

煤矿低浓度瓦斯多孔介质催化燃烧稳定性研究

曹运齐, 杨 丽, 贾志轩, 刘 方, 宋正昶
(中国矿业大学低碳能源与动力工程学院, 徐州 221116)

摘要: 针对煤矿低浓度瓦斯利用难题, 开发负载 Fe_2O_3 活性组分的多孔介质催化剂进行低浓度甲烷 (LCM) 催化燃烧实验, 探究不同当量比、气体流速、 Fe_2O_3 负载量对 LCM 燃烧稳定性的影响, 并对其动态燃烧特性进行分析。结果表明, Fe_2O_3 负载的多孔介质催化剂可有效提高 LCM 燃烧的稳定性, 拓宽 LCM 驻定燃烧的极限当量比。在当量比 0.46、气体流速 0.126 m/s 的条件下, LCM 在负载 1% Fe_2O_3 的多孔介质催化剂中实现了稳定燃烧, 实验测定甲烷的转化率在 98% 以上, 且 CO 排放体积分数低于 600×10^{-6} , NO_x 排放体积分数低于 30×10^{-6} 。

关键词: 低浓度甲烷; 多孔介质; 催化燃烧; Fe_2O_3 ; 稳定性

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8740(2024)05-0481-08

Stability of Coal Mine Low Concentration Methane Catalytic Combustion in Porous Media

Cao Yunqi, Yang Li, Jia Zhixuan, Liu Fang, Song Zhengchang

(School of Low-Carbon Energy and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Addressing the challenge of utilizing low-concentration gas in coal mines, a porous media catalyst supported with Fe_2O_3 as an active component was developed for low-concentration methane (LCM) catalytic combustion experiments to investigate the effects of different equivalence ratios, gas flow rates, and Fe_2O_3 loading on the combustion stability of LCM, and to analyze its dynamic combustion characteristics. The results indicated that the Fe_2O_3 -loaded porous media catalyst can effectively enhance the stability of LCM combustion and broaden the limiting equivalent ratio of LCM stationary combustion. The steady combustion of LCM was achieved with 1% Fe_2O_3 loading at an equivalence ratio of 0.46 and a gas flow rate of 0.126 m/s, and the conversion of CH_4 was experimentally detected to be above 98% with the CO emission concentration below 600×10^{-6} and the NO_x emission concentration below 30×10^{-6} .

Keywords: low concentration methane, LCM; porous media; catalytic combustion; Fe_2O_3 ; stability

煤矿开采伴生大量煤矿瓦斯(主要成分为甲烷), 因其具有与天然气相当的热值被认为是近 20 年来崛起的一种清洁、高效的优质能源。煤矿排放的瓦斯以

比例超过 85% 的低浓度甲烷 (low concentration methane, LCM, 体积分数 1% ~ 30%) 为主^[1-2]。然而, 由于 LCM 的浓度较低且流速存在波动性, 导致传统的燃

收稿日期: 2024-02-18.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52176143); 江苏省优秀青年基金项目 (BK20220159).

作者简介: 曹运齐 (1994—), 男, 博士研究生, caoyq@cumt.edu.cn.

通信作者: 刘 方, 男, 博士, 教授, fang.liu@cumt.edu.cn.

烧技术难以对其加以利用而被直接排空。根据国际能源机构甲烷追踪平台显示,2022 年全球甲烷排放总量(total global methane emissions, TGME)为 3.56 亿吨,其中中国甲烷排放总量为 5 568 万吨,占 TGME 的 15.60%,而能源领域的甲烷排放量为 2 537 万吨,占据中国甲烷排放总量的 46% 左右^[3-4]。煤矿瓦斯的大量排空一方面造成大量优质能源的浪费,另一方面也带来了严重的温室效应(CH_4 的温室效应约为 CO_2 的 21 倍)^[5],我国也首次将甲烷排放控制纳入“十四五规划”。因此,开发有效的低浓度瓦斯利用技术已成为提高煤矿瓦斯利用率的当务之急。

目前,针对低浓度瓦斯的利用技术主要有蓄热氧化技术、发电技术、催化氧化技术、提纯技术和多孔介质燃烧技术等^[6-8]。其中,多孔介质燃烧(porous media combustion, PMC)是近年来发展起来的一种新型燃烧技术,其以具有良好蓄热能力和传热性能及耐高温的多孔介质为基体,使预混燃气在其中实现稳定燃烧的一种特殊燃烧方式^[9-10]。在 PMC 过程中,多孔介质具备的自发热反馈机制使燃烧反应后的高温区通过辐射和导热来预热多孔介质基体,提高预混气体燃料的初始燃烧温度,进而提高其燃烧效率^[11],PMC 的基本原理如图 1 所示。相比传统燃烧技术,PMC 具有燃烧极限宽、燃气适应性好、稳定性高、燃烧效率高和污染物排放低等优点^[10-12]。这些优势特别适合低浓度瓦斯、高炉煤气、生物质气、垃圾填埋气等低热值气体(发热量小于 6.28 MJ/m^3)的燃烧利用^[13-15]。然而,由于低浓度瓦斯在多孔介质中燃烧受瓦斯浓度和流速波动以及材料热物性的影响,使其燃烧过程存在火焰淬熄、倾斜、破裂、超温和振荡等不稳定现象而导致燃烧回火或脱火现象发生,降低瓦斯燃烧稳定性,增加燃烧污染物排放,甚至造成瓦斯爆炸的危险^[8,16-17]。Saveliev 等^[18]对 H_2/Air 在多孔介质内的燃烧研究发现,火焰燃烧区上游散布不规则的局部热斑。Chen 等^[19]通过实验和模拟发现气体流速、当量比和预热温度扰动会诱发多孔介质燃烧火焰前沿倾斜的不稳定性。因此,多孔介质燃烧的非稳定性波动是限制该技术应用发展的主要障碍。

为解决低浓度燃气在多孔介质中燃烧的不稳定性,学者们提出一种在多孔介质燃烧的基础上,将金属或非金属材料作为活性催化组分负载在多孔介质中形成多孔介质催化剂以提高低浓度燃气燃烧稳定性和效率的技术,即多孔介质催化燃烧技术(porous media catalytic combustion, PMCC)^[20-23]。

PMCC 因具有催化组分负载,可以降低反应活化能,提高反应效率。与 PMC 相比,PMCC 能进一步降

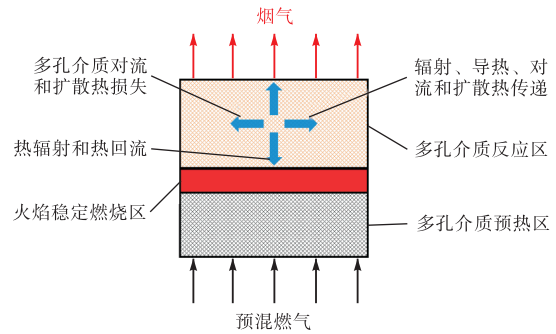


图 1 多孔介质燃烧传热机理

Fig.1 Heat transfer mechanisms of porous media combustion

低操作温度,而且催化反应可以抑制出现熄火和回/脱火现象,提高燃烧稳定性并能减少氮氧化物的产生,被认为是实现低浓度瓦斯有效利用的重要技术之一。冯涛等^[22]采用沉淀法制备了以 Pd 作为活性组分的催化剂进行甲烷催化燃烧实验,结果发现负载 Pd 催化剂具有很好的热稳定性和抗烧结能力,可以降低甲烷的起燃温度并提高燃烧稳定性。丁艳等^[21]通过实验对比了 SiC 和 Al_2O_3 载体对低浓度瓦斯在多孔介质中催化燃烧的特性,结果表明 SiC 载体比 Al_2O_3 载体更有利于低浓度瓦斯的稳定燃烧。Gao 等^[24]通过模拟比较了负载和未负载 Pt 活性组分的多孔介质对 CH_4/Air 燃烧火焰稳定性和温度分布的影响,结果指出甲烷在 Pt 负载的多孔介质中燃烧的火焰位置更加稳定。此外,过渡金属元素(Mn、Cu、Co、Fe 等)因对低热值气体燃烧转化具有突出的高温催化活性,常被用作催化剂或活性成分。Barbosa 等^[25]采用沉淀法制备 Fe_2O_3 催化剂进行甲烷燃烧实验,结果发现 Fe_2O_3 催化剂具有较高的比表面积,可以降低甲烷的起燃温度。

本文以氧化铝(Al_2O_3)多孔泡沫陶瓷作为基体,采用直接浸渍法制备负载 Fe_2O_3 活性组分的多孔介质催化剂($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$),以实验室配制的低浓度甲烷(low concentration methane, LCM)作为煤矿低浓度瓦斯的模拟气体进行多孔介质催化燃烧试验研究,探究不同当量比、气体流速和 Fe_2O_3 负载量对 LCM 催化燃烧稳定性的影响,并对其动态燃烧特性进行分析,以为煤矿低浓度瓦斯的清洁高效利用提供新的思路。

1 实验部分

1.1 多孔介质催化剂的制备

实验以直径 100 mm、厚度 20 mm、孔隙度(单位:PPI)分别为 10 PPI、20 PPI、30 PPI 和 40 PPI 的 4

种氧化铝 (Al_2O_3) 多孔泡沫陶瓷作为基体, 以九水硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 作为活性催化组分的原料, 采用直接浸渍法制备负载 Fe_2O_3 的多孔介质催化剂, 催化剂制备过程以 40 PPI 为例, 如图 2(a) 所示. 具体制备流程为: 首先, 将洗净的 Al_2O_3 载体在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 3 h 后用马弗炉在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h. 然后, 将煅烧后的载体浸泡在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中 1 min (负载量 0.5%、1% 和 1.5%), 浸泡后置于自动翻转装置中以 20 r/min 的转速往复翻转 30 min. 翻转结束后, 在环境温度下风干 3 h 并用吸水纸吸去载体两边多余的水分, 然后在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 3 h, 上述步骤重复 3 ~ 5 次. 最后, 将干燥后的载体在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率煅烧 2 h. 煅烧后, 将载体冷却到 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 以下后取出, 即得均匀浸渍 Fe_2O_3 活性组分的多孔介质催化剂, 记作 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 如图 2(b) 所示. 采用扫描电子显微镜 (SEM) 对负载前后催化剂的表面形貌进行了表征分析. 负载前, Al_2O_3 载体表面存在不同形状和大小的孔洞以及类似于果粒状的凸起结构 (图 2(c)), 其具有良好的惰性和高温稳定性^[26]. 负载 Fe_2O_3 后, 载体表面结构发生显著变化, Fe_2O_3 相对均匀地附着在载体表面, 而催化剂表面出现开裂现象 (图 2(d)), 这可能与 Fe_2O_3 负载过量有关^[26-27].

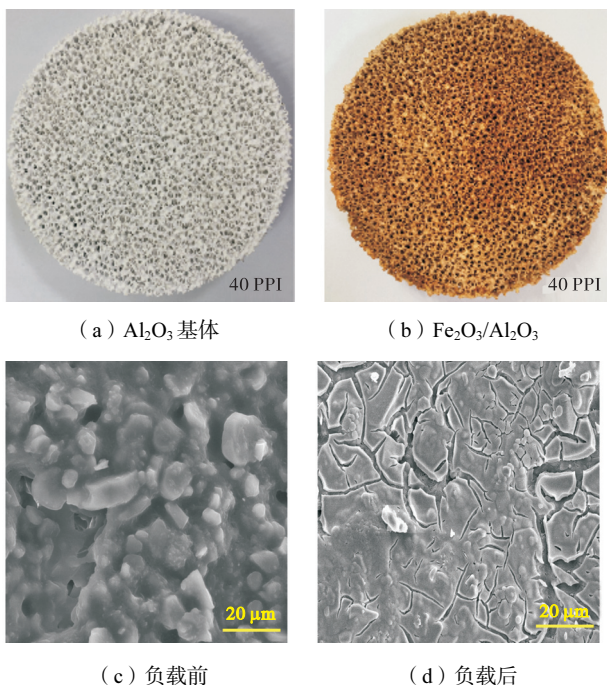


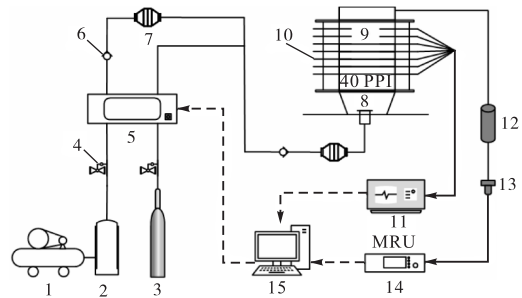
图 2 负载 Fe_2O_3 的多孔介质催化剂及表面形貌变化

Fig.2 Porous media catalysts loaded with Fe_2O_3 and changes in surface morphology

1.2 实验过程

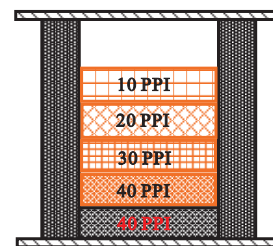
多孔介质催化燃烧实验在实验室自行搭建的多

孔介质燃烧系统中进行, 该燃烧系统主要由配气系统、多孔介质燃烧器、温度采集系统和烟气分析系统等组成, 如图 3(a) 所示. 配气系统包括空气压缩机、油水分离器、储气罐、甲烷气瓶、管道和阀门. 甲烷质量流量计 (D07-19B) 和空气质量流量计 (D07-9E) 由一台显示仪器 (KZ-C4ZK) 控制. 多孔介质燃烧器的设计高度 180 mm, 内径 100 mm, 燃烧器入口布置一个有均匀圆孔的不锈钢隔板, 隔板上放置一个直径 100 mm, 厚度 20 mm, 孔密度 40 PPI 的多孔介质用于均匀配风和避免回火. 14 个镍铬-镍硅热电偶 (WRNK-191) 以间隔 20 mm、轴向角 180° 纵向分为两组均布在燃烧器两层, 无纸记录仪 (NHR-8700 系列) 与热电偶直接连接用于实时采集燃烧温度. 气体分析仪 (MRU, GmbH Fuchshalde 874172, 德国) 用来测量烟气中 H_2 、 CH_4 、 CO 、和 NO_x 的浓度.



1—空压机; 2—储气罐; 3—高纯甲烷; 4—减压阀; 5—配气箱; 6—单向阀; 7—阻火器; 8—混气室; 9—炉膛; 10—热电偶; 11—无纸记录仪; 12—干燥器; 13—过滤器; 14—烟气分析仪; 15—计算机

(a) 多孔介质燃烧系统



(b) 多孔介质排布方式

图 3 多孔介质燃烧系统示意

Fig.3 Schematic of porous media combustion system

实验所用多孔介质催化剂采用 4 层渐变构型排布, 如图 3(b) 所示, 从上游到下游多孔介质孔隙度排布方式为 40-30-20-10 PPI (图 3(b)). 实验开始将甲烷/空气混合气体通入多孔介质燃烧器中, 实验所用甲烷纯度 $\geq 99.9\%$, 低浓度甲烷体积分数为 4.5% ~ 4.9%. 实验过程中通过配气箱调整 CH_4 /空气混合气的当量比 (0.45 ~ 0.49) 和流速 (0.126 ~ 0.202 m/s) 以改变燃烧工况, 在具有不同活性组分负载的多孔介质催

化剂中探究甲烷催化燃烧特性,以确定维持甲烷贫燃稳定性的最佳燃烧工况。 CH_4 转化率 X 用公式(1)计算。

$$X = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_{in} 和 C_{out} 分别为进口和出口甲烷体积分数。

2 结果和讨论

2.1 多孔介质催化燃烧稳定性分析

在多孔介质燃烧器垂直高度 2~10 cm 处为燃烧区,由于多孔介质燃烧存在燃烧面倾斜而无法精确控制,为维持浸没燃烧状态,需将燃烧面控制在 4~8 cm 处。因此,通过分析燃烧面附近测温点的温度变化情况即可反映催化燃烧的稳定性情况。此外,多孔介质内燃烧波传播方向是当量比和气体流速间的博弈现象^[28]。提高当量比,会使燃烧波向上游移动,而气体流速的提高会增大燃烧面向上游移动的阻力。当此阻力大于燃烧驱动力时,燃烧波向下游移动;当两者相当时,此时燃烧波波速为 0,火焰驻定在多孔介质内燃烧。若燃烧面向下游移动,发生脱火,燃烧面上游的测温点会有明显的降温趋势;若燃烧面向上游移动,发生回火,燃烧面上游的测温点则会有明显升温趋势^[19,29]。根据测温点的温度变化情况以及燃烧面是否发生回火或脱火现象,将测温点温度升高则记为正,降低则记为负。将各测温点温度变化速率均小于 0.1 °C/s 的燃烧工况视作驻定燃烧工况;若 4~8 cm 处测温点变化速率大于 0.1 °C/s,燃烧区温度升高视为回火工况;若小于 -0.1 °C/s,燃烧区降温视为脱火工况。据此,通过分析不同燃烧实验条件对 LCM 催化燃烧稳定性的影响,确定 LCM 在多孔介质催化剂中实现稳定燃烧的最佳驻定燃烧工况。

2.1.1 当量比对动态燃烧稳定性的影响

图 4 为在固定气体流速为 0.126 m/s 的情况下,考察不同当量比对 LCM 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中燃烧稳定性的影响(其中左和右分别代表燃烧器左侧和右侧的热电偶,下同)。从图 4(a)中可看出,在没有负载 Fe_2O_3 时,不同当量比下的 LCM 在垂直高度 4~8 cm 处的燃烧面存在较大波动,难以维持燃烧面的稳定。当高度大于 8 cm 时,虽然测温点的温度变化速率趋于 0,但此时燃烧面向下游移动,出现脱火现象,不利于燃烧的稳定进行。负载 Fe_2O_3 后,LCM 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的燃烧面波动明显减小(图 4(b))。在当量比为 0.45 时,由于在 4~8 cm 处测温点变化速率小于 -0.1 °C/s,LCM 在该当量比下的燃烧区存在脱

火趋势,燃烧不稳定;当量比增大到 0.46 和 0.47 时,LCM 在整个在 4~8 cm 处的多孔介质燃烧区域燃烧的温度变化速率均趋于 0,说明此当量比条件下 LCM 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的燃烧变得稳定,实现驻定燃烧工况;而继续增加当量比到 0.48 和 0.49,LCM 的燃烧面开始向上游移动,出现了回火趋势,燃烧变得不再稳定。因此,负载 Fe_2O_3 活性组分能显著提高 LCM 在多孔介质中催化燃烧的稳定性,有利于降低 LCM 的贫燃极限。在气体流速 0.126 m/s、当量比为 0.46 和 0.47 的燃烧工况下,LCM 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中实现稳定燃烧。

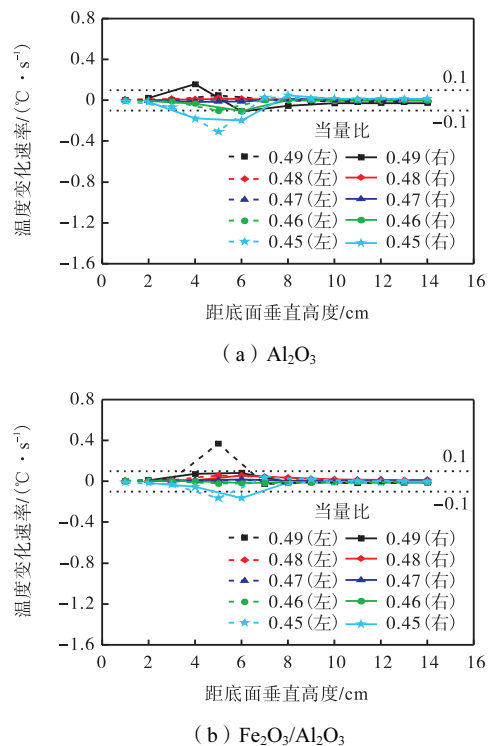


图 4 测温点温度变化速率随当量比变化情况

Fig.4 Variation of temperature change rates at temperature sensing points with equivalent ratios

2.1.2 气体流速对动态燃烧稳定性的影响

在确定 LCM 实现稳定燃烧的当量比之后,保持当量比为 0.46 不变,通过改变气体流速探究其对 LCM 催化燃烧稳定性的影响,结果如图 5 所示。在气体流速 0.126~0.139 m/s 的范围内,LCM 在无 Fe_2O_3 负载的多孔介质中均无法实现稳定燃烧(图 5(a)),这可能是由于 LCM 的浓度较低,在该流速范围内的燃烧强度较低并产生较大的燃烧波动性^[30]。从图 5(b)可知,负载 Fe_2O_3 后,LCM 的燃烧稳定性得到提高,LCM 在 0.126~0.139 m/s 范围内均可实现驻定燃烧,且在 0.139 m/s 流速下 LCM 的燃烧稳定性最高。流速从 0.126 m/s 增大到 0.177 m/s,LCM 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的燃烧出现稍微波动,燃烧稳定性

略有降低；而在流速 0.202 m/s 时，实验观察到燃烧器左侧多孔介质燃烧区温度降低，尾气区温度升高，而右侧不变。此时，因燃烧面倾斜发生部分脱火，说明气体流速较快时 LCM 燃烧的脱火速度也加快，增加火焰倾斜角度而导致脱火，所以需要控制气体流速在一定范围内。负载 Fe_2O_3 活性组分可以加快燃烧反应速率，而且催化剂的表面反应在一定程度上可以增强气固之间的换热和燃烧强度，进而降低 LCM 燃烧的波动性，提高其催化燃烧稳定性^[31-32]。

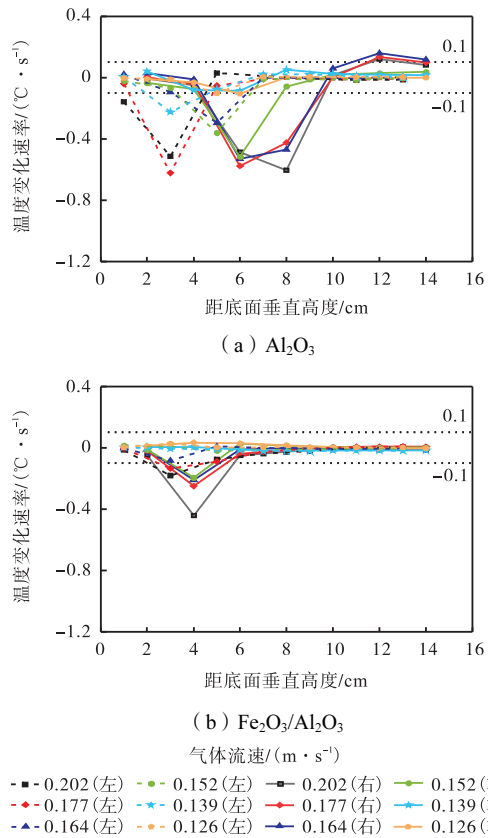


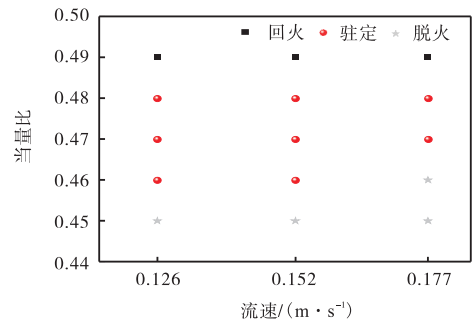
图 5 测温点温度变化速率随气体流速变化情况

Fig.5 Variation of temperature change rates at temperature sensing points with gas flow rates

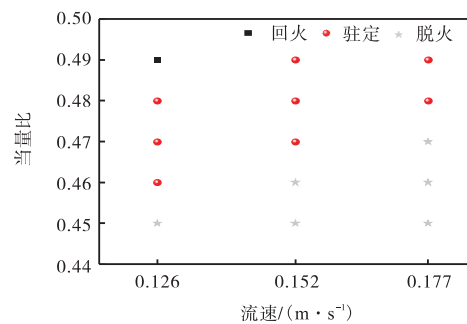
2.1.3 Fe_2O_3 负载量对静态燃烧稳定性的影响

以 Fe_2O_3 负载量分别为 0.5%、1.0% 和 1.5% 的多孔介质催化剂进行 LCM 燃烧实验，进一步探究 Fe_2O_3 负载量对 LCM 驻定燃烧工况的影响，以确定 Fe_2O_3 活性组分的最佳负载量，结果如图 6 所示。当 Fe_2O_3 负载量为 0.5% 时，LCM 在 3 种不同气体流速下均能实现驻定燃烧(图 6(a))，在气体流速为 0.126 m/s 和 0.152 m/s 条件下均能拓宽 LCM 驻定燃烧的极限当量比至 0.46，继续降低当量比出现脱火现象。在当量比为 0.49 时，燃烧出现回火现象，可能是由于 Fe_2O_3 的负载量较低所致。 Fe_2O_3 负载量增加到 1% (图 6(b)) 和 1.5% (图 6(c)) 时，LCM 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中驻定燃烧的极限当量比范围相近，但

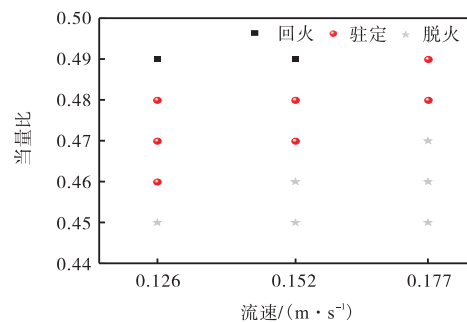
在 0.152 m/s 和 0.177 m/s 的高气体流速下 LCM 驻定燃烧极限当量比的扩宽效果比 0.5% Fe_2O_3 负载量的差。负载量 1% Fe_2O_3 的催化剂燃烧脱火趋势大于 0.5% Fe_2O_3 的催化剂，而其回火趋势小于 0.5%



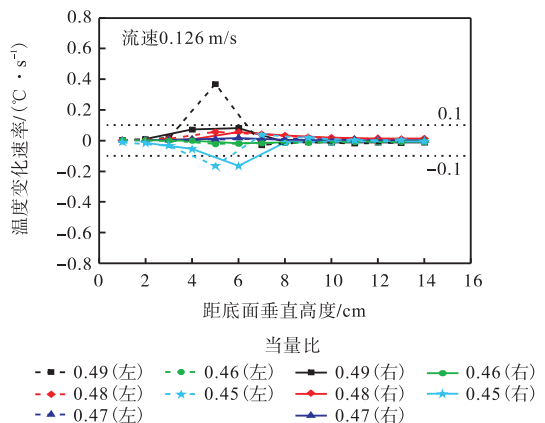
(a) 0.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$



(b) 1.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$



(c) 1.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$



(d) 1.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的温度变化情况

图 6 不同 Fe_2O_3 负载量的驻定燃烧工况

Fig.6 Stationary combustion conditions with different Fe_2O_3 loadings

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 1.5% 的 Fe_2O_3 负载量反而会导致拓宽 LCM 驻定燃烧当量比范围的能力下降. 由此说明 Fe_2O_3 负载量的增加不能进一步降低 LCM 驻定燃烧的极限当量比, 即 Fe_2O_3 的负载量对拓宽 LCM 驻定燃烧当量比无显著影响, 但活性组分负载量的变化导致 LCM 催化燃烧过程中出现不同的回/脱火趋势. 在气体流速 0.126 m/s 的条件下, LCM 在 1% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的驻定燃烧极限当量比最低可将至 0.46, 这一结论通过观察该工况下的温度变化情况得以验证, 如图 6(d) 所示. 在 0.46 当量比下的温度波动均小于其他当量比, 温度变化速率几乎为 0, 说明负载量 1% Fe_2O_3 的催化剂能够很好适应甲烷浓度的变化, 驻定燃烧的当量比范围更宽, 适用性更强.

2.2 LCM 燃烧面动态变化过程分析

对 LCM 在多孔介质中催化燃烧稳定性分析发现, 具有活性组分 Fe_2O_3 负载的多孔介质催化剂可以有效提高 LCM 催化燃烧的稳定性, 拓宽 LCM 驻定燃烧的极限当量比, 实现小流量、低浓度条件下的稳定燃烧. 然而, LCM 在多孔介质中燃烧是一个动态变化过程, 维持其长时间稳定的燃烧状态对于提高 LCM 的转化率和降低烟气中燃烧污染物的排放具有重要作用^[31]. 因此, 本节采用 Fe_2O_3 负载量为 1%、渐变式多孔介质排布方式进一步对 LCM 催化燃烧的燃烧面动态变化过程进行分析, 结果如图 7 所示. 当气体流速为 0.177 m/s 时, LCM 的燃烧面移动速度与当量比呈反比例关系, 而且此流速下 LCM 驻定燃烧当量比的范围相对较小. 在当量比为 0.49 时 LCM 实现驻定燃烧, 高于此当量比, 燃烧面的移动速度随当量比的增加而减慢; 低于此当量比, 燃烧面的移动速度随着当量比的减小而加快. 当气体流速低于 0.177 m/s 时, LCM 燃烧面移动速度与当量比和流速变化不再呈比例关系. 当量比高于 0.49 时, 燃烧产生回火, 且在相同当量比下气体流速越低, 回火趋势越快; 当量比低于 0.47 时, 燃烧产生脱火, 而在低流速

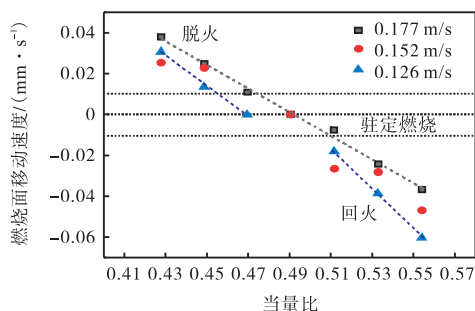


图7 不同流速下燃烧面移动速度随当量比变化关系

Fig.7 Variation of combustion front with equivalent ratios at different flow rates

下脱火速度减慢. 结果表明, 降低气体流速可以适当拓宽 LCM 驻定燃烧的当量比范围和极限当量比, 但效果相对较差^[27].

图 8 为在当量比 0.46、气体流速 0.126 m/s 的条件下, LCM 在负载 1% Fe_2O_3 的多孔介质中的燃烧情况. 可以发现, 在经过 100 min 的燃烧后 LCM 在多孔介质燃烧室中的燃烧状态几乎没有变化, 燃烧亮度基本不变, 说明在该工况下实现了 LCM 的稳定燃烧, 实验测定甲烷的转化率在 98% 以上, 且 CO 排放体积分数低于 600×10^{-6} , NO_x 排放体积分数低于 30×10^{-6} .

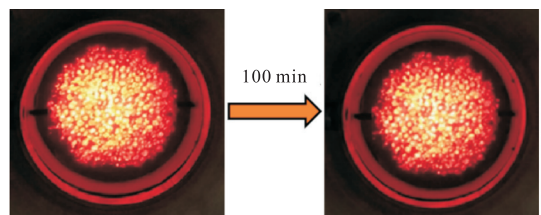


图8 LCM在贫燃工况下的燃烧情况

Fig.8 Combustion states of LCM under lean combustion conditions

3 结论

本文通过浸渍法成功制备了负载 Fe_2O_3 活性组分的多孔介质催化剂, 并将其用于 LCM 催化燃烧实验, 研究了当量比、气体流速、 Fe_2O_3 负载量和多孔介质孔隙排布对 LCM 催化燃烧稳定性的影响, 分析了 LCM 在多孔介质中的动态燃烧特性, 研究结论如下:

(1) 负载 Fe_2O_3 活性组分的多孔介质催化剂可有效改善 LCM 的燃烧状态, 加快燃烧反应速率, 增强气固之间的换热和燃烧强度, 降低 LCM 的贫燃极限, 实现小流量、低浓度条件下的稳定燃烧. 在气体流速 0.126 m/s 条件下, LCM 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中驻定燃烧的极限当量比可降低至 0.46 并实现稳定燃烧. 此外, Fe_2O_3 的负载量对拓宽 LCM 驻定燃烧极限当量比无显著影响, 但负载量的变化会导致 LCM 催化燃烧过程中出现不同的回火或脱火趋势.

(2) LCM 在多孔介质中燃烧是一个动态变化过程, 气流速度和当量比会影响 LCM 燃烧面的移动速度. LCM 的燃烧面移动速度与当量比呈反比例关系, 而在低气体流速下 (低于 0.177 m/s) 燃烧面移动速度与当量比和流速变化不再呈比例关系, 降低气体流速可以适当拓宽 LCM 驻定燃烧的当量比范围和极限当量比.

(3) 在当量比 0.46、气体流速 0.126 m/s 的条件下, LCM 在负载 1% Fe_2O_3 的多孔介质中经过

100 min 的燃烧后, 多孔介质燃烧室中的燃烧状态基本不变, 燃烧亮度基本不变, 实现了 LCM 的稳定燃烧. 实验测定甲烷的转化率在 98% 以上, 且 CO 排放体积分数低于 600×10^{-6} , NO_x 排放体积分数低于 30×10^{-6} .

参考文献:

- [1] Wang X, Zhou F, Ling Y, et al. Overview and outlook on utilization technologies of low-concentration coal mine methane[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(19): 15398-15423.
- [2] Liu Y, Gao H, Yu Z, et al. Managing methane emissions in abandoned coal mines: Comparison of different recovery technologies by integrating techno-economic analysis and life-cycle assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(19): 13900-1908.
- [3] Milier S M, Michalak A M, Detmers R G, et al. China's coal mine methane regulations have not curbed growing emissions[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 10.1038/s41467-018-07891-7.
- [4] Aramendia E, Heun M K, Brockway P E, et al. Developing a multi-regional physical supply use table framework to improve the accuracy and reliability of energy analysis[J]. *Applied Energy*, 2022, 310: 118413.
- [5] 任世华, 谢亚辰, 焦小森, 等. 煤炭开发过程碳排放特征及碳中和发展的技术途径[J]. *工程科学与技术*, 2022, 54(1): 60-68.
Ren Shihua, Xie Yachen, Jiao Xiaomiao, et al. Characteristics of carbon emissions during coal development and technical approaches for carbon neutral development [J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2022, 54(1): 60-68 (in Chinese).
- [6] 祝彦. 低浓度瓦斯利用技术现状综述与展望[J]. *能源技术与管理*, 2022, 47(4): 32-34.
Zhu Yan. Review and prospect of utilization technology of low concentration gas[J]. *Energy Technology and Management*, 2022, 47(4): 32-34 (in Chinese).
- [7] 侯雨彤, 曾梓杰, 刘先德, 等. 煤矿超低浓度瓦斯化学链催化氧化反应特性研究[J]. *能源研究与利用*, 2023(2): 2-7.
Hou Yutong, Zeng Zijie, Liu Xiande, et al. Characterization of chemical looping catalytic oxidation reaction of ultra-low concentration gas in coal mine[J]. *Energy Research & Utilization*, 2023(2): 2-7 (in Chinese).
- [8] 李庆钊, 张桂韵, 刘鑫鑫, 等. 煤矿超低浓度瓦斯蓄热燃烧特性及其关键影响因素分析[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(23): 8078-8088.
Li Qingzhao, Zhang Guiyun, Liu Xinxin, et al. Analysis on the properties of coal mine ultra-low concentration methane combustion and its key influencing factors[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(23): 8078-8088 (in Chinese).
- [9] Aboujafari M, Valipour M S, Hajjalimohammadi A, et al. Porous medium applications in internal combustion engines: A review[J]. *Transport in Porous Media*, 2022, 141(3): 799-824.
- [10] Banerjee A, Paul D. Developments and applications of porous medium combustion: A recent review[J]. *Energy*, 2021, 221: 119868.
- [11] Mujeebu M A, Abdullah M Z, Mohamad A A, et al. Trends in modeling of porous media combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(6): 627-650.
- [12] Ahmad S, Nadeem S, Muhammad N. Boundary layer flow over a curved surface imbedded in porous medium [J]. *Communications in Theoretical Physics*, 2019, 71(3): 10.1088/0253-6102/71/3/344.
- [13] Zhang L, Zhang S, Zhou H, et al. Efficient combustion of low calorific industrial gases: Opportunities and challenges[J]. *Energies*, 2022, 15(23): 10.3390/en15239224.
- [14] 李涛, 程乐鸣, 郑成航. 低热值燃气往复多孔介质燃烧特性[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2011, 45(1): 151-156.
Li Tao, Cheng Leming, Zheng Chenghang. Combustion characteristics of low calorific gas in reciprocal flow porous media burner[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2011, 45(1): 151-156 (in Chinese).
- [15] Zhang L, Li S, Yao M, et al. Analysis of operating limits and combustion state regulation for low-calorific value gases in industrial burners[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(2): 1306-1318.
- [16] Ghazaryan A, Lafortune S, Linhart C. Flame propagation in a porous medium[J]. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 2020, 413: 132653.
- [17] Xu K, Liu M, Zhao P. Stability of lean combustion in mini-scale porous media combustor with heat recuperation[J]. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2011, 50(7): 608-613.
- [18] Saveliev A V K L A, Fridman A A, Puri I K. Structures of multiple combustion waves formed under filtration of lean hydrogen-air mixtures in a packed bed[J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1996, 26(2): 3369-3375.

- [19] Chen L, Xia Y F, Li B W, et al. Flame front inclination instability in the porous media combustion with inhomogeneous preheating temperature distribution[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 128: 1520-1530.
- [20] Namazi M, Nayebi M, Isazadeh A, et al. Experimental and numerical study of catalytic combustion and pore-scale numerical study of mass diffusion in high porosity fibrous porous media[J]. *Energy*, 2022, 238: 121831.
- [21] 丁艳, 宋正昶, 袁隆基. 低浓度瓦斯在泡沫陶瓷内催化燃烧特性的研究[J]. *煤炭技术*, 2018, 37(1): 162-164.
Ding Yan, Song Zhengchang, Yuan Longji. Study on catalytic combustion of low-concentration coal mine gas in ceramic foams[J]. *Coal Technology*, 2018, 37(1): 162-164 (in Chinese).
- [22] 冯涛, 王鹏飞, 陈丽娟, 等. 煤矿乏风低浓度瓦斯燃烧催化剂的制备及其性能研究[J]. *安全与环境学报*, 2013, 13(5): 170-174.
Feng Tao, Wang Pengfei, Chen Lijuan, et al. Preparation of the combustion catalyst for coal mine ventilation air methane and its properties[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2013, 13(5): 170-174 (in Chinese).
- [23] Su S, Agnew J. Catalytic combustion of coal mine ventilation air methane[J]. *Fuel*, 2006, 85(9): 1201-1210.
- [24] Gao H B, Zong S C, Feng X B, et al. Two-dimensional numerical study of methane-air combustion within catalytic and non-catalytic porous medium[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 511792.
- [25] Barbosa A L H J, Santamaria J. Methane combustion over unsupported iron oxide catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2001, 64(1-2): 43-50.
- [26] 钱炯杰, 曾宪阳, 凌忠钱, 等. 低热值 C_2H_4 -AIR- N_2 在多孔介质内的燃烧特性研究[J]. *热动力工程*, 2021, 36(8): 78-84, 91.
Qian Jiongjie, Zeng Xianyang, Ling Zhongqian, et al. Study on combustion characteristics of low calorific value C_2H_4 -AIR- N_2 premixed gas in porous media[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2021, 36(8): 78-84, 91 (in Chinese).
- [27] Cao Y Q, Liu F, Song C, et al. A novel Fe_2O_3/Al_2O_3 porous media catalyst prepared by ultrasonic-assisted impregnation for low-concentration methane catalytic combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148285.
- [28] 贾志轩. 基于多孔介质的低浓度瓦斯催化燃烧技术与机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学低碳能源与动力工程学院, 2023.
Jia Zhixuan. Study on the Combustion Technology and Mechanism Exploration of Low Concentration Gas Catalytic Combustion Based on Porous Media[D]. Xuzhou: School of Low-Carbon Energy and Power Engineering, China University of Mining and Technology, 2023 (in Chinese).
- [29] 郑成航, 程乐鸣, 李涛, 等. 多孔介质燃烧火焰面特性数值模拟[J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(5): 48-53.
Zheng Chenghang, Cheng Leming, Li Tao, et al. Numerical simulation of combustion fronts in porous media[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(5): 48-53 (in Chinese).
- [30] Qian P, Yuan X, Chen Z, et al. Experimental study on a high efficient and ultra-lean burn meso-scale thermoelectric system based on porous media combustion[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 234: 113966.
- [31] Zhang Y, Doroodchi E, Moghtaderi B. Chemical looping combustion of ultra low concentration of methane with Fe_2O_3/Al_2O_3 and CuO/SiO_2 [J]. *Applied Energy*, 2014, 113: 1916-1923.
- [32] Yang L, Cao Y Q, Jia Z X, et al. Properties and mechanisms of low concentration methane catalytic combustion in porous media supported with transition metal oxides[J]. *Applied Energy*, 2023, 350: 121811.
- [33] Quaye E K, Pan J, Lu Q, et al. Study on combustion characteristics of premixed methane-oxygen in a cylindrical porous media combustor[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2021, 159: 108207.