

再燃烧条件下煤粉热解特性的实验研究

卢平, 祝秀明, 徐生荣

(南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京 210042)

[摘要] 利用携带流反应装置, 研究了煤粉在高温烟气环境中热解时的质量损失和 C、H、N 元素释放特性。采用扫描电镜和氮吸附方法观测了煤焦的显微结构、比表面积和总孔容积。结果表明, 随着煤阶的降低, 其煤焦比表面积和总孔容积均升高, 小龙潭褐煤增加最多, 六枝贫煤增加最少; 随着煤粉初始挥发分含量的增加和热解烟气温度升高, 煤的质量损失增加, 烟气气氛对煤粉质量损失份额影响较小; 在实验条件下, 煤中 C、N 析出份额与煤的质量损失份额基本相同, H 释放份额远大于 C、N 和煤质量损失, 达 80% 以上。

[关键词] 再燃烧, 煤粉和煤焦, 热解, 煤质量损失

[中图分类号] TQ 530 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2007)03-0035-05

Experimental Investigation on Pyrolysis During Coal Reburning

Lu Ping, Zhu Xiuming, Xu Shengrong

(School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract Rapid pyrolysis of five kinds of Chinese pulverized coals under the different conditions of coal reburning was systematically investigated in an entrained flow reactor (EFR). The mass loss of coal particles and release of C, H, N in coal at high temperature flue gas are measured, and the morphological changes of chars formed from the devolatilized coal particles are observed by scanning electron microscope (SEM) and physical adsorption of nitrogen. The results indicated that the surface areas and total pore volume of chars produced at high temperature increase with the decreasing of coal rank, the mass loss of coal increases with the increased initial volatile matter of pulverized coal and pyrolysis temperature. Hydrogen release fraction is markedly larger than the mass loss of coal and release fraction of C, N, and reaches above 80%.

Key words reburning, pulverized coal and coke, pyrolysis, mass loss of coal

0 引言

自 1983 年日本三菱重工在全尺寸锅炉用再燃技术实现降低 NO_x 排放 50% 后, 燃料再燃技术被确认是一种实用的降低 NO_x 排放技术, 并得到迅速发展和工业应用^[1,2]。燃料再燃又称燃料分级, 是把炉内燃烧过程沿炉膛高度分为主燃区、再燃区和燃尽区 3 个燃烧区。可用于再燃烧的再燃燃料有气体燃料、液体燃料和固体燃料。以往的研究多数采用气体和液体燃料作为再燃燃料, 近几年研究认为, 褐煤或褐煤焦也是一种很好的再燃燃料, 甚至是比甲烷更好的再燃燃料^[3,4]。煤粉再燃烧还原 NO_x 的机理相当复杂, 主要包括气相挥发份的均相还原反应机理和煤焦的异相还原反应机理。对于再燃烧条件 (温度在 1000℃ 以上, 烟气停留时间在 0.4~1.5 s), 由于具有较高的加热速度, 煤粉脱挥发份的时间非常短暂, 这使得生成的煤焦有相对较长的时间与烟气中的 NO 进行异相反应, 从而有效地降低 NO_x 的排放^[5,6]。可见, 煤粉脱挥发份过程 (即煤焦生成过程) 对煤粉质量损失份额、煤焦孔隙结构及其还原 NO 的特性有直接影响。因此, 了解煤粉颗粒在再燃烧条件下的热解特性将有助于研究煤焦异相还原 NO 的内在机理及煤焦在异相还原 NO 中的作用。

收稿日期: 2007-04-10

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK2002026) 资助项目。

作者简介: 卢平 (1968-), 博士, 副教授, 主要从事燃烧及污染物控制方面的教学与研究。E-mail: luping@njjnu.edu.cn

本文通过实验研究了再燃烧条件下煤粉在高温烟气中迅速热解的特性, 测量了煤粉在高温烟气环境中热解时的质量损失和 C、H 和 N 元素释放份额, 利用高倍扫描电镜和比表面积孔隙度分析仪观测了煤焦的微观结构, 分析了煤种、热解温度、热解气氛和煤粉粒径等因素对煤粉热解特性的影响, 为深入探讨煤和煤焦还原 NO 的特性和机理提供基础。

1 实验装置和方法

再燃条件下煤粉热解的携带流反应装置如图 1 所示。整个试验装置由烟气发生系统(一次燃烧区)、反应器主体(再燃烧区)、给料系统、煤焦收集和取样分析系统组成。高温烟气由 C₂H₂ 燃烧获得, 燃烧室后部的三通下部设有 A₁ 和 NO 添加口, 用以满足实验工况所需的烟气量和 NO 浓度。反应器主体内径为 φ50 mm 刚玉内衬管, 有效高度为 2.0 m, 采用电加热维持反应区的温度。供粉系统由小型流化床完成, 携带气为 N₂, 热解后的焦炭通过水淬息后由煤焦收集器收集, 煤粉热解时的重量损失份额采用灰示踪法测定^[7]。

再燃烧燃料煤的工业分析和元素分析如表 1 所示, 实验时将粒径 d_p 为 0~125 μm 煤粉分成粗粉(75~125 μm)和细粉(0~75 μm)两组, 分别置于携带流反应器中进行热解。煤粉加料量为 1.0 g/min 为了模拟实际炉内主燃区烟气气氛, 主燃区内一次燃烧区的空气过量系数 SR1 分别为 1.0、1.1 和 1.2 通过乙炔气和空气的比例加以调节。反应区的气相温度分别控制在 1 000 ± 20°C、1 100 ± 20°C 和 1 200 ± 20°C。在所有实验条件下, 柱塞气流的停留时间为 0.8 s。煤焦颗粒的微观结构采用 Hitachi X-650 高倍扫描电镜拍照。煤和煤焦的比表面积和孔隙结构参数采用 N₂ 吸附法 (Quanta chrome NOVA 1000) 测定, 测量前将样品在 120°C 下进行 2 h 干燥除气, 在相对压为 0.03~0.3 范围内, 根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法确定样品的比表面积, 总孔容由相对压力为 0.95 时的总吸附量确定^[8]。

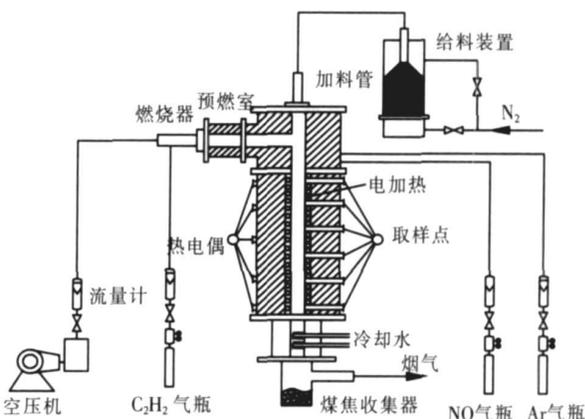


图 1 携带流反应装置实验系统示意图

Fig.1 Schematic of entrained flow reactor and ancillaries

表 1 实验煤种的工业分析和元素分析

Table 1 Analyses of the coals used in the experiments

煤种	工业分析 W %			元素分析 W %				
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	C_d	H_d	O_d	N_d	S_d
小龙潭褐煤	22.82	8.25	43.38	65.15	2.88	21.21	1.56	0.97
内蒙古褐煤	25.32	5.99	39.96	69.38	3.35	19.60	1.33	0.36
徐州烟煤	2.42	21.95	36.30	64.47	4.21	7.67	1.25	0.44
淮南焦煤	1.62	16.73	32.92	70.67	4.26	6.22	1.17	0.95
六枝贫煤	1.48	14.15	14.99	76.48	3.34	2.87	1.20	2.95

2 实验结果与讨论

2.1 煤种对热解的影响

煤的初始挥发份和碳化程度对挥发物的析出量和煤焦颗粒微观结构有重要影响。图 2 给出了煤种对热解时的质量损失份额的影响。由图可知, 在相同热解条件下, 随煤的挥发份的升高, 煤粉的质量损失份额增大, 褐煤的质量损失最大, 挥发份析出最多, 进而形成多孔结构, 更有利于挥发份的释放。图 3 给出了小龙潭褐煤、徐州烟煤和六枝贫煤热解后生成煤焦的微观显微照片。由图可见, 六枝贫煤焦的表观形貌较为完整, 颗粒表面平滑, 基本未见状孔隙结构。徐州烟煤焦

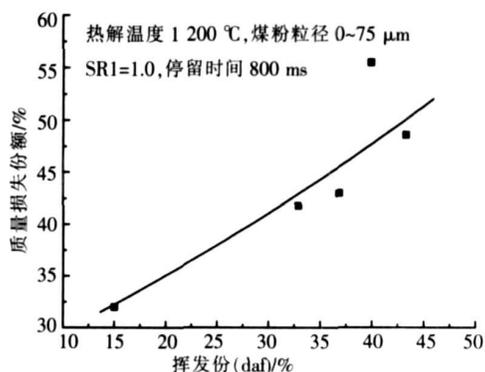
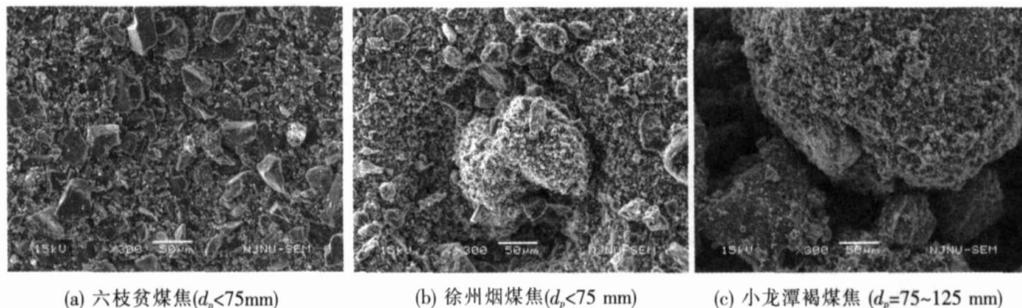


图 2 煤种对质量损失份额的影响

Fig.2 Effects of reburning fuels on mass loss of coal

颗粒表面开始有一定量的孔隙结构存在. 而小龙潭褐煤焦存在明显的蜂窝状结构, 煤焦表面出现了较为发达的毛细孔体系, 且相互交接形成网状结构. 煤焦颗粒表面结构的差异是由于不同煤种热解时的塑性行为的结果. 由于褐煤挥发份较高, 挥发份释放时所引起的颗粒内部压力升高, 挥发份析出射流量较大、速度较快, 从而在颗粒表面产生大量的孔隙结构, 进而形成较为复杂的煤焦结构^[9].



(a) 六枝贫煤($d_p < 75 \mu\text{m}$) (b) 徐州烟煤焦($d_p < 75 \mu\text{m}$) (c) 小龙潭褐煤焦 ($d_p = 75 \sim 125 \mu\text{m}$)

温度: 1 000 °C; SR1=1.0; 停留时间: 800 ms

图 3 煤种对煤焦微观结构的影响

Fig.3 Effects of reburning fuels on microstructure of chars

部分实验煤和煤焦的比表面积和孔结构特性如表 2 所示. 由表可知, 随着煤阶的降低, 其煤焦 BET 比表面积和总孔容均升高, 且不同煤焦的 BET 比表面积和总孔容比其母煤的提高程度不同, 其中小龙潭褐煤增加最多, 六枝贫煤增加最少. 我们知道, 随着煤热解过程中气相组分的释放, 带走了颗粒内部的热量, 阻止了颗粒的团聚, 有利于颗粒表面多孔结构的形成. 这种由于热解过程而形成的多孔结构将有助于挥发份的进一步释放和反应的进行.

表 2 实验煤种和煤焦的孔隙结构参数

Table 2 The pore structure parameter of samples

样品	热解条件	比表面积 (m^2/g)	总孔容 (cm^3/g)
六枝贫煤		1.63	0.68
六枝贫煤焦	SR1 = 1.0 $d_p = 75 \sim 125 \mu\text{m}$	6.22	2.31
六枝贫煤焦	SR1 = 1.0 $d_p < 75 \mu\text{m}$	7.57	2.70
徐州烟煤		1.62	0.79
徐州烟煤焦	SR1 = 1.0 $d_p = 75 \sim 125 \mu\text{m}$	28.74	9.04
徐州烟煤焦	SR1 = 1.0 $d_p < 75 \mu\text{m}$	46.24	2.53
小龙潭褐煤		1.61	0.57
小龙潭褐煤焦	SR1 = 1.0 $d_p < 75 \mu\text{m}$, T = 1 000°C	186.04	63.40
小龙潭褐煤焦	SR1 = 1.0 $d_p < 75 \mu\text{m}$, T = 1 200°C	203.27	63.50

2.2 烟气温度对热解的影响

提高热解环境温度将强化向煤粉颗粒的传热, 导致煤粉颗粒温度升高, 有利于产生较大的质量损失, 热解时烟气温度对质量损失份额的影响如图 4 所示, 由图可知, 随着热解温度的升高, 质量损失份额增加. 图 5 给出了粒径 $0 \sim 75 \mu\text{m}$, SR1 = 1.0 热解温度为 1 000°C 和 1 200°C 的小龙潭褐煤焦微观结构的扫描照片. 由图可知, 1 200°C 热解所生成的煤焦产生了熔融团聚的现象, 而 1 000°C 下形成煤焦, 外观结构相对较为饱满、疏松, 且表面有比较清晰的裂纹, 这一现象可能是由于热解温度较高导致固相物质熔融, 液化加重, 经煤焦收集装置淬冷后, 液态物质重新固化, 结构收缩所致. 由表 2 可知, 当温度由 1 000°C 上升到 1 200°C 时, 煤焦比表面积从 $186.04 \text{m}^2/\text{g}$ 上升到 $203.27 \text{m}^2/\text{g}$ 而孔容积则变化不大, 为 $63.5 \text{cm}^3/\text{g}$ 这表明高温下形成的部分孔隙在煤焦颗粒再固化过程中被液相灰份所封闭. 我们知道, 比表面积和孔容积越大, 其煤焦参与反应的接触面积越多, 越有利于 NO 的异相

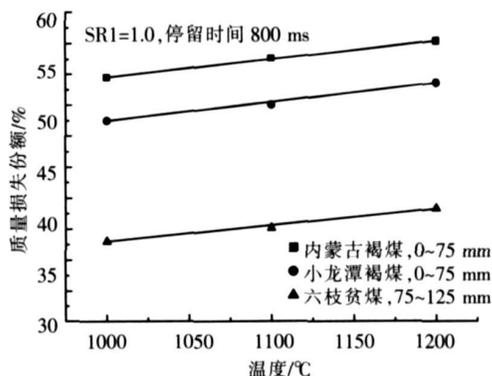


图 4 烟气温度对质量损失份额的影响

Fig.4 Effects of atmosphere temperature on mass loss of coal

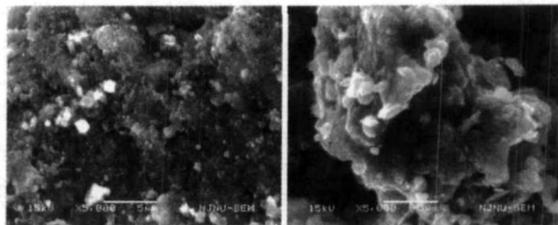
还原. 因此, 可以推断过高的温度对 NO 的异相还原作用不利.

2.3 烟气氛对热解的影响

一般来说, 烟气中氧成份的增加直接影响气相中挥发份的燃烧, 使煤粉颗粒周围气相温度升高, 强化烟气与颗粒的传热, 导致煤颗粒中挥发份更迅速地析出. 图 6 给出了一次燃烧区空气过量系数 SR1 对徐州烟煤和六枝贫煤质量损失的影响关系. 由图可以看出空气过量系数对两种煤热解的质量损失的影响并不十分显著, 随 SR1 增加略有增大. 主要原因在于: 实验中烟气氛温度主要由加热元件发热功率决定, 在其它条件不变, 加热元件的发热功率一定时, 气相温度基本不变. 由于热解过程受动力学控制, 热解速率主要决定于煤粉颗粒的温度, 烟气温度的在 1 000℃ 以上, 煤颗粒加热速率大, 煤粉颗粒的温度主要由周围烟气温度的决定, 氧浓度的变化对颗粒温度的影响较小. 尽管随 SR1 从 1.0 上升到 1.2 烟气中的氧浓度从 0% 增加到 3.38%, 但总体来讲烟气中氧浓度依然很低, 此时挥发份的燃烧导致的煤颗粒温度的提高, 对煤粉热解的促进作用并不显著.

2.4 煤粉粒径对热解的影响

图 7 给出了煤粉粒径对煤粉质量损失的影响, 图中横坐标为煤粉的平均粒径. 由图可知, 随着煤粉颗粒尺寸增大, 质量损失变小, 且小龙潭褐煤的质量损失份额较六枝贫煤明显. 主要原因在于: 小颗粒煤粉粒径小加热快, 颗粒中心能迅速达到终温, 在整个热解过程中颗粒中心平均热解温度较高, 而大颗粒煤粉由于其粒径较大热响应慢且在热解初期, 大颗粒煤粉内部可能还存在一定的温度梯度, 其热解的发生和挥发份的形成都没有小粒径迅速; 在煤粉热解过程中, 热解的初始产物有相当一部分在颗粒内部向外的扩散中会因二次反应在固相表面再次凝结, 对于小颗粒煤粉, 由于其具有较大的比表面积和较小的内部扩散距离, 因此更有利于挥发份的释放而减小了二次反应的影响, 故能够产生更大的质量损失. 由于小颗粒煤粉热响应快, 颗粒中心温度能迅速达到终温, 有利于热解的发生和挥发份的形成, 在热解时能迅速形成多孔结构.



(a) T=1 000℃ (b) T=1 200℃

图 5 温度对小龙潭褐煤焦微观结构的影响

Fig.5 Effects of temperature on the microstructure of Xiaolongtan lignite chars

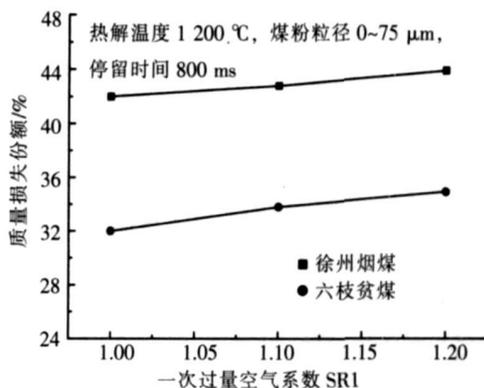


图 6 烟气氛对热解的影响

Fig.6 Effect of pyrolysis atmosphere on mass loss of coal

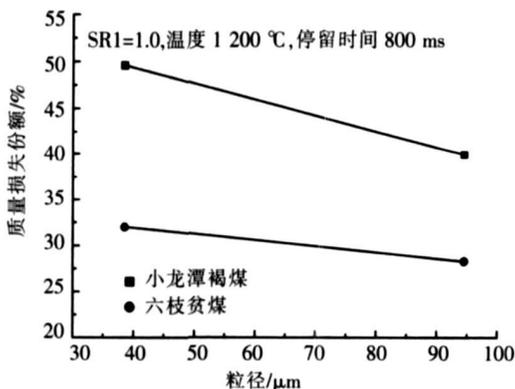


图 7 煤粉粒径对热解的影响

Fig.7 Effects of coal particle size on mass loss of coal

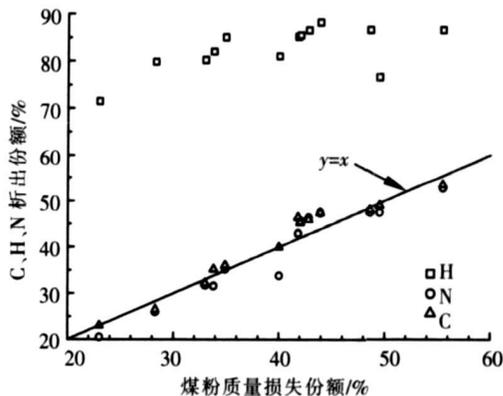


图 8 煤质量损失与 C, H, N 析出份额的关系

Fig.8 The relation of mass loss of coal and release fraction of C, H, and N

2.5 煤粉质量损失与 C, H, N 析出份额的关系

煤粉热解时挥发分的迅速释放将导致煤粉颗粒质量的损失, 而质量损失的速率和程度依赖于煤的性

质和热解条件,了解煤粉颗粒在再燃烧条件下的质量损失与煤中 C、H、N 元素析出份额的关系,将有助于研究煤焦异相还原 NO 的内在机理及煤焦在异相还原 NO 中的作用.图 8 给出了本实验条件下,煤粉热解时质量损失份额与 C、H、N 元素析出份额的关系.由图可见,热解时 H 元素的析出份额远大于质量损失份额,C、N 元素的析出额与煤的质量损失份额基本相同,这与 Therssen 等^[10]在 1400℃富燃层流的丙烷平面火焰中进行的煤粉热解结果基本一致.实验表明,在实验条件下 N 在挥发分和煤焦中的质量份额基本相同,结合 3.1 的分析可知,煤的级别越低,其质量损失份额越大,煤焦中 N 的含量越少,越有利于挥发分对 NO 的同相消减.

3 结论

- (1) 对于实验煤种,随煤粉挥发份的增加,煤的质量损失份额增加.
- (2) 煤种对形成煤焦的孔隙结构影响较大,六枝贫煤焦外观形貌较完整,褐煤焦表面形成蜂窝状结构为主;随着煤阶的降低,其煤焦比表面积和总孔容均升高,小龙潭褐煤增加最多,六枝贫煤增加最少.
- (3) 随着煤粉初始挥发分含量的增加和热解烟气温度升高,煤热解过程的质量损失增加,烟气气氛对煤粉质量损失份额影响较小.
- (4) 在实验条件下,H 的析出份额远大于 C、N 和煤的质量损失份额,C、N 的析出份额与煤的损失份额基本相同.

[参考文献] (References)

- [1] Snoot L D, Hill S C, Xu H. NO_x control through reburning [J]. Prog Energy Combustion Science, 1998, 24(4): 385-408
- [2] 徐华东,罗永浩,王恩禄,等.再燃烧技术及其在我国的应用前景[J].动力工程,2001,21(4):1320-1323
Xu Huadong, Luo Yonghao, Wang Enlu, et al. Reburning technology and its application prospects in China [J]. Power Engineering, 2001, 21(4): 1320-1323 (in Chinese)
- [3] Chen Weiyan, Ma Long. Effect of heterogeneous mechanisms during reburning of nitrogen oxide [J]. AIChE Journal, 1996, 42(7): 1968-1975.
- [4] 卢平,钟文琪.煤粉再燃煤焦异相还原 NO_x 的影响因素分析[J].燃气轮机技术,2003,16(4):18-22
Lu Ping, Zhong Wenqi. Analysis of influential factors on NO_x heterogeneous reduction by char in coal reburning technology [J]. Gas Turbine Technology, 2003, 16(4): 18-22 (in Chinese)
- [5] Liu H, Hanpartsonian E, Gibbs B M. Evaluation of the optimal fuel characteristics for efficient NO reduction by coal reburning [J]. Fuel, 1997, 76(9): 985-993
- [6] Zhong B J, Shi W W, Fu W B. Effects of fuel characteristics on the NO reduction during the reburning with coals [J]. Fuel Processing Technology, 2002, 79(1): 93-106
- [7] 傅维镛.煤燃烧理论及其宏观通用规律[M].北京:清华大学出版社,2003:7-12
Fu Weibiao. Coal Combustion Theory and its Macro-general Rules [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2003: 7-12 (in Chinese)
- [8] Zhao X S, Lu G Q, Hu X. Characterization of the structural and surface properties of chemically modified MCM-41 material [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 41(1): 37-47
- [9] Cai H Y, Guella J, Chatzakis I N, et al. Combustion reactivity and morphological change in coal chars: effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure [J]. Fuel, 1996, 75(1): 15-24
- [10] Therssen E, Gourichon L, Delfosse L. Devolatilization of coal particles in a flat flame experiment and modeling study [J]. Combustion and Flame, 1995, 103(2): 115-128

[责任编辑:刘健]