

文章编号:1000-582X(2009)12-1440-06

O₂/CO₂ 气氛下煤粉燃烧热重分析及动力学特性

唐 强,王丽朋,李建雄,黎柴佐,张晓琴,侯世峰

(重庆大学 动力工程学院,重庆 400030)

摘 要:在综合热分析仪上进行了 3 种煤粉在 O₂/N₂ 及 O₂/CO₂ 气氛下的非等温燃烧试验,研究了不同气氛下煤粉燃烧特性参数的变化,并计算出各工况下的动力学参数。结果表明:在相同 O₂ 浓度下,煤粉在 O₂/N₂ 和 O₂/CO₂ 气氛下燃烧特性有所不同,用 CO₂ 代替 N₂ 后煤粉着火温度和燃尽温度均升高,燃烧时间延长,综合燃烧特性指数下降;O₂/CO₂ 气氛下,增加 O₂ 浓度后,燃烧热重曲线向低温区域移动,着火提前,燃尽温度降低,燃烧时间缩短,综合燃烧指数明显提高,燃烧性能得到改善;煤粉燃烧反应低温段的活化能和频率因子较高温段低,反应级数较小;不同工况下,煤粉 2 个阶段的反应活化能和频率因子之间存在动力学补偿效应。

关键词:O₂/CO₂;热重分析;燃烧性能;活化能;补偿效应

中图分类号:TQ534

文献标志码:A

Thermogravimetry analysis and kinetic characteristics of pulverized coal in O₂/CO₂ atmosphere

TANG Qiang, WANG Li-peng, LI Jian-xiong, LI Chai-zuo, ZHANG Xiao-qin, HOU Shi-feng

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: This study conducts non-isothermal combustion experiments of three types of pulverized coal by Synthesized Thermogravimetry Analyzer in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres. It analyzes the changes of combustion characteristic parameters of pulverized coals in different atmospheres and calculated the kinetic parameters at each condition. The results show that combustion characteristics under O₂/CO₂ atmosphere are different from those under O₂/N₂ atmosphere at the same O₂ concentration. When N₂ is replaced by CO₂, both ignition time and burnout time of pulverized coals increase, burnout temperature is higher, and combustion characteristic index declines. DTG curves of coal combustion move to low temperature zones when O₂ concentration in O₂/CO₂ mixture increases. It indicates that both ignition and burnout temperature are lower, burnout time decreases, combustion characteristic index obviously increases, and combustion performance of pulverized coals are improved. Activation energy, frequency factor and reaction order at low-temperature stage are lower than those at high-temperature stage. Kinetic compensation relationship exists between combustion activation energy and frequency factor in different atmospheres.

Key words: O₂/CO₂ atmosphere; thermogravimetry; combustion characteristics; kinetics; compensation effect

收稿日期:2009-07-28

基金项目:重庆市科技攻关项目(CSTC2008AC2051)

作者简介:唐强(1973-),男,重庆大学副教授,博士,从事燃烧和环保研究,(E-mail)tangqiang@cqu.edu.cn。

随着工业的迅速发展,作为主要温室气体的 CO₂ 的排放量越来越多,严重威胁着人类的生存环境。燃煤电厂是 CO₂ 的最大排放来源,对其 CO₂ 排放的控制和处理具有重要意义。采用纯氧代替空气进行助燃的 O₂/CO₂ 循环燃烧方式是一种既能直接获得高浓度 CO₂,又能综合控制燃煤污染排放的新一代燃烧技术。这种燃烧方式的主要特点是采用烟气再循环,以烟气中的 CO₂ 来替代空气中的氮气,与纯氧一同参与燃烧,使排烟中的 CO₂ 浓度大为提高,CO₂ 无须分离即可利用和处理,且 O₂/CO₂ 燃烧方式能使处理 SO₂ 容易进行,同时降低 NO_x 的排放,可以最大限度的降低污染物的排放^[1-4]。

目前对煤粉在 O₂/CO₂ 和 O₂/N₂ 气氛下燃烧规律的研究侧重于着火特性、燃烧速率、火焰特性和燃烧产物等方面,对 2 种气氛下动力学机理的研究也有一些,但结论却不尽相同。Toshiyuki Suda 等^[5]认为 CO₂ 的体积比热容较 N₂ 的高,造成 O₂/CO₂ 气氛中煤粉的火焰传播速度比相同氧含量的 O₂/N₂ 气氛中下降 1/3~1/5 左右;N. Kimura 等^[6]发现 O₂/CO₂ 气氛下火焰的着火点模糊和不稳定,未燃尽碳含量高,通过减少循环烟气量和提高二次风中的氧气浓度可以改善燃烧特性;毛玉如等^[7]、牛胜利等^[8]的研究表明,CO₂ 的存在对煤焦失重反应动力学没有构成根本影响;李庆钊等^[9]认为相同 O₂ 浓度的 O₂/CO₂ 气氛下,煤粉挥发分及残焦的燃烧明显滞后于 O₂/N₂ 气氛;刘彦等^[10]则认为该气氛对煤粉着火温度及燃尽温度有降低的趋势,燃烧性能得到改善。

采用综合热分析仪研究 O₂/N₂ 和 O₂/CO₂ 气氛下煤粉的燃烧特性,主要分析 CO₂ 替代 N₂ 及氧浓度增加后失重峰温、失重峰值、着火及燃尽温度、燃烧时间、燃烧特性指数等特征值的变化,并进行反应活化能和频率因子等动力学参数的计算,以期能够对工程应用提供理论依据。

1 实验与样品

实验选用 3 种代表性的煤粉:济源无烟煤(JY)、玉龙山烟煤(YLS)和松藻二类烟煤(SZ),粒径范围选取 75~106 μm,煤质分析见表 1。

实验在上海天平仪器厂生产的 ZRY-2P 型综合热分析仪上进行。仪器温度范围:室温~1 450 °C,温度精度±2 °C,升温速率范围:0.01~30 °C/min。实验时,升温速率为 15 °C/min,从室温升至 1 000 °C,样品质量约为 10 mg,炉内气氛为 O₂/N₂

或 O₂/CO₂ 的混合气体,总气量为 80 mL/min。试验工况见表 2。

表 1 煤粉的工业分析 %

煤种	M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}
JY	2.92	3.48	6.86	86.74
YLS	2.06	21.56	20.80	55.56
SZ	2.40	15.95	51.32	30.33

表 2 燃烧试验工况

工况	煤种	体积比	工况	煤种	体积比
1	JY	21:79	9	YLS	30:70
2	JY	21:79	10	YLS	40:60
3	JY	30:70	11	YLS	70:30
4	JY	40:60	12	SZ	21:79
5	JY	40:60	13	SZ	21:79
6	JY	70:30	14	SZ	30:70
7	YLS	21:79	15	SZ	40:60
8	YLS	21:79	16	SZ	70:30

注:工况 1、4、7、12 为 O₂/N₂ 气氛,其余为 O₂/CO₂ 气氛

2 实验结果及分析

2.1 燃烧特征参数的定义

1)着火温度 T_i 和燃尽温度 T_b

着火温度采用 TG-DTG 法^[11]确定(见图 1),即在 DTG 曲线上过峰值点作垂线交 TG 曲线于 A 点,过 A 点作 TG 曲线的切线,与 TG 曲线上开始失重的平行线交于 C 点,C 点对应的温度即为着火温度 T_i 。燃尽温度 T_b 定义为样品失重占总失重 98% 时对应的温度。煤粉从着火温度上升到燃尽温度所用的时间为燃烧时间 τ_0 。

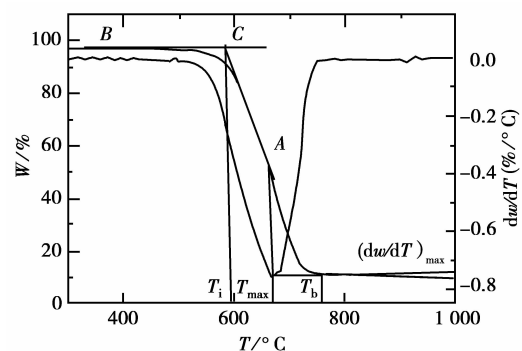


图 1 着火和燃尽温度的确定

2)综合燃烧特性指数 S

综合燃烧特性指数 $S^{[11]}$ 全面反映了煤的着火与燃尽特性,S 越大,煤的燃烧特性越好,S 定义为:

$$S = \frac{(dw/dT)_{\max}(dw/dT)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_b}$$

式中, $(dw/dT)_{\max}$ 为最大失重率; $(dw/dT)_{\text{mean}}$ 为平均失重率; T_i 为着火温度; T_b 为燃尽温度。

2.2 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下 TG/DTG 曲线对比分析

图 2 和图 3 为不同气氛下 JY 煤的 TG 和 DTG 曲线, 表 3 为各工况下的燃烧特性参数。由图中看出, 气氛的改变对燃烧过程产生一定影响。在相同 O_2 浓度下, JY 煤在 O_2/CO_2 气氛下燃烧 TG 曲线较 O_2/N_2 气氛下较为滞后, 对应的 DTG 曲线向高温区发生移动。图 6、图 7 为各工况下燃烧时间和综合燃烧特性指数的变化趋势。由表 3 及图 6、图 7 可看出, 与 O_2/N_2 气氛相比, 21% 和 40% O_2 浓度的 O_2/CO_2 气氛下对应的最大失重温度升高, 最大失重率减小, 着火点分别滞后 5 °C、7 °C, 燃尽温度也分别滞后 16 °C、12 °C, 燃烧时间相应延长, 综合燃烧特性指数分别减少 15.6%、18.5%, 这说明 CO_2 的存在改变了煤粉的燃烧特性, 这与文献[9]的结论相似。

表 3 煤粉燃烧特性参数

工况	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$(dw/dT)_{\max}$ /(%·°C ⁻¹)	$(dw/dT)_{\text{mean}}$ /(%·°C ⁻¹)	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_b/^{\circ}\text{C}$
1	671	-0.758 9	-0.094 5	598	752
2	685	-0.682 2	-0.094 4	603	768
3	663	-0.846 6	-0.094 7	587	740
4	623	-1.184 1	-0.097 0	571	694
5	639	-1.045 3	-0.097 8	578	706
6	595	-1.429 8	-0.099 1	554	662
7	530	-0.573 2	-0.081 8	446	652
8	533	-0.525 6	-0.081 5	450	662
9	513	-0.612 4	-0.083 6	437	640
10	460	-0.742 5	-0.084 2	425	623
11	437	-0.854 1	-0.085 3	409	595
12	484	-0.363 8	-0.044 8	435	643
13	492	-0.346 1	-0.044 1	438	650
14	486	-0.394 3	-0.045 1	426	630
15	471	-0.418 1	-0.045 7	411	601
16	460	-0.447 5	-0.045 9	405	571

煤粉燃烧的快慢受气氛热容、反应热释放及煤粉活性等的影响, CO_2 具有高比热性, 导致 O_2/CO_2 气氛下气体密度、物质传输特性及辐射特性与 O_2/N_2 气氛下有较大差异。 CO_2 代替 N_2 后, 煤粒燃烧温度降低, 挥发分析出及产物的扩散速度减慢, 导致了煤粉燃烧速率的降低, 燃烧时间延长, 燃烧特性指

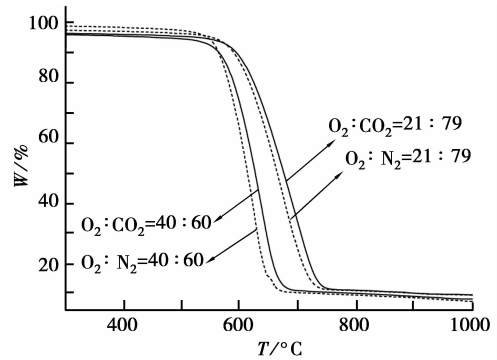


图 2 不同气氛下 JY 煤的 TG 曲线

数有所降低^[12]。如图 4、图 5 所示, YLS 煤、SZ 煤也有相似实验结果。随着煤粉煤化程度增加, 这种趋势更为明显。SZ 煤在 2 种气氛下 DTG 曲线较为接近, 燃烧特性指数相差较小, 这是由于高浓度的 CO_2 主要改变燃烧后期煤焦的燃烧, 对煤粉挥发份的析出及着火影响较小, 从而对含碳量较小的 SZ 煤影响较小, 而 JY 煤由于固定碳含量较高(见表 1), 气氛的改变更不利于其燃尽^[13]。

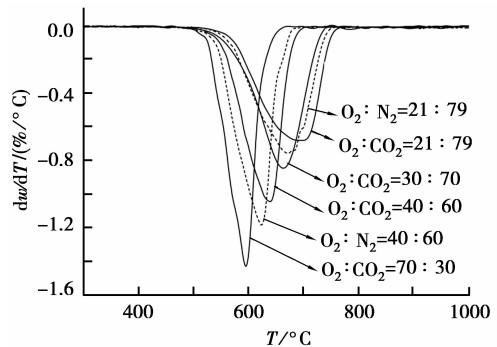


图 3 JY 煤在不同氧浓度下的 DTG 曲线

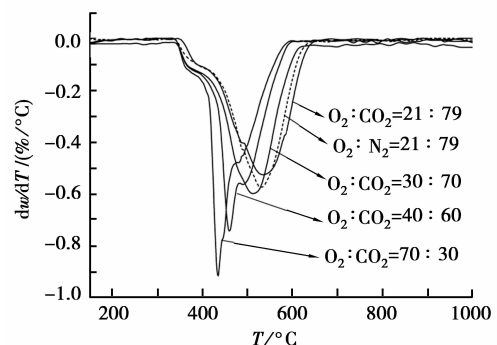


图 4 YLS 煤在不同氧浓度下的 DTG 曲线

2.3 氧浓度对煤粉燃烧特性的影响

从图 3~5 可看出, 在 O_2/CO_2 气氛下, 随着 O_2 浓度的增加, 3 种煤粉 DTG 曲线分别向低温区发生移动, 最大失重率显著加快。实验结果说明提高 O_2 浓度可改善煤中易燃物质在 O_2/CO_2 气氛下的整体

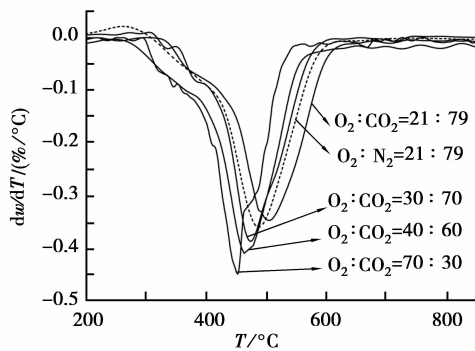


图 5 SZ 煤在不同氧浓度下的 DTG 曲线

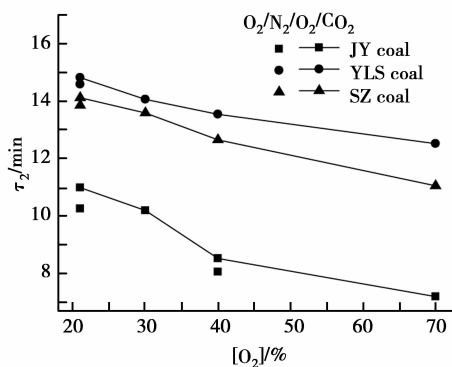


图 6 氧浓度对煤粉燃烧时间的影响

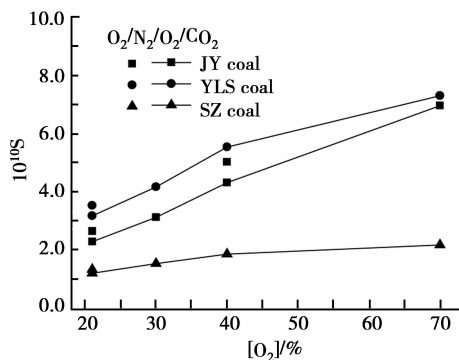


图 7 氧浓度对煤粉综合燃烧特性指数的影响

分解及燃烧速率,缩短燃烧时间,使煤的反应活性得到改善。由表 3 及图 6、图 7 知,O₂ 浓度从 21% 提高到 70% 后,JY 煤、YLS 煤及 SZ 煤的着火温度分别降低了 49、41、33 °C,综合燃烧指数提高了 237%、181%、75%,煤粉的燃烧特性大大得到改善,尤其是燃尽温度降低的较为明显,分别降低 106、67、79 °C,这将有利于煤焦的燃烧和燃尽。因此,高 O₂ 浓度的 O₂/CO₂ 气氛下,相对较低的温度即可达到煤粉稳定燃烧的条件。

由图 6、图 7 可知,40% O₂ 浓度内,氧浓度增加后,3 种煤粉燃烧时间显著下降,综合燃烧特性指数明显增加。O₂ 浓度超出 40% 后,燃烧时间的下降较为缓慢,综合燃烧特性指数增幅也较小。在工程实际中,过高的 O₂ 浓度将使得 O₂/CO₂ 气氛燃煤电厂的成本大大增加,选取 O₂ 浓度在 30% 左右为佳。

3 燃烧反应动力学分析

3.1 燃烧动力学参数计算

用热重法研究煤粉燃烧失重过程,常采用下述简单动力学方程模拟其燃烧过程

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), \quad (1)$$

其中: α 为样品转化率; k 为燃烧反应速率常数。 k 遵循 Arrhenius 定律,表达式为

$$k = A\exp(-E/RT), \quad (2)$$

式中, A 、 E 和 R 分别为频率因子 (min^{-1})、活化能 (kJ/mol) 和气体常数。

对于一般的固体燃烧失重反应,在各种动态法实验中, $f(\alpha)$ 的表达式为

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad (3)$$

在非等温燃烧实验中,试样在恒定的升温速率下升高温度,升温速率 $\beta = dT/dt$ 。因此,燃烧过程中的总反应为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-\frac{E}{RT})(1 - \alpha)^n, \quad (4)$$

对式(4)两边取对数得

$$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln(\frac{A}{\beta}) - \frac{E}{RT} + n \ln(1 - \alpha), \quad (5)$$

令 $y = \ln(d\alpha/dT)$, $x_1 = 1/T$, $x_2 = \ln(1 - \alpha)$, $b_0 = \ln(A/\beta)$, $b_1 = -E/R$, $b_2 = n$,采用最小二乘法原理进行二元一次线性回归,得到直线 $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2$,计算得各温度段内线性回归的相关系数 r 均在 0.97 以上,回归方程显著。进而反求出反应级数 n 、反应活化能 E 和频率因子 A ,结果见表 4^[14]。

由表 4 可看出,对于同种煤粉,相同气氛下,低温段的反应活化能和频率因子较高温段低,反应级数较小。在 O₂/CO₂ 气氛下,O₂ 浓度相同时,JY 煤对应的活化能较 YLS 煤和 SZ 煤的要大,这与空气气氛下一致,说明无烟煤的燃烧较难进行,需要克服较高的能量“壁垒”。对于同一煤种,O₂/CO₂ 气氛下,随着氧浓度增加,两阶段反应活化能和频率因子呈现上升的趋势。鉴于目前动力学的试验研究水平,氧浓度对化学反应机理的影响有待进一步研究。

表 4 煤粉燃烧反应动力学参数

工况	低温段				高温段			
	温度段/°C	n	$E/(kJ \cdot kg^{-1})$	A/min^{-1}	温度段/°C	n	$E/(kJ \cdot kg^{-1})$	A/min^{-1}
1	570~670	0.973	85.73	2.86×10^6	670~720	1.213	111.01	7.51×10^{14}
2	570~680	0.954	82.66	1.88×10^6	680~720	1.430	104.45	1.34×10^{14}
3	560~660	0.949	86.25	3.7×10^6	660~710	1.116	115.69	7.66×10^{15}
4	560~630	1.506	91.58	1.96×10^7	630~690	2.540	195.26	9.06×10^{20}
5	560~640	1.203	87.72	1.10×10^7	640~700	1.606	139.96	6.08×10^{18}
6	550~600	1.120	112.88	5.48×10^9	600~680	2.032	284.12	1.77×10^{25}
7	430~530	1.382	44.41	7.14×10^3	530~620	2.117	68.87	1.07×10^9
8	440~530	1.130	39.53	2.06×10^3	530~610	1.328	64.25	9.57×10^7
9	430~510	1.709	53.96	1.36×10^5	510~580	2.565	114.21	4.30×10^{12}
10	420~470	1.841	63.84	3.39×10^6	470~570	2.101	122.35	1.66×10^{14}
11	400~440	1.684	65.08	1.92×10^7	440~570	2.695	135.93	9.95×10^{15}
12	430~510	1.455	49.30	1.32×10^5	510~570	1.818	50.67	3.71×10^5
13	430~510	1.162	47.67	1.16×10^5	510~560	1.469	48.54	3.46×10^5
14	420~490	1.259	52.23	3.74×10^5	490~560	2.328	56.13	1.04×10^6
15	410~480	1.574	55.22	1.69×10^6	480~560	1.704	61.03	3.54×10^6
16	400~470	1.219	58.05	3.83×10^6	470~550	2.545	78.52	2.51×10^9

3.2 燃烧补偿效应

从表 4 可以看出,在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下,3 种煤粉在 2 个温度段内的反应活化能 E 和频率因子 A 均存在一个规律,即随着反应活化能的增大,频率因子也增大,对两者关系进行分析发现 $\ln A$ 与 E 存在线性关系,即 $\ln A = aE + b$ (a 和 b 为补偿参

数),补偿效应关系式见表 5。

从表 5 可知,相关系数 r 都接近于 1, $\ln A$ 与 E 线性相关性较好,既存在动力学补偿效应。动力学补偿效应参数不受试验条件的影响,可以更好的描述反应过程^[15]。

表 5 3 种煤粉的燃烧动力学补偿效应

煤种	低温段		高温段	
	补偿关系	r	补偿关系	r
JY	$\ln A = -7.70307 + 0.26716E$	0.99549	$\ln A = 20.23483 + 0.13739E$	0.98268
YLS	$\ln A = -6.07951 + 0.33926E$	0.99047	$\ln A = 3.44474 + 0.23856E$	0.99791
SZ	$\ln A = -5.83330 + 0.36171E$	0.98977	$\ln A = -12.12397 + 0.43018E$	0.98401

4 结 论

1) 在相同 O_2 浓度下,煤粉在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下燃烧特性有所不同。用 CO_2 代替 N_2 后,煤粉着火温度升高,燃烧时间延长,燃尽温度更高,综合燃烧特性指数减少, CO_2 的存在改变了煤焦的燃烧特性。

2) 在 O_2/CO_2 气氛下,随着 O_2 浓度的增加,煤粉的着火温度和燃尽温度降低,燃烧时间缩短,综合燃烧特性指数提高,煤粉的燃烧性能得到改善,尤其是燃尽温度降低的较为明显,这将有利于煤焦的燃烧和燃尽。

3) 采用二元一次线性回归方法,得出煤粉在各

种工况下的动力学参数。煤粉燃烧反应低温段的活化能和频率因子较高温段低,反应级数较小。对于同一煤种, O_2/CO_2 气氛下,随着氧浓度增加,两阶段反应活化能和频率因子呈上升的趋势。

4) 不同工况下,煤粉燃烧 2 个温度段的反应活化能和频率因子间均存在动力学补偿效应。

参考文献:

- [1] KLAS A, FILIP J. Process evaluation of an 865MWe lignite fired O_2/CO_2 power plant [J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47 (18-19): 3487-3498.
- [2] LIU H, ZAILANI R, GIBBS B M. Pulverized coal

- combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures with NO_x recycle[J]. Fuel, 2005, 84(16): 2109-2115.
- [3] CHEN J C, LIU Z S, HUANG J S. Emission characteristics of coal combustion in different O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/RFG atmosphere [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1-2): 266-271.
- [4] TAN Y, CROISSET E, DOUGLAS M A, et al. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled ue gas[J]. Fuel, 2006, 85(4): 507-512.
- [5] SUDA T, MASUKO K. Effect of carbon dioxide on flame propagation of pulverized coal clouds in CO₂/O₂ combustion[J]. Fuel, 2007, 86(4): 489-501.
- [6] KIMURA N, OMATA K, KIGA T. The characteristics of pulverized coal combustion in O₂/CO₂ mixtures for CO₂ recovery [J]. Energy Convers Mgmt, 1995, 36(6-9):805-808.
- [7] 毛玉如,方梦祥,王勤辉,等. O₂/CO₂ 气氛下循环流化床煤燃烧污染物排放的试验研究[J]. 动力工程, 2004, 24(3):411-415.
- MAO YU-RU, FANG MENG-XIANG, WANG QIN-HUI, et al. Experimental research on pollutant emission of coal combustion in a circulating fluidized bed test-facility under O₂/CO₂ atmosphere[J]. Journal of Power Engineering, 2004, 24(3):411-415.
- [8] 牛胜利,路春美,赵建立,等. O₂/CO₂ 气氛下煤粉的燃烧规律与动力学特性[J]. 动力工程, 2008, 28(5): 772-773.
- NIU SHENG-LI, LU CHUN-MEI, ZHAO JIAN-LI, et al. Combustion Law and kinetic characteristics of pulverized coal in an O₂/CO₂ atmosphere[J]. Journal of Power Engineering, 2008, 28(5): 772-773.
- [9] 李庆钊,赵长遂. O₂/CO₂ 气氛煤粉燃烧特性试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35):39-43.
- LI QING-ZHAO, ZHAO CHANG-SUI. Investigation on characteristics of pulverized coal combustion in O₂/CO₂ mixtures[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(35): 39-43.
- [10] 刘彦,周俊虎,方磊,等. O₂/CO₂ 气氛煤粉燃烧及固硫特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(8):224-228.
- LIU YAN, ZHOU JUN-HU, FANG LEI, et al. A study on coal combustion and desulfurization characteristic in atmosphere containing O₂/CO₂ [J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(8):224-228.
- [11] 孙学信. 燃煤锅炉燃烧试验技术与方法[M]. 北京: 中国电力出版社, 2002.
- [12] MOLINA A, SHADDIX C R. Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 21(2): 1905-1912.
- [13] MURPHY J, SHADDIX C R. Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments [J]. Combustion and Flame, 2006, 144(4): 710-729.
- [14] 孙佰仲,王擎,李少华,等. 油页岩及半焦混合燃料特性试验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(20): 109-112.
- SUN BAI-ZHONG, WANG QING, LI SHAO-HUA, et al. Experiment study on combustion performance of oil shale and semi-coke blends [J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(20):109-112.
- [15] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

(编辑 陈移峰)