

携带流反应器条件下快速热解煤焦孔隙结构试验研究

**EXPERIMENTAL STUDY ON THE COAL CHAR
POROUS STRUCTURE OF FAST PYROLYSIS IN
AN ENTRAINED-FLOW REACTOR**

杨建成

2007 年 9 月

国内图书分类号: TK224.1

国际图书分类号: 621.18

工学硕士学位论文

携带流反应器条件下快速热解煤焦孔隙结构试验研究

硕士研究生: 杨建成

导师: 孙绍增 教授

申请学位: 工学硕士

学科、专业: 热能工程

所在单位: 能源科学与工程学院

答辩日期: 2007 年 9 月

授予学位单位: 哈尔滨工业大学

Classified Index: TK224.1

U.D.C.: 621.18

Dissertation for the Degree of Master in Engineering

**EXPERIMENTAL STUDY ON THE COAL CHAR
POROUS STRUCTURE OF FAST PYROLYSIS IN
AN ENTRAINED-FLOW REACTOR**

Candidate:	Yang Jiancheng
Supervisor:	Prof. Sun Shaozeng
Academic Degree Applied for:	Master of Engineering
Specialty:	Thermal Energy Engineering
Affiliation:	School of Energy Science & Eng.
Date of Defence:	Sept., 2007
Degree-Conferring-Institution:	Harbin Institute of Technology

摘要

本文针对高温条件下煤的快速热解过程，介绍了携带流反应器试验系统的组成及搭建过程，详细描述了微量给粉机的设计目的与过程，介绍了步进电机及其 PLC 控制程序。在携带流反应器上获得快速热解条件下不同反应时间、不同热解温度下的石景山热电厂燃用烟煤煤焦试样，采用美国 Quantachrome 公司 AUTOSORB-1-C 全自动比表面积及孔隙度分析仪获得各煤焦的低温氮吸附等温线，通过对低温氮吸附等温线形态的分析、比表面积和孔容积等孔结构参数的计算和分形分析，获得了一些结论。为进一步分析煤粉的热解、燃烧及 NO_x 生成还原机理和数值模拟提供一些基础数据。

对还原性气氛下所制得的煤焦进行分析可知，随着热解时间的增加，在 1250℃、1300℃和 1350℃时，煤焦的比表面积和孔容积都呈现先减小后增大，唯有 1200℃情况下所制得的煤焦各项指标呈现出先增大后减小的趋势。随着热解时间的增加，煤焦比表面积的增大幅度要大于孔容积的增大幅度，煤焦表面分形维数有增加的趋势，煤焦的反应活性将有所提高。快速热解条件下得到的煤焦比表面积和孔容积规律不同于慢速热解条件。在相同的热解时间，1250℃温度水平的煤焦比表面积和孔容积均大于其它三个温度水平的煤焦，1350℃温度水平的煤焦表面分形维数最大值略大于其它三个温度水平的煤焦，表明制焦温度的提高有利于孔隙结构的复杂化，反应活性也会有所增加。

关键词 煤焦；快速热解；携带流反应器；吸附等温线；孔隙结构；分形

Abstract

In this paper, the configuration and setting-up process of the Entrained-Flow reactor has been introduced. The purpose and setting-up process of the coal particle feeder has been described. the step motor and the control program of the step motor with PLC, has been introduced too. Char sample made from bituminous coal from Shijingshan Thermal Power Plant at different pyrolysis temperatures and different pyrolysis times in the Entrained-Flow reactor, under the condition of fast pyrolysis. Absorption isotherm of nitrogen at low temperature is gotten by using AUTOSORB-1-C auto-absorption analyzer from Quantachrome Company. After analysis of absorption isotherm, calculation of pore structure parameters, such as specific area and pores volume, and fractal analysis of char surface structure, pore structure of char are presented, which provides foundation for further research on reaction process and characteristic of coal and char.

Analysis of coal and char shows that under reducing atmosphere, char specific area, pore volume decrease at the initial stage and increase later on with the increase of pyrolysis time, and to the maximum at about 550 milliseconds. at the temperature of 1250, 1300 and 1350 °C. While char specific area, pore volume increase at the initial stage and decrease later on at the temperature of 1200. The range of char specific area increase faster than it's pore volume with the increase of pyrolysis time. Char fractal dimension increase with the increase of pyrolysis time, and reactivity is enhanced. The char specific area and pore volume under the fast pyrolysis bahaves differently from the slower pyrolysis. char specific area and pore volume at 1250°C are higher than those that are at other temperatures. Char fractal dimension at 1350°C are larger a little than those at other temperatures, indicating that the higher the temperature is, the better the pore characteristic and reactivity are.

Keywords Coal char; Fast Pyrolysis; Entrained-Flow reactor; Adsorption isotherms; Porous structure; Fractal dimension

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
 第 1 章 绪论.....	 1
1.1 课题背景.....	1
1.2 热解反应器概况.....	2
1.3 本文的研究目的和内容.....	5
第 2 章 高温还原性气氛下煤粉快速热解试验系统.....	6
2.1 试验系统的目的.....	6
2.2 试验系统主要设计参数.....	6
2.3 试验系统主体结构设计.....	6
2.3.1 气体供给系统.....	8
2.3.2 气体分级燃烧器.....	12
2.3.3 高温缝式炉反应器.....	14
2.3.4 取样分析系统.....	16
2.3.5 水冷及排污系统.....	18
2.4 试验台调试.....	18
2.4.1 气体控制柜调试.....	18
2.4.2 系统气密性调试.....	19
2.4.3 反应器温度场标定.....	20
2.4.4 安全性调试.....	21
2.5 本章小结.....	21
第 3 章 微量给粉机设计调试.....	22
3.1 微量给粉机构设计.....	22
3.2 步进电机原理及控制途径.....	23
3.2.1 步进电机基本定义.....	23
3.2.2 步进电机基本特点.....	23
3.3 步进电机控制.....	26
3.3.1 松下PLC的部分指令简介.....	26
3.3.2 控制系统部分程序指令.....	28

3.4 微量给粉机的标定调试	29
3.5 本章小结	30
第 4 章 石热烟煤快速热解煤焦孔隙结构研究	31
4.1 煤焦孔隙结构的相关研究	31
4.2 煤焦孔隙结构的分析方法	32
4.3 试验分析方法	35
4.3.1 制备煤样方法	35
4.3.2 制备煤焦方法	36
4.3.3 煤焦低温氮吸附等温线测定及分析方法	37
4.4 结果分析	37
4.4.1 吸附-脱附等温线形态分析	37
4.4.2 孔径分布与比表面积分布	41
4.4.3 孔结构参数	44
4.4.4 煤焦表面结构的分形分析	50
4.5 本章小结	52
结 论	54
参考文献	55
攻读学位期间发表的学术论文	60
哈尔滨工业大学硕士学位论文原创性声明	61
哈尔滨工业大学硕士学位论文使用授权书	62
哈尔滨工业大学硕士学位论文涉密论文管理	63
致 谢	64

第 1 章 绪论

1.1 课题背景

我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国。煤炭作为我国能源消费主体的能源构成在今后相当长的时期内不会改变。目前, 在我国的煤炭利用中, 约有三分之二的煤炭作为发电燃料, 预计今后这一比例还要进一步提高, 到 2050 年将达到 70% 的水平。

目前控制锅炉氮氧化物排放的措施有: 燃烧后的烟气净化和低 NO_x 燃烧等技术。燃烧后烟气净化技术一般可以大幅度降低氮氧化物排放, 但其初投资巨大、运行费用昂贵, 目前在我国大面积推广还有很大困难。低 NO_x 燃烧技术是采用低 NO_x 燃烧器、燃料分级、空气分级等炉内燃烧技术。因其初投资小, 而被普遍应用。目前的低 NO_x 燃烧技术针对褐煤、高挥发分烟煤的 NO_x 排放控制得较好, 例如美国的 Alstom Power 公司开发的较先进的 LNCFS III 技术的平均的 NO_x 排放为 $400\sim 500 \text{ mg/m}^3$, 对于容量为 200~300MW 机组, 平均的 NO_x 排放为 430mg/m^3 。哈工大相关学者承担国家电力公司的重大科技项目“低 NO_x 排放高稳燃性能煤粉燃烧技术的研究”过程中, 也取得了较低的 NO_x 排放, 当能够实现有效分级燃烧时(有高位布置的燃尽风), NO_x 的排放为: 烟煤 $300\sim 400 \text{ mg/m}^3$, 褐煤 $300\sim 370 \text{ mg/m}^3$, 贫煤 $< 600 \text{ mg/m}^3$, 无烟煤 $< 800 \text{ mg/m}^3$ 。可见, 对于烟煤、褐煤, NO_x 的排放基本能够满足目前的排放标准, 但是想向更低的方向发展, 则需要更多的努力; 对于低挥发分煤, NO_x 排放虽然比原来有较大改进, 但还没有达到理想的污染控制水平。

美国电科院(EPRI)制定的跨越战略计划(Strategic Bridge Plan)在近零排放技术发展规划中明确地把燃烧法控制污染物排放技术作为重要的研究内容。中国是一个发展中国家, 控制火电机组的 NO_x 排放必然以低 NO_x 燃烧技术为基础。

如前所述, 为达到更低标准的 NO_x 的排放, 还必须对各种煤种的 NO_x 的排放特性进行更细致的研究, 深化动力用煤机理的研究, 有利于为在现有的低 NO_x 燃烧技术基础上进一步控制燃用各煤种锅炉的 NO_x 排放, 或者为预测各煤种锅炉的 NO_x 排放水平提供理论基础。

1.2 热解反应器概况

煤的热解过程实际是煤中大分子在温度较高时某些弱键发生断键从而形成轻质的气态物质和焦油的过程。煤的热解多分为三类：1) 在惰性气体中加热时煤中挥发分析出过程；2) 在氧化性气氛中加热时煤中挥发分析出过程；3) 在氢气气氛中的热解。

由于煤的热解过程在工程及理论研究上的重要性，许多研究者在各种试验条件下对煤的热解进行了基础研究。但是，由于各种工艺过程及试验方法的千差万别，测量方法本身也经常影响试验结果，试验的仪器、方法及条件对煤的热解及产物也有较大影响。煤的热解试验研究方法主要可以分为两大类：静态样品法和连续流动法，前者煤样是静止的（对煤来讲是间歇性试验），后者煤样为连续进料和出料，二者在分析上各有优缺点。各种分类方法见表 1-1。

表 1-1 热解试验方法及条件^[1]

试验方法	分类	停留时间 s	温度 ℃	加热速度 K/s	压力 × 10 ⁵ Pa	颗粒粒度 μ m
工业分析	静态	420	850	15~20	1	≤ 250
坩埚或吊篮	静态	300~1800	400~1800	0.05~250	1	≤ 400
固定床	静态	10~36000	400~1200	0.02~300	1~400	250~3600
固定床慢速	静态	1000~10 ⁵	400~1100	0.0001~0.5	1~70	≤ 2000
热天平	静态	1~7200	400~950	≤ 100	1~100	400~1000
电热栅	静态	0.1~1800	300~1500	100~15000	0.001~100	50~1000
流化床	流动	10~26000	400~1000	—	1~50	100~1000
机械搅拌床	流动	≤ 0.5~10	600~1100	50~200	1	1000~15000
夹带流	流动	0.001~20	400~2000	1~200000	1~500	40~200
自由下落	流动	0.4~10	400~1500	—	1~500	40~300
粉煤火焰	流动	0~0.8	200~1550	≤ 22000	1	≤ 100
等离子加热	流动	—	3000~15000	—	—	—
激波加热	流动	0.001~0.002	400~900	—	—	40
闪光辐射	流动	0.002~0.008	100~400	≈ 5×10 ⁶	—	5~10

坩埚与悬吊炉方法是一种在挥发分标准工业分析中，将煤粉样放在坩埚中称重之后，悬挂于垂直炉中，在一定温度一定停留时间下，一段时间以后扣除水分之后的部分即为挥发分含量。其主要缺点：加热速率太慢

(Zielinski^[2]曾测定大约为 $15\sim 20^{\circ}\text{C/s}$)。大部分挥发分在缓慢的加热过程中已经被提前脱除掉了。吊篮装置主要在一些研究地下气化的慢速加热热解试验中用到过,将 50g 粒状煤粉样装于吊篮中,把吊篮放在装有程序温度控制电炉的磁球床顶部。热解产物被流速稳定的氩气带出。

固定床方法也是测量煤热解产物的一种常用方法。Bergbau~Forschung 的相关人员^[3, 4]曾经使用气体吹扫及固定床反应器研究煤的热解等问题。气体经过计量以后以恒定的速度经过煤床,煤床也以恒定的速度加热。煤层稳定温度用床层中的热电偶检测,载气吹扫出的气体产物先经过净化,再用相关仪器进行测量分析。这种装置能够得到碳的氧化物、水、甲烷及某些气态烃类生成速度的时间解析。这种装置加热速度比较慢,但试样量可以较大,从而可以提高测试精度。

热天平方法是研究煤的热解的一种常规方法。可以采用很少的试样量进行测量。由于这种技术容易规范化,因此越来越受到重视。如美国的 CE 公司已将其列为常规煤质分析手段,并代替了传统的工业分析方法。IGT 的 Johnson^[5]使用热天平进行煤的热解研究。在圆筒形金属网篮内装上约 0.5g 煤样,放入已经预热的反应器内,连续记录样品重量。目前,能够达到的加热速度也就每秒钟几百度。采用这一方法可以通过计算得到热解反应的动力学参数。但是其升温和冷却仍然较慢。

Anthony 等人^[6, 7]将煤粉放在金属丝网上,然后将金属丝网通电、加热的电热栅法,也是一个研究煤热解的方法。这种方法一般采用不锈钢制成的圆筒在一定的气氛下进行热解试验,用微量天平称量电热网栅及试样的重量变化,控制电热栅的加热速度就可以得到在不同升温速率下煤热解特性。缺点也比较明显,必须装接较重的导线,会妨碍转化率的连续测定;由于热的金属网上的催化裂化作用可能会影响热解产物的成分,在某些条件下,可以看到含碳物质沉积在金属网上,表明某些挥发物已经发生变化^[7]。

采用流化床热解过程是一种典型的煤热解及气化方法,可以获得相当高的加热速度。有学者(Pitt, Jones, Peters 和 Bertling^[8, 9, 10])研究得出,这种反应器可以较快的将热量传递给煤粒,热解反应相对较快,但是过程中煤的团聚是某些烟煤流化热解时所遇到的问题。

机械搅拌方法与流化床热解方法有一定的类似之处,但是由于采用机械桨连续搅拌,颗粒温度的测量存在较大的困难。

Eddinger 等^[11]曾发表将气体夹带煤粒流通过加热的反应管的试验结果,其主要目的是希望达到快速加热,同时得到足够的产品以便进行分析和表

征。Friedman 等^[12]着眼于减少二次反应、以提高焦油收率，曾用三种夹带流床反应器来研究温度和停留时间的几种结合方式。Howard 和 Essenhigh^[13]曾报道煤粒快速热解试验结果，这些数据是他们所进行的有关粉煤燃烧广泛研究的一部分。用一支水冷探头同时收集并激冷试样，取样位置是设在沿着流动的途径通过粉煤(1.3g/s)和空气垂直的、一维的活塞流火焰的热解区。总失重及脱挥发物失重的时间解析数据是由收集到的颗粒的挥发分和灰分分析以及流速来估算的。煤粒温度(在此装置内)通常由 200℃ 升至约 1550℃，最大加热速度约为 22000℃/s。Badzioch 和 Hawksley^[14]将粉碎至一定粒度的煤样夹带于已预热的层流气流中，在进样处的上游一定距离处用水冷探头收集反应后的颗粒。通过时间为 30~110 毫秒、温度 400~1000℃ 时加热速度据称可达到 25000~50000℃/s。直接测定失重是不可能的，因为部分热解的颗粒粘附于收集器内壁，无法定量地回收。然而，以灰分作为示踪物，煤的失重可由残煤挥发估算，残煤挥发分用工业分析测定。

自由沉降方法是将煤粒从一个大直径反应器顶端分散落下，以终端速度通过预热段。主要可以进行一些煤热解产物的成分组成分析，可以在快加热速率条件下使煤热解气化而避免发生团聚现象。但是却很难进行动力学分析。主要因为煤粒膨胀或热解引起的煤粒比重明显变化增加了对停留时间的估计难度。

Kobayashi 等人^[15]采用将煤粉喷射到热气流中使煤粉受到加热而热解。这种采用煤粉火焰的方法，其关键在于如何准确地测定煤粉颗粒在气流中的速度，从而可以准确地求得煤粉颗粒在热气流中的停留时间。所用气体最好用惰性气体，如氢或氮。若用燃烧产物进行加热，则可能由于燃烧不完全而使剩余的氧与煤粒进行表面反应，这样将分辨不清煤粒的失重是由于挥发分析出引起的还是由于碳表面反应引起的。煤粉在火焰中的燃烧的方法的优点是接近工业实际，它的缺点是各种参数不能独立控制，取决于燃烧过程。同时由于在燃烧过程中存在碳的表面反应，因而要确切地确定挥发分析出量就有困难。

等离子加热和激波加热的方法均可以达到极高速加热的目的，并且激波加热的方法还能够使颗粒周围的气体达到精确计算的温度-时间历程。但是这二者的缺点为煤是由颗粒周围的热气体经热传导而间接加热的。这种方式却为挥发分与周围的气体进行反应提供了机会。闪光辐射热解的方法也可以获得很高的加热速度，一般可以用于煤热解成分的分析，特别是诸如一次生成物和自由基生成等的研究^[1]。

在研究煤的热解特性的时候,煤是在各种不同的加热速率、气氛、压力等条件下得到的。因此可能造成运用不同的试验装置,所得到的数据会有出入的情况。为了尽量降低这种误差,本文中采用的是一种类似于夹带流反应器的反应装置,来研究粒度在 $100\mu\text{m}$ 以内的微量煤粉的热解特性。

1.3 本文的研究目的和内容

针对目前我国大气污染的现状,以及借鉴发达国家锅炉烟气控制的成功经验,发展投资运行费用低,高效的 NO_x 、 SO_x 、汞等联合脱除技术,不但有利于缓解与改善我们的大气环境,而且能够避免多种污染物分而治之所引起的大规模重复投资,对于我国的经济建设与社会发展都具有重要意义。本课题来源于国家重点基础研究发展计划(973)资助项目“燃煤污染物干法联合脱除的基础研究”(2006CB200303)的一个子课题——燃烧法脱除 NO_x 的基础研究(高温还原条件下煤粉气态产物对 NO_x 的生成和还原反应动力学,多气态成分并存条件下的复杂反应机理及其层次性)。

研究高温还原条件下煤粉热解规律以及燃烧规律,包括该特定条件下煤粉中 N 和碳氢化合物析出的化学动力学特征, NO 生成和还原反应的试验研究。研究高温条件下煤焦和吸附剂的表面物理化学特征,煤焦和吸附剂的亲和特性对联合脱除 NO 、 SO_2 和 Hg 的影响,促进吸附剂活化的方法,煤焦和吸附剂脱除 SO_2 和 Hg 的反应机理,煤焦和吸附剂脱硝、脱硫和脱汞反应的相互影响规律及其竞争机制。加速对以上内容的应用,将有利于进一步促进缓解我国大气污染现状。

为了有效实现高效的 NO_x 、 SO_x 、汞的联合脱除技术,本文的主要研究内容如下:

(1) 建立了可动态研究化石燃料燃烧过程的试验装置——携带流反应器,完成了煤粉快速热解试验系统的设计、安装、调试等过程。

(2) 在携带流反应器试验装置上进行了烟煤快速热解试验研究,得到了快速热解条件下不同热解时间、不同热解温度水平的煤焦试样,通过低温氮吸附方法及相关方法,得到煤焦试样比表面积及孔隙结构分布特点。为研究煤焦表面的吸附特性提供参考。

(3) 设计了微量给粉系统,为在携带流反应器上进行进一步的基础理论研究做好基础。通过调试、修改,能实现微量、均匀给粉(最大可实现 2g/h 给煤量)。

第 2 章 高温还原性气氛下煤粉快速热解试验系统

2.1 试验系统的目的

模拟煤焦在炉内的真实燃烧条件，研究煤粉颗粒在真实加热条件下的加热速率、加热温度水平、加热时间等对煤粉燃烧挥发分析出、煤焦结构、污染物脱除的影响，设计了能有效模拟真实炉膛快速加热的携带流反应器。本文中主要用该反应器研究煤焦比较面积及孔隙结构。为后续研究提供相关数据和经验。

2.2 试验系统主要设计参数

试验系统的合理性、试验设备的可靠性和试验方案的严密性决定了试验结果的可信度，试验系统根据模拟高温还原气氛下煤粉热解装置的主要工艺过程及工艺参数来进行设计。试验系统主要的设计参数及对系统的影响如表 2-1。

表 2-1 试验系统的主要设计参数及对系统设计的影响

设计参数	范围	对系统设计的影响
反应器内气体流速(m/s)	0.8~0.97	真空泵选择
反应器内的温度水平(℃)	1200~1350	加热元件、工况要求
反应器内的反应停留时间(s)	0.05~0.60	反应器长度

2.3 试验系统主体结构设计

为了模拟高温还原气氛下煤粉热解特性的工艺过程，设计了高温还原气氛下煤粉热解携带流反应器试验台。试验系统主要由气体供给系统、微量给粉机、分级气体燃烧器、高温缝式炉反应器、取样分析系统、温控系统、水冷系统及排污系统构成。试验装置如图 2-1 所示。

常压携带流反应器与常见的煤粉沉降炉试验装置的最大不同是，在模拟器的顶端配置了一个圆环型扁平火焰的气体燃烧器（外燃烧器），它与携带流的内燃烧器组合，通过外燃烧器供以不同的气体混合物，模拟器便可以获

得不同的初始加热速率、不同的温度和气氛条件的整个历程。再加上反应管外有足够功率的加热炉，就可以模拟实际电站锅炉煤粉燃烧情况的温度和产物浓度的历程。因而，它是动态研究化石燃料燃烧过程很有用的试验装置。它具有高的加热速率（最高 $10^5 \sim 10^6$ ）、高的初始温度（超过 2000°C ）、可改变的气相环境（从氧化到还原，反之亦然）等优点，因此可以较好的获得与

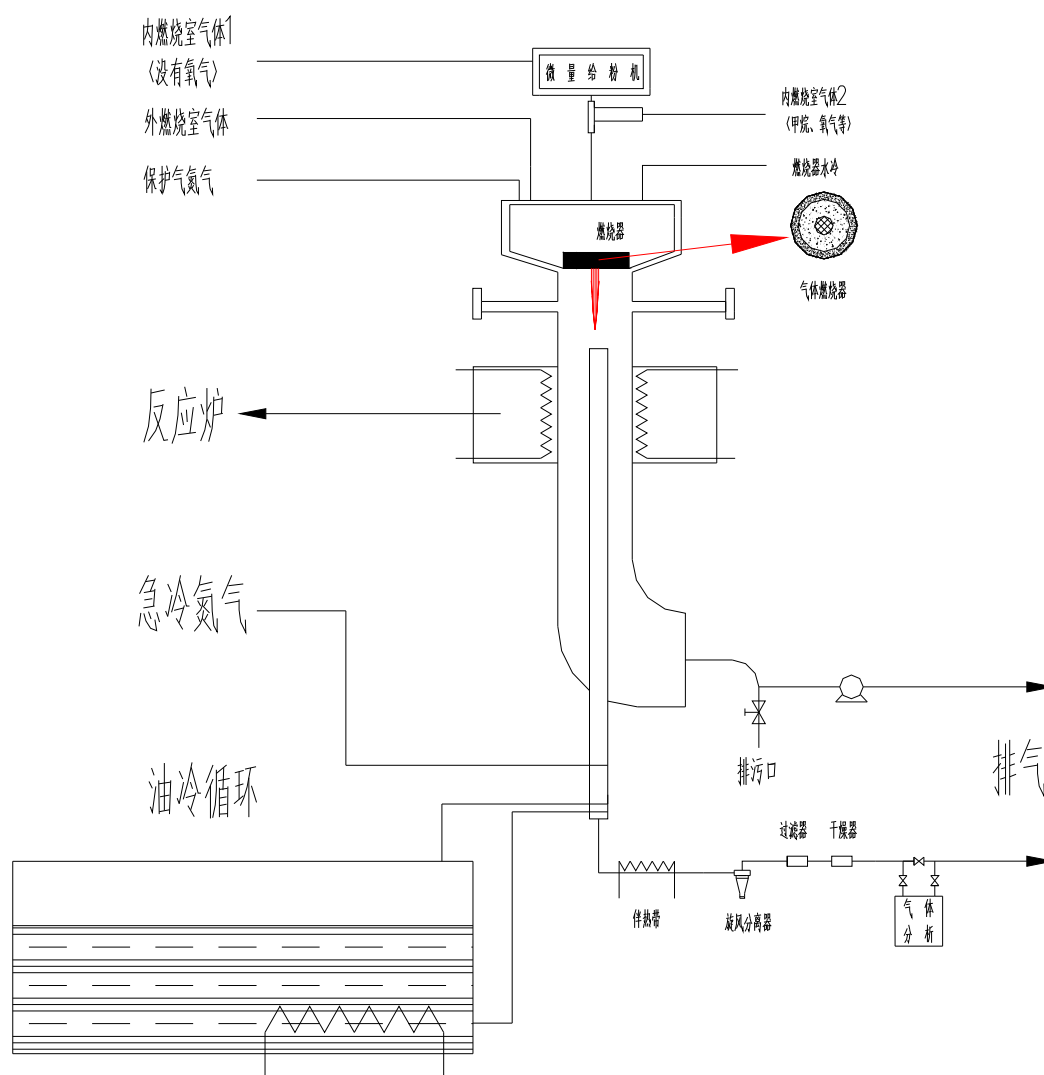


图 2-1 携带流反应器试验系统简图

煤粉燃烧与转化过程有关的一些相关条件。可以广泛的应用于各种不同的试验工况：常规煤粉燃烧（ $\alpha = 1.2$ 的强氧化气氛）、空气分级低氮氧化物煤粉

燃烧（从初始的弱还原气氛变为反应器出口的弱氧化性气氛）、常压夹带流气化（从初始的弱氧化性气氛变为出口的强还原气氛），通过适当改进，还可以应用于单独生物质转化领域和煤联合转化等领域。表 2-2 为携带流反应器试验系统性能参数（设计值）。

表 2-2 携带流反应器性能参数（设计值）

参数	单位	数值和成分	参数	单位	数值和成分
粒子供入速率	g/h	0-2	最高加热温度	℃	1600
粒子停留时间	ms	10-2000	反应管内径	m	0.076
粒子加热速率	℃/s	$> 10^5$	反应管长度	m	1.0
内燃器气体成分		CH ₄ ,CO,H ₂ ,N ₂ , O ₂ ,H ₂ S	加热区数目		1
外燃器气体成分		CH ₄ ,CO,H ₂ ,CO ₂ , O ₂ , N ₂	取样管		快冷取样管 1 沉积取样管 1

2.3.1 气体供给系统

对于电站锅炉的实际燃烧情况，其燃烧区域的烟气成分是相当复杂的，其中主要包括 N₂、O₂、CO₂、H₂O、NO_x、SO_x、未完全燃烧的 C_nH_m 等气态物质，以及飞灰、未完全燃烧的熔融或半熔融状态的煤粉颗粒。煤粉的热解只是发生在一个极其短暂的时间内。本试验系统可以根据实际炉膛内的气氛环境，分别模拟出低氧化氮、常规燃烧和夹带流气化等气氛。为了让煤粉在喷入携带流反应器内时能瞬间达到高温状况，所以将燃烧器作了改进，采用了内燃烧器和外燃烧器相结合。内燃烧器携带煤粉进入炉膛，具体气氛的营造以及炉内温度的保持通过外燃烧器气氛燃烧和炉膛加热共同实现。反应管截面直径 74mm，气氛的流速按不同工作情况而定，在 1200℃ 以上时，按照反应器内 1m/s 左右的流速进行确定取样速度。由于煤焦在进入取样系统之后，温度会有所降低，因此为了等速取样，必须考虑温度对气体流量的影响，因此取样管内速度在不同反应温度条件是有所区别的。

配气系统主要包括两大部分：内燃烧器气体(CH₄、O₂、H₂S、CO、CO₂、N₂)和外燃烧器气体(H₂、CH₄、O₂、CO、CO₂、N₂)。配气系统主要由贮存各种气体的钢瓶、减压阀、气体控制柜(T/ZM350.178YL，主要技术指标如表 2-3)和管道组成。气体钢瓶内的液化气体经减压阀减压气化后，通过气体控制柜被分配到相应的管道内，在燃烧器出口处根据具体试验要求形成

低氧化氮燃烧、常规燃烧和夹带流气化等气氛。以实现不同的试验条件要求。

表 2-3 T/ZM350.178YL 的主要技术指标

序号	名称	技术指标
1	流量测量范围 (氮气标定)	CO ₂
		5SLM
		CH ₄
		500SCCM、10SLM
		CO
		500SCCM、20SLM
		H ₂ S
2	工作压差	100SCCM
		O ₂
		2SLM、10SLM
		H ₂
		10SLM
		N ₂
		5SLM、30SLM、2SLM
3	流量测量精度	±1%F.S 和±2%F.S
4	系统单点漏率	1×10 ⁻⁷ SCCS He
5	工作环境温度	5~45℃

注：SCCM — 质量流量单位，标准毫升/分；SLM — 质量流量单位，标准升/分；

F.S — 满量程值(Full Scale)。

气路柜原理图如图 2-2 所示。为了实现对反应气体的精确控制，系统采用了质量流量控制器(Mass Flow Controller, MFC)。质量流量计由流量传感器、分离器通道和流量放大电路等部件组成；在质量流量计的基础上，再加上调节阀和 PID 控制电路就构成了质量流量控制器。它的工作原理是：流量传感器采用毛细管传热温差量热法原理将信号输入放大器放大，放大后的流量检测电压与设定电压进行比较，再将差值信号放大后去控制调节阀，闭环控制流过通道的流量使之与设定的流量相等；分流器决定主通道的流量；流量显示仪上设置有稳压电源，3 位半数字电压表，设定电位器，外设、内设转换和 3 位阀控开关等。质量流量控制器与流量显示仪连接后的工作原理如图 2-3 所示。

控制器输出的流量检测电压与流过通道的质量流量成正比，满量程(F.S)流量检测输出电压为 +5.00V。质量流量控制器的流量控制范围是(2-100)% F.S(量程比为 50: 1)，流量分辨率是 0.1% F.S。

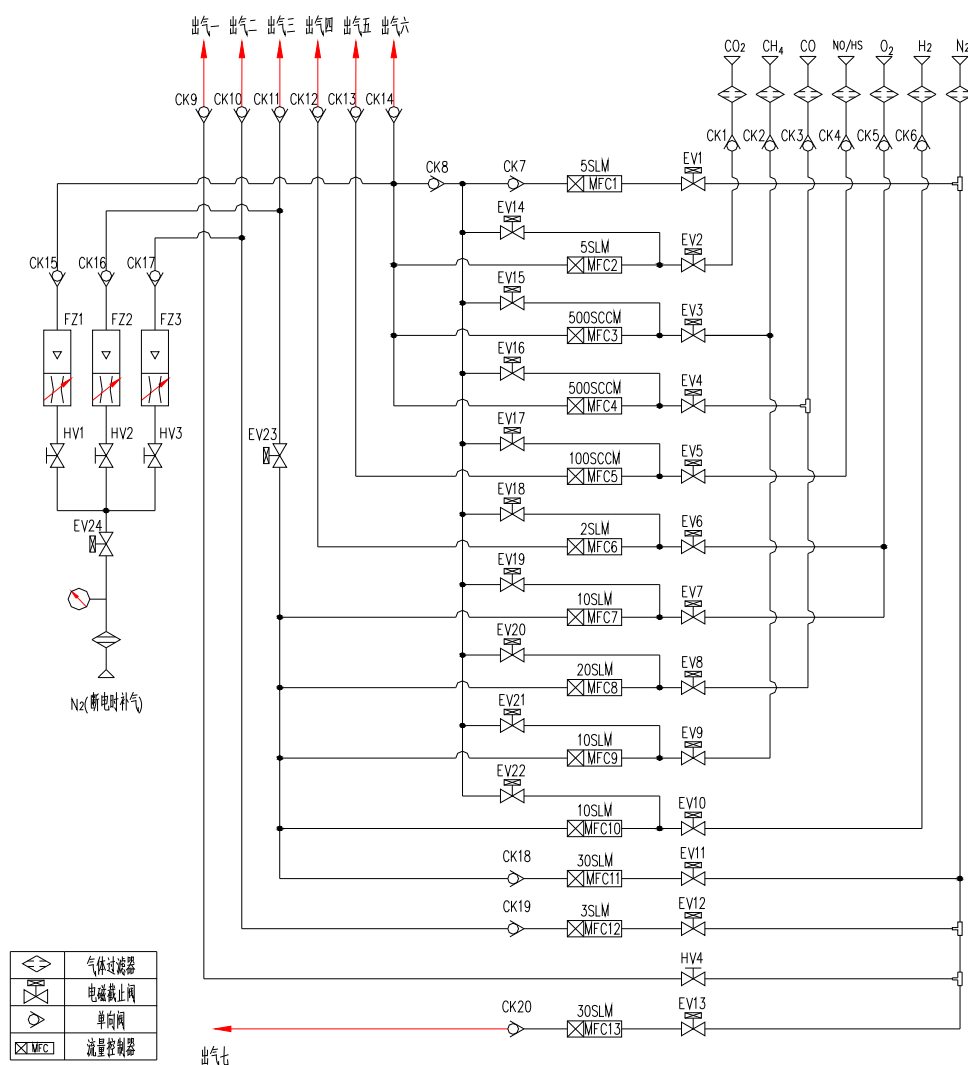


图 2-2 气路柜原理图

气体流量的控制操作一般在流量显示仪上进行。当设定开关打到“内”设时，由设定电位器控制流量；当打到“外”设时，由提供的(0~+5.00V)电压控制流量。在显示面板上还设置有 3 位阀门控制开关，当置“关闭”位时，阀门关闭；当置“清洗”位时，阀门开到最大，以便气路清洗，或作为质量流量计使用；当置“阀控”位时，自动控制流量。当质量流量控制器的“阀控”线置于“清洗”位时，也可以当质量流量计使用。在做质量流量计使用时，流量检测电压的输出值最大可能达到+10V 以上，需要注意的是当流量超过满量程值(+5.00V)后，流量检测电压与通过的实际流量不成线性对应关系。清洗时，流量显示不准确，还可能出现流量增大显示反而减小的

异常现象，但并不会对流量计本身造成损伤。

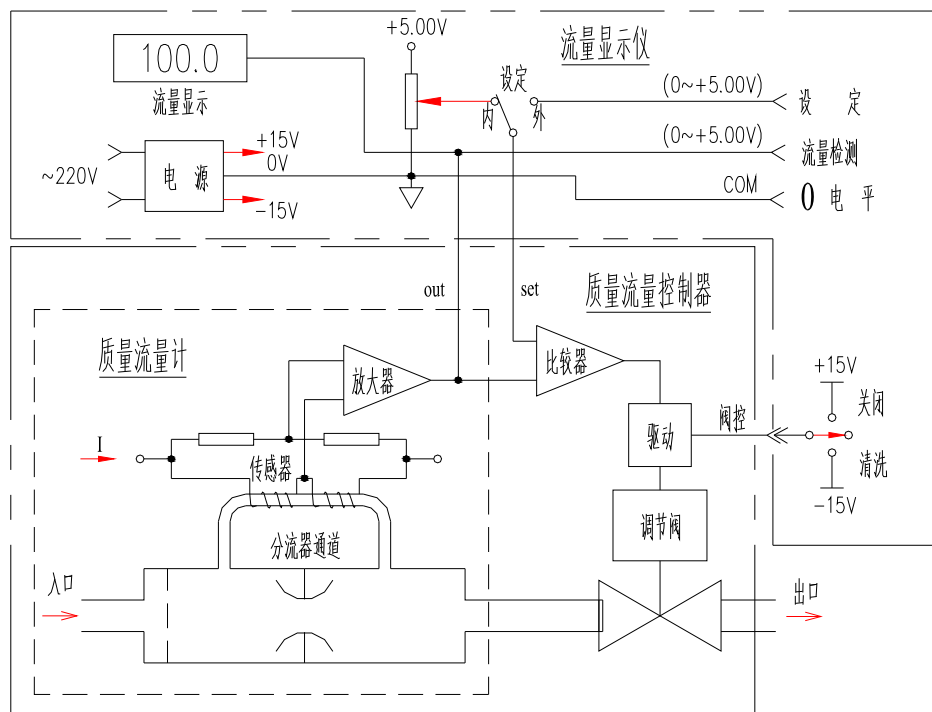


图 2-3 质量流量控制器工作原理

质量流量计通常用氮气（ N_2 ）标定，当控制其它气体的流量时，可通过表 2-4 的转换系数进行换算：将质量流量控制器显示出的流量读数，与使用气体的转换系数相乘，即得该被测气体在标准状态下的质量流量。

表 2-4 气体质量流量转换系数表

气体		比热(卡/克 $^{\circ}C$)	密度(克/升 $0^{\circ}C$)	转换系数
CH ₄	甲烷	0.5318	0.7150	0.719
CO	一氧化碳	0.2488	1.2500	1.000
CO ₂	二氧化碳	0.2017	1.9640	0.737
H ₂	氢气	3.4224	0.0899	1.010
NO	一氧化氮	0.2378	1.3390	0.976
O ₂	氧气	0.2196	1.427	0.992
N ₂	氮气	0.2486	1.2500	1.000
H ₂ S	硫化氢	0.2278	1.5200	0.844

2.3.2 气体分级燃烧器

携带流反应器最重要的部分是多级预混平焰气体燃烧器，设计的原型是 McKenna 燃烧器，如图 2-4 所示。

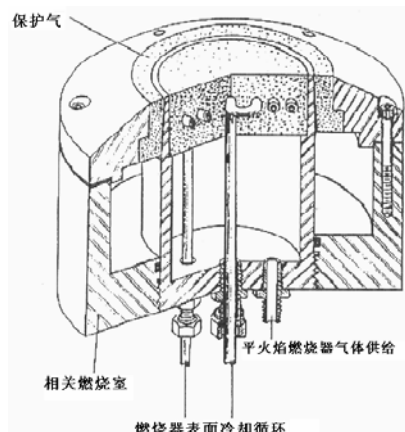


图 2-4 标准型 McKenna 燃烧器

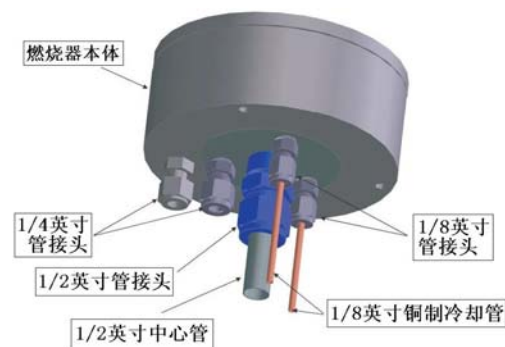


图 2-5 修改后燃烧器外形图

燃烧器由预混燃烧气体能流过的一个多孔的烧结铜盘组成。当预混气体被点燃时，火焰与燃烧器的铜盘表面下面发生的热交换使火焰得到稳定。当预混燃烧气体的流量在确定的限定范围内，就会形成稳定平火焰。为了防止铜盘表面太热，有冷却回路通过铜盘。在冷却燃烧铜盘四周，是作为保护气氮气通路的二次气体进入设备。这层保护气可以防止反应器的铜管过热，并且可以用来在反应器的轴线上方形形成恰当的混合气体形状。

标准燃烧器经适当修改可以适用于粉粒的通入。如图 2-5、2-6 所示，燃烧器烧结铜盘的冷却回路避开了铜盘中心，以便能在中心钻一个孔插入连接管使通内燃器气体和夹带的粉粒进入。为了稳定内燃器的火焰，孔内插入一个蜂窝状不锈钢整流器。如图 2-7 为平流火焰燃烧器在未给粉和给粉后的燃烧情况，中心区域为内燃烧器，由于有蜂窝状整流器，形成一个裤衩形内火焰。其燃烧器是由冷却系统提供的液态水（1Ln/min）冷却。

为在试验前能对燃烧室内进行观察和点燃气体的，修改的 McKenna 燃烧器连接到一个外部燃烧室。外部燃烧室另一端与刚玉反应管顶部相连。混有粉粒的气体由一个可移动点火器点燃。

点火器是一根有铠装的氧化铝耐火管（直径 11mm，长 150mm），由西安科汇热工设计研究所提供。在管中插有一根铁铬铝耐热钢电极，管外铠装部分另一个作用是提供第二个电极。电极由一个变压器从 220V AC 一次电

压变到 5500V AC, 20mA 电参数。

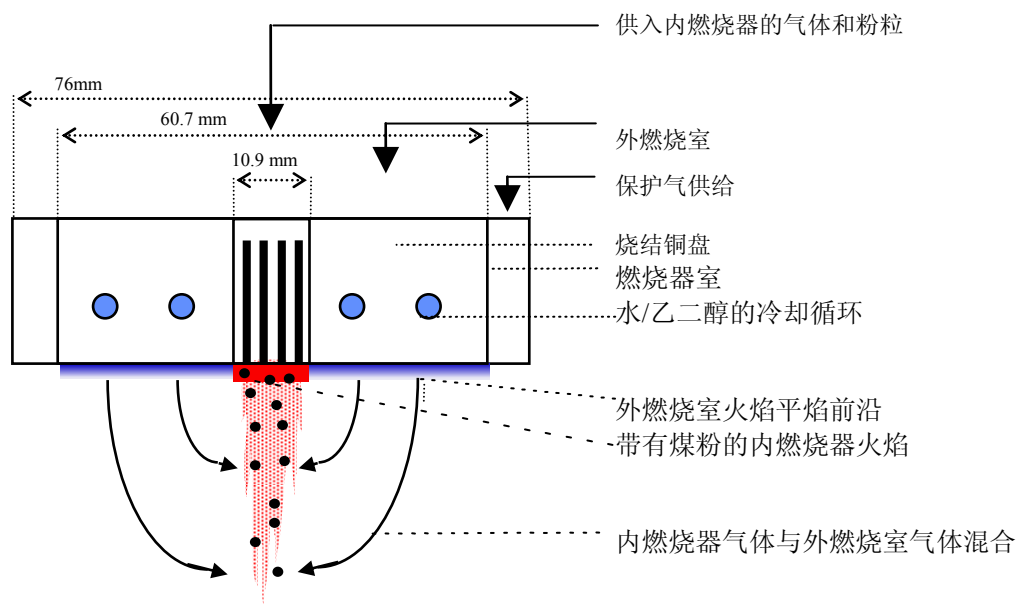
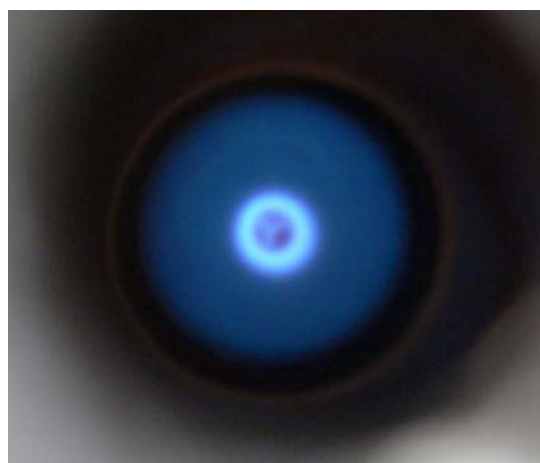
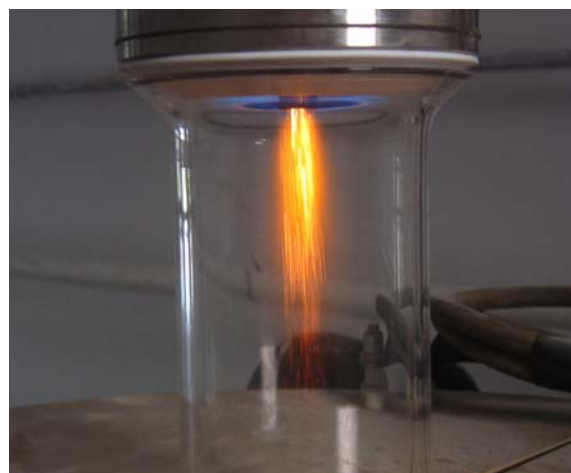


图 2-6 修改后的燃烧器示意图

外部燃烧室内有一个可以安装有石英窗的光学构件，取下石英窗便可以将点火器伸入燃烧室点燃内燃器。封闭石英窗光学构件后，用内燃器火苗点燃外燃器。



未给粉



已给粉

图 2-7 平流火焰燃烧器

本文主要研究煤焦的孔结构特性，故仅模拟了常规燃烧的情况。所以内外燃烧器的气体分配种类相同，均为 CH_4 、 O_2 、 N_2 、 CO ，只是通入炉内的先后不同，发挥的作用不同，用量大小有所区别。

2.3.3 高温缝式炉反应器

为延长燃烧器下游的高温区间，采用了一个高温缝式炉，炉上设置了 6 根铬铝钴耐热钢（二硅化钼）super33 电热棒，功率输出为 7kW。为了控制加热炉，使用了一个带有陶瓷保护管的 B 型（双铂铑）热电偶连接一个 PID-控制器（热电子型，比例积分微分控制器）。

在正常试验条件下，试验所使用的是一个氧化铝质反应管（刚玉管，内径 74mm，外径 84mm，长度 1000mm），可以加热到约 1600℃（用于低氮氧化物燃烧模拟）都不会损坏该反应管。氧化铝反应管的升温速率小于或等于 3℃/min。试验前必须进行预热。

为了保证试验结果的准确性以及防止无色无味且有剧毒气体 CO 的泄漏，整个系统微负压运行，反应器采用致密性很好的刚玉管。根据经验，反应器的内直径不宜过细，否则会产生“管径效应”，同时管径过细也会使试验精度下降，“边界效应”比较明显，给制造工艺也会带来许多不便。MoSi₂ 加热棒可使反应器内温度恒定在 1200-1600℃，加热段长度为 350mm，并保证有 600mm 左右的恒温区。反应器的温升控制采用 1 个铠装 B 型热电偶，热电偶末端采温点接触到反应器表面。反应器置于高 1650mm 的平台上，下部留出了取样操作空间

反应器的温度控制系统由温控柜（反应器可控硅控制显示仪和测温显示仪）、热电偶（一只 B 型双铂铑热电偶）和硅钼棒加热元件等组成。反应器由温控仪控制，所选用的温控仪具有很好的响应特性，以确保炉温变化幅度和频率较小。温控柜如图 2-8 所示。

高温缝式炉反应器的温控仪采温点接触于刚玉管外壁（保证测温准确），使用 B 型热电偶；在输出范围为 0~220 伏调压器的配合下，每次历时大约 8 小时可将炉温升至 1200-1600℃。

反应器的温度控制系统主要通过 8 段曲线程序控制器（控制器内设一个



图 2-8 温控柜

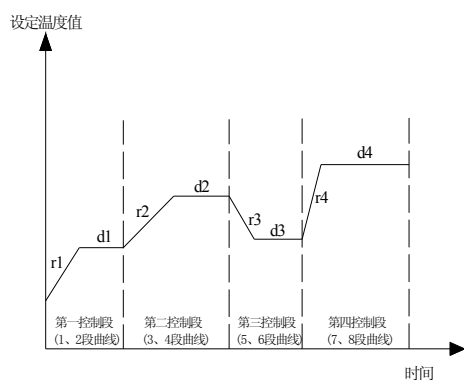


图 2-9 8 段曲线程序控制图

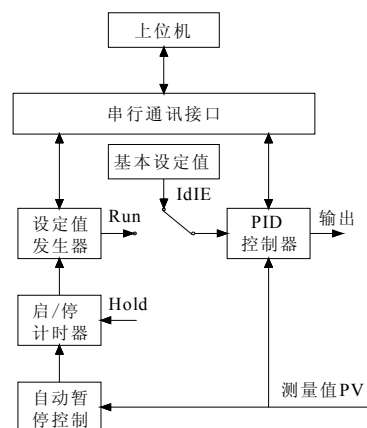


图 2-10 温度控制系统原理图

设定值发生器和一个 PID 控制器)实现, 其中 8 段曲线程序包括 4 个斜坡段或温升速率 r_i 和 4 个平台段或保温段 d_i (当试验需要一个控制段时, 第 2、3 和 4 控制段可以设置成 END), 如图 2-9 所示。温控系统的操作步骤: 首先

修改基本设定值 (a、设定最大值 SPH—根据试验要求温度水平进行修改, b、最大输出功率 HPL—输出功率为 36%, 当试验温度达不到设定要求值时, 可以适当增大输出功率, c、热电偶类型的设置 Sn—反应器热电偶选用 B 型, d、曲线程序运行的时间单位 PrE—修改为分钟(min), e、温升速率 r_i —不超过 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, f、平台运行保温时间 d_i —根据试验要求进行适当设定等), 设定值发生器按照设定的曲线不断地修改目标值 (SV), PID 控制器按照目标值 (SV) 进行控制, 使得实测值 (PV) 跟踪目标值进行变化, 达到曲线程序控制的目的, 温度控制系统原理图如图 2-10 所示。

2.3.4 取样分析系统

取样分析采用等速取样。如图 2-11 所示, 取样分析系统由真泵、过滤器与旋风分离器、油冷取样管、固定取样管的坐标架、烟气分析仪组成。

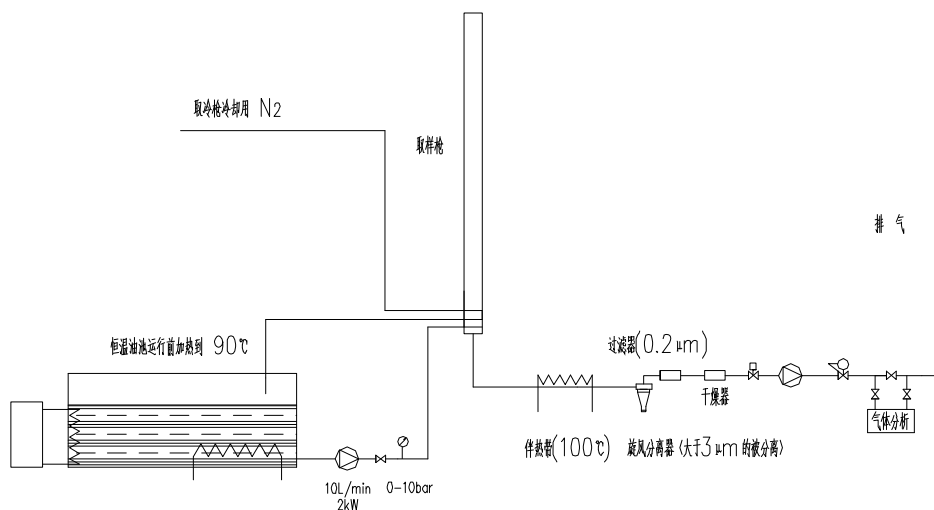


图 2-11 取样分析系统简图

粉粒油冷取样管的设计

为防止含有高水分和含有来源于内燃烧器供给的硫化氢而产生的硫分的气体冷凝 (冷却油入口温度为 80°C 左右, 出口温度为 100°C 左右), 用油代替水冷却取样管。油冷系统由一个超级循环恒温油浴(HH-QS)和一个齿轮油泵(750W KCB-18.3)以及冷却油的连续循环的冷却回路组成。冷却前应该对冷却油进行适当的加热, 大约加热到 80°C 左右。冷却油由外管和中间管的间隙泵入, 由中间管和内管的间隙流出。在取样管顶部, 金属和冷却油的温

度用 K 型热电偶检测。

粉粒油冷取样管外径 25.4mm，长 1450mm。其携带流反应器内部的粉颗粒被该取样管抽取。该取样管除了采用油冷却之外，还采用了氮气急冷措施，以终止进一步的化学反应。急冷氮气由取样管的出口处的小狭缝注入。气样由在样品通过路线的末端的真空泵抽取。冷却的气体 and 粉粒混合物首先通过一个旋风分离器，在这个分离器中，大于 $10\mu\text{m}$ 的粉粒被分离。然后剩余的气体和细小分散的粉粒通过一个过滤单元（滤孔直径 $5\mu\text{m}$ ）。旋风分离器和过滤器都可跟踪加热至 100°C 。在剩余的气体进入取样真空泵之前，气体由一个硅胶干燥器干燥，气体体积由一个质量流量计测量。图 2-12 给出了粉粒急冷取样管的简要工作原理。

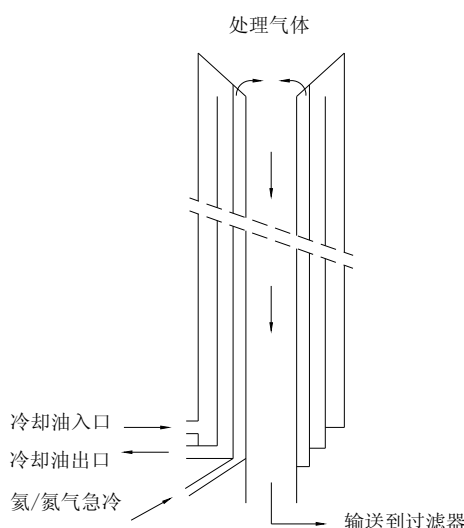


图 2-12 粉粒急冷取样管原理图

在取样时，一个关键的要求是在样气从高温反应区进入取样枪后，立即被冷却，以终止进一步的化学反应。文献[16]指出，要使烟气中的成份永久有效地停止反应，温度必须小于 300°C ；研究结果表明，即使在较长的工作时间下，取样枪的油冷系统仍可以使烟气进入取样枪后能够迅速冷却到 130°C 以下，满足文献[16]提出的标准。但是，由于油冷的作用，样气中的水蒸气会在取样枪内壁凝结下来，液态水可能吸收部分样气成分以及焦炭小颗粒而造成取样系统的堵塞。因此试验过程中必须在旋风分离器与过滤器加装保温层，以保证其内部气体温度保持在 100°C 以上，为了达到并且保持这一温度水平，将取样枪出来一直到旋风分离器之间的管路用伴热带进行加热，补充散失的热量。

试验过程中,模拟煤粉气流从刚玉管上部送入,取样枪则从刚玉管下端插入。通过测量刚玉管内的温度分布和根据反应器气体的流速,可以决定取样枪插入刚玉管的深度以抽取所需反应时间下的煤焦样品及烟气成分;取样枪可通过手动坐标架进行上下调节。

2.3.5 水冷及排污系统

水冷系统包括对油冷系统的冷却和燃烧器的冷却。水冷的作用首先是保护燃烧器,有效防止铜盘表面过热;另一作用是保持恒温油池内的冷却油在进入粉粒取样管前有合适稳定的温度,使其起到冷却取样管的作用。

进行热态试验的研究时,温度很高,一定要注意水冷系统的正常循环,要经常检查是否有漏水的地方,一旦出现问题应立即启动氮气急冷系统,并马上停止试验进行解决。

炉内一部分没有被取样管取走的烟气从尾部排气口排出,流经排污口,经由风机排入大气。由于反应炉内粉粒不可能全部被取样管取走,必然会有一部分粉粒从尾部排烟口排掉,这就需要一个定期排污口,定期进行积灰的排放和清除。

2.4 试验台调试

为了使试验顺利、准确地进行,试验前对试验台的各部分进行调试。调试工作主要包括气体控制柜的调试、给粉机调试(在第四章中详细介绍)、系统气密性调试、反应炉温度场标定和安全性调试。

2.4.1 气体控制柜调试

首先进行零点检查,在首次使用或工作一段时间后,如果发现零点偏移,必须进行调整。气体控制柜调零包括内调零和外调零:内调零通过外罩上进气孔侧面的调零孔调整;外调零通过显示仪面板上的调零电位器调节,但是外调零的调节范围比较小,若遇到较大的零点偏移,还需要调节控制器的调零电位器才能解决。调零时流量管路不能通气(或将阀门关闭);必须在开机预热 15 分钟以上,待流量计零点稳定以后才能进行。

试验开始时,气体控制柜的调试步骤如下:先打开电源,将阀开关置到“关闭”位,将设定值调到零,再开气,待预热至零点稳定后,再转“阀

控”位，然后将设定流量调至需要值，则实际流量跟踪设定值而改变，无过冲；试验完毕后，切断电源，流量自动截止，最好是先关气(将阀控开关置于“关闭”位和关闭气路中的截止阀)，后断电源。当把流量显示仪上的阀开关设定在“清洗”位时，质量流量控制器的阀完全打开，不再控制流量，可以对管路进行清洗。对于气体控制柜内质量流量控制器的调节使用时，特别需要注意的是工作介质的气压控制；应使控制器进出口两端的工作压差保持在指标范围内；特别是在高压下工作时，气压差过大，流量将无法关闭或调小；在使用大流量的质量流量控制器时，适当加粗管道和减小气源内阻，若工作压差小于要求值，有可能流量达不到满量程值。

2.4.2 系统气密性调试

因为本试验涉及高温燃烧反应、多种气体的混合和使用，尤其其中包括剧毒气体 H_2S 、 CO 等，所以无论对试验精度和人员安全，系统的气密性调试是十分关键的。系统气密性调试主要包括：给粉机玻璃容器部位的密封、反应炉刚玉管的密封、尾部取样系统的密封和系统安装完毕后检查各个连接件、管路的气密性。

(1) 给粉机玻璃容器部位的密封

为了实现微量给粉目的，设计了一个有玻璃容器结构的微量给粉机，其气密性必须保证。试验开始前，可以先通过管路向给粉机中通入纯氮气，利用肥皂泡法检查其密封性。通入气体后，在各连接处涂上肥皂水来判断其气密性。之后，必须将肥皂泡等擦拭干净，以免试验过程中煤粉粘附在玻璃容器上。

(2) 系统的气密性试验

系统的气密性试验主要包括反应炉刚玉管的密封、尾部取样系统的密封。反应炉刚玉管与金属连接件的密封主要通过金属法兰的石墨纤维填料密封(软密封)来实现；尾部取样系统主要通过一些管路和缠绕了密封胶带的螺纹连接来实现。

系统保证负压的情况下，在一端通入高纯 $N_2(99.999\%)$ ，连接取样枪，在取样出口处接烟气分析仪来测出口气体中氧气的含量，如果氧气的含量几乎为零，或者小于 0.1%，则可以认为系统气密性良好。

(3) 连接件、管路的气密性检查

将系统组装好后，通入纯氮气检查系统的密封性。用肥皂泡法进行检

测，如果发现螺栓或者一些连接处漏风比较严重。可使用密封胶带密封有关螺纹，或者进一步拧紧相关螺纹。其它地方，可以制作橡皮垫圈，或者涂玻璃胶密封。

2.4.3 反应器温度场标定

炉内气流轴线上的温度场标定采用的是一个 S 型铂铑-铂热电偶。由热电偶直接测量所得温度为热电偶电极处的温度。而实际情况中，除了加热炉保温段之外，炉内其他位置的炉膛中心处与炉膛内壁的温差是比较大的，因此必须进行温度校正，降低炉膛内壁辐射造成的影响。温度场通过热电偶电极与炉内的辐射换热和对流换热的能量平衡进行校正。热电偶电极相对于炉膛而言，是大空间小物体情况。根据辐射换热与对流换热的平衡可得方程：

$$hA_b(T_g - T_b) = \sigma \varepsilon A_b(T_b^4 - T_w^4) \quad (2-1)$$

式中： h —对流换热系数，与纽歇尔数 Nu 有关，1200℃ 情况下，经计算取 47，W/(m².K)；

A_b —热电偶电极表面积，m²；

T_g —炉内中轴线上实际气流温度，K；

T_b —热电偶直接测量读数，K；

T_w —炉膛内壁温度，K；

σ —斯忒分-玻尔兹曼常量，即通常所说的黑体辐射常数，它是个自然常数，其值为 5.67×10^{-8} W/(m².K⁴)；

ε —热电偶电极的发射率，此时取 0.3。

根据式 (2-1)，可以得到炉内中轴线上的实际温度计算公式：

$$T_g = \frac{\sigma \varepsilon (T_b^4 - T_w^4)}{h} + T_b \quad (2-2)$$

需要温度校正的部分炉内壁温较低，主要是因为与外界有热交换造成的。可以分为三部分，第一部分为燃烧器出口附近，炉膛内壁为金属材料；第二部分为裸露在空气中的刚玉管部分，空气的对流影响较大；第三部分为加热炉顶端没有加热丝部分，也受一定空气对流的影响。因此，在校正的过程中，需要分段对表面温度 T_b 进行假设。利用式 (2-2) 即可完成炉内温度场的标定修正。经修正后的炉内温度场分布如图 2-13。由图中可以看出，恒温区大概有 550mm 左右。

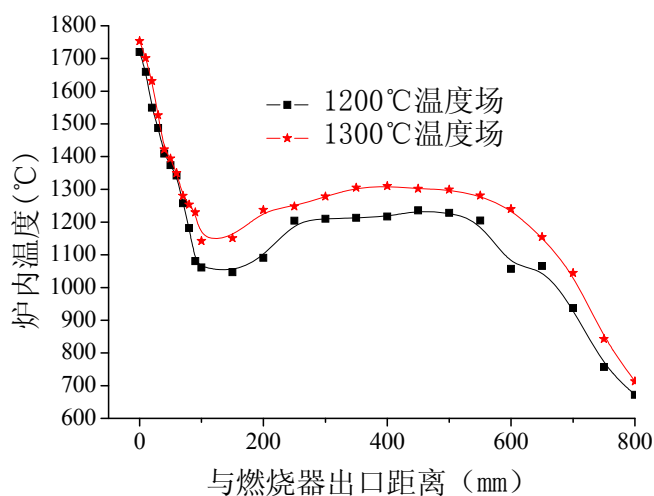


图 2-13 温度场标定曲线

2.4.4 安全性调试

安全性调试主要是进行系统是否漏电的测试。因为加热反应炉需要最高达到 380V 的电压，所以为了设备和人员的安全一定要检查整个试验系统是否漏电。主要使用摇表检查系统的漏电情况，因为加热处温度很高，采用云母片作为绝缘材料，保证了系统不漏电。

除此之外，因为接触有毒性气体，所以要保持室内的通风。

2.5 本章小结

本章针对高温条件下煤的快速热解过程，首先介绍了携带流反应器试验系统的设计目的，然后介绍了试验系统的整体结构及各个系统的设计，包括气体供给系统、分级气体燃烧器、高温缝式炉反应器、取样分析系统、温控系统、水冷系统及排污系统，同时还介绍了快速热解试验过程及测量方法，文中提出了在试验及测量过程中应注意的一些事项。最后介绍了试验台的调试内容，包括气体控制柜的调试、系统气密性调试、反应炉温度场标定和安全性调试。

第 3 章 微量给粉机设计调试

3.1 微量给粉机构设计

由于该试验台主要是进行机理性质的研究，所以，就希望在给粉这个环节中能够实现微量给粉，而且要考虑给粉的连续性。本文作者根据 Fletcher(1989)的设计理念，设计了如图 3-1，3-2 所示的微量给粉系统，可以实现最大 2g/h 的给粉量。给粉机由一个锥形玻璃容器、玻璃注射器、微型滚珠丝杠、减速器、步进电机及其控制部分组成。将玻璃注射器的顶部截断之后，可以作为一个微型的活塞使用。一个 2mL 国产玻璃注射器能容纳粒径分布在 53~75 μm 的干燥煤粉约 2g。注射器活塞的推进通过步进电机的转动进行进给。通过一个 512 减速比的减速机以及微型滚珠丝杠之后，可以将步进电机的转动转化成注射器活塞的微量直线进给运动，从而推动活塞内煤粉进入到玻璃容器中，通过容器上部进入的 N_2 与 CH_4 混合气体的携带作用进入到内燃烧器中。



图 3-1 微量给粉机构现场图

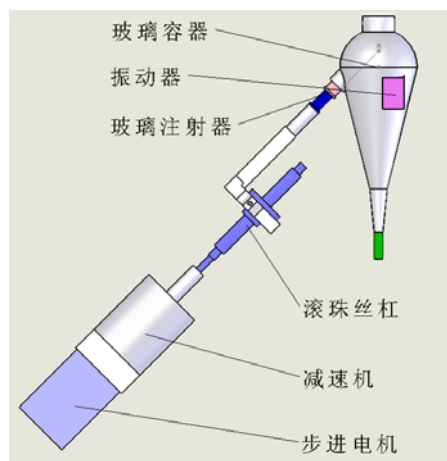


图 3-2 微量给粉机构简图

在玻璃容器上方固定一个由小型按摩器改装的震动装置提供一定频率和振幅的震动，将注射器内煤粉震散，促进给粉的连续和稳定。给粉量的大小由步进电机控制。步进电机的脉冲信号通过一个人机交互的触摸屏输入。步进电机动作通过由 PLC 程序提供的方波信号进行控制。PLC 可编程控制器

可方便地实现对电机的速度等进行控制，可靠地实现各种步进电机操作，完成各种复杂工作^[17]。

3.2 步进电机原理及控制途径

3.2.1 步进电机基本定义

步进电机是一种将电脉冲信号转换成直线或角位移的执行元件。对这种电机施加一个电脉冲后，其转轴就转过一个角度，称为一步。脉冲数增加，直线或角位移随之增加；脉冲频率高，则电机旋转速度就高，反之则慢；分配脉冲的相序改变后，电机便逆转。这种电机的运行状态与通常均匀旋转的电机有一定的差别，是步进形式的运动，故称为步进电机。从电机绕组所加的电源形式来看，与一般的交直流电机也有区别，既不是正弦波，也不是恒定电压，而是脉冲电压，所以有时也称为脉冲电机。步进电机是受其输入信号，即一系列的电脉冲控制而动作的。脉冲发生器所产生的电脉冲信号，通过控制器中的环形分配器按一定的顺序加到电机各相绕组上。为使电机能够输出足够的频率，还应该对经过环形分配器的脉冲信号进行功率放大。环形分配器、功率放大器及其他控制线路组合称为步进电机的驱动器。步进电机、驱动器和控制器构成步进电机传动控制系统^[18]。

3.2.2 步进电机基本特点

步进电机的控制过程如图 3-3：首先由触摸屏输入所需脉冲值，经由 PLC 控制器进行程序控制，发出脉冲指令，在通过步进电机控制器进行频率分配和功率放大，控制步进电机按要求转动，从而带动负载进行动作。

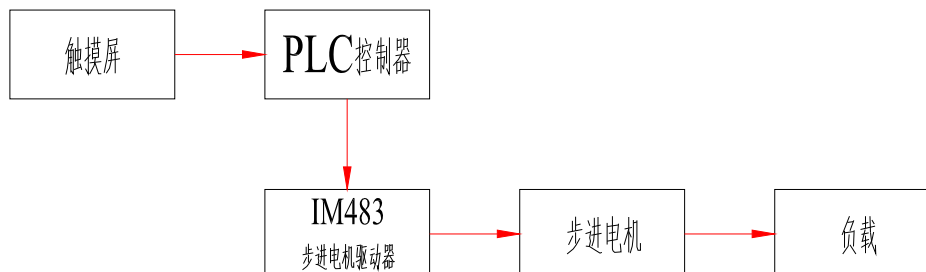


图 3-3 步进电机控制流程图

步进电机具有其他电机所没有的一些独特优点：(1)、控制特性好；(2)、误差不长期积累；(3)、步距值不受各种干扰因素的影响。步进电机的转子运动速度主要取决于脉冲信号的频率，总位移量取决于总的脉冲信号数；故它作为伺服电机应用于控制系统时，往往可以使系统简化，工作可靠，而且可获得较高的控制精度，在多数情况下，可以代替交直流伺服电机。

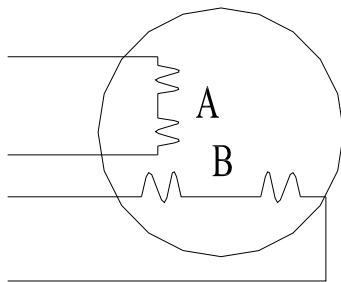


图 3-4 步进电机基本原理图

其绕组的通电变化规律为： $A \rightarrow AB \rightarrow B \rightarrow BA \rightarrow A$

现在比较常用的步进电机包括反应式步进电机(VR)、永磁式步进电机(PM)、混合式步进电机(HB)和单相式步进电机等^[19]。

永磁式步进电机一般为两相，转矩和体积较小，步进角一般为7.5度或15度；反应式步进电机一般为三相，可实现大转矩输出，步进角一般为1.5度，但噪声和振动都很大。反应式步进电机的转子磁路由软磁材料制成，定子上有多相励磁绕组，利用磁导的变化产生转矩。混合式步进电机是指混合了永磁式和反应式的优点。它又分为两相和五相：两相步进角一般为1.8度而五相步进角一般为0.72度。

(1) 步进电机的一些基本参数：

电机固有步距角：它表示控制系统每发一个步进脉冲信号，电机所转动的角度。电机出厂时给出了一个步距角的值，如86BYG250A型电机给出的值为 $0.9^\circ / 1.8^\circ$ （表示半步工作时为 0.9° 、整步工作时为 1.8° ），这个步距角可以称之为‘电机固有步距角’，它不一定是电机实际工作时的真正步距角，真正的步距角和驱动器有关。

步进电机的相数：是指电机内部的线圈组数，目前常用的有二相、三相、四相、五相步进电机。电机相数不同，其步距角也不同，一般二相电机的步距角为 $0.9^\circ / 1.8^\circ$ 、三相的为 $0.75^\circ / 1.5^\circ$ 、五相的为 $0.36^\circ / 0.72^\circ$ 。在没有细分驱动器时，用户主要靠选择不同相数的步进电机来满足自己步距角

的要求。如果使用细分驱动器，则‘相数’将变得没有意义，用户只需在驱动器上改变细分数，就可以改变步距角。

保持转矩(HOLDING TORQUE)：是指步进电机通电但没有转动时，定子锁住转子的力矩。它是步进电机最重要的参数之一，通常步进电机在低速时的力矩接近保持转矩。由于步进电机的输出力矩随速度的增大而不断衰减，输出功率也随速度的增大而变化，所以保持转矩就成为了衡量步进电机最重要的参数之一。比如，当人们说2N.m 的步进电机，在没有特殊说明的情况下是指保持转矩为2N.m 的步进电机。

本微量给粉机的机构要求尽量紧凑，精度要求也较高，需要转速可控且可以在较低转速下工作，因此动力机构选择两相混合式步进电机。其步距角为 1.8° 。两相混合式步进电机脉冲频率与输出转速之间的换算关系如式

$$n = \frac{\theta_b \cdot f}{360^\circ} \cdot 60 \quad (3-1)$$

f ——电机电脉冲频率，Hz；

θ_b ——电机实际步距角（如果电机经过细分，则要除以细分数）， $(^\circ)$ ；

n ——步进电机转速，r/min。

(2) 关于驱动器的细分原理及一些相关说明

在国外，对于步进系统，主要采用二相混合式步进电机及相应的细分驱动器。但在国内，有的只是认为，细分是为了提高精度，其实不然，细分主要是改善电机的运行性能，现说明如下：步进电机的细分控制是由驱动器精确控制步进电机的相电流来实现的，以二相电机为例，假如电机的额定相电流为 3A，如果使用常规驱动器（如常用的恒流斩波方式）驱动该电机，电机每运行一步，其绕组内的电流将从 0 突变为 3A 或从 3A 突变到 0，相电流的巨大变化，必然会引起电机运行的振动和噪音。如果使用细分驱动器，在 10 细分的状态下驱动该电机，电机每运行一微步，其绕组内的电流变化只有 0.3A 而不是 3A，且电流是以正弦曲线规律变化，这样就大大的改善了电机的振动和噪音，因此，在性能上的优点才是细分的真正优点。为了达到微量给粉的连续性，采用 8 细分，即步进电机实际步距角 $\theta_b = \frac{1.8^\circ}{8} = 0.225^\circ$ 。

3.3 步进电机控制

步进电机通常采用汇编语言或在 C 语言进行控制。本文作者采用可编程控制器，通过梯形图对步进电机进行控制。

可编程序控制器，英文称 Programmable Controller，简称 PC。但由于 PC 容易和个人计算机（Personal Computer）混淆，故人们仍习惯地用 PLC 作为可编程序控制器的缩写。文献[20]给出了可编程控制器的定义。可编程序控制器是一种数字运算操作电子系统，专为在工业环境下应用而设计。它采用了可编程序的存储器，用来在其内部存储执行逻辑运算、顺序控制、定时、计数和算术运算等操作的指令，并通过数字或模拟式输入和输出，控制各种类型的机械或生产过程。可编程序控制器及其有关的外围设备，都应按易于与工业控制系统形成一个整体、易于扩充其功能的原则设计。PLC 是微机技术与传统的继电接触控制技术相结合的产物，它克服了继电接触控制系统中的机械触点的接线复杂、可靠性低、功耗高、通用性和灵活性差的缺点，充分利用了微处理器的优点，又照顾到现场电气操作维修人员的技能与习惯，特别是 PLC 的程序编制，不需要专门的计算机编程语言知识，而是采用了一套以继电器梯形图为基础的简单指令形式，使用户程序编制形象、直观、方便易学；调试与查错也都很方便。用户在购到所需的 PLC 后，只需按说明书的提示，做少量的接线和简易的用户程序编制工作，就可灵活方便地将 PLC 应用于生产实践。具有控制简单、运行稳定、性价比优越、开放周期短等优点^[21]。

3.3.1 松下PLC的部分指令简介

PLC 程序指令多以梯形图程序为主，松下 PLC 也是如此。梯形图源于继电器控制系统的电气原理图。它由一条位于左侧的竖直向下的线和一些向右的分支线组成。左侧的线称为母线，分支线称为指令行或梯级。沿着指令行，布置着指向右侧的其他指令的条件。这些条件的逻辑组合决定了右侧的输出指令何时、如何执行。下文将对文中使用到的有关松下 PLC 相关程序做一个简要介绍。

DF 上升沿微分指令

当检测到输入触发信号 X0 的上升沿（OFF→ON）时，仅将触点 Y10 闭合一个扫描周期。如果触发信号一直维持 ON，则 Y0 不闭合，只有在检

测到触点的 ON 或 OFF 状态发生变化时，DF 指令才会发生动作。DF 指令程序示例如表 3-1。

表 3-1 DF 上升沿微分指令程序示例

梯形图程序	布尔形式	
	地址	指令
	0	ST X 0
	1	DF
	2	OT Y 10

F0(MV)指令

属于高级指令，每一条高级指令由高级指令编号、指令助记符和操作数组成。如表 3-2 中所示。高级指令[F0 MV, S, D]的含义是将源 S 中的 16 位数据复制到目标 D 中。松下 PLC 中“F”型高级指令的执行条件（触发器）为 ON 时，每个扫描周期重复执行该指令。

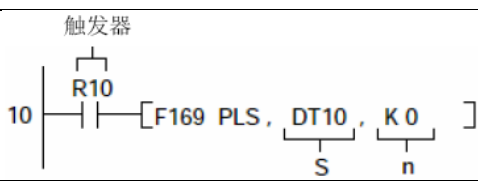
表 3-2 F0（MV）指令程序示例

梯形图程序	布尔形式	
	地址	指令
	10	ST R 0
	11	F0 (MV)
		DT 10
		DT 20
S	16 位常数或存放常数的 16 位区（源区）	
D	16 位区（目的区）	

F169（PLS）脉冲输出指令

根据要求，在相应的控制标志为 OFF 并且执行条件（触发器）为 ON 的情况下，从指定的输出通道输出脉冲。其形式为[F169 PLS, S, n]。如表 3-3 所示。

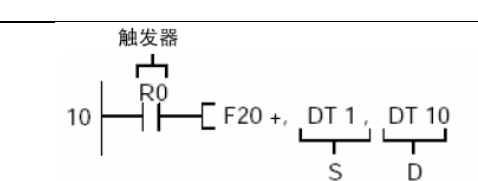
表 3-3 F169（PLS）程序示例

梯形图程序		布尔形式	
		地址	指令
	10	ST	R 10
	11	F169	(PLS)
		DT	10
		K	0
S	参数表存储区的起始地址		
n	指定用于输出脉冲的输出通道		

F20 (+) 数据加法

当触发器 R0 为 ON 时，将数据寄存器 DT10 中（即由 D 指定）的 16 位区数与由数据寄存器 DT1（由 S 指定的 16 位等值常数或 16 位区）相加，最终将结构保存在 D 中。

表 3-4 F20 (+) 程序示例

梯形图程序		布尔形式	
		地址	指令
	10	ST	R 0
	11	F20	(+)
		DT	1
		K	10
S	16 位常数或 16 位数据区（加数）		
D	16 位区（放被加数和结果）		

利用 PLC 可编程控制器可以方便有效地实现对电机的速度控制，可靠地实现各种步进电机的操作，完成各种复杂的工作。

3.3.2 控制系统部分程序指令

本设计中需要对机构的进给速度进行精确控制，同时要求电机能在较大速度变化范围内运转，停车快速回转时希望能够逐渐加大转动速度。设计中要求电机输出轴转速在 15~180r/min 之间能够长时间安全运行。根据要求，设计了如图 3-5 中的梯形图程序。

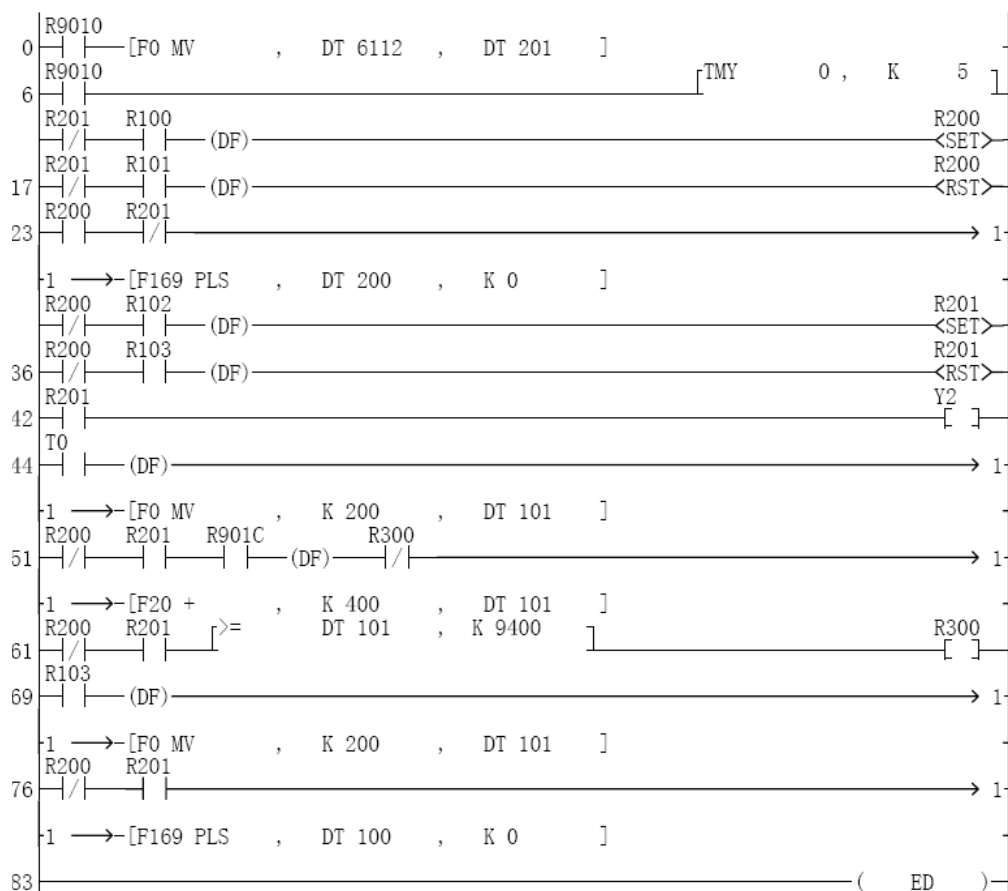


图 3-5 步进电机控制程序

首先将电机正转设置为进给，可以通过不同的脉冲频率的设定，在某一特定的脉冲频率下运转，但进给停止后的回车过程要求有一个 5 秒延时，然后阶越式加速回车。在整个过程中要求进给、回车的起停过程都能自锁（即不相互干扰和避免误操作）。

3.4 微量给粉机的标定调试

利用携带流反应器进行煤粉孔隙结构研究，需要模拟真实炉膛热力工况，同时要求煤焦能够充分热解，就要求对煤粉的供给的连续性和稳定性。精确控制给粉量、均匀给粉是保证试验过程精确可靠的关键。携带流反应器给粉量很小，一般为 5g/h 以下，本文所搭建的给粉机构能够实现最大 2g/h 给粉量。因此，给粉量的波动将对试验结果造成影响。在小给粉量下，做到均匀给粉是比较困难的。本文作者采用了 PLC 控制步进电机以及两极减速

来实现微量进给的控制，从而实现了微量给粉，并且保证了给粉的连续与稳定。本标定中，微量给粉系统出口用取样袋接粉，取样袋出口采用脱脂棉罩住，以防止煤粉飞扬而逸出。通过称量给粉前后取样袋重量变化和给粉时间来确定给粉量。图 3-6 为微量给粉机构给粉标定曲线，从图中可以看出，曲线具有较好的线性，可以满足试验的要求。给粉量的控制也具有较好的重现性。由于结构设计的特殊性和启动步进电机以及振动器之间的相互影响，在给粉初始阶段，会有短暂的突变，之后将趋于线性。实测数据进行误差分析可知，在开始 10 分钟以内，其误差略大，也在 10% 以内；10 分钟以后，其误差可以很好的控制在 2% 左右，基本满足试验要求，在试验过程中，取样点从开机 10 分钟之后开始。同时通过试验调试，给粉是否连续还与粉粒的干燥度有关，粉粒不能有结块现象，每次试验之前必须对煤粉样进行干燥。

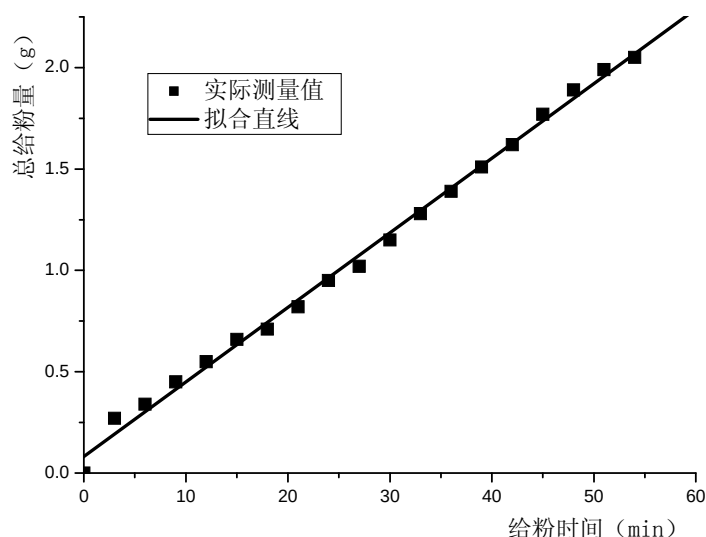


图 3-6 煤粉样给粉标定曲线

3.5 本章小结

本章针对高温条件下煤的快速热解过程，介绍了携带流反应器试验系统微量给粉机的设计目的与过程，介绍了步进电机及其 PLC 控制程序，并对微量给粉机构进行了调试标定。该套给粉机构能够有效地实现微量给粉，能够实现最大 2g/h 给粉量。实现了精确控制给粉量、均匀给粉的双重目的。经多次试验验证，给粉重复性较好，给粉过程具有较好的线性关系。

第4章 石热烟煤快速热解煤焦孔隙结构研究

本章的主要内容是在携带流反应器调试成功的前提下，在还原性气氛（再燃气氛）中，针对不同的停留时间、不同的反应温度下所取得的煤焦进行孔隙结构的分析，以获得该煤种快速热解煤焦的孔隙结构分布特征，为进一步的相关研究提供依据。

4.1 煤焦孔隙结构的相关研究

煤的结构包括两方面：一是煤的化学结构即煤的分子结构；二是煤的物理结构。而孔隙结构是煤的物理结构的主要部分。煤的许多物理性质尤其是吸（脱）附特性很大程度上取决于煤的孔隙结构；对于煤的化学反应，孔隙结构也有着不可忽视的作用。在气化或燃烧过程中，孔径分布和比表面积的变化直接影响到煤的化学反应速率。煤的孔隙结构一般用孔径、孔隙体积(或孔隙率)、比表面积和孔径分布函数等表征。煤中孔隙根据孔径大小可分为三类：1) 微孔（ $<2\text{ nm}$ ），它的大小相当于吸附分子的大小，这部分孔容积和表面积所占比例最大；2) 中孔（ $2\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ ），孔中能形成弯液面，蒸汽压降低而发生毛细凝聚，使被吸附物质液化，这部分孔容积较小，表面积也较小；3) 大孔（ $>50\text{ nm}$ ），孔中不能形成明显的弯液面，不发生毛细凝聚，这部分表面积很小^[22]。

煤粉的燃烧过程是复杂的多相反应过程，煤粉的热分解和燃烧过程发生在煤粉表面及其孔隙之中。煤粉及其煤焦的比表面积和孔隙结构对挥发分的析出、反应介质进入煤粉孔隙吸附于固体表面并发生化学反应、反应产物在固体表面上的解吸并向空间扩散等一系列物理化学反应过程有显著的影响。有研究表明，煤焦的孔隙结构是影响其燃烧与气化过程的重要因素^[23~25]。同时，煤粉及其煤焦的比表面积和孔隙结构影响煤粉的着火和燃尽过程^[26]。煤焦还是煤粉燃烧过程中促成燃料型 NO_x 生成的催化剂碱金属的有效载体，所以煤焦的比表面积和孔隙结构对 NO_x 的生成和还原有显著的影响^[27~29]。煤焦的孔隙结构也受煤焦自身特性和所处的燃烧与气化环境的影响。其中，热解速率和热解温度是两个重要因素^[25, 30~35]。周军等^[36]利用高温层流管式沉降炉制取并分析了在 $1500\text{K} \sim 1800\text{K}$ 的热解温度区间且停留时间为 1s 情况下惰性气氛中煤焦比表面积及孔容积与孔径的分布特征。结果表明，无烟煤高

温热解所得煤焦的比表面积主要由孔径小于10 nm 的微孔和中孔构成，而其孔容积则主要是由2nm~50nm的中孔构成。随着热解温度的升高，中孔的孔比表面积和孔容积均增大，而热解温度超过1600K后，孔比表面积和孔容积反而会减小。

关于高温热解温度及高加热速率下的煤焦孔隙特性的研究，Lorenz等^[26]比较了在射流火焰和等温平推式沉降炉中分别制得的煤焦比表面积的差别。唐黎华等^[37]在一定高温区域对煤焦中矿物质的分散程度及聚集状态进行了研究，但没有对颗粒的比表面积和孔容积进行测定。刘辉等^[38]在特定的高温温度下制取了不同粒度、不同热解时间的褐煤煤焦试样，然后用气体吸附法测定了煤焦的孔隙特性，表明热解温度或加热速率升高，煤焦的比表面积和孔容积呈减小趋势。也有一些研究认为，热解温度或加热速率越高，煤焦的孔隙和裂隙发育得越充分^[26, 37]。

目前，有关煤粉燃烧或热解过程中煤焦孔隙结构的研究多用热天平(TGA)或马弗炉制焦^[30~35]。制焦温度一般都不高于1273K，而且在堆积状态下制备煤焦，所以煤粉热解速率相对较低，而实际锅炉中煤粉以悬浮的形式在温度1500K~1800K的高温区域燃烧，其加热速率比TGA的高3~4个量级。所以，本文采用了热力工况与实际煤粉锅炉相似的携带流反应器来获得煤焦试样，并且通过配气营造了一个跟锅炉实际燃烧相似的还原性气氛（再燃气氛），进行相关的研究。

研究煤焦的比表面积和孔隙结构及其在反应过程中的变化规律对研究煤粉燃烧、热解及 NO_x 生成和还原具有重要意义。同时对研究如何有效地脱除汞等重金属也有指导意义。

4.2 煤焦孔隙结构的分析方法

煤粉热解过程中的热解速率和热解温度在很大程度上决定于试验所使用的设备和方法。研究孔隙结构的手段主要有：气体吸附法(N₂ 和 CO₂)、压汞法（可以测量孔径大于 30nm 的大孔，最小可以到 18nm，对于孔径更小的孔不太适用）、电子显微镜法(SEM 和 TEM)、小角度散射法(SAXS 和 SANS)和核磁共振(NMR)等方法。而其中的低温氮吸附法是最常用的方法^[39]，经过化学和材料学领域近 20 年的探索和应用，已形成了比较成熟的方法体系。气体吸附等温线记录了气体分子在固体介质微观表面吸附和微孔隙充填的过程，全面揭示了固体物质的表面特征和孔隙体系的几何特征，测

量的最小尺度与吸附气体分子的直径相同，气体吸附等温线则给出比表面积和孔径分布。

在煤和煤焦孔隙结构的研究中通常以比表面积、孔容积、平均孔径等参数来表征煤和煤焦孔隙结构。但煤和煤焦中含有大量的毛细管、裂隙、开孔和闭孔，具有极其复杂的内孔表面形貌，对这类处处连续而并非处处可微的结构欧氏几何无法进行精确的描述^[40]。1975 年 Mandebrot 开创了分形几何的新领域，为研究复杂的几何表面开辟了新的思路、方法和途径。Avinir 等最先将分形几何概念引入到表面结构的研究中，Pfeifer 等^[41]认为大多数多孔固体物质可描述为几何上的自相似，应该具有分形维数，微孔表面为分形表面。在分形系统中，许多的物理化学性质都与其分形特征密切相关，如分形孔结构中化学反应能力、反应活性分布和反应气体在孔隙中质量传递等^[42-49]。分形几何由于适于描述这些不规则的结构，并与介质的物理化学性质相关，因此在多孔介质的研究中得到广泛应用。

Bale 等最先将分形应用到褐煤的亚微观多孔结构上，从而开创了煤的分形研究的先河^[50]。此后越来越多的研究者将分形应用到煤和煤焦研究中，这些研究主要集中在煤和煤焦表面结构的表征，此外，也有人对煤的变质程度、含碳量等与分维数之间的关系作了探讨。徐龙君等^[51-53]研究了多种煤阶煤的分维数及其变化规律，研究发现表面分形维数随比表面积增大而减小，在煤焦气化过程中，随着转化率升高，微孔表面规则程度增加，即表面分形维数减小。顾璠等运用分形理论建立了煤燃烧颗粒破碎理论^[54]。

用分形几何解决实际问题时，首先必须通过适当的方法确定出多孔介质表面分形结构的分形维数。分形维数是孔隙结构与整体粗糙度的综合反映，是描述孔隙空间不规则分布特征的一个综合指标。

通常欧几里德几何中，直线或曲线是 1 维的，平面或球面是 2 维的，具有长、宽、高的形体是 3 维的；但是在一些非均匀的空间中的维数的确定就困难一些。计算分形维数的公式是：

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{\ln N(A, \varepsilon)}{\ln(1/\varepsilon)} \quad (4-1)$$

式中 ε 是小立方体一边的长度， $N(\varepsilon)$ 是用此小立方体覆盖被测形体所得的数目，维数公式意味着通过用边长为 ε 的小立方体覆盖被测形体来确定形体的维数。分维反映了复杂形体占有空间的有效性，它是复杂形体不规则性的量度。

目前已经发展形成了一系列测量方法和求解分形维数的方法，如氮吸附

法、码尺法、压汞法、图像分析法、小角度散射法等。由于上述方法的最小测量长度和探测能力存在差异，因此所得的分维数值只能揭示某一部分孔径范围的孔隙内表面特征和颗粒表面特定尺度范围的形貌特征，除 X 射线和小角度散射法外，常规方法还无法揭示纳米尺度上的分形特征^[50]。低温氮吸附法是固体表面结构研究中最常用的方法^[55]，气体吸附等温线在给出比表面积和孔径分布信息的同时，还可以推导计算出孔隙结构的分形特征，用来测定表面分形维数^[50; 56]。

基于吸附等温线计算分维值的方法主要有改变样品粒度法^[50]、分形 BET 法^[57-59]、热力学方法^[60]、FHH 法^[61]等，见表 4-1。其中 FHH 方法因其计算简便而得到广泛应用。

表 4-1 基于吸附等温线的分形计算方法

方法	理论假设	适用范围	说明
改变粒度法	不同粒径的子样具有相同的 D 值	$d > 2R$ (R 为氮气分子半径)	在碾磨或反应过程中，样品的几何形态改变较大，D 值不变的假设难以成立。
热力学方法	不同表面位置的液膜曲率半径相同	发生毛细凝结区域；孔半径在 1-100nm 的范围	
分形 BET 法	BET 模型基本假设：随吸附层厚增加，界面收缩，吸附减少	P/P_0 较低区域 (P, P_0 为氮低温吸附的平衡压力和饱和压力)	基于经典 BET 模型假设，当 P/P_0 较高时该模型失效
FHH 法	毛细凝结起作用；范德华力起作用	理论上对所有数据区域都可用	不易判断范德华力还是毛细凝聚起主要作用

经典的 FHH 理论是 Frenkel、Halsel 和 Hill 提出的描述气体分子发生多层吸附的模型，后经发展形成如下所示的形式：

$$V/V_m = k[-\ln(p/p_0)]^{-f(D)} \quad (4-2)$$

式中 V——是在氮气分压为 P 时的吸附量，mL；

V_m ——饱和单层吸附量，mL；

P——氮低温吸附的平衡压力，Pa；

P_0 ——氮低温吸附的饱和压力，Pa；

k——比例系数；

$f(D)$ ——关于分形维数 D 的表达式。

其线性形式为：

$$\ln V = \text{const} - f(D) \ln[-\ln(p/p_0)] \quad (4-3)$$

对 $\ln V$ 与 $\ln[-\ln(p/p_0)]$ 作图，则斜率 $S = -f(D)$ 。Avnir^[62]和 Jaroniec^[63]在微孔固体表面吸附的 Dubinin-Radushkevich 等温方程中引入了分形维数 D ，得到如下表达式：

$$f(D) = 3 - D \quad (4-4)$$

而 Yin^[64]从微孔充填过程分析的角度也得到了上式。Pfeifer 等^[65]研究 $f(D)$ 表达式时发现，在覆盖度较高，吸附界面受毛细凝聚作用控制的模型（如 Avnir 和 Jaroniec 和 Yin 的吸附模型）中，会得到式（4-4）所示的关系；而当压力 P 比较小时，范德华作用力对吸附起主要作用，忽略毛细凝聚作用，将得到关系式（4-5），二者之间的差异很大。

$$f(D) = (3 - D)/3 \quad (4-5)$$

本章基于低温氮吸附法的 FHH 方法，对煤焦表面结构的分形特征进行分析，同时结合传统的研究方法可以更加全面的描述和表征煤焦表面结构，用以综合评价煤焦的孔隙结构，为进一步研究煤和煤焦的反应过程和反应特性奠定基础。

4.3 试验分析方法

4.3.1 制备煤样方法

为保证各工况试验结果的可比性，不仅要求精确控制试验的给粉量、气体流量、炉膛温度，同时要求试验煤样的粒度分布和成分稳定。试验所用的煤样为北京石景山热电厂燃用烟煤（以下简称石热烟煤），经过破碎、研磨和筛分，最终选取粒径 $53\mu\text{m} \sim 75\mu\text{m}$ 的样品进行试验。每次试验前必须对煤

表 4-2 煤样的工业分析与元素分析

工业分析%				元素分析%				
Mad	Aad	Vad	Fad	Cad	Had	Sad	Nad	Oad
3.07	47.13	20.42	29.38	38.89	2.65	0.66	0.78	6.82

样进行烘干，烘干方法为在 60℃的真空干燥箱内恒温烘干 5 小时左右。石热烟煤的工业分析和元素分析结果见表 4-2。

4.3.2 制备煤焦方法

试验采用纯度为 99.999%的高纯氮气、甲烷以及氧气的混合气作为反应介质，混合气携带微量煤粉沿炉膛管向下流动，流动过程中煤粉发生热解反应。通过调整油冷取样枪的高度可以取得不同热解时间的煤焦试样，调整炉膛控温则可以得到不同热解温度条件下的煤焦试样，试验工况参数见表 4-3 所示。

试验在 4 个温度水平（1200℃、1250℃、1300℃、1350℃）、5 个取样反应时间 50ms、100ms、200ms、400ms、550ms（对应热解取样位置根据温度水平而略有不同）下进行，取样位置处于恒温区，每次试验之前要进行温度场标定，以确定恒温区位置。煤焦试样以 T-t 形式标记(T 代表煤样反应温度水平，单位℃，t 代表热解时间，单位 ms)。各煤焦试样标号形式为 1200-50、1200-100、1200-200 等。

表 4-3 试验工况参数设置

名称		工况参数
煤种		石热烟煤
煤粉粒度范围 (μm)		53~75
煤粉颗粒停留时间 (ms)		50、100、200、400、550
电炉控制温度 (℃)		1200、1250、1300、1350
给粉量 (g/h)		2
内燃烧器 (L/min)	CH ₄	0.15
	O ₂	0.27
	N ₂	1.20
外燃烧器 (L/min)	CH ₄	1.00
	O ₂	2.50
	CO	2.70
	N ₂	14.00
外环 (L/min)	N ₂	1.67
绝热火焰温度 (℃)	内燃烧器	1765
	外燃烧器	1573
燃烧及充分混合后气体成分 (vol.%)	N ₂	73.22
	CO ₂	10.35
	H ₂ O	8.80
	CO	6.36
	H ₂	1.27

4.3.3 煤焦低温氮吸附等温线测定及分析方法

煤焦样品的比表面积和孔结构分析采用气体吸附法。选用仪器为哈尔滨工业大学理学院的美国 Quantachrome 公司 AUTOSORB-1-C 全自动比表面积及孔隙度分析仪,该仪器在液氮饱和温度 77.4 K,以氮(99.99%)为吸附介质,在相对压力 P/P_0 (P , P_0 分别为氮低温吸附的平衡压力和饱和压力)为 0.01~0.996 之间,进行等温吸附和脱附的测量,获得吸附-脱附等温线。通过对吸附等温线形态的分析可以获得煤焦孔隙结构的信息。

各煤焦试样的孔结构采用了不同的理论方法进行表征,煤焦样品的比表面积用多点 BET 方法^[39]计算;微孔结构参数采用 Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程^[39]表征;中孔结构参数和中孔孔径分布由 Barrett-Johnson-Halenda (BJH) 法表征。

煤焦表面分形维数的计算采用 FHH 方法。

4.4 结果分析

4.4.1 吸附-脱附等温线形态分析

吸附-脱附等温线描述一定温度下吸附-脱附量和压力的关系。试验证明,不同吸附体系的吸附-脱附等温线形状很不一样, Brunauer 把它们分为 5 类(图 4-1),图中 P_0 表示在吸附温度下,吸附质的饱和蒸气压。这 5 种吸附等温线反映了 5 种不同吸附剂的表面性质、孔分布性质以及吸附质与吸附剂相互作用的性质^[66]。

第 I 类吸附等温线 Langmuir 称之为单分子吸附类型,也称为 Langmuir 型。此型多为化学吸附以及孔半径在 10~15nm 以下的吸附剂。第 II 类吸附等温线形状如反“S”,所以称为反 S 型等温线,也称为 S 型等温线。这种等温线是常见的物理吸附等温线,它的特点是在低压下首先形成单分子层吸附,随着压力的增加逐渐产生多层分子吸附,当压力相当高时,吸附量又急剧上升,这表明被吸附的气体已开始凝结为液相。这种吸附剂的孔半径相当大(孔很大时可近似看作无孔),通常都在 10nm 以上。第 III 型等温线比较少见。在低压下等温线是凹的,说明吸附质和吸附剂之间的相互作用很弱。但压力稍增加,吸附量即强烈增大。当压力接近于 P_0 时便和 II 型曲线相似,曲线成为与纵轴平行的渐近线,这表明吸附剂的表面上由多层吸附逐渐

转变为吸附质的凝聚。第Ⅳ型等温线在低压下是凸的，表明吸附质和吸附剂有相当强的亲和力，随着压力的增加，又由多层吸附逐渐产生毛细管凝结，所以吸附量强烈增大。最后由于毛细孔中均装满吸附质液体，故吸附量不再增加，等温线又平缓起来。第Ⅴ型等温线低压下也是凹的（和第Ⅲ型低压时相似）。随着压力的增大也产生多分子层和毛细管凝结，此种情况和Ⅳ型曲线的高压部分相似。

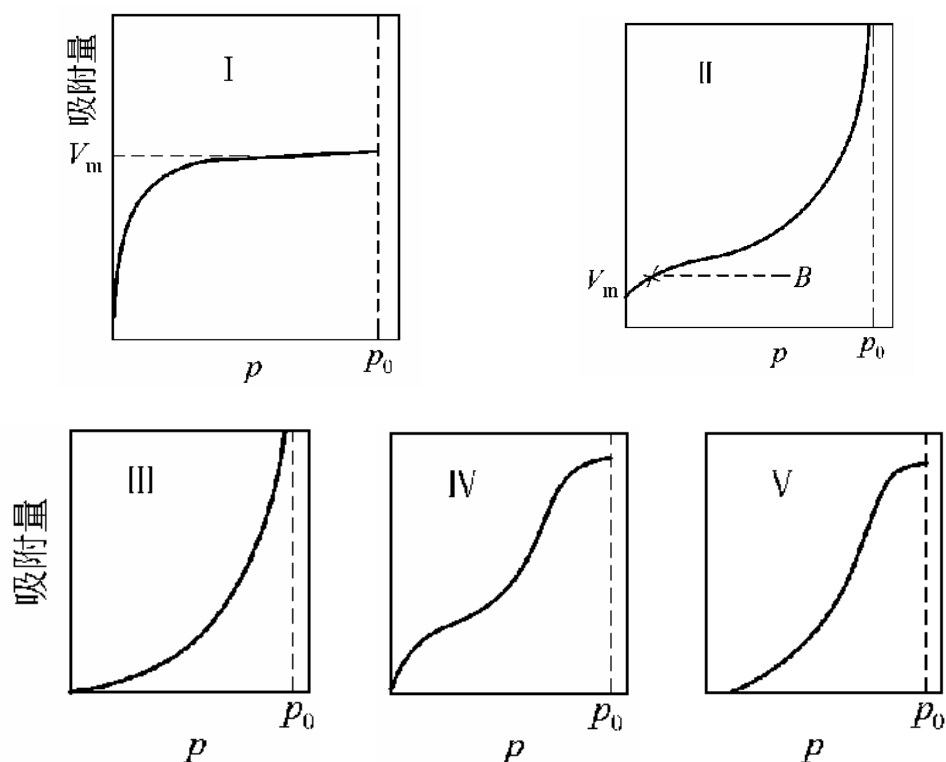


图 4-1 Brunauer 的 5 种类型气体吸附等温线

总之，通过吸附等温线的测定，大致可以了解吸附剂和吸附质之间的相互作用以及有关吸附剂表面性质的信息。当然在实际工作中，有时遇到等温线形状并不典型，这就要具体情况具体分析了。

在携带流反应器内，还原性气氛下快速热解获得的各种煤焦试样的吸附-脱附等温线见图 4-2。各煤焦试样的吸附-脱附等温线在形态上基本相似，都呈反 S 型，根据吸附-脱附等温线的分类方法，该曲线为典型的Ⅱ型吸附等温线。意味着煤焦中的孔是从小至分子级孔（孔径约 0.86nm），大至无上限孔（相对的）的较连续的完整的孔体系，等温线形态上的些微差别则意味着不同煤焦有着不同孔分布。根据各压力区间的气体吸附量可以得到对

应于不同孔径的孔隙多少。从图 4-2 中可以看出，煤焦的吸附量比原煤明显

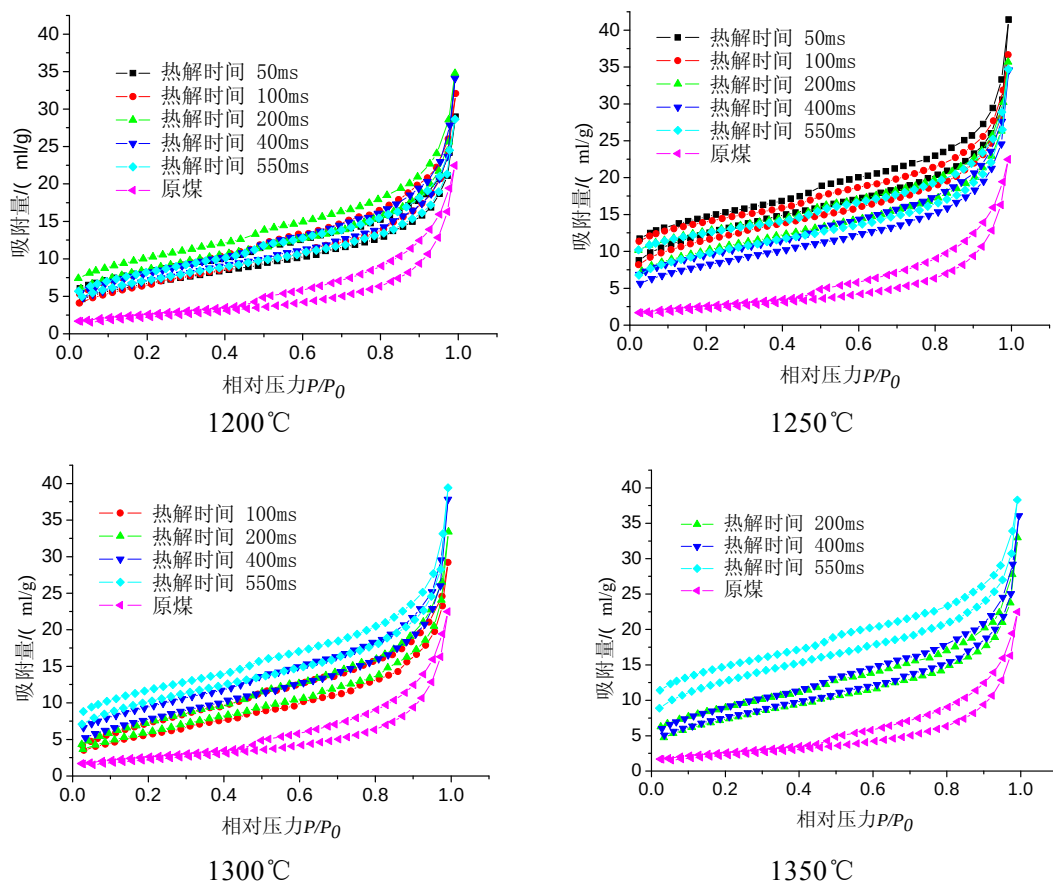


图 4-2 77K 下煤焦试样氮吸附等温线

增大。从各煤焦的氮吸附等温线中可以看出，在相对压力较低时，曲线的前半段均上升缓慢，并呈轻微的上凸状，说明在该阶段煤焦表面主要处于微孔填充阶段，氮气分子只能以单个排列的方式填充在里边，而不可能进行多分子层吸附，而在相对压力较大的时候，半径在 0.43nm 左右的微孔（受氮分子直径限制）都已经被填满，在较大孔壁上单分子层排布的分子数增多，甚至在某些表面张力的集中点进行了多层排布。相对压力逐渐增大，单分子层排满，吸附层加厚，当相对压力和某种孔的孔半径 r_k 符合 Kelvin 方程（式 4-6）时，便会在这种孔半径的孔里发生毛细凝聚，造成吸附量增多；相对压力继续增大，吸附层进一步加厚，同时也会在相应较大半径的孔里发生毛细凝聚；当相对压力接近 1 时，便会在更大的孔里发生毛细凝聚，造成吸附量的急剧增大，等温线急剧上升^[67]。上述因素综合起来，才导致了吸附等温线的斜率随着相对压力的增大呈逐渐增大的趋势。

在研究多孔固体的物理吸附时，常会遇到逐渐增加气体压力时得到的吸附等温线，与吸附后逐渐降低压力时得到的脱附等温线不相重合的现象，这就是所谓的吸附滞后现象。由图 4-2 可以看出，脱附曲线总是在吸附曲线的左上方，这主要是由于在煤、煤焦孔吸附-脱附过程中出现了毛细凝聚现象，可以从 Kelvin 公式得知。由吸附曲线和脱附曲线构成的环通常叫做吸附回线。国际纯化学与应用化学联合会（IUPAC）在德·博尔提出的吸附滞后环分类的基础上推荐的分类标准，将吸附回线分为四类，见图 4-3，H1 和 H4 代表两种极端类型：前者的吸附、脱附分支在相当宽的吸附范围内垂直于压力轴而且相互平行；后者的吸附-脱附分支在宽压力范围内是水平的而且相互平行。H2 和 H3 是两极端的中间情况。吸附回线的形状能够反映孔结构的一些情况。两端开口的圆筒孔等尺寸和排列都十分均匀的球粒聚集体和压块常常得到 H1 型回线；某些微粒子体系，如一些具有瓶形的孔或细口宽躯的毛细管(例如一些二氧化硅凝胶)会产生 H2 型回线；平行板构成的狭缝毛细孔常常得到 H3 型回线；而一些相互倾斜的平板搭成的毛细孔则常形成 H4 型回线^[66]。

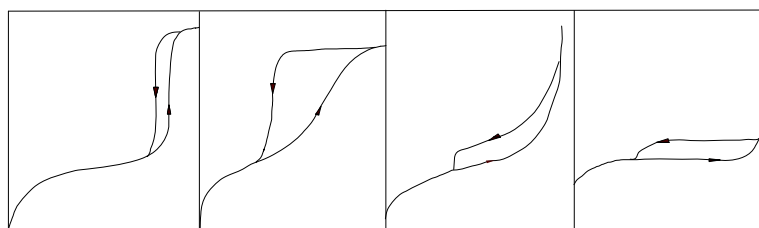


图 4-3 国际纯化学与应用化学联合会（IUPAC）推荐的吸附回线分类

煤、煤焦是一种孔结构及其复杂的孔材料，陈萍^[67]等根据孔形结构及其能否产生吸附回线，把煤中的孔分为了三大类：第 I 类为开放透气孔，包括两端开口圆筒形孔及四边开放的平行板孔，这类孔能产生吸附回线；第 II 类为一端封闭的不透气性孔，包括一端封闭的圆筒形孔、一端封闭的平行板状孔、一端封闭的楔形孔以及一端封闭的锥形孔，这类孔不会产生吸附回线；第 III 类为一种特殊形态的孔，即细颈瓶形(墨水瓶状)孔，这种孔虽然是一端封闭的，但它却能产生吸附回线，且在这种孔所引起的回线上有一明显的标志，即脱吸分支有一个急剧下降的拐点。

由图 4-2，可知原煤的孔隙结构与煤焦的孔隙结构有着不小的差别。特

点是回线较小,回线产生的位置是在相对压力 P/P_0 在 0.4~0.5 的区间,并且在相当长的一段区间,吸附曲线和脱附曲线基本平行,可以认为曲线是无回线的吸附等温线和 H3 或 H4 类回线的复合。根据吸附回线的形态可以推断,原煤的孔结构可能是由大量不产生吸附回线的一端封闭的 II 类孔(包括一端封闭的圆孔形孔、一端封闭的平行板状孔、一端封闭的楔形孔或一端封闭的锥形孔)以及部分产生 H3 或 H4 类回线的 I 类裂缝形孔组成。吸附等温线带有 H3 类回线,表明煤中存在裂缝状孔^[69]。

试验所获得的煤焦的吸附回线则与原煤在相对压力较低处有较大差别,主要表现为煤焦吸附-脱附曲线在低相对压力处没有重合。脱附曲线始终处于吸附曲线的左上方,只是在相对压力为 0.4~0.5 区间脱附曲线有一个较小的拐点。各煤焦的吸附-脱附曲线同样可以认为是由无回线的吸附等温线和 H3 类回线的复合。只是各煤焦的孔径分布不再单一,可能是由 0.86~10nm 的各种孔共同组成,而且孔结构中,不产生吸附回线的 II 类孔相对原煤明显减少,主要由 I 类开放性透气孔组成,孔径相对较小的孔则有不少为 III 类细颈瓶形(墨水瓶状)孔,III 类孔在相对压力较低时不会因为相对压力的降低而迅速实现毛细凝聚相对压力与毛细蒸发相对压力相等的情况,该类孔内需要在相对压力远低于吸附质蒸发所需相对压力时,孔内凝聚液才会陡然蒸发完毕。因为煤焦低温氮吸附曲线数据分布均为相对压力为 0.02~0.996 区间取得,所以在相对压力为 0.02 左右处脱附曲线仍未与吸附曲线相重合。同时,吸附-脱附等温线中,某一相对压力 P/P_0 下,吸附-脱附等温线的分离程度越大,意味着与此对应的孔的含量越多。从图 4-2 可以看出,吸附-脱附曲线一直没有重叠的地方,说明各煤焦中均含有微孔、中孔及大孔,孔径分布不单一。

4.4.2 孔径分布与比表面积分布

煤焦的孔径分布(孔容积按孔尺寸大小的分布)(1.7~300nm 范围)由 Quantachrome 公司计算软件根据氮吸附等温线脱附分支数据采用 BJH 方法计算获得。IUPAC(国际纯理论和应用化学联合会)将吸附剂的细孔分为三类,综合有的学者对微孔的进一步分类,孔的分类如表 4-4 所示。BJH 方法主要反映的是中孔的情况。

由式(4-5),毛细管内液体的饱和蒸汽压力比平液面小,于是毛细管内的液面上升,蒸汽发生凝聚,这就是毛细凝聚。如果固体内含中孔和大孔,

固体表面就一定会发生毛细凝聚现象。在孔径接近分子大小的微孔内，Kelvin 公式不成立。因为微孔内的吸附势远大于平面的 van der Waals 势 [68]。

表 4-4 孔的分类

微孔 (micropore)	极微孔 (ultramicropores)	<0.7nm
	超微孔 (supermicropore)	0.7~2nm
中孔 (mesopore)	2~50nm	
大孔 (macropore)	大于 50nm	

BJH 的计算思想是根据毛细管凝聚原理，孔的尺寸越小，在沸点温度下气体凝聚所需的分压越小。在不同分压下吸附的吸附质的液态体积对应于相应尺寸孔的体积，因此由孔体积的分布测定孔径分布。一般而言，脱附等温线更接近于热力学稳定状态，故通常由脱附等温线计算孔径分布。假定孔为圆柱形，根据 Kelvin 方程，临界 Kelvin 半径可表示为 [68]：

$$r_k = \frac{-2\gamma v_m \cos \theta}{RT \ln x} \quad (4-6)$$

式中 γ ——吸附质在沸点时的表面张力(77K 液氮： $8.85 \times 10^{-3} \text{N/m}^2$)；

T ——液态吸附质沸点(液氮 77K)，K；

v_m ——液体吸附质的摩尔体积(液氮 34.7mL/mol)；

θ ——液体与毛细管壁的接触角， $\theta = 0^\circ$ ；

x ——相对压力 P/P_0 ；

R ——气体常数， $R=8.314 \text{J/mol.K}$ 。

将各个参数代入式(4-6)，得

$$r_k = -0.417 / (\lg x) \quad (4-7)$$

Kelvin 半径表示在 P/P_0 相对压力下气体吸附质发生凝聚时的孔半径，凝聚之前孔壁已存在吸附层或脱附后还留下一吸附层。因此，实际的孔半径为

$$r_p = r_k + t \quad (4-8)$$

式中 t ——吸附层的厚度，nm。

根据郝尔赛方程，

$$t = t_m \left(\frac{-5}{\ln x} \right)^{1/3} \quad (4-9)$$

式中 t_m ——为单分子层厚度，对于氮 t_m 为 0.354nm。

在此基础上，把等温线按孔半径大小分成 N 个区间即 N 组孔。分别计算每组孔的孔体积和孔的表面积，确定孔体积和面积分布^[70]。

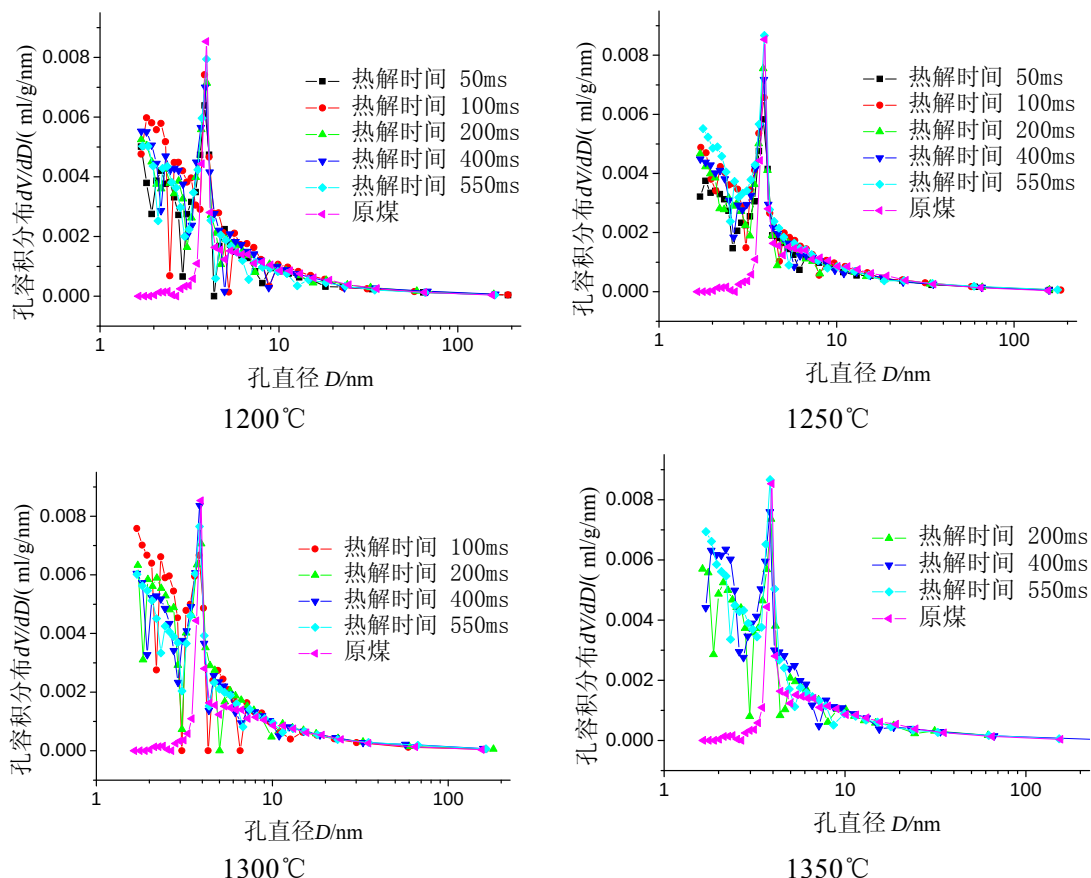


图 4-4 煤焦试样 BJH 孔容积分布

利用 BJH 法可以计算得到不同孔径下的孔容积和比表面积分布，如图 4-4、图 4-5 即分别为不同温度水平、不同热解时间下所取得的煤焦与原煤试样 BJH 孔容积和 BJH 比表面积在孔径为 1.7nm~300nm 范围内的分布图。由图 4-4 可以看出，用低温氮吸附法只能测量约 1.7~50nm 范围的孔，大于 50nm 的孔采用该方法无法测量，所以基本接近于零，各煤焦的孔容积分布大体相似，均在起始部分上翘，对应的是 1.7nm 左右的微孔的贡献，在孔径为 3~4nm 范围内，各煤焦的孔容积出现一个较大的峰值，而在 1.7~10nm 的大范围内，还有一些较小的峰值的存在，说明各煤焦的孔径分布相对比较均匀，包含了 1.7~10nm 范围各类孔，其中主要是 3~4nm 孔。同时随着热解时间的增加，各煤焦的孔径分布趋于均一。在热解时间相对较

短的时候,各煤焦在 1.7~3nm 孔径范围内出现多个峰值,说明随着热解时间的增加,煤焦孔更倾向于向 3~4nm 范围集中。对于原煤则主要是在 1.7~3nm 孔径范围的孔几乎没有,孔径比较均一,主要集中在约 3~4nm 的孔径范围。由图 4-5 可以看出,各煤焦及原煤的比表面积分布和孔容积分布有着相似的特点,但与孔容积分布相比,各煤焦的比表面积分布在曲线的起始部分上翘要明显高于 3~4nm 范围内出现的峰值,这说明小于 1.7nm 的微孔对比表面积的贡献比中孔和大孔更大。

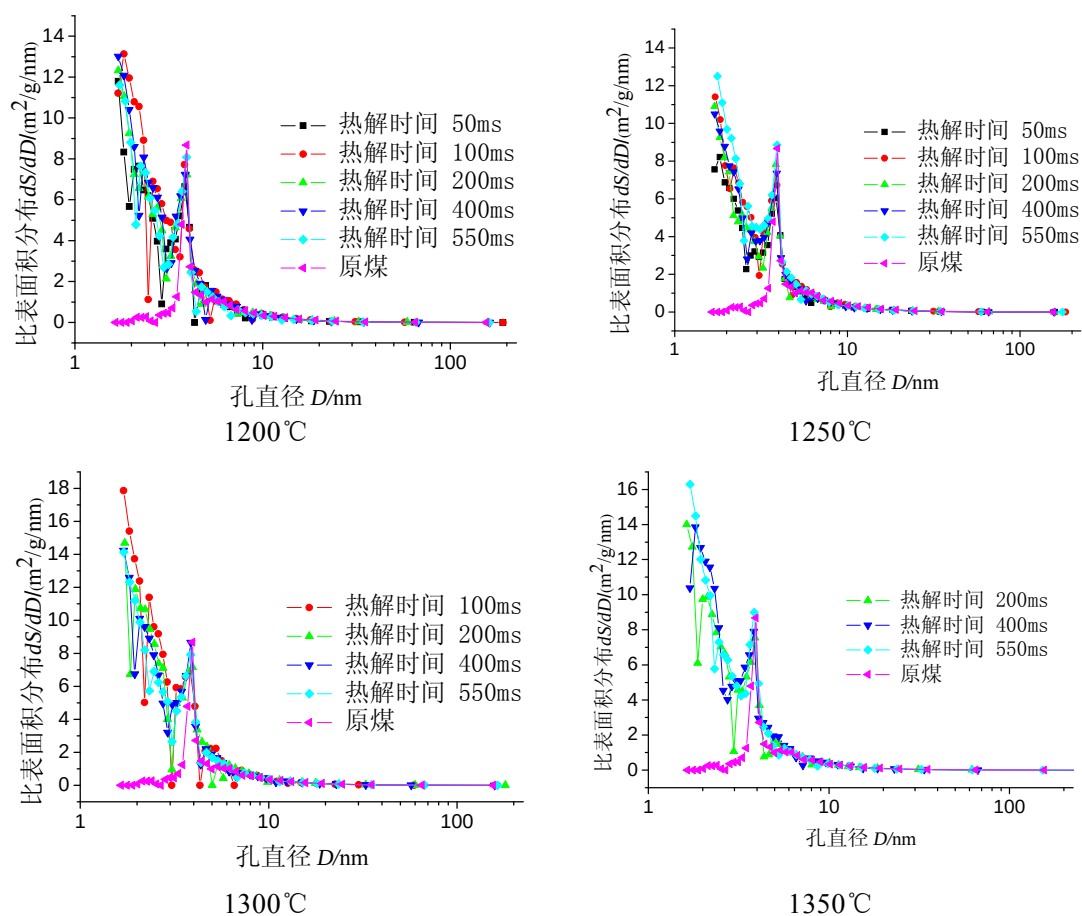


图 4-5 煤焦试样 BJH 比表面积分布

4.4.3 孔结构参数

4.4.3.1 BET比表面积 吸附量与吸附质气体分压之间的关系可以由BET多层吸附模型得到,其BET方程如式 (4-10):

$$\frac{1}{V(1/x-1)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + x \frac{C-1}{C \cdot V_m} \quad (4-10)$$

式中 x ——相对压力, $x=P/P_0$;

V ——是在氮气分压为 P 时的吸附量, mL;

V_m ——饱和单层吸附量, mL;

C ——BET 常数, 与第一层吸附时的能量相关, 是吸附质、吸附剂相互作用强度的体现, 反映了吸附热。

BET 多层吸附方程只在 P/P_0 为 $0.05 \sim 0.35$ 的范围内适用。根据低压下 $P/P_0=0.05 \sim 0.35$ 之间 7 个压力点测得的吸附量, 以 $\frac{1}{V(P_0/P-1)}$ 对 P/P_0 作

图, 在此范围内呈较好的线性关系, 见图 4-6。

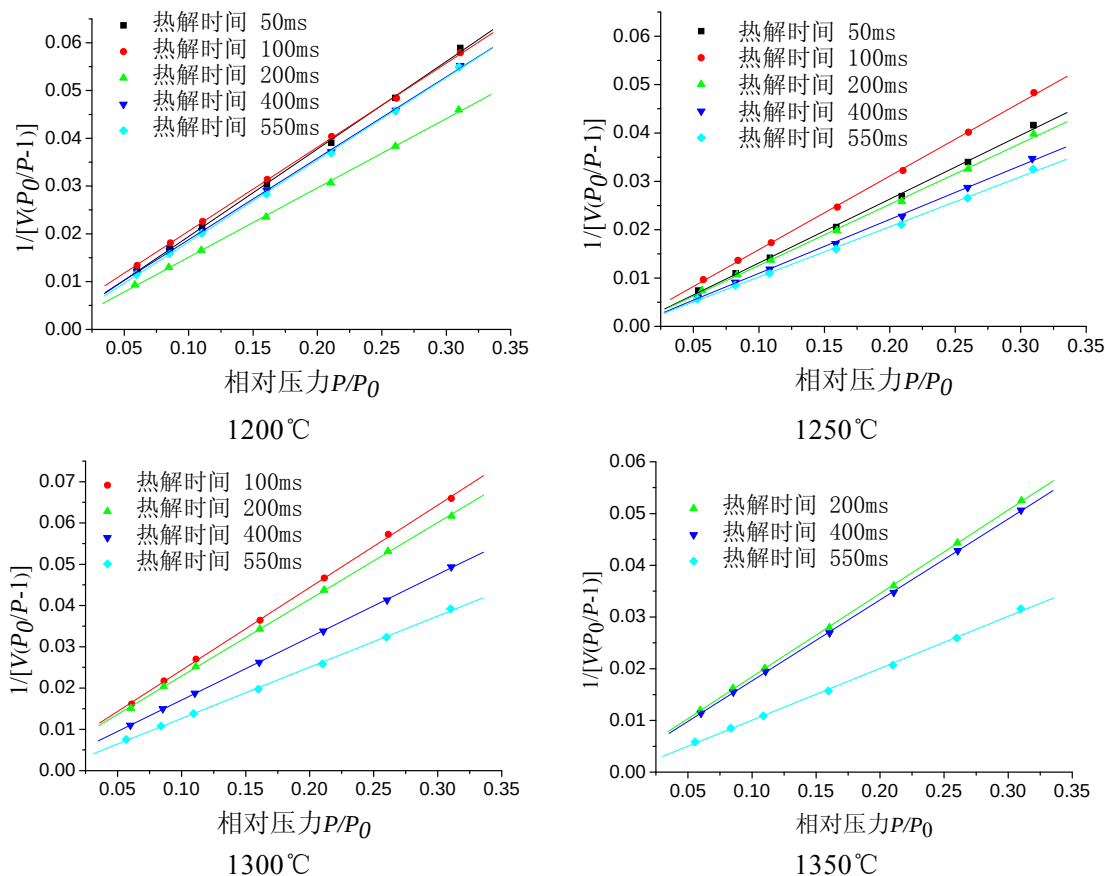


图 4-6 煤焦试样 BET 比表面积计算图

式 (4-9) 中, 直线截距 $\frac{1}{C V_m}$ 和直线斜率 $\frac{C-1}{C \cdot V_m}$ 之和为 $1/V_m$, 根据这个

关系可以计算 V_m ，由 V_m 和截距 $\frac{1}{C \cdot V_m}$ 可以计算 C 。 C 越大，吸附热就越大，即吸附相互作用越大，等温线在低压区就迅速上升； C 越小，吸附热越小，低压时的吸附量就小，接近于Ⅲ类等温线。不同煤焦试样 BET 线性方程的 V_m 、 C 和线性相关系数见表 4-5，以此为基础，根据式(4-11)，可以计算试样的 BET 比表面积 S_{BET} ：

$$S_{BET} = \frac{\alpha_m N_A}{22400} \cdot V_m \quad (4-11)$$

式中 α_m ——吸附分子在单层分子吸附层中占据面积，氮气 $\alpha_m = 1.62 \times 10^{-19} \text{m}^2$ ；

N_A ——阿伏加德罗常数， $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ；

V_m ——饱和单层吸附量，mL。

S_{BET} 的计算结果见表 4-6。

表 4-5 煤焦试样的 BET 方程参数

样品标号	C	$V_m/(\text{mL/g})$	相关系数
原煤	4.874E+01	1.926	0.99992
1200-50	1.662E+02	5.422	0.99959
1200-100	6.088E+01	5.587	0.99984
1200-200	2.475E+02	6.861	0.99975
1200-400	9.554E+01	5.807	0.99978
1200-550	1.604E+02	5.773	0.99980
1250-50	-1.275E+03	7.570	0.99930
1250-100	2.292E+02	6.542	0.99976
1250-200	-3.501E+03	7.916	0.99938
1250-400	-7.402E+02	8.989	0.99949
1250-550	-8.598E+02	9.663	0.99930
1300-100	4.697E+01	4.895	0.99976
1300-200	4.392E+01	5.258	0.99986
1300-400	8.101E+01	6.497	0.99994
1300-550	4.868E+02	8.048	0.99959
1350-200	7.077E+01	6.117	0.99994
1350-400	7.925E+01	6.310	0.99994
1350-550	-4.054E+04	9.959	0.99945

从表 4-5 可以看出，各煤焦试样相关系数均接近于 1，可知其在相对压力较低时具有很好的线性。

4.4.3.2 中孔孔体积和表面积 根据 4.4.2 条BJH方法由脱附曲线计算的孔径分布和比表面积分布，将孔半径各个区间的孔体积和比表面积累加，得到孔径 1.7~300nm之间的中孔脱附孔体积(V_{BJHd})和脱附比表面积(S_{BJHd})，计算结果见表 4-6。

4.4.3.3 微孔体积 因为微孔内的吸附发生在低压部分，Dubinin 和 Radushkevitch 提出了一个根据低压区的吸附等温线求微孔容积的微孔填充理论。该方法以 Polanyi 吸附势理论为基础。主要方程表达式如式(4-12)^[71]。

$$\frac{V}{V_0} = \exp\left[-k\left(\frac{A}{\beta}\right)^2\right] \quad (4-12)$$

式中 V ——相对压力 P/P_0 时的吸附量，mL；
 V_0 ——D-R 微孔体积，即由 Dubinin 和 Radushkevitch 理论所得微孔体积，mL；
 β ——吸附质的特征常数；吸附质的吸附势与标准吸附质的吸附势之比；
 k ——累计微孔体积高斯分布的宽度表达式，由孔结构决定；
 A ——吸附势， $A = RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)$ ；
 R ——气体常数；
 T ——绝对温度，K。

其线性形式可表示为是(4-13)：

$$\ln V = \ln V_0 - F \ln^2\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (4-13)$$

式中 F ——斜率， $F = k \cdot \left(\frac{RT}{\beta}\right)^2$ 。

以 $\ln V$ 对 $\ln^2\left(\frac{P_0}{P}\right)$ 作图的 D-R 图，数据呈现较好的线性关系，直线截距为 $\ln V_0$ ，由此可以得出 V_0 值，见表 4-6。

4.4.3.4 总孔体积和平均孔径 孔体积是根据气体吸附质在沸点温度下的吸附量计算的。在沸点温度下，当相对压力为 1 或非常接近于 1 时，吸附剂的微孔和中孔一般因毛细管凝聚作用被液化的吸附质充满，将此时测定的气体吸附体积 V 换算为吸附质的液体体积即可得到总孔体积 V_p ^[72]。假定吸附剂的孔为圆柱形，则平均孔直径 $D_p = 4V_p/S_{\text{BET}}$ 。本试验总孔体积 V_p 是在相对压

力 P/P_0 为 0.995（对应孔径小于 430nm）时得到， V_p 、 D_p 计算结果见表 4-6。

表 4-6 煤焦试样孔结构参数

样品标号	S_{BET} (m^2/g)	V_p (mL/g)	D_p (nm)	S_{BJHd} (m^2/g)	V_{BJHd} (mL/g)	V_0 (mL/g)
原煤	8.39	0.0348	16.590	171.40	0.2671	0.0035
1200-50	23.61	0.0448	7.594	457.60	0.4110	0.0106
1200-100	24.33	0.0496	8.160	579.30	0.5043	0.0102
1200-200	29.88	0.0538	7.202	520.70	0.4713	0.0134
1200-400	25.29	0.0527	8.347	554.40	0.4954	0.0111
1200-550	25.14	0.0443	7.051	493.30	0.4374	0.0112
1250-50	32.97	0.0537	6.519	387.40	0.3869	0.0151
1250-100	28.49	0.0535	7.285	504.70	0.4651	0.0127
1250-200	34.47	0.0552	6.406	454.50	0.4182	0.0159
1250-400	39.15	0.0567	5.796	487.20	0.4436	0.0179
1250-550	42.08	0.0641	6.092	544.40	0.4976	0.0193
1300-100	21.32	0.0452	8.483	664.89	0.5423	0.0088
1300-200	22.90	0.0516	9.022	597.86	0.5296	0.0093
1300-400	28.30	0.0586	8.281	597.8	0.5335	0.0123
1300-550	35.05	0.0610	6.961	583.48	0.5249	0.0157
1350-200	26.64	0.0510	7.654	588.07	0.5476	0.0117
1350-400	27.48	0.0558	8.123	628.10	0.5476	0.0119
1350-550	43.38	0.0593	5.467	631.60	0.5350	0.0196

4.4.3.5 热解时间和热解温度对孔结构参数的影响 表 4-6 为低温氮吸附测量数据获得的各煤焦试样及原煤样品的孔结构参数。可以看出，原煤的各项参数除了平均孔径之外，均是最小的。这主要是因为原煤中的挥发分没有析出，不会形成更多的孔结构，从而其孔径分布也就比较单一，主要为一些中大孔，平均孔径也比较大，由于其孔结构比较单一，所以各项参数就比煤焦要小得多。煤焦在受热分解过程中孔隙结构的变化主要受挥发分析出、煤焦受热变形和煤焦气化的影响。从图 4-5 可以看出，1200℃时，随着热解时间的增加，煤焦 BET 比表面积、BJH 脱附比表面积、相对压力 P/P_0 为 0.995 的总孔体积、BJH 脱附孔体积、微孔体积都呈现出大体相同的变化规律，

它们都随着热解时间的增加而先增大后减小。在 100~200ms 之间出现最大值。这主要是因为炉内还原性气氛下，煤粉大约在喷入 200ms 左右挥发分析出完毕（由对煤焦所作 TG 试验可知），随着挥发分的析出，煤焦的孔结构变化较大，呈现多孔结构的特性，故而各项指标均达到较大值。而随着热解时间的进一步增加，煤焦表面挥发分已经全部析出，接着将可能因为温度水平较高而造成煤焦孔隙的坍塌、变形而导致煤焦各项指标呈现一个逐渐变小的趋势。1250℃、1300℃、1350℃时，进入真实炉膛燃烧温度区间。由于热解温度的提高，使煤焦中挥发分的析出提前，在快速热解条件下，煤粉挥发分的析出时间较短，试验表明高温热解炉在 60ms 煤粉中 90%的挥发分已经析出^[73]。所以，煤焦 BET 比表面积、相对压力 P/P_0 为 0.995 的总孔体积、微孔体积都表现出在 50ms 处先较大，后减小，再增大的趋势。主要是因为在 50ms 左右时挥发分大量析出，热解相当剧烈，造成了丰富的孔结构。而随着热解时间的增加，煤焦在高温下熔融，原有的孔结构将由表面张力的作用而变化，原有的各种形状孔的孔径将减小甚至关闭，同时也可能伴随着孔的坍塌与融解贯通，在这个过程中煤粉芳香结构得到加强，煤焦的比表面积和孔容积随着热解时间的增加而减小，煤焦的反应活性将下降^[74]。

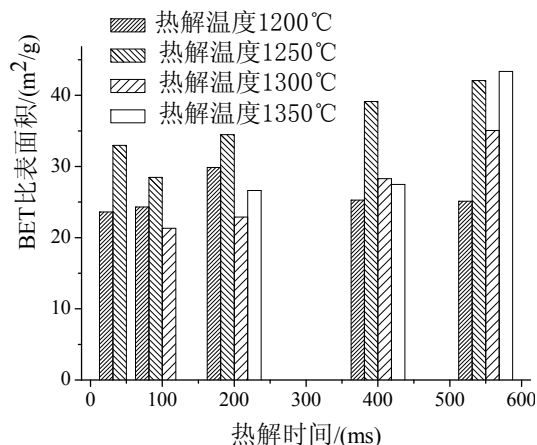


图 4-7 不同热解时间煤焦 BET 比表面积

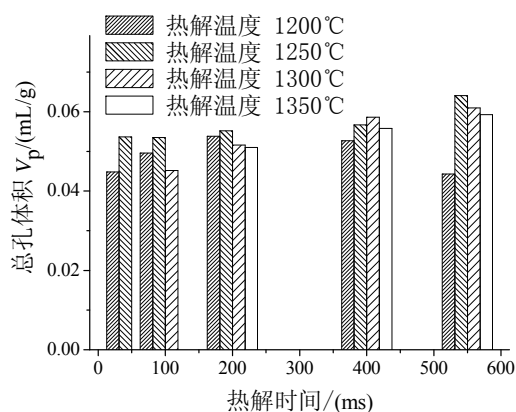


图 4-8 不同热解时间煤焦总孔容

随着热解时间的进一步增大，进入恒温控制区域后，由于高温等因素，一些本已坍塌变形的孔又重新扩大、生长，气化已经占据主要地位，从而使各项参数随着热解时间而呈逐渐增大的趋势。煤焦的圆柱形模型计算平均孔径随着热解时间的增加略有减小，说明随着热解时间增加煤焦比表面的增大幅度要大于孔容积的增大。这与刘辉^[69]所研究的趋势正好相反，可能是因为本

试验主要采用较新型的试验台模拟了一个还原性气氛，所采用的煤样也不同，而且其给粉量更小（2g/h），从而更具有有效模拟炉内真实炉膛燃烧的效果。从图 4-7、4-8 也能看出这些典型规律。

4.4.4 煤焦表面结构的分形分析

煤体等多孔介质是分形体，其结构是由符合统计分形规律的块度粘结而成的，其分维值可以通过孔隙体积的度量得到。

根据式(4-2)，在相对压力 P/P_0 约为 0.35~1.00 范围情况下，以 $\ln V$ 对 $\ln(\ln(P_0/P))$ 作图，见图 4-9，此时的孔表面覆盖率较高，吸附界面受毛细

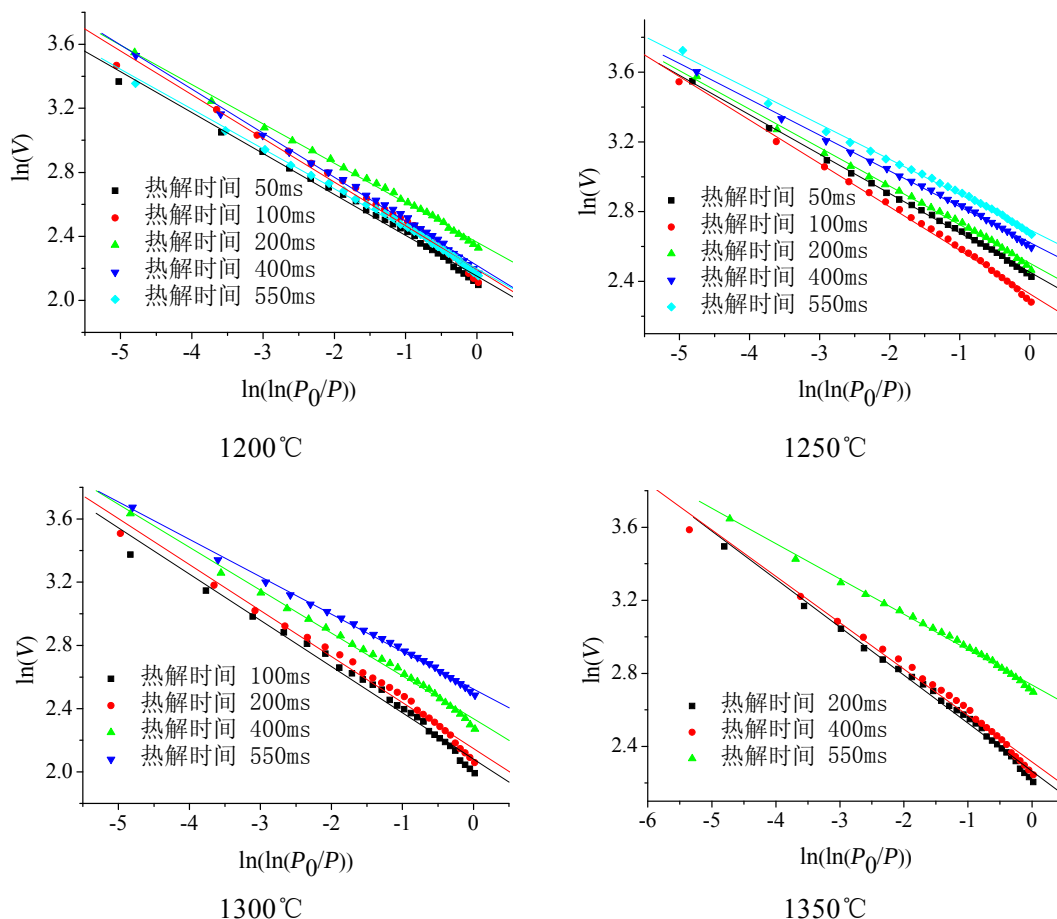


图 4-9 煤焦表面分形 FHH 图

凝聚作用控制。数据均呈现良好的线性关系。直线的斜率 S 即 $-f(D)$ 。则可利用式（4-3）计算分形维数，分形分析结果见表 4-6。

从表 4-7 可以看出，不同煤焦表面分形维数在热解过程中具有不同的共

同的变化趋势，其分形维数的变化趋势与 BET 比表面积的变化趋势相同。主要原因是：挥发分受热、膨胀析出占主要地位时，表面分形维数增加，表面越粗糙；碳基受热发生塑性变形、孔坍塌占主要地位时，煤焦内部结构趋于整齐，缺陷位和孔隙相对减小，煤焦表面趋于光滑，表面分形维数降低；煤焦发生气化并且其速率超过热解时，此时由于大量气化反应的进行，煤焦孔结构呈现多元化的趋势，表面分形维数增大。分形维数集中在 $2 < D < 3$ 之间，并且原煤的分形维数最小。

表 4-7 煤焦表面分形维数

样品标号	直线斜率 S	D	相关系数	$f(D)$
原煤	-0.46197	2.53803	-0.99468	0.46197
1200-50	-0.25537	2.74463	-0.99601	0.25537
1200-100	-0.27298	2.72702	-0.99347	0.27298
1200-200	-0.24628	2.75372	-0.99839	0.24628
1200-400	-0.27534	2.72466	-0.99767	0.27534
1200-550	-0.24919	2.75081	-0.99782	0.24919
1250-50	-0.22579	2.77421	-0.99928	0.22579
1250-100	-0.24925	2.75075	-0.99772	0.24925
1250-200	-0.22097	2.77903	-0.99836	0.22097
1250-400	-0.20535	2.79465	-0.99891	0.20535
1250-550	-0.20131	2.79869	-0.99827	0.20131
1300-100	-0.29245	2.70755	-0.9906	0.29245
1300-200	-0.29085	2.70915	-0.99264	0.29085
1300-400	-0.27144	2.72856	-0.99695	0.27144
1300-550	-0.23687	2.76313	-0.99839	0.23687
1350-200	-0.26291	2.73709	-0.99645	0.26291
1350-400	-0.25413	2.74587	-0.99357	0.25413
1350-550	-0.19344	2.80656	-0.9976	0.19344

从图 4-10 中还可以看出，各煤焦在热解时间为 100ms 的时候表面分形维数最小，分形维数随着热解时间呈现先减小后增大的趋势，在热解时间为 550ms 时达到最大。这也与前面的解释相吻合。分形维数的变化体现了煤焦表面孔隙结构的变化，体现了煤焦表面的光滑程度。从图 4-10 中还可以看出，热解温度为 1250℃ 时，分形维数比较大，可以知道在此温度下所制得的煤焦孔隙结构最为复杂。

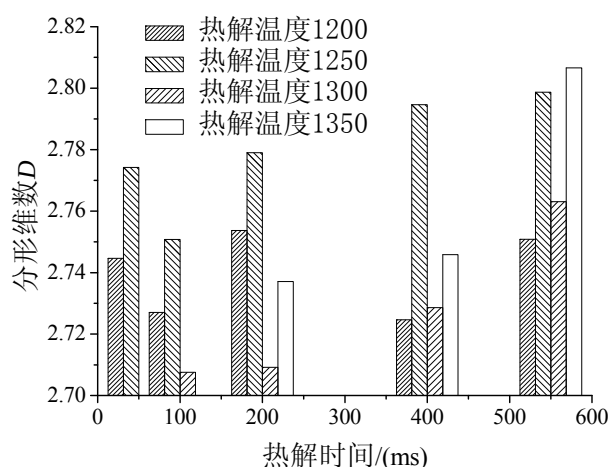


图 4-10 煤焦分形维数随热解时间的变化图

4.5 本章小结

本章在携带流反应器上获得快速热解条件下不同热解时间、不同热解温度下的石热烟煤煤焦试样，选用仪器为哈尔滨工业大学理学院的美国 Quantachrome 公司 AUTOSORB-1-C 全自动比表面积及孔隙度分析仪，测定低温氮吸附等温线，通过对低温氮吸附等温线形态的分析、比表面积和孔容积等孔结构参数的计算和分形分析，获得以下结论。

还原性条件下快速热解条件下制备石热烟煤的煤焦，吸附等温线为典型的 II 型（反 S 型）吸附等温线。表明不同热解时间和不同热解温度下的煤焦都具有比较连续的完整的孔系统。孔径范围是从小至分子级孔(孔径约 0.86nm)，大至无上限孔(相对而言)。煤焦的吸附量比原煤明显增大。由吸附回线分析，原煤的回线较小，孔结构可能是由大量不产生吸附回线的一端封闭的 II 类孔（包括一端封闭的圆孔形孔、一端封闭的平行板状孔、一端封闭的楔形孔或一端封闭的锥形孔）以及部分产生 H3 类回线的 I 类裂缝形孔组成。石热烟煤原煤中存在裂缝状孔。试验所获得的煤焦的吸附回线则与原煤在相对压力较低处有较大差别，主要表现为煤焦吸附-脱附曲线在低相对压力处没有重合。脱附曲线始终处于吸附曲线的左上方，只是在相对压力为 0.4~0.5 区间脱附曲线有一个较小的拐点。各煤焦的吸附-脱附曲线同样可以认为是由无回线的吸附等温线和 H3 类回线的复合。只是各煤焦的孔径分布不再单一，可能是由 0.86~10nm 的各种孔共同组成，而且孔结构中，不产生吸附回线的 II 类孔相对原煤明显减少，主要由 I 类开放性透气孔组成，

孔径相对较小的孔则有不少为Ⅲ类细颈瓶形(墨水瓶状)孔。

不同热解时间和不同热解温度下的煤焦其孔径分布及比表面积分布曲线形态相似,微孔对比表面积的贡献巨大,曲线在孔直径 3~4nm 范围内存在峰值,说明煤焦中孔主要集中在 3-4nm 范围。同时在相当宽的范围内还存在一些较小的峰值。

对还原性气氛下所制得的煤焦进行分析可知,随着热解时间的增加,煤焦的比表面积和孔容积都呈现先减小后增大,并且在 550ms 时达到最大值,唯有 1200℃ 情况下所制得的煤焦各项指标呈现出先增大后减小的趋势。随着热解时间的增加,煤焦比表面积的增大幅度要大于孔容积的增大幅度,煤焦表面分形维数有增加的趋势,煤焦的反应活性将有所提高。快速热解条件下得到的比表面积和孔容积规律不同于慢速热解条件。相同的热解时间,1250℃ 温度水平的煤焦比表面积和孔容积均大于其它三个温度水平的煤焦,1350℃ 温度水平的煤焦表面分形维数最大值(550ms 时所制得煤焦)略大于其它三个温度水平的煤焦,表明制焦温度的提高有利于孔隙结构的复杂化,反应活性也会有所增加。

本章基于氮吸附方法,研究快速热解条件下热解时间和热解温度对热解煤焦比表面积和孔容积的影响,同时对煤焦表面结构的分形特征进行分析,为进一步分析煤粉的热解、燃烧及 NO_x 生成还原机理和数值模拟提供参考,并提供一些基础数据。

结 论

针对高温条件下煤的快速热解过程，在携带流反应器试验系统上获得快速热解条件下不同热解时间、不同热解温度的石景山热电厂燃用烟煤煤焦试样，通过对低温氮吸附等温线的形态分析及相关分析计算，获得以下结论：

1、通过对微量给粉机构的设计和研究，经过反复试验摸索总结出了一套较为完善的填料、给粉及标定的方法，实现了给粉的均匀、稳定、计量准确、重复性好的要求。同时，采用 PLC 可编程控制器对步进电机进行了较为准确的控制。

2、各煤焦试样的吸附-脱附等温线在形态上基本相似，都呈反 S 型，原煤的孔结构可能是由大量不产生吸附回线的一端封闭的 II 类孔（包括一端封闭的圆孔形孔、一端封闭的平行板状孔、一端封闭的楔形孔或一端封闭的锥形孔）以及部分产生 H3 或 H4 类回线的 I 类裂缝形孔组成。吸附等温线带有 H3 类回线，表明煤中存在裂缝状孔。

3、对各煤焦的吸附-脱附曲线进行分析，可以认为煤焦的回线是由无回线的吸附等温线和 H3 类回线的复合。只是各煤焦的孔径分布不再单一，可能是由 0.86~10nm 的各种孔共同组成，而且孔结构中，不产生吸附回线的 II 类孔相对原煤明显减少，主要由 I 类开放透气孔组成，孔径相对较小的孔则有不少为 III 类细颈瓶形(墨水瓶状) 孔。

4、对还原性气氛下所制得的煤焦进行分析可知，在 1250℃、1300℃ 和 1350℃ 时，随着热解时间的增加，煤焦的比表面积和孔容积都呈现先减小后增大，并且在 550ms 时达到最大值，唯有 1200℃ 情况下所制得的煤焦各项指标呈现出先增大后减小的趋势。

5、随着热解时间的增加，煤焦比表面积的增大幅度要大于孔容积的增大幅度，煤焦表面分形维数有增加的趋势，煤焦的反应活性将有所提高。

6、相同的热解时间，1250℃ 温度水平的煤焦比表面积和孔容积均大于其它三个温度水平的煤焦，1350℃ 温度水平的煤焦表面分形维数最大值（550ms 时所制得煤焦）略大于其它三个温度水平的煤焦，表明制焦温度的提高有利于孔隙结构的复杂化，反应活性也会有所增加。

参考文献

- [1] 岑可法. 高等燃烧学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002. 249-252
- [2] E. Zielinski. The evolution of volatile matter from pulverized coal particles[J]. Fuel, 1967, 46:329-340
- [3] H. Juntgen and K. H. Van Heek. Gas release from coal as a function of the rate of heating[J]. Fuel, 1968, 47: 103-117
- [4] K. H. Van Heek, H. Juntgen, and W. Peters. Fundamental studies on coal gasification in the utilization of thermal energy from nuclear high-temperature reactors[J]. J. Inst. Fuel, 1973, 46: 249-258
- [5] H. L. Feldkirchner and J. L. Johnson. High-pressure thermobalance[J]. Rev. Sci. Instrum., 1968.39:1227-1230
- [6] D. B. Anthony, J. B. Howard, H. P. Meissner and H. C. Hottel. Apparatus for determining high pressure coal-hydrogen reaction kinetics under rapid heating conditions[J]. Rev. Sci. Instrum., 1974,45: 992-995
- [7] D. B. Anthony, J. B. Howard, H. C. Hottel and H. P. Meissner. Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal[J]. Fuel, 1976, 55: 121-128
- [8] G. J. Pitt. The kinetics of the evolution of volatile product from coal[J]. Fuel, 1962, 41:267-274
- [9] W. Peters and H. Bertling. kinetics of the rapid degasification of coals[J]. Fuel, 1965, 44: 317-331
- [10] J. F. Jones, M. R. Schmid and R. T. Eddinger. Fluidized bed pyrolysis of coal[J]. Chem. Eng. Prog., 1964, 60 (6): 69-73
- [11] R. T. Eddinger, L. D. Friedman and E. Rau. Devolatilization of coal in a transport reactor[J]. Fuel, 1966, 45: 245-252
- [12] L. D. Friedman, E. Rau and R. T. Eddinger. Maximizing tar yields in transport reactor[J]. Fuel,1968, 47: 149-157
- [13] J. B. Howard and R. H. Essenhig. Pyrolysis of coal particles in pulverized fuel flames[J]. Ind.Eng. Chem. Process Des. Dev, 1967, 6: 74-84
- [14] S. Badzioch and P. G. W. Hawksley. Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles[J]. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev, 1970, 9:

521-530

- [15] H. Kobayashi, J. B. Howard and A. F. Sarofim. Coal devolatilization at High Temperatures[C]. Sixteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1977,411-425
- [16] 谢达依, 宁宝林. 火焰测量[M]. 冶金工业出版社, 1980
- [17] 韩志强, 刘晓婷. 步进电机 PLC 控制的研究设计[J]. 轻工机械, 2006, 24 (4): 114-115
- [18] 张海根. 机电传动控制[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 89-119
- [19] 张明. 步进电机的基本原理[J]. 机械与电子, 2007, 9: 83
- [20] 宋伯生, 陈东旭. PLC 应用及试验教程[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006
- [21] 江华生, 李鸣, 高素萍, 等. 基于 PLC 的步进电机控制技术[J]. 自动化技术与应用, 2006, 25 (10): 54-56
- [22] 张占涛, 王黎, 张睿, 等. 煤的孔隙结构与反应性关系的研究进展[J]. 煤炭转化, 2005, 28 (4): 62-69
- [23] 陈鸿, 孙学信, 韩才元, 崔和平. 煤粉孔隙结构对燃烧过程的影响[J]. 化工学报, 1994, 45 (3): 327-332
- [24] 顾璠, 许晋源, 沈红梅. 煤颗粒燃烧的孔隙特性研究[J]. 燃料化学学报, 1993, 21 (4) : 425-429
- [25] L IU G, B EN YON P, B EN FELL K E, BRYAN T G W, TA TE A G, BO YD R K, HARR IS D J, WALL T F. The porous structure of bituminous coal chars and its influence on combustion and gasification under chemically controlled conditions [J]. Fuel, 2000, 79 (6) :617-626
- [26] Lorenza H, Carreab E, Tamurac M et al. The role of char surface structure development in pulverized fuel Combustion [J]. Fuel, 2000, 79(10): 1161-1172
- [27] Thomas K, Mark. The release of nitrogen oxides during char combustion [J]. Fuel, 1997, 76(6): 457-473
- [28] Molina A, Eddings E G, Pershing D W et al. Reduction of nitric oxide on the char surface at pulverized combustion conditions [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29(12): 2275-2281
- [29] 常慧, 李保庆. SO₂ 气氛下半焦负载 Na, Ca, Fe 对 NO-半焦还原反应的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(2): 152-156

- [30] 向银花, 王洋, 张建民, 董众兵, 李斌. 煤焦气化过程中比表面积和孔容积变化规律及其影响因素研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(2) : 108-112
- [31] 陈建原. 煤着火过程与着火模型的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 1989
- [32] 丘纪华. 煤粉在热分解过程中比表面积和孔隙结构的变化[J]. 燃料化学学报, 1994, 22 (3) : 316-320
- [33] 朱子彬, 马智华, 林石英, 平户瑞穗, 崛尾正勒. 高温下煤焦气化反应特性 II: 细孔结构对煤焦气化反应的影响[J]. 化工学报, 1994, 45 (2) : 155-161
- [34] 范晓雷, 杨帆, 张薇, 周志杰, 王辅臣, 于遵宏. 热解过程中煤焦微晶结构变化及其对煤焦气化反应活性的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34 (4) : 395-398
- [35] FENG B, BHA TIA S K. V ariation of the pore structure of coal chars during gasification [J]. Carbon, 2003, 41 (3) : 507-523
- [36] 周军, 张海, 吕俊复, 岳光溪. 高温下热解温度对煤焦孔隙结构的影响[J]. 燃料化学学报, 2007, 35 (2): 155-159
- [37] 唐黎华, 吴勇强, 朱学栋, 朱子彬. 高温下制焦温度对煤焦气化活性的影响[J]. 燃料化学学报, 2002, 30 (1) : 16-20
- [38] 刘辉, 吴少华, 孙锐, 徐睿, 邱朋华, 李可夫, 秦裕琨. 快速热解褐煤焦的比表面积及孔隙结构[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25 (12) : 86-90
- [39] 严继民, 张启元, 高敬琮. 吸附与凝聚[M]. 科学出版社, 1986: 113-137
- [40] B. B. Mandelbrot. The Fractal Geometry of Nature[M]. Freeman, 1982
- [41] P. Pfeifer. Fractal dimension as working tool for surface-roughness problems [J]. Applications of Surface Science, 1983, 18(1-2): 146-164
- [42] A. R. Giona, M. Giona, L. Marrelli. Influence of pore-network topology on the reaction-diffusion kinetics in porous pellets [J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(9-11): 2623-2628
- [43] M. Giona. First-order reaction-diffusion kinetics in complex fractal media[J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(6): 1503-1515
- [44] 周静, 何品晶, 于遵宏. 煤焦气化过程中的分形特征[J]. 煤炭转化, 2005, 28(1): 37-39
- [45] 张佳丽, 谌伦建, 张如意. 煤焦分形维数及其对比热容的影响研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 359-362
- [46] 任有中, 陈智波, 张玲. 多相燃烧分形模型及其试验研究[J]. 工程热物

- 理学报,1998,19(3):372-376
- [47] 李建伟, 葛岭梅, 郑宁. 单颗粒煤/氧反应动力学分形模型推导[J]. 西安科技大学学报, 2003,23(3):277-279
- [48] 胡松, 孙学信, 熊友辉. 煤焦颗粒分形结构逾渗行为研究[J]. 自然科学进展, 2002,12(7):732-736
- [49] 张东晖, 施明恒, 金峰. 分形多孔介质的粒子扩散特点 (I) [J]. 工程热物理学报, 2004,25(5):822-827
- [50] 刘显东, 陆现彩, 侯庆锋. 基于吸附等温线的表面分形研究及其地球科学应用[J]. 地球科学进展, 2005,20(2):201-206
- [51] 徐龙君, 张代钧, 鲜学福. 煤微孔表面的分形维数及其变化规律的研究[J]. 燃料化学学报, 1996,24(1):82-86
- [52] 徐龙君, 张代钧, 鲜学福. 煤的超细物理结构特征[J]. 重庆大学学报, 1997,20(1):31-37
- [53] 徐龙君, 顾乐观, 鲜学福. 分形吸附模型[J]. 煤炭转化, 2000,23(1):91-93
- [54] 顾璠, 许晋源, 沈红梅. 煤颗粒燃烧破碎特性及其分数维理论[J]. 中国科学 (A 辑), 1994,24(2):201-208
- [55] J. Choma, M. Jaroniec, W. Burakiewicz-Mortka. Critical appraisal of classical methods for determination of mesopore size distributions of MCM-41 materials[J]. Krakow, Poland, 2002:216-223
- [56] 曾凡桂. 煤粉碎的分形机理[M]. 煤炭工业出版社.2001
- [57] L. Piscitelle, R. Segars. Effect of particle size distribution in determining a powder's fractal dimension by single gas BET. A mathematical model[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1992,149(1):226-232
- [58] X. J. Zhang, K. Sumathy, Y. J. Dai. Parametric study on the silica gel-calcium chloride composite desiccant rotary wheel employing fractal BET adsorption isotherm[J]. International Journal of Energy Research, 2005,29(1):37-51
- [59] M. Stromme, A. Mihranyan, R. Ek. Fractal Dimension of Cellulose Powders Analyzed by Multilayer BET Adsorption of Water and Nitrogen[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003,107(51):14378-14382
- [60] A. V. Neimark, E. Robens, K. K. Unger. Calculation of the Fractal Dimension of Some Porous Solids Using Nitrogen Adsorption-Isotherms[J]. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in

- Physical Chemistry & Chemical Physics, 1994,187:265-280
- [61] B. Sahouli, S. Blacher, F. Brouers. Applicability of the fractal FHH equation[J]. Langmuir, 1997,13(16):4391-4394
- [62] D. Avnir, M. Jaroniec. An Isotherm Equation for Adsorption on Fractal Surfaces of Heterogeneous Porous Materials[J]. Langmuir, 1989,5:1431-1433
- [63] M. Jaroniec. Evaluation of the Fractal Dimension from a Single Adsorption Isotherm[J]. Langmuir,1995,11:2316-2317
- [64] Y. B. Yin. Adsorption Isotherm on Fractally Porous Materials[J]. Langmuir, 1991,7:216-217
- [65] I. M. K. Ismail, P. Pfeifer. Fractal Analysis and Surface-Roughness of Nonporous Carbon-Fibers and Carbon-Blacks[J]. Langmuir, 1994, 10(5): 1532-1538
- [66] 顾惕人, 朱瑶, 等. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 260-308
- [67] 陈萍, 唐修义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究[J]. 煤炭学报, 2001,26(5):552-556
- [68] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫著. 李国希译. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社. 2005. 31-111
- [69] 刘辉. 元宝山褐煤煤粉再燃降低氮氧化物特性及工程应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006
- [70] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. The determination of pore volume and area distribution in porous substances: The computations from nitrogen isotherms[J]. Journal of the American Chemical Society. 1951,73:373-380
- [71] 高敬琼等译, S. J. 格雷格, K. S. W. 辛. 吸附、比表面与孔隙率[M]. 化学工业出版社, 1989
- [72] 范云鸽, 李燕鸿, 马建标. 交联聚苯乙烯型多孔吸附剂的中孔性质研究[J]. 高等学校化学学报. 2002,23(8):1622-1626
- [73] 傅维标, 卫景彬译. 粉煤燃烧与气化[M]. 清华大学出版社, 1983:182-192.
- [74] K. A. Davis, R. H. Hurt, N. Y. C. Yang. Evolution of char chemistry, crystallinity, and ultrafine structure during pulverized-coal combustion. Combustion and Flame[J]. 1995,100(1-2):31-40

攻读学位期间发表的学术论文

- [1] 杨建成, 孙绍增. 不等间距叶片的浓缩器的数值模拟和优化[A]. 第三届工程计算流体力学会议论文集. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006.

哈尔滨工业大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的硕士学位论文《携带流反应器条件下快速热解煤焦孔隙结构试验研究》，是本人在导师指导下，在哈尔滨工业大学攻读硕士学位期间独立进行研究工作所取得的成果。据本人所知，论文中除已注明部分外不包含他人已发表或撰写过的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签字：

日期： 年 月 日

哈尔滨工业大学硕士学位论文使用授权书

《携带流反应器条件下快速热解煤焦孔隙结构试验研究》系本人在哈尔滨工业大学攻读硕士学位期间在导师指导下完成的硕士学位论文。本论文的研究成果归哈尔滨工业大学所有，本论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。本人完全了解哈尔滨工业大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，允许论文被查阅和借阅，同意学校将论文加入《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》和编入《中国知识资源总库》。本人授权哈尔滨工业大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

根据《哈尔滨工业大学关于国家秘密载体保密管理的规定》，毕业论文答辩必须由导师进行保密初审，外寄论文由科研处复审。涉密毕业论文，由学生按学校规定的统一程序在导师指导下填报密级和保密期限。

保密□，在 年解密后适用

(请在以上相应方框内打“√”)

日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

致 谢

在硕士论文即将完成之际，首先最衷心地感谢导师孙绍增教授给予的悉心指导。导师渊博的知识、勇于创新的精神、孜孜以求的钻研精神、严谨的治学态度、勤恳的工作态度深深地教育和感染着我。在此，向导师孙绍增教授、师兄王志强博士、师兄张聚伟博士等所有关怀和帮助过我的人致以最诚挚的谢意。

在本课题的试验过程中，感谢孙锐老师、邱朋华老师和钱娟老师给予的帮助和指导，还要感谢栾积毅、王正阳、张晓辉等各位师兄的帮助和指导。

衷心地感谢哈工大燃烧工程研究所的各位老师以及研究生学习和生活中帮助过我的所有同学和朋友！和你们一起度过了美好的研究生生活。

衷心地感谢我的父母对我多年来的养育、培养和教育，在我求学的过程中，是您们节衣缩食使我顺利的完成了学业，为了我耗费了您们几十年的心血和汗水。