

文章编号:0253-9993(2011)08-1370-05

无烟煤燃烧过程的热分析动力学研究

邹 冲 张生富 温良英 白晨光 吕学伟 王 昆

(重庆大学 材料科学与工程学院 重庆 400030)

摘 要:采用同步热分析(TG-DSC)法,分析了升温速率对无烟煤热分解和燃烧过程的影响,利用等转化率法和 Malek 法确定了各个阶段的最概然机理函数,得到了无烟煤燃烧过程热分析动力学模型。结果表明:升温速率越快,相同温度下煤的失重率越低,燃烬温度升高,着火特征由均相-非均相着火方式向非均相着火方式转变。在较低升温速率下,在碳着火温度之前不但发生了有机物的热分解,还发生部分碳的氧化过程,且氧化反应是限制性环节,遵循的机理为收缩球模型;当升温速率较快时,碳着火点之前遵循 SB(m, n)模型,挥发分的热解成为限制性环节。在燃烧阶段,碳表面和内部部分燃烧遵循圆柱形对称三维扩散模型,而稳定燃烧阶段遵循反应级数机理。

关键词:无烟煤;升温速率;着火特征;热分析动力学;机理函数

中图分类号:TQ534 文献标志码:A

Anthracite combustion kinetics study by thermal analysis

ZOU Chong, ZHANG Sheng-fu, WEN Liang-ying, BAI Chen-guang, LÜ Xue-wei, WANG Kun

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The effect of heating rate on anthracite pyrolysis and combustion process was investigated by thermal analysis curves (TG-DSC), the isoconversional method and Malek method were applied to determine the most probable mechanism function of each stage and the anthracite kinetics model was also established. The results indicate that the higher heating rate, the lower weight loss rate at the same temperature, the burnout temperature is also higher. With increasing heating rate, the ignition characteristic changes from hetero-homogeneous ignition to heterogeneous ignition. At the lower heating rates, a part of carbon is oxidated accompanied with pyrolysis before the carbon ignition temperature, the oxidation reaction is the controlling step, and the mechanism obeys the retraction balls model function. When the heating rate increases, before the carbon ignition temperature it follows the SB(m, n) mode function with coal pyrolysis rate controlling. The combustion in carbon surface and a part of internal area follows the cylindrical symmetry three-dimensional diffusion model and the stable phase of combustion followed the RO(n) mode function.

Key words: anthracite; heating rate; ignition characteristic; thermal analysis kinetics; mechanism function

煤是由多种官能团、多种化学键组成的复杂有机结构大分子,其内部因素如煤阶、无机矿物组成、显微煤岩组分等,外部因素如外界压力、气氛、升温速率等都会对煤的燃烧产生影响^[1-3]。热分析方法(TA)被认为是研究煤燃烧行为的有效方法,许多燃烧特征参数可以从热分析曲线上获得。近年来,热分析技术在煤燃烧研究方面取得很大进展^[4-5],不同的方法被应用于煤燃烧各阶段的动力学分析。张宝生等^[6]利用

Popescu 法对煤燃烧反应机理进行了研究,提出了各种煤燃烧过程适用的反应机理模型。何宏舟等^[7]比较了4种不同热分析方法求解无烟煤燃烧反应动力学参数的区别。由于不同的方法求得反应机理和动力学参数相差较大,至今还没有形成完整可靠的求取煤燃烧各阶段动力学模型的方法。

为了排除动力学补偿效应影响,本文采用 Malek 等^[8-10]提出的较为完整的热分析动力学方法,首先

收稿日期:2010-10-28 责任编辑:张晓宁

基金项目:重庆市自然科学基金资助项目(CSTC 2008BB6170);重庆市科技攻关项目(CSTC 2009AB4042)

作者简介:邹冲(1987—),男,陕西西安人,硕士研究生, E-mail: zouchong985@163.com。联系人:温良英(1966—),女,教授,博士。Tel: 023-65102467, E-mail: ly.wen@hotmail.com

通过对无烟煤同步热分析(TG-DSC)曲线的研究,分析热分解、挥发分燃烧和碳燃烧的特征参数,再通过等转化率法求取 E ,最后确定各过程的最概然机理函数,从而得到无烟煤燃烧过程动力学模型。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

实验采用的无烟煤工业和元素分析见表 1。

表 1 无烟煤工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis results of anthracite

%

工业分析				元素分析				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	S_{ad}	N_{ad}
0.46	12.54	10.29	76.71	76.52	2.49	6.56	0.52	0.91

2 动力学参数求解方法

无烟煤热解和燃烧反应速率遵循非等温反应动力学方程

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式中 α 为转化率,%; A 为频率因子, s^{-1} ; β 为升温速率, $^{\circ}C/s$; E 为反应活化能, J/mol ; R 为气体常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$; $f(\alpha)$ 为反应机理函数。

(1) 求活化能 E 。采用等转化率法中的 Starink 方程^[11],计算活化能 E 。计算关系式为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = -\frac{BE}{RT} + \text{constant} \quad (2)$$

其中 $B=1.0037$ 。在不同升温速率下的同一转化率 α 处获得温度 T ,通过 $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) - \frac{B}{RT}$ 图,从直线斜率可以得到各阶段的活化能。此方法排除了因假设 $f(\alpha)$ 而造成的误差,得到的 E 值精确度被认为比 FWO 法和 KAS 法高^[12]。

(2) 求动力学机理函数 $f(\alpha)$ 。采用 Malek 法^[12-13]根据由实验数据转化成的定义函数 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 的形状和特征值推断 $f(\alpha)$ 的形式和未知参数。

3 结果与分析

3.1 升温速率对无烟煤燃烧过程的影响

不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线如图 1 所示。从图 1 可见,在 200 $^{\circ}C$ 之前,由于结晶水受热蒸发使质量降低,随后无烟煤吸附一定的氧导致质量增加^[14]。当温度达到 420 $^{\circ}C$ 左右,随着热分解反应的开始,质量开始明显降低。比较不同升温速率下 TG 和 DTG 曲线发现,升温速率越高,相同温度下的失重

无烟煤在 110 $^{\circ}C$ 下干燥 6 h,研磨至 0.074 mm 以下。

1.2 实验仪器和方法

燃烧过程在 TGA/DSC 同步热分析仪(1/1100-SF, France) 上进行,样品质量为 10 mg,在空气流量为 50 mL/min 的气氛下,以不同的升温速率(15、20、25、35、45 $^{\circ}C/min$)由室温升至 1 000 $^{\circ}C$,同步记录质量和热量的变化数据。

率越低,所对应的失重速率也越低,而燃烬温度则会升高。当升温速率超过 25 $^{\circ}C/min$ 在整个升温区间,煤粉不能完全燃烧,从 DTG 曲线可知,失重速率在 810 $^{\circ}C$ 左右经历一次突变后趋于恒定。

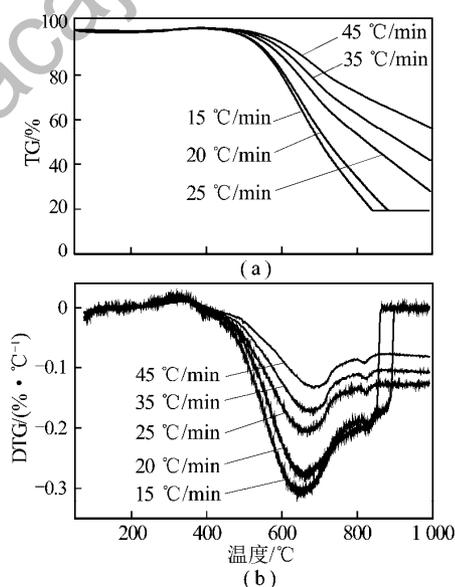


图 1 不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of different heating rate

3.2 反应各过程特征动力学研究区间的确定

着火在整个燃烧过程中起重要作用,这是因为它会影响气体的放出、火焰的稳定性和最终的燃烬程度,因此煤的着火控制着燃烧的整个过程。图 2 是升温速率为 15、35、45 $^{\circ}C/min$ 时,无烟煤 DSC-DDSC 曲线。由 DSC 曲线可知燃烧过程经历了 3 个明显的放热过程。由于无烟煤热解和燃烧、碳的燃烧等过程均存在放热和相互重叠的情况,所以不能明显地得到每个放热过程所对应的反应机理。对 DSC 曲线微分后得到 DDSC 曲线,即放热速率变化率与温度的关

系,对比不同升温速率下曲线中的变化能够确定特征温度。从图 2(a) 的 DDSC 曲线可以看出,在 488.3 °C (T_0) 出现曲线“突变点”,紧接着放热速率迅速增加。对比 DSC 曲线发现,在此温度之后,放热速率明显加快,从图 1(b) 的 DTG 曲线可以看出煤的失重率也明显加快,说明此“突变点”前后反应机理发生了明显变化,这是由于析出的挥发分与氧气燃烧放出热量,促进了煤的热解和挥发分的析出,据此判断此温度达到了均相着火条件。同样,在图 2(a) DDSC 曲线 605 (T_1)、663 °C (T_2) 两点的放热速率变化率同样产生“突变”,结合图 1(b) 的 DTG 曲线可以看出, T_1 、 T_2 分别处于最大反应速率前后,推判 T_1 、 T_2 分别为煤表面和内部的非均相着火温度,燃烧过程持续到 860 °C 左右燃烬。在升温速率较低时,煤粉着火方式是为均相-非均相(Hetero-Homogeneous)着火。

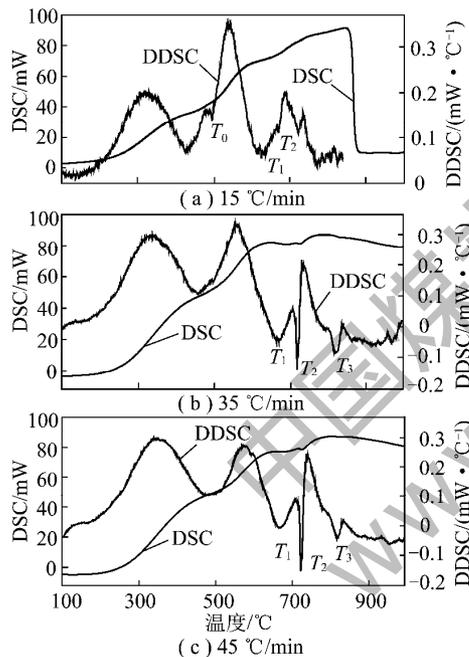


图 2 不同升温速率下的 DSC-DDSC 曲线

Fig. 2 DSC-DDSC curves of different heating rates

比较图 2(a)、(b)、(c) 可见,随着升温速率的提高, T_0 突变点的特征逐渐消失。从图 2(b)、(c) 可以看出,当升温速率为 35、45 °C/min 时,挥发分的着火过程特征不明显,与图 2(b) 中升温速率为 35 °C/min 比较可见,在 820 °C 左右出现新的“突变点” (T_3)。结合 DSC 和 DTG 曲线分析可见,此温度之后反应速率和放热速率变化很小,故 T_3 为残余碳的稳定燃烧开始温度。可见,随着升温速率的提高,无烟煤的着火方式从均相-非均相向非均相着火方式转变。这是由于在升温速率较低时,煤中有机物在相对低的温度发生热解反应^[15],热解产生的气体使煤表面挥发分浓度达到了与氧气燃烧的条件;随着升温速率的提

高,热解反应在更高温度区间进行,煤表面热解气体浓度降低,与氧气接触停留的时间减少,故不能达到燃烧条件。

综上所述,可基于碳的着火点处将整个燃烧过程分为热分解和碳氧燃烧两大部分。又可基于是否发生挥发分燃烧将热分解分成两类,以是否存在稳定燃烧将碳氧燃烧分成两部分(燃烧 I、燃烧 II),分别求取动力学参数。

3.3 热解反应动力学结果分析

根据 Starink 法,求得升温速率为 15 ~ 25 °C/min 时的活化能 $E = 88.61 \times 10^3$ J/mol; 当升温速率为 15 °C/min 时,分别按照 Malek 的方法绘制 $y(\alpha) - \alpha$ 和 $z(\alpha) - \alpha$ 关系曲线,如图 3 所示。

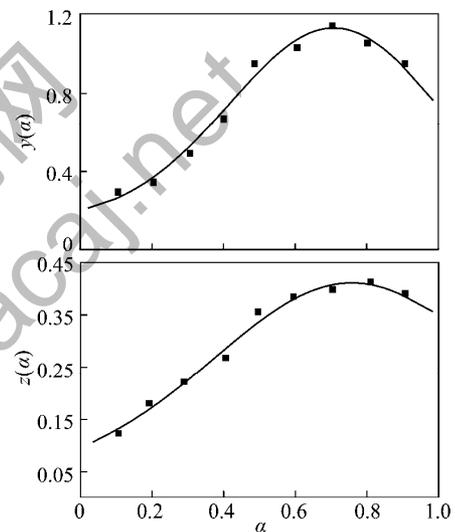


图 3 升温速率为 15 °C/min 时热分解过程 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 曲线

Fig. 3 $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ curves of pyrolysis under 15 °C/min

将这 2 条曲线与标准 $y(\alpha) - \alpha$ 和 $z(\alpha) - \alpha$ 曲线^[12] 对比,数据点落在了 29 号函数上,所以此阶段的最概然机理函数为 $f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}$ 。此机理函数代表的是收缩球模型,即发生的相边界反应,这是因为在升温速率较慢时,热解产生的气体与氧气发生剧烈的氧化反应(均相燃烧),产生的热量能对煤表面产生自加热作用,使碳氧原子易于结合,从而促进碳的氧化作用的进行。可见,在较低的升温速率下,此热分解实际上是由有机物的热分解、挥发分的燃烧和碳的氧化作用 3 部分组成,而碳氧化的相边界反应是这个过程的限制性环节。碳的氧化作用是此过程的失重量大于原煤中挥发分的原因。

当升温速率提高到 35 ~ 45 °C/min 时,利用 Starink 法计算得 $E = 85.49$ kJ/mol。分别绘制 $y(\alpha) - \alpha$ 和 $z(\alpha) - \alpha$ 关系曲线,在标准曲线中未找到对应的函数。但是,根据判定动力学机理函数准则,计算得 $0 < \alpha_m < \alpha_p$ 和 $\alpha_m \neq 0.633$,据此推断阶段最概然机

理函数的形式为 $SB(m, n)^{[12]}$, 即 $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n$ 。SB(m, n) 模型被认为能较好地描述一类固体分解反应, 同样适合描述煤中有机物的热分解反应^[16-17]。作升温速率为 $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的 $\ln[(d\alpha/dt)e^n] - \ln[\alpha^s(1 - \alpha)]$ 关系曲线, 从直线斜率得 SB(m, n) 模型中 $n = 3.2$, 计算得 $m = 0.8^{[12]}$ 。当升温速率超过 $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 此过程的失重量和挥发分基本一致(TG 曲线)。因此, 无烟煤在此过程中主要发生有机物的热分解反应。

综上所述可见, 在升温速率低时, 挥发分燃烧促进了煤表面碳氧反应的进行, 并且碳氧反应是该过程的限制性环节。而当升温速率加快时, 由于不存在均相的燃烧反应, 使得碳氧反应被抑制, 煤中有机物的热分解成为限制性环节。

3.4 碳的燃烧反应动力学结果分析

3.4.1 燃烧 I 动力学参数的确定

根据式(2)计算此阶段活化能为 $E = 111.27\text{ kJ/mol}$, 当升温速率为 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 得到的 $y(\alpha) - \alpha$ 关系如图4所示。图4中实验数据点全部落在7号函数的标准 $y(\alpha) - \alpha$ 曲线上, 故判定该标准曲线对应的 $f(\alpha) = \frac{3}{2} [(1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$ 是最概然的动力学机理函数。此机理函数代表的是圆柱形对称三维扩散模型, 由于此时碳达到了着火条件, 碳氧燃烧反应速率很快, 推断此时限制性的环节是氧原子通过反应界面扩散到煤粒内部与碳原子结合的程度。

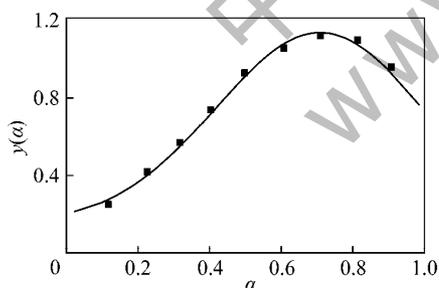


图4 燃烧第 I 阶段的 $y(\alpha)$ 曲线

Fig.4 $y(\alpha)$ curves of combustion I

3.4.2 燃烧 II 动力学参数的确定

当升温速率超过 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 在所测升温区间内煤粉没有燃烬, 所以不能得到 Malek 法所需曲线。尽管如此, 当假设最终燃烬时的转化率与 $15, 20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 相同时, 则仍然能确定出燃烧 II 每个实验温度对应的转化率。通过 DTG 和 DSC 曲线(图1、2)可以看出, 此阶段的反应速率趋于平稳, 即 $d\alpha/dt$ 变化不大。由于实验采用的为线性升温, 即 $T = \beta t + \text{constant}$, 所以根据 $y(\alpha)$ 的定义式判断其形状为凹曲线, 类似于函数 33、34、35 的形状^[12], 它们分别代表的是反应级数

为 2、3、4 的 RO(n) 机理函数。推判碳氧稳定燃烧的反应机理函数形式为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, n 为反应级数。故可以应用 Freeman - Carroll 方程(3) 求取动力学参数^[18]。

$$\frac{\Delta \lg\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta \lg(1 - \alpha)} = -\frac{E}{2.303} \left[\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \lg(1 - \alpha)} \right] + n \quad (3)$$

无烟煤稳定燃烧的动力学曲线如图5所示。求得动力学曲线方程 $y = -1.512 \times 10^4 x + 2.617$; 由动力学曲线斜率求得此阶段的活化能 $E = 289.5\text{ kJ/mol}$; 由动力学曲线方程截距求得反应级数 $n = 2.6$, 此反应级数与根据 $y(\alpha)$ 形状推断的反应机理函数的级数是统一的。

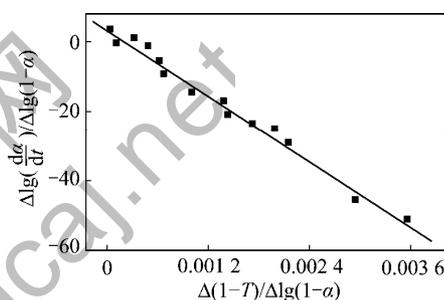


图5 稳定燃烧阶段动力学曲线

Fig.5 Kinetic curve of stable combustion stage

3.5 动力学模型的确定

不同的升温速率无烟煤的热分解和碳氧燃烧机理可能不同, 根据以上分析计算得出的动力学参数见表2。从而得到了无烟煤在升温速率在 $15 \sim 45\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 区间内的动力学模型。

4 结 论

(1) 升温速率越快, 相同温度下的无烟煤的失重率越低, 燃烬温度越高。

(2) 随着升温速率的提高, 无烟煤的着火特征由均相 - 非均相着火方式向非均相着火方式转变。

(3) 当升温速率低于 $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 碳着火之前不但发生有机物的热解, 还发生部分碳的氧化过程, 且氧化反应是限制性因素, 遵循的机理为收缩球模型; 而当升温速率高于 $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 碳着火之前遵循 SB(m, n) 机理函数, 挥发分的热分解是限制性环节。

(4) 在升温速率低于 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 不存在后续的稳定燃烧阶段; 而当升温速率大于 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 未完全反应的残余碳继续稳定燃烧, 其表面和内部部分燃烧遵循圆柱形对称三维扩散模型, 稳定燃烧阶段遵循反应级数模型。

表 2 无烟煤不同燃烧阶段的动力学参数
Table 2 Kinetic parameter of different stages

燃烧过程	加热速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	温度区间/ $^{\circ}\text{C}$	$f(\alpha)$	频率因子 A/s^{-1}	活化能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
热解或氧化阶段	15	422 ~ 605	$f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}$	1.814×10^5	88.61
	20	424 ~ 626			
	25	423 ~ 652			
	35	423 ~ 659			
	45	425 ~ 667			
燃烧 I 阶段	15	605 ~ 863	$f(\alpha) = 3/2 [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	2.741×10^6	111.27
	20	626 ~ 890			
	25	652 ~ 807			
	35	659 ~ 810			
	45	667 ~ 812			
燃烧 II 阶段	15	> 807	$f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2.6}$	4.626×10^7	289.50
	20				
	25				
	35				

参考文献:

- [1] 朱之培,高晋生.煤化学[M].上海:上海科学技术出版社,1984.
- [2] Li Qingzhao,Zhao Changsui,Chen Xiaoping,et al. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O_2/CO_2 mixtures by thermo-gravimetric analysis[J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2009, 85(1-2): 521-528.
- [3] Marinov S P,Gonsalvesh L,Stefanova M,et al. Combustion behaviour of some biodesulphurized coals assessed by TGA/DTA[J]. Thermo-chimica Acta, 2010, 497(1-2): 46-51.
- [4] 魏砾宏,李润东,姜秀民,等. Na,K 添加量对超细煤粉燃烧特性的影响[J]. 煤炭学报, 2009, 34(5): 688-691.
Wei Lihong, Li Rundong, Jiang Xiumin, et al. Effects of Na, K on micro-pulverized coal combustion characteristic [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(5): 688-691.
- [5] Muthuraman Marisamy,Namioka Tomoaki,Yoshikawa Kunio. A comparative study on co-combustion performance of municipal solid waste and Indonesian coal with high ash Indian coal: a thermogravimetric analysis[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(5): 550-558.
- [6] 张保生,刘建忠,周建虎,等. 利用 Popescu 法对煤燃烧反应机理的研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(15): 68-72.
Zhang Baosheng, Liu Jianzhong, Zhou Jianhu, et al. Popescu method for combustion kinetic mechanisms of coals [J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(15): 68-72.
- [7] 何宏舟,骆仲决,岑可法. 不同热分析方法求解无烟煤燃烧反应动力学参数的研究[J]. 动力工程, 2005, 25(4): 493-499.
He Hongzhou, Luo Zhongyue, Cen Kefa. Study on dynamic reaction parameters of anthracite combustion by using different thermoanalytical methods [J]. Chinese Journal of Power Engineering, 2005, 25(4): 493-499.
- [8] Malek J,Smercka V. The kinetic analysis of the crystallization processes in glasses[J]. Thermo-chim Acta, 1991, 186(1): 153-169.
- [9] Malek J. The kinetic analysis of non-isothermal data [J]. Thermo-chim Acta, 1992, 200: 257-269.
- [10] Malek J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials [J]. Thermo-chimica Acta, 2000, 355(1-2): 239-253.
- [11] Starink M J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate [J]. Thermo-chim Acta, 1996, 288(1-2): 97-104.
- [12] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [13] Sestak J, Malek J. Diagnostic limits of phenomenological models of heterogeneous reactions and thermal analysis kinetics [J]. Solid State Ionics, 1993, 63-65: 245-254.
- [14] 何启林,王德明. TG-DTA-FTIR 技术对煤氧化过程的规律性研究[J]. 煤炭学报, 2005, 30(1): 53-57.
He Qilin, Wang Deming. Comprehensive study on the rule of spontaneous combustion coal in oxidation process by TG-DTA-FTIR technology [J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(1): 53-57.
- [15] Yu Jianglong, Lucas John A, Wall Terry F, et al. Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: a review [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2007, 33(2): 135-170.
- [16] Criado J M, Malek J, Gotor F J. The applicability of the Šesták-Berggren kinetic equation in constant rate thermal analysis (CRTA) [J]. Thermo-chim Acta, 1990, 158(2): 205-213.
- [17] Lu Zhengtong, Sun Jianping, Yang Li, et al. Synthesis, spectral and structural characterization and thermal decomposition kinetics of dinitrato(*N,N,N',N'*-tetra-*n*-butyl aliphatic diamide) uranyl(II) by thermogravimetric analysis [J]. Thermo-chim Acta, 1995, 255(1): 281-295.
- [18] Liu N A, Fan W C. Critical consideration on the freeman and carroll method for evaluating global mass loss kinetics of polymer thermal degradation [J]. Thermo-chim Acta, 1999, 338(1-2): 85-94.