过程中孔隙变化对煤粒破碎影响的研究

李 庚, 徐明厚, 于敦喜, 俞 云

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 破碎是煤燃烧过程中的一个复杂的物理化学过程。煤颗粒的破碎对燃烧(如煤粉的燃尽时间、飞灰粒径分布等)以及污染物的排放有很大的影响。近年来国内外一些学者通过相关研究, 普遍认为破碎的发生主要是由碳的孔隙结构决定^[1], 尤其是大孔隙率分布, 而不均匀加热引起了孔隙率的不均匀变化, 当孔隙率大于临界孔隙率时破碎就有可能发生^[2]。孔隙率变化的影响因素主要有: 粒子热传导率、初始孔隙率分布、粒子固有的不均匀性等。

关键词: 煤粒; 破碎; 孔隙率; 微结构

中图分类号: TQ531.1

文献标识码: A

1 引言

在煤粉燃烧中, 煤粒的破碎对燃尽时间、飞灰的粒径分布、锅炉结渣、磨损等问题会产生很大影响, 因而煤粒破碎的研究引起越来越多学者的关注。

煤粒破碎的原因有很多, 主要包括: 颗粒内部温度梯度(由不均匀加热引起的)导致的热应力^[3]; 脱挥发分引起的内外压差^[4]; 内在矿物质的聚结、熔化等

行为引起的结构变化^[5]; 碳元素消耗而引起的结构变化等等。破碎过程可以区分为一次破碎、二次破碎、逾渗破碎和磨损等过程。一次破碎与在热解过程中煤颗粒内部孔隙网络结构中的压力, 以及颗粒热应力有关; 而二次破碎与燃烧时焦炭颗粒内部结构中联结部分的燃尽断开有关; 逾渗破碎则由于孔隙突然扩大, 颗粒内部结构联络会突然消失; 磨损是通过颗粒摩擦, 细微颗粒从母颗粒表面脱落的现象。可见孔隙结构的初始分布、燃烧中孔隙率的变化对破碎的发生有很大的影响。

2 孔隙结构的演变

煤燃烧过程中, 挥发分的析出、氧化剂及气态产物的扩散都在孔隙中进行; 焦的燃烧、热力裂解等也直接或间接发生在颗粒内表面。因此, 研究孔隙结构的变化意义很大。

2.1 煤中孔隙结构及分布

煤颗粒中气孔的尺寸定义为: 大孔径 $> 30 \text{ nm}$; 小孔径 < 1.2

nm ; 中孔径介于上两者之间^[6]。小孔和中孔是组成比表面积的主要部分, 即反应发生的地方; 而大孔主要用来输送气体, 对比表面积贡献不大^[7]。煤的孔隙率就是煤中孔隙的总体积占煤的整个体积的百分数, 也可以用单位质量的煤所包含的孔隙体积来表示。

测量颗粒内部有关结构的方法很多: 电子显微镜图象测量法、置换法、等温吸附法和快速表面扩散法等, 这些方法都有着自己的优缺点。以往大多的研究者都将煤孔看作是圆柱体, 但研究表明煤孔结构中孔的形状包括柱状、圆锥状、球状、裂隙状等^[8], 学者们的大部分结论都存在差异, 并没有达成共识。

以往基于随机原理的描述孔隙结构分布的模型(例如非连续孔模型等)对于大部分孔结构变化特性都能描述得很好, 但都存在两点缺点: 一是缺少对小孔的描述; 二是不能很好地解释收缩现象(主要在氧化和气化时多微孔固体的密化反应引起的, 收缩现象表现在内部就是大孔形状的变化; 表现在外表面就是粒子形状的缩小)。直到 1994 年 Kan-

收稿日期: 2003-11-20; 修订日期: 2004-06-29

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目(2002CB211602); 国家自然科学基金资助项目(50325621)

作者简介: 李 庚(1980), 女, 吉林四平人, 华中科技大学硕士研究生。

torovich 与 Bar-Ziv 给出了较为详细合理的描述^[9]：将煤粒看作是多孔介质，煤粒由大孔和微结构组成。小孔和微晶体构成微结构，微结构由大孔来定义边界，微结构的外边界就是粒子的表面。微晶体随机连接成的间隙就是小孔，它们没有固定的形状。大孔可当成圆柱体且随机存在，随机互联。煤粒的孔结构见图 1。

这个模型的特点是：用一般的方法处理复杂的随机的孔隙结构；能够描述燃烧一区的收缩现象，很好地弥补了以往模型普遍存在的缺点。

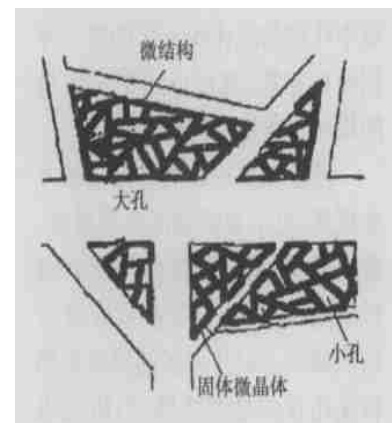


图 1 孔结构示意图

2.2 燃烧中孔隙结构的变化

煤的孔隙结构会在燃烧过程中发生很大变化，特别是煤中的镜质组分，因为它在迅速升温（循环流化床内一般为每秒几千摄氏度）的过程中会发生软化或熔融。煤的孔隙率会在燃烧的开始阶段变大，这主要是由于在形成挥发分的过程中，软化或熔融的颗粒受到内部气体的压力，变形、胀大形成煤胞，使内部空腔变大的缘故。然后随着煤的燃烧、瓦解，其孔隙率又会逐渐减小^[10]。

文献[11]描述了孔的分布状态所发生的变化：在燃尽率为 54.72% 之前，波动主要出现在中

孔部分；在燃尽率为 54.72% 的后期，大孔所占份额增加，小孔所占比例下降，总的趋势就是大、中孔数量相对增加。前期的波动主要是由于颗粒内部水分和挥发分受热膨胀、析出造成，后期的变化可能是固定碳燃烧使得小孔合并及孔隙扩大造成的。

模型中描述孔隙结构的变化，首先要清楚微结构的变化，得到微结构变化的收缩因子，然后由微结构与气孔孔隙率间的关系得到孔隙的变化规律。一般微结构的变化可用非合并 (no-coalescence) 模型、堆栈 (stack) 模型和次支架 (subskeleton) 模型来解释^[9]。

在非合并模型中，收缩是由所有微晶体的断裂修复过程引起的，而且微晶体的位置顺序不变。由于微晶体是随机分布的，那么收缩就具有各向同性的特性。其收缩因子为 $\gamma = \left(\frac{L}{L_0}\right)^3$ ， L 是任一个线性部分的长度，下角标 0 代表反应前。由于微晶体间没有发生连接，所以交叉点数不变。

堆栈模型里，由于所有微晶体持续的连接与重置，微结构在反应中被重建。连接点的断裂—修复和微晶体的连接这两个过程导致了收缩现象。这就好比干草堆一样：即使里面的干草（模型中的微晶体）不变，草堆（模型中的粒子）也会由于干草的重组而下沉，当然干草尺寸的变化也或多或少会引起整体的变化。通过推导得到收缩因子：

$$\gamma = \left(\frac{L_{mic} + 2R_{mic}P_{mic}}{L_{mic,0} + 2R_{mic,0}P_{mic}} \right) \gamma_N; \quad \gamma_N = \frac{N_{mic}}{N_{mic,0}} \quad (1)$$

其中： L_{mic} —微晶体长度， R_{mic} —微晶体半径， P_{mic} —与另一个微

晶体连接后形成一个新的微晶体的概率， N_{mic} —微晶体的总数，下角标 0 为初始状态。

次支架模型的基本描述为：反应优先发生于晶体连接处，据估计微晶体的平均厚度为 1.3 nm，所以连接处只包含几个原子，这样就很容易发生破坏。小的微晶体构成较脆弱的微结构，而大的微晶体则构成较结实的微结构。

在氧化过程中大部分小微晶体与大微晶体相结合，而大晶体缩短但形状不发生变化，这样就不会改变微结构的形状。这里收缩就解释为晶体连接处发生破坏以及破坏后由引力导致的修复过程，收缩因子 γ 来表示：

$$\gamma = \frac{dV_{mic}}{dV_{mic,0}}; \gamma_p = \frac{dV}{dV_0} \quad (2)$$

其中： γ —局部的收缩因子， γ_p —外周收缩因子， V_{mic} —微结构体积， V —例子体积，下角标 0 表示初始状态。

将这三个模型与 Hurt 和 Dudek 的实验数据^[12-13]相对比，可看到次支架模型符合得最好，能更好地描述微结构的变化。

由文献[10, 14] 推导可得到微结构的收缩因子与大孔孔隙率之间的关系式：

$$\epsilon_L = 1 - (1 - \epsilon_{L,0}) \frac{\gamma}{\gamma_p} \quad (3)$$

其中： ϵ_L —大孔孔隙率，下角标 0 代表初始时刻。由式(3)看到，大孔隙率和收缩因子之间是成直线反比关系的。也就是说，收缩因子变小，孔隙率就增大；反之，孔隙率减小。这样大孔孔隙率就随着微结构尺寸改变而变化。

在燃烧过程中，微结构收缩，大孔孔隙率变大，大孔占粒子体积比就变大；同时，由于微结构的

断裂或微晶体的合并, 导致小孔的连同, 也会导致大孔的增多。

3 孔隙结构变化对破碎的影响

目前的实验研究一般采用滴管炉、电子动力燃烧室 (EDC) 等加热仪器进行^[5, 15~16]。将一定细度的煤粉加入升到指定温度的加热仪器里, 经一段时间后通过取样器取出灰样, 干燥冷却后保存。改变取样时间或改变取样位置以得到不同燃尽率的灰样, 再改变温度重复作实验。最后用带有能谱分析仪的扫描电镜、视频相机和压汞仪等仪器来观察灰样, 这样就得到灰样的表面特征 (形状的变化、粒径分布等) 和孔隙率等数据。大部分实验采取的温度都低于 1600 K, 实验用煤粒粒径大约为 60 ~ 100 μm 。

理论方面采用逾渗模型。假设破碎是个几何影响现象, 其中大孔隙率是决定性因素, 逻辑上就可以认为大孔隙率控制着破碎的发生。进行相应的计算, 得到破碎发生时的孔隙结构特性。

3.1 孔隙对破碎过程的影响

Hurt、Dudek 以及 Weiss 对碳粒以及蔗糖粒子做了大量实验: 当均匀加热时, 没有发现有破碎发生; 当不均匀加热时, 破碎发生, 且观察到唯一不变的几何特性为大孔隙率。

由文献 [14] 进行的相应计算, 可得到在均匀及不均匀加热环境下, 随燃尽率变化的孔隙率分布图, 如图 2 和图 3 所示。由图 2 知: 均匀加热的情况下, 大孔隙率不变, 只有小孔隙率发生变化, 即导致内孔隙率变化的只有小孔隙率; 从图 3 得到: 不均匀加热时, 平均大孔隙率是增大的, 且在中心处大孔隙率达最大, 若发生破碎那么平均大孔隙率就不再变化了。破碎只和大孔隙率有关, 与总孔隙率和小孔隙率没有关系。

这种变化可以解释为: 在均匀加热环境下, 微结构发生收缩是均匀的, 收缩因子不变, 由大孔隙率和收缩因子关系式, 大孔隙率 ϵ_L 在燃烧中就不会发生变化; 在不均匀加热时, 在粒子内部就会存在温度梯度, 每个部分的体积变化不一致, 微结构就会

发生不均匀收缩, 那么大孔的孔隙率也就发生了变化。

根据 Kerstein 和 Niksa 的研究^[2], 当局部大孔隙率大于临界大孔隙率时, 破碎就会发生, 他们给出含碳物质开始破碎的临界孔隙率大约为 0.7。

文献 [15] 实验中为了更清楚地观察破碎过程, 选用 205 μm 相对较大的粒子, 在 780 K 较低的温度下 (反应时间就较长) 进行实验, 用视频相机从两个垂直方向对煤粒照射得到 X 光图像, 如图 4 所示。

图 4 中, 当燃尽率为 60% 时, 煤粒由球体变为圆盘状, 厚度半径都缩小; 到 86% 燃尽率为止, 粒子一直在缩小; 高燃尽率时, 中心空洞开始形成, 最终在 94% 燃尽率时空洞破裂形成一个开口的空环; 进一步加热, 在大约 97% 燃尽率时粒子最终破碎为两个较小的碎片。再进一步观察, 每个碎片最终破碎为两个碎片。与 Kerstein 和 Niksa 所观察到不同的是^[2], 这项实验并没有粒子在临界孔隙率破碎成细小碎片的现象, 这个实验里破碎是一步一步发生的。

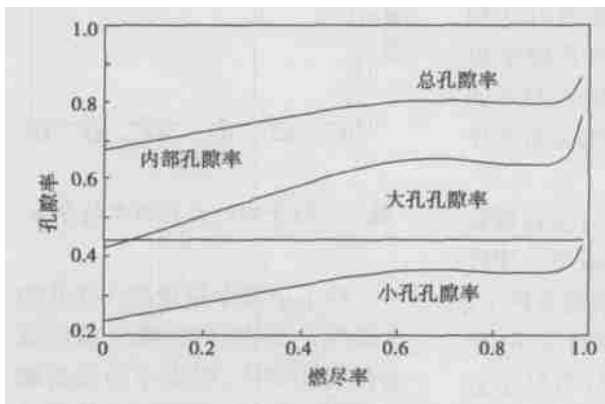


图 2 均匀加热下孔隙率的变化

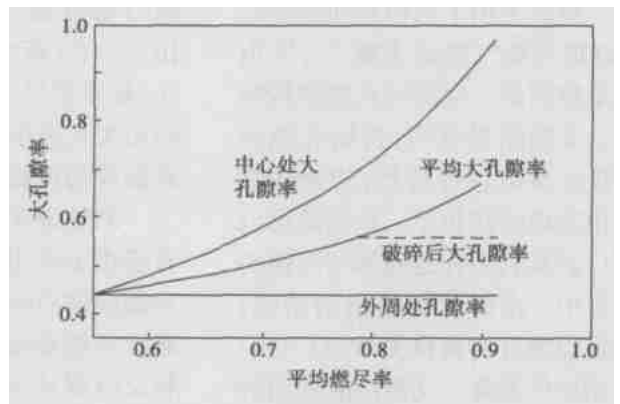


图 3 不均匀加热下大孔隙率的变化

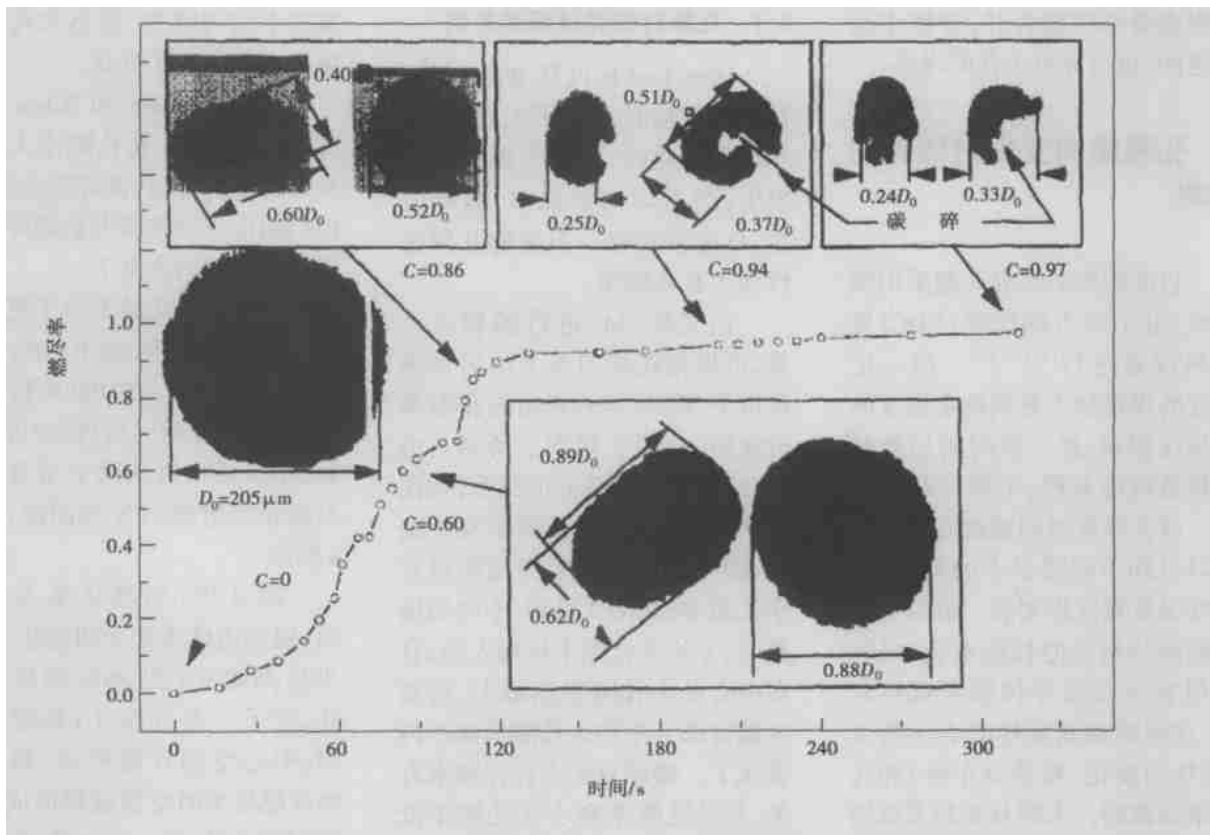


图 4 不同燃尽率下煤粒的影像图 (D_0 为粒子初始直径; C 为燃尽率)

有的实验选用初始孔隙率较大的煤种^[19], 温度较高 1 500 K 左右, 粒径 63 ~ 90 μm 。可以观察到, 在容易发生破碎的燃烧初期有 40% 的煤粒会形成煤胞最后破裂成细小碎片, 这个结果就与 Kerstein 和 Niksa 的研究较为接近。

颜岩等用不同初始孔隙率的 CaO 进行烟气脱硫实验^[17], 采用压汞仪测量反应前后孔隙结构特性。实验结果表明: 初始孔隙分布决定反应过程特性, 初始孔隙率决定最终转化率。该结论可以推广到其它多孔性固体与气体的反应中。由颜岩等得出的结论, 就可以很好的解释文献[15~16]中结果的差异。文献[16]采用的煤粒的初始孔隙率为 14% ~ 31%, 比文献[15]采用的大 70% 左右, 这说明初始孔隙率较大的

碳粒与普通碳粒的破碎行为是不同的, 初始孔隙率大的煤粒更容易在低温或是低燃尽率下发生破碎, 且发生的较强烈, 形成的碎片更细小。

有的实验中煤粒不破碎, 甚至没形成中心空洞, 导致差异的原因可能有: 热传导率的不同对破碎临界燃尽率的影响可达到 10% 左右; 若中心处的孔隙率很小, 临界燃尽率将会很大; 粒子的初始大孔隙率的不均匀分布会导致破碎的位置偏移。

刘柏谦在文献[18]提到颗粒直径由于外边界破碎或反应使外表面收缩而减小, 在高温条件下, 破碎在燃烧刚刚开始时发生, 颗粒反应服从缩核模型; 当粒子处于完全动力控制区时, 达到临界孔隙率而发生破碎; 当转变为孔隙扩散时, 由于 O_2 向内部孔隙扩

散阻力, 颗粒表面发生很大变化, 破碎孔隙率首先在外边界达到, 由于圆周破碎, 颗粒开始收缩。

3.2 孔隙对破碎发生位置的影响

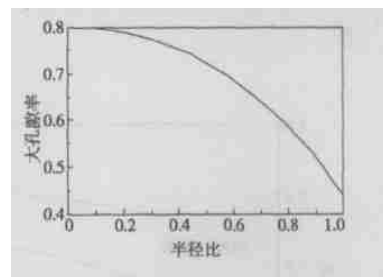


图 5 粒子内的大孔隙率的分布

粒子中哪个位置的大孔隙率最先达到临界值, 那么破碎就会在哪儿发生。燃烧中假设将粒子视为圆盘状, 由于圆盘外边界的大孔隙率不变, 这样就可以用初始孔隙率 $\epsilon_{L,0}$ 代表外边界大

孔隙率, 由文献[19] 这样距中心处 R 的大孔隙率就可表示为:

$$\varepsilon_L(R) = 1 -$$

$$\frac{1 - X(R)}{1 - X(R_d)} (1 - \varepsilon_{L,0}) \quad (4)$$

其中: X —燃尽率, R_d —圆盘的半径. X 从暂态转变为半径方向的平均值再代入上式, 就会得到沿半径方向大孔转化率分布情况, 详细计算步骤可见文献. 从图 5 可以看到中心处的孔隙率最大. 就是说在中心处大孔孔隙率会最先达到临界值, 形成一个较大的空洞, 最终发生破碎, 因此局部逾渗破碎只发生在中心处, 这与文献[15] 所作的实验结果相吻合.

4 总结与建议

4.1 总 结

(1) 煤粒中孔隙结构的形状是多样化的; 在燃烧中, 大孔和中孔数量增多, 大孔形状随微结构变化而变化.

(2) 大孔对煤粒的破碎起决定性作用: 均匀加热下, 微结构均匀收缩, 大孔孔隙率不发生变化; 不均匀加热时, 微结构不均匀收缩, 相应大孔孔隙率才发生变化, 破碎才会发生.

(3) 大孔孔隙率大于临界孔隙率时在粒子中心形成空洞, 最后发生破碎.

(4) 有些粒子不发生破碎, 甚至没有形成中心空洞, 这与初始孔隙率、粒子的热传导不均性、固有的不均性等有关.

4.2 建议

国内有关煤焦破碎的研究较

少, 起步也晚, 而且相关实验对于仪器要求又高. 对开展孔隙结构对破碎影响的研究, 提出几点建议:

(1) 通过对比实验数据, 对比各种描述孔隙结构和破碎模型, 提出它们的适用范围, 并进一步完善模型.

(2) 通过实验研究和分析, 对比不同因素对破碎行为的影响: 例如初始孔隙率、温度、挥发分含量对破碎粒子粒径分布影响的敏感性分析等.

参考文献:

- [1] SAHIMI M, GAVALAS G R, TSOTSIST T. Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media [J]. **Chem Eng Sci** 1990, **45**: 1443—1502.
- [2] KERSTEIN A R, NIKSA S. Fragmentation during carbon conversion: predictions and measurements [A]. **Twentieth Symposium (International) on Combustion** [C]. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1984, 941—949.
- [3] 顾 璠, 沈红梅. 大颗粒煤燃烧传递动力学破碎理论模型 [J]. **煤炭转化**, 1994, **17**(4): 21—25.
- [4] DACOMBE P, POURKASHANIAN M, WILLIAMS A, et al. Combustion-induced fragmentation behavior of isolated coal particles [J]. **Fuel** 1999, **78**: 1847—1857.
- [5] WIGLEY F, WILLIAMSON J. Modelling fly ash generation for pulverized coal combustion [J]. **Prog Energy Combust Sci** 1998, **24**: 337—343.
- [6] 虞继舜. **煤化学 [M]**. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [7] 张静英, 冯 波, 殷 健等. 煤焦在燃烧过程中孔隙结构变化的模拟 [J]. **燃料化学学报**, 1998, **26**(4): 362—366.
- [8] ARTUR PTERZYK, PIOTR A GAUDEN, GERHARD RYCHLICKI, et al. Fractal dimension of microporous carbon on the basis of planyí dubinin theory of adsorption [J]. **Colloids and Surfaces** 1999, **152**(1): 293—313.
- [9] KANTOROVICH I I, BAR-ZIV E. Processes in highly porous chars under kinetically controlled conditions; I. evolution of the porous structure [J]. **Combust Flame** 1994, **97**: 61—78.
- [10] 于广辉, 路霖令, 郭庆杰, 等. 循环流化床锅炉飞灰残碳生成机理研究 [J]. **煤炭转化**, 2000, **23**(3): 19—25.
- [11] 胡 松, 孙学信, 向 军, 等. 淮南煤焦颗粒内部孔隙结构在燃烧过程中的变化 [J]. **化工学报**, 2003, **54**(1): 107—111.
- [12] HURT R H, DUDEK D R, LONGWELL J P, et al. The phenomenon of gasification-induced carbon densification and its influence on pore structure evolution [J]. **Carbon** 1988, **25**: 433.
- [13] DUDEK D R. Natural convection induced drag forces on spheres at low grashof numbers [D]. Cambridge: Department of chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 1988.
- [14] KANTOROVICH I I, KANTOROVICH E BAR-ZIV. Role of the pore structure in the fragmentation of highly porous char particles [J]. **Combustion Flame**, 1988 **113**: 532—541.
- [15] ZHANG X, DUKHAN A. Fragmentation of highly porous char particles burning in regime I [J]. **Combustion Flame**, 1996 **106**: 203—206.
- [16] LIU G, WU H, GUPTA R P. Modeling the fragmentation of non-uniform porous char particles during pulverized coal combustion [J]. **Fuel** 2000 **79**: 627—633.
- [17] 颜 岩, 彭晓峰, 王补宣, 等. 多孔性固体与气体传递反应过程特性研究 [J]. **工程热物理学报**, 2002, **23**(增刊): 89—92.
- [18] 刘柏谦. 逾渗理论在燃烧科学中的基本用法(二) [J]. **东北电力学院学报**, 1995, **15**(1): 25—32.
- [19] ISAAC I, KANTOROVICH, EZRA BAR-ZIV. Microstructural evolution of char under oxidation induced by uneven heating [J]. **Combustion Flame** 1996, **105**: 80—91.

燃烧过程中孔隙变化对煤粒破碎影响的研究 = **An Overview of Research Results Concerning the Impact of Pore Variation on Coal Particle Fragmentation during the Combustion of Coal** [刊, 汉] / LI Geng, XU Ming-hou, YU Dun-xi, 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(6). — 553 ~ 557.

Coal particle fragmentation represents a complicated physico-chemical process during the combustion of coal. The fragmentation of coal char particles may have a major impact on the combustion of coal (for example, pulverized-coal burnout time, fly ash particle diameter distribution, etc) and pollutant emissions. As a result of the relevant studies in recent years by some academics both at home and abroad it has been generally recognized that the fragmentation process is mainly determined by the porous structure of coal char, especially by the distribution of porosity of large pores. Moreover, a non-uniform heating will give rise to a non-uniform change of the porosity. When the porosity happens to be greater than a critical one, a possible fragmentation will take place. The main influencing factors of porosity change include: the heat conductivity of particles, initial porosity distribution, the inherent non-uniformity of particles, etc. **Key words:** coal particle, fragmentation, porosity, microstructure

燃气轮机涡轮后机匣温度场及应力分析 = **Temperature-field and Stress Analysis of a Gas Turbine Rear Casing** [刊, 汉] / WANG Xu, ZHANG Wen-ping (College of Power and Nuclear Engineering under the Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001), WANG Shi-an (Naval Representative Office Resident at No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036), PAN Hong-wei (Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 558 ~ 561.

A finite element analysis and calculation of temperature fields and thermal stresses was conducted in connection with the rupture failure of a reinforced rib on a gas turbine rear casing. The results of calculation indicate that the root cause of the reinforced rib rupture consists in the huge temperature stresses triggered by an abrupt temperature drop on the turbine rear-casing surface. An analytical calculation was performed of the situation when a thermal insulation layer was provided on the rear-casing surface. Relevant calculations show that in the case of an unfavorable condition arising from an abrupt change in temperature the thermal insulation layer can effectively protect the turbine rear casing. **Key words:** gas turbine, turbine rear casing, temperature field, stress

带回热微型燃气轮机系统动态过程分析 = **Dynamic Process Analysis of a Recuperative Micro Gas-turbine System** [刊, 汉] / WANG Jing, CUI Guo-min, LI Mei-ling (Thermal Engineering Institute under the Shanghai University of Science & Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(6). — 562 ~ 566.

The dynamic mathematical model of a micro gas turbine was analyzed. By the use of an analytical method solved was the dynamic equation of a single-shaft gas turbine with a recuperator. A simulation has been conducted of the gas turbine load variation and shedding for the following two cases, namely, operation under a constant speed and under a variable speed. Moreover, a viable approach is proposed for the dynamic performance optimization under turbine off-design operating conditions and for an optimized turbine control process. The work described above can provide a theoretical guide for organizing the operation of practical turbine units and the rational matching of system performance parameters. **Key words:** micro gas turbine, dynamic process, analytical method, optimized control

水合反应和氧化铁对 CaO 颗粒脱硫反应作用的 Arrhenius 表达 = **Arrhenius Expression of the Effect of Hydration Reaction and Fe₂O₃ Particles on the Desulfurization Reaction with CaO Particles** [刊, 汉] / WANG Shi-chang, YAO Qiang, XU Xu-chang (Key Laboratory of Thermal Energy Science & Power Engineering under the Department of Thermal Engineering of Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for