DOI 10.11715/rskxjs.R201603034

煤焦颗粒燃烧过程中纳米颗粒形成的动力学研究

牛艳青，刘 兴，朱轶铭，王治宙，谭厚章，惠世恩
（西安交通大学能源与动力工程学院热能工程系，西安 710049）

摘 要：在煤焦颗粒本征动力学模型基础上，耦合矿物质气化-同相成核-异相冷凝沉积模型，研究了氧气体积分数对纳米颗粒动态生成的影响. 随氧气体积分数升高，燃烧温度升高，难熔矿物质气化率升高，生成更多、更大的纳米颗粒. 燃烧过程中 1～2 个矿物质蒸气分子同相成核生成一个初始粒径为 5 nm 左右的纳米颗粒，随后由于异相冷凝沉积，当煤焦颗粒燃尽时，颗粒增大到 20～30 nm. 颗粒生长主要处于燃烧初期，随煤焦燃尽颗粒平均尺寸先增加后下降.

关键词：纳米颗粒；煤焦；气化；成核；冷凝
中图分类号：TK16 **文献标志码**：A **文章编号**：1006-8740(2016)06-0481-05

Kinetics Study on the Formation of Nanoparticles During Coal Char Combustion

Niu Yanqing，Liu Xing，Zhu Yiming，Wang Zhizhou，Tan Houzhang，Hui Shi'en
(Department of Thermal Engineering，School of Energy and Power Engineering，
Xi'an Jiaotong University，Xi'an 710049，China)

Abstract：On the basis of previous developed intrinsic kinetics model of coal char combustion，a modified model，which couples mineral vaporization，homogeneous nucleation and heterogeneous condensation，is employed to study the formation of nanoparticles under different oxygen contents. As the oxygen content increases，both temperature and the vaporization amount of refractory minerals increase，thus generating many more and greater nanoparticles. During the combustion，a couple of mineral vapor molecules nucleate and form a nanoparticle with an initial size of 5 nm. And the nanoparticle can grow up to 20—30 nm at the end of the combustion because of subsequent heterogeneous condensation. The growth of the nanoparticles is mainly at the beginning of combustion and the average diameter of the nanoparticles increases first and then decreases with coal char burnout.

Keywords：nanoparticle；char；vaporization；nucleation；condensation

煤粉燃烧过程中所产生颗粒物的质量-粒径分布呈双模态，包含一个超细模态和一个粗模态，其中超细模态颗粒粒径在 1 μm 以下，因此也称为亚微米颗粒，占飞灰总质量的 0.2%～2.2%；粗模态颗粒粒径通常大于 1 μm，故而称为超微米颗粒. 无机组分气化、同相成核、异相冷凝沉积以及煤焦（或灰颗粒）破碎在亚微颗粒形成过程中起到主导作用，而无机组分之间的熔融聚结与煤焦（或灰颗粒）破碎对超微颗粒的形成起到主导作用[1].

针对煤焦燃烧过程中颗粒物的生成已有大量研究. Sheng 等[2]报道，O_2/CO_2 气氛下亚微颗粒整体向小粒径方向平移，且数量减少；Fix 等[3-4]则指出随过量空气系数升高，亚微颗粒增多，微颗粒物生成机理随氧气量与燃烧温度变化而改变. 但大部分研究聚焦于煤焦颗粒燃烧终端产物的分析，而对颗粒物形成过程中的详细演化机理研究较少.

收稿日期：2016-01-15.
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51406149)；中央高校基本科研业务费资助项目(2014gjhz08).
作者简介：牛艳青（1985— ），男，博士，副教授.
通讯作者：牛艳青，yqniu85@mail.xjtu.edu.cn.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在颗粒物形成过程中，无机组分的气化、同相成核与异相冷凝沉积对形成纳米颗粒起到决定性作用. 但现有常规实验技术手段难以实现对气化、成核以及冷凝沉积过程的测量. 而煤焦动力学与矿物质反应热动力学的结合则可从微观方面揭示纳米颗粒形成过程中的气化分子数、成核分子数、粒径以及纳米颗粒动态生长过程.

在焦炭燃烧过程中，反应可用表面积、孔隙率与灰的分布均显著影响气固反应[5-6]，进而影响煤焦颗粒温度、矿物质的气化和颗粒物的生成. 而相对于简单的表观动力学，本征动力学能够清晰地揭示并在动力学模拟中反映这些变化.

本文在已发展的煤焦颗粒本征动力学模型基础上[7-8]，结合矿物质反应热动力学数据以及气体分子动力学同相成核与异相冷凝沉积理论，详细研究煤焦颗粒燃烧过程中纳米颗粒形成机理，包含两部分：模型精度与准确性验证；温度或氧气浓度的影响.

1　模型描述

1.1　煤焦颗粒本征动力学模型

已发展的煤焦颗粒本征动力学模型在文献[7-8]中进行了详细论述与验证，故本文仅给出简要描述，各表达式符号含义参考文献[7-8]. 该模型将焦炭颗粒理想化地分割为多个等距同心球壳，每一球壳燃烧产生的灰部分用于形成灰膜，剩余部分渗入未反应球壳内部，均匀分布（见图 1）. 整个模拟研究过程假设如下：①煤焦颗粒理想化为球形；②同时考虑氧化反应（R1）与气化反应（R2）.

$$C+(1+\varphi_{CO_2})O_2 \rightarrow (1-\varphi_{CO_2})CO+\varphi_{CO_2}CO_2 \quad (R1)$$

$$C+H_2O \rightarrow CO+H_2 \quad (R2)$$

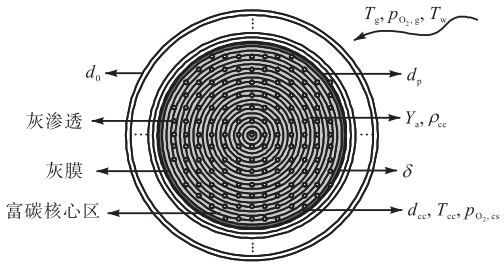

图 1　灰膜与灰渗透耦合模型示意

考虑颗粒内部氧化、灰分和孔隙率影响，焦炭颗粒整体燃烧速率 q_{heat} 可表示为式（1）：

$$q_{heat}=(1-Y_{a,cc}-\theta_{c,cc}+\frac{\eta\rho_{c,cc}S_g d_{cc}}{6})(q_{O_2,int}+q_{H_2O,int}) \quad (1)$$

式中：$q_{O_2,int}$ 为单位外表面积纯碳氧化燃烧速率，根据 Arrhenius 表达式，$q_{O_2,int}$ 由本征动力学表达式（2）求得；$q_{H_2O,int}$ 与 $q_{O_2,int}$ 计算类似.

$$q_{C,int}=A_{int}\exp(-E_{int}/RT_{cc})p_{O_2,cc}^{n_{int}} \quad (2)$$

考虑碳含量、灰含量与内部孔隙率，有效扩散系数 D_{eff} 由式（3）计算. 其中 σ_c 为收缩因子，τ 为弯曲因子，τ/σ_c 取 6.0 [9].

$$D_{eff}=D_{O_2}\sigma_c/\tau(\theta_{a,f}V_{a,cc}/V_{cc}+\theta_c V_{c,cc}/V_{cc}) \quad (3)$$

1.2　颗粒物生成模型

煤种矿物质主要以 SiO_2、Al_2O_3、FeO、CaO、MgO、K_2O 和 Na_2O 等氧化物或者其化合物（如高岭土 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$、白云石 $CaMg(CO_3)_2$；方解石 $CaCO_3$、菱铁矿 $FeCO_3$、黄铁矿 FeS_2 和石膏 $CaSO_4\cdot 2H_2O$ 等）存在. 在煤焦燃烧过程中，各矿物质高温分解为相应氧化物. 因此，为使模型简化，作如下假设：①煤焦颗粒内等温，矿物质以氧化物形式均匀分布，并以次氧化物或者单质形式气化；②矿物质气化是纳米颗粒形成的唯一途径，且全部气化物质均用于生成亚微米颗粒，即忽略煤焦破碎带来的额外颗粒物生成；③矿物质颗粒呈球状，同种矿物质颗粒粒径相同；④矿物质蒸气在矿物质颗粒表面与煤焦颗粒表面的浓度差是其向外扩散的驱动力；⑤煤焦孔隙与灰膜是矿物质蒸气向外扩散运输的主要阻力；⑥金属单质与次氧化物在煤焦颗粒表面氧化为氧化物的反应控制较扩散阻力可忽略.

煤焦颗粒高温燃烧过程中，颗粒表面的碳氧化速率很快，导致煤焦颗粒内部氧分压很低，形成还原性气氛. 颗粒内部矿物质热解产生的难熔氧化物（如 SiO_2、Al_2O_3、FeO、CaO 和 MgO），通过化学反应生成易气化的次氧化物（SiO、Al_2O）或者金属单质（Fe、Ca 和 Mg），反应方程式：

$$MO_n(s.l)+CO \rightarrow MO_{n\text{-}1}(g)+CO_2 \quad (R3)$$

反应（R3）中，MO_n 代表难熔氧化物，$MO_{n\text{-}1}$ 为相应次氧化物或金属单质[10].

根据反应（R3）可以得出，反应过程中难熔氧化物表面金属单质或次氧化物的分压力 p_m 可由反应平衡常数 K 和局部气体组分计算. 式（4）内 α 为金属氧化物活化因子，取 1.0.

$$p_m^{eq}=K\alpha p_{CO}/p_{CO_2} \quad (4)$$

结合多孔性物质内部扩散特性和菲克扩散定律可求得理想情况下，煤焦颗粒内部难熔矿物质的气化速率 V_0.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$V_0 = N_m 4\pi r_m c D_e X_m \tag{5}$$

式中：c 为煤焦颗粒内矿物质蒸气浓度，mol/m^3；D_e 为矿物质蒸气有效扩散系数，m^2/s；r_m 为难熔矿物质颗粒半径，m；X_m 为煤焦颗粒内部矿物质蒸气摩尔分数；N_m 为煤焦颗粒内部矿物质颗粒数量，为颗粒半径或者燃烧时间的动态函数.

$$N_m = \theta (r_p / r_m)^3 \tag{6}$$

或

$$N_m = \theta (1 - t / t_b)^3 \tag{7}$$

本文选取式(6)，因为煤焦颗粒动态燃烧过程中，颗粒温度与孔隙结构是动态变化的，导致燃烧化学反应速率 q_{heat} 动态变化，而非常量，即煤焦颗粒半径与燃烧时间不存在严格的线性关系. 但在煤焦颗粒动力学燃烧模拟缺失的情况下，式(7)可作为模拟计算的备选. 结合气相状态方程，则单个煤焦颗粒燃烧过程中矿物质气化速率 V 可根据式(8)计算，其中 η_m 为有效因子，即考虑矿物质蒸气在向外传输过程中的煤焦吸附.

$$V = \eta N_m 4\pi r_m D_e p_m^{eq} / (RT) \tag{8}$$

根据经典成核理论，当矿物质蒸气聚积到一定程度，即饱和度 $S \geqslant 1$ 的情况下，聚合体尺寸增大到临界成核直径 D_p，同相成核形成纳米颗粒. 临界成核直径 D_p 和同相成核速率 I 表达式分别为式(9)以及式(10).

$$D_p = \frac{4\sigma m}{\rho_m k_B T \ln S} \tag{9}$$

$$I = \frac{2\alpha_c p_m^s \sigma^{0.5} v_m}{(2\pi m)^{0.5} (k_B T)^2} \exp\left(\frac{-16\pi\sigma^3}{3 k_B T \Delta G_v^2}\right) \tag{10}$$

式中：σ 为矿物质蒸气形成液滴的表面张力，N/m；m 为矿物质蒸气分子质量，kg；ρ_m 为矿物质蒸气密度，kg/m^3；k_B 为 Boltzmann 常数为 1.38×10^{-23} J/K；α_c 为冷凝系数；p_m^s 为矿物质蒸气在燃烧温度 T 下的蒸气分压力，Pa；ΔG_v 为单位体积液体形成时的 Gibbs 自由能变化.

一旦稳定的纳米颗粒形成后，粒子将通过异相冷凝沉积生长. 当分子自由程 λ 大于粒子直径时，根据气体分子动力学理论，粒子表面单位时间凝结的蒸气分子数可根据式(11)计算. $p_m^{s'}$ 为成核后剩余气体分子与新产生气体分子的总分压，Pa；d'_m 为成核颗粒粒径，m.

$$n_c = \frac{\pi d_m'^2 (p_m^{s'} - p_m^{eq})}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \tag{11}$$

当分子自由程λ 小于粒子直径时，颗粒生长主要靠蒸气分子向粒子表面的扩散，粒子表面单位时间凝结的蒸气分子数和扩散系数 D_{diff} 分别根据式(12)和式(13)计算.

$$n_c = 2\pi d'_m D_{diff} \frac{(p_m^{s'} - p_m^{eq})}{k_B T} \tag{12}$$

$$D_{diff} = \left(\frac{8 k_B T}{\pi m}\right)^{0.5} \tag{13}$$

相应地，颗粒粒径变化率可根据式(14)计算. 其中，M 为矿物质蒸气相对分子质量，N_A 为 Avogadro 常数，6.02×10^{23}.

$$\begin{aligned} \frac{d d'_m}{d t} &= \frac{2M(p_m^{s'} - p_m^{eq})}{\rho_m N_A \sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (d'_m < \lambda) \\ \frac{d d'_m}{d t} &= \frac{4 M D_{diff} (p_m^{s'} - p_m^{eq})}{R T \rho_m d'_m} \quad (d'_m \geqslant \lambda) \end{aligned} \tag{14}$$

2　结果与讨论

2.1　程序可行性验证

图 2 为同时考虑氧化反应与水蒸气气化反应时，煤焦颗粒燃烧温度与碳转化率的模型预测值和实验测量值对比结果[7-8]. 可以看出当同时考虑氧化反应和水蒸气气化反应时，该模型可精确预测焦炭颗粒燃

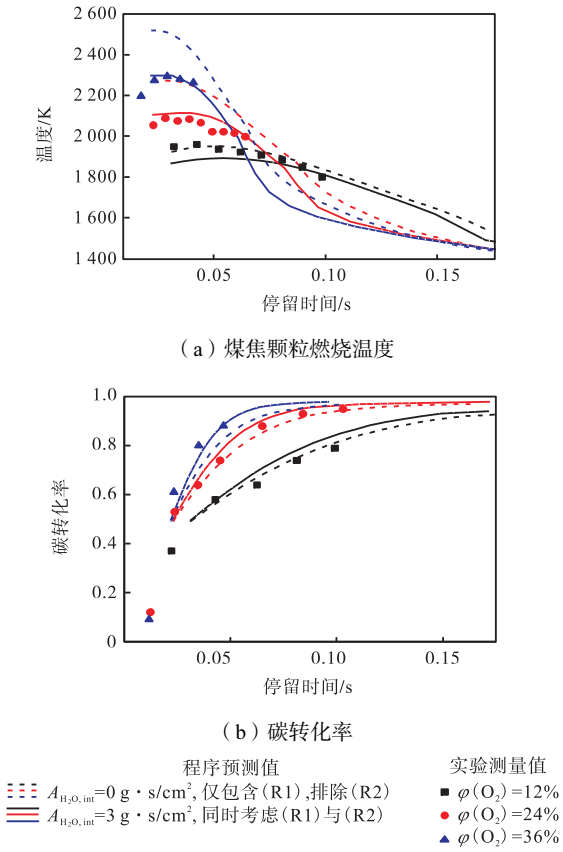

图 2　煤焦颗粒燃烧温度和碳转化率模型预测值与实验测量值对比结果

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

烧温度与碳转化率随时间的变化(初始焦炭颗粒粒径 115 μm；初始灰质量分数 26.3%；墙温度 500 K；X = 0.16；$A_{O_2,\,int}$ = 8 000 g · s/cm^2；$E_{O_2,\,int}$ = 150 kJ/mol；$A_{H_2O,\,int}$ = 0，$A_{H_2O,\,int}$ = 3 g · s/cm^2)．

该本征动力学模型不但能够准确地预测煤焦颗粒动态燃烧过程中颗粒温度和碳转化率，而且能够对灰的动态迁移进行高精度模拟，特别是相较一般模型可实现燃烧末期(N>0.7 ~ 0.8)的高精度模拟[7-8]．

图 3 为煤焦颗粒动态燃烧过程中，SiO_2 气化率模拟计算结果与实验结果[9]对比．同样可以看出，该模型可以较好地预测煤焦颗粒燃烧过程内部矿物质的气化，进而为纳米颗粒生成模拟打下可靠基础(初始煤焦颗粒粒径 55 μm；炉膛温度 1 740 ℃；氧气体积分数 20%)．

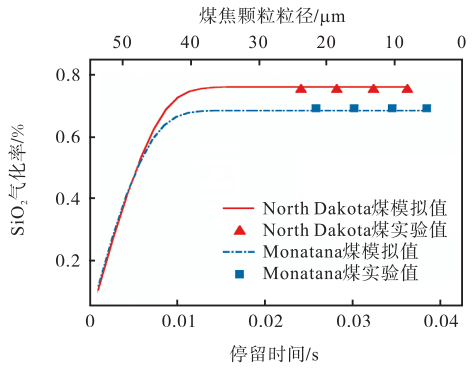

图 3　SiO_2 气化率模拟结果与实验结果对比

基于该模型，在煤焦颗粒动态燃烧过程中，可获得颗粒燃烧温度、碳转化率、灰迁移转化以及颗粒内部矿物质组分气化量随时间的动态变化．本文借用该模型对煤焦颗粒动态燃烧过程中纳米颗粒生成进行研究，进而揭示燃烧温度或氧气体积分数对纳米颗粒生成的影响，为纳米颗粒生成研究提供新视野．

2.2　模型预测

由图 4 可以看出，随氧气体积分数升高，煤焦颗粒停留时间(燃尽时间)缩短，颗粒燃烧温度升高(图中 O_2 体积分数分别为 12%、20% 与 36%，H_2O 体积分数为 14%，CO_2 体积分数为 4%，N_2 为平衡气；燃烧气温为 1 700 K；初始焦炭颗粒粒径 55 μm；初始灰质量分数为 33.9%；墙温 500 K；X = 0.16；$A_{O_2,\,int}$ = 8 000 g · s/cm^2；$E_{O_2,\,int}$ = 150 kJ/mol；$n_{O_2,\,int}$ = 0.1；$A_{H_2O,\,int}$ = 3 g · s/cm^2；$E_{O_2,\,int}$ = 222 kJ/mol；$n_{O_2,\,int}$ = 0.5)．温度升高，则煤焦颗粒易发生不完全反应生成 CO；同时，焦炭颗粒温度越高，SiO_2 气化反应越快，单位时间生成更多的 SiO(现阶段，本文以 SiO_2 作为矿物质颗粒的代表)；根据反应(R3)，高 CO 浓度与温度均有利于 SiO_2 气化，故随氧气体积分数或温度升高，矿物质气化率升高，后续同相成核生成更多纳米级颗粒物，进而异相沉积生成更大粒径的颗粒物．

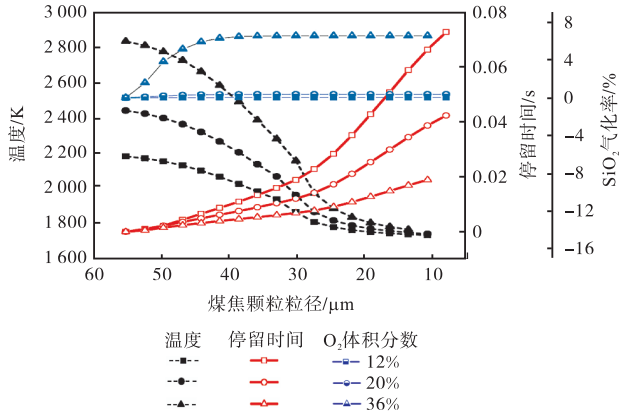

图 4　不同氧气体积分数或燃烧温度对颗粒燃烧温度、停留时间和 SiO_2 气化率的影响

图 5 为煤焦颗粒初始燃烧阶段(煤焦颗粒由 55 μm 缩为 52.5 μm)产生的 SiO_2 气体分子同相成核后，随煤焦颗粒燃烧时其粒径变化．可以看出，同相成核生成的纳米颗粒初始粒径为 5 nm 左右，相当于 1 ~ 2 个矿物质气体分子；随着停留时间增加，后续气化生成的 SiO_2 分子在其表面异相冷凝沉积，颗粒粒径增大；在煤焦颗粒燃尽阶段，生长到 20 ~ 30 nm．同时可以看出，在煤焦颗粒燃尽阶段，颗粒温度下降，SiO_2 气化速率下降，颗粒物粒径变化不大，其显著生长阶段主要集中于燃尽阶段之前．

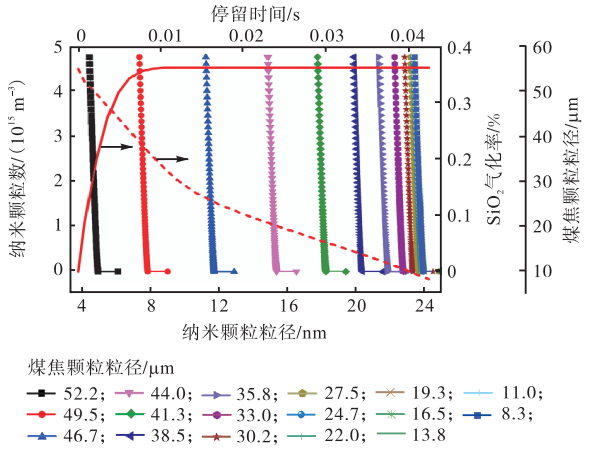

图 5　煤焦颗粒动态燃烧过程中纳米颗粒粒径演化

图 6 为煤焦颗粒动态燃烧过程中，纳米颗粒粒径随燃烧时间的变化．随燃烧进行，纳米颗粒平均粒径先升高后下降；颗粒最大粒径在燃烧初期迅速升高，后期增长可忽略，基本不变．燃烧初期，煤焦颗粒燃烧温度较高，单位时间内 SiO_2 气化量显著大于成核

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

消耗量，故由于异相冷凝沉积，颗粒粒径增大. 但随着煤焦颗粒燃尽，温度下降，单位时间 SiO_2 气化量下降，不足以达到过饱和，甚至由于较高的环境温度导致已成核颗粒气化，粒径下降；即使达到饱和，则生成更多较小的颗粒，均导致平均颗粒粒径下降.

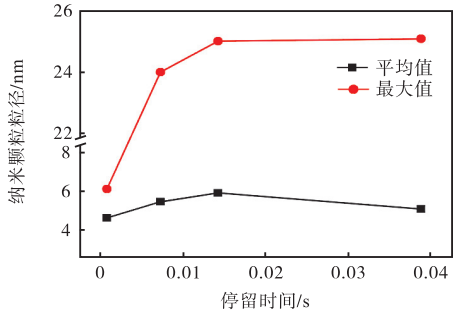

图 6　纳米颗粒粒径随时间的变化

3　结　论

（1）煤焦颗粒本征动力学燃烧模型与矿物质气化-同相成核-异相冷凝沉积模型的耦合可以高精度地预测煤中难熔矿物质的气化与后续的颗粒物生成，为煤焦颗粒燃烧过程中纳米颗粒生成研究提供基础.

（2）随氧气体积分数的升高，煤焦颗粒燃烧温度升高，燃烧时间或停留时间缩短；但难熔矿物质气化率升高，有利于生成更多和更大的纳米颗粒. 同相成核颗粒初始粒径为 5 nm 左右，即 1 ~ 2 个矿物质气体分子就可生成一个纳米颗粒. 随后，后续生成的矿物质气体分子继续成核并在早先成核颗粒表面沉积生成更大的纳米颗粒；当煤焦颗粒燃尽时，纳米颗粒增大到 20 ~ 30 nm. 另外，由于煤焦颗粒燃烧初期较高的温度，纳米颗粒生长主要处于燃烧初期，随煤焦燃尽颗粒平均尺寸先增加后下降.

参考文献：

[1] Flagan R，Friedlander S. Particle formation in pulverized coal combustion：A review[J]. *Recent Developments in Aerosol Science*，1978，2：25-59.

[2] Sheng C，Li Y，Liu X，et al. Ash particle formation during O_2/CO_2 combustion of pulverized coals[J]. *Fuel Processing Technology*，2007，88(11/12)：1021-1028.

[3] Fix G，Seames W S，Mann M D，et al. The effect of oxygen-to-fuel stoichiometry on coal ash fine-fragmentation mode formation mechanisms [J]. *Fuel Processing Technology*，2011，92(4)：793-800.

[4] Fix G，Seames W S，Mann M D，et al. The effect of combustion temperature on coal ash fine-fragmentation mode formation mechanisms[J]. *Fuel*，2013，113：140-147.

[5] Debelak K A. Influence of particle structure changes on the rate of gas-solid gasification reactions[C]// *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 1984，187，(APR)，10-FUEL.

[6] 张　志，李振山，蔡宁生. 煤粉燃烧中焦炭燃烧模型的比较与分析[J]. 燃烧科学与技术，2014，20(5)：393-400.
Zhang Zhi，Li Zhenshan，Cai Ningsheng. Comparison and analysis of different models of pulverized coal char combustion[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*，2014，20(5)：393-400(in Chinese).

[7] 牛艳青，Shaddix C R. 灰对煤焦燃烧的动力学研究[J]. 工程热物理学报，2014，35(5)：999-1002.
Niu Yanqing,Shaddix C R. Kinetic study on ash during char combustion[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*，2014，35(5)：999-1002(in Chinese).

[8] Niu Y，Shaddix C R. A sophisticated model to predict ash inhibition during combustion of pulverized char particles [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*，2015，35(1)：561-569.

[9] Sun J K，Hurt R H. Mechanisms of extinction and near-extinction in pulverized solid fuel combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*，2000，28(2)：2205-2213.

[10] Quann R J. Ash Vaporization Under Simulated Pulverized Coal Combustion Conditions[D]. Boston：Massachusetts Institute of Technology，1982.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net