

天然气炭黑燃烧特性的热天平研究

谢广录, 范卫东, 徐 宾, 章明川

(上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘 要: 利用热重分析天平对天然气扩散火焰中直接取样得到的炭黑的燃烧性能进行了研究, 并选用了蜡烛炭黑、4 种商业炭黑以及一种无烟煤焦炭作为对比。基于试验结果确定了燃烧动力学特性参数, 并分析了它的燃烧特性。天然气扩散火焰中生成的炭黑具有着火相对容易、着火温度较低(与煤焦或挥发份较低的煤比)、前期燃烧较弱、后期燃烧较缓慢、燃尽时间较长等燃烧特性。这些结果为利用天然气燃烧过程的炭黑生成强化火焰辐射特性并进行有效控制提供了依据。

关 键 词: 天然气; 炭黑; 燃烧特性; 热分析; 反应动力学

中图分类号: TK16 文献标识码: A

1 前 言

在通常的燃烧系统中, 火焰中产生炭黑会造成燃烧效率的降低, 甚至损害工作设备(如燃气轮机), 因此, 燃料燃烧过程中往往不希望生成炭黑。但是炭黑在火焰中具有极强的热辐射性, 利用炭黑这一特性, 燃烧室内产生炭黑可以促进燃烧室内部的热传导和热辐射^[1]。因此, 在锅炉燃烧设备中, 辐射能力大大弱于相同炉膛容量的重油或燃煤火焰的天然气火焰而言^[2], 利用炭黑强化火焰辐射特性是很有意义的, 即设法在燃烧初期生成适量的炭黑, 并能保证生成的炭黑在离开燃烧区域前燃烧掉。在国外, 一些研究者已提出设计锅炉可考虑在燃烧室适当位置生成大量炭黑并保证其离开炉膛前燃尽以此强化炉内辐射传热的思路, 现已开展了相应的研究^[3~4]。

为实现上述目的, 炭黑生成及后期氧化必须在一定技术措施下得到控制, 传统的观点认为炭黑是一种难燃物质, 尤其要保证在炉内 1~2 s 的停留时间内完全氧化掉。因此, 研究炭黑的燃烧特性(着火、燃尽特性以及动力学参数等), 可为开发该技术提供依据。实际上, 对炭黑(催化或非催化)燃烧特性的研究在最

近二十年吸引了许多研究者的兴趣, 尤其是对柴油机尾气中炭黑氧化的研究^[5~8]。在这些研究中, 如何选择炭黑试验样品有两种观点, 一些研究者通过研究认为来自于不同燃料和燃烧状况下生成的炭黑在微观尺寸和组织上是相似的, 如: 文献[9]对柴油机残留于机内润滑油和尾气中的两种炭黑与一些商业(炉法或槽法)炭黑的化学组成、微观结构特性进行了对比研究, 结果表明各种炭黑在化学组成和表面化学吸附组分上是不同的, 而它们的微观结构, 如在炭黑颗粒初级结构水平上, 两种柴油机炭黑与商业炭黑具有高度的相似性, 文献由此假设它们有相同的生成过程, 它们的化学差异在于后期的冷却环境。这一点鼓励许多研究者在简单的实验室燃烧装置中自产炭黑作为试验样品或者使用商业炭黑作为代用品^[8, 10~11], 例如, 文献[8]就选用了一种商业炭黑和一种柴油机炭黑的燃烧特性在固定床中用程序升温法进行了研究, 研究表明商业炭黑和柴油机炭黑的燃烧速率和动力学特性很相似, 因此作者认为可以用这种商业炭黑作为模拟的替代品。另一方面, 一些研究者认为不同炭黑的组成是复杂的, 难以对比不同文献的研究结果, 应采用实际装置条件下的炭黑作为试验样品^[7]。本文关心的是天然气燃烧过程中生成的炭黑, 因此本文采集了天然气燃烧过程中产生的炭黑作为试验样品, 同时还采集了蜡烛炭黑和选用了不同的商业炭黑及煤焦作对比。

对炭黑燃烧特性的研究可分为高温($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)和低温($< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)氧化, 后者关心的是它的动力学反应参数、着火行为等, 采用的实验系统通常为热天平或固定床反应器^[2], 例如文献[13~14]利用热天平系统很好地研究了炭黑的燃烧特性, 还探讨了动力学参数与氧化剂在坩埚中扩散的关系。因此, 本文将利用热天平系统对试验样品的燃烧特性进行研究。

收稿日期: 2005-02-22; 修订日期: 2005-04-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50306015)

作者简介: 谢广录(1970-), 男, 黑龙江龙江人, 上海交通大学博士研究生。

2 试验设备及试验样品

本试验采用上海天平厂生产的 WRT-2P 型微量热天平。工作气氛为空气,总流量为 120 ml/min,升温速率为 30 °C/min,温度变化范围为 20~820 °C。每个试样重量约为 5.0 mg,试样平铺在浅槽铂金坩埚中,反应气上进下出,能保证与试样充分而均匀接触,减小扩散阻力对反应的影响。

试验材料为在天然气(甲烷含量 94%)扩散火炬中直接取样得到的炭黑,文中取名为自制天然气炭黑,为做对比,自制了蜡烛炭黑,它代表分子结构更高的有机物燃烧生成的炭黑,同时还选用了几种商业炭黑作为样品,包括两种天然气炉黑(不完全燃烧工艺生产,半补强):一种是炭黑研究院生产的,取名炉黑 1,一种是上海立事化工厂生产的,取名炉黑

2;两种油炉黑(高补强型炉法炭黑):N220 和 N330,都是炭黑研究院生产的。由于炭黑的物理结构与无烟煤、石墨相差不多^[1],因此,还选用了一种无烟煤粉焦炭作为参照样品,它是在马弗炉中按标准进行制焦得到的,原煤特性见表 1。通常,自然生成初级炭黑粒子一般为近球形不规则多面体,粒子间有强烈凝聚趋势,粒子间易形成“项链串”状结合体。其粒径不一,小的在 30 nm 左右,大的在 50 nm 左右。炭黑粒子已团聚成大粒子(次级粒子),其粒径大的在 2~3 μm,小的也在 0.5 μm 以上。可见自然生成炭黑粒子一般以微米级的次级粒子存在,只有在分散条件下才呈现初级粒子^[9,12~15]。商业炭黑经过了造粒处理,粒径在几百微米左右,为便于对比,商业炭黑样品试验前通常先要研磨并筛分^[8],其粒径与无烟煤焦炭粉一样,平均径为 5 μm 以下。

表 1 无烟煤原煤特性

工业分析 /%		元素分析 /%(应用基)							
应用基全水份 W _{ar}	分析基水份 W _{ad}	可燃基挥发份 V _{daf}	应用基灰份 A _{ar}	低位发热值 Q _{net,ar}	碳成份 C _{ar}	氢成份 H _{ar}	氧成份 O _{ar}	氮成份 N _{ar}	硫成份 S _{ar}
8	2	9.3	23.5	23170	62.24	2.53	1.93	0.94	0.8

3 试验结果及分析

3.1 燃烧失重曲线

图 1 和图 2 分别给出了 4 种商业炭黑、自制天然气和蜡烛炭黑以及无烟煤焦炭燃烧过程中的 TG 和 DTG 曲线。

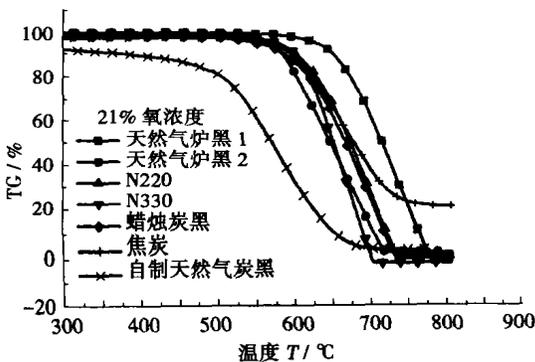


图 1 各试样燃烧过程的 TG 曲线

从图 1 中可见:各试样的燃烧失重曲线有相似的特点,就是各曲线有较明显的分界点,即开始失重

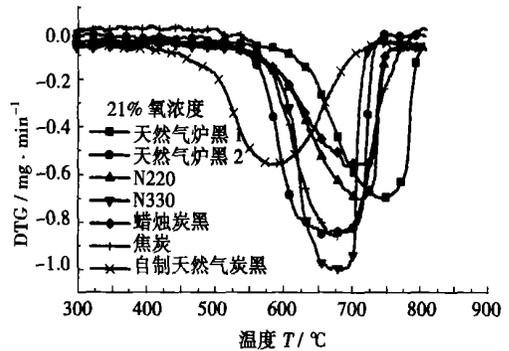


图 2 各试样燃烧过程的 DTG 曲线

和失重终止,并且只有一个失重阶梯,而不象煤样会有多个燃烧阶梯。从燃烧失重的先后顺序来看,自制天然气炭黑明显要早于其它样品,在近 500 °C 左右明显失重,表明其能更早着火燃烧。天然气炉黑 1 开始失重点最迟,其它几种试样开始失重点较为接近。在升到最高温度之前,失重都会终止,此时各炭黑样品质量接近零,表明炭黑能完全燃尽,同时也说明各种炭黑中基本不含灰份,为无灰炭黑。无烟

煤焦炭由于有灰份存在, 终态质量还有近 24% (比工业分析低)。另外, 炭黑实际上会不同程度地含有挥发性物质, 因此在燃烧失重之前, 炭黑样品也有一些轻微失重, 失重率在 10% 以内。文献[16]对 7 种商业炭黑在 950 °C 下热解表明, 其挥发份含量在 0.4% ~ 3.2% 之间, 同时测量了其灰份在 0% ~ 0.3%。文献[9]利用热天平对几种内燃机中采集的炭黑、一种商业炉黑、一种商业槽黑进行了工业分析, 表明内燃机炭黑含有较多挥发性物质, 在 15.2% ~ 22.2% 之间, 灰份在 1.8% ~ 2.2% 之间, 而商业炉黑挥发份只有 0.3%, 灰份 0.9%, 商业槽黑挥发份含 5%, 灰份 0.02%。可见, 商业炭黑挥发份要比实际火焰中采集的炭黑挥发份低得多, 而灰份很少, 本文结果与此是一致的。实际上, 炭黑除了含有不挥发碳以外, 一部分碳与氧、氢、氮等元素, 尤其是氢元素组成官能团, 燃烧时, 先期以挥发份形式释放, 这些挥发性物质往往对燃烧有促进作用。文献[7]研究认为炭黑燃烧可以分为两步, 即挥发份燃烧和石墨化炭燃烧, 因此挥发份成份及含量对炭黑着火有很大影响, 这与不同挥发份含量的煤着火燃烧规律是一致的。文献[17]印证这一推论, 它用柴油机中燃料燃烧产生的炭黑进行空气气氛下热天平试验, 因其含有近 20% 的较多挥发性物质, 400 °C 左右就开始着火燃烧。本文中自制天然气炭黑挥发性物质含量最大(可能与其热裂解生成过程有关), 大量挥发性物质会促使其更快着火。

图 2 中试样燃烧过程中 DTG 曲线表示燃烧速率随温升的变化关系, 自制天然气炭黑的 DTG 曲线峰值明显小于其它样品, 说明它的燃烧过程较缓慢, 燃尽过程必然较长, 其次是蜡烛炭黑。天然气炉黑 1 和 N220 曲线接近, 天然气炉黑 2 和焦炭的曲线也比较接近, N330 曲线峰值最大, 表明其燃烧过程较快。图中曲线也显示出在各样品着火之前的失重情况, 焦炭的 DTG 线接近零, 表明其挥发份基本没有, 而炭黑都表现出一定的挥发分析出, 尤其是自制的天然气炭黑。

3.2 着火特性分析

将 TG 曲线求一次导数, 可得另一燃烧特性曲线 DTG。关于在热天平试验中只利用 TG 和 DTG 曲线求着火点的方法观点不一。这些方法主要有: (1) DTG 突变点法。煤粒在着火前, 反应速度较低, 试样失重比较缓慢, 当达到着火温度开始燃烧后, 反应速率迅速增加, 此时在 DTG 曲线上存在一突变点。在

DTG 线上定义失重率达到 0.1 mg/min 的点为着火点或定义两点间失重率差满足大于 0.1 mg/min 时的点为着火点。(2) 温度曲线突变

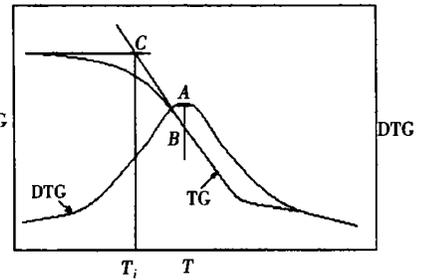


图 3 着火点示意图

法。在着火点, 由于试样燃烧放热, 试样温度会偏离程序线性升温, 在温度曲线 T 上存在一突变点, 此点可定义为着火点。但在氧浓度较低, 试样量较少时, C 点很难确定。(3) TG 曲线分界点法^[18]。定义燃烧曲线与热解曲线在 TG 曲线上的分界点为着火点。当试样量较少时, 分界点不明显, 可再结合 DTG 曲线上的分界点温度, 二者平均即为着火温度。(4) TG-DTG 切线法。如图 3 所示, 在 DTG 曲线上, 过峰值点 A 作垂线与 TG 曲线交于一点 B , 过 B 点作 TG 曲线的切线, 该切线与失重开始平行线的交点 C 所对应的温度定义为着火温度 T_i 。这种方法较适合燃烧曲线规整的煤焦试验。

实际上, 由于具体试验仪器和试验条件的较大差异, 很难规定统一的求法, 所以至今对于这个问题仍有很大的争议。本文采用方法 4 来计算着火温度 T_i 。各试样着火温度见表 2 所示, 表中同时给出了各试样着火后最大燃烧速率 $(dG/dt)_{\max}$ 及相应温度 T_{\max} , 以此对比它们的燃烧初期的特性。

从表中可知各试样的着火温度都要比通常的煤粉着火温度高, 除了天然气炉黑 1 和自制天然气炭黑外, 其它试样着火温度相差不大, 在 600 °C 左右。天然气炉黑 1 的着火温度最高, 达到了 659.7 °C, 至于各种商业炭黑着火温度的差异源自于它们的生产工艺不同(包括造粒等工序破坏了它们的微观结构)和其含有的可燃性挥发性物质^[19], 文献[19]给出了一些炉法炭黑的热天平着火温度为 350 ~ 380 °C, 挥发份含量越低的炭黑着火温度越高, 这些温度都比本文分析结果低得多, 可能就是上述原因。自制天然气炭黑着火温度在所有试样中最低, 为 483.0 °C, 比焦炭低近 114 °C, 比蜡烛炭黑低近 127.8 °C。虽然两种自然生成的炭黑着火温度差别较大, 但它们最大燃烧速率基本相等, 说明它们着火后燃烧过程比较一致, 其

它试样的最大燃烧速率都要大于它们。最大燃烧速率对应的温度与着火温度规律一样。

表 2 试样初期燃烧特性

	着火温度 $T_i / ^\circ\text{C}$	$(dG/dt)_{\max} / \text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	可燃性指数 $/ \text{mg} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
天然气炉黑 1	659.7	0.7030	746.8	$8.081\text{E}-07$
天然气炉黑 2	578.8	0.8398	669.6	$1.16\text{E}-06$
N220	620.7	0.7030	713.0	$8.8\text{E}-07$
N330	607.5	1.0028	680.1	$1.29\text{E}-06$
蜡烛炭黑	610.8	0.5662	691.9	$7.25\text{E}-07$
焦炭	597.3	0.8596	678.1	$1.13\text{E}-06$
自制天然气炭黑	483.0	0.5591	584.9	$9.78\text{E}-07$

当然一些学者认为热天平对着火的研究与炉内情况可能有差异,原因在于热天平中试样处于堆积状态,无法体现出某些因素对着火的影响,如试样粒径。本文试验中两种自然生成的炭黑粒径应在微米以下,其它试样平均粒径在 $45 \mu\text{m}$ 左右。按通常的观点,颗粒粒径越小越难着火(自身越难积聚热量),而本文试验却未反映这一观点,原因不在热天平试验本身,因为一方面本试验用的是浅槽坩埚和较少试样,减小了热量堆积对着火影响,另一方面也有人通过试验认为该观点是针对垂直沉降炉中单颗粒的煤粒试验而言,对于颗粒群而言,随着粒径的减小着火更加容易^[20]。因此,本文的研究比较接近炉内情况,同时本文认为粒径对颗粒着火影响不大,而对燃尽过程可能有较大影响。

一些文献还用 $(dG/dt)_{\max} / T_i^2$ 来反映燃烧曲线从 T_i 到 T_{\max} 这一段的变化趋势,亦即燃料在着火后的反应能力^[20]。它是根据 Arrhenius 速率方程(见式(2))简单推导得来的,被认为是一个放大的反应性能指数。它主要反应燃料在燃烧前期的反应能力,称为可燃性指数。当指数越小时,说明可燃性越差。表2中给出的计算结果表明自制天然气炭黑可燃指数较焦炭低一些,反映其前期燃烧反应能力较弱。

3.3 燃尽特性分析

热分析相对燃尽时间是指热分析曲线(TG 或 DTG)从着火到燃尽的时间,该时间可以相对比较相同量试样在相同试验条件下的燃尽特性。由图4可见,自制天然气炭黑在不同燃尽率下的相对燃尽时间最长,完全燃尽时间为 6.03 min,其次是蜡烛炭黑,而燃烧最快的是商业炭黑 N330,完全燃尽时间为 2.77 min,其它3种商业炭黑燃尽时间比较接近,但都比焦炭短,焦炭的完全燃尽时间为 4.97 min。两种自制炭黑燃尽过程长的有多种原因,但其粒径影响不可忽视,正如前面分析的,颗粒着火以后,粒径小的颗粒对

周围释热速率更大,颗粒留住自身燃烧热的份额更少导致其燃烧温度不及大颗粒高,故其燃烧速度也不及大颗粒,因此粒径小的颗粒燃烧过程长。而商业炭黑粒径与焦炭差别不大,由于还有其它因素影响(如颗粒孔隙结构),故商业炭黑燃尽更短。

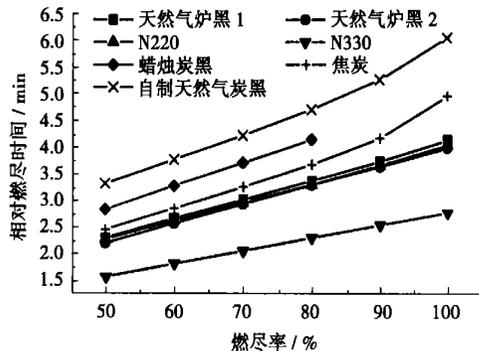


图 4 各试样不同燃尽率下相对燃尽时间

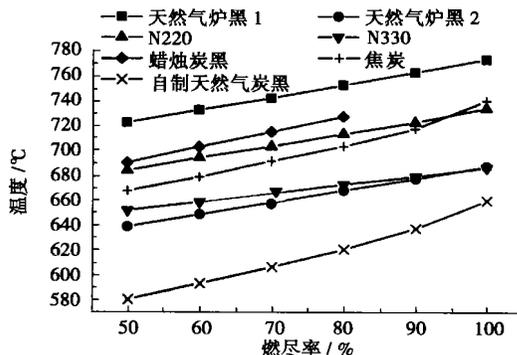


图 5 各试样不同燃尽率下的温度

自制天然气炭黑的完全燃尽时间比焦炭长 21.3%,应该说燃尽特性与焦炭差别不是很大,在炉内条件下,无烟煤焦炭在 1~2 s 炉内停留时间下燃尽率是很高的(一般飞灰含碳量在 10%左右),因

此, 天然气火炬初期产生的炭黑在温度很高的炉内条件下, 组织好助燃空气的后期混合, 单个颗粒比焦炭更小的炭黑燃尽应该不成问题。图 5 表示各试样不同燃尽率对应的温度, 它们的大小关系与着火温度规律一样, 自制天然气炭黑能在较低温度下燃尽, 但随燃尽率增大, 所对应温度的增大程度更大。

3.4 动力学参数确定

在对试验结果的处理上, 不同的研究者采用的模型及方法都不尽相同。Gumming 等人认为即使对于同一煤粉, 在不同的燃烧阶段, 其反应机理不同, 各阶段的动力学参数亦不同^[22]。本文认为, 若对于炭黑或煤焦, 其燃烧就是碳与氧的反应过程, 且在动力学控制区域, 反应机理不变, 反应的动力学参数不变, 燃烧的速率只取决于燃烧的温度、颗粒表面积变化及周围的氧浓度等因素。由于热天平温度水平较低, 且加热缓慢, 燃烧反应初期, 主要以化学动力控制, 燃烧速率主要随温度变化, 因此, 根据质量作用定律, 反应速率常数 k 与温度 T 的关系遵循 Arrhenius 公式, 即:

$$k = A \exp[-E/(RT)] \quad (1)$$

式中: A —频率因子, min^{-1} ; E —活化能, kJ/mol ; R —气体常数, $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。则在燃烧过程中试样重量变化率对时间的导数可表示为:

$$d\alpha/dt = A \exp[-E/(RT)] (1-\alpha)^n \quad (2)$$

式中: α —试样重量变化率, 可由 TG 曲线求得:

$$\alpha = (w_0 - w)/(w_0 - w_f) \quad (3)$$

式中: w_0 —试样的初始重量, mg ; w_f —最大失重的残余重量, mg ; w —时间 t 时的重量, mg ; t —时间, min ; n —反应级数。试验升温速率恒定, 升温速率 φ 可表示为(本试验中 $\varphi = 30 \text{ K/min}$):

$$\varphi = dT/dt \quad (4)$$

不同研究者对炭黑低温燃烧特性试验研究表明, 反应级数 n 是很接近 1 的, 可以按 1 处理^[8, 12], 因此本文取为 1, 则式(2)可写作:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\varphi} \exp[-E/(RT)] (1-\alpha) \quad (5)$$

对式(5)积分整理得到如下近似解:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

在式(6)中, 令 $y = \ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$, $a = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]$, $b = -\frac{E}{R}$, $x = \frac{1}{T}$, 在本试验条件下, 温度较低时 a 可视为常数, 则上式可简化为 $y = a + bx$ 的直线形式。在 TG 曲线上取一系列点, 根据每一点的参数即可求出一组 y 、 x 的值, 按线性回归分析法即可作出斜率为 b , 截距为 a 的直线, 同时可求出活化能 E 和频率因子 A 。图 6 为各试样按式(6)得到的 Arrhenius 图, 图中直线为拟合直线。拟合直线得到的结果见表 3。

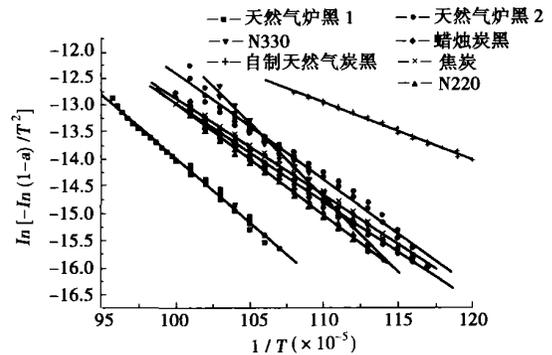


图 6 各试样 Arrhenius 图及拟合曲线

表 3 各试样的燃烧动力学参数

	温度/℃	相关系数	频率因子/ min^{-1}	表观活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
天然气炉黑 1	663.4 ~ 774.4	0.998 73	$1.70\text{E}+12$	197.78
天然气炉黑 2	584 ~ 719.6	0.993 79	$1.48\text{E}+11$	165.57
N220	610.3 ~ 727.3	0.999 06	$2.14\text{E}+11$	173.04
N330	605 ~ 698	0.998 2	$9.81\text{E}+14$	232.24
蜡烛炭黑	582.1 ~ 726.9	0.998 5	$1.66\text{E}+10$	152.65
自制天然气炭黑	511.8 ~ 650	0.999 85	$1.41\text{E}+07$	88.89
焦炭	591.1 ~ 724.9	0.998 97	$1.28\text{E}+10$	149.95

表中给出的是各试样在着火到燃尽旺盛反应的温度范围内活化能比较, 自制天然气炭黑的活化能最小, 说明它的反应活性比较大, 由初始状态到活化状态

所需能量较小, 因此着火温度低, 易于着火。当然, 这是在尽量相同条件下的相对比较, 热天平试验中活化能还与试样重量、加热速率和颗粒尺寸、结构等

有关,对这些含碳物质“真实”活化能并不存在,通常含碳物质微观结构越有序,其活化能会越大,如活化能从小到大排序有:炭黑、活性炭、焦炭、石墨化炭或焦炭、石墨。文献[8]研究的一种商业炭黑非催化燃烧表观活化能为 142 kJ/mol ,并给出煤、焦炭、活性炭、石墨化炭的活化能范围为 $116 \sim 459 \text{ kJ/mol}$;文献[23]给出对煤粒,其平均值在 $62.7 \sim 167.3 \text{ kJ/mol}$ 的范围内,本文的结果从量上还是比较接近的,且自制天然气炭黑偏向于挥发份较高的煤的反应性。

4 结 论

利用热天平试验从着火和燃尽两方面研究了天然气炭黑的燃烧特性,并选用了蜡烛炭黑、4种商业炭黑以及一种无烟煤焦炭作为对比。

(1)天然气扩散火炬中直接取样得到的炭黑明显要早于其它试样着火燃烧,着火温度在所有试样中最低,为 $483.0 \text{ }^\circ\text{C}$,比焦炭低近 $114 \text{ }^\circ\text{C}$,比蜡烛炭黑低近 $127.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 。这是由于其含有的挥发性物质较多以及微观结构上的差异。动力学参数计算也表明,其表观活化能最小,为 88.89 kJ/mol ,其反应活性比较大,由初始状态到活化状态所需能量较小,因此着火温度低,易于着火。但自制天然气炭黑可燃指数较焦炭低一些,其着火后前期燃烧反应能力较弱。

(2)比较各试样的燃尽特性可知自制天然气炭黑在不同燃尽率下的相对燃尽时间最长,完全燃尽时间为 6.03 min ,比焦炭长 21.3% ,燃尽特性与焦炭差别不是很大。其次蜡烛炭黑相对燃尽时间也较长,这可能由于自然生成的炭黑粒径较小的缘故。

(3)综合分析表明,天然气扩散火焰中生成的炭黑具有着火相对容易、着火温度较低(与煤焦或挥发份较低的煤比)、前期燃烧较弱、后期燃烧较缓慢、燃尽时间较长等燃烧特性。因此,在燃烧室内利用燃烧初期生成适量炭黑强化辐射传热,要注意组织足够的燃烧空间与助燃空气的后期混合和保证一定的停留时间。由于其与焦炭的燃尽特性差别不很大,采用这些措施后能保证其在离开燃烧区前完全燃烧掉。

(4)本文研究说明不同炭黑(包括商业炭黑)的燃烧特性差别是较大的,这与一些文献研究观点不同,不能用商业炭黑作为研究替代品。另外,即使是采集的自制天然气炭黑,如果在不同温度气氛条件下生成,它们的化学及微观结构特性是有区别的,必然使其燃烧特性也有差异,这将作为下一步研究工作。

参考文献:

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- [1] 岑可法. 高等燃烧学[M]. 第一版. 杭州: 浙江大学出版社, 2002.
- [2] 布洛赫 AF. 锅炉炉内换热[M]. 贾鸿祥, 钟立论, 译. 第一版. 西安: 西安交通大学出版社, 1988.
- [3] SALAH-ADDIN B AL-OMARI, KAZUHIKO KAWAJIRI, TAKASHI YONESAWA. Soot processes in a methane-fueled furnace and their impact on radiation heat transfer to furnace walls[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2001, 44(10): 2567—2581.
- [4] BELTRAME A. Soot and NO formation in methane-oxygen enriched diffusion flames[J]. *Combustion and Flame* 2001, 124(2): 295—310.
- [5] DU Z, SAROFIM A F. Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation[J]. *Energy and Fuels*, 1991, 5(1): 214—221.
- [6] GILOT P, BONNEFOY F. Determination of kinetic data for soot oxidation, modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during the thermogravimetric analysis[J]. *Combustion and Flame* 1993, 95(1—2): 87—100.
- [7] GIOVANNI NERI. Catalytic combustion of diesel soot over metal oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11: 217—231.
- [8] NEEFT JOHN P A. Kinetics of the oxidation of diesel soot[J]. *Fuel*, 1997, 76(12): 1129—1136.
- [9] CLAGUE A D H. A comparison of diesel engine soot with carbon black[J]. *Carbon*, 1999, 37: 1553—1565.
- [10] LAHAYE J. Influence of cerium oxide on the formation and oxidation of soot[J]. *Combustion and Flame* 1996, 104: 199—207.
- [11] MARCUCILLI F. Experimental and theoretical study of diesel soot reactivity[A]. *Twenty-fifth International Symposium on Combustion*[C]. Philadelphia: Combustion Inst Pittsburg PA, 1994. 619—626.
- [12] STANMORE B R. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models[J]. *Carbon*, 2001, 39: 2247—2268.
- [13] GILOT P. Determination of kinetic data for soot oxidation and modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during the thermogravimetric analysis[J]. *Combustion and Flame* 1993, 95: 87—100.
- [14] GILOT P. Geometric effects on mass transfer during thermogravimetric analysis: application to the reactivity of diesel soot[J]. *Combustion and Flame* 1995, 102: 471—480.
- [15] 季君晖. 炭黑表面性能的表征[J]. 炭素, 1999(4): 8—12.
- [16] 张雄伟. 聚丙烯/炭黑复合导电材料的结构与性能及相关的物理和化学问题的研究[D]. 成都: 四川大学, 2000.
- [17] 刘光辉, 黄震, 上官文峰, 等. 同时催化去除柴油机微粒和 NO_x 的试验研究(1)[J]. 内燃机学报, 2003, 21(1): 1—5.
- [18] 朱群益. 煤燃烧特征点变化规律的研究[J]. 热能动力工程, 1997, 12(5): 332—334.
- [19] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [20] 姜秀民, 李巨斌, 邱健荣. 超细化煤粉燃烧特性的研究[J]. 中国电机工程学报, 2000, 20(6): 71—78.
- [21] 姜秀民, 刘德昌, 郑楚光, 等. 油页岩燃烧性能的热分析研究[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(8): 55—59.
- [22] CUMMING J W. Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy[J]. *Fuel*, 1984, 63(10): 1436—1440.
- [23] 孙学信, 陈建原. 煤粉燃烧物理化学基础[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1991.

cussed. A study has revealed that the lowering of semicoke reactivity is mainly due to the semicoke crystal-lattice growth and the gradual disappearance of catalytic action of minerals during the pyrolysis process. At a temperature lower than 900 °C during the further pyrolysis of the semicoke formed by raw coal being deprived of a majority of volatile matter the crystal-lattice growth phenomenon is not very significant. However, there emerged a marked reduction of reactivity, which is mainly related to the loss of activity of minerals in coal during the pyrolysis process. **Key words:** semicoke, pyrolysis, combustion reactivity, crystal-lattice growth, catalytic action of minerals

不同粒径煤粉燃烧后一次颗粒物的特性研究 = **A Study of the Characteristics of Primary Particulate Matter after the Combustion of Pulverized Coal of Different Particulate Diameters** [刊, 汉] / LU Jian-yi, LI Ding-kai (Key Laboratory for Thermal Energy Sciences and Power Engineering under the Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(5). — 513 ~ 516

A sedimentation furnace was employed as a combustion device to study the characteristics of primary particulate matter formed after the burning of pulverized coal of different particulate diameters. Under an oxidizing atmosphere at 1100 °C pulverized coal of different particulate diameters was burned. With the help of an Andersen particulate striking device the particulate samples were separated and collected after combustion. It can be shown that the combustion of pulverized coal of relatively small particulate diameter can yield a greater quantity of fine particulates and produce a vast amount of sub-micron particulates. An analysis has revealed that this is caused by the different approaches whereby the particulate matter was produced. The results of the scanning of samples by an electronic microscope indicates that after the combustion of pulverized coal of two different particulate diameters the resulting products of approximately equal size may assume different appearances. Through an analysis the process of the formation of particulate matter following the burning of pulverized coal of two different particulate diameters was revealed. By utilizing the results thus obtained the authors have come up with a concept of environment-compatible pulverized coal fineness. **Key words:** pulverized coal combustion, sampling, particulate matter, formation mechanism, pulverized coal fineness

离心风机三维流场动力学特征和泄漏损失特性研究 = **A Study on the Dynamics Characteristics of the Three-dimensional Flow Field and the Leakage Loss Features of a Centrifugal Fan** [刊, 汉] / LI Chun-xi, LEI Yong, WANG Song-ling, et al (Department of Power Engineering, North China University of Electric Power, Baoding, China, Post Code: 071003) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(5). — 517 ~ 520

The study of the internal structure of a centrifugal fan to raise its operating efficiency is of major significance for achieving energy savings and cost-effectiveness enhancement at a thermal power plant. On the basis of a standard $k-\epsilon$ turbulent model and by using software Fluent a numerical simulation and analysis was conducted of the three-dimensional flow field in a model G4-73 No. 8D centrifugal fan as well as in fans fitted respectively with vortex-prevention rings of type A and B. A study of the dynamics characteristics of the internal flow field and the clearance leakage of the fans indicate that compared with fans not being fitted with a vortex-prevention ring the flow field of fans additionally fitted with a vortex-prevention ring tends to be more uniform. With the effective crushing of large-sized vortexes the leakage loss has been drastically reduced. Moreover, in respect of large-sized vortex breakdown and the reduction of leakage losses the vortex-prevention ring of type B is markedly superior to that of type A. The research findings can serve as a theoretical basis for the energy savings-related modification of fans. **Key words:** centrifugal fan, flow field, vortex-prevention ring, leakage loss, numerical simulation

天然气炭黑燃烧特性的热天平研究 = **Thermogravimetric Study of the Combustion Characteristics of Natural-gas Soot** [刊, 汉] / XIE Guang-lu, FAN Wei-dong, XU Bin, et al (Institute of Mechanical & Power Engineering under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(5). — 521 ~ 526

By using a thermogravimetric analytical balance a study was conducted of the combustion performance of the soot obtained

by a direct sampling in a natural gas diffusion flame. Furthermore, candle soot, four kinds of commercial soot and a kind of anthracite coke were selected for comparison study purposes. On the basis of test results the parameters of combustion kinetics characteristics were determined along with an analysis of their combustion features. The soot obtained in a natural gas diffusion flame possesses the following combustion features: a relative ease of ignition, a comparatively low ignition temperature (compared with coke or coal with a relatively low volatile content), a relatively weak combustion during an earlier period, a relatively slow combustion at a later period, a fairly long time needed for burn-out, etc. These results and findings can provide a basis for utilizing the soot-generated intensified flame radiation characteristics and for their effective control in the natural gas combustion process. **Key words:** natural gas, soot, combustion characteristics, thermal analysis, reaction kinetics

链条锅炉的动态建模与仿真 = **The Dynamic Modeling and Simulation of a Chain Grate Boiler** [刊, 汉] / XU Hong-sheng (Thermo-electric Engineering & Research Institute under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096), ZHU Jin-rong (Simulation Department, Nanjing Engineering Institute, Nanjing, China, Post Code: 210013) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. — 2005, 20(5). — 527 ~ 531

In consideration of the very frequent load fluctuations of chain grate boilers with a steam capacity of 10 t/h and lower a dynamic mathematical model was set up by using a modular modeling method for the steam-water system and combustion system of a 10 t/h chain grate boiler. Through simulation tests obtained were the real-time variation quantity and trend for the boiler combustion rate, steam flow rate, superheated steam temperature and boiler drum water level, all during the changes in chain-grate traveling speed and air feeding rate. The results of the simulation tests indicate that to better implement boiler load adjustments it is necessary to simultaneously change the chain-grate traveling speed and airflow rate. This and other findings can serve as a theoretical guide for the stable and economic operation of chain grate boilers. **Key words:** chain grate boiler, dynamic model, simulation test

高温高压湿空气气液相平衡 PVT 参数估算 = **Evaluation of the PVT (Pressure-volume-temperature) Parameters of Vapor-liquid Phase Equilibrium of High-temperature and High-pressure Humid Air** [刊, 汉] / YANG Zhi-yong, LIU Chao (Power Engineering Institute under the Chongqing University, Chongqing, China, Post Code: 400030) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. — 2005, 20(5). — 532 ~ 534, 538

With the working medium in a humid air turbine and compressed-air energy storage system serving as an object of study a new cubic type of status equation is employed to compute the vapor-liquid phase equilibrium parameters of pure water at subcritical and near-critical status as well as the humid air in the current range of experimental temperature and pressure. Compared with the experimental data now available the average and maximum calculation error of pure water saturated pressure is respectively 0.09% and 0.44%. As for the saturated gas-phase specific volume the average and maximum calculation error is respectively 1.81% and 5.15%. The average and maximum calculation error for the saturated liquid-phase specific volume is respectively 2.30% and 5.47%. The average calculation error for vapor molar fraction in the humid air is 0.10% with its maximum error being 1.99%. This new cubic type of status equation currently represents a relatively good mathematical model for calculating the phase equilibrium parameters of water and the properties of saturated humid air. **Key words:** high temperature and pressure, humid air, status equation, phase equilibrium

气体再燃技术在宝钢电厂 350 MW 锅炉机组上的工业应用 = **The Industrial Application of Gas Reburning Technology in a 350 MW Boiler Unit at Bao Steel Works Power Plant** [刊, 汉] / WEI Hua-yan, ZHANG Zhong-xiao (Power Engineering Institute under the Shanghai University of Science & Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093), ZHU Ji-mu (Shanghai Bao Steel Works Power Plant, Shanghai, China, Post Code: 200097) // *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*. — 2005, 20(5). — 535 ~ 538

Coal as a main fuel used in the power generation industry of China has led to extremely serious environmental pollution, especially by NO_x emissions resulting from the burning of an enormous quantity of coal. The use of gas reburning techn-