

研究论文

精细水煤浆的颗粒分形特征 对燃烧特性的影响规律

周俊虎, 李艳昌, 程 军, 刘建忠, 岑可法
(能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江 杭州 310027)

摘要: 利用神华、兖州和淮南 3 种煤制备了精细水煤浆, 并对精细煤粉颗粒的粒度分布与表面分形特征、精细水煤浆的流变特性和不同升温速率下的燃烧特性进行了研究。结果表明随着精细煤粉的表面分形维数增大, 其比表面积增大, 粒度、孔径均相应减小, 相同浓度下的精细浆的表观黏度值上升, 精细水煤浆的着火温度和燃烧反应活化能降低。其中表观黏度值以淮南精细浆与兖州精细浆增加较多, 在 100 s^{-1} 下都增加了 $740 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。着火温度和燃烧反应活化能都以淮南精细浆降低最多, 其着火温度降低了 41.36°C , 燃烧反应活化能降低了 $77.71 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$ 。

关键词: 精细水煤浆; 表面分形; 燃烧特性

中图分类号: TQ 53

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 07-1805-05

Impact of particle fractal dimension of ultra-clean micronized coal water slurry on its combustion characteristics

ZHOU Junhu, LI Yanchang, CHENG Jun, LIU Jianzhong, CEN Kefa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: The particle size values of three ultra-clean micronized coal water slurry, Huainan, Yanzhou, Shenhua, were measured with Malvern Mastersizer 2000 laser mastersizer. Their combustion characteristics were investigated with TGA/SDTA851e/LF1 1600 thermobalance at heating rates of 12.5, 25, 33.3 and $50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Their apparent viscosities were measured with HAAKE VT550 viscometer. The specific area and pore diameter of the ultra-clean micronized coal powder were analyzed with Autosorb-1-C physisorption analysis instrument. Experimental investigation and theoretical analysis proved that the specific area of the ultra-clean micronized coal powder increased while pore diameter and particle size decreased with increasing fractal dimension. The apparent viscosity of the ultra-clean micronized coal water slurry increased with increasing fractal dimension. The ignition temperature and apparent activation energy of the ultra-clean micronized coal water slurry decreased with increasing fractal dimension. The ignition temperature of Huainan ultra-clean micronized coal water slurry decreased by 41.36°C and its apparent activation energy decreased by $77.71 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$.

Key words: ultra-clean micronized coal water slurry; fractal dimension; combustion characteristics

2006-08-07 收到初稿, 2006-09-14 收到修改稿。

联系人: 程军。第一作者: 周俊虎 (1962-) 男, 教授。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2004CB217701); 长江学者和创新团队发展计划项目 (IRT0434)。

Received date: 2006-08-07.

Corresponding author: CHENG Jun. E-mail: juncheng@zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2004CB217701), Cheung Kong Scholars and Innovation Team Development Program (IRT0434).

引 言

常规水煤浆浓度 60%~70%，表观黏度为 800~1200 mPa·s，平均粒度为 40~50 μm，灰分为 7%~12%。水煤浆技术的应用在我国从 20 世纪 80 年代开始，已有 20 多年的时间。常规水煤浆替代渣油和重油在锅炉中的应用已经非常成熟，仅浙江大学就已经成功进行了近 100 台燃油锅炉的改造，取得优异成果，为国家节省了大量的石油资源。精细水煤浆是水煤浆的一种，它利用超低灰煤（灰分为 1%~2%）与水、添加剂配制成的固相占 50%，黏度为 200 mPa·s 左右，粒度为 10 μm 左右的悬浮体系^[1]，在设备经过合理改造后，可以代替柴油用于内燃机和燃气轮机^[1-2]。浙江大学成功进行了快速压缩膨胀机的精细水煤浆的喷射和压燃实验^[3]。西屋公司^[4]进行了煤燃料在燃气轮机中应用的可行性评价，得出在炭燃尽率达到 99% 的情况下，燃气轮机的燃烧性能和污染物的排放都达到了要求。付晓恒等^[1,5]则进行了精细水煤浆应用于内燃机的实验。但是精细水煤浆的燃烧机理方面的研究基本上没有，而且由于精细水煤浆的组成颗粒粒径小，灰分低，这些特点对于精细水煤浆的流变特性与燃烧特性都会有较大的影响，因此本文深入研究了精细水煤浆颗粒分形特征对其流变特性和燃烧特性的影响。

1 实验部分

实验采用神华（榆家梁 5#）、兖州和淮南 3 种煤，其中兖州和淮南两种煤经盐酸：氢氟酸：去离子水比例为 1：1：2 的溶液在 70℃ 下脱灰 1 h 后，经反复过滤清洗至中性为止。工业分析与元素分析如表 1 所示。利用 ND7-IL 型变频行星式球磨机将 3 种煤研磨制成精细煤粉，磨制时间分别为 4、8、32 h，利用 Malvern 公司生产的 Mastersizer 2000 激光粒度仪测定煤粉粒度，不同磨制时间下煤粉的

体积平均粒径如表 2 所示。

表 2 不同磨制时间精细煤粉的体积平均粒径

Table 2 Average volume particle size of testing coal sample

| Coal sample | Average volume particle size /μm | | |
|-------------|----------------------------------|----------------|-----------------|
| | Grind time 4 h | Grind time 8 h | Grind time 32 h |
| Shenhua | 14.35 | 8.44 | 2.72 |
| Yanzhou | 16.81 | 9.89 | 2.34 |
| Huainan | 15.34 | 9.02 | 2.17 |

利用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1-C 型氮吸附仪测定煤粉的表面和孔隙特性。将各煤样不同粒径的煤粉利用安阳双环助剂厂的水煤浆添加剂配制成浓度均为 50% 的精细水煤浆，添加剂用量 1%。利用美国热电公司的哈克 VT550 型黏度计进行黏度测量。热天平 TGA/SDTA851e/LF1 1600 型测试水煤浆的燃烧特性，控制样品质量为 10 mg，通入空气流量为 50 ml·min⁻¹，设定 4 种升温速率为 12.5、25、33.3、50℃·min⁻¹。

2 实验结果及讨论

2.1 不同粒度的煤粉表面分形特征

3 种精细煤粉的物理吸附的孔容积分布如图 1~图 3 所示，比表面积如表 3 所示。

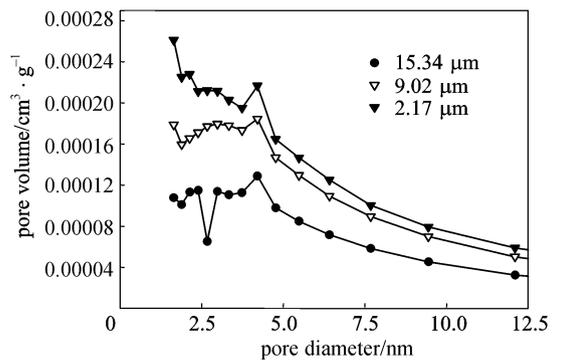


图 1 淮南精细煤粉的孔容积分布

Fig. 1 Pore volume of Huainan ultra-clean micronized coal

表 1 3 种超纯煤的工业分析与元素分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of three ultra-clean micronized coal

| Coal sample | Proximate analysis | | | | Ultimate analysis | | | | | Q _{b,ad} /MJ·kg ⁻¹ |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|
| | M _{ad} /% | A _{ad} /% | V _{ad} /% | FC _{ad} /% | C _{ad} /% | H _{ad} /% | N _{ad} /% | S _{ad} /% | O _{ad} /% | |
| Shenhua | 6.66 | 1.76 | 28.39 | 63.19 | 74.00 | 3.11 | 1.08 | 0.15 | 13.24 | 30151 |
| Yanzhou | 1.24 | 1.15 | 37.12 | 60.52 | 78.57 | 4.96 | 1.67 | 0.76 | 11.70 | 32284 |
| Huainan | 0.75 | 1.21 | 31.22 | 65.33 | 86.44 | 5.25 | 1.48 | 0.51 | 4.37 | 34925 |

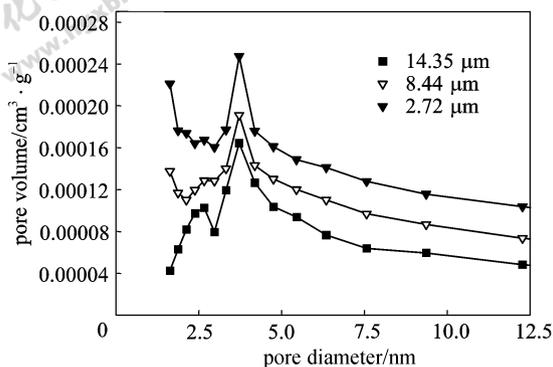


图 2 神华精细煤粉的孔容积分布

Fig. 2 Pore volume of Shenhua ultra-clean micronized coal

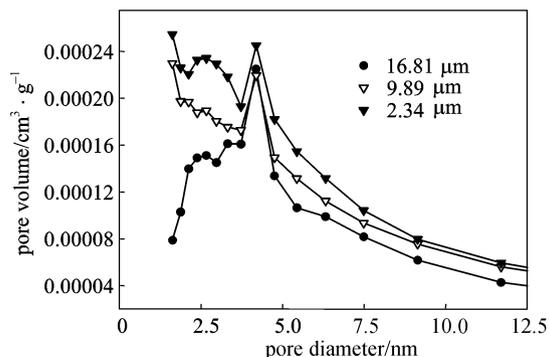


图 3 兖州精细煤粉的孔容积分布

Fig. 3 Pore volume of Yanzhou ultra-clean micronized coal

表 3 3 种精细煤粉的比表面积

Table 3 Specific area of ultra-clean micronized coal powder

| Coal sample | Average volume particle size / μm | Specific area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|-------------|--|--|
| Shenhua | 2.72 | 13.4 |
| | 8.44 | 10.3 |
| | 14.35 | 8.04 |
| Yanzhou | 2.34 | 13.1 |
| | 9.89 | 11.3 |
| | 16.81 | 7.55 |
| Huainan | 2.17 | 12.8 |
| | 9.02 | 10.5 |
| | 15.34 | 6.13 |

从图中可以看出，不同粒径的精细煤粉的孔分布形式不一样，随着粒径的减小，峰值对应的孔径前面的一部分曲线逐渐上翘，尤其以孔径为 2.0 nm 的部分最为显著，这说明孔径 2.0 nm 的孔显著增加。孔容积峰值处的孔径（即最可几孔径）随

着粒径的变化不是很明显。但是随着粒径减少，此处的孔容积逐渐增加，这说明在最可几孔径处的孔随着粒径的降低容积有进一步的扩展。即随着粒径的降低，在 2.0 nm 的微孔急剧增加的同时，最可几孔径处的孔隙会进一步的扩展。煤种不同，最可几孔径也是不同的。3 种精细煤在比较高粒径下的孔容积最大值对应的孔径分别为：神华 3.7 nm，兖州 4.1 nm，淮南 4.2 nm。

在煤颗粒的表面积中，内孔面积约占 95%，在燃烧过程中扮演了重要的角色，煤粒孔隙具有很强的分形特征^[6]。Avnir 等^[7]认为在吸附实验中，当被吸附气体的相对压力在 $p/p_0 < 0.37$ 范围内，可以认为气体分子主要在小孔内发生了单分子层吸附，其吸附情况能够完全反映固体的表面结构。小孔固体的表面分形维数可根据 Avnir 公式求得

$$\theta = K[\ln(p_0/p)]^{-r} \quad (1)$$

式中 θ 为相对吸附量； K 为吸附常数； $r = 3 - D$ ， D 为气体吸附的表面分形维数。

各精细煤粉不同粒径的表面分形维数如图 4 所示，随着精细煤粉粒度的减小，平均孔径变小，精细煤粉颗粒内部所含的小孔数目越多，比表面积越大，孔结构越复杂，其表面分形维数增大。

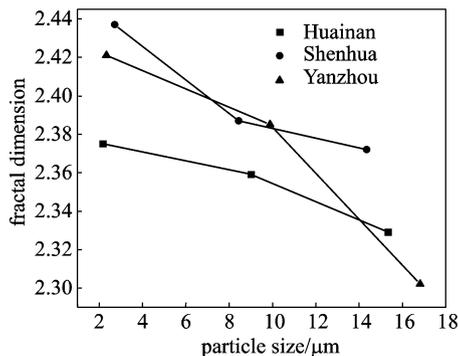


图 4 精细煤粉表面分形维数与粒径关系

Fig. 4 Relation of fractal dimension and particle size

2.2 精细水煤浆的流变特性

在剪切速率 100 s^{-1} 下，表面分形维数与表观黏度的关系如图 5 所示，不同粒径的各种精细水煤浆的表观黏度值如图 6 所示。

从图 5、图 6 中可以看出，随粒径减少，表面分形维数增加，精细煤颗粒表面形态复杂化，吸附性能增强，单位体积内颗粒大幅增加，导致精细水煤浆系统内的自由水减少，表观黏度大幅增加。其中淮南精细浆分形维数由 2.329 上升到 2.375，粒

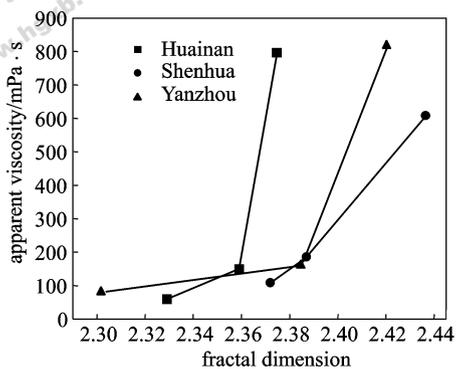


图 5 精细水煤浆表观黏度与表面分形维数关系
Fig. 5 Relation of apparent viscosity and fractal dimension

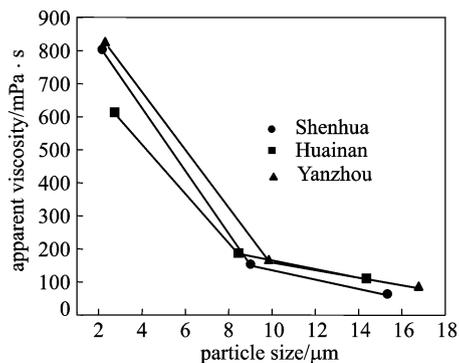


图 6 精细水煤浆表观黏度与粒径关系
Fig. 6 Relation of apparent viscosity and particle size

度由 15.34 μm 降到 2.17 μm 的情况下, 100 s^{-1} 下的表观黏度由 60 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 上升到 800 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。神华精细浆分形维数由 2.372 上升到 2.437, 粒度由 14.35 μm 降到 2.72 μm , 100 s^{-1} 下的表观黏度由 101 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 升至 611 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。兖州精细浆分形维数由 2.302 上升到 2.421, 粒度由 16.81 μm 降到 2.34 μm , 100 s^{-1} 下的表观黏度由 80 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 增至 820 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

2.3 精细水煤浆的燃烧特性

采用热天平研究精细水煤浆的燃烧特性。采用最常用的 TG-DTG 法来确定精细水煤浆的着火温度, 即在 DTG 曲线上, 过峰值点作垂线与 TG 曲线交于一点, 过此点作 TG 曲线的切线, 该切线与失重开始时平行线的交点所对应的温度定义为着火温度^[8]。

根据 Vamvuka 等^[9]得到的升温速率不同表观活化能基本不变的结论, 本文采用 Friedman-Carroll 法^[10]中的多升温速率法对精细水煤浆的表

观活化能进行求解。

3 种精细水煤浆的着火温度随分形维数和粒径的变化关系如图 7、图 8 所示。表 4 为各精细水煤浆在同转化率 40% 下的表观活化能数据。

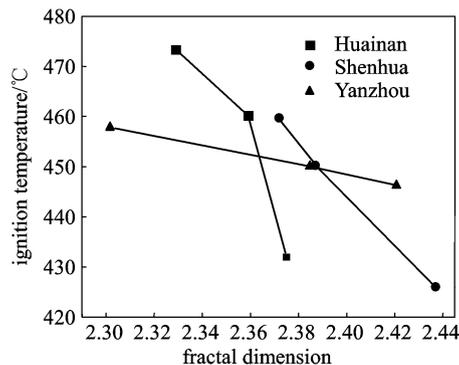


图 7 精细水煤浆的着火温度与分形维数关系
Fig. 7 Ignition temperature vs fractal dimension

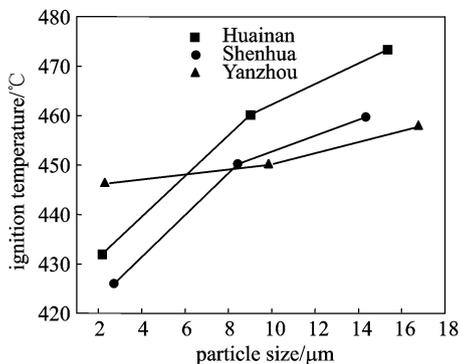


图 8 精细水煤浆的着火温度与平均粒径关系
Fig. 8 Ignition temperature vs particle size

表 4 精细水煤浆的表观活化能
Table 4 Apparent activation energy of ultra-clean micronized coal water slurry

| Coal sample | Particle size / μm | Apparent activation energy/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Correlation coefficient |
|-------------|-------------------------------|---|-------------------------|
| Yanzhou | 2.34 | 31.70 | 0.9509 |
| | 9.89 | 83.99 | 0.9991 |
| | 16.81 | 103.94 | 0.9539 |
| Huainan | 2.17 | 38.69 | 0.9961 |
| | 9.02 | 75.32 | 0.9847 |
| Shenhua | 15.34 | 116.40 | 0.9970 |
| | 2.72 | 38.02 | 0.9676 |
| | 8.44 | 65.03 | 0.9943 |
| | 14.35 | 103.17 | 0.9990 |

从图 7、图 8 和表 4 可以看出, 随着分形维数的增大和粒径的减少, 各种精细水煤浆的着火温度降低, 表观活化能变小。淮南与神华两种精细水煤

浆的着火温度变化较大, 淮南精细水煤浆由 473.34℃ 降至 431.98℃, 神华精细水煤浆由 459.67℃ 降至 425.98℃, 而兖州精细水煤浆的着火温度变化不大, 仅由 457.78℃ 降到 446.23℃。可知煤浆的组成煤粒愈小, 煤粒表面分形维数增大, 其表面结构变得更加复杂, 则颗粒比表面积大大增加, 从而为氧气与颗粒表面提供了更多的接触面, 更加有利于挥发分的析出与煤颗粒的非均相着火。因此随着煤粒径减少, 颗粒热阻降低, 则煤着火愈容易, 着火温度愈低, 表观的活化能愈小, 并且燃烧速度越快, 燃烧时间变短。这些关于精细水煤浆燃烧特性的研究结论与姜秀民等在研究超细化煤粉燃烧特性时得到的结果是相似的^[11-12]。

3 结 论

(1) 对于同一种煤, 随着组成颗粒粒径的减小和分形维数的增加, 所制的精细水煤浆的黏度增大, 这主要是由于颗粒间吸引力增大, 颗粒表面形态的复杂化, 对分散剂的吸附能力增强, 系统的自由水分的减小等几方面因素造成的。

(2) 以煤颗粒的表面分形维数作为一个物性参数可以在一定程度上用来评价其燃烧特性。煤表面分形维数的增加表明了颗粒表面趋向复杂化, 因而颗粒的燃烧与其他的反应都产生了影响。精细水煤浆的着火温度与活化能随着分形维数增大、颗粒粒径减小而逐渐降低。其中以淮南精细浆最为明显, 当分形维数由 2.329 上升到 2.375, 着火温度由 473.34℃ 降至 431.98℃, 活化能由 116.40 kJ · kmol⁻¹ 降至 38.69 kJ · kmol⁻¹。

References

- [1] Fu Xiaoheng (付晓恒), Wang Zune (王祖讷), Chai Baoming (柴保明), Li Hongfeng (李红枫), Liu Wanfeng (刘万峰), Wan Lingjuan (万玲娟). Research on preparation and application of ultra-clean micronized coal water slurry. *Journal of China Coal Society* (煤炭学报), 2004, **29** (2): 226-229
- [2] Han Shu (韩树), Bi Xiaoping (毕小平), Zhang Gengyun (张更云). Research on technique for coal-fueled diesel engine. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering* (内燃机工程), 1998, **19** (4): 5-9
- [3] Cen Kefa (岑可法), Yao Qiang (姚强), Cao Xinyu (曹欣玉), Zhao Xiang (赵翔), Huang Zhenyu (黄镇宇), Zhou Junhu (周俊虎), Liu Jianzhong (刘建忠), Ren Jianxing (任建兴), Fang Mengxiang (方梦翔). *Theory and Application of Combustion, Flow, Heat Transfer, Gasification of Coal Slurry* (煤浆燃烧、流动、传热和气化的理论与应用技术). Hangzhou: Zhejiang University Press, 1997
- [4] Westinghouse Electric Corporation Power Generation Business Unit. *Advanced coal-fueled gas turbine systems* [R]. Orlando: Westinghouse Electric Corporation Power Generation Business Unit, 1993
- [5] Chai Baoming (柴保明), Wang Zune (王祖讷), Fu Xiaoheng (付晓恒). Research on high speed diesel engine fueled with ultra-clean micronized coal oil water slurry. *Chinese Journal of Mechanical Engineering* (机械工程学报), 2005, **41** (9): 190-193
- [6] Jiang Xiumin (姜秀民), Yang Haiping (杨海平), Yan Che (闫澈), Zhang Chaoqun (张超群), Zheng Chuguang (郑楚光), Liu Dechang (刘德昌). Fractal characteristic of surface structure of micro-pulverized coal. *Proceeding of CSEE* (中国电机工程学报), 2003, **23** (12): 165-169
- [7] Avnir D, Jaroniec M. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials. *Langmuir*, 1989, **56** (6): 1431-1433
- [8] Nie Qihong (聂其红), Sun Shaozeng (孙绍增), Li Zhengqi (李争起), Zhang Xiaojie (张晓杰), Wu Shaohua (吴少华), Qin Yukun (秦裕琨). Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends. *Journal of Combustion Science and Technology* (燃烧科学与技术), 2001, **17** (1): 72-76
- [9] Vamvuka D, Kastanaki E, Lasithiotakis M, Papanicolaou C. Combustion behavior of xylite/lignite mixtures. *Carbon*, 2004, **42**: 351-359
- [10] Cai Zhengqian (蔡正千). *Thermol Analysis* (热分析). Beijing: Higher Education Press, 1993
- [11] Jiang Xiumin (姜秀民), Li Jubin (李巨斌), Qiu Jianrong (邱建荣). Study on combustion characteristic of micro-pulverized coal. *Proceeding of CSEE* (中国电机工程学报), 2000, **20** (6): 71-78
- [12] Zhang Chaoqun (张超群), Yu Lijun (于立军), Cui Zhigang (崔志刚), Jiang Xiumin (姜秀民). Experimental research and computation analysis of combustion kinetic characteristics of micro-pulverized and common-pulverized coal. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (11): 2189-2194