

## 烟煤循环流化床预热特性实验

张毅, 朱建国, 吕清刚, 潘飞, 朱书骏

(中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190; 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 在 30 kW 预热燃烧实验平台上开展神木烟煤的预热特性实验研究, 并采用激光粒度分析仪、全自动比表面积分析仪、场发射电子显微镜和激光拉曼光谱仪对神木烟煤原煤和预热半焦进行粒径、比表面积、表观形貌和碳结构的对比分析。实验结果表明: 预热过程对燃料在物理性能方面有较好的改性提质作用, 预热燃料相比于原煤表现为粒径变小、比表面积变大、孔隙结构变多; 预热过程中碳架结构石墨化程度降低, 碳架结构的稳定石墨结构会向无序的活性缺陷结构转变, 导致预热燃料中活性缺陷碳结构增多, 燃烧反应性增强。

**关键词:** 烟煤; 循环流化床; 预热特性; 改性提质

中图分类号: TQ534

文献标志码: A

## Experiment on preheating characteristics of bituminous coal by circulating fluidized bed

ZHANG Yi, ZHU Jianguo, LYU Qinggang, PAN Fei, ZHU Shujun

(Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;  
University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** An experimental study on the preheating characteristics of Shenmu bituminous coal was carried out on a 30 kW preheating combustion experimental platform. The particle size, specific surface area, apparent morphology and carbon structure of Shenmu bituminous coal and preheated char were analyzed by a laser particle size analyzer, an automatic surface area analyzer, a field emission scanning electron microscope and a laser Raman spectrometer. The experimental results show that the preheating process has a function of modification and quality improvement on coal combustion in terms of physical properties. The preheated fuel has a smaller particle size, a larger specific surface area and a larger pore structure than the raw coal. During the preheating process, the degree of graphitization of the carbon frame structure was reduced, and the stable graphite structure of the carbon frame structure was transformed to the disordered active defect structure, resulting in an increase in the active defect carbon structure in the preheated fuel and enhancing combustion reactivity.

**Keywords:** bituminous coal; circulating fluidized bed; preheating characteristics; modification and quality improvement

煤炭占据了我国一次能源消费的大部分份额, 并将可能长期处于这一状态, 因此, 解决煤燃烧过程中的稳定性和污染等问题一直是研究的热点<sup>[1]</sup>。

目前, 国内外的稳燃技术主要可以划分为 4 个方向: 增加煤粉的气流浓度; 强化煤粉颗粒和高温烟

气的换热效率; 高温空气燃烧技术; 煤粉预热技术, 如等离子点火预热等。

有研究表明, 空气中的 NO<sub>x</sub> 绝大部分来自于煤燃烧<sup>[2]</sup>。煤燃烧过程中脱硝技术主要有空气分级技术、燃料分级燃烧技术、高温空气燃烧技术和低氧

收稿日期: 2019-06-26, 修回日期: 2019-09-05。

基金项目: 国家重点研发计划项目, 编号: 2018YFB0604201。

第一作者简介: 张毅(1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为预热燃烧技术, E-mail: zhangyi18@iet.cn。

通信作者简介: 朱建国(1977—), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为预热燃烧技术, E-mail: zhujianguo@iet.cn。

燃烧技术等<sup>[3]</sup>。

预热燃烧主要分为预热和燃烧 2 个部分,在循环流化床预热过程中,燃料在低过量空气系数下发生燃烧和气化反应。为实现稳燃和降低污染物排放的双重目标,中国科学院工程热物理研究所于 2007 年首次提出利用循环流化床(circulating fluidized bed, CFB)快速预热煤粉后再燃烧的新方法,不仅能实现稳定预热,并能达到相对较低的污染物排放<sup>[4]</sup>。

另外,拉曼光谱功能强大,主要用于分析高无序性碳材料的结构特征。因为其对碳材料结构的有序化程度、晶格、分子和非晶结构非常敏感,被广泛应用于表征碳质材料的结构特征<sup>[5]</sup>。在测试过程中,使用强相干性和单色性的激光对样品材料进行照射时,激光会在样品表面和内部发生非弹性碰撞出现散射效应,样品中共价键的对称振动会对拉曼散射光束产生影响,而且材料内部各种无序和缺陷结构的存在也会诱导出相应的拉曼位移和相对强度,因此,拉曼光谱也被广泛应用于分析煤在燃烧、气化和热解情况下的结构特征<sup>[6-8]</sup>。

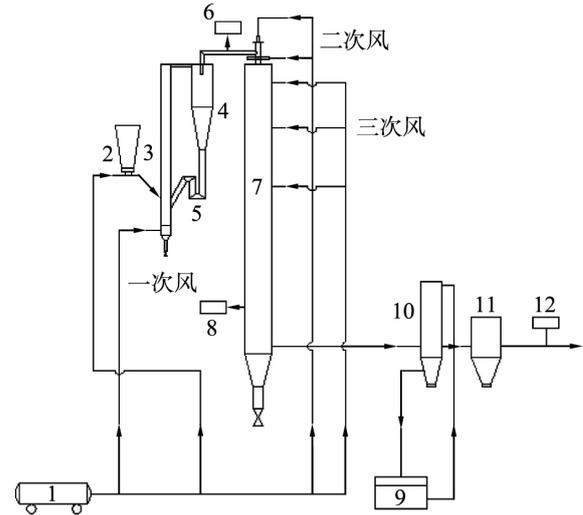
本文中利用激光粒度分析仪、全自动比表面积分析仪、场发射电子显微镜和拉曼光谱分析仪等,开展预热过程中烟煤的变化特性和基本行为的研究,为预热燃料的燃烧提供基础数据和理论支撑。

## 1 实验

### 1.1 实验装置与工艺流程

实验装置及工艺流程如图 1 所示。该实验装置主要由循环流化床、下行燃烧室和辅助设备等组成。循环流化床的提升管直径为 78 mm,高度为 1 500 mm,在提升管轴线位置距离布风板 100、500、1 450 mm 远处布置 3 个(Ni-Cr/Ni-Si)热电偶,返料腿上也布置了 1 个相同的热电偶,用于测量提升管底部、中部、顶部和返料器的温度。下行燃烧室是一根高度为 3 000 mm、直径为 260 mm 的直管,二次风和三次风分别从下行燃烧室的不同位置给入。

在实验装置运行过程中,通过从提升管底部给入低过量空气系数的空气以使燃料在提升管发生部分燃烧和气化,从而将燃料预热到 800 ℃ 以上,预热产生的高温煤基燃料(包括高温煤气和预热半焦)通过一根长为 500 mm、直径为 48 mm 的水平管道通入下行燃烧室,与通入的二次风和三次风混合后进行燃烧。水平管道上布置有一个取样口 6,可对预热半焦和预热煤气取样。



1—空气压缩机; 2—螺旋给粉机; 3—提升管;  
4—旋风分离器; 5—U 型阀; 6—取样口;  
7—下行燃烧室; 8—取样口; 9—水箱;  
10—水冷器; 11—布袋除尘器; 12—烟气分析仪。

图 1 实验装置及工艺流程图

Fig. 1 Experimental equipment and process flow chart

### 1.2 样品

所用燃料为神木烟煤,粒径范围为 0~0.355 mm,神木烟煤粒径分布见图 2,其工业分析和元素分析见表 1。

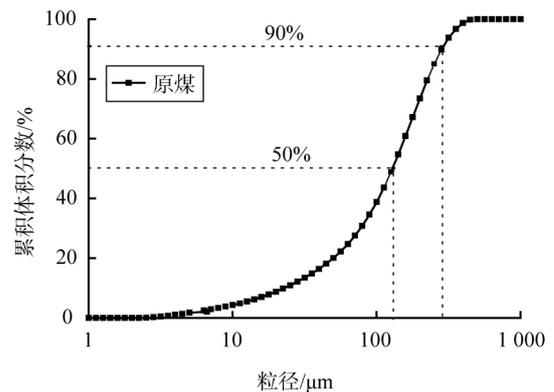


图 2 神木烟煤的粒径分布

Fig. 2 Particle distribution of Shenmu coal

### 1.3 实验工况和实验方法

实验工况如表 2 所示。实验过程中,取样口 6 用取样袋抽取高温煤气,并用滤筒收集高温预热半焦;再将取气袋抽取的煤气连接到气相色谱分析仪(Agilent GC 3000)分析其成分;最后对原煤和预热半焦进行工业分析、元素分析、粒径分析、比表面积分析、表面形貌和孔隙结构电镜图像分析(SEM)和拉曼光谱分析。

表1 神木烟煤的工业分析和元素分析

Tab. 1 Industrial analysis and elemental analysis of Shenmu coal

燃料	工业分析/%				元素分析/%					低位热值/ (MJ·kg <sup>-1</sup> )
	M <sub>ad</sub>	A <sub>ad</sub>	V <sub>ad</sub>	FC <sub>ad</sub>	C <sub>ad</sub>	H <sub>ad</sub>	N <sub>ad</sub>	S <sub>ad</sub>	O <sub>ad</sub>	
神木烟煤	14.59	11.36	7.32	66.72	68.31	0.85	0.58	0.30	4.01	23.32

表2 实验工况

Tab. 2 Test conditions

神木烟煤	数值
燃料加入量/(kg·h <sup>-1</sup> )	4.12
CFB空气当量比	0.51
一次风量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	11.4
提升管风速/(m·s <sup>-1</sup> )	2.94
预热温度/℃	856
二次风量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	9
还原区空气当量比	0.86
三次风量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	11.4

表3 预热煤气的成分分析

Tab. 3 Analyses of preheated coal gas

煤气成分的体积分数/%					低位热值/ (MJ·m <sup>-3</sup> )
CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	
6.45	14.12	4.74	1.26	70.85	2.21

根据灰平衡分析方法<sup>[9]</sup>,结合神木烟煤预热前后的工业分析和元素分析,预热过程中各组分的转化率 $C_x$ 的计算公式为

$$C_x = 1 - \frac{A_1 X_2}{A_2 X_1} \quad (1)$$

式中, $A_1$ 、 $A_2$ 分别为原煤和预热半焦所含的灰分; $X_1$ 、 $X_2$ 分别为原煤和预热半焦所含的元素或者组分 $x$ 的含量。预热半焦的工业分析、元素分析以及转化率见表4。从表中可知,神木烟煤在预热过程中发生快速的气化燃烧。大约92.9%的挥发成分析出;同时90%以上的氢元素和氧元素析出;45.3%的碳元素析出,转化到CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等煤气成分中;约有一半以上的氮元素和硫元素析出,剩下的氮元素和硫元素固留在预热半焦中。预热产生的煤气和半焦一起进入下行燃烧室燃烧,煤气和预热半焦相比于原煤更有利于燃烧。

### 2.3 预热前后的固体样颗粒特性

对预热前、后的神木烟煤(即原煤和预热半焦)进行粒径分析、BET分析、SEM分析。预热前、后的神木烟煤的粒径分布如图4所示,SEM图像如图5所示。从图4可以看出,预热之后的预热半焦粒径在各个粒径范围内均有一定程度的减小。

由图5可知,预热之前的原煤表面光滑,结构紧凑致密,基本没有孔结构的出现。但是预热之后,可以明显的看到表面变得疏松多孔,且呈现“蜂窝状”。这是由于预热过程中挥发成分的快速析出以及颗粒表面上发生气化反应导致的。

全自动比表面积分析仪的测量结果表明:原煤的比表面积为4.457 m<sup>2</sup>/g,而预热半焦的比表面积增大到9.182 m<sup>2</sup>/g。这些性能使燃料进入下行燃烧室之后能更好地与空气混合,燃烧性能增强,燃烧效率更高。

## 2 结果与分析

### 2.1 实验系统的温度分布

循环流化床各测点的温度分布见图3。从图3可知,循环流化床内各位置温度分布平稳。取提升管3个温度的平均值作为预热温度,预热温度稳定在856℃左右。

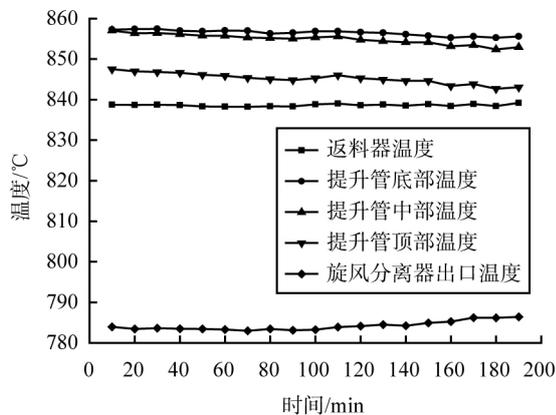


图3 循环流化床各测点温度分布图

Fig. 3 Temperature distribution map of each measuring point in CFB

### 2.2 预热过程中煤气成分和组分转化率

实验过程中,神木烟煤预热后会生成高温的预热半焦和高温煤气,预热煤气成分分析如表3所示。

表4 预热半焦的工业分析、元素分析以及转化率

Tab.4 Industrial analysis, elemental analysis and conversion rate of preheated fuel

	质量分数/%										低位热值/ (MJ·kg <sup>-1</sup> )
	工业分析				元素分析						
	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$FC_{ad}$	$C_{ad}$	$H_{ad}$	$N_{ad}$	$S_{ad}$	$O_{ad}$		
预热半焦	4.2	10.9	4.7	80.2	81.7	0.64	0.85	0.38	1.4		
各组转化率	51.1	0	92.9	32.9	45.3	92.3	56.9	52.6	91.9		28.56

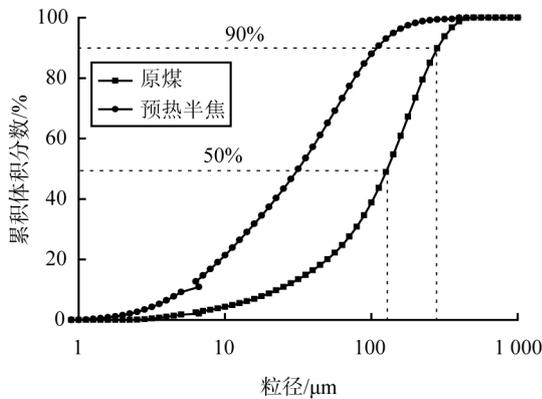
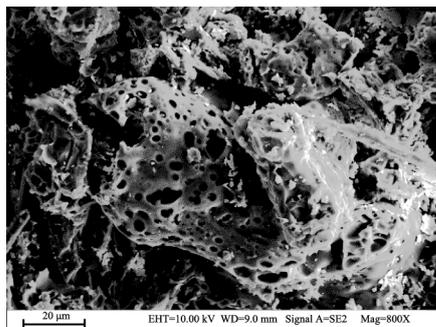


图4 神木烟煤预热前、后的粒径分布图  
Fig.4 Size distributions of Shenmu coal before and after preheating



a 神木烟煤原煤



b 预热半焦

图5 神木烟煤预热前、后的SEM图像  
Fig.5 SEM images of Shenmu coal before and after preheating

## 2.4 预热前后颗粒的碳结构分析

图6为神木烟煤的拉曼光谱测试强度曲线和分峰拟合曲线。煤的拉曼光谱特征存在2级模,但是碳材料中的有序和缺陷带更明显地出现在1级模区域<sup>[10]</sup>,因此主要分析1级模区域的光谱参数变化。

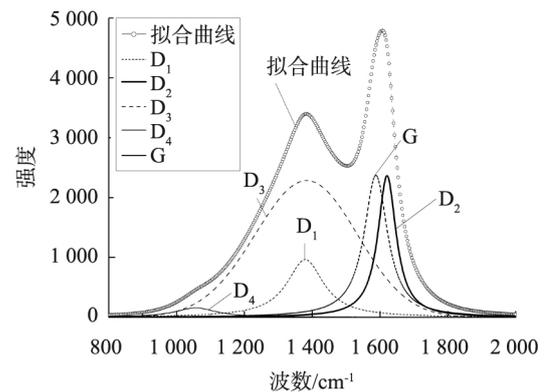


图6 拉曼光谱测试强度曲线和分峰拟合曲线  
Fig.6 Raman spectrum test intensity curve and peak fitting curve

由图6可知,该区域主要包含1个 Gaussian 峰(用于D<sub>3</sub>带)和4个 Lorentzian 峰(用于G、D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>、D<sub>4</sub>带)。G带(1590 cm<sup>-1</sup>)是由石墨结构中芳香层架构伸缩振动引起的,代表煤样中的石墨状微晶碳结构,属于气化反应性较低的稳定结构;4个不同的D带分别代表煤中不同的缺陷或无序结构的类型,D<sub>1</sub>带(1350 cm<sup>-1</sup>)对应于层内缺陷和杂原子导致石墨化晶格的振动,D<sub>2</sub>带(1620 cm<sup>-1</sup>)对应于相邻石墨碳层之间的缺陷,D<sub>3</sub>带(1530 cm<sup>-1</sup>)对应于煤样中以sp<sup>3</sup>-sp<sup>2</sup>混合形式结合的无定型碳,D<sub>4</sub>带(1150 cm<sup>-1</sup>)对应于碳层边缘富含sp<sup>3</sup>杂化形式的碳结构,缺陷结构中D<sub>3</sub>带和D<sub>4</sub>带属于气化反应性较高的活性结构<sup>[11-12]</sup>。

拉曼光谱曲线形状以及不同位置的强度能体现煤样中的不同结构,可用不同的光谱带相对面积比( $I_G/I_{All}$ 、 $I_{D1}/I_G$ 、 $I_{D2}/I_G$ 、 $I_{D3}/I_G$ 、 $I_{D4}/I_G$ 、 $(I_{D3} + I_{D4})/I_G$ )分析碳结构特征的变化。不同的光谱带面积之比代

表不同的含义<sup>[13-14]</sup> 其中  $I_G/I_{All}$  可表征煤样中的石墨化程度, 而  $(I_{D3} + I_{D4})/I_G$  可表征煤样中碳架结构中活性位的比例。神木烟煤预热前、后的各拉曼光谱带面积之比变化如图7所示。

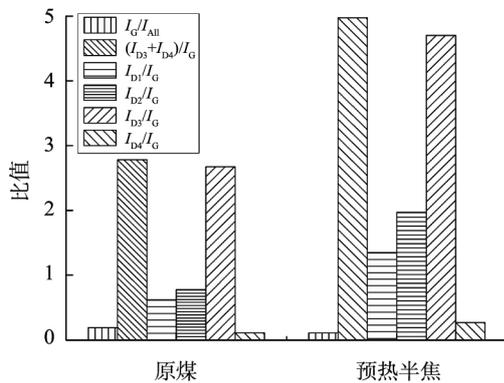


图7 预热前、后的各拉曼光谱带比值变化图

Fig. 7 Variation ratio of each Raman spectral band before and after preheating

由图7可以看出, 原煤在预热之后  $I_G/I_{All}$  的比值降低,  $I_{D1}/I_G$ 、 $I_{D2}/I_G$ 、 $I_{D3}/I_G$ 、 $I_{D4}/I_G$ 、 $(I_{D3} + I_{D4})/I_G$  比值都增加。在预热过程中, 原煤在很高的加热速率下发生解聚并脱挥发, 从而使得芳香层架构中大分子的碳链断裂, 同时生成小分子挥发分<sup>[15]</sup>。大分子碳链的断裂有助于降低碳架结构中的石墨化程度, 并表现为  $I_G/I_{All}$  的比值减小。大分子碳链的断裂还会促进碳架结构中的稳定石墨结构向无序的活性缺陷结构转变, 从而使得预热半焦中稳定石墨结构比例降低, 活性缺陷碳结构比例增加, 并表现为  $(I_{D3} + I_{D4})/I_G$  的增大。

燃烧反应性和气化反应性与拉曼参数  $I_G/I_{All}$  和  $(I_{D3} + I_{D4})/I_G$  线性相关<sup>[6]</sup>。因此, 可根据  $I_G/I_{All}$  和  $(I_{D3} + I_{D4})/I_G$  的变化来表征预热特性的好坏。

2个拉曼光谱带比值的实验分析结果表明: 预热导致预热半焦相比于原煤碳架结构的石墨化程度降低, 活性缺陷碳结构增加, 从而最终导致预热燃料相比于原煤的燃烧反应性增加, 起到对燃料改性提质的作用。

### 3 结论

1) 预热后的半焦相比于原煤粒径减小, 预热半焦比表面积约增大2倍, 且预热过后的半焦表面变得疏松多孔。

2) 由神木烟煤预热前、后的拉曼光谱分析结果

可知, 预热半焦的拉曼光谱带比值  $I_G/I_{All}$  减小,  $(I_{D3} + I_{D4})/I_G$  增加, 表明预热会造成碳架结构中的石墨化程度降低, 活性缺陷碳结构增加, 有利于提高燃烧反应速率。

综上, 预热后的燃料相比于原煤颗粒特性更佳, 预热过程对燃料有明显的改性提质作用。

### 参考文献 (References):

- [1] 张振兵. 煤炭清洁高效利用技术发展探讨[J]. 化工管理, 2018 (36): 119-120.
- [2] 李小炯. 我国煤炭资源清洁高效利用现状及对策建议[J]. 煤炭经济研究, 2019, 39(1): 71-75.
- [3] 欧阳子区. 无烟煤预热及其燃烧和污染物生成特性实验研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(工程热物理研究所), 2014.
- [4] 吕清刚, 朱建国, 牛天钰, 等. 煤粉高温预热方法: 北京, CN101158468[P]. 2008-04-09.
- [5] KEOWN D M, LI X, HAYASHI J, et al. Characterization of the structural features of char from the pyrolysis of cane trash using Fourier transform-Raman spectroscopy[J]. Energy and Fuels, 2007, 21(3): 1816-1821.
- [6] LIU X, ZHENG Y, LIU Z, et al. Study on the evolution of the char structure during hydrogasification process using Raman spectroscopy[J]. Fuel, 2015, 157: 97-106.
- [7] HE X Q, LIU X F, NIE B S, et al. FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals[J]. Fuel, 2017, 206.
- [8] 苏现波, 司青, 宋金星. 煤的拉曼光谱特征[J]. 煤炭学报, 2016, 41(5): 1197-1202.
- [9] OUYANG Z Q, ZHU J G, LU Q G. Experimental study on preheating and combustion characteristics of pulverized anthracite coal[J]. Fuel, 2013, 113(2): 122-127.
- [10] GUEDES A, VALENTIM B, PRIETO A C, et al. Raman spectroscopy of coal macerals and fluidized bed char morphotypes[J]. Fuel, 2012, 97(7): 443-449.
- [11] SHENG C. Char structure characterized by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity[J]. Fuel, 2007, 86(15): 2316-2324.
- [12] WU S, HUANG S, JI L, et al. Structure characteristics and gasification activity of residual carbon from entrained-flow coal gasification slag[J]. Fuel, 2014, 122: 67-75.
- [13] LI T T, ZHANG L, DONG L, et al. Effects of gasification atmosphere and temperature on char structural evolution during the gasification of collie sub-bituminous coal[J]. Fuel, 2014, 117(12): 1190-1195.
- [14] LI X, HAYASHI J I, LI C Z, et al. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a victorian brown coal[J]. Fuel, 2006, 85(12/13): 1700-1707.
- [15] LIU X F, YOU J L, WANG Y Y, et al. Raman spectroscopic study on the pyrolysis of Australian bituminous coal[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2014, 42(3): 270-276.