

研究论文

再燃条件下超细煤粉热解碳氢组分的析出特性

金 晶, 张忠孝, 张建民

(上海理工大学动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 利用管式热解炉与气相色谱仪研究了再燃条件下超细煤粉热解过程中碳氢组分的析出规律。试验研究表明: 再燃条件下超细煤粉热解时, 热解产物中碳氢组分的主要成分是 CH_4 , 而 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 的析出量相对很少; 龙口褐煤碳氢组分的析出量最多, 神府烟煤次之, 晋城无烟煤明显低于前两者; 碳氢组分的析出量随煤粉粒度的减小而增加, 但煤粉粒度减小到一定程度, 煤中碳氢组分析出量的增加出现饱和临界现象。以超细的龙口褐煤、神府烟煤作为再燃燃料, 由于挥发分中碳氢组分析出量较多, 可以强化对 NO_x 的还原效果。

关键词: 超细煤粉; 碳氢组分; 热解; 再燃; 释放特性

中图分类号: TK 227

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 01-0217-05

Release behavior of hydrocarbon components of superfine pulverized coal pyrolyzed under reburning conditions

JIN Jing, ZHANG Zhongxiao, ZHANG Jianmin

(College of Power Engineering, University of Shanghai for Science & Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The release behavior of hydrocarbon components of superfine pulverized coal pyrolyzed under reburning conditions was investigated by means of pipe furnace and gas chromatography. The test results showed that the main component of pyrolysis gas was CH_4 , and other components, such as C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 and C_4H_{10} were relatively less. The amount of released hydrocarbon components of Longkou lignite is the greatest, that of Shenfu bituminous coal was the second, and that of Jincheng anthracite was obviously less than that of the above two. The release amount of hydrocarbon components increased with the decrease of particle size. But as the particle size decreased to a critical value, the release amount of hydrocarbon components no longer increased obviously. With Longkou lignite and Shenfu bituminous coal as reburning fuels, the NO_x reduction efficiency could be enhanced because the amount of released hydrocarbon components in the volatile matter increased.

Key words: superfine pulverized coal; hydrocarbon components; pyrolysis; reburning; release behavior

引 言

超细煤粉再燃是一种非常有效的降低 NO_x 排

放的技术, 其主要原理是利用再燃区的还原性气氛对主燃区生成的 NO_x 进行还原分解, 即在再燃区内实现形如 $\text{CH}_i + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \dots$ 的还原反应^[1]。

2005-12-19 收到初稿, 2006-05-15 收到修改稿。

联系人及第一作者: 金晶 (1963-), 女, 博士, 教授。

基金项目: 国家科技部重点基础研究规划项目 (2004CB217706-03); 上海理工大学博士启动基金项目。

Received date: 2005-12-19.

Corresponding author: Prof. JIN Jing. E-mail: alicejin001@163.com

Foundation item: supported by National Programme for Basic Research and Development (2004CB217706-03) and Doctoral Foundation of USST.

通常再燃区中的过量空气系数在 0.7~0.9 之间,二次燃料超细煤粉喷入再燃区后,在较强的还原性气氛下发生热解反应,随挥发分析出的气态烃与 NO_x 发生还原反应,使 NO_x 的排放浓度降低^[2]。因此再燃区中超细煤粉的热解特性是影响 NO_x 还原效果的关键所在。Ubhayakar^[3] 在 1800~2250 K 的高温火焰中发现:氧浓度在 1% 左右时,煤粉的热解行为与还原性气氛下是一样的,Badzioch 等^[4] 也发现在 N、O 组成的气体中,氧浓度较低时煤粉的热解行为与纯 N_2 中的热解行为一样。所以本文对氮气气氛下超细煤粉热解,挥发分中碳氢组分的析出特性进行了试验研究,为深入揭示超细煤粉分级燃烧中 NO_x 的还原机理奠定基础。

1 试验系统及试验方法

本研究中利用气相色谱仪与管式加热炉系统,进行了超细煤粉热解时挥发分中碳氢组分析出特性的研究,主要分析了热解温度、煤粉粒度、煤种对挥发分中碳氢组分析出量的影响。

首先使超细煤粉在管式电阻炉中进行程序升温热解,然后利用耐高温、密封的集气袋分别收集各温度段产生的热解气体,通过气相色谱仪进行气体组分分析。分析气样前,先用已知组分含量的标准气进行校准。每个气样做 3 次平行实验,以确定其重复性,提高试验数据的可信度。详细的试验系统见文献 [5]。

气相色谱仪测试的试验工况如下:色谱柱: Al_2O_3 ; 检测器: 氢火焰离子化检测器; 柱温: 60°C , 进样室: 100°C , 检测室: 150°C ; 载气: 氮气, 流量为 $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 煤样质量: 1 g; 加热方式: 程序升温, 加热速率为 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 采气温度: 200°C 、 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C ; 试验煤种: 神府烟煤、龙口褐煤、晋城无烟煤; 煤种的工业分析及元素分析见文献 [6], 煤粉平均粒径见文献 [7]。

2 试验结果及分析

2.1 温度对碳氢组分析出特性的影响

煤是大分子结构物质,受热发生一系列化学反应。挥发分的形成主要是煤中桥键断裂产生自由基,自由基与煤本身的内在氢结合生成易挥发的分子化合物。开始受热后,煤首先析出吸附在表面的水分与气体;在 $150\sim 180^\circ\text{C}$ 时放出吸附在煤中的

气体,如 CH_4 、 CO_2 、 N_2 ; 温度达到 200°C 以上时,煤中的有机物开始分解; $300\sim 600^\circ\text{C}$ 阶段,热解速率开始迅速加快,此时以解聚和分解反应为主,释放出气态烃,煤黏结成半焦。随着温度的继续升高,挥发分释放速率减慢,此时主要是半焦缩聚成焦炭,析出以甲烷和氢气为主的气体^[8]。

图 1 为平均粒径为 $14.8 \mu\text{m}$ 的龙口褐煤热解时,挥发分中 CH_4 及 C_nH_m (包括 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_4H_{10}) 的析出量随温度的变化曲线。图中横坐标 t 表示温度,纵坐标 V 表示从热解温度 200°C 起到某一热解温度时,碳氢组分在各温度段内析出量的累加值占热解气析出量的体积百分比。图 2、图 3 是氮气气氛下平均粒径为 $14.8 \mu\text{m}$ 的龙口褐煤热解,挥发分中 CH_4 和 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_4H_{10} 分别在各温度段内析出量的变化曲线。图中纵坐标 V 表示碳氢组分在某一温度段内(如 $300\sim 400^\circ\text{C}$) 的析出量与该温度段内热解气析出量的体积百分比。

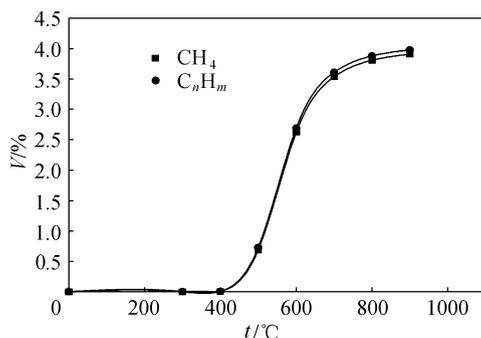


图 1 热解温度对碳氢组分析出的影响
Fig. 1 Effect of pyrolyzed temperature on release characteristic of hydrocarbon

图中表明挥发分中碳氢组分的析出总量随热解温度的增高不断增加,温度在 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 之间增加尤为明显。当温度高于 800°C 后,碳氢组分的析出量不再明显增加。说明温度升高有利于煤粉颗粒的传热,煤粉表面温度增加,有利于挥发分以及碳氢组分的析出,但当温度达到 900°C 后,挥发分中的碳氢组分几乎全部析出,表明煤的热解已基本结束,继续升高温度对于增加挥发分中碳氢组分的析出已没有意义。

由图 1~图 3 可知,在挥发分的碳氢组分中, CH_4 的析出量远大于 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 C_3H_6 和 C_4H_{10} 的析出量,它们在数值上大约相差两个数量级,由此可知 CH_4 是挥发分中最主要的碳氢组分,

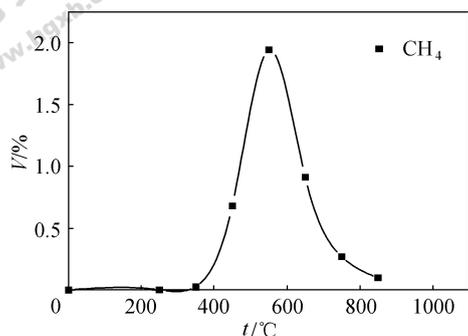


图 2 各温度段内 CH₄ 的析出量

Fig. 2 Release of CH₄ in different temperature periods

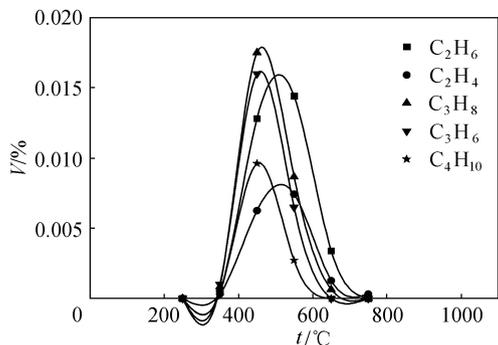


图 3 各温度段 C₂H₆、C₂H₄、C₃H₈、C₃H₆、C₄H₁₀ 析出量

Fig. 3 Release of C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀ in different temperature periods

而乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷等含量极低。

2.2 煤粉粒度对碳氢组分析出特性的影响

煤粉热解时，挥发分的析出不仅依赖于化学反应速度，而且还与挥发分在煤粉颗粒内部的传质过程有关。挥发分的质量传输过程越快，煤粉热解的挥发分析出速度就越大。而煤粉粒径和内孔结构正是影响挥发分在颗粒内部质量运输的主要影响因素。随着煤粉粒径的减小，煤的比表面积增大，传热、传质速率增大，相反靠近煤颗粒中心处产生的热分解产物向外迁移逸出的距离缩短，碳氢组分逸出所需克服的逸出功减小，故碳氢组分的析出量明显增加。另外，从二次反应角度分析^[9]，随着煤粉粒径的减小，炭的沉积量不断减少，因而得到的碳氢组分就较多。

图 4、图 5 为龙口褐煤煤粉粒度对碳氢组分析出量的影响规律。图中表明：随着煤粉粒度的减小，挥发分中碳氢组分的析出量不断增加，析出峰值对应的温度前移。煤粉粒度从 14.8 μm 增加到 28.7 μm 时，其碳氢组分析出量的变化幅度明显小于煤粉粒度从 28.7 μm 增加到 48.9 μm 的变化幅

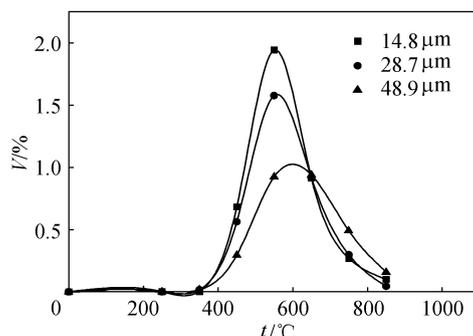


图 4 煤粉粒度对各温度段内碳氢组分析出量的影响

Fig. 4 Effect of coal particle size on release of hydrocarbon in different temperature periods

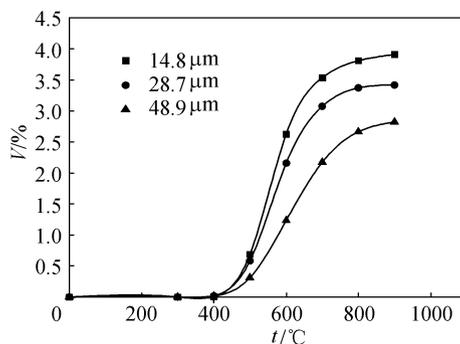


图 5 煤粉粒度对碳氢组分析出总量的影响

Fig. 5 Effect of coal particle size on release of hydrocarbon

度。说明随着煤粉粒度的逐渐减小，煤中碳氢组分析出量的增加趋势逐渐变平缓。

2.3 煤种对碳氢组分析出特性的影响

挥发分中碳氢组分的析出峰温随煤种变化的规律性较强。图 6、图 7 是平均粒径为 15 μm 的不同煤种的碳氢组分析出规律。

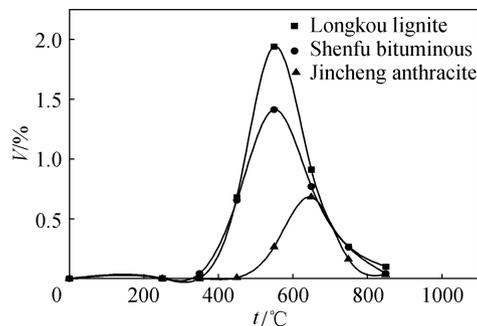


图 6 煤种对各温度段内碳氢组分析出量的影响

Fig. 6 Effect of coal types on release of hydrocarbon in different temperature periods

图 6 表明：各煤种碳氢组分的析出峰温在 550~700°C 之间变化，且随煤阶的升高，析出峰温

逐渐升高。

煤的热解实际上是煤的大分子在一定温度下某些弱键发生断键，从而析出轻质的气态物质、焦油，残余的分子键再聚合生成稳定的主要由碳组成的大分子的过程^[3]。在热解的初期，最弱键发生解聚而生成小分子链，这些分子链从氢化芳族或脂肪链族中释放出氢，其生成物主要是 CH₄。煤种不同，热解的反应过程也不相同^[10]。随着煤的炭化程度的增大，煤中有机物稳定性增加，因而热解成小分子的活化能增加，只有当温度足够高时，轻质烃才开始裂解释放出来。

图 7 示出煤种对碳氢组分析出总量的影响。图中表明：在整个热解过程中，当煤粉粒度相同时，龙口褐煤的碳氢组分析出量最多，神府烟煤次之，晋城无烟煤的碳氢组分析出量明显低于前两者。

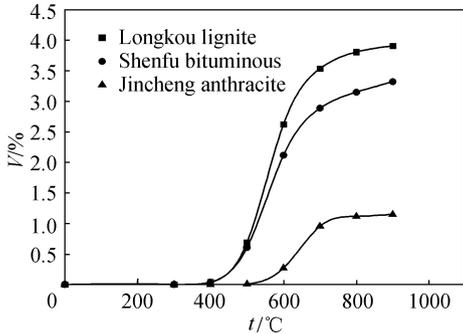


图 7 煤种对碳氢组分析出总量的影响

Fig. 7 Effect of coal types on release of hydrocarbon

图 8 为煤种、煤粉粒度对煤热解过程中碳氢组分析出总量的影响。图中表明：在同一热解条件下，煤粉粒度越小，碳氢组分的析出总量越多，而且神府烟煤和晋城无烟煤还出现了饱和临界现象，即煤粉粒径从 30 μm 继续减小至 15 μm 时，碳氢组分的析出总量没有明显增加。

煤及其半焦的内部结构对热解产物的析出有明显的影响。煤发生热解时会产生部分气体成分，并以气泡的形式释放出来。气泡不断地冲破颗粒表面，最终形成具有较大空隙度的中空半焦颗粒^[11]。龙口褐煤内部结构松散，孔隙度较大，而且挥发分含量较多，挥发分会以更强烈的“喷射方式”由颗粒内部向外释放，导致煤焦表面的凹凸、孔隙得到强化^[12]。因此靠近煤颗粒中心处产生的热分解产物向外迁移而逸出比较容易。而晋城无烟煤炭化程度高，结构趋于规正化，内部结构更加紧密，孔隙度较小。煤分子在热解时，产生的热分解产物向外

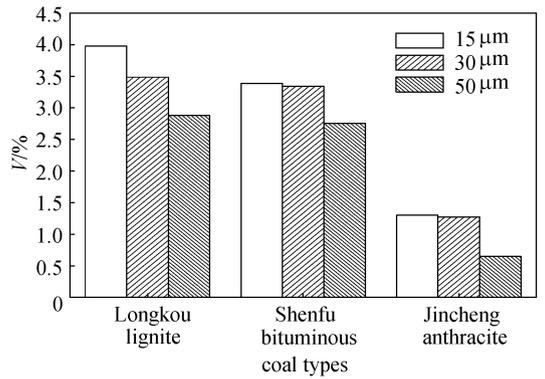


图 8 煤种、煤粉粒度对煤热解过程中碳氢组分析出总量的影响

Fig. 8 Effect of coal types and coal particle size on release of hydrocarbon during coal pyrolyzed

迁移逸出所需克服的逸出功较大，因此，晋城无烟煤发生热解时其热解产物的量相对较小，轻质烃析出量就最少。由此可知，炭化程度低的煤种较适合作为再燃燃料。

3 结 论

(1) 再燃条件下超细煤粉热解时，热解产物中碳氢组分的主要成分是 CH₄，而 C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈、C₄H₁₀的析出含量相对很少；温度升高有利于挥发分中碳氢组分的析出，但当温度达到 900℃左右时，继续升高温度，对碳氢组分的析出已没有意义。

(2) 同一热解条件下，龙口褐煤碳氢组分析出总量最大，神府烟煤次之，晋城无烟煤远小于前两者。

(3) 同一热解条件下，挥发分中碳氢组分的析出总量随煤粉粒度的减小而增加；但随着煤粉粒度的逐渐减小，煤中碳氢组分析出量的增加趋势逐渐变平缓，神府烟煤、晋城无烟煤还出现饱和临界现象，饱和临界粒径发生在 15~30 μm 之间。

(4) 以超细的龙口褐煤、神府烟煤作为再燃燃料，由于挥发分中碳氢组分析出量较多，所以提高了再燃区的烃根浓度，增加了碳氢组分与 NO_x发生还原反应的机会，从而强化了对 NO_x的还原效果。

References

[1] Burch T E, Tillman F R, Chen W Y. Partitioning of nitrogenous species in the fuel-rich stage of reburning. *Energy and Fuels*, 1991, 28 (5): 231-237

- [2] Smoot L D, Hill S C, Xu H. NO_x control through reburning. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1998, **24** (5): 385-408
- [3] Ubhayakar S K, Sticker, Von D B, Rosenbery C W. Devolatilization of pulverized coal in hot combustion gases// 16th Symposium on Combustions. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1977: 427-436
- [4] Cen Kefa (岑可法), Yao Qiang (姚强), Luo Zhongyang (骆仲洪), Li Xuntian (李巡天). *Advanced Combustion Dynamics (高等燃烧学)*. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2002
- [5] Jin Jing (金晶). The study on superfine pulverized coal reburning for NO_x reduction [D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2005
- [6] Jin Jing (金晶), Zhang Zhongxiao (张忠孝), Li Ruiyang (李瑞阳). Study on the NO_x release rule along boiler during pulverized coal combustion. *Proceeding of the CSEE (China)*(中国电机工程学报), 2006, **26** (1): 35-38
- [7] Jin Jing (金晶), Li Ruiyang (李瑞阳), Zhang Zhongxiao (张忠孝). The effect of pulverized coal size on nitrogen oxides emission performance from pulverized coal combustion. *Acta Scientiae Circumstantiae (China)*(环境科学学报), 2005, **25** (4): 502-505
- [8] Chen W Y, Ma L. Effect of heterogeneous mechanisms during reburning of nitrogen oxide. *AIChE Journal*, 1996, **42** (7): 1968-1975
- [9] Xie Kechang (谢克昌). *Coal Structure and Its Reactivity (煤的结构与反应性)*. Beijing: Science Press, 2002
- [10] Fu Jiamo (傅家谟), Liu Dehan (刘德汗), Sheng Guoying (盛国英). *Geochemistry of Coal-formed Hydrocarbon (煤成烃地球化学)*. Beijing: Science Press, 1990
- [11] Gorbaty M L. Prominent frontiers of coal science: past, present and future. *Energy Fuels*, 1994, **73** (3): 1879-1882
- [12] Qin Kuangzong (秦匡宗), Guo Shaohui (郭绍辉), Li Shuyuan (李术元). Recognition on new concept of coal structure and mechanism of coal-formed oil. *Chinese Science Bulletin (China)*(科学通报), 1998, **43** (18): 1912-1918