吕 帅, 吕国钧 蒋旭光 等. 印尼褐煤湿煤末(煤泥) 热解和燃烧特性及动力学分析 [J]. 煤炭学报 2014, 39(3): 554 - 561. doi: 10.13225/j. enki. jecs. 2013.0451

Lü Shuai Lü Guojun Jiang Xuguang et al. Pyrolysis/combustion characteristics and kinetic analysis of Indonesia lignite sludge [J]. Journal of China Coal Society 2014 39(3):554 - 561. doi: 10.13225/j. cnki. jccs. 2013.0451

印尼褐煤湿煤末(煤泥)热解和燃烧特性及动力学分析

吕 帅',吕国钧'蒋旭光',池 涌',严建华',岑可法',余学海',廖海燕'赵 华'

(1. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室 浙江 杭州 310027;2. 神华国华(北京) 电力研究院有限公司 北京 100025)

摘 要:为获得印尼褐煤湿煤未(煤泥)热解燃烧的反应机理,采用热重法研究了印尼褐煤湿煤末 在不同加热速率下的热解和着火燃烧过程,得到热解和燃烧反应特征参数;并采用 Coats – Redfern 积分法进行动力学分析。结果表明:升温速率对热解和燃烧反应特征温度和其他特征参数基本都 有正相关的影响。对于热解过程,反应线性拟合结果呈明显的三段式分布,不同升温速率下质量平 均表观活化能分别为 43.2,33.2 和 33.9 kJ/mol。相同转化率区间内,试样热解活化能与升温速率 关系不大;而在同一升温速率下,试样热解反应活化能随转化率的增加而增加,呈正相关性。与热 解反应不同,燃烧反应动力学参数在整个反应区间直接线性拟合结果较好。10,30 和 50 ℃/min 升 温速率下的反应分别为 2 级、1.5 级和 1.5 级化学反应,活化能分别为 101.74,72.93 和 51.82 kJ/ mol。

关键词:印尼褐煤湿煤末;热解;燃烧;动力学;Coats - Redfern 中图分类号:TQ530.2 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2014)03-0554-08

Pyrolysis/combustion characteristics and kinetic analysis of Indonesia lignite sludge

LÜ Shuai¹ ,LÜ Guo-jun¹ ,JIANG Xu-guang¹ ,CHI Yong¹ ,YAN Jian-hua¹ ,CEN Ke-fa¹ , YU Xue-hai² ,LIAO Hai-yan² ,ZHAO Hua²

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization Zhejiang University Hangzhou 310027 , China; 2. Electric Power Research Institute of Shenhua Guohua, Beijing 100025 , China)

Abstract: In order to obtain mechanisms of pyrolysis and combustion of Indonesia lignite sludge and provide direction for its industrial reuse the thermogravimetric(TG) analysis method to study the pyrolysis and combustion process of Indonesian lignite sludge was adopted under different heating rate and the characteristic parameters were discussed. Kinetic analysis was performed by the Coats-Redfern method. The results show that heating rate has positive effects on characteristic parameters. For pyrolysis process, TG data fit linearly in three different but continuous regions. The weighted mean activity energy is 43.2 β 3.2 and 33.9 kJ/mol separately under different heating rates. For the same conversion region the activity energy keeps almost unchanged under different heating rates; while at the same heating rate the activity energy of pyrolysis increases with conversion rate. For combustion process, the data fit linearly quite well over the whole reaction process. The reaction order for 10 β 0 and 50 % /min is 2 β .5 and 1.5 respectively, while the activity energy is 101.74 β 2.93 and 51.82 kJ/mol respectively.

收稿日期: 2013-04-11 责任编辑: 张晓宁

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2011CB201500); 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2012AA063505); 环保公 益性行业科研专项资助项目(201209023-4)

作者简介: 吕 帅(1988—),男,山东邹城人,硕士研究生。E – mail: lvshuai0826@126.com。通讯作者: 蒋旭光,教授,博士生导师。Tel: 0571 - 87952775 E – mail: jiangxg@zju. edu. cn

Key words: Indonesia lignite sludge; pyrolysis; combustion; kinetics; Coats-Redfern

褐煤的热解过程和着火燃烧过程的机理在国内 已有较多研究。文献 [1] 研究发现 ,细度、氧气浓度 以及升温速率对煤粉着火燃烧特性有较大影响。文 献[2]试验表明 潞安煤泥水煤浆的着火温度和燃烬 温度均高于其他水煤浆 利用可燃性指数判断潞安煤 泥水煤浆燃烧性能低于其他水煤浆;在不同的升温速 率下 潞安煤泥水煤浆的活化能指数均高于其他水煤 浆。文献[3]对程序升温条件下煤泥燃烧反应进行 动力学研究 综合运用模式配合法和无模式法 推断 出煤泥燃烧的反应机理函数 结果显示煤泥燃烧符合 Avrami – Erofeev 方程模型(n = 3/2)。土耳其安卡拉 的 Hacettepe 大学分别研究了来自 Gediz ,Mengen 和 Tuncbilek 三个城市的褐煤热解特性,分析了热解速 率和褐煤粒度对热解特性参数的影响 并分析了热解 动力学参数 同时研究了褐煤混煤以及褐煤与其他劣 质燃料混合热解特性。发现在热解速率一定时 挥发 分最大析出速率随褐煤粒度的增加而降低 且对不同 粒度的褐煤,半焦产量随热解速率的增加而减少。 Gediz 褐煤和 Denizli 煤泥的混合物在氮气气氛下热 解,发现随着褐煤比例的增加,挥发分的析出量减少; 随着煤泥混合比例的增加 ,混合物的转化率增大 ,而 半焦产量降低^[4-7]。

虽然关于褐煤和水煤浆的热解燃烧机理研究已 有很多,但关于褐煤煤泥的相关研究比较鲜见。笔者 研究的对象为印尼褐煤湿煤末,国内俗称煤泥,来自 褐煤干燥过程产生粉尘的水力沉淀。与国内常见洗 煤泥不同,该湿煤末具有更高的水分、更细的颗粒度、 较低的发热量等特点。由于利用价值较低,故在印尼 当地电厂大量堆放,不仅占用土地,且污染环境。

采用热重分析方法,对印尼褐煤湿煤末热解燃烧 过程作了机理分析,得到了印尼褐煤湿煤末热解燃烧 特性和动力学参数,并讨论了影响因素。为印尼褐煤 湿煤末(煤泥)的热化学处理以及中试燃烧等回收利 用提供了参考。

1 试 验

1.1 试验样品

试验样品取自印尼南苏门答腊岛地区褐煤湿煤 末,为当地褐煤煤粉(表1)干燥除尘后的水力沉淀产 物,全水分高达55%。为便于试验进行,试验采用空 气干燥基煤样,平均粒径为43 μm,煤质分析见表2。 可以看出,两者成分相近,发热量相差不大,都有较高 的挥发分。且从 O/C 的大小看出,该褐煤属于年轻 型煤种。

Table 1 Proximate and intimate analysis of the local lighte											
工业分析/%						$Q_{ m b,ad}$ /					
$M_{\rm ad}$	$A_{\rm ad}$	V_{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H_{ad}	\mathbf{O}_{ad}	\mathbf{N}_{ad}	\mathbf{S}_{ad}	(J•g ⁻¹)		
11. 57	18.89	40.42	29.02	45.20	3.34	20.30	0.46	0.14	17 943		

表1 当地褐煤煤质分析 Proximate and ultimate analysis of the local lign

表 2 试验样品煤质分析

Table 3	Description of a secol			- f 1! !4 -		
Table 2	Proximate and	unimate	anarysis	or ngmile	siuage	sample

工业分析/%					$Q_{ m b,ad}$ /				
$M_{\rm ad}$	$A_{\rm ad}$	$V_{\rm ad}$	FC _{ad}	C _{ad}	H_{ad}	O_{ad}	\mathbf{N}_{ad}	\mathbf{S}_{ad}	(J•g ⁻¹)
10.12	16.93	40.37	32.58	48.84	3. 95	18.89	1.06	0.21	19 461

1.2 实验仪器与方法

采用瑞士 METTLER – TOLEDO 公司生产的 TGA/SDTA851 热重分析仪系统对样品进行热分析, 温度准确度为 ± 0. 25 ℃,热天平灵敏度为 0.1 μ g。 实验样品质量约 10 mg,分别以 10,30 和 50 ℃/min 的升温速率将样品从 25 ℃加热到 1 000 ℃。

对于热解实验,反应气氛为纯氮气(φ(N₂)> 99.9%),流量为80 mL/min;对于燃烧实验,反应气 氛为标准空气 流量为 80 mL/min. 两实验均在常压 下进行 保护气采用 40 mL/min 的氮气。

2 热解燃烧试验结果与分析

2.1 褐煤湿煤末的热解过程

图 1 为平均粒径为 43 μm 的印尼褐煤煤末在不 同升温速率下热解反应的 TG 和 DTG 曲线 表 3 为热 解特征参数值。其中 T_n为水分最大释放速率所对应 的温度; T_i 为热解起始温度; T_f 为热解终止温度^[8]; ($d\omega/d\tau$)_{max}为挥发分最大析出速率; T_{p2} 为挥发分最 大析出速率所对应的温度(即 DTG 曲线峰值温度); $\Delta T_{1/2}$ 为半峰宽对应的温度区间; V_f 为热解终温时总失 重率; V_e 为样品温度达到热解终温 1 000 °C 时的失重 率; D 为 挥 发 分 热 解 特 性 指 数 , 定 义 为 $D = (\frac{d\omega/dt}{T_{max}}, D$ 越大 煤样热解性能越好^[9-10]。

从图 1 和表 3 可以看出,印尼褐煤煤末的热解过 程大致分为 3 个阶段(以升温速率为 30 ℃/min 的热 解过程为例):① 第 1 阶段发生在 330 ℃之前,主要 发生煤末的干燥脱气及部分挥发分的析出,试样失重 率为 11.6%。该阶段又可分为 2 个过程,其中室温 ~180 ℃脱去内水以及少量吸附气体,失重峰值温度 为 74 ℃,失重率为 7.0%;180~330 ℃煤样失重率约 为煤末总重的 4.6%,其中一部分来自内在水的继续 脱除(这是因为煤样含水率为 10% 左右,表 1),另一 部分可能来自煤样中酚类结构、羧基以及过氧游离基 的初步分解所释放出的少量热解水^[11-12];② 第 2



图 1 褐煤煤末不同升温速率下热解反应的 TG 和 DTG 曲线 Fig. 1 TG – DTG curves of lignite sludge with

different heating rates

表 3 印尼褐煤煤末的热解特性参数 Table 3 Characteristic parameters of pyrolysis process for Indonesia lignite sludge

升温速率/(℃・min ⁻¹)	$T_{\rm p1}/{}^\circ\!{ m C}$	$T_{\rm i}/^{\circ}$ C (d ω /d	$ au _{ m max}$ /(mg •	min^{-1}) T_{p2} / °C	$T_{\rm f}/^{\circ} C$	$\Delta T_{1/2}/^{\circ}\!\mathrm{C}$	$D/(\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{K}^{-3})$	$V_{\rm f}/\%$	$V_{\rm e}/\%$
10	53	313	0. 171	408	580	159	3. 63 × 10 $^{-9}$	37.9	53.2
30	74	330	0. 506	429	589	157	10. 10 \times 10 $^{-9}$	37.6	48.7
50	90	332	0. 835	427	598	158	16. 30 × 10 $^{-9}$	38.9	49.3

阶段为 330~590 ℃,试样失重率为 26%,以解聚和 分解反应为主。该阶段 DTG 曲线在 429 ℃时出现失 重速率最大峰,为褐煤煤末的主要热解区间,释放出 大量焦油、轻油和烃类气体,煤逐渐转变为半焦;③ 第3 阶段为 590~1000 ℃,试样失重速率明显减小, 失重率为 11.2%。在这一阶段,以缩聚反应为主,半 焦变成焦炭,并析出较多煤气,主要为 H₂和 CO,伴有 少量 CH₄和 CO₂。热解结束后试样体积收缩,表面生 成许多裂纹,形成碎块,与焦炭物理形貌吻合。在 DTG 曲线上,700 ℃ 附近又出现较大失重峰,考虑到 空气气氛下碳酸钙分解温度为 850~900 ℃,而氮气 气氛下会降低很多,因此可能是由试样中碳酸钙等碳 酸盐的分解造成的^[8,13-14],关于该过程详细的机理 研究下一步将继续进行。

对于升温速率 10 °C /min 的工况,当温度达到 1 000 °C 时,TG 曲线又有明显下降。可能是由于发 生了二次热解,使焦炭中的少量挥发分析出。而对 30 °C /min 和 50 °C /min 的工况则表现不明显,可能 是由于升温速率过快,试样的热滞后作用造成的。

2.1.1 不同褐煤热解特性对比

由表4知,在保证试样的粒度和升温速率一致的前提下,与国内外其他几种褐煤相比,虽然印尼褐煤 煤末热解初始温度较高,但挥发分最大析出速率 (dω/dτ)_{max}处于较高水平;而最大挥发分析出速率所 对应的温度 T_{p2}为所有褐煤试样中最低。这说明印尼 褐煤煤末的热裂解和解聚过程集中在很窄的温度区 间内发生,挥发分等释放更迅速、强烈。

2.1.2 升温速率对热解过程的影响

升温速率对试样热解特性参数的影响具有规律 性。由表 3 及图 1 中 DTG 曲线可知,在一定范围内, 随升温速率的增加 3 个失重峰(即脱水峰、热解峰和 碳酸盐分解峰)均有向高温方向偏移的趋势,这可能 与试样的热滞后作用有关,热分解气体未能及时从试 样内部析出。随升温速率的提高,试样的挥发分最大 析出速率($d\omega/d\tau$)_{max}和挥发分热解特性指数 D 均增 加,热解反应更容易进行。 表4 不同褐煤煤末热解特性参数(升温速率为10℃/min)

Table 4 Characteristic parameters of pyrolysis process for various lignite sludge(heating rate of 10 °C/min)								
来源	粒度/µm	$T_{\rm i}$ / °C	$(d\omega/d\tau)_{max}/(mg \cdot min^{-1})$	$T_{\rm p_2}/^{\circ}{\rm C}$				
本实验褐煤煤末	10 ~ 100	313	0. 171	408				
内蒙古霍林河褐煤 ^[9]	45	290	0. 123	450				
云南小龙潭褐煤 ^[18]	<125	294	0. 143	417				
土耳其屈塔希亚褐煤 ^[6]	44 ~ 53	350	0. 232	503				
土耳其博卢褐煤 ^[4]	44 ~63	300	0. 216	425				

根据表2印尼褐煤煤末的工业分析,试样的水分 (*M*_{ad})和挥发分(*V*_{ad})总和为50.49%;而根据表33 个升温速率下试样热解的最终失重率为53.2%, 48.7%49.3%,平均失重为50.4%。两者刚好吻 合,从而验证了试样在氮气气氛下热解过程和热解特 性参数的准确性;同时也说明了热解最终失重率与升 温速率关系不大,仅与终温有关。

2.2 褐煤湿煤末的着火燃烧过程

图 2 为空气干燥印尼褐煤煤末在标准空气中着 火燃烧的热重和微商热重曲线 表 5 为试样着火燃烧 的各特征参数。与热解参数类似, T_{p1} 为失水峰值温 度; T_s 为燃烧初始反应温度; T_i 为着火温度; T_{p2} 为可燃 质峰值燃烧速率所对应的温度; T_f 为燃烬温度, $(d\omega/d\tau)_{max}$ 为可燃质峰值燃烧速率; $(d\omega/d\tau)_{max}$ 为可燃质 平均燃烧速率,通过对 DTG 曲线燃烧峰积分所得。

本文采用大多数文献对着火温度的定义方法,即 TG曲线上最大失重速率对应点的切线与燃烧反应开



图 2 煤样燃烧过程的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG - DTG curves for combustion of lignite sample

Table 5 Characteristic parameters of combustion process for various lignite sludge 升温速率/ $T_{\rm pl}$ / $T_s/$ $T_{\rm i}/$ $T_{\rm p2}$ / $T_{\rm f}$ / $(d\omega/d\tau)_{max}/$ $(d\omega/d\tau)_{mean}/d\tau$ S/ $(10^{-8}\%^2 \cdot min^{-2} \cdot K^{-3})$ (°C • min⁻¹) $^{\circ}$ C $^{\circ}\!\mathrm{C}$ $^{\circ}\mathrm{C}$ °C °C $(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$ $(\text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$ 10 53 315 0.92 0.38 15.2 168 288 460 30 76 178 285 355 486 1.42 0.97 58.3

547

表 5 印尼褐煤煤末着火燃烧特征参数

1.65

始阶段水平外延线的交点对应温度,为试样的着火温度 度T_i。采用综合燃烧特性指数S反映煤粉试样的综 合燃烧能力,即试样的着火与燃烬能力的综合体现。 其定义^[15]为

185

280

367

90

50

$$S = \frac{(d\omega/dt)_{max} (d\omega/dt)_{mean}}{T_i^2 T_f}$$
(1)

从图 2 和表 5 看出,着火燃烧的失水峰温度 T_{p1} 与热解过程一致;随着升温速率的增加,燃烧初始反 应温度 T_s 、燃烧峰值温度 T_{p2} 、燃烬温度 T_f 以及最大 燃烧速率($d\omega/d\tau$) max均呈现增加的趋势,而试样着火 温度 T_i则变化不大(图 3),这与文献 [16 – 17]等的 研究结果相吻合;随升温速率的增加,印尼褐煤试样 综合燃烧性能显著增强。

87.9

1.34

对比不同地区和年代的褐煤着火温度 T_i和综合 燃烧特性 S^[15-16,18-21](表6)。可知,试验用印尼褐 煤煤末着火温度较低,仅次于云南先锋褐煤,内蒙元 宝山褐煤着火温度最高。这说明印尼褐煤煤末挥发 分析出速率较快,极易着火燃烧,属于低阶煤种。在 升温速率和煤粉粒度相差不大的条件下,不同品种褐 煤的综合燃烧指数 S 差别较大。试验用印尼褐煤煤



图 3 试样 T_i与 S 随升温速率变化曲线

Fig. 3 The change of T_i and S with heating rates

的 *S* 较高 (仅次于内蒙平庄褐煤煤粉 高于霍林河煤、 先锋煤等褐煤。这说明印尼该褐煤煤末具有很好的 着火燃烧和燃烬特性。

3 热解和燃烧动力学分析

采用 Coats – Redfern 积分法对不同升温速率下 热解燃烧反应的热重数据进行动力学分析。由热分 析动力学^[22]可知 在假定 $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ "的前提下, Coats – Redfern 方程为

当 $n \neq 1$ 时:

衣の	陶煤煤木与陶煤有火温度的几较
Table 6	Ignition temperature of different lignite

褐煤种类	试验煤末	霍林河煤	先锋煤	龙口煤	锡林浩特煤	元宝山煤	平庄煤
$T_{\rm i}$ / °C	288	342	270	296	310	409	325
$S/(10^{-8}\%^2 \cdot min^{-2} \cdot K^{-3})$	58.30	43.00	5.07	\wedge	- 🗙	2.18	285.60

$$\ln\left[\frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^{2}(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{bE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}$$

当 *n* = 1 时:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-a)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{bE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} (3)$$

其中 α 为煤样热解燃烧转化率 , $\alpha = \frac{\omega_0 - \omega_t}{\omega_0 - \omega_f}$

热解燃烧反应开始时试样的质量 mg $ω_i$ 为反应进行 到某一时刻试样的质量 mg $ω_i$ 为反应终止时样品质 量 mg; β 为升温速率 ,^C /min; n 为反应级数; R 为气 体常数 取 8.314 J/(mol • K); A 为指前因子 ,表示活 化分子有效碰撞总次数的因数 min⁻¹; E 为反应活化 能 kJ/mol。由于对一般的反应温区(~1 273 K) 和 大部分的 E 值($10^4 \sim 10^5$ 数量级) 而言 , $RT/E \ll 1$,所 以式(2) 和(3) 右端第 1 项几乎是常数。这样对所有 的 n 值 ,方程左边对 1/T 作图总能得到一条直线 ,其 斜率为 $-E/R_o$

3.1 热解反应动力学

对 $n = 0.2 \sim 3.0$ 采用试凑法 根据不同转化率区 间内由式(2) 和式(3) 绘制的拟合曲线的线性特点, 将拟合曲线按样品转化率 α 分为 3 个不同区间进行 分段线性拟合。

选取拟合相关系数 R 最接近 1 的 n 值作为该转 化率区间的反应级数,并根据拟合直线的斜率和截距 求解该区间对应的动力学参数。不同转化率区间内, 热解反应 TG 数据线性拟合的相关系数 R 的分布如 图 4 所示。



图 4 热解试验不同转化区间线性拟合结果

Fig. 4 Linear fitting results in different intervals for pyrolysis experiment

由图 4 可以看出,各个反应区间的相关系数 R 在最佳的反应级数 n 值下均达到 0.999 以上,说明热 重数据的线性拟合效果很好。 n 值越大,表示试样浓度的变化对反应速率的影响越显著。由表7可知,不同升温速率下,试样热解的反应级数随转化率 α 的增加,均呈现先增大后减

小的规律,在 α处于 0.55~0.80 时 n 值最大。说明 在中后段褐煤质量的变化率,对试样热解反应中挥发 分和焦油的析出速率、半焦以及焦炭的生成速率影响 最大。

相同转化率区间内,试样热解活化能 E 随升温 速率的增加无明显变化规律。而在同一升温速率下, 试样热解反应活化能 E 随转化率 α 的增加而增加, 呈正相关性。这说明随热解反应程度的加深,剩余试 样的热解活性越来越低,逐渐生成热稳定性更好的物 质,如半焦和焦炭,并趋于生成理化性质稳定的假石 墨体结构。

在 10 ℃ /min 的升温速率下,试样热解末段活化 能为 103.75 kJ/mol,明显偏高。这是由于试样在较 高温度停留时间较长,生成的焦炭发生了二次脱气和 自加氢等复杂反应,需消耗较多能量,使反应活化能 偏高。这与图1中热重分析结果一致。

根据图 4 相关系数 *R* 的变化规律,可得到不同转化率区间和不同升温速率下的最佳反应指数 *n* 值, 并根据各线性拟合区间的斜率和截距求得活化能 *E*、 指前因子 *A*(表 7)。

表 7 印尼褐煤煤末热解动力学参数 Table 7 Pyrolysis kinetic parameters of indonesia lignite

升温速率/(℃・min ⁻¹)	转化率 α	温度/K	n	E/(kJ • mol ⁻¹ $)$	A/\min^{-1}	相关系数R
	0.05 ~0.55	544 ~ 738	0.8	36.11	21.45	0.99942
10	0.55~0.80	738~910	2.8	38. 23	81.82	0.999 56
	0.80~0.95	910 ~1 018	1.8	103. 75	316 186. 08	0. 999 98
	0.05 ~0.55	548 ~ 753	0.3	31.82	20. 49	0. 999 43
30	0.55~0.80	753 ~ 928	2.8	39.25	250. 44	0.999 33
	0.80~0.95	928 ~1 091	2.0	49. 78	455.79	0.99999
	0.05 ~0.55	551 ~ 754	0.3	32.46	38.03	0.99940
50	0.55~0.80	754 ~ 915	2.8	42.93	819.71	0.999 38
	0.80~0.95	915 ~1 069	1.5	46. 25	339. 32	1.000 00

为了反映不同升温速率下整个热解反应过程的 活化能水平,定义平均活化能的概念。与 Cumming 等^[23]提出的质量平均表观活化能类似,表达式为

 $E = \alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2 + \alpha_3 E_3 + \dots + \alpha_n E_n$ (4) 其中 α_i (*i*=1 2 ;… *n*) 指第 *i* 个转化率区间的长度; E_i 指第 *i* 个转化率区间的反应活化能。由此可得升 温速率为 10 30 和 50 ℃/min 下试样热解反应的质 量平均表观活化能分别为 43.2 33.2 和33.9 kJ/mol。 充分说明了在忽略低升温速率时试样在高温段的二 次热解反应的前提下,试样热解反应的活化能大小与 升温速率基本无关。需要注意的是,升温速率10 ℃/ min 时,试样在热解末段的频率因子 A 明显偏高,说 明分子间有效碰撞剧烈,即发生了强烈的二次热解反 应 释放出有机小分子气体,这与图 1 热重曲线的变 化一致。

经过搜集国内外褐煤煤末热解动力学分析相关 文献 将采用 Coats – Redfern 积分试凑法求解活化能 的主要数据汇总(表 8)。

表 8 国内外不同褐煤煤末热解活化能分布结果对比 Table 8 Comparison of pyrolysis activity energy between different lignite

Tuble 0 Comparison of	comparison of pyrofysis activity energy between unterent ngine				
粒度/mm	升温速率/(℃・min ⁻¹)	温度/K	活化能/(kJ • mol ⁻¹)		
0.01 ~0.10	10 ~ 50	400 ~1 100	30 ~45		
] <1	10 ~ 30	500 ~ 850	58 ~91		
0. 097 ~ 0. 125	30 ~ 150	400 ~1 200	100 ~ 500		
< 0.3	10	300 ~ 900	41 ~77		
< 0. 25	10	300 ~1 200	30		
	粒度 / mm 0. 01 ~ 0. 10 1 < 1 25] 0. 097 ~ 0. 125 <0. 3 <0. 25	粒度/mm 升温速率/(°C・min ⁻¹) 0.01~0.10 10~50 1 <1	地皮 / mm 升温速率/(℃・min ⁻¹) 温度/K 0.01~0.10 10~50 400~1100 1 <1		

由表 8 可以看出,与国内外一些褐煤相比,本实验所用的印尼褐煤煤末活化能 E 处于较低水平,这说明印尼褐煤热解挥发分析出较快,热解反应容易进行。

3.2 燃烧反应动力学

反应级数 n 取值范围为 0.3~4.0,与热解反应 有所不同,印尼褐煤煤末试样空气气氛下燃烧热重反 应数据,经式(2)和式(3)获得的曲线不具有明显的 分段特性。对整个转化率区间 在不同 n 值下进行线 性拟合 得到相关系数 R 随反应级数 n 的变化关系 如图 5 所示。

由图 5 可知,不同升温速率下,随着反应级数的 增加,线性拟合的相关系数 *R* 呈现先增后减的规律。 对 10,30 和 50 ℃/min 升温速率下,相关系数分别在 *n* = 2.0,1.5 和 1.5 时达到最大,最大相关系数分别 0.998 3,0.998 4 和 0.995 0。

由表9可以看出,试样燃烧反应的活化能和指前 因子呈现规律变化。随升温速率增加,试样燃烧活化 能 *E* 变小,说明较高的升温速率能降低燃烧反应活 化能 使燃烧反应更容易进行。



图 5 燃烧试验拟合结果

Fig. 5 Fitting curves of the combustion experiment

Tuble > Combustion kinetic parameters of indonesia ig	since studge sample	
Table 9 Combustion kinetic parameters of Indonesia lig	onite sludge sample	
表9 印尼褐煤煤末燃烧反应动力学参	数	

	升温速率/(℃・min ⁻¹)	转化率 α	温度/K	$n = E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/\min^{-1}	相关系数 R
	10	0.05 ~ 0.95	529 ~ 689	2 101.74	2. 13×10^{-8}	0.998 3
	30	0.05~0.95	542 ~ 725	1. 5 72. 93	5. 41×10^{-5}	0.998 4
	50	0.05 ~ 0.95	545 ~ 803	1. 5 51. 82	6.30×10^{-3}	0.995 0
-						

4 结 论

(1)随升温速率的增加,印尼褐煤煤末热解挥发
 分最大析出速率(dω/dτ)_{max}和挥发分热解特性指数
 D均增加,热解反应更容易进行,其热解性能优于国内外常见褐煤品种。

(2)随升温速率的增加,印尼褐煤试样综合燃烧 性能显著增强,而试样着火温度T,则变化不大。试 样综合燃烧指数S较高,仅次于内蒙平庄褐煤煤粉, 高于霍林河煤、先锋煤等褐煤。

(3)相同转化率区间内,试样热解活化能 *E* 随升 温速率的增加无明显变化规律。而在同一升温速率 下,试样热解反应活化能 *E* 随转化率 α 的增加而增 加,呈正相关性; 热解平均活化能为 33~43 kJ/mol。 在 10 °C /min 的升温速率下,试样热解末段活化能为 103.75 kJ/mol,发生了二次热解,活化能较高。与国 内外一些褐煤相比,本文所用的印尼褐煤煤末活化能 *E* 处于较低水平,热解性能好; 不同升温速率下,试样 热解的反应级数 *n* 随转化率 α 的增加,均呈现先增大 后减小的规律。

(4)煤样燃烧反应动力学参数不具有分段特性。 与热解反应不同,试样燃烧反应的活化能 E 和指前 因子 A 呈规律性变化,随升温速率增加,试样燃烧活 化能 E 和 A 均变小。

参考文献:

[1] 魏砾宏,李润东,李爱民,等.超细煤粉着火特性的热重分析

[J]. 煤炭学报 2008 33(11):1292-1295.

Wei Lihong Li Rundong ,Li Aimin ,et al. study on ignition characteristics of micro-pulverized coal by thermogravimetry [J]. Journal of China Coal Society 2008 33(11):1292 – 1295.

[2] 曹晓哲 赵卫东,刘建忠,等.煤泥水煤浆燃烧特性的热重研究 [J].煤炭学报 2009 34(10):1394-1399.

Cao Xiaozhe Zhao Weidong ,Liu Jianzhong ,et al. A thermogravimetry investigation on the combustibility of coalslime water slurry [J]. Journal of China Coal Society 2009 34(10):1394-1399.

 [3] 刘明强,刘建忠,王睿坤,等. 煤泥燃烧动力学机理研究的新方 法探讨[J]. 煤炭学报 2012 37(2):444-448.
 Liu Mingqiang, Liu Jianzhong, Wang Ruikun, et al. Discussion of a new approach to study kinetic mechanism of coal slurry combustion

[J]. Journal of China Coal Society 2012 37(2):444 –448.

- [4] Güldogan Yilser , Evren Vural , Durusoy T , et al. Effects of heating rate and particle size on pyrolysis kinetics of mengen lignite [J]. Energy Sources 2001 23(4): 337 – 344.
- [5] Güldogan Yilser Evren Vural Durusoy T et al. Pyrolysis kinetics of blends of gediz lignite with denizli peat [J]. Energy Sources 2001, 23(4):393 – 399.
- [6] Güldogan Y ,Durusoy T ,Bozdemir T. Effects of heating rate and particle size on pyrolysis kinetics of gediz lignite [J]. Energy Sources , 2002 24(8):753-760.
- [7] Güldogan Y ,Durusoy T ,Bozdemir T Ö. Pyrolysis kinetics of blends of Tunçbilek lignite with Denizli peat [J]. Thermochimica Acta , 1999 332(1):75-81.
- [8] 朱学栋,朱子彬. 煤化程度和升温速率对热分解影响的研究
 [J]. 煤炭转化,1999,22(2):43-47.
 Zhu Xuedong Zhu Zibin. Study of effects of coal rank and heating rate on thermal decomposition [J]. Coal Conversion,1999,22(2):43-47.
- [9] 马金凤 徐有宁 ,史俊瑞 ,等. 高挥发分煤粉热解特性实验研究

[J]. 沈阳工程学院学报 2012 8(4):311-313.

Ma Jinfeng Xu Youning Shi Junrui et al. Experiment study on pyrolysis charateristics of volatile coal [J]. Journal of Shenyang Institute of Engineering 2012 8(4):311-313.

[10] 魏砾宏 /李润东 /李爱民 /等. 煤粉热解特性实验研究[J]. 中国 电机工程学报 2008 28(26):53-58.

Wei Lihong ,Li Rundong ,Li Aimin ,et al. The rmogravimetric analysis on the pyrolysis characteristics of pulverized coal [J]. Proceedings of the CSEE 2008 28(26):53-58.

- [11] Ceylan K ,Karaca H ,Önal Y. Thermogravimetric analysis of pretreated Turkish lignites [J]. Fuel ,1999 78(9):1109-1116.
- [12] ElbeyliI ,Pişkin S. Combustion and pyrolysis characteristics of tunçblek lignite [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006 83(3):721-726.
- [13] 郭崇涛.煤化学[M].北京:化学工业出版社,1992.
 Guo Chongtao. Coal chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press,1992.
- [14] 郭树才,袁庆春,朱盛维. 褐煤热重法热解动力学研究[J]. 燃 料化学学报,1989,17(1):55-61.

Guo Shucai , Yuan Qingchun , Zhu Shengwei. Thermogravimetric study on pyrolysis kinetics of lignite [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 1989, 17(1):55-61.

[15] 王晓雷. 混煤热解燃烧特性的试验研究[D]. 北京: 华北电力大 学 2003.

Wang Xiaolei. An experimental study on the pyrolysis and combustion characterictics of blended coals [D]. Beijing: North China Electric Power University 2003.

- [16] 郭琴琴,杨 震,张建文.锡林浩特褐煤燃烧特性试验研究
 [J].锅炉技术 2008 39(2):45-51.
 Guo Qinqin, Yang Zhen Zhang Jianwen. Experimental study of Xil-inhot lignite on combustion characteristics [J]. Boiler Technology, 2008 39(2):45-51.
- [17] Chen Y ,Mori S ,Pan W P. Studying the mechanisms of ignition of coal particles by TG – DTA [J]. Thermochimica Acta ,1996 ,275 (1):149-158.
- [18] 聂其红 孙绍增 李争起 等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法 研究[J]. 燃烧科学与技术 2001 7(1):72 - 76.

Nie Qihong Sun Shaozeng ,Li Zhengqi ,et al. Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends [J]. Journal of Combustion Science and Technology 2001 ,7(1):72 – 76.

- [19] 刘 辉 吴少华 赵广播 ,等. 煤粉粒度对元宝山褐煤燃烧特性的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报 2008 40(3):419-422. Liu hui ,Wu Shaohua Zhao Guangbo ,et al. Influence of coal particle size on the combustion characteristics of yuanbaoshan lignite [J]. Journal of Harbin Institute of Technology ,2008 40(3):419-422.
- [20] 肖 毅 李 瑛. 褐煤及其混煤燃烧特性试验研究[J]. 能源工程 2012(5):3-7.
 Xiao Yi ,Li Ying. Experimental study on combustion characteristics

Alao 11 Ll 11ng. Experimental study on combustion characteristics of lignite blends [J]. Energy Engineering 2012(5):3-7.

- [21] 路春美,王立真,邵延玲,等. 用热重法确定煤的着火温度与可燃性指数[J]. 山东电力技术,1994(2):68-71.
 Lu Chunmei, Wang Lizhen, Shao Yanling, et al. Determination of ignition temperature and combustible index by thermogravimetry [J]. Shandong Electric Power,1994(2):68-71.
- [22] 胡荣祖 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社 2001.
 Hu Rongzu ,Shi Qizhen. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing:
 Science Press 2001.
- [23] Cumming J W. Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy [J]. Fuel ,1984 63(10): 1436 - 1440.
- [24] 刘彦强 解京选 狄红旗 , 等. 褐煤热解特性及热解动力学研究 [J]. 广州化工 2012 40(3):70-76.

Liu Yanqiang ,Xie Jingxuan ,Di Hongqi ,et al. Study on pyrolysis characteristics and pyrolysis kinetics of lignite [J]. Guangzhou Chemical Engineering 2012 40(3):70 – 76.

- [25] 张 凯,由长福. 褐煤热解平行反应动力学模型研究[J]. 中国 电机工程学报 2011 31(17):26-31.
 Zhang Kai, You Changfu. Research on the parallel reaction kinetic model of lignite pyrolysis [J]. Proceedings of the CSEE 2011 31
- [26] Kok M V. Coal pyrolysis: thermogravimetric study and kinetic analysis [J]. Energy Sources 2003 25(10):1007-1014.

(17): 26 - 31.