

中国工程热物理学会

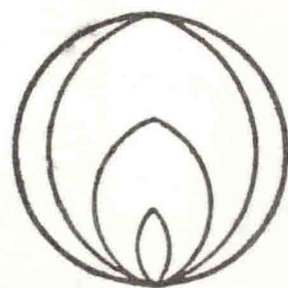
燃烧学学术会议

论文集

一九九四

西安

中国工程热物理学会编



目 录

一. 燃料的燃烧特性

钙基固硫剂煅烧特性的实验研究	王学栋 邵延龄 程世庆 路春美	1—1—8
煤粉着火非稳态统一模型		
..... 姚强 周俊虎 邱瑜 涂建华 刘建忠 曹欣玉 岑可法		1—9—7
金属化合物催化煤燃烧的规律研究		
..... 范浩杰 曹欣玉 冯元群 姚强 邱瑜 岑可法		1—16—8
空气在煤灰球中的等效扩散系数的实验测定	傅维标 张百立	1—24—8
含灰大颗粒煤焦的燃烧模型	傅维标 张百立	1—32—6
煤粒均相着火规律的研究	张军 傅维标	1—38—8
对“洪成水基燃料”的实验结果与分析	傅维标 葛阳	1—46—5
型煤固硫剂燃烧固硫特性的试验研究	路春美 龚海兴 邓金发 许炳松	1—51—6
煤的热解实验及数学模型	邱宽嵘 刘前鑫	1—57—6
煤的显微组分及其对粉煤焦形态的影响	张军 袁建伟 马毓义	1—63—6
电站锅炉粉煤的基本微观结构特征	袁建伟 张军 马毓义 王生维	1—69—6
宏观煤岩分类及燃烧反应动力学参数	王世昌 徐旭常	1—75—8
甲醇汽油燃料性能的研究	江淑琴 叶经纬	1—83—5
不同燃烬度煤粒的光学及辐射特性的研究		
..... 李剑云 柳朝晖 周英彪 郑楚光		1—88—6
甲醇裂解做内燃机燃料裂解催化剂的研究		
..... 郭志英 窦林琪 刘在昌 陆大勋 张凤英 任兆鑫		1—94—6
动力用劣质煤燃烧特性研究	赵思安 晏蓉 郑楚光 周燕陵 曾羽健	1—100—8
煤阶及显微组分对煤焦反应性的影响		
..... 张小可 陈彩霞 孙学信 韩才元 李军		1—108—6
煤粉碳焦孔洞的结构特性及其标度理论	任有中 符建	1—114—6
燃烧循环流化床锅炉计算机监控系统的开发	倪维斗 孙圻 徐向东	1—120—5

二. 煤粉燃烧

带中心管和多级切向进风的燃煤涡旋燃烧炉	S.Nieh 张健 陈建荣 于志立 II—1—6
大功率氧煤燃烧器内冷态流场试验研究	王希麟 张会强 周力行 II—7—8
侧边射流横向混合扩散特性研究	刘建忠 曹欣玉 姚强 赵翔 黄镇宇 周俊虎 吴晓蓉 岑可法 II—15—8
旋风燃烧室的冷态试验研究	田茂诚 程林 张梦珠 袁烈钧 II—23—6
管式旋流煤粉燃烧器空气动力特性的研究	陈国封 庞丽君 陈崇枢 秦裕琨 II—29—6
摆动式燃烧器锅炉炉内空气动力特性试验研究	池作和 朱珍锦 潘卫国 蒋啸 陈玲红 岑可法 II—35—7
求解微粒吸收指数的改进算法	李剑云 柳朝晖 周英彪 郑楚光 II—42—5
逆向射流火焰稳定特性的实验研究	李劲 赵惠富 II—47—6

三. 循环流化床燃烧

220T/H 清华循环流化床锅炉的建模与仿真	倪维斗 李政 徐向东 III—1—6
高温脱硫剂脱硫性能的试验研究	冯元群 曹欣玉 赵翔 范浩杰 姚强 刘建忠 岑可法 III—7—6
循环流化床锅炉最优循环倍率的确定	罗传奎 骆仲泐 李绚天 方梦祥 倪明江 岑可法 III—13—6
循环流化床热电气三联产装置研究	岑可法 骆仲泐 方梦祥 李绚天 陈飞 王勤辉 陈冠益 倪明江 III—19—8
60T/H 增压流化床锅炉负荷调节的仿真研究	朱金荣 章铭耀 陈晓平 III—27—6
循环流化床煤燃烧中氮氧化物排放的研究	冯波 袁建伟 刘皓 卢建欣 林志杰 刘德昌 III—33—6
循环流化床煤燃烧中煤种对 N_2O 排放的影响的预测 — 灰色理论的应用	冯波 袁建伟 卢建欣 林志杰 刘德昌 III—39—6
NH_3 对流化床煤燃烧中 N_2O 生成和分解的双重作用	袁建伟 冯波 卢建新 耿彩华 刘皓 III—45—5
流化床传热机理分析	陆继东 黄素华 钱诗智 III—50—7
水冷布风板流化床特性研究	吴新 赵长遂 段钰锋 陈晓平 III—57—8

循环流化床联产系统回送部件的试验研究	曹源泉 关聪 钱剑清 郑航 任有中	III—65—5
燃煤循环流化床的脱硫模型	丁丽萍 李成之 赫冀成	III—70—8

四. 燃烧过程数值计算

大功率氧煤燃烧器内冷态气固两相流场数值模拟	王希麟 郭印诚 周力行	IV—1—8
船型体煤粉燃烧器流场的数值模拟	梁勇军 徐旭常	IV—9—8
柴油机喷雾蒸发过程的模拟计算与分析	舒国才 杨长林 居荫诚 王懿铭	IV—17—6
液体火箭发动机不稳定燃烧数值分析	刘卫东 庄逢辰	IV—23—7
内燃机气缸内三维气体流场的数值模拟	李国伟 蒋德明	IV—30—6
K— ϵ —KP 两相湍流模型用于模拟有旋突扩气粒两相流动	孙凯梅 林文漪 周力行	IV—36—8
非线性二阶矩模式在强旋流动中的应用	施鹏 符松	IV—44—6
处理辐射传热的一个新热流数学模型	贺友多 李保卫 张胤	IV—50—6
多相流随机轨道数值模拟的概率统计方法	孙保民 徐旭常	IV—56—6
三维离散传播辐射模型的理论及数值分析	姚建达 范维澄	IV—62—4
受限射流等温流场数值模拟中三种计算格式的比较	周向阳 徐辉 郑楚光 马毓义	IV—66—5
数值模拟加力燃烧室热态流场	赵坚行 刘全忠 刘洪	IV—71—7

五. 燃烧测试技术和其他

玻璃器皿边熔及火焰抛光燃烧系统的研究	张建国 曾孝宇 贺爱军 徐洪福	V—1—6
超声速燃烧与弱爆轰——有待认识的燃烧学问题	袁生学	V—7—6
内燃机“敲缸”问题的研究	孙珠妹 胡栋	V—13—6
火箭推进剂氢燃料和烃燃烧、抗爆震特性的比较	胡栋 孙珠妹	V—19—8
柴油喷雾在高温高压空气中的燃烧过程	王懿铭 舒国才 杨长林 居荫诚	V—27—8
燃油(渣油)减压稳压装置系统的研究与调试	韩洪樵 唐林	V—35—5

喷雾运动初始条件问题的研究	刘伟 刘燕 严传俊	V—40—6
国内第一座研究微重力燃烧的专用落塔	张孝谦 韦明盟	V—46—8
管壳式换热器积灰监测方法探析	程伟良 杨善让 孙宏玉	V—54—8
用激光相位多普勒技术测量循环流化床中的颗粒运动特性		
.....	吕清刚 杨涛 潘忠刚	V—62—8
有机废液在流化床焚烧室中焚烧的热力计算方法		
.....	吴文渊 张子栋 鲍亦令 别如山 杨励丹 周定	V—70—5
火焰电子温度测量方法的改进	张举和 高小兵 张佳心	V—75—6
里克管中振荡燃烧及应用研究	方志君 张佳心	V—81—4
高能高密实火药床燃烧特性研究	张振锋 李锋 徐益谦	V—85—6
氢燃料超音速燃烧燃烧室性能评估的工程模型	胡欲立 凌文辉 刘陵	V—91—8
接触型光纤变温计的研究与应用	俞小莉 严兆大 沈宏泵 关晓东	V—99—6
燃烧室气膜冷却段有效长度的最佳化	吴光鸿 陈能坤	V—105—6

钙基固硫剂煅烧特性的实验研究

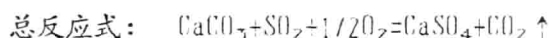
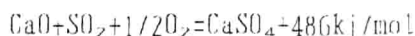
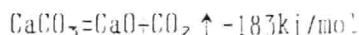
王学栋 邵延龄 程世庆 路春美

山东工业大学动力系

摘要—在热重分析仪和固硫实验台上,研究了钙基固硫剂在空气中煅烧和烟气中煅烧的不同特性,分析了升温速率、反应终温、固硫反应对煅烧特性的影响,并从宏观上给出了解释。本文的目的在于探讨固硫剂煅烧反应的定性规律,为实际燃烧设备中选择固硫剂、确定固硫剂的最佳运行工况提供参考。

一 引言

石灰石、白云石在高温下分解成多孔CaO颗粒,可与锅炉烟气中SO₂反应,降低烟气中SO₂的排放量,缓解SO₂对大气的污染,由于石灰石、白云石价廉易得,被广泛用作固硫剂,反应式如下:



前人的研究表明:以上固硫剂最佳固硫反应温度在850℃左右^[1,2],同流化床的最佳燃烧温度工况相近,因此可用于流化床和循环流化床燃烧固硫。

多年来,很多学者^[3,4]对固硫剂固硫反应活性进行了研究,但这些研究往往把固硫剂煅烧反应和固硫反应孤立开来,只研究固硫剂煅烧产物(即CaO)的固硫反应活性,使之与实际反应过程有一定差距,而且很少有人研究过固硫剂的煅烧特性,固硫剂的煅烧特性对其固硫反应活性有影响,如固硫剂在炉内低温下

能够迅速分解, 则有更长的时间和更大的孔容进行固硫反应, 有利于固硫剂的固硫反应。本文实验研究了钙基固硫剂在热重分析仪和固硫实验台上煅烧、煅烧固硫同时进行的反应过程, 分析了升温速率、反应终温、固硫反应对煅烧特性的影响, 并从宏观上给出解释。

二 实验设备与实验

1. 国产LC7-2型热重分析仪 热重分析仪整机工作原理如图1所示, 按作用可分为: 温控系统、差热测量系统、热重及热重微分测量系统、温度测量系统、真空及气氛控制系统和记录系统等六部分。固硫剂颗粒放入热重分析仪炉内天平上, 温控系统设定炉子的升温速率和试样反应终温; 由温度测量系统测出炉子温度, 输出信号给温控系统, 以适时地对炉温进行调节; 热重及热重微分测量系统检测试样质量变化的热重(TG)、热重微分(DTG)信号, 通过记录仪给出TG、DTG曲线; 气氛控制系统是为了满足试样反应所要求的气氛条件, 在进行固硫反应时, 经气氛控制系统通入惰性保护气体 N_2 , 以防止 SO_2 气体腐蚀天平。

2. 固硫实验台 图2为固硫实验装置系统图, 从气体钢瓶出来的 N_2 、 CO_2 、 SO_2 、 O_2 经流量计, 按一定比例配成所要求浓度的混合气体, 混合气体进入混合瓶充分混合后, 进入双管高温炉, 双管高温炉的双管系串联相接, 一根用来对混合气进入预热, 在另一根中心高温段放置盛试样的瓷舟, 反应气体通过时与固硫剂发生固硫反应, 反应气体从管式炉出来后, 经冷却瓶冷却, 再由真空泵排往大气。

3. 扫描电镜 JXA-840 Scanning Microanalyser 将经过煅烧、煅烧固硫同时进行反应过程的固硫剂颗粒, 从横断面切开, 在待测表面上喷金, 用导电胶粘在铜座上, 放入仪器观察室内, 即可拍照测定其煅烧、未煅烧层面, 照片上测定点到颗粒外表面的距离除以放大倍数即为煅烧层深。

4. 电子探针 EDAX-9100 Energy Dispersive Analysis X-ray 可测定试样各点的钙利用率。将已固硫的固硫剂颗粒从横断面切开, 在待测表面上喷金, 用导电胶粘在铜座上, 放入仪器观察室内, 调整电子束, 使其恰好射于要测定的点上, 测出该点的钙、硫原子个数, 则该点的钙利用率为:

$$X_1 = 100\% \times \text{硫原子数} / \text{钙原子数}$$

本文的实验分以下两部分：1. 采用北京燕山、人工固硫剂、北京大灰水泥厂石灰石²在热重分析仪上进行模拟烟气和空气中的煅烧特性实验，由随仪器所带的计算机程序处理所记录的TG、DTG曲线求得固硫剂煅烧特性参数。2. 采用北京燕山石灰石在固硫实验台上进行模拟烟气和空气中的煅烧特性实验，用扫描电镜和电子探针观察固硫剂颗粒的微观结构和组成。

三 实验结果分析

1. 热重分析仪上固硫剂的煅烧特性实验 采用3种固硫剂在热重分析仪上进行烟气气氛和空气气氛下的煅烧特性实验，计算机处理得到的煅烧特性实验数据见表1。

反映固硫剂煅烧特性的参数有：开始迅速煅烧点温度 T_1 、迅速煅烧段的时间 Δt 、最大失重速率点温度 $T_{\max}$ 、最大失重速率DTG。 T_1 、 $T_{\max}$ 、 Δt 越小，DTG越大，则固硫剂的煅烧特性越好。从表中数据看出，影响固硫剂煅烧特性的因素有：(1). 升温速率；(2). 反应终温；(3). 固硫反应气体中 SO_2 浓度。

(1). 升温速率对固硫剂煅烧特性的影响 采用粒径为0.2-0.5 mm的人工固硫剂，升温速率分别为15℃/min、20℃/min、30℃/min进行煅烧实验，其开始迅速煅烧点温度受升温速率影响比较明显，随着升温速率的增大，其开始迅速煅烧点温度推迟，升温速率从15℃/min增至30℃/min，开始迅速煅烧点温度从749℃增至765℃。这是因为：颗粒内部存在传热阻力，使得试样内部有一非零的温度梯度，内部温度的增加滞后于炉温，升温速率越大，炉温与颗粒的温差越大，颗粒要达到与炉温相同的温度所耗时间越长，仪器显示的迅速煅烧点温度越大。

(2). 反应终温对固硫剂煅烧特性的影响 $CaCO_3$ 的分解系一可逆反应，只有 $CaCO_3$ 分解产生的 CO_2 的平衡压力大于环境中 CO_2 的分压力， $CaCO_3$ 才能分解， $CaCO_3$ 分解的平衡压力800℃时为0.22atm；900℃时为1.043atm；1000℃时为3.871atm^[5]，温度升高，平衡压力增加，促使 $CaCO_3$ 分解的驱动力增大，同时在升温过程中，颗粒内部与外表面虽存在着温差，但在高温下，外表面与颗粒中心温度都高，因而分解速度快。研究0.2-0.5mm的人工固硫剂样品在3个不同终温下的煅烧特性发现：终温从806增至935℃，相近的失重率下，所需的迅速煅烧时间从965降至

235 sec ; 最大失重速率点的温度从804增至874℃; 最大失重速率从1.37mg/min增至2.87mg/min。

(3). 固硫反应对固硫剂煅烧特性的影响 固硫剂在实际燃烧设备中同时发生煅烧反应和固硫反应, 从实验数据可以看出, 固硫反应对固硫剂煅烧特性影响很大推迟了煅烧反应的 T_1 值, 原因分为两个方面: ① 固硫剂在含 CO_2 体积百分比为17.54%的模拟烟气中固硫, 环境中 CO_2 的分压力为0.2105 atm, CaCO_3 要分解, 必须克服此压力, 低温时(800℃) CO_2 的平衡压力与环境中 CO_2 的分压力相近, 因此 CaCO_3 分解困难, 需升温到800℃以上才能分解, 而在空气中煅烧, 不需要克服分压力的作用, 一旦达到 CaCO_3 的分解温度(天然石灰石为660-690℃^[6], 人工固硫剂为740-770℃), 便迅速分解; ② 固硫反应气体 SO_2 、 O_2 扩散进入固硫剂颗粒, 反应生成 CaSO_4 层, SO_2 、 O_2 气体与 CO_2 的相互扩散、以及 CaSO_4 层堵塞了固硫剂煅烧分解形成的微孔, 增加了 CO_2 的扩散阻力, 使得 CaCO_3 更加难以分解, 只有温度增加, CaCO_3 分解的驱动力增加, CaCO_3 才能顺利分解。而且固硫反应气体中 SO_2 浓度越高, 相同时间内在固硫剂表面生成 CaSO_4 层越厚, 表面钙利用率越大, 阻力增加越大, CaCO_3 越难以分解, 迅速煅烧点温度越大, 这一点通过后面观察固硫剂微观结构的实验得以更明了的解释。

在实验中发现人工固硫剂在 SO_2 浓度为1500 ppm、3000 ppm时, 820℃以下难以分解, 这都是由环境中 CO_2 分压力和 CaSO_4 生成增大了 CO_2 向外扩散阻力造成的, 实验验证了以上结论。

2. 固硫实验台上固硫剂的煅烧特性实验

用粒径为0.75 mm的固硫剂颗粒, SO_2 浓度为3000 ppm, CO_2 和 O_2 的体积百分比为15%和7%, 在800-1000℃下进行固硫反应, 用扫描电镜测得不同时刻 CaCO_3 煅烧反应的前锋半径(正在分解的 CaCO_3 层的半径, 把固硫剂颗粒视为一均质小球)示于图3(曲线1、2、3), 用电子探针测得不同时刻颗粒表面的钙利用率, 结果示于图4。

由图3中曲线1、2、3可以看出: 较低温度时(800℃), 反应120分钟, 煅烧反应前锋半径为230 μm, 较高温度时可完全分解(900℃、1000℃时完全分解所

需时间分别为90分和20分)，而在相应温度下，固硫剂颗粒在空气中煅烧，完全分解所需时间分别为90、30、15 min，结果示于图3（曲线1A、2A、3A）

由上述实验结果看出：温度不同，固硫剂固硫反应对其煅烧特性的影响程度不同。低温时（800℃），反应2小时，煅烧反应前锋半径为230um（图3中曲线1）；此温度下在空气中煅烧，固硫剂90分钟可完全煅烧（图3中曲线1A）；可见固硫反应对煅烧速率影响较大，这是因为：固硫反应堵塞外表面煅烧反应形成的微孔表面孔隙率下降（60分钟时表面钙利用率为62%，图4），使分解的 CO_2 向颗粒外的扩散阻力增大，而且低温下 CaCO_3 分解达平衡时， CO_2 的平衡压力较小（800℃时为0.22 atm），颗粒内外 CO_2 压差较小， CaCO_3 分解的驱动力较小，使 CaCO_3 分解速率迅速下降（图3中曲线1，从60分到120分煅烧层厚度只增加50um，120分时煅烧反应前锋半径只有230um），由此可见：低温800℃时，固硫反应对煅烧速率影响较大。

温度升高（900℃时），固硫剂在模拟烟气中90分钟可完全分解，在空气中30分钟可完全分解（图3中曲线2、2A），与800℃时固硫剂的煅烧特性相比，表明：温度升高，固硫反应对煅烧速率的影响减弱。温度升高，固硫速率增大，颗粒外表面发生气窒息的时间缩短（900℃时，30分钟表面钙利用率达64%，图4），使分解产生的 CO_2 向颗粒外扩散阻力增加较低温时快，但温度升高， CO_2 的平衡压力成倍增大（900℃时 CO_2 平衡压力为800℃时的4.7倍），促使 CaCO_3 分解的驱动力较大，足以使产生的 CO_2 气体克服由于孔隙率下降而导致的扩散阻力的增加，扩散到颗粒外面去，高温时 CaCO_3 的分解速率比低温时大。由此可见：高温时（≥900℃），固硫反应对煅烧速率的影响减弱。

温度再升高（1000℃），固硫剂在模拟烟气中，20分钟内可完全分解，在空气中15分钟可完全分解（图3中曲线3、3A），时间差只有5分钟。这表明：1000℃时固硫反应对煅烧速率的影响很弱，相对于较长的固硫反应时间，可以认为固硫反应对煅烧速率无影响。这是因为：温度升高，表面固硫反应速率的增大所造成的 CO_2 扩散阻力的增大相对于 CO_2 平衡压力的增大，微不足道， CO_2 的平衡压力增加，固硫剂煅烧速率增大。

四 结 论

- (1). 反映固硫剂煅烧特性的参数有: 开始迅速煅烧点温度 T_1 、迅速煅烧段的时间 Δt 、最大失重速率点温度 $T_{\max}$ 、最大失重速率DTG。 T_1 、 Δt 、 $T_{\max}$ 越小, DTG越大, 则固硫剂的煅烧特性越好。
- (2). 影响热重分析仪上固硫剂煅烧特性的因素有: 升温速率、反应终温以及煅烧的气体气氛。升温速率高, 迅速煅烧点温度增大; 反应终温增大, 固硫剂分解速度加快; 在烟气气氛下, 固硫剂开始分解的温度高于空气中的分解温度, 完全分解所需时间加长。
- (3). 低温时(800℃), 固硫反应对煅烧速率的影响较大; 温度升高(900℃), 固硫反应对煅烧速率的影响减弱; 温度达到1000℃, 固硫反应对煅烧速率无影响。流化床燃烧温度通常在800-1000℃范围内, 因此在选择固硫剂、考查固硫剂的煅烧特性、确定固硫剂的最佳运行工况时, 必须考虑固硫反应的影响。

符号说明:

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| d: 固硫剂颗粒粒径(mm) | DTG: 最大失重速率(mg/min) |
| G: 固硫剂样品重(mg) | ΔG : 固硫剂迅速煅烧的失重量(mg) |
| Rc: 固硫剂煅烧反应前锋半径(mm) | T: 反应温度(℃) |
| T_1 : 开始迅速煅烧点温度(℃) | T_2 : 迅速失重终结点温度(℃) |
| $T_{\max}$: 最大失重速率点温度(℃) | t: 反应时间(sec) |
| Δt : 固硫剂迅速失重段的时间(sec) | X_i : 固硫剂表面钙利用率(%) |

参考文献:

1. 虞建青, 石灰石固硫特性实验研究(硕士论文), 山东工业大学动力系, 1989
2. 陈祖杰、许炳松, 沸腾燃烧, 山东工业大学, 1991.
3. Ramachandran, P.A et al. A Single Pore Model for Gas-Solid Noncatalytic Reaction, AIChE J., 1977, 23, 353-364
4. Bhatia, S.K. et al. A Random Pore Model For Fluid-Solid Reaction : Application to the SO₂-Lime Reaction, AIChE J., 1981, 27(2), 226-234
5. International Critical Table, V. VII. 297
6. 王立真等, 固硫石灰石煅烧特性的热分析研究, 山东能源, 1992, 3, 11-15

注: 本研究得到省自然科学基金项目的资助。

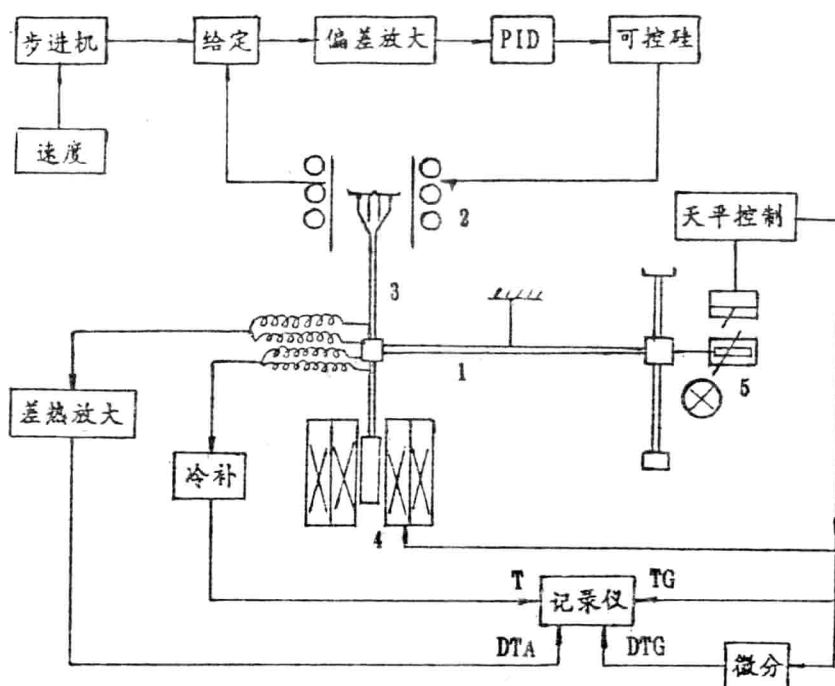


图 1 热重分析仪工作原理图
1. 天平 2. 炉子 3. 样品座组件 4. 力矩器 5. 传感器

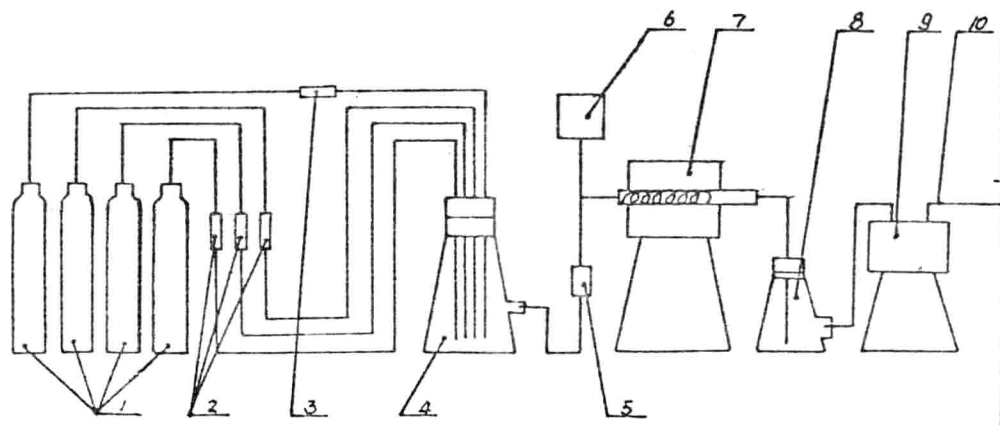


图 2 固硫实验装置系统图
1. 气体钢瓶 2. 流量计 3. 调节SO₂针型阀 4. 混合瓶
5. 流量计 6. DDL-102型SO₂自动测定仪 7. 双管式高温炉
8. 冷却瓶 9. 真空泵 10. 排气管

表1 固硫剂在热重分析炉中的燃烧特性实验数据

样品 种类	粒度 (mm)	升温速率 (°C/min)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	△G (mg)	△G/G (%)	△t sec	T _{max} (°C)	DTG (mg/min)	T (°C)	SO ₂ 浓度 (ppm)
北京 燕山 石灰 石	0.5-1.5	15	673	818	16.21	40.52	500	817	1.31	818	0
	0.5-1.5	30	832	927	15.8	39.7	325	906	7.34	927	2200
	0.5-1.5	30	845	907	15.68	39.15	380	900	5.92	907	4000
人互 固硫 剂	0.2-0.5	15	749	853	11.48	28.7	465	847	2.83	853	0
	0.2-0.5	20	759	886	11.3	28.25	235	858	2.87	935	0
	0.2-0.5	30	765	806	11.43	28.57	965	804	1.37	806	0
	0.2-0.5	30	825	856	9.6	24.21	450	856	2.03	856	1500
	0.2-0.5	30	855	884	10.01	25.02	225	874	5.1	884	3000
北京 大成 水泥 厂石 灰2"	0.5-1.5	15	623	818	16.3	40.74	485	815	1.32	818	0
	0.5-1.5	15	810	902	15.92	39.8	335	882	2.79	904	2200
	0.5-1.5	15	845	898	15.8	39.0	410	898	2.57	902	4000

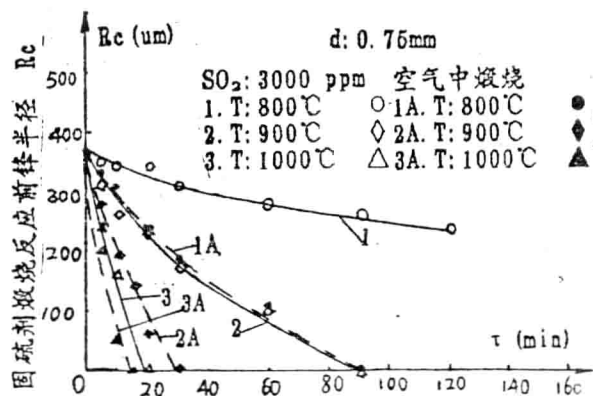


图3 燃烧反应前锋半径随时间的变化曲线

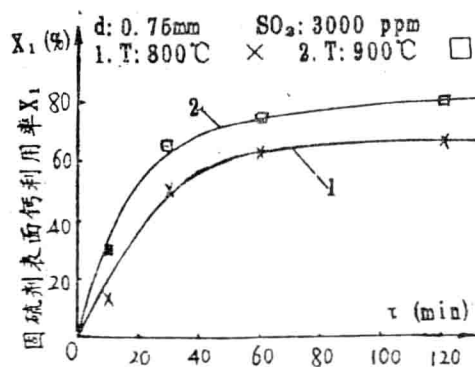


图4 表面钙利用率随时间变化曲线

煤粉着火非稳态统一模型

姚强 周俊虎 邱瑜 涂建华 刘建忠 曹欣玉 岑可法

浙江大学热能工程研究所

摘 要

现有的煤的着火模型都存在通用性差的缺陷,不能同时简单地分析着火机理和确定着火温度。本文提出了能联系单颗粒着火与群体着火的非稳态模型,以分析不同着火条件下,煤的着火机理和着火温度。本模型的基本特点是,引入有限气体空间的假定,考察有限空间内的升温,确定着火条件和参数,并以此反映不同浓度的颗粒群的着火。通过对辐射换热条件下煤粉着火的计算,显示了本模型的优越性。它预测了不同条件下的着火机理、着火温度和着火时间,为工程设计提供了较为准确的着火温度数据,而这些结果正是现有着火模型所无法同时、准确获得的。

一 前言

长期以来,煤的着火机理存在单相着火和多相着火之争。^{[1][2]}坚持均相着火的研究者认为着火发生在颗粒周围的气相环境中,由煤的挥发份首先着火而引发整个煤粒的着火^[2]。坚持多相着火的研究者则认为煤的着火发生在煤粒的表面,并应用热力学着火理论确定着火的临界条件。^{[2][3]}而后人的大量研究表明^{[2][4]}煤的着火是均相着火和多相着火都可能出现,以何种方式着火主要取决于颗粒的大小与加热速度,并指出在一定条件下两种着火方式并存。图1为文献[5]提供的着火方式图谱。不同的着火方式其着火温度是不同的,而确定着火温度对于燃烧器的设计来说是至关重要的。现有的研究煤的着火机理模型都是针对大空间中单颗煤粒的,而煤的单颗粒着火显然是与煤粉群体的着火条件不同的。文献[6]指出,单颗粒煤不能着火的条件下,煤粉群体则有可能着火。

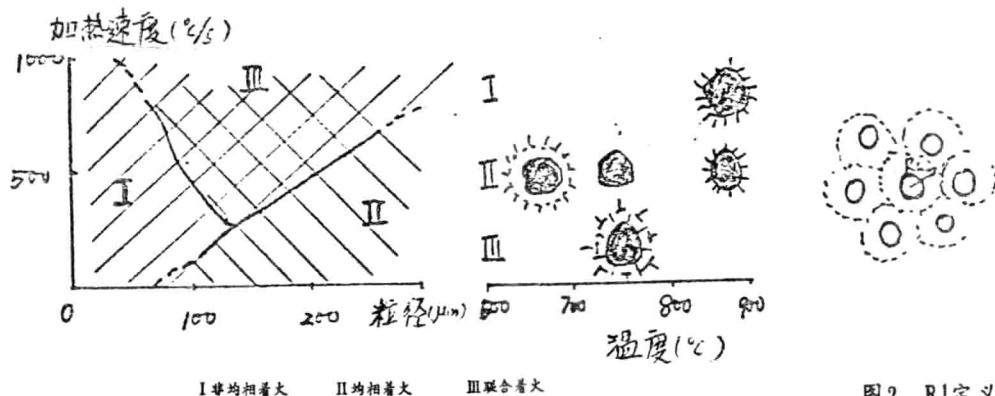


图1. 着火方式图谱

煤的群体着火模型并不多见。一般都是将煤粉体视为一个均匀的多相系统,一方面通过界面与周围环境进行换热,一方面煤粉群体发生热解和燃烧放热。应用 Semunov 的热力学着火理论,当系统满足:

$$Q_{\text{放}} = Q_{\text{散}}$$

$$\dot{Q}_{\text{火}} = \dot{Q}_{\text{火}}$$

$$\frac{d \dot{Q}_{\text{火}}}{dt} = \frac{d \dot{Q}_{\text{火}}}{dt}$$

时, 发生群体着火, 并由此确定该系统的着火温度。〔7〕〔8〕群体模型在一定程度上可以预测煤粉浓度与着火温度的关系, 如文献〔1〕指出

$$(\text{const}) T_i^{-1} = \frac{\lambda / r}{1 + R^2 D / (r^2 \sigma)}$$

其中 T_i 是着火温度, R 是群体半径, r 是颗粒半径, σ 是颗粒密度, D 是群体密度。可见随着群体密度 (类似于煤粉浓度) 的增大, 系统的着火温度将下降。但群体模型不能显示着火机理, 而且当作有界面的均匀系统的着火是不符合群体着火的实际情况的。

综上所述, 发展能反映着火实际情况的着火模型是很有必要的。要建立这样的模型, 就要将单颗粒着火的机理模型与群体着火的应用模型结合起来。为此, 本文提出了既反映着火机理, 又反映实际应用情况的着火模型, 称之为非稳态着火统一模型。

二 模型的基本思想与主要假设

本模型旨在在一个模型中, 全盘反映不同的着火机理, 并确定着火温度, 而且要能反映煤粉浓度对着火机理及温度的影响, 为点火器的设计提供可靠的数据。为此, 本文引入了有限控制体的概念。这样, 煤粉群体的着火就可以通过考察这个有限控制体的着火来分析。有限控制体是指单颗粒煤粉及其周围有限空间内的空气。煤粉浓度不同时, 这个有限空间的大小是不同的。假定有一小股煤粉气流, 喷入一大的空间中, 接受辐射热而着火。如果煤粉浓度为 c , 粒径为 d_p , 则此控制体的半径为 (见图2)

$$R_L = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{T}{T_0 c} + 1}$$

在此有限空内, 存在变化着的温度分布、浓度分布等, 着火可能发生在气相中, 也可能发生在固体表面。由于着火前煤的失重是极小的, 因此可以忽略热解与化学反应的质量源对控制体的影响, 认为控制体的半径只随气相温度变化。

本模型的主要假设可以归纳如下:

1. 有限控制体内存在不稳态传热质;
2. 控制体与外界的换热只有辐射换热, 按单颗粒与空间的辐射换热公式计算换热量;
3. 挥发份与氧气的反应为一级反应。生成 CO_2 与 H_2O 的反应在整个控制体空间进行;
4. 煤粒表面存在固定碳的一步氧化反应, 生成 CO_2 ;
5. 控制体的界面具有固体壁面的作用, 传质为零, 传热则符合球体对流传热规律, 颗粒与气体间无相对运动。

三 模型的基本方程

根据前面的假设, 便可写出控制体的基本方程:

1. 浓度方程

$$4 \pi r^2 \rho_g \frac{\sigma f_i}{\sigma_t} = \frac{\sigma}{\sigma_r} (4 \pi r^2 D g_i P_g \frac{\sigma f_i}{\sigma_t}) - 4 \pi P_g \frac{\sigma (\mu r^2 f_i)}{\sigma_r} - 4 \pi r^2 \dot{W}_i$$

其中 ρ_g 是气相密度, f_i 是组分浓度, 可以是 f_{ox} , 也可为 f_v , μ 为微元界面气
体径向流速: $\dot{W}_i$ 是氧或挥发份的消耗速度。

径向速度可以按连续性方程求得:

$$\frac{\sigma}{\sigma_r} \rho g + \frac{1}{r} \frac{\sigma}{\sigma_r} (\rho g u r^2) = 0$$

浓度方程的边界条件为:

在 $t=0$ 时, $f_{ox}=0.23$ $f_v=0$

在 $t=\tau$ 时, 在 $r=r_p$ 处, $f_{ox,0} G_{tot,0} - D_{ox,0} \rho g \frac{\sigma f_{ox}}{\sigma_r} \Big|_{r_p} = \beta \dot{m}_c / 4 \pi r_p^2$

$$f_{v,0} G_{tot,0} - D_{v,0} \rho g \frac{\sigma f_v}{\sigma_r} \Big|_{r_p} = \dot{m}_F / 4 \pi r_p^2$$

$$\text{在 } r=R_L \text{ 处, } \frac{\sigma f_i}{\sigma_r} \Big|_{R_L} = 0$$

其中 $G_{tot,0}$ 是表面处的总质量流量

$$4 \pi r_p^2 G_{tot,0} = \dot{m}_c + \dot{m}_F$$

$\dot{m}_c$ 是焦炭反应速率, $\dot{m}_F$ 为热解速率, β 是氧碳当量

$$\text{质扩散系数 } D_g = D_{g,0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.75}$$

2. 颗粒能量方程

颗粒很小, 可以忽略内部温度分布。又由于一般情况下煤的水分不多, 况且在着火甚至热解之前就已蒸干, 因而可以忽略, 另外, 再忽略煤的热解热, 则能量方程内:

颗粒内能增量 = 气相导热 + 辐射热 + 碳燃烧热 + 质量焓

$$\text{颗粒内能增量: } H_t = 4/3 \pi r_p^3 C_p \frac{\sigma (T_p \rho_p)}{\sigma_t}$$

$$\text{气相导热: } H_1 = 4 \pi r_p^2 \lambda_g \left(\frac{\sigma T}{\sigma_r} \right) \Big|_{r_p}$$

$$\text{辐射换热: } H_2 = 4 \pi r_p^2 \epsilon_p \sigma (T_w^4 - T_p^4)$$

$$\text{碳燃烧放热: } H_3 = \dot{m}_c q_c / \beta \quad \beta = \frac{32}{12}$$

$$\text{质量焓: } H_4 = -T_p C_p (\dot{m}_c + \dot{m}_F)$$

其中, C_p 为平均比热, ρ_p 为颗粒密度, T_p 为颗粒温度, q_c 为燃烧热值, T_w 是辐射环境温度。

因此, 颗粒能量方程可写成:

$$4/3 \pi r_p^3 C_p \frac{\sigma (T_p \rho_p)}{\sigma_t} = 4 \pi r_p^2 \lambda_g \left(\frac{\sigma T}{\sigma_r} \right) \Big|_{r_p} + 4 \pi r_p^2 \epsilon_p \sigma (T_w^4 - T_p^4) + \frac{12}{32} \dot{m}_c q_c - T_p C_p (\dot{m}_c + \dot{m}_F)$$

3. 气相能量方程

忽略气体的辐射换热, 忽略气体与外界的对流换热, 则气相能量方程为:

微元内能增量 = 气相导热 + 气相反应热 + 质量焓

$$\text{内能增量: } Q_t = 4 \pi r^2 \rho g C_g \frac{\sigma T}{\sigma_t}$$

$$\text{气相导热: } Q_1 = \frac{\sigma}{\sigma_r} (4 \pi r^2 \lambda_g \frac{\sigma T}{\sigma_t})$$

$$\text{气相反应热: } Q_2 = 4 \pi r^2 W_v q_v$$

$$\text{质量焓: } Q_3 = 4 \pi \rho g C_g \frac{\sigma (u r^2)}{\sigma_r} + \sum_i 4 \pi r^2 C_i D_{g,i} \rho g \frac{\sigma f_i}{\sigma_r} \cdot \frac{\sigma T}{\sigma_t}$$

在 Q_3 中, 右边第一项是对流焓, 第二项为组分扩散焓, 可忽略。在 Q_2 中, q_v 是挥发分的热值。因此, 气相能量方程为:

$$4\pi r^2 \rho_g C_g \frac{\sigma T}{\sigma_t} = \frac{\sigma}{\sigma_r} (4\pi r^2 \lambda_g \frac{\sigma T}{\sigma_t}) + 4\pi \rho_g C_g \frac{\sigma (ur^2 r)}{\sigma_r} + 4\pi r^2 \dot{W}_v q_v$$

边界条件为:

$t=0$ 时, $T=T_0$.

$t=\tau$ 时, 在 $r=r_p$ 处, $T=T_p$

在 $r=R_1$ 处, $\frac{\sigma T}{\sigma_t} \Big|_{R_1} = 0$ (纯辐射环境)

或 $-\lambda_g \frac{\sigma T}{\sigma_t} \Big|_{R_2} = \frac{N_j \lambda_g}{2R_2} (T_f - T_{R2})$ (对流辐射环境)

$N_u = 2 + 0.69 Re^{0.5} Pr^{0.33}$ T_{R2} 为界面温度

4. 煤的热解与气相反应

煤的热解采用平行反应模型

$$\frac{dv}{dt} = (V^\infty - V) (\alpha_1 K_{v1} \exp(-E_{v1}/RT_p) + \alpha_2 K_{v2} \exp(-E_{v2}/RT_p))$$

$$\dot{m}_v = \left| \frac{dv}{dt} \right|$$

气相反应采用一级反应的Arrhenms公式:

$$\dot{W}_v = \rho_p^2 f_{ox} f_v K_v \exp(-E_v/RT)$$

$$\dot{W}_{ox} = \beta \dot{W}_v \quad \beta' \text{与煤种有关.}$$

5. 焦碳反应

认为煤质均匀, 焦碳与灰分均匀分布。焦碳的反应为生成 CO_2 的一步的反应, 并受动力-扩散联合控制。煤的热解和反应过程中, 粒径不变, 密度改变。

焦碳的反应速率为:

$$\dot{m}_c = 4\pi r_p^2 \cdot \frac{12}{32} \cdot \rho_g f_{ox} \cdot o / \left[\frac{1}{K_c \exp(-E/RT_p)} + \frac{2r_p}{Nud_o (T/273)^{1.75}} \right]$$

联立以上各方程, 便可求出温度分布, 气相组分分布, 颗粒失重等。从而确定着火温度和时间。各输入参数均为长广煤的实验数据和按文献[6]选取的数据。

四 着火判据

着火判据是多种多样的。根据本模型的实际情况和计算结果, 本文以下列标准为着火判据:

1. 如果气相温度在这一点超过颗粒温度, 则表明气相已经着火。最高气温曲线与颗粒温度曲线的交叉点, 即为着火点, 并以此确定为均相着火方式, 交叉点即为着火温度。

2. 如果气相温度一直略低于固相温度, 即以固相温度曲线发生突变处为着火点, 并以此确定为多相着火。

3. 对于介于两者之间的情况, 即气相温度在较高温度下会超过固相温度, 而在此之前, 固相温度已经大幅度上升, 但由于上升速度不如气相的快, 因此较难确定具体的着火点。可人为规定焦碳放热速率与挥发份放热速率在较高温度下相等时的温度为联合着火的着火温度。低温下的相等点, 显然不是着火点。

三种着火方式的判别见于图3、4、5。

五 计算及其讨论

本模型通过数值计算, 即可得到大量有意义的结果。所用煤种为长广煤 ($V_f = 26\%$ $C_f = 38.4\%$)。

1. 温度经历与失重

图3、4、5分别是不同条件下计算所得的颗粒及气体的温度与失重曲线。从图中可以看出不同的粒径与加热条件下, 煤粒呈现不同的着火方式。对一定的