

低氧浓度下煤燃烧特性的热重实验研究

王长安 刘银河 车得福

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要 煤燃烧的部分过程是在低氧浓度下进行的, 本文利用热重实验研究煤在低氧浓度下燃烧特性的变化, 重点研究着火特性、燃尽特性和燃烧速率的变化; 同时计算分析低氧浓度下, 煤燃烧反应动力学参数的变化。实验结果表明, 低氧浓度下煤燃烧反应的 TG 和 DTG 曲线均向高温区靠近, 着火温度基本不变, 燃尽温度提高, 燃烧速率下降; 低氧浓度下燃烧反应的动力学参数活化能 E 和频率因子 k_0 之间存在着补偿效应。

关键词 低氧浓度; 燃烧特性; 热重分析; 动力学参数

中图分类号: TK16 文献标识码: A 文章编号: 0253-231X(2010)10-1785-04

EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON COMBUSTION CHARACTERISTICS OF COALS IN LOW OXYGEN CONCENTRATION WITH THERMOGRAVIMETRY

WANG Chang-An LIU Yin-He CHE De-Fu

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract Coal burning in low oxygen concentration is an important process of coal combustion. The combustion characteristics of coals in low oxygen concentration including ignition characteristics, burn-out characteristics and burning rate, are investigated using thermogravimetry. Experimental results show that TG and DTG curves tend towards higher temperature zone while the ignition points are almost constant for all coals burning in lower oxygen concentration. The burn-out temperature increases while the burning rates decrease with decreased oxygen concentration. The kinetic parameters are provided for coal combustion in low oxygen concentration and compensation effect exists between apparent kinetic parameters. The activation energy E and frequency factor k_0 of combustion reaction are well correlated.

Key words low oxygen concentration; combustion characteristics; thermogravimetric analysis; kinetic parameters

0 引言

煤粉在锅炉炉膛内的燃烧过程中, 随着燃烧反应的进行, 炉膛中的氧逐渐被消耗, 氧浓度将从最初空气中的 21% 逐渐降低到炉膛出口的 3%~4%; 在高温低氧燃烧中, 主燃烧区的氧浓度通常低于 15% 甚至低于 2%~3%^[1]; 即使是在富氧燃烧和纯氧燃烧, 燃烧过程中的氧浓度也是不断降低的, 燃尽过程在低氧浓度下完成。关于空气条件下煤的燃烧特性已经有相当多的研究, 并取得了较一致的认识^[2,3], 但针对低氧浓度下煤燃烧特性的研究还不是很充分, 有必要对此进行深入研究。热重分析是研究煤及煤与其它物质混合燃烧、热解反应过程和动力学最常用的技术之一^[4,5]。本文采用热重

分析法进行低氧浓度下的煤燃烧特性研究, 为更好地组织炉内燃烧、有效提高煤粉燃烧效率提供理论参考和依据。

1 实验条件

1.1 煤的工业分析与元素分析

本文的实验研究选用抚顺烟煤 (FS)、神木烟煤 (SM)、黄陵烟煤 (HL) 和焦作无烟煤 (JZ) 四种煤样, 其工业分析和元素分析如表 1 所示。

1.2 实验方法

实验在 NETZSCH STA409PC 热重分析仪上进行, 所用煤样的样品量为 (15±0.1) mg, 采用 Al_2O_3

收稿日期: 2009-12-10; 修订日期: 2010-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.50806058); 陕西省自然科学基金项目 (No.SJ08E213)

作者简介: 王长安 (1986-), 男, 山东日照人, 现为西安交通大学硕士研究生, 主要从事煤的清洁燃烧和污染防治研究。

表 1 不同煤种的工业分析和元素分析(质量分数/%, d)

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coals (mass percentage /%, d)

煤样	工业分析				元素分析			
	w(FC)	w(V)	w(A)	w(C)	w(H)	w(O)	w(N)	w(S)
抚顺(FS)	52.59	42.58	4.83	72.57	5.21	13.8	2.42	1.18
神木(SM)	53.52	37.18	9.3	71.83	4.29	12.69	1.14	0.81
黄陵(HL)	52.71	30.31	16.98	69.5	3.77	8.06	1.14	0.64
焦作(JZ)	75.82	5.14	19.04	75.61	2.25	1.64	0.73	0.73

其中 $w(O) = 100 - w(C) - w(H) - w(N) - w(S) - w(A)$

坩埚。实验前,用 Sartorius MC5 型微克级电子天平称量所需的样品量,放入热重分析仪后,用 N_2 吹扫 30 min 左右,待仪器稳定后开始实验。本实验采用程序升温热重法,按照设定的氧浓度,以 20 K/min 的升温速率由常温升到 1200°C。

2 实验结果及分析

2.1 程序升温热重实验研究分析

神木煤在不同氧浓度下的热重曲线如图 1 所示。由图 1 可以明显看出随着氧浓度的降低,神木煤燃烧的 TG 和 DTG 曲线均向高温区移动,煤燃烧的过程延迟,煤样达到最大失重速率以及燃尽点的温度升高。对于其他三种煤样,不同氧浓度条件下燃烧的热重曲线具有相同的变化规律。

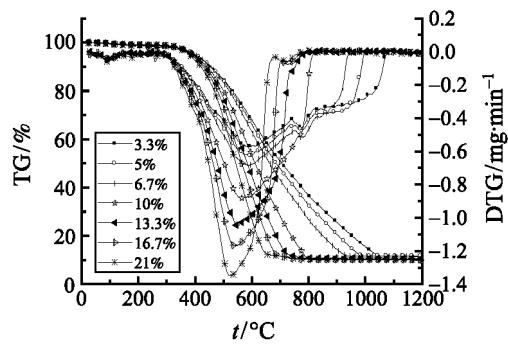


图 1 神木煤在不同氧浓度下的热重实验曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curves of Shenmu bituminous in different oxygen concentration

因此,在煤粉锅炉中,一方面应该尽可能强化锅炉内煤粉气流和空气之间的混合,减少由于混合和供风不良造成的低氧环境;另一方面,随着煤粉燃烧过程的进行,氧浓度总是在不断降低,因此煤粉实际燃烧需要的时间要比按初始氧浓度计算出的时间要长,锅炉设计和运行中要考虑氧浓度变化对燃尽时间的影响,保证煤粉在锅炉内有足够的停留时间。

煤粉燃烧的着火温度、峰值温度和燃尽温度是

表征其燃烧特性的三个重要的特征温度。本文采用常用的 TG-DTG 法来确定低氧浓度下煤粉的着火温度和燃尽温度^[3,5]。神木煤在低氧浓度下燃烧的三个特征温度随氧浓度的变化曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,煤在低氧浓度下燃烧时,氧气浓度对于煤燃烧的着火温度影响很小,即低氧浓度下煤的着火温度基本不变。这是由于煤粉着火时的温度不高,煤粉燃烧处于动力燃烧控制区,燃烧反应主要受化学反应速率影响,氧浓度影响很小。

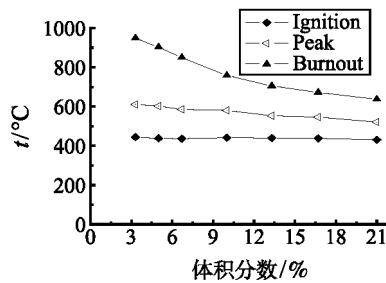


图 2 神木煤燃烧特征温度随氧浓度的变化曲线

Fig. 2 The curves of characteristics temperature of Shenmu bituminous

由图 2 还可以看出,随着氧浓度的降低,燃尽温度升高,并且氧浓度越低,燃尽温度升高的幅度越大,表明低氧浓度下,氧浓度对燃尽温度的影响更为剧烈。另一方面,相对于着火温度和峰值温度而言,在本实验的氧浓度范围内(体积分数 3.3%~21%),燃尽温度变化的幅度要大很多,变化幅度达 311.1°C,而着火温度和峰值温度分别变化 13.3°C 和 90.3°C。由此可以得出结论:氧浓度变化对煤粉燃尽的影响程度较大,在低氧浓度下,煤更难燃尽,达到燃尽所需要的时间更长,温度更高。分析热重曲线还发现,随着氧浓度的降低,煤燃烧的平均燃烧速率和最大燃烧速率下降,最大燃烧速率对应的峰值温度呈升高趋势。

2.2 燃烧动力学参数的求解与比较分析

燃烧反应动力学参数的求取方法有很多,近年

来, 随着热重分析技术的进步, 越来越多的研究者利用热重分析求解燃烧、热解反应过程的动力学参数^[6]。本文采用应用较广的 Coats-Redfern 积分法^[6]对程序升温的燃烧反应进行动力学参数求解计算。根据 Coats-Redfern 方程, 假设煤粉燃烧反应为一级反应时, 可以得到如下公式:

$$\ln \left| \frac{\ln(1-a)}{T^2} \right| = \ln \left[\frac{k_0 R}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中, $a = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty) \times 100\%$; m_0 —样品的初始质量; m_∞ —样品的最终质量; m —样品燃烧反应某一时刻的质量; $\beta = \frac{dT}{dt}$ —程序升温速率。

图 3 是采用 Coats-Redfern 方程求解活化能 E 和频率因子 k_0 的煤燃烧动力学参数分析曲线。如图 3 所示, 四种实验煤样在低氧浓度下的燃烧反应温度区间内, 拟合曲线具有很好的线性度, 得到的曲线基本呈直线; 并且随着氧浓度的升高, 实验拟合曲线的相关性更好, 说明高氧浓度下煤粉燃烧反应更接近于一级反应。

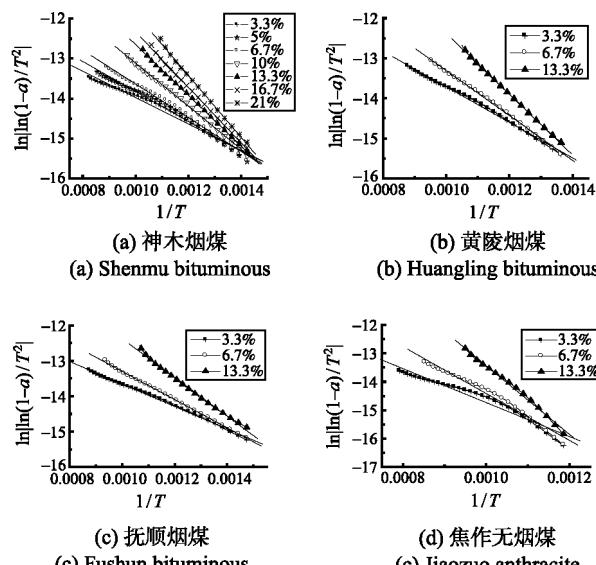


图 3 煤样在低氧浓度下的燃烧动力学参数分析曲线

Fig. 3 Analysis curves of kinetics of coals low oxygen concentration

图 4 给出了煤燃烧的活化能随煤阶和氧浓度的变化。煤燃烧的活化能随煤阶的变化如图 4(a), 横坐标煤样的煤阶依次增高。从图 4(a) 可以看出, 在实验中研究对比的 3 个低氧浓度下, 随着煤阶的提高, 煤在低氧浓度下燃烧反应的表观活化能增大。同时氧浓度降低时, 不同煤阶燃烧反应的活化能差距减小, 由此可以推断随着氧浓度的降低, 煤阶对燃烧反应的影响程度下降。

低氧浓度下, 神木煤燃烧反应的活化能与氧浓度变化的关系如图 4(b) 所示。由图可见, 神木煤在低氧浓度下燃烧时, 随着氧气浓度的降低, 表观活化能减小。这与燃烧反应的动力学参数之间存在补偿效应有关, 表观活化能减小时, 反应速率常数减小, 具体的影响机理还有待进一步研究。不同煤种的热重燃烧实验结果都表明, 随着氧浓度的降低, 表观活化能减小, 同时频率因子也逐渐减小且相关系数 R 越来越小, 实验拟合曲线的相关性变差。

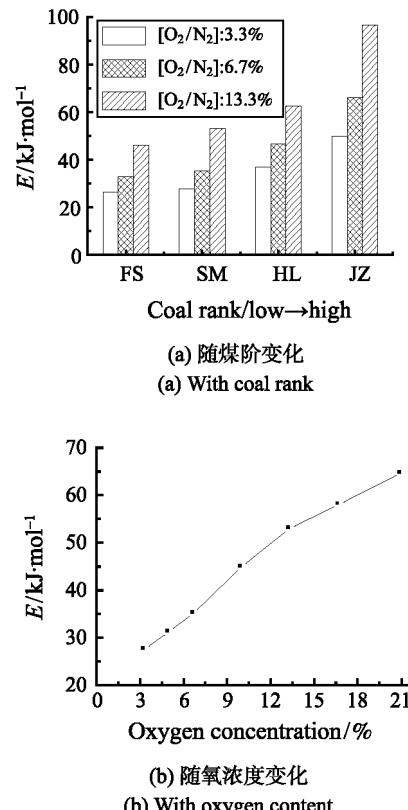


图 4 煤燃烧的活化能随煤阶和氧浓度的变化
Fig. 4 Changes of activation energy with coal rank and oxygen concentration

在利用燃烧热重曲线求取煤样在低氧燃烧反应过程的动力学参数时, 本文发现煤低氧燃烧反应活化能 E 和频率因子 k_0 之间也存在着补偿效应^[7,8], 随着氧浓度的降低, 在活化能减小的同时, 频率因子也逐渐减小。补偿效应使煤燃烧反应更加复杂, 因为活化能和频率因子的减小对燃烧反应过程的影响起着相反的作用, 简单的从活化能或频率因子的大小来确定其反应性就不是很合理。

谢克昌^[9]在 CO₂ 气化反应动力学研究时发现 CO₂ 气化反应的活化能 E 和频率因子 k_0 之间的关系可以用如下数学公式表示:

$$\ln k_0 = aE + b \quad (2)$$

式中, a 和 b 称为补偿系数。本实验在研究煤在低氧浓度下燃烧反应的过程中, 发现不同氧浓度下的动力学参数 E 和 k_0 之间也可以用式(2)描述。图5是神木煤在不同氧浓度下燃烧的动力学参数 E 和 k_0 之间的关系曲线, 由图5可见, $\ln k_0$ 与 E 有很好的线性相关性, 其相关系数 $R = 0.99996$ 。

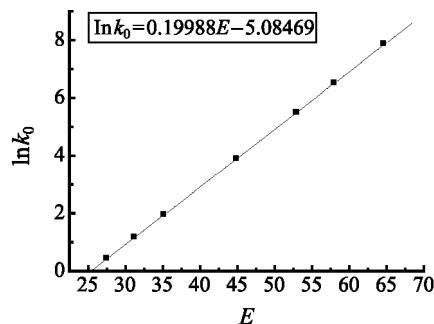


图5 神木煤在低氧下燃烧的动力学参数之间的关系曲线

Fig. 5 Relationship between kinetic parameters of Shenmu bituminous in low oxygen concentration

文献[7]认为参数 a 与反应中化学键断裂的能量有关, 而参数 b 与反应物自身的某些特性有关。表2是低氧浓度下煤燃烧的动力学补偿系数随煤阶的变化情况, 由表2可见, 随着煤阶的提高, 补偿系数 a 减小, 补偿系数 b 的绝对值增大, 可以利用补偿系数描述低氧浓度下不同煤燃烧反应的动力学差异。

表2 低氧浓度下煤燃烧的动力学补偿系数随煤阶的变化

Table 2 Changes of kinetics compensation coefficients with coal rank in low oxygen concentration

煤种	抚顺烟煤	神木烟煤	黄陵烟煤	焦作无烟煤
a	0.21204	0.19988	0.19529	0.16744
b	-5.01558	-5.08469	-5.12224	-5.38761

3 结 论

随着氧浓度的降低, 煤燃烧的TG和DTG曲线均有所后移, 向高温区靠近, 煤样达到最大失重速率以及燃尽点的温度升高, 平均燃烧速率和峰值反应速率均下降, 煤样完成燃烧的总时间延长。低氧浓度下, 煤燃烧的着火温度呈上升趋势, 但幅度非常小; 燃尽温度基本呈线性递增, 变化的幅度最大,

故低氧浓度对煤粉燃尽的影响程度较大。

氧浓度降低时, 不同煤阶燃烧反应的活化能差距减小, 即煤阶对燃烧反应的影响减弱。煤在低氧浓度下燃烧时, 活化能 E 和频率因子 k_0 之间存在着补偿效应, 随着氧气浓度的降低, 活化能减小, 频率因子也逐渐减小。补偿系数随着煤阶的变化有一定的变化规律, 可以利用补偿系数描述不同煤燃烧反应的动力学差异, 对工程应用具有参考价值。

参 考 文 献

- [1] 彭好义, 蒋绍坚, 艾元方. 低氧燃烧及其实现途径分析 [J]. 冶金能源, 2002, 21(2): 18~23
PENG Haoyi, JIANG Shaojian, AI Yuanfang. Combustion with Low Oxygen Content and Analysis of Its Realization [J]. Energy for Metallurgical Industry, 2002, 21(2): 18~23
- [2] Kurose R, Ikeda M, Makino H. Combustion Characteristics of High Ash Coal in a Pulverized Coal Combustion [J]. Fuel, 2001, 80(10): 1447~1455
- [3] 孙明, 莫言学, 李梅. 混煤燃烧特性的热重分析法研究 [J]. 能源技术与管理, 2005(2): 50~51
SUNG Ming, MO Yanxue, LI Mei. On the Thermo-gravimetric Analysis of Combustion Characteristics for Blended Coals [J]. Energy Technology and Management, 2005(2): 50~51
- [4] WANG Cuiping, WANG Fengyin, YANG Qirong, et al. Thermo-gravimetric Studies of the Behavior of Wheat Straw with Added Coal during Combustion [J]. Biomass & Bioenergy, 2009, 33(1): 50~56
- [5] LI Qingzhao, ZHAO Changsui, CHEN Xiaoping, et al. Comparison of Pulverized Coal Combustion in Air and in O₂/CO₂Mixtures by Thermogravimetric Analysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85(1/2): 521~528
- [6] 韩亚芬. 富氧条件下煤燃烧特性的热重法实验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007
HAN Yafen. Study on Combustion Characteristics of Coal at Oxygen Enriched Condition by Thermogravimetric [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007
- [7] 樊越胜. 富氧煤粉着火气流的实验研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2007
FAN Yuesheng. Experimental Study on Oxygen-enriched Ignition Technology of Pulverized Coal Flow [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2007
- [8] Michael E B, Andrew K G. The Significance of “Compensation Effects” Appearing in Data Published in “Computational Aspects of Kinetic Analysis”: ICTAC Project, 2000 [J]. Thermochimica Acta, 2002, 387(2): 173~183
- [9] 谢克昌. 煤的结构和反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 408~409
XIE Kechang. Structure and Reactivity of Coal [M]. Beijing: Science Press, 2002: 408~409