

煤粉在高温空气中着火前后孔隙结构的变化

聂欣¹, 周志军², 吕明², 周俊虎², 岑可法²

- (1. 杭州电子科技大学机械工程学院, 浙江省 杭州市 310038;
2. 能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

Change in Pore Structure of Pulverized Coal Before and After Ignition in High Temperature Air

NIE Xin¹, ZHOU Zhi-jun², LÜ Ming², ZHOU Jun-hu², CEN Ke-fa²

- (1. School of Mechanical Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, Zhejiang Province, China;
2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: The ignition and early stage homogeneous combustion of bituminous pulverized coal stream in power station boilers is investigated in a high-temperature air (HTA) ignition test facility. The pulverized coal stream is heated rapidly by HTA with various temperatures and the flow is turbulent. The pore size distribution and specific area of the pulverized coal are measured as functions of pulverized coal particle size and HTA temperature, before and after the homogeneous flame appears. The experiments indicate that, the deformation and the volatilization have major influence on the pore structures of particles, and the change tendencies are opposite. Because of different thermal characteristic of the different particle size of pulverized coal, when the particle size is big and the HTA temperature is low, the influence of the deformation is dominating on the change of pore structure, make pore close; When the particle size is small and the HTA temperature is high, the influence of the volatilization become dominating and makes the number of pores increase. If the HTA temperature is increased, pulverized coal volatilization will be enhanced, and the volume of sub-3 nm pore will be also increased remarkably.

KEY WORDS: pulverized coal; ignition; pore structure; specific area

摘要: 在高温空气点火试验台上, 采用不同温度的高温热空气对处于高速湍流流动的烟煤煤粉气流进行快速加热, 以模拟煤粉气流在电站锅炉炉膛内受热升温以及初期着火燃烧过程。在煤粉气流发生均相着火前后过程中, 对其中不同粒径煤粉的孔隙结构及其比表面积随热风温度的升高而产生的变化进行了试验研究。结果表明, 煤粉颗粒孔隙主要受热变形和挥发分析出 2 方面的影响, 产生截然相反的 2 种变化趋势。由于不同粒径煤粉颗粒传热特性的差异, 当粒径较大且热风温度较低时, 其孔隙结构的变化以热变形的影响为

主, 孔隙产生闭合; 当粒径较小且热风温度较高时, 则挥发分析出的影响占优, 孔隙出现增长。随着热风温度的升高, 小于 3 nm 的孔隙随挥发分析出的加剧而急剧增加。

关键词: 煤粉; 着火; 孔隙结构; 比表面积

0 引言

在煤粉的着火燃烧过程中, 煤粉的热分解可以在煤粉着火之前进行, 也可以与煤粉燃烧同时进行。而热解过程中释放的挥发分所引起的煤粒孔隙结构与比表面积的变化, 将关系到煤粉参与燃烧反应的面积和气体在煤粒孔隙内的扩散过程, 因而直接影响着煤粉的着火燃烧速率。用氮气吸附方法, 分析煤粉在热分解以及着火过程中孔隙结构与比表面积的变化, 可以更好地认识煤粉受热后挥发分析出部位以及煤粉的孔隙结构与比表面积对其着火燃烧的影响规律。

煤粉气流在电站煤粉锅炉炉膛内的悬浮着火燃烧放热是目前我国煤炭资源的主要利用方式, 也是煤粉燃烧的主要方式, 其着火燃烧过程主要有以下特点: 1) 煤粉气流处于高速湍流状态下喷入炉膛; 2) 煤粉气流喷入炉膛后, 迅速升温着火, 加热速率极快; 3) 煤粉气流的着火热主要来自卷吸高温烟气的对流换热; 4) 煤粉着火是整个煤粉颗粒群的均相着火。而在现有的对煤粉孔隙结构变化的试验研究中, 试验样品的制取装置以煤粉固定放置的热天平^[1-4]、马弗炉^[5-6]、管式炉^[7-8]以及煤粉气流呈低速层流流动的沉降炉^[9-10]等试验设备为主, 这些研究对揭示煤粉热分解以及气化过程中的孔隙结构变化规律起了重要作用, 但加热速率、流动状态甚至着火方式与煤粉在进入电站锅炉炉膛内

的初期着火燃烧过程存在差异。而有关研究^[11]表明, 试验条件的不同会对孔隙结构以及比表面积的变化产生较大影响。

本文在高温空气点火试验台上, 采用不同温度的高温热空气对处于高速湍流流动的烟煤煤粉气流进行快速加热, 模拟煤粉气流在电站锅炉炉膛内受热升温以及初期着火燃烧过程^[12], 研究了不同粒径煤粉在均相着火前后孔隙结构的变化。

1 试验说明

1.1 试验系统以及试验过程简介

试验系统如图 1 所示, 首先通过空气加热器将冷空气加热到给定温度, 热空气温度通过调节加热器功率来控制。随后高温空气在单级点火燃烧器(图 2)内与一定流量和浓度的一次风煤粉气流混合, 并

对其进行快速加热, 然后在燃烧器喷口处采用水冷取样对燃烧器出口烟气中的所有颗粒进行完全收集。其后, 对收集颗粒进行干燥、筛分, 得到不同粒径范围的烟气颗粒样品。采用美国Micromeritics公司ASAP-2010自动吸附仪对样品进行孔隙结构分析, 该仪器以高纯氮气为吸附介质, 在液氮温度77.4 K下测定相对压力(p/p_0)在 10^{-6} ~0.995范围内氮气的吸附体积。试验中, 煤粉一次风气流进入点火管的流速为16 m/s(标态流量4.5 m³/h), 煤粉浓度为0.95 kg/kg, 点火热风标态流量为28 m³/h, 点火管内径为0.05 m。筛分所用网筛型号分别为100、150、200、250和300目。在本文的孔隙结构分析中, 采用国际理论与应用化学协会的分类^[13], 将各种孔隙按孔的宽度大小分为3类: 微孔, 孔径 ≤ 2 nm; 中孔, 孔径2~50 nm; 大孔, 孔径 ≥ 50 nm。

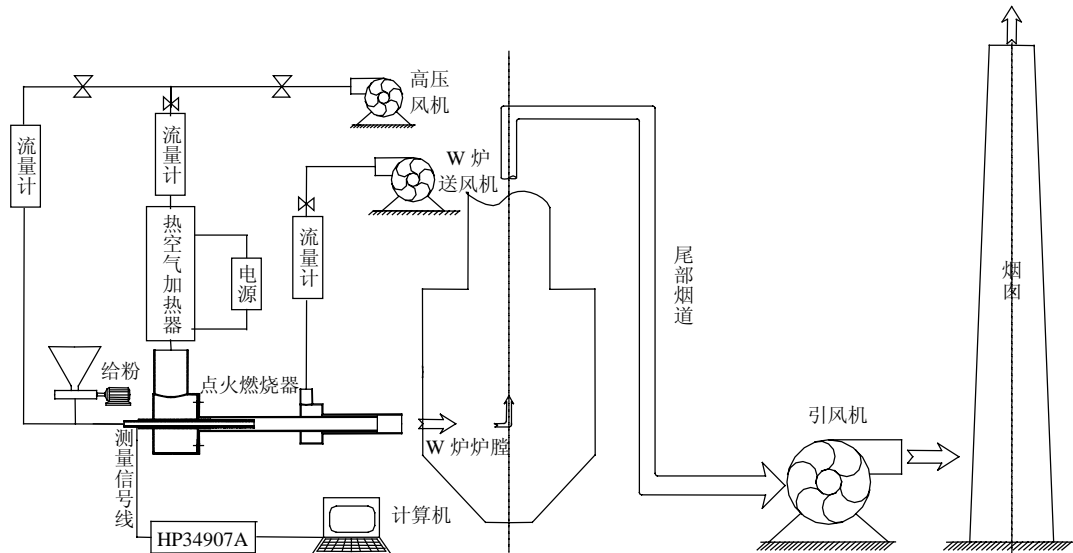
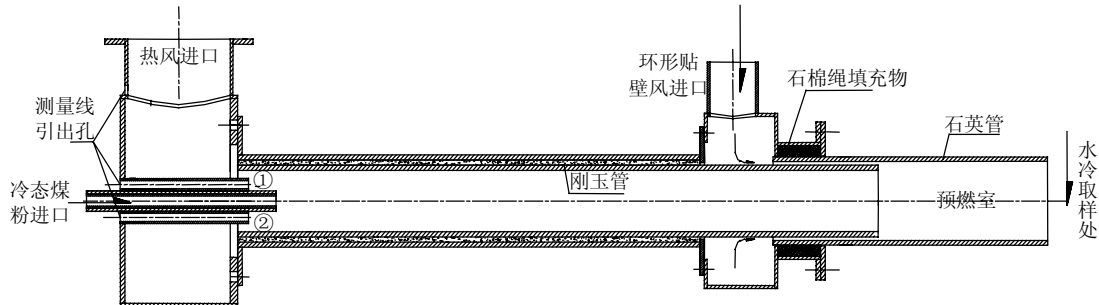


图 1 高温空气点火试验系统图

Fig. 1 Illustration of the HTA ignition experimental system



图中①、②点为 K 型热电偶测温位置, 用于测量与冷态煤粉混合前的热风温度。

图 2 点火燃烧器本体结构图

Fig. 2 Structure of the HTA combustor

本文试验中, 将点火燃烧器喷口出现连续均相火焰作为煤粉气流中整个煤粉颗粒群发生着火的判别依据。

1.2 所用煤质以及孔隙结构特性分析

1.2.1 煤质及其孔隙结构的测量

试验用煤采用神华混煤, 考虑到煤粉气流中不

同粒径的煤粉颗粒及其在受热升温与着火过程中孔隙结构变化可能存在的差异,为便于比较,通过筛分,得到了少量不同粒径的原煤煤粉颗粒,并对

它们分别进行了煤质与孔隙结构分析,见表1。同时,对试验所用的煤粉进行了粒度分布的测量,见图3。

表1 神华混煤不同筛分试样的工业分析及其孔隙结构参数
Tab. 1 Different size Shenhua blending coal analysis and pore structure parameter

筛分粒径/ μm	工业分析/%						$Q_{b,ad}/$ (J/g)	元素分析/%					BET比表面积/ (m^2/g)	总孔容积/ ($10^{-2}\text{cm}^3/\text{g}$)	平均孔径/ nm
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	V_{daf}	FC_{daf}		C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}			
>154	2.5	12.9	29.1	55.5	34.4	65.6	28735	68.82	3.58	1.04	0.33	10.87	9.55	1.959	8.280
106~154	3.2	13.5	28.2	55.2	33.8	66.2	28444	68.66	3.48	1.03	0.41	9.77	8.25	1.871	9.072
75~106	3.4	13.7	28.0	54.9	33.8	66.2	28139	67.44	3.62	1.03	0.34	10.46	8.06	1.843	9.141
58~75	3.5	14.8	27.3	54.4	33.4	66.6	27835	67.16	3.61	0.97	0.37	9.55	6.53	1.823	11.17
48~58	3.3	15.7	26.1	54.9	32.2	67.8	27112	66.88	3.54	0.97	0.43	9.14	5.76	1.673	11.62
<48	2.6	17.4	24.3	55.8	30.3	69.7	26677	66.44	3.13	1.04	0.28	9.14	6.40	1.976	12.34

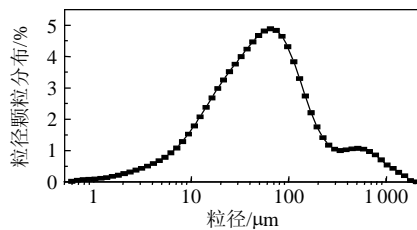


图3 神华混煤的粒径分布

Fig. 3 Distribution of size Shenhua blending coal

试验中,对氮吸附试验的试验数据采用了BJH和非定域密度函数理论(non-local density functional theory, NLDFT)2种处理方法,见图4~5。对照2图可知,在这2种处理方法得到的孔隙分布中,对于大于2nm孔隙的分布,除了具体数值有所差别外,其大小随粒径的变化趋势是一致的。但两者对

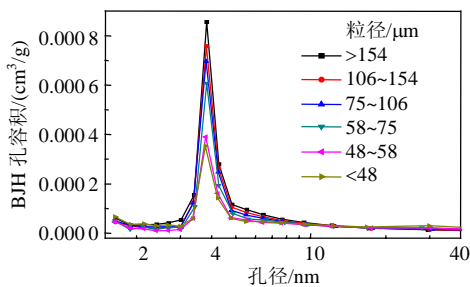


图4 不同粒径神华混煤的BJH孔隙分布

Fig. 4 BJH pore distribution of different size Shenhua blending coal

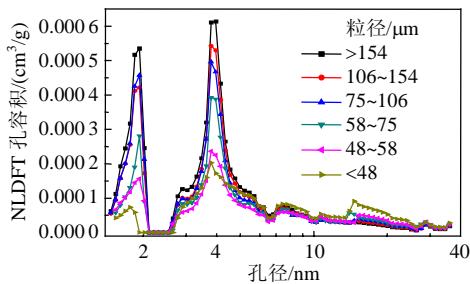


图5 不同粒径神华混煤的NLDFT孔隙分布

Fig. 5 NLDFT pore distribution of different size Shenhua blending coal

于小于2nm微孔孔隙分布的表达则差异很大。这主要是因为BJH法是基于圆柱形孔模型和改进Kelvin方程(MK)的一种中孔表征方法,对于微孔以及裂缝等非圆形孔并不适用,而根据已知研究^[14-15]可知,这2类孔在煤中大量存在。NLDFT方法能够更加准确地表达煤粉颗粒中微孔^[16]与裂缝等非圆柱形^[17]孔隙,故文中采用NLDFT方法根据所测样品的氮吸附数据对其孔隙分布进行计算与分析。比表面积的计算采用BET方法。

1.2.2 数据分析

由图5可知,不同粒径煤粉的孔隙分布主要集中在小于2.2nm的微孔和次微孔(孔径略大于微孔且与微孔处于连续分布)以及2.8~35nm的中孔范围内。且小于2.2nm的微孔和次微孔与其他尺寸的中孔孔隙(大于2.8nm)之间的分界非常明显。对这2种孔隙文献[18]给予了较为合理的解释和描述:将煤粒看作是多孔介质,煤粒由大孔、中孔、微结构组成。微孔和微晶体构成微结构,微结构由大孔和中孔来定义边界,微结构的外边界就是粒子的表面。微晶体随机连接成的间隙就是微孔,它们没有固定的形状。也就是说,微孔的形成是由于煤粉颗粒分子内部微观结构的无序性排列产生的间隙,而中孔和大孔是煤粉颗粒中晶粒间的间隙和表面的空洞,宏观上较易于观测。

表1为不同粒径煤粉的工业分析、元素分析以及BET比表面积等孔隙结构参数。从中可知,随着粒径的减小,煤粉的挥发分含量减少,其中干燥无灰基的固定碳含量上升。造成这种现象的原因主要是不同粒径煤粉颗粒的显微组分的差异造成的。在烟煤中不同显微组分的可磨性不同,其中惰质体易于破碎^[19-20],故而在细颗粒中惰质体含量相对较多。在煤的三大有机显微组分中,壳质体含量一

般很低(小于 5%)。镜质体和惰质体是煤中最主要的显微组分, 其中镜质组挥发分含量高而惰质组相对较低^[20]。

由表 1 可知, 细颗粒中固定碳与挥发分的比值较大, 故其芳香化程度相对较高^[21], 其内部结构排列较为紧密有序, 故而其小于 7 nm 的中孔与微孔孔容较粗颗粒少。受到孔容变化的影响煤粉颗粒 BET 比表面积也随着粒径的减小逐步下降。但小于 48 μm 的粒径的比表面积有所上升, 作者认为这主要是因为小于 48 μm 的颗粒中含有大量的超细颗粒, 而超细颗粒中较多的灰分使得煤粒中微晶体之间大于 7 nm 的间隙增大(见图 5), 使得其 BET 比表面积有所上升。

2 试验结果与数据分析

2.1 孔隙结构分布

在试验中, 采用温度分别为 675、697、711、718、728、734、738、741 °C 的热风对煤粉气流进行加热, 当热风温度达到 728 °C 时煤粉气流发生稳定的均相着火。图 6 与图 7 分别为着火前热风温度为 697 °C 时和着火后热风温度为 741 °C 时燃烧器喷口处所取样品中不同粒径试样的孔隙分布, 其余温度下的试验结果见文献[22]。

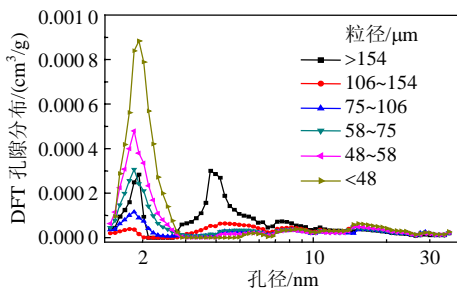


图 6 着火前孔隙分布(热风温度 697 °C)

Fig. 6 Pore distribution before ignition (HTA 697 °C)

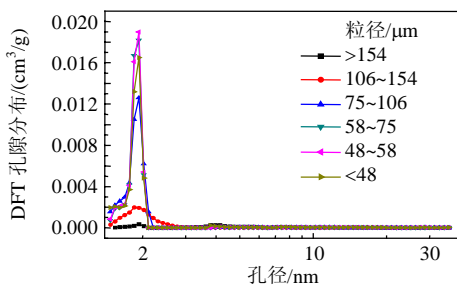


图 7 着火后孔隙分布(热风温度 741 °C)

Fig. 7 Pore distribution after ignition (HTA 741 °C)

由图 6~7 可知, 在试验温度范围内, 煤粉气流在均相着火前后, 烟气颗粒小于 3 nm 的微孔和次微孔变化较大, 且这个范围内的孔隙处于连续分

布, 属于同一类型孔, 具有一定的代表性。故根据试验结果分别对各试样孔隙中小于 3 nm 和大于 3 nm 的孔容积、总孔容积以及 BET 比表面积进行进一步分析。

2.2 试验数据分析

2.2.1 小于 3 nm 的孔容积分析

图 8~9 分别为着火前后不同粒径颗粒中小于 3 nm 微孔和次微孔的孔容积随热风温度的变化。为了方便与原煤对照, 图 8 中加入了不同粒径原煤在室温(20 °C)下的数据, 在下文中图 10~12 也做了类似处理。

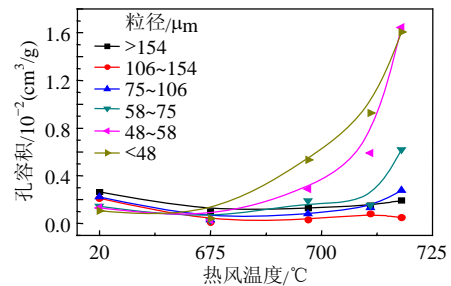


图 8 着火前孔径小于 3 nm 的孔容积

Fig. 8 Less than 3 nm pore volume before ignition

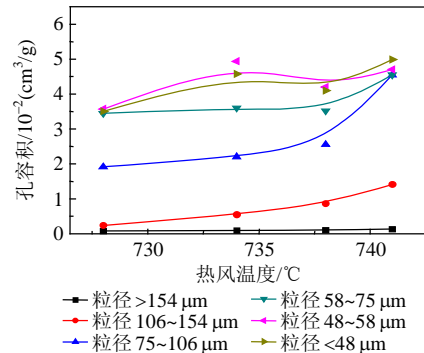


图 9 着火后孔径小于 3 nm 的孔容积

Fig. 9 Less than 3 nm pore volume after ignition

由图 8 可知, 在热风温度较低时(675 °C), 小于 3 nm 的孔容积与原煤相比都有少量减少。这主要是因为煤中的镜质体在受热过程中发生软化变形, 使得煤中分子重新排列, 从而导致这部分孔隙的减少。有研究^[21,23]表明, 部分烟煤颗粒甚至在温度达到 300 °C 或 350 °C 以上时就开始发生塑性变形, 而在此温度下挥发分还未能大量析出。在此后, 由图 8~9 可知, 小于 106 μm 的颗粒与大于 106 μm 的颗粒的孔隙随热风温度的升高而出现的变化趋势有较大的差异。

对于小于 106 μm 的颗粒来说, 在着火前, 由图 8 可知, 随着热风温度的进一步增大, 小于 3 nm 的孔容积呈现加速上升趋势。这主要是由于挥发分析出的大量增加造成的。且随着粒径的减小, 增长

加速度逐渐增大。可见,对于小于 $100\ \mu\text{m}$ 煤粉颗粒来说,尽管可以忽略其内部传热阻力将其颗粒内部温度看成均匀一致^[24],但在高温空气快速加热条件下,由于其自身热容量的不同,不同粒径煤粉颗粒的升温速率还是有较大差别的。这使得不同粒径煤粉颗粒挥发分的析出量产生差异,进而使得颗粒中小于 $3\ \text{nm}$ 的孔容积随着颗粒粒径的变化呈现大小不同的增长速率。

着火后,由图 9 可知,其小于 $3\ \text{nm}$ 孔容积远大于着火前,并且仍然随着热风温度的升高呈现快速增长。这是由于煤粉气流发生均相着火后的初期,挥发分的气相着火放热,使得颗粒迅速升温,进而又极大促进了剩余挥发分的析出,使小于 $3\ \text{nm}$ 孔隙产生快速增长。可见小于 $3\ \text{nm}$ 孔隙的形成与煤粉挥发分的析出直接相关。当热风温度大于 $738\ ^\circ\text{C}$ 后,较细颗粒(粒径小于 $58\ \mu\text{m}$)的孔容积出现了一定的波动,这可能是由于此时细颗粒基本处于燃烧速率最大的剧烈燃烧期^[3-4],挥发分大部分析出,孔隙基本达到最大后,煤焦开始剧烈燃烧,使得小于 $3\ \text{nm}$ 的孔隙发生一定的波动,但由于发生在煤粉气流着火燃烧初期,煤焦的剧烈燃烧刚刚开始,故其波动幅度与因挥发分析出而产生的增长相比显得并不大。

对于粒径大于 $106\ \mu\text{m}$ 的颗粒来说,在着火前,其小于 $3\ \text{nm}$ 孔容积随热风温度的升高变化较小。其中 $106\sim 154\ \mu\text{m}$ 颗粒的孔容积基本保持不变,这是颗粒变形与挥发分的析出 2 个相反因素综合作用的结果。对于粒径大于 $154\ \mu\text{m}$ 粗颗粒煤粉来说,由于其镜质体含量较高,煤化程度较低,含有较高的挥发分,且其中含有大量的 CH_4 与 H_2 等分子体积较小且易于析出的轻质分子,这使得其在受热升温阶段小于 $3\ \text{nm}$ 的孔容积有少量增加,见图 8。

着火后,其小于 $3\ \text{nm}$ 孔容积随热风温度缓慢上升,粒径越大上升越缓慢,其中大于 $154\ \mu\text{m}$ 颗粒孔容积的增长极少,见图 9。且着火前后其小于 $3\ \text{nm}$ 的孔容积没有太大的变化。造成这些现象的原因正如文献[24]所述:对于粒径大于 $100\ \mu\text{m}$ 的煤粉颗粒来说,其内部传热阻力无法忽略,且粒径越大其传热阻力也越大。这会使得在高温气流中的粗颗粒的内外部温差较大,故而即使颗粒表面温度较高,但其内部的温度并不高,内部挥发分难以析出。这使得其挥发分的析出量远小于粒径小于 $100\ \mu\text{m}$ 的煤粉颗粒。

综上所述可知,不同粒径的煤粉颗粒小于 $3\ \text{nm}$ 孔隙随热风温度的升高而产生的变化,因其自身传热特性的不同,受到挥发分析出、热变形、煤焦燃烧、煤粒的显微组分等因素的影响,其中以挥发分的析出对其影响最为显著。

2.2.2 大于 $3\ \text{nm}$ 的孔容积分析

图 10~11 分别为着火前后不同粒径颗粒中大于 $3\ \text{nm}$ 中孔的孔容积随热风温度的变化。

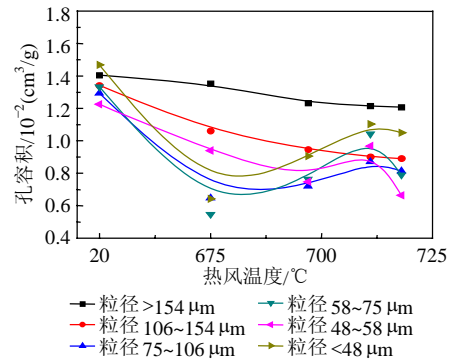


图 10 着火前孔径大于 $3\ \text{nm}$ 的孔容积
Fig. 10 Greater than $3\ \text{nm}$ pore volume before ignition

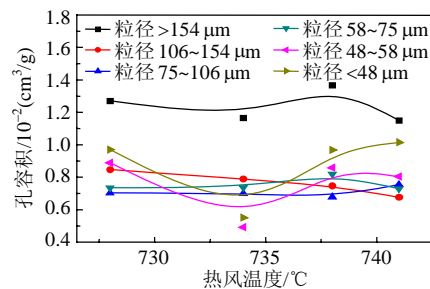


图 11 着火后孔径大于 $3\ \text{nm}$ 的孔容积
Fig. 11 Greater than $3\ \text{nm}$ pore volume after ignition

由图 10 可知,在煤粉气流发生均相着火前,与小于 $3\ \text{nm}$ 的孔隙相类似,在较低热风温度($675\ ^\circ\text{C}$)下与原煤相比较,由于热变形的影响其孔容积都有一定程度的下降,且其下降幅度远超过小于 $3\ \text{nm}$ 的孔隙减少的幅度,对照图 8。这说明热变形对中孔孔隙(大于 $3\ \text{nm}$)的影响大于微孔与次微孔孔隙(小于 $3\ \text{nm}$)。其后,随着热风温度的升高,粒径大于 $106\ \mu\text{m}$ 的颗粒继续单调下降。这同样是因为大颗粒煤粉内部热阻较大引起的。热风温度越高,颗粒内外部的温度差越大,则颗粒变形越大,故其孔隙随热风温度的上升而减少。而粒径小于 $106\ \mu\text{m}$ 的颗粒则呈现出先下降后上升复又下降的复杂波动。这主要与颗粒的塑性变形、挥发分的析出以及颗粒表面煤焦的非均相燃烧等因素有关。细颗粒因其热容量低升温较快,初期塑性变形剧烈,使其孔容的减少相对较快。但其后,由于挥发分随温度的升高开始大量

析出, 使得微孔增多的同时, 也会使颗粒孔隙发生一定程度的增大、合并, 使中孔有所增多, 特别是其常温下呈液态的芳烃类以及长链脂肪烃类大分子气体的析出也会使得中孔会有所增多。但与此同时, 在均相着火前, 煤粉颗粒表面煤焦的非均相氧化燃烧逐渐加剧, 一方面会使得中孔增多扩大, 一方面也会使之发生进塌。2 种因素相互作用, 从而令粒径小于 $106\mu\text{m}$ 颗粒的中孔发生一定程度的波动。

对照图 10~11, 大于 3nm 的孔容积在着火前后的温度区间内($718\sim 728^\circ\text{C}$)没有出现如同小于 3nm 孔容积那样的大幅增加。由此可知, 挥发分的析出对于大于 3nm 的中孔来说影响并不显著。均相着火后, 大部分颗粒大于 3nm 的孔容积变化不大, 但粒径小于 $58\mu\text{m}$ 的颗粒随着热风温度的升高出现一定的波动。作者认为这同样是颗粒表面的焦炭燃烧造成的。焦炭的燃烧对中孔的形成和扩大有着促进作用, 但也容易使得中孔孔隙发生进塌, 特别是在高速流动的高温烟气中, 颗粒与气流间处于强烈相互扰动时更容易发生这种孔隙的进塌。而且较细的颗粒着火后, 挥发分消耗较快, 使得氧气更易于进入颗粒表面, 加速与煤焦发生反应。

不同粒径的煤粉颗粒大于 3nm 孔隙随热风温度的升高而产生的变化, 受到挥发分析出、热变形、煤焦燃烧等因素的影响。其中热变形和煤焦燃烧的影响较为显著。热变形对中孔孔隙(大于 3nm)的影响大于微孔与次微孔孔隙(小于 3nm)。煤焦的燃烧使得孔隙产生一定的波动。但总体来看, 与小于 3nm 孔容积的变化相比, 这种波动显得并不大。与图 8~9 相对照, 随着热风温度的升高, 大于 3nm 的孔隙与小于 3nm 的孔隙相比, 在总孔容积中占相对份额越来越少。

2.2.3 总孔容积以及 BET 比表面积分析

图 12~13 分别为着火前后不同粒径煤粉颗粒的总孔容积随热风温度的变化。从中可以看出, 对于粒径大于 $106\mu\text{m}$ 与小于 $106\mu\text{m}$ 的颗粒来说, 它们的总孔容积随热风温度的升高而产生的变化同样有着明显的区别。

大于 $106\mu\text{m}$ 的颗粒由于内部热阻的影响, 挥发分难以快速析出, 孔隙结构的变化以热变形的影响为主, 故而在着火前的总孔容积一直随热风温度的升高呈现缓慢减速下降, 如图 12 所示。这主要是大于 3nm 的中孔的减少造成的。发生均相着火后, 由于挥发分析出量相对有所增加, 粒径在

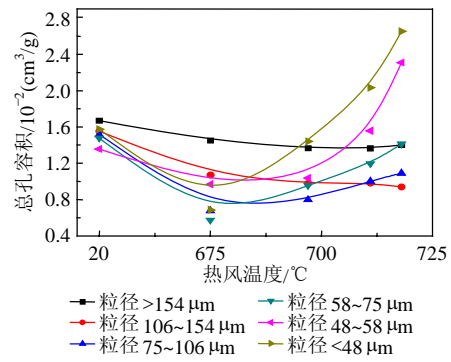


图 12 着火前总孔容积

Fig. 12 Total pore volume before ignition

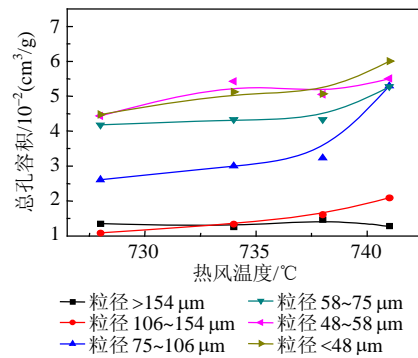


图 13 着火后总孔容积

Fig. 13 Total pore volume after ignition

$106\sim 154\mu\text{m}$ 范围内的颗粒总孔容积有少量的增加, 但粒径大于 $154\mu\text{m}$ 颗粒的总孔容积基本不变, 如图 13 所示。

小于 $106\mu\text{m}$ 的煤粉颗粒由于受到大量挥发分析出的影响, 小于 3nm 的微孔与次微孔大量增加, 随着热风温度的升高, 在总孔容积中逐渐占据优势。

图 14~15 分别为煤粉气流发生均相着火前后, BET 比表面积随温度的变化曲线。

由图 14 可知, 在均相着火前, 热风温度较低时, 不同粒径煤粉颗粒的比表面积都经过一个快速下降过程, 这主要是由于颗粒塑性热变形而使得小于 3nm 与大于 3nm 的孔隙同时产生闭合后在颗粒比表面积上的反映。

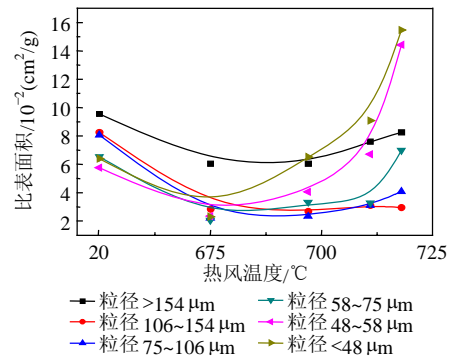


图 14 着火前 BET 比表面积

Fig. 14 BET specific area before ignition

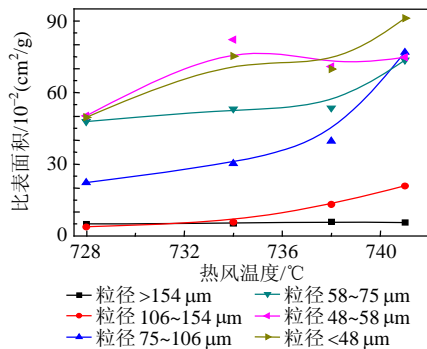


图 15 着火后 BET 比表面积

Fig. 15 BET specific area after ignition

除粒径大于 154 μm 煤粉颗粒外, 颗粒的 BET 比表面积随热风温度而产生的变化趋势与其小于 3 nm 孔容积的变化趋势基本一致, 见图 8。这主要是因为随着热风温度的升高, 挥发分析出量增大, 小于 3 nm 的孔隙比表面积逐渐占据总比表面积的绝大部分。而粒径大于 154 μm 煤粉颗粒在热风温度较低时, 比表面积虽然也经过一个减小的过程, 但仍然具有较高的绝对值, 这与其孔隙结构中一直含有较多的大于 3 nm 的中孔有关, 对照图 10。随后随热风温度的进一步增大, 其 BET 比表面积的增加呈现加速上升趋势, 而其小于 3 nm 的孔容积随也有少量增加, 但其增长幅度远小于比表面积的增长。其主要原因是, 粗颗粒煤粉中镜质体含量较高, 煤化程度较低, 含有较高的挥发分, 见表 1。且其中含有大量的 CH₄ 与 H₂ 等分子体积较小且易于析出的轻质分子, 在其受热升温阶段, 尽管其析出的挥发分总量相对较少, 但其中含有相当部分的轻质小分子。这使得尽管颗粒中小于 3 nm 的微孔容积增加不大, 但其 BET 比表面积却因其尺寸较小的微孔数量的增多而明显上升。

在均相着火后, BET 比表面积主要是以微孔为主, BET 比表面积变化趋势与小于 3 nm 的孔容积变化趋势相一致, 见图 15 与图 9。

综上所述, 总体看来, 在煤粉受热升温到发生煤粉气流均相着火以及初期燃烧的过程中, 孔隙结构的变化主要受到煤粒塑性热变形和挥发分析出的影响。当热风温度较低以及颗粒粒径较大时, 以前者的影响为主, 反之, 则后者的影响占优。且随着热风温度的升高, 小于 3 nm 的孔隙对煤粉颗粒的总孔容积与 BET 比表面积的变化起着决定性的作用。

3 结论

在高温空气中, 在煤粉气流从受热升温到发生

均相着火以及初期燃烧的过程中, 其孔隙结构的变化与颗粒的热变形、挥发分的析出、煤焦的燃烧以及煤粒的显微组分等因素相关。

其中, 颗粒的热变形与挥发分的析出是主要影响因素。由于不同粒径的煤粉颗粒传热特性的差异, 当粒径较大且热风温度较低时, 其孔隙结构的变化以热变形的影响为主, 孔隙产生闭合, 其中以大于 3 nm 孔隙的减少为主; 当粒径较小且热风温度较高时, 则挥发分析出的影响占优, 孔隙增长, 且随着热风温度的升高, 小于 3 nm 的孔隙随挥发分析出的加剧而急剧增加, 并在孔隙结构中逐渐占据优势。

由于大颗粒(大于 100 μm)与小颗粒(小于 100 μm)传热热阻的本质差异, 两者的孔隙结构随热风温度的升高而产生的变化趋势有明显区别。

受挥发分大量析出的影响, 随着热风温度的升高, 小于 3 nm 的孔隙对煤粉颗粒的总孔容积与 BET 比表面积的变化起着决定性的作用。

参考文献

- [1] 平传娟, 周俊虎, 程军, 等. 混煤热解过程中的表面形态[J]. 化工学报, 2007, 58(7): 1798-1804.
Ping Chuanjuan, Zhou Junhu, Cheng Jun. Surface structure of blended coals during pyrolysis[J]. Journal of Chemical and Engineering (China), 2007, 58(7): 1798-1804(in Chinese).
- [2] Feng B, BHTAia S K. Variation of the pore structure of coal chars during gasification[J]. Carbon, 2003, 41(3): 507-523.
- [3] Davini P, Ghetti P, Bonfanti B, et al. Michele G D. Investigation of the combustion of particles of coal[J]. Fuel, 1996, 75(6): 1083-1088.
- [4] Ghetti P. Coal Combustion Correlation between Surface Area and Thermogravimetric Analysis Data[J]. Fuel, 1985, 64: 950-955.
- [5] 胡松, 孙学信, 向军, 等. 淮南煤焦颗粒内部孔隙结构在燃烧过程中的变化[J]. 化工学报, 2003, 55(1): 107-111.
Hu Song, Sun Xuexin, Xiang Jun, et al. Inner-pore Structure Change of Huainan Coal Char Particle during Combustion[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2003, 55(1): 107-111(in Chinese).
- [6] 范晓雷, 杨帆, 张薇, 等. 热解过程中煤焦微晶结构变化及其对煤焦气化反应活性的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(4): 395-398.
Fan Xiaolei, Yang Fan, Zhang Wei, et al. Variation of the crystalline structure of coal char during pyrolysis and its effect on gasification reactivity[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(4): 395-398(in Chinese).
- [7] 付志新, 郭占成. 焦化过程半焦孔隙结构时空变化规律的试验研究—孔隙率、比表面积、孔径分布的变化[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(3): 273-279.
Fu Zhixin, Guo Zhancheng. Variation of pore structure of semi-coke with temperature and spatial location during pyrolysis-porosity, specific surface area and pore size distribution[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(3): 273-279(in Chinese).

- [8] 杨景标, 蔡宁生. 几种金属催化褐煤焦水蒸气气化的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(26): 7-12.
Yang Jingbiao, Cai Ningsheng, Li Zhengshan. Experimental study on steam gasification of lignite char catalyzed by several metals[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(26): 7-12(in Chinese).
- [9] 周军, 张海, 吕俊复, 等. 高温下热解温度对煤焦孔隙结构的影响[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(2): 155-159.
Zhou Jun, Zhang Hai, Lü Junfu, et al. Effect of pyrolysis temperature on porous structure of anthracite chars produced at high temperatures[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(2): 155-159(in Chinese).
- [10] 刘辉, 吴少华, 徐睿, 等. 快速热解褐煤煤焦的比表面积及孔隙结构[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(12): 86-90.
Liu Hui, Wu Shaohua, Xu Rui, et al. Specific area and pore structure of lignite char under the condition of fast pyrolysis[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(12): 86-90(in Chinese).
- [11] Lornz H, Carrea E, Tamura M, Haas J, et al. The role of char surface structure development combustion[J]. Fuel, 2000, 79(10): 1161-1172.
- [12] 聂欣, 周志军, 吕明, 等. 煤粉气流在高温空气中着火与熄火的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(14): 67-72.
Nie Xin, Zhou Zhijun, Lü Ming, et al. Experimental study on pulverized coal flow ignition and flameout in high temperature air[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(14): 67-72(in Chinese).
- [13] 严继民, 张启元, 高敬琮. 吸附与凝聚[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 6.
- [14] Artur P T, Piotr A G, Gerhard R, et al. Fractal dimension of microporous carbon on the basis of Polanyi-Dubinin theory of adsorption[J]. Colloids and Surfaces, 1999, 152(1): 293-313.
- [15] Jerzy T, Jarostaw M. The Parameters of a Random Pore Network with Spherical Vesicles for Coal Structure Modeling[J]. Fuel, 1998, 77(15): 1841-1844.
- [16] Ravikovitch P I, Neimark A V. Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 178-188(3): 11-21.
- [17] Ustinov E A, Do D D, Fenelonov V B, et al. Pore size distribution analysis of activated carbons: application of density functional theory using nongraphitized carbon black as reference system[J]. Carbon, 2006, 44(4): 653-663.
- [18] Kantorovich I I, BarZiv E. Processes in highly porous chars under kinetically controlled conditions: I. evolution of the porous structure[J]. Combust and Flame, 1994, 97(1): 61-78.
- [19] 卢建军, 谢克昌. 煤的超细气流粉碎和分级对组成和结构的影响[J]. 中国粉体技术, 2003, 9(6): 8-11.
Lu Jianjun, Xie Kechang. Influences of ultrafine jet milling and classify on composition and structure of coal[J]. China Power Science and Technology, 2003, 9(6): 8-11(in Chinese).
- [20] C K 曼. 磨煤过程中煤岩组部分富集及粒径对煤挥发分产率的影响[J]. 徐振刚, 译. 煤质技术, 2000(4): 34-39.
Man C K. Effects of lithotypes accumulating on coal volatile productivity during coal milling[J]. Coal Quality Technology, 2000(4): 34-39(in Chinese).
- [21] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 97,211.
- [22] 聂欣. 基于中频感应加热原理煤粉直接点火的试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
Nie Xin. The experimental studies of the direct igniting pulverized coal on the theory of medium-frequency induction heating [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007(in Chinese).
- [23] 沈峰满. 单一煤粉粒子的燃烧特性[J]. 武钢技术, 1995, 33(128): 23-28.
Shen Fengman. Combustion characteristics of single pulverized coal particle[J]. WISCO Technology, 1995, 33(128): 23-28.
- [24] M A 菲而德, D W 吉尔, B B 摩根, 等. 煤粉燃烧[M]. 章明川, 许方洁, 许传凯, 译. 北京: 水利电力出版社, 1989: 245-246.



聂欣

收稿日期: 2008-07-11。

作者简介:

聂欣(1974—), 男, 博士, 讲师, 主要从事煤粉无油点火以及多相流动数值模拟等方面的研究, xin_nie2000@163.com;

周志军(1969—), 男, 博士, 副教授, 主要从事煤粉燃烧器以及燃烧污染物的治理等方面的研究, 本文通讯作者, zhouzj@zju.edu.cn.

(责任编辑 车德竞)