

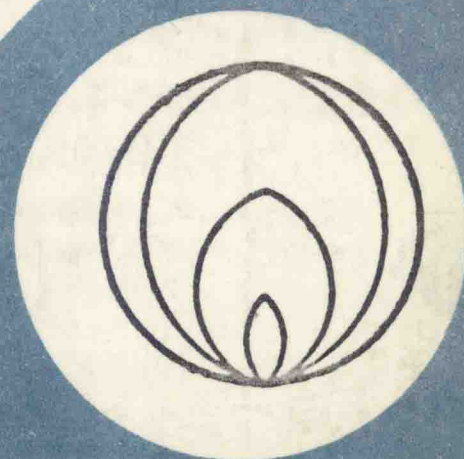


中国工程热物理学会

燃烧学学术会议论文集

一九九一

镇江



燃烧学术会议

目 录

I. 煤的燃烧特性

1. 含碳酸盐多灰分燃料的燃烧动力学试验研究
康齐福 旋正伦 顾 勃 王超群 余兆南 I - 1
2. 对流炉中大煤粒挥发分析出规律的探讨
杜冠洲 孙云凤 李淑英 刘相宜 I - 9
3. 大气环境中添加剂碳酸钠对碳粒燃烧规律的影响
张佳心 吕晓权 I - 17
4. 燃烧过程中颗粒的粒度和密度变化规律
李成之 吴少安 I - 23
5. 粉煤快速热解时硫的释出和转化
秦 彪 徐旭常 I - 31
6. 煤粉燃烧过程中 NO 生成特性
邓作波 路丕思 曹鹏飞 李景新 I - 37
7. 用电涡流式测重仪研究压力对煤的热解过程的影响规律
韩洪樵 刘 鹏 付维标 I - 45
8. 计算炭/碳粒在空气中燃烧速率的简单而通用的方法
付维标 张百立 I - 53
9. 碳/炭粒燃烧速率的通用计算方法
张百立 付维标 I - 63
10. 确定煤焦着火期间化学动力学参数的通用方法
付维标 曾姚芳 I - 71

I. 煤粉燃烧

1. 多环形逆向分布射流冷态流场的测量
赵惠富 I - 1
2. 应用空间相交组合射流优化燃烧过程减轻炉内结渣的试验研究
邓元凯 孙国俊 郑宗晖 徐方灵 芦建华 高海宁 I - 7
3. 液排渣粉煤平焰燃烧装置的研制与应用
4. 单角煤粉燃烧炉中两相煤粉射流着火规律与火焰稳定性的数学模型
郑远平 钱壬章 史学锋 I - 23
5. 单角煤粉燃烧炉中煤粉着火与火焰稳定性的数值模拟
郑远平 钱壬章 史学锋 I - 31
6. 开缝钝体速度场的 PDA 测量及热态试验研究

钱壬章 史学锋 肖平华 张志国 刘诗楼	I — 39
7. 一维炉高浓度煤粉燃烧试验研究	
徐明厚 田 翔 钟文英 胡平凡 韩才元	I — 43
8. 电站锅炉炉膛传热数值计算方法的研究——反应器网络综合模型	
韩晓海 章明川	I — 49
9. 掺加粉煤灰提高含钙脱硫剂的烟气脱硫率的实验研究	
庞亚军 施学贵 徐旭常 阎德中	I — 57
10. 双侧部分切向进气管式突扩燃烧室中冷态流场及燃料浓度场实验研究	
赵会全 李荣先 廖昌明 王向东 周力行	I — 63
■. 型煤燃烧	
1. 工业型煤燃烧性能的实验评估	
王 方	■ — 1
2. 炉前成型型煤灰渣的综合利用	
刘建忠 蒋美丽 曹源泉 张学宏	■ — 9
3. 型煤固硫特性的试验研究	
路春美 邵延玲 许炳松	■ — 17
IV. 流化床燃烧	
1. 增压流化床燃烧(PFBc)长时间运行的试验研究	
章名耀 刘前鑫 陈祥荣 时铭显 沈湘林 蒋守国 李福安 赵以钰	
李大骥 唐楚明 金保升 赵长遂 蒋连武 姚志彪 袁一卿 杨明珍	IV
2. 燃煤循环流化床燃烧的综合数学模型: I 试验结果与理论的对比	
骆仲决 岑可法 倪明江 程乐鸣 李绚天 方梦祥	IV — 11
3. 燃煤在循环流化床燃烧的数学模型: I 理论模型	
骆仲决 岑可法 倪明江	IV — 19
4. 煤在常压鼓泡流化床中燃烧过程的综合数学模型	
严建华 倪明江 岑可法	IV — 27
5. 燃用稻壳流化床流体动力特性的研究	
方梦祥 骆仲决 陈 飞 倪明江 程乐鸣 李绚天 岑可法	IV — 37
6. 增压流化床燃烧及脱硫数学模型	
荣德刚 金保升 章名耀	IV — 45
7. 270 吨/时鲁奇循环床锅炉仿真研究	
徐向东	IV — 53
8. 草浆黑液直接碱回收的流化床燃烧试验研究	
黄 龙 王耀骏 许炳松	IV — 61
9. 煅烧石灰石硫盐化模型	
李绚天 岑可法 倪明江 骆仲决	IV — 73

V. 水煤浆燃烧及其它

1. 用新型高效燃烧器对滚筒式沙、石加热炉进行技术改造
张孝廉 赵建强 孙秀婵 韦明罡 封灵芝 周 民 V-1
2. 声波烧嘴不结焦的机理分析
钟高琦 母立伟 王淑静 V-7
3. 小功率热气机用的生物质气化燃烧系统
叶经纬 江淑琴 V-15
4. 高粘度液体燃料 Y 型喷咀的雾化机理及其雾化性能的研究
谢名湖 吕德寿 冯国华 凌柏林 赵 虹 V-23
5. Y 型雾化喷咀的流量计算方法
赵 虹 谢名湖 吕德寿 冯国华 凌柏林 V-31
6. 撞击式多级雾化水煤浆喷咀的研究与开发
黄镇宇 任建兴 李 平 曹欣玉 姚 强 赵 翔 刘建忠
冯 晓 葛林甫 岑可法 V-39
7. 水煤浆管道输送的 f -He-Reb 图
吴钢玮 王世均 V-45
8. 水煤浆管道输送的管道磨损预测及流动分析
夏德宏 徐文利 王世均 V-51
9. 水煤浆在圆管内流动动能修正系数的确定方法
孟令杰 孔 珑 V-59
10. 工业与电站锅炉水煤浆燃烧器的研究与发展
姚 强 曹欣玉 黄镇宇 赵 翔 刘建忠 陆华良 郑启权 岑可法 ... V-67
11. 水煤浆的火炬燃烧特性的研究
曹欣玉 陈国顺 姚 强 赵 翔 黄镇宇 刘建忠 任建兴 岑可法 ... V-75
12. 沥青水浆工业燃烧试验
马人熊 杨金生 张培元 王泉水 V-83

VI. 火焰传播及其它

1. 受限空间中不同燃烧状况间的转变临界
姜冯辉 霍 然 VI-1
2. 1 万 2 千伏直流高压电场对火焰传播速度影响的研究
张佳心 任晓丽 VI-9
3. 摩擦和撞击火花引燃机理初步研究
龚允怡 朱海林 徐万东 任隆良 冯 VI-15
4. 高压静电改善汽油机燃烧过程的试验研究
夏来庆 黄海宇 金 辉 VI-23
5. 甲醇/汽油(70")和甲醇/汽油/水——空气层流火焰传播速度实验研究
张佳心 林世家 VI-29

6. 甲醇、乙醇——空气混合物层流火焰传播速度的实验研究	
杜德兴 Law, C. K.	VI — 35

VI. 燃烧过程数值计算及火灾

1. 喷腾旋风炉中喷腾段三维湍流回流流动数值模拟	
杜文漪 钟学智 黄晓晴 周力行.....	VI — 1
2. 流体流动的二次压力修正算法	
许成岗 严传俊.....	VI — 9
3. 正交曲线贴体坐标在热圆柱烧流问题中的应用	
陶正文 汪 箭 汪前喜 范维澄	VI — 17
4. 细长圆柱形燃烧室流场的数值计算与实验研究	
徐进良 陈听宽	VI — 23
5. 油面燃烧过程的数值模拟	
王 晓 汪 箭 范维澄	VI — 31
6. 一种新的火灾模拟方法——场区模拟方法	
徐 韬 汪 箭 范维澄	VI — 37
7. 烟气顶蓬射流温度场和速度场的分析计算	
袁理明 霍 然 陈 莉	VI — 41
8. 油池火蔓延过程的数值模拟	
汪 箭 范维澄	VI — 47
9. 飞机航火灾蔓延的数值计算	
鄢正华 范维澄	VI — 51
10. 低强度地表火蔓延规律的室内试验研究	
王清安 程详之	VI — 57
11. 木纹方向对木材着火性能的影响	
王海晖 王清安	VI — 65
12. 小型森林火灾火险计算器的理论模型	
崔 锴 王清安	VI — 71

VII. 燃烧测试技术及其它

1. 激光诱导荧光光谱燃烧测温技术研究	
张江波 王仕康 史绍熙.....	VII — 1
2. 火焰电子温度的测量	
张佳心 相宝才.....	VII — 7
3. 发光火焰温度的多色测试原理	
程晓舫	VII — 13
4. 用形状因子法对应态原理预测液化天然气密度	
游立新 顾安忠	VII — 19

5. 颗粒对燃烧电离气体导电性影响的进一步实验研究	
陈 熙 郅殿福	Ⅶ—25
6. CSTR 反应器中 $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ 反应的定态分析	
曾 丹 阎克平	Ⅶ—31
待选:	
粉尘爆炸泄压研究	王宝兴 张银花

含碳酸盐多灰分燃料的燃烧动力学试验研究

康齐福 施正伦 顾勤 王超群 余兆南
(浙江大学)

摘 要

含碳酸盐多灰分燃料的燃烧是工业生产过程中一种常见现象。本文介绍了作为该种燃料的代表——水泥生料球的差热分析结果,提出了它在非等温燃烧中的整个物理化学反应过程及其有关因素的影响,采用计算技术进行优化计算得到了反应机制和其反应动力学参数。

一. 前言

在工业生产过程中经常碰到含碳酸盐的多灰分燃料的燃烧化学反应过程,最有代表性的是水泥熟料煅烧。在大中型水泥生产中是煤、石灰石、粘土质和少量校正原料按一定比例混合磨细的生料粉在回转窑中煅烧。在小型水泥生产中由原来煤球或块煤与水泥白料球(由石灰质、粘土质和少量校正原料按一定比例配成磨细的生料粉所成的小球)在立窑中混合煅烧发展到现代用水泥黑料球在立窑中的煅烧。这些黑生料粉和球实质上就是含碳酸盐的多灰分燃料。此外,实际中还会碰到含碳酸盐的固体燃料(煤、页岩等)在燃烧设备中的燃烧等等。这些含碳酸盐的多灰分燃料的物理化学过程动力特性和煤的燃烧过程与碳酸盐分解反应过程互相之间的影响等问题,至今研究报导不多,本文介绍了水泥生料粉和球在热天平中所进行的差热分析结果及其由此而求得反应机制和动力学参数。

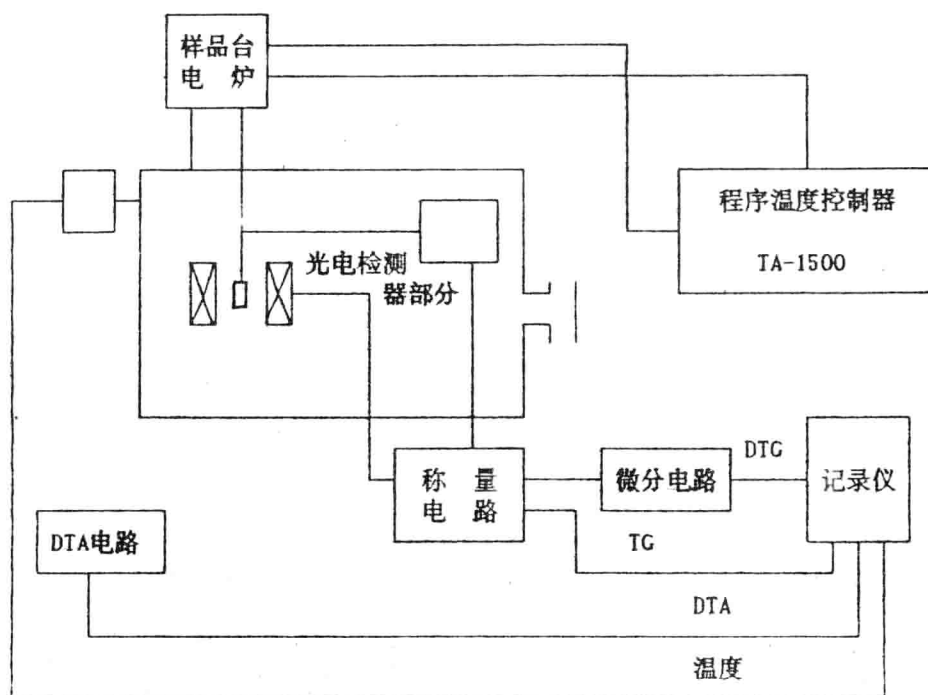


图1. TGD-500RH示差热天平原理框图

二. 试验概述

我们选用不同重量,不同直径的水泥黑生料球与粉在从日本进口的采用红外加热技术的TGD-500RH示差热天平及其配套的DPS-3B数据处理机上进行了TG、DTG、DTA分析。TGD-500RH示差热天平的原理框图见图1。试验是在仪器所许可范围内以不同的加热速率(30℃/分、50℃/分、80℃/分)从室温升到1100~1175℃并在相应的最高温度下维持2.5~5分钟条件下进行。同时对某些试验工况试样在热天平燃烧过程中所排出的气体进行取样,用气相色谱仪分析其氧和二氧化碳的含量,籍以进一步论证反应过程特性。同时还选用重量一定的水泥白料球在每分钟30℃的加热速率下进行了TG、DTG、DTA分析,与水泥黑料球的分析结果相比较可以了解料球中煤的存在对碳酸钙分解反应的影响。

三. 差热分析结果

试验中所得到的水泥黑料粉与球和水泥白料球的典型差热分析曲线见图2~4。根据差热分析曲线所得到的整个物理化学过程的特征值见表1。由此可得到如下结论:

1. 水泥黑料粉和球的所有分析曲线反映出共同特征是:从室温加热至 T_1 有微量的失重和微小的吸热,在此之后一段温度范围内不出现失重和热效应现象;自 T_2 开始失重和放热,随着温度的提高失重率越大,放热率也越高;到 T_3 失重率和放热率都达到最大值,自 T_3 之后失重率和放热率都相应减小,到 T_4 出现转折,失重和放热率暂停一下后急剧增大,到 T_5 失重率和吸热率达到最大;其后失重率和吸热率又降低至 T_6 以后不再失重,而吸热率在暂停一下后又微微增大。以图2为例, T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 T_6 分别为110℃、296℃、574℃、715℃、818℃和859℃,至 T_1 失重2%, T_1 至 T_4 失重28%左右, T_4 至 T_6 失重20%。而料球配比组成,水分占1.5%,煤中的挥发份占7.54%,固定碳占19.12%,碳酸钙含量为47.16%,分解析出的 CO_2 占20.75%,总烧失量为48.91%。图2b示出了在反应过程所释出的废气中前后出现的 CO_2 含量的二个高峰及与之相对应的 O_2 含量的二个低谷。 CO_2 含量的前一个高峰(3%)比后一个地谷(17.5%)更低。这是由于前一个低谷含氧量的降低不仅由于 CO_2 含量的提高,而且还由于氧量的消耗所致。这充分证明在这类加热速率下,水泥黑料球(粉)的整个反应过程基本上可以分为前后二个过程:煤的燃烧过程和碳酸钙分解过程。

2. 它们的整个物理化学过程可分为下列几个阶段:水分蒸发阶段(从开始加热到 T_1)、煤的燃烧阶段(包括挥发物的析出燃烧与固定碳燃烧阶段以及微量的碳酸镁分解,从 T_2 至 T_4)、碳酸钙分解阶段(从 T_4 至 T_6)。在 T_6 之后不再出现失重但出现微弱的吸热率增大,这是由于石灰质与粘土质组分间通过质点的相互扩散发生固相反应所致。

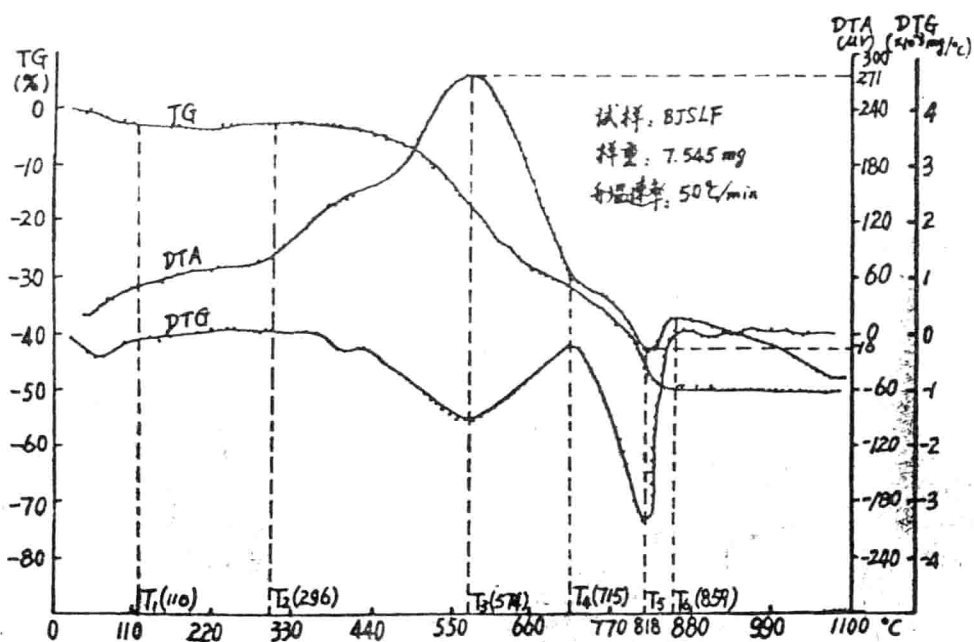
3. 只有达到一定的温度之后,碳酸钙才开始分解,其开始分解温度虽然高于煤的燃烧温度,但一旦到达分解温度之后其平均分解速率大于煤的燃烧效率。

4. 升温速率(即料球的加热速率)对煤的燃烧和碳酸钙反应过程都有影响。表1的序号2与序号3、序号5与序号4,样重和直径可以认为一样只是升温速率不同,2号与5号为50℃/分,3号与4号为30℃/分。比较它们的特征值知:①除二者的 t_1 相差无几外,反应过程的其余特征值就不大一样,序号2与序号5的 t_2 、 t_3 、 t_4 、 t_5 、 t_6 都分别比序号3和序号4短得多,升温速率快的煤的燃烧速率和碳酸钙的平均分解速率比升温速率慢的快得多,因而,燃烧同样重量的煤或分解同样重量的碳酸钙所需要的时间就短得多。在试验过程中的升温速率范围内,碳酸钙的分解速率随升温速率的加快而高得更快。②随着升温速率的加快出现放热峰和吸热谷的间隔时间缩短,放热峰值与吸热谷值之差减小。这是由于碳酸钙分解速率比煤的燃烧速率随升温速率的加快而提高更快,所增加的燃烧放出的热量的一部分用于碳酸钙分解所致。以此可以推测加热速率的增大在极限情况下,放热峰与吸热谷将同时出现,此时净放出的热量将最大。在其它条件相同情况下,所产生的内部冲力也最大,料球最易爆裂破碎。同时,由于碳酸钙分解过程随加热速率的提高要比煤燃烧来得快,因而此时的碳酸钙因分解所引起的失重率比煤燃烧所引起的失重大,故内部冲力的形成更多的是由于碳酸钙的剧烈分解所致,且料球中碳酸钙的分解可在几分钟内完成。这些与水泥黑生料球在立窑明火操作时发生炸球的现象相一致,证明了上述分析的正确性。

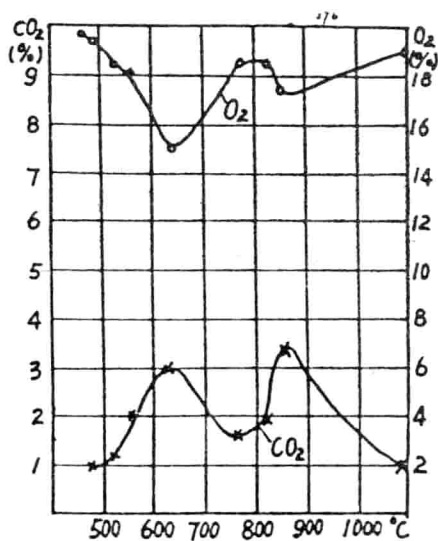
5. 重量与直径对反应过程的影响也是显而易见的。表1中序号5与序号2比,序号4与序号3比,即使重量增加不多但其特征值也有所不同。在相同的升温速率下,重量大的料球与重量小的料球相比,前者煤的平均燃烧速率和碳酸钙的平均分解率大,因而峰值和谷值的绝对值都大,这可解释为在热天平中氧化剂充足和流体动力特性良好,这样反应物的增加不影响反应速率的降低。

6. 根据表1数据可以推论:不同配方的料球在同一加热速率下其过程的特征值将会不一样。

7. 水泥白料球因为不含煤,显然只有碳酸钙分解过程。碳酸钙分解过程的热源不是象黑料球那样有来自外界的加热和本身的燃烧所放出的热量,而只依赖于外界的热源。这样,显然在其它条件相同情况下,白料球中碳酸钙的分解过程要比黑料球慢。



a. 差热分析曲线



b. 废气中的 O₂ 和 CO₂ 含量

图2. 水泥黑料球粉的差热分析曲线和废气中的 O₂ 与 CO₂ 含量

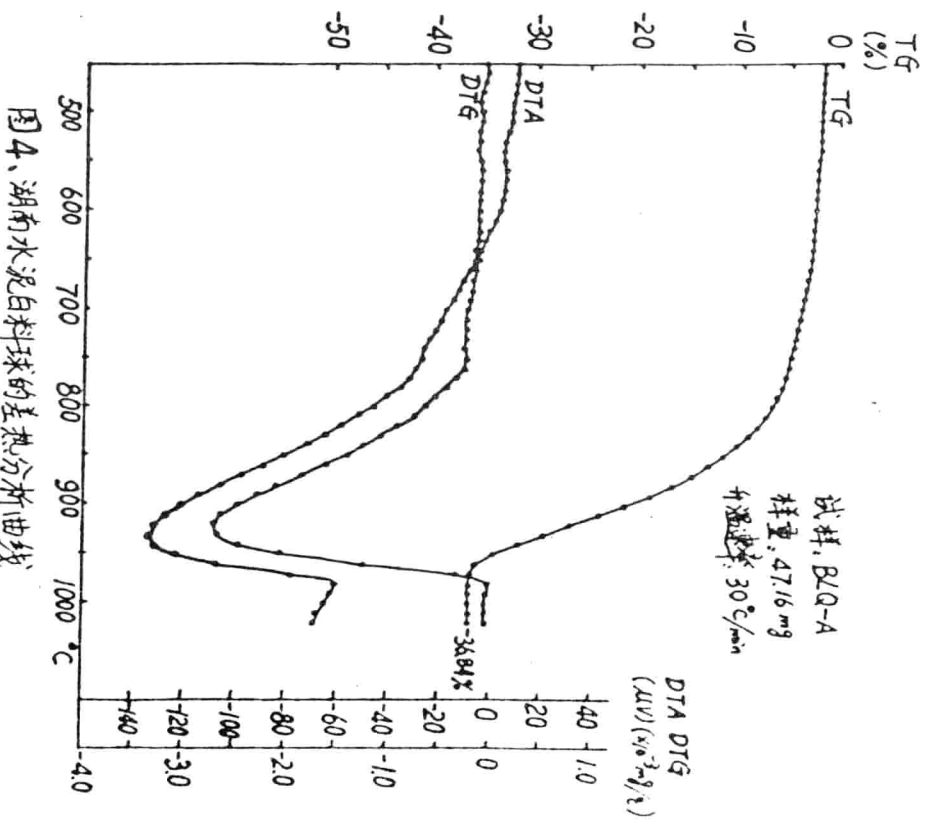
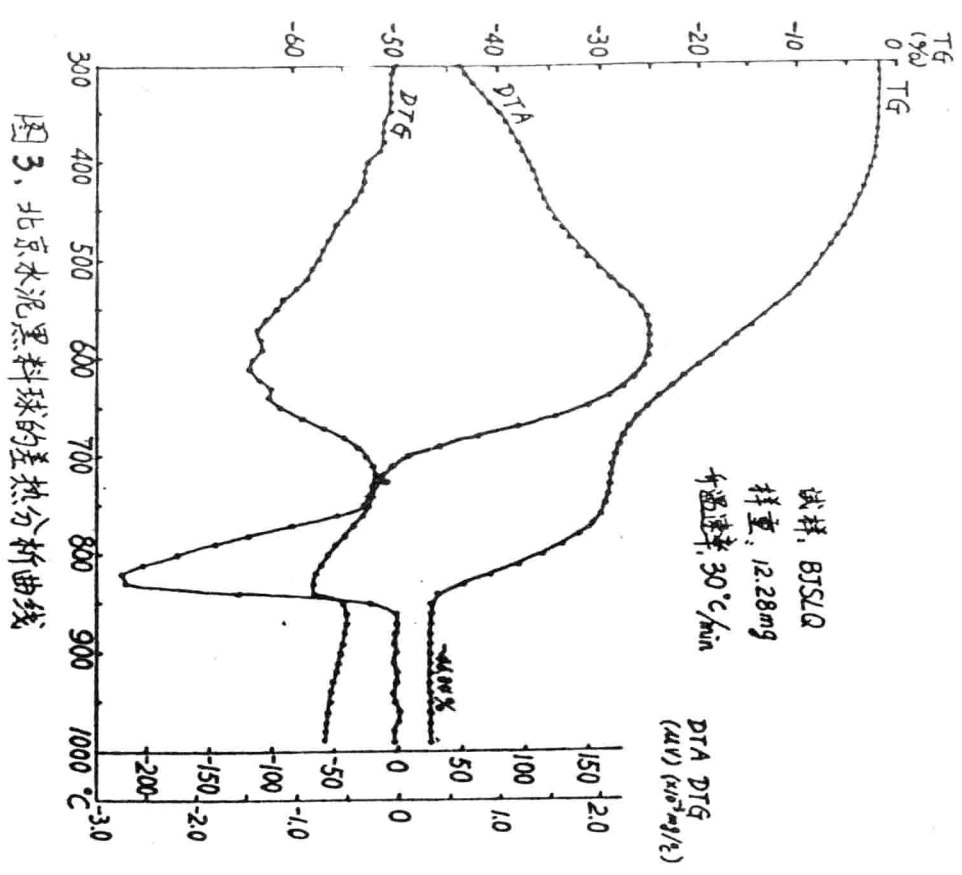


图 3. 北京水泥黑料球的差热分析曲线

图 4. 湖南水泥白料球的差热分析曲线

表1. 水泥黑生料粉、球和白料球的物理化学过程特征值

序 号		1	2	3	4	5	6
样 名		BJSLF	BJSLQ	BJSLQ	BJSLQ	BJSLQ	HNBLO
样 重 (mg)		7.545	10.17	10.11	12.28	12.19	47.16
直 径 (mm)		/	2.22	2.22	2.36	2.36	/
升温速率 (°C/分)		50	50	30	30	50	30
水分蒸发 结束	温度 T_1 (°C)	110	102	97	103	99	/
	时间 t_1 (分)	2.2	1.64	2.57	2.77	1.98	/
	失重率 $\Delta G_{0 \sim T_1}$ (%)	2.0	1.33	1.67	1.50	2.0	/
煤的挥发物开始 释出燃烧	温度 T_2 (°C)	296	284	274	280	301	/
	时间 t_2 (分)	5.92	5.68	9.13	9.33	6.02	/
煤燃烧反应最强烈	温度 T_3 (°C)	574	607	584	585	605	/
	时间 t_3 (分)	11.48	12.14	19.47	19.5	12.10	/
煤燃烧放热峰峰值 H_r (μV)		200	179	162	159.4	186	/
煤燃烧基本结束 碳酸盐开始分解	温度 T_4 (°C)	715	764	717	725	778	750
	时间 t_4 (分)	14.3	15.28	23.90	24.17	15.56	25
$T_2 \sim T_4$ 失重率 $\Delta G_{T_2 \sim T_4}$ (%)		28	27.47	26.33	27.5	29	5.0*
碳酸盐分解最强烈	温度 T_5 (°C)	818	842	817	824	851	925
	时间 t_5 (分)	16.36	16.84	27.23	27.47	17.02	30.83
碳酸盐分解吸热谷谷值 H_g (μV)		-87	-107	-63	-106	-124	-134
碳酸盐分解终止	温度 T_6 (°C)	859	874	851	860	879	980
	时间 t_6 (分)	17.18	17.58	28.37	28.67	17.58	32.67
$T_4 \sim T_6$ 失重率 $\Delta G_{T_4 \sim T_6}$ (%)		20	17.2	17.94	19.34	16.25	31.84
总失重率 ΔG_z (%)		50	46	45.94	48.39	47.25	36.84
煤燃烧时间 ($\Delta t_{m,r}$ (分))		8.38	9.6	14.77	14.83	9.54	/
碳酸钙分解时间 ($\Delta t_{c,r}$ (分))		2.88	2.20	4.47	4.5	2.02	7.67
煤燃烧平均速率 $\bar{w}_{m,r}$ (mg/分)		0.252	0.291	0.180	0.228	0.371	/
碳酸钙分解平均速率 $\bar{w}_{c,r}$ (mg/分)		0.524	0.795	0.406	0.528	0.981	1.958
放热峰及吸热谷间隔时间 Δt_r (分)		4.88	4.70	7.76	7.97	4.92	/
注: *为对应 T_4 的失重率							

四、反应机制及其动力学参数

近几年来,不少研究者利用热分析以各种不同方法来寻求反应机制和确定反应动力学参数,取得了不少进展,对固相反应提出了多种微分和积分形式的动力学函数及机制[1,2,3,4,5,6]。这些研究结果主要针对纯物质的反应。对于我们所研究的水泥黑料球和白料球这类由多种物质组成的混合体,尚未见到相应报导。我们试图应用上述的热分析结果来寻求这些物质的反应机制及其动力学参数。

一般固相反应过程的动力学方程为:

$$\frac{d\omega}{dt} = K \cdot f(\omega) \quad (1)$$

$$F(\omega) = \int \frac{1}{f(\omega)} d\omega = Kt \quad (2)$$

式中: ω —— 固体反应转化率, $\omega = \frac{\text{某物质已反应重量}}{\text{某物质原始重量}}$

K —— 反应速度常数,按Arrhenius公式:

$$K = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

t —— 反应时间(s)

$f(\omega)$ 、 $F(\omega)$ —— 分别为反应机制的微分式和积分式。

根据热分析的TG曲线可以求得:

$$\omega = \frac{TG - TG_0}{TG_{\max}} \quad (4)$$

式中: TG_0 —— 某物质未反应时失重率(%);

TG —— 某物质在温度 T 时(即时间 t 时)的失重率(%);

$TG_{\max}$ —— 某物质反应结束时失重率(%)。

$$\frac{d\omega}{dt} = d\left(\frac{TG - TG_0}{TG_{\max}}\right)/dt = \frac{1}{TG_{\max}} \cdot \frac{d(TG)}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$$

按DTG的定义 $DTG = \frac{d(TG)}{dT}$ (%/°C)

并令 $\Phi = dT/dt$, Φ 为升温速率(°C/s)

则上式变为 $\frac{d\omega}{dt} = \frac{DTG}{TG_{\max}} \cdot \Phi \quad (5)$

由(1),(3),(5)式可得:

$$\frac{DTG}{TG_{\max} \cdot f(\omega)} = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT}$$

两边取对数得:

$$\ln\{DTG/[TG_{\max} \cdot f(\omega)]\} = \ln(A/\Phi) - E/RT \quad (6)$$

由此可利用热分析数据应用计算技术根据反应的物理模型来确定确切的反应机制和动力学参数 E 与 A 。

固相反应的现有模型主要有:①缩核模型,即反应从外界面开始随反应时间的增长不断向核心发展。②容积反应模型,即反应可在整个容积内进行,根据我们的试验结果,水泥料球中煤的燃烧和碳酸盐分解符合缩核模型。

针对试验情况从文献[5]和[6]所推荐的常用反应机制中选用下列两个反应机制(见表2),采用计算技术对黑料球和白料球在不同加热速率不同重量下取得的热分析数据应用(6)式进行优化计算,结果见表3。

由此可知:

1. 按反应机制1对料球的前段反应即煤的燃烧反应所取得的活化能与一般煤的活化能相接近,且相关系数最大。这表明料球中的煤燃烧反应用机制1来描述是合适的。

2. 黑料球中的后段反应即碳酸钙分解反应和白料球中的碳酸钙分解反应用反应机制2来描述,其相关系数最大。这表明用机制2来描述是合适的。表3中所提供的碳酸钙分解反应 E 值与 A 值按(3)式来计算它们在同一温度下的反应速度常数 K 值,可以发现它们的 K 值按白料球、湖南生料球、北京生料球顺序由小到大。这与它们成分中粘土质组分的增加和通常所说的粘土组分的增加会加速分解过程相一致,这又证明了用核机制来描述是合理的。

3. 黑生料球中碳酸钙的分解反应的活化能比煤燃烧反应的活化能高, 这表明前者需在较高温度下才能反应, 但频率因子A值, 分解反应比燃烧反应大得多, 致使在各自反应温度下的反应速度常数, 碳酸钙分解反应比煤的燃烧反应大, 即分解反应比燃烧反应快, 这与前面所说的热天平分析结果相一致, 又一次证明分别用机制1和2来描述是合理的。

表2. 优化计算中所采用的反应机制

代号	名 称	机 理	微分式 $f(\omega)$
1	Jander-Ginstling方程	三维扩散, 球形对称	$\frac{3}{2} \frac{(1-\omega)^{2/3}}{(1-\omega)^{1/3}}$
2		相界反应, 球形对称	$(1-\omega)^{2/3}$

表3. 各种物料反应机制和动力学参数优化计算结果

物料名称	反应过程 动力学参数 t_p (s)	反应过程 动力学参数 t_p (min)	煤的燃烧(反应机制1)			碳酸钙分解(反应机制2)		
			活化能E (KJ/mol)	频率因子A (1/s)	相关系数 R	活化能E (KJ/mol)	频率因子A (1/s)	相关系数 R
BJSLO	30	12.28	140.088	3.7785×10^5	0.9989	326.277	2.182×10^{13}	0.9966
		10.11	147.269	1.0119×10^6	0.9990	324.944	2.3614×10^{13}	0.9980
	50	12.19	115.713	5.495×10^3	0.9993	370.917	1.9003×10^{15}	0.9942
		10.17	133.960	9.042×10^4	0.9919	340.968	9.805×10^{14}	0.9962
HNSLO	30	12.11	145.420	1.1489×10^6	0.9921	332.567	3.3403×10^{13}	0.9953
		9.99	154.198	3.3969×10^6	0.9881	282.813	1.5293×10^{11}	0.9784
	50	12.08	136.876	2.5705×10^5	0.9982	312.642	2.7357×10^{12}	0.9997
		10.13	135.436	1.6159×10^5	0.9898	304.222	1.3562×10^{12}	0.9999
BLQ	30	54.42				207.741	3.873×10^5	0.9977
		47.16				200.733	1.856×10^5	0.9991
	50	59.69				191.894	6.4863×10^5	0.9980
		41.57				198.544	1.8252×10^5	0.9987

五. 结 论

1. 含碳酸盐的多灰分燃料(以水泥黑料球为例)在加热速率较低的非等温燃烧过程中整个反应过程基本上可分为前后二个过程:煤的燃烧过程和碳酸钙的分解过程.整个过程又可分为水分蒸发、煤的燃烧和碳酸钙的分解阶段.
2. 随着加热速率的提高煤的燃烧过程和碳酸钙分解过程逐渐靠近以至重叠.
3. 根据固相反应机制采用计算技术对热分析数据进行优化计算确定了适用于这种燃料中煤的燃烧反应和碳酸钙分解反应的机制及它们的动力学参数:活化能 E 和频率因子 A .
4. 碳酸钙分解反应的活化能 E 值和频率因子 A 值都比煤的燃烧反应大,这表明前者开始反应温度高于后者.但在各自反应温度下的反应速度常数 k ,碳酸钙分解反应大于煤的燃烧反应.当加热速率很大致使两个反应过程重叠时,则碳酸钙分解比煤的燃烧快,分解反应必将影响煤的燃烧.

六. 参考文献

1. J.M.Criado, *Thermochimica Acta*. 24. 186-189(1978)
2. J.P.Bagchi, et. al. *Thermochimica Acta*. 51. 175-189(1981)
3. L.Reich, et. al. *Thermochimica Acta*. 59. 247-249(1982)
4. A.B.Phadnis, et. al. *Thermochimica Acta*. 62. 361-367(1983)
5. D.Blecic, et. al. *Thermochimica Acta*. 60. 61-76(1983)
6. 李传儒 陈镜弘 <<热分析及其应用>>,科学出版社, 1985.

对流炉中大煤粒挥发分析

出规律的探讨

杜冠洲 孙云凤 李淑英 刘相宜

摘 要

本文研究了直径不同的肥城烟煤粒和阳泉无烟煤粒在温度 1173K、973K 的惰性对流炉中挥发分析出过程, 得出煤粒失重曲线。实验表明, 大煤粒挥发分的析出速率取决于煤种、热解环境温度和煤粒尺寸。文中建立了由 Anthony 热解动力学方程与煤粒能量方程、质量方程组成的大煤粒挥发分析出模型, 计算结果和实验对照表明此模型可用, 同时也指出, 对不同煤种的动力参数尚须进一步研究。

1、引言

煤挥发分析出规律对研究煤着火、燃烧稳定性、污染物的形成以及锅炉燃烧过程的数学模型有重要意义。近十几年来, 许多燃烧工作者对煤热解机理与挥发分析出规律进行了深入的研究, 概括出多种数学模型, 但只有很少的工作涉及到层状燃烧和沸腾燃烧所用的毫米级以上的大颗粒煤 [1]。本文试图通过实验测试和理论模型分析探索大煤粒挥发分析出的规律性。

大煤粒挥发分析出有与煤粉热解不同的特点, 其析出特性不仅依赖于煤本身的热解动力机制, 还依赖于煤粒温度时间历史以及挥发分在煤粒内的扩散和二次反应。Robert [2] 认为煤粒热解一开始, 挥发分迅即均匀溢满煤粒, 其析出速率只受扩散的控制, 热解反应速率和传热都不是控制因素, 显然不符合实际。傅维标等 [3] 提出的通用热解模型预测大煤粒挥发分析出简单适用, 但认为动力参数 E 、 K 只和热解环境温度有关这一假设尚缺乏足够的实际验证。本文通过分析实验现象和数据, 确定了影响大煤粒挥发分析出的主要因素, 并建立了由 Antgomy 无穷平行反应动力方程、大粒能量方程及质量守恒方程组成的大煤粒挥发分析出理论模型。

II、实验装置和方法

实验装置如图 1 所示。主体设备是一台型号为 SK-4-10 的管式电阻加热炉, 额定功率 4KW, 最高温度 1273K, 内径 60mm、高度 1000mm。炉尺寸比煤粒大得多, 能提供一个足够长的恒温实验段。用 KSW-4D-11 型温控器配 EU-2 铠装热电偶测量和调节温度。炉膛通氮气流造成惰性环境, 防止煤粒与氧发生表面多相反应。高压氮气经过氮气瓶的减压阀出来, 被三通分成两路, 一路经转子流量计、布风器与整流器均匀层流进入炉膛, 另一路进入冷却喇叭, 用于淬 试验中间从炉中取出的灼热煤粒, 隔绝氧气。煤颗粒由直径 0.5mm 的耐高温镍硅丝系住, 悬在热偶下 20mm 处加热。把整流器拿掉, 空

气在炉膛中自由对流，可以利用这一功能研究煤颗粒在空气中热解燃烧。

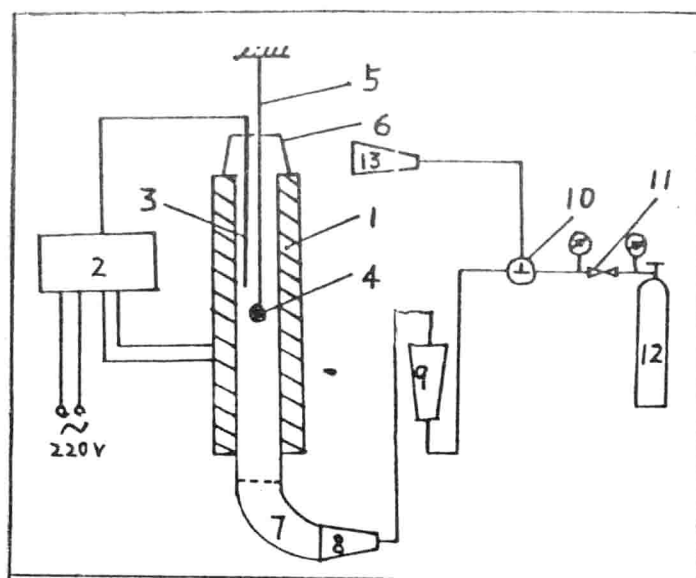


图1 实验装置原理图

1. 电阻炉, 2. 温度控制器, 3. 热电偶, 4. 煤试样, 5. 镍硅丝, 6. 屏蔽罩, 7. 整流器, 8. 布风器, 9. 转子流量计, 10. 三通阀, 11. 减压阀, 12. 氮气瓶, 13. 冷却喇叭

90~120 μ m 的煤粉掺入硅酸钠与水等粘结剂，用专门模具压成直径 20, 30mm 的煤球，送入干燥箱中烘干。硅酸钠在实验温度范围不发生化学变化，因此掺入硅酸钠相当于增大了灰分。打开电源，炉膛可在 1.5 小时左右达到平衡温度，此后通氮气 20 分钟排除炉膛中的空气，并在实验期间维持氮气流量不变。把已称重的煤球用镍硅丝系住，迅速置入恒温的惰性气流中加热。对质量相近的几个煤粒令其在挥发的不同时刻突然取出，放在冷却喇叭喷出的氮气流中淬冷、称重，失重即为挥发分析出量。用秒表记下煤球从放入炉膛到取出的时间。至此，可以描绘出挥发分析出量随时间增加的曲线。

III、实验结果与分析

每次实验变化一个因素：环境气氛为氮气和空气；氮气流量为 500, 800, 1000l/h；环境温度为 1173, 973K；煤粒直径为 20、30mm；煤种为肥城烟煤和阳泉无烟煤。煤工业分析见表 1。实验结果整理成煤粒失重百分数随时间的变化曲线，在这里失重百分数定义成失重量与初始可燃成分的比值。

表 1 实验煤种的工业分析

参 数 煤 种	V ^s	C ^s	A ^s	W ^s	V ^r
肥城烟煤	29.9	40.9	29.1	1.8	42.2
阳泉无烟煤	7.7	54.8	37.4	1.5	12.3

1、氮气流量的确定

实验中首先需要确定的是多大的氮气流才能在炉膛中间段形成一个热解的惰性环境。为此测定了煤颗粒在空气自由对流以及在不同流量的氮气强迫对流条件下的失重情况,结果见图2。在热解的初期,挥发分逸出速率较大,挥发分本身对煤粒形成一种屏蔽作用,使

氧分子到达不了煤粒表面,所以在初始阶段,氮气流量大小以及环境气氛对失重几乎无影响。但在热解的后期,挥发分逸出速率迅速下降到很低水平,这时候主要靠氮气流来隔绝冲淡氧,防止发生多相反应。从图中可以看到,氮气流量越大,屏蔽效果越好。不过,氮气流量从800l/h提高到1000l/h时,失重曲线不再发生变化。因此,在实验中采用氮气流量为800l/h。

2、热解环境温度对失重的影响

从图3可以看出热解环境温度对挥发分析出速率与总析出量的影响是很明显的。在热解的初期,环境温度高时,挥发分析出速率大。随着热解的进行,到3分钟之后,温度对速率的影响变小了。同时,热解温度高,挥发分总逸出量也大,这大概是由于高温时发生了

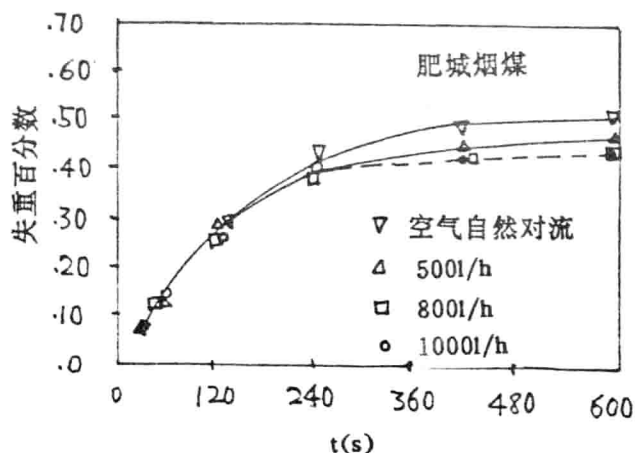


图2 环境气氛与氮气流量对失重的影响

$T_{\infty}=1173\text{K}$, $d_0=30\text{mm}$

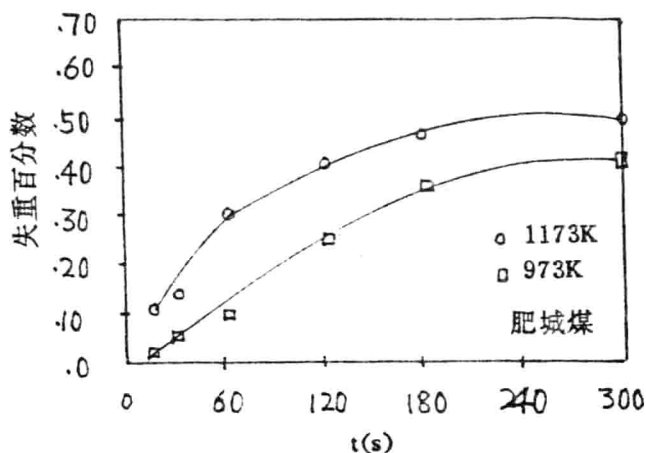


图3 温度对失重的影响

$d_0=20\text{mm}$, $Q_{N_2}=800\text{l/h}$