

富氧燃烧条件下煤焦特性研究

孙绍增 陈 昊 孟宪宇 曹华丽

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 以大同烟煤为研究对象, 在高温携带流模拟反应器上, 利用平流火焰燃烧器制取真实富氧燃烧气氛下的煤焦, 对不同停留时间下制取的煤焦进行工业分析, 讨论停留时间对煤焦的燃尽率、固定碳和挥发份的含量的影响, 当停留时间超过 94 ms 时, 煤焦的各种参数保持不变。利用热重分析仪进行煤焦的燃烧实验, 讨论不同 O_2/CO_2 (20/80、30/70 和 40/60) 气氛对煤焦燃烧特性的影响, 并采用 Coats - Redfern 法计算煤焦的活化能和指前因子等动力学参数, 460 ~ 660 $^{\circ}C$ 范围内, 背景气氛 O_2/CO_2 为 30/70 时煤焦的活化能和指前因子数值最大, 为进一步研究煤焦在富氧燃烧气氛中的燃烧反应提供理论依据。

关 键 词: 富氧燃烧; 煤焦; 活化能; 平流火焰燃烧器

中图分类号: TK16 文献标识码: A

引 言

在富氧燃烧领域研究者做了大量的工作^[1], 这些研究表明富氧燃烧相对于传统燃烧对 NO_x 和 CO_2 减排存在巨大的优势, 不仅减少热力型 NO 的排放和产生高浓度 CO_2 的烟气, 而且便于捕集 CO_2 。了解富氧燃烧中煤焦的燃烧特性有助于解释煤焦反应的影响因素。热重分析方法在分析煤焦的反应特性方面是一种快速可靠的方法, 在工业应用和科学研究中得到广泛的应用^[2~5]。Zhu Xiaoling 通过 TG 实验分析得出煤焦的结构影响 CO_2 和 NO 的反应进程^[6], 单个煤颗粒的反应特性在富氧和空气燃烧中不同^[7]。王静通过热重的方法分析富氧气氛和 O_2/N_2 气氛下河南贫煤的燃烧特性^[8], 并根据实验数据建立了煤焦燃烧表观动力学模型。卢洪波利用热重分析仪研究了祁连塔煤的燃烧特性参数^[9], 通过 Sharp 法求解燃烧动力学参数。王竹民通过实验得出的 TG 曲线客观真实的展示出煤焦在不同升温速率下的反应过程^[10]。Ling Tao 通过实验得出随着温度的提高, 煤、生物质和煤焦的活化能会先升

高再降低^[11], 并利用 Coats - Redfern 方法计算出热解动力学参数。通过计算无烟煤的动力学参数, 毛晓飞对比了 Freeman—Carroll 法(微分法)和 Coats—Redfern 法(积分法)的不同^[12]。

本研究主要通过热重的方法研究在平流火焰燃烧器中不同停留时间下制备的煤焦固定碳含量、燃尽率和剩余挥发份等特性; 在煤焦的热重燃烧实验中, 分析不同富氧气氛对煤焦燃烧特性的影响; 利用 Coats—Redfern 法计算煤焦在不同 O_2 与 CO_2 气氛下的燃烧动力学参数。

1 实验部分

1.1 实验装置

煤焦样品是在高温携带流模拟反应器(Simulator of High temperature Entrained Flow Reactor, SHEFR)上制备的, 制焦的燃烧器是以美国 McKenna 燃烧器为设计原型, 中心安装了下粉管携带煤粉。此实验台可以用于研究微量给粉条件下单颗粒煤粉之间的化学反应过程。

SHEFR 通过反应管顶端的分级气体燃烧器和石英管制造出电站锅炉中煤粉颗粒燃烧时所处的实际环境, 包括加热速率、温度和气氛。气体燃烧器的流量至少比煤完全燃烧所需理论反应剂的流率大两个数量级, 煤粉颗粒所处的气相环境受到颗粒燃烧产生烟气和释放热量的影响就几乎可以忽略, 以此来保证燃料颗粒所处的气相环境是可控的。实验台部件及相关参数如图 1 和表 1 所示。

采用 TGA/SDTA851e (Thermo Gravimetric Analysis/Simultaneous Difference Thermal Analysis) 热重分析仪分析煤焦样品各项参数, 仪器相关信息如文献[11]。

收稿日期: 2011-05-23; 修订日期: 2011-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50876025)

作者简介: 孙绍增(1966-), 男, 吉林人, 哈尔滨工业大学教授, 博士生导师。

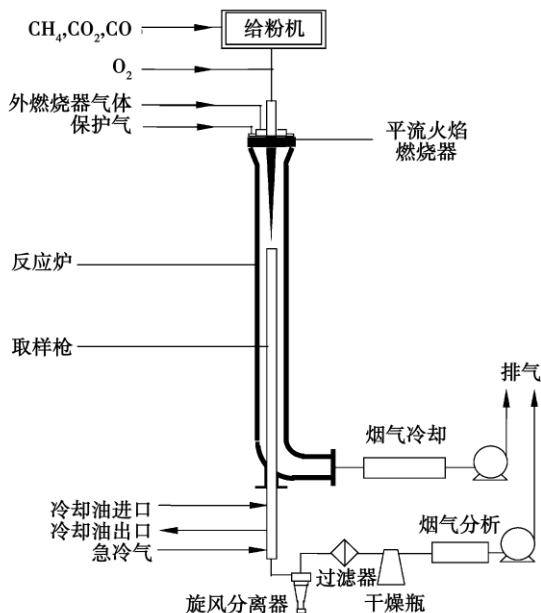


图 1 SHEFR 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic drawing of the SHEFR test system

表 1 SHEFR 实验系统的主要设计参数

Tab. 1 Main design parameters of the SHEFR test system

	数值和成份
粒子供入速率/ $g \cdot h^{-1}$	1 ~ 5
粒子停留时间/ms	10 ~ 800
反应管内径/mm	74
反应管长度/m	1.00
粒子加热速率/ $K \cdot s^{-1}$	$> 10^5$
最高加热温度/ $^{\circ}C$	1 700
内燃器气体成份	CH_4, CO, CO_2, O_2
外燃器气体成份	CH_4, CO, CO_2, O_2

1.2 煤焦制备

实验用煤为大同烟煤, 粒径 $53 \sim 75 \mu m$ 。烟煤的工业分析和元素分析结果如表 2 所示。

表 2 大同烟煤的煤质分析

Tab. 2 Analysis of the coal quality of Datong - originated bituminous coal

工业分析/%				元素分析/%					发热量/ $MJ \cdot kg^{-1}$
M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}	C	H	N	S	O	$Q_{net, ar}$
1.78	27.28	12.38	58.56	68.26	4.65	1.21	0.59	11.13	26.23

以实验为基础, 采用 Chemkin4.1 软件, 在平衡反应器模型中计算得到燃烧后烟气成份及绝热火焰温度如表 3 所示, 此时气氛中 CO_2 浓度较高而且温度较高, 可以较好地加热煤粉颗粒, 并且模拟富氧条件下燃煤锅炉中真实的燃烧气氛, 即 O_2 与 CO_2 比例为 30:70。

表 3 Chemkin4.1 的计算结果

Tab. 3 Chemkin4.1 calculation results

绝热火焰 温度 T/K	燃烧器燃烧后的烟气成份 (体积百分比) /%		
	O_2	CO_2	H_2O
1975.3	27.27	63.64	9.09

煤粉颗粒通过预混气体携带送入燃烧器, 给粉量为 $2 g/h$, 经过燃烧器产生的高温烟气加热, 在氧化性气氛下, 发生热解燃烧反应。实验过程中微量给粉, 可以实现单颗粒的燃烧反应过程。在不同的停留时间下利用带有急冷气的取样枪收集热解产物, 通过旋风分离器分离出煤焦, 并且置于惰性气氛

中密封保存。

2 结果与分析

2.1 煤焦的特性分析

停留时间会影响所制的煤焦中残留的挥发分和固定碳的含量, 在研究过程中选取距离燃烧器出口的 8 个取样点, 不同的取样位置代表不同的停留时间, 分别为 47、63、78、94、110、125、141 和 157 ms, 实验过程中通过调节取样枪与燃烧器的距离改变停留时间, 在每个取样位置上分别制取约 0.5 g 的煤焦, 并用热重分析仪对八组煤焦试样进行工业分析。分析煤焦中的灰分含量, 基于灰分质量不变的原理计算煤焦的燃尽率。

煤焦燃尽率 X 可表示为:

$$X = \frac{1 - A_0/A}{1 - A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 —原煤颗粒中的干燥基灰分份额; A —取样点处煤焦颗粒中的干燥基灰分份额。

煤焦燃尽率随取样位置的变化如图 2 所示, 当

停留时间超过 94 ms 后燃尽率在 62% ~ 68% 之间。

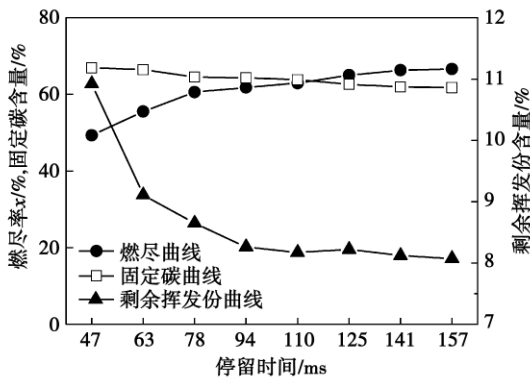


图 2 煤焦试样燃尽率随取样位置的变化

Fig. 2 Change of the burn-out rate of the coal char sample with the sampling location

图 2 中的另外两条曲线给出了煤焦中固定碳含量及残余挥发份含量的变化过程,煤焦中的固定碳和残余挥发份随着停留时间的增加而减少。停留时间超过 94 ms 后,煤焦中的固定碳燃烧量减少,燃尽率增加速率明显下降,挥发份含量则维持在 8% 左右。

由图 2 可以看出 94 ms 后煤焦中挥发份含量基本保持不变,可以认为挥发份析出过程结束。因此选取 94 ms 处的煤焦为研究对象。煤焦的煤质分析如表 4 所示。

表 4 煤焦的煤质分析

Tab. 4 Analysis of the coal quality of coal tar

工业分析/%				元素分析/%				
M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}	C	H	N	S	O
3.59	8.27	25.32	62.82	62.87	2.9	0.77	0.67	3.87

2.2 煤焦的燃烧特性

利用热重分析仪分析煤焦燃烧特性,以背景气氛 O₂ 与 CO₂ 体积比分别为 20:80、30:70 和 40:60,研究煤焦随温度而变化的失重速率。20:80 接近于空气中 O₂ 和 N₂ 的比例,30:70 的实际煤燃烧炉膛温度场分布则与空气气氛下的分布相似^[1],40:60 气氛下 O₂ 浓度较高,通过对比可以研究 O₂ 浓度对煤焦燃烧特性的影响。据此,非等温燃烧实验设备如表 5 所示。

着火温度 T_i 定义为煤焦样品失重达到初始样品总重量的 5% 时,所对应的温度,能够直观的反应出煤焦样品燃烧的难易程度;燃尽温度 T_b 定义为煤

焦样品失重达到初始样品总重量的 98% 时,所对应的温度和着火温度之间的区域便是煤焦的燃烧温度区。最大失重温度 T_m 是 DTG 曲线上最低峰值点所对应的温度,该点在 DTG 曲线上的纵坐标数值对应的就是最大失重速率,是反应煤焦样品特性的一个重要参数点。从表 6 可以看出,煤焦在 3 种气氛中存在着不同的着火温度和燃尽温度,这表明 O₂ 与 CO₂ 比例影响煤焦着火和燃尽温度,随着氧浓度的提升煤焦的燃尽温度单调下降。

表 5 TGA 非等温燃烧实验参数设置

Tab. 5 TGA non-isothermal combustion test parameter set-up

步骤	目标温度/℃	操作	加热速率/℃·min ⁻¹	保温时间/min	通入气体量/mL·min ⁻¹	
					样品 CO ₂	样品 O ₂
1	50	保温	—	5	50	—
2	110	加热	10	—	50	—
3	110	保温	—	15	50	—
4	1100	加热	10	—	40/35/30	10/15/20

表 6 不同 O₂/CO₂ 配比下煤焦的着火特性

Tab. 6 Ignition characteristics of coal char at various O₂/CO₂ mixing ratios

O ₂ 与 CO ₂ 体积比	着火温度/K	燃尽温度/K	最大失重温度/K	最大失重速率/%·s ⁻¹
20/80	711.09	942.54	809.93	0.607
30/70	717.15	929.43	794.18	0.672
40/60	700.83	923.80	784.68	0.688

不同 O₂ 与 CO₂ 比例下的 TG 和 DTG 曲线如图 3 和图 4 所示。实验中通入纯度为 99.999% CO₂ 作为保护气代替 N₂。在实验开始前,需要向反应区域内通入 CO₂ 清除残余空气。然后放入样品,煤焦的燃烧也就随着加热程序而开始。从 50 °C 到 110 °C 煤焦在无氧的气氛下干燥。从 110 °C 开始,伴随着 O₂ 的加入,残存的挥发份开始析出并燃烧,煤焦也开始燃烧,升温速率为 10 °C/min,最后的重量为燃烧后所剩灰的质量。

O₂ 与 CO₂ 体积比对着火和燃尽温度的影响比较小,随着 O₂ 与 CO₂ 比例的提高,着火温度、燃尽温度和最大失重温度都有不同程度的提前。图 3 中,三条曲线的轮廓相似,随着氧浓度的提高,着火温度呈下降趋势,燃尽温度则相反,可见氧的存在会有助于煤焦的燃烧。由图 4 可看出,CO₂ 的存在可以促进煤焦的热解,所以在开始阶段,煤焦的热解速度较快。第一个波谷表示挥发份的析出,而第二个波谷

则表示煤焦的燃烧。不同的氧浓度同样深刻影响着不同的反应过程,该过程与文献^[4]吻合。

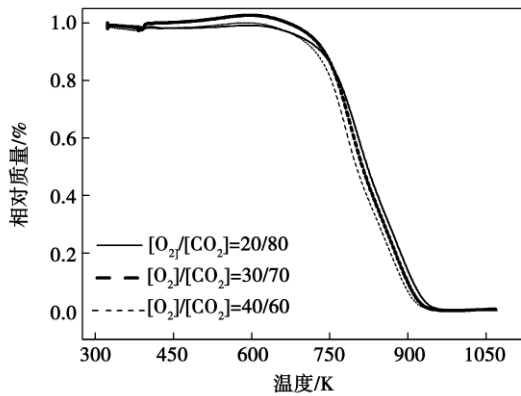


图 3 不同 O₂/CO₂ 配比下煤焦的 TG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of coal tar at various O₂/CO₂ mixing ratios

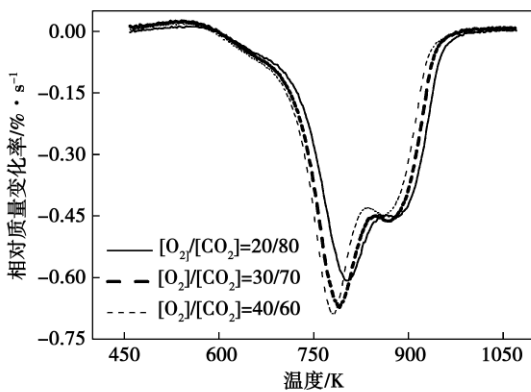


图 4 不同 O₂/CO₂ 配比下煤焦的 DTG 曲线

Fig. 4 DTG curves of coal tar at various O₂/CO₂ mixing ratios

2.3 燃烧动力学参数

依据 Arrhenius 公式,采用 Coats-Redfern 法对其进行积分化简,得:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: k —反应速率常数; A —指前因子; E —活化能; R — $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

将煤焦燃烧过程近似看成一级化学反应动力学模型:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

以 $\frac{1}{T}$ 为自变量, $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 为函数作图,

则纵轴截距为 $\ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right)$, 斜率为 $-\frac{E}{R}$, 由于 T, β, α 均为已知, 即可求得动力学参数 E, A 。

根据 $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 的线性关系, 按照模型

求出了煤焦的燃烧动力学参数如表 7 所示。从表中可以看出, 所有相关系数数值都接近于 1, 方差小于或等于 0.1, 表明曲线均具有较完整的线性关系。对于 3 个不同 O₂ 与 CO₂ 配比下的煤焦燃烧 TGA 试验, 由于 $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 在 460 ~ 660 °C 温度区间内具有较好的线性度, 且从表 7 可知该温度区间处于煤焦的燃烧区间, 因此选择该温度区间对 $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 进行线性拟合并得到煤焦的燃烧动力学参数, 拟合曲线如图 5 所示。在选取的温度范围内, 燃烧反应处于本征反应区, O₂ 浓度的变化对煤焦反应的表现活化能影响不明显, 当 O₂ 与 CO₂ 为 30:70 时, 煤焦的活化能与指前因子数值最大。

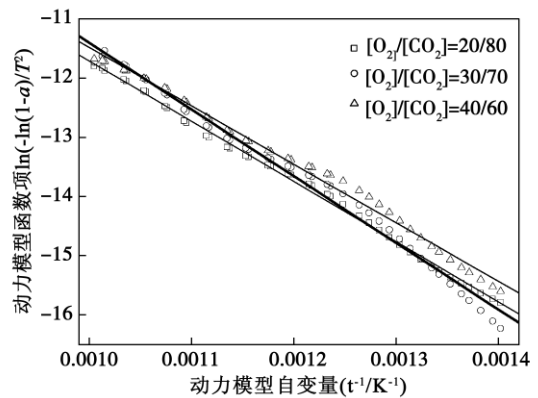


图 5 动力学参数计算拟合曲线

Fig. 5 Calculated fitting curves of dynamic parameters

表 7 煤焦样品燃烧动力学参数

Tab. 7 Combustion dynamic parameters of the coal char sample

温度区间/°C	[O ₂]/[CO ₂]	E/kJ·mol ⁻¹	A/min ⁻¹	R	SD
460 ~ 660	20/80	86.40	26341.1	0.995	0.09
	30/70	86.64	32996.6	0.993	0.10
	40/60	85.03	29331.1	0.994	0.10

4 结论

以大同烟煤(53 ~ 75 μm) 为原料, 在高温携带

流模拟反应器(SHEFR)上,制备不同停留时间的煤焦,对煤焦的特性进行热重工业分析,并且完成了不同 O_2 与 CO_2 体积比的背景气氛下煤焦的燃烧实验,得出结论:

(1) 对比不同停留时间所制备煤焦中固定碳和残余挥发分含量,煤焦从初始数值下降至数值稳定的停留时间,需要 94 ms,此时固定碳含量下降 5%,剩余挥发分下降 3%,燃尽率约 15%,当停留时间超过 94 ms 后,煤焦的固定碳含量、燃尽率和残余挥发分含量保持不变,因此确定停留时间为 94 ms 处为最佳煤焦取样位置。

(2) O_2 与 CO_2 比例的增加,促进煤焦的着火温度、燃尽温度和最大失重温度降低,最大失重速率增加。

(3) O_2 浓度的变化对煤焦反应的表观活化能和指前因子的影响幅度不大,460 ~ 660 °C 范围内,当背景气氛 O_2 与 CO_2 为 30:70 时煤焦的活化能和指前因子数值最大,分别为 86.64 kJ/mol 和 32 996.6 min^{-1} 。

参考文献:

- [1] Terry Wall. An overview on oxyfuel coal combustion-state of the art research and technology development [J]. Chemical Engineering Research and Design 2009 87: 1003 - 1016.
- [2] 苏桂秋,卢洪波. 基于热重-红外联用方法的煤质热解特性分析[J]. 节能技术 2003 21(6): 32 - 36.
SU Gui-qiu, LU Hong-bo. Analysis of coal quality pyrolytic characteristics based on a thermogravimetric-infrared combined method [J]. Energy Saving Technology 2003 21(6): 32 - 36.
- [3] 闵凡飞,张明旭. 煤工业分析和燃烧特性的 TG-DTG-DTA 研究[J]. 煤炭科学技术 2004 32(11): 43 - 48
MIN Fan-fei, ZHANG Ming-xu. Industrial analysis of coal and TG-DTG-DTA study of its combustion characteristics [J]. Coal Science and Technology 2004 32(11): 43 - 48.
- [4] 熊方勋,吴少华. 应用 TG-FTIR 研究鹤岗烟煤的热解特性[J]. 电站系统工程 2006 22(5): 26 - 28.
- XIONGB Fang-xun, WU Shao-hua. Study of the pyrolytic characteristics of Hegang-originated bituminous coal by using TG-FTIR [J]. Power Plant Systematic Engineering 2006 22(5): 26 - 28.
- [5] Baur P. Thermogravimetry speeds up proximate analysis of coal [J]. Power, 1983, 127(3): 91 - 95.
- [6] Zhu Xiaoling, Sheng Changdong. Influences of carbon structure on the reactivities of lignite char reacting with CO_2 and NO [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91: 837 - 842.
- [7] Bejarano P A, Levendis Y A. Single-coal-particle combustion in O_2/N_2 and O_2/CO_2 environments [J]. Combustion and Flame, 2008, 153: 270 - 276.
- [8] 王静,陈汉平. 富氧气氛下的煤焦燃烧特性研究[J]. 循环流化床(CFB)机组通讯,全国电力行业 CFB 机组技术交流服务协作网[EB/OL].
WANG Jing, CHEN Han-ping. Study of the combustion characteristics of coal tar in an oxygen-enriched atmosphere [J]. Communications on circulating fluidized bed units, All-China electric power industry CFB unit technology exchange and service cooperation network [EB/OL].
- [9] 卢洪波,徐海军. 煤燃烧特性的热重实验研究[J]. 电站系统工程 2006 22(6): 11 - 13.
LU Hong-bo, XU Hai-jun. Thermogravimetric experimental study of the combustion characteristics of coal tar [J]. Power Plant Systematic Engineering 2006 22(6): 11 - 13.
- [10] 王竹民,吕庆. 邯钢吹灰用煤的 TG-FTIR 热解研究[J]. 钢铁 2009 44(11): 21 - 24.
WANG Zu-min, LU Qing. TG-FTIR pyrolytic study of coal for use in soot blowing in Handan Iron and Steel Corporation [J]. Iron and Steel 2009 44(11): 21 - 24.
- [11] Tao Ling, Zhao Guang-Bo, Qian Juan, et al. Thermogravimetric analysis and pyrolysis of waste mixtures of paint and tar slag [J]. Korean J. Chem. Eng 2009 26(3): 856 - 859.
- [12] 毛晓飞,李久华. 无烟煤燃烧试验中活化能计算方法的研究[J]. 热力发电 2008 37(10): 23 - 27.
MAO Xiao-fei, LI Jiu-hua. Study of the method for calculating the activation energy during an anthracite combustion test [J]. Thermal Power Generation 2008 37(10): 23 - 27.

(陈滨 编辑)

撰写论文摘要注意事项

《热能动力工程》期刊是国内外公开出版刊物,它不仅是国家核心期刊,还被多家国外重要检索机构数据库收录。为使语言规范,请你在撰写论文摘要时,注意以下事项:

1. 论文摘要 200 字为宜,要求语言通顺、精炼,具有实质性内容,全面地将论文主要内容反映出来。
2. 将研究目的、试验方法、结果和结论等部分要表述清楚。
3. 语法运用恰当,逻辑关系清楚,指代明确,词句搭配合理;开头不用“本文”字样。
3. 对背景材料、评论性语言和公式不宜写入摘要中。
4. 必须将摘要译成英文。摘要中的英文缩略语在第一次出现时,应标注全称。

lation

富氧燃烧条件下煤焦特性研究 = **Study of the Characteristics of Coal Coke Under the Condition of Oxygen-enriched Combustion** [刊, 汉] SUN Shao-zeng, CHEN Hao, MENG Xian-yu, CAO Hua-li (College of Energy Source Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2012 27(2). - 192 ~ 196

With Datong-originated bituminous coal serving as an object of study, on a high temperature carry-over flow simulation reactor, coal coke in an atmosphere for real oxygen-enriched combustion was prepared by using Datong-originated bituminous coal and a horizontal flow flame combustor. An industrial analysis was performed of the coal coke prepared at various residence times with the influence of the residence time on the burn-out rate, fixed carbon and volatile content of the coal coke being discussed. When the residence time is over 94 ms, various parameters of the coal coke are kept unchanged. By using a thermogravimetric analyzer, a combustion test of coal coke was conducted and the influence of various atmospheres at different O_2/CO_2 ratios (20/80, 30/70 and 40/60) on the combustion characteristics of coal coke was discussed. Furthermore, the Coats-Refern method was employed to calculate the activated energy, pre-exponential factor and other dynamic parameters of coal coke. When temperature ranges from 460 to 660 °C and O_2/CO_2 ratio of the background atmosphere reaches 30/70, the activated energy and pre-exponential factor of coal coke attain their maximal values, thus offering a theoretical basis for further studying the combustion reaction of coal coke in the oxygen-enriched combustion atmosphere. **Key words:** oxygen-enriched combustion, coal coke, activated energy

浓缩环对旋流燃烧器 NO_x 生成影响的数值模拟 = **Numerical Study of the Influence of Concentration Rings on the Formation of NO_x Produced By Swirl Burners** [刊, 汉] BI Ming-shu, ZHAO Yao-guang (College of Chemical Industry Machinery, Dalian University of Science and Technology, Dalian, China, Post Code: 116024) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2012 27(2). - 197 ~ 201

By using the CFD software Fluent, a combustion numerical simulation was performed of a centrally-fed pulverized coal swirl burner. In this connection, the influence of the concentration rings on the formation of NO_x produced by the burner was investigated, the temperature field, oxygen concentration field and NO_x concentration field, including thermal NO_x , fuel NO_x and prompt NO_x , were analyzed when the burner was in its combustion and the NO_x concentration curves along the axial direction at various concentration ring configurations were compared. The simulation results show that the concentration rings can lower the NO_x production capacity of the burner by 100 ~ 200 mg/ m^3 . To adjust both distance of the concentration rings to the port and their intervals can reduce NO_x emissions of