

Thermal Analysis Experiment and Combustion Principle Analysis of Corona Charged Pulverized Coal in Heaps

WeiJun Liu¹, Shuhua Zhang²

1. Mechanical Engineering College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai, 201620, China

2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai, 201620, China

1. lwj_1119@yahoo.com.cn, 2. zsh7474@yahoo.com.cn

Abstract: Many combustion experiments were finished by thermal analyzer. The igniting and burning regularity of charged pulverized coal comparison with original pulverized coal were evaluated comprehensively by ignition temperature, temperature of reached the fastest reaction rate, temperature of half burning-out for organic matter, burnout temperature, combustion characteristic coefficient. Experimental results confirmed the following conclusions: The ignition and combustion of positive corona charged pulverized coal are enhanced, the multiphase ignition and combustion of negative corona charged pulverized coal are decreased, the burning-out characteristics of charged high ash pulverized coal is reduced. In addition, based on the chemical bond theory, the change of charged pulverized coal surface chemical structure, this paper presents the theory of ignition and combustion for different polarity corona charged pulverized coal in heaps.

Keywords: pulverized coal; ignition; combustion; corona charge; thermal analysis

荷电煤粉的堆放燃烧试验与分析

刘伟军¹, 张书华²

1. 上海工程技术大学机械工程学院, 上海, 中国, 201620

2. 上海工程技术大学化学化工学院, 上海, 中国, 201620

1. lwj_1119@yahoo.com.cn, 2. zsh7474@yahoo.com.cn

摘要: 利用综合热分析仪进行燃烧试验, 从着火点、反应速度最快时达到的温度、50%有机质燃尽时的温度、燃尽温度和燃烧特性指数等方面试验结果, 综合评价不同煤粉荷电与否的着火与燃烧特性规律, 借助化学键理论和荷电后煤粉化学结构的变化, 分析不同极性荷电煤粉的堆放着火与燃烧机理。正极荷电煤粉强化着火和燃烧, 负极荷电煤粉弱化多相着火和燃烧, 荷电高灰分煤粉是不利于其燃尽的。

关键词: 煤粉; 着火; 燃烧; 电场荷电; 热分析

1 引言

中国是世界上少数几个能源以煤为主的国家之一, 也是世界上最大的煤炭生产国和消费国。中国2006年煤炭年产量约为24亿吨, 煤炭年消耗量约为23亿吨, 发电用煤约占50%, 因此, 在我国研发煤粉高效燃烧新技术尤其重要。尽管目前采用了各种新型的燃烧方式, 包括热回流技术、高浓度煤粉燃烧、有限空间内初期燃烧强化等, 但仍未令人满意^[1]。人们还在不断寻找高效燃烧方案, 如高温燃烧、脉动燃烧、

催化燃烧、超细煤粉燃烧等。而荷电后煤粉燃烧是本文提出的一种煤粉高效燃烧新方案。

煤粉颗粒荷电是指煤粉通过高压非均匀静电场的荷电作用, 使颗粒表面带有一定量的电荷^[2]。电场荷电导致煤粉颗粒处于不稳定的高能状态, 增强了其表面反应活性, 最终强化煤粉着火并加快了其燃烧反应速度。Haenel^[3]认为煤结构的主体是三维交联大分子网络, 网络间由氢键、范德华力等次价键力结合, 小分子通过次价键力镶嵌在大分子网络中, 在其结构中还含有部分无机物。构成主体三维交联大分子网络是缩合芳香环。煤的主体结构有两个特点: 首先, 在其

资助信息: 国家自然科学基金资助(项目编号 50476077)

结构中有大量的氢化芳环,在煤液化初期具有供氢活性,缩合芳香环结构单元之间交联键的主要形式是邻位 CH_2 ,还含有部分 CH_3 。根据煤粉化学反应机理,这些官能团是煤粉燃烧反应活性基团;其次,在其结构中含有 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 N 及 S 等电负性强,并含有孤对电子的官能团,在煤分子内和分子间存在着氢键、范德华力等次价键力。本文在煤粉颗粒荷电成功的基础上,进行了荷电后煤粉的堆放着火、燃烧试验研究与分析。

2 荷电煤粉的堆放燃烧分析与试验方法

2.1 荷电后煤粉的堆放着火与燃烧分析方法

煤粉堆放着火与燃烧特性存在多种分析方法,本文采用煤燃烧反应特征温度法^[4]和燃烧特性指数法^[5]。

煤燃烧反应的特征温度通常是指着火点(或着火延迟时间)、反应速度最快时达到的温度、50%有机质燃尽时的温度和燃尽温度。在其他条件相同情况下,不同特性的煤,着火点越低(或着火延迟时间越短),表明该煤着火越容易。反应速度最快时达到的温度、50%有机质燃尽时的温度,在某种程度上反映煤的燃烧速度快慢,而且两者的差异反映燃烧前后期燃烧速度的不同。燃尽温度,反映煤燃尽条件的要求,温度越低说明燃尽条件越容易达到。

煤的燃烧特性指数是反映煤的着火和燃尽的综合性指标。其值越大,煤的燃烧特性越佳。用下式表示^[9]:

$$S = \frac{(dW/dt)_{\max}^c \times (dW/dt)_{\text{mean}}^c}{T_i^2 \times T_h} \quad (1)$$

式中: S 为燃烧特性指数; $(dW/dt)_{\max}^c$ 为最大燃烧速度, %/min; $(dW/dt)_{\text{mean}}^c$ 为平均燃烧速度, %/min; T_i 为着火温度, $^{\circ}\text{C}$; T_h 为燃尽温度, $^{\circ}\text{C}$; $t_{\max}$ 为达到最大燃烧速度的时间, min。

2.2 荷电后煤粉的堆放着火与燃烧试验方法

本文中煤粉试样是由电动高速粉碎机磨成的不规则的细小煤粉颗粒,其颗粒粒度分布范围在 20~200 μm 之间,煤粉是以电场荷电为主实现荷电的。

试验煤样选择河南大峪沟无烟煤和广西高硫劣质烟煤。两种煤种(无烟煤-W;高硫烟煤-A)的工业分析及颗粒特性参数见表 1 所示。

Table 1 Physical parameters and industry analysis of coal
表 1 煤粉的工业分析与颗粒特性参数

煤种	C_{ar} (%)	W_{ar} (%)	A_{ar} (%)	V_{daf} (%)	堆积密度 (g/cm^3)	比电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
W	61.96	7.95	23.06	7.41	0.711	7.41×10^7
A	29.56	5.8	53.75	25.98	0.792	3.74×10^9

两种煤样由电动高速粉碎机粉碎,用标准筛振筛机进行筛分等工序制成,对平均筛分粒径分别为 63 μm ,进行干燥处理后封装于磨口瓶中备用。

荷电煤粉是通过自行设计的非均匀电场高压荷电器进行电场荷电的。负极或正极荷电煤粉是指煤粉流经直流高压负极或正极放电区而处理得到的煤粉。建议用带有正电性绝缘材料封装荷电后煤粉,并且在尽可能短的短时间内完成燃烧试验。本试验选用有机玻璃容器封装,采用 Al_2O_3 陶瓷坩埚进行试验,在装载荷电后煤粉样品时杜绝接触金属材料。

选择颗粒度相同的两种煤粉,进行有无荷电煤粉的对比性热分析试验,正极荷电煤粉是在日本产 TG/DTA6300 综合热分析仪上完成。煤粉样用量在 17-25mg 左右,平均粒径为 147 μm 。反应气氛为空气,流速为 200ml/min,升温速度为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温升范围为 35-1150 $^{\circ}\text{C}$ 。负极荷电煤粉是在瑞士产 TGA/SDTA851 差热-热重分析上完成。煤粉样用量在 33-35mg 左右,平均粒径为 63 μm 。反应气氛为氧气,流速为 200ml/min,升温速度为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温升范围为 50-1100 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 试验结果与分析

Zhang^[6]给出了煤粒着火特性强烈地取决于煤粒的三种布置方式:①单颗煤粒;②煤堆与煤层;③煤粉云。目前,煤的着火模式存在三种:均相着火、多相着火及均相-多相联合着火。根据 Juntgen 等人提出典型烟煤的着火模式图谱,在低加热速率(<10K/s)下,小颗粒煤粉(<100 μm)为多相着火,而大颗粒煤粉(>100 μm)为均相着火,当加热速率达到 103K/s 以上时,联合着火即成为唯一可能的着火方式^[7]。所以本文仅限于讨论煤粉层的堆放着火与燃烧,其应属于多相着火,而其燃烧过程是由煤粒燃烧分挥发份燃烧、碳粒非均相燃烧和燃尽三个阶段完成。

3.1 负极荷电煤粉的着火和燃烧对比性试验与分析

负极荷电煤粉与未荷电煤粉的对比性热分析试验

数据计算结果列于表 2 中。本文中图表的 W1、W2、A1 和 A2 符号，分别表示荷电后无烟煤、无烟煤、荷电后高硫烟煤和高硫烟煤。试验结果表明：

- (1) 负极荷电煤粉比未荷电煤粉的着火温度 T_i 高，较高挥发份和灰份煤的着火温度相差更大些。
- (2) 负极荷电的煤粉比未荷电煤粉的反应速度最快点温度 $T_{\max}$ 、50%有机质燃尽温度 T_{50} 及燃尽温度 T_h 高，表明着火、主燃及燃尽均向后推迟。

Table 2 Property parameters of combustion reaction for negative corona charged pulverized coal
表 2 负极荷电煤粉燃烧反应的特征温度及燃烧特性指数

项目及单位	A1	A2	W1	W2
T_i (°C)	423.3	402.0	487.3	476.7
$T_{\max}$ (°C)	434.0	412.7	498.0	487.3
T_{50} (°C)	455.3	424.2	512.3	495.8
T_h (°C)	860.7	839.3	852.5	796.7
$(dW/dt)_{\max}^c$ (%/min)	12.296	17.864	27.591	30.421
$(dW/dt)_{\max}^c$ (%/min)	1.440	1.595	2.964	3.322
$t_{\max}$ (min)	19.20	18.13	22.40	21.87
S ($\times 10^{-7}$)	1.15	2.10	4.04	5.58

注：烟煤 T_h 取 DTG=0.09%/min；无烟煤 T_h 取 DTG=0.015%/min

(3) 负极荷电的煤粉比未荷电煤粉的最快燃烧速度和平均燃烧速度均降低，高硫烟煤的最快燃烧速度降低高于无烟煤，无烟煤的平均燃烧速度降低高于高硫烟煤，这表明负极荷电对高硫烟煤前期燃烧速度影响更大，而对无烟煤后期燃烧速度影响稍大。

(4) 负极荷电的煤粉比未荷电煤粉的燃烧特性指数均减小，减小范围为 27.6%~45.2%，说明负极荷电对煤粉综合燃烧特性是起负面影响的，燃烧特性指数偏差大小表明，高硫烟煤较无烟煤受负极荷电影响更为显著。

造成以上结果的主要原因是：煤粉属于多相着火，主要决定于煤分子主体结构中的 CH_2 、 CH_3 基团活化，负极荷电煤粉减少了煤分子结构中的活性基团，使煤分子的化学反应活性减弱。此外，由于荷电产生的活性粒子吸附到无机物表面，会阻碍无机物中小分子的溢出。

3.2 正极荷电煤粉的着火和燃烧对比性试验与分析

正极荷电煤粉与未荷电煤粉的对比性热分析试验与计算结果列于表 3 和图 1、图 2 中。试验结果表明：

- (1) 正极荷电煤粉比未荷电煤粉的着火温度

有所降低。

(2) 正极荷电的煤粉比未荷电煤粉的反应速度最快点温度、50%有机质燃尽温度及燃尽温度都略有降低，而无烟煤较高硫烟煤变化更为明显些，这表明着火、主燃及燃尽均有所提前。

(3) 正极荷电的无烟煤粉比未荷电无烟煤粉的最大燃烧速度和平均燃烧速度均有提高，高硫烟煤的最大燃烧速度和平均燃烧速度均基本不变，这表明正极荷电对无烟煤的燃烧速度影响明显，而对高硫烟煤燃烧速度影响却较小。

(4) 正极荷电的煤粉比未荷电煤粉的燃烧特性指数均增大，增大范围在 10.5%~39.7%，说明正极荷电对煤粉综合燃烧特性具有强化作用，燃烧特性指数偏差大小表明，正极荷电对无烟煤较高硫烟煤强化效果更为显著。

Table 3 Property parameters of combustion reaction for positive corona charged pulverized coal
表 3 正极荷电煤粉燃烧反应的特征温度及燃烧特性指数

项目及单位	A1	A2	W1	W2
T_i (°C)	387.5	402.6	532.6	547.3
$T_{\max}$ (°C)	591.6	592.0	664.8	654.8
T_{50} (°C)	590.2	590.0	694.8	704.8
T_h (°C)	737.6	761.1	840.5	882.6
$(dW/dt)_{\max}^c$ (%/min)	5.032	4.997	7.474	6.342
$(dW/dt)_{\max}^c$ (%/min)	2.023	2.053	3.191	2.983
$t_{\max}$ (min)	27.86	28.46	31.28	30.84
S ($\times 10^{-7}$)	9.19	8.32	10.00	7.16

注：烟煤 T_h 取 DTG=0.088%/min；无烟煤 T_h DTG=0.013%/min。

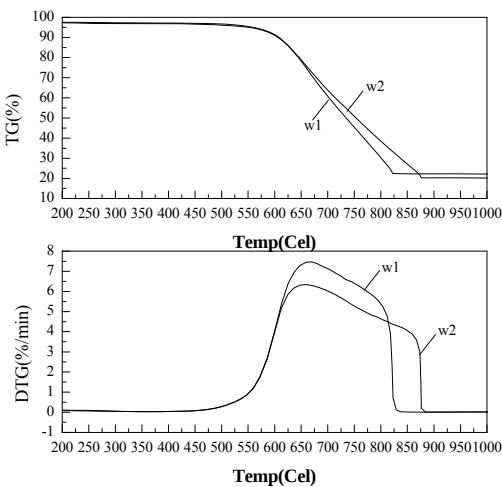


Figure 1. thermal analysis curves of positive corona charged pulverized anthracite

图 1 无烟煤粉正极荷电与否的热分析曲线

造成以上结果的主要原因,可以荷电后煤粉的碳粒非均相燃烧阶段和燃尽阶段的机理分析中得到合理解释。

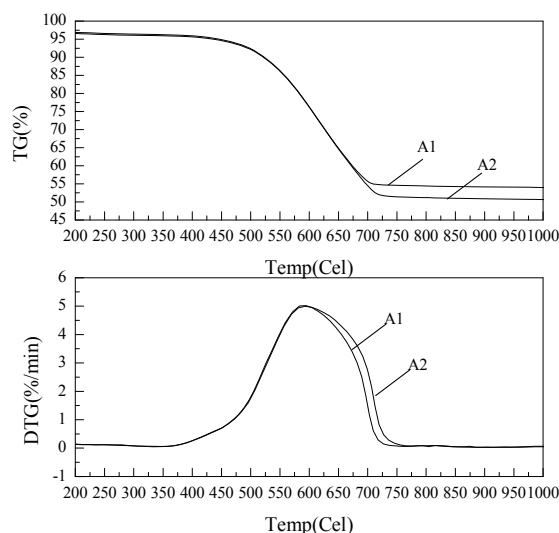


Figure 2. thermal analysis curves of positive corona charged pulverized bituminous coal

图2 高硫烟煤粉正极荷电与否的热分析曲线

正极荷电煤粉对碳粒非均相燃烧的影响可以从三方面考虑:一是,荷电煤粉过程使煤分子结构中的 CH_2 、 CH_3 基团活化,导致作为挥发份溢出参与第一阶段反应的量增多,残碳中气孔比未荷电和负极荷电的煤粉燃烧后的数量增多,这相当于增加了反应表面,根据表面效应,表面积越大反应活性越高。二是,从荷电后煤粉化学结构的变化分析得知,由于正离子和自由基削弱了煤分子的分子间作用力,使分子增加了其反应活性。三是,由于荷电煤粉时产生的活性粒子中存在 O 和 O_3 ,它们吸附在残碳表面,等于增加了气相氧化剂中氧的含量。在1070K时,碳与氧气、二氧化碳、水汽和氢气的反应速率比例关系约为: $10^5:1:3:10^{-3}$ [8]。可见氧与碳的反应对这一阶段的非均相反应起主要作用。就前两方面而言,对于负极荷电煤粉时,产生的 O_2 降低了煤分子结构中的 CH_2 、 CH_3 的反应活性,因此,对燃烧反应的影响恰好相反。

燃尽阶段:影响煤粉燃尽阶段的主要是煤结构中的无机物,无机物的含量越高,煤越不易燃尽。由于荷电产生的活性粒子吸附到无机物表面,会阻碍无机物中小分子的溢出,同时由于吸附作用,增加了无机物的质量,使无机物的成分在煤粉中所占的比例增加,

因此,荷电对高灰分煤粉的燃尽是不利的。

4 结论

(1) 荷电后煤粉化学结构的变化表现在:高能电子和活性粒子的碰撞能否使煤分子主体结构上缩合芳香环的 CH_2 、 CH_3 基团活化,是煤分子的化学反应活性增强与否的主要原因;高能电子和活性粒子对低分子物都有活化作用,而使他们成为激发态的分子、原子、自由基等活性粒子;电离产生的活性粒子部分吸附在煤粉中的无机物表面或孔隙中。

(2) 荷电后煤粉的逐步升温式强迫着火属于多相着火,其特性主要取决于煤分子主体结构中的 CH_2 、 CH_3 基团活化作用,正极荷电的煤粉能强化多相着火,而负极荷电的煤粉则弱化多相着火。

(3) 正极荷电煤粉过程中产生的主要活性粒子是 N^+ 、 N_2^+ 和 O^+ ,对荷电后煤粉的挥发份燃烧阶段和气固非均相燃烧阶段的化学反应均有强化作用,负极荷电煤粉对气固非均相燃烧阶段的化学反应却有弱化作用,荷电对高灰分煤粉的燃尽是不利的。

References (参考文献)

- [1] Han Caiyuan, Xu Minghou, Zhou Huaichun, et al. Combustion of Pulverized Coal[M]. Beijing: Science Press, 2001.7-8.
韩才元, 徐明厚, 周怀春, 等. 煤粉燃烧[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 7~8.
- [2] Chen Shuanzhu, Liu Weijun, Zhang Shuhua, et al. Experimental Apparatus Design of Pulverized Coal Charge and its Quantity of Electricity Measuring Test[J]. POWER SYSTEM ENGINEERING, 2008, 24(4):10-12.
陈拴柱, 刘伟军, 张书华, 等. 煤粉荷电试验装置设计及其荷电量测量. 电站系统工程[J]. 2008, 24(4): 10~12.
- [3] Matthias W. Haenel. Recent progress in coal structure research[J]. Fuel, 1992, 71(11):1211~1223.
- [4] Xie Kechang. Structure and Reactivity of Coal[M]. Beijing: Science Press, 2002. 408-409.
谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 408~409.
- [5] Sun Xuexin. Combustion Testing Technology and Method of Coal-Fired Boiler[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2002.80-81.
孙学信. 燃煤锅炉燃烧试验技术与方法[M]. 北京: 中国电力出版社, 2002: 80~81.
- [6] Dong-ke Zhang and Terry F. Wall. Ignition of coal particles: the influence of experimental technique[J]. Fuel, 73(7)(1994): 1114~1119.
- [7] Juntgen, H. and van Heck, K. H. Fuel Proc. Technol[J]. 1974,2: 407-414.
- [8] Fu Weibiao, Wei Jingbin. Foundation of Combustion physics[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1984.251-252.
傅维标, 卫景彬编. 燃烧物理学基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 1984: 251~252.