

文章编号: 0253-9993(2009)10-1394-06

煤泥水煤浆燃烧特性的热重研究

曹晓哲, 赵卫东, 刘建忠, 孙剑峰, 周俊虎, 岑可法

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 采用热重分析仪研究了山西潞安煤泥水煤浆的着火、燃烧特性, 并与不同低挥发分含量的水煤浆进行了对比; 利用 TG-DTG 法确定了燃烧的着火和燃尽温度, 利用 Coats-Redfern 法进行反应动力学分析. 试验结果表明: 潞安煤泥水煤浆的着火温度和燃尽温度均高于低挥发分和高挥发分水煤浆, 利用可燃性指数判断潞安煤泥水煤浆燃烧性能低于低挥发分和高挥发分水煤浆. 由燃烧反应动力学分析结果表明: 在不同的升温速率下 (12.5, 33.3, 50.0 °C/min), 潞安煤泥水煤浆的活化能指数 (120.89, 78.50, 71.48 kJ/mol) 均高于低挥发分和高挥发分水煤浆.

关键词: 煤泥; 水煤浆; 燃烧特性; 热重分析; 动力学分析

中图分类号: TQ534.4

文献标识码: A

A thermogravimetry investigation on the combustibility of coalslime water slurry

CAO Xiao-zhe, ZHAO Wei-dong, LIU Jian-zhong, SUN Jian-feng, ZHOU Jun-hu, CEN Ke-fa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The ignition and combustion characteristics of Lu'an coalslime water slurry (CWS) were studied through thermogravimetric apparatus, and its combustibility was compared with that of the coal water slurry samples made by a low-volatile-matter coal and a high-volatile-matter coal. The ignition and burnout temperature was obtained by TG-DTG method, and the reaction kinetics were analysed with Coats-Redfern method. The results show that the lignition and burnout temperatures of Lu'an coalslime water slurry are higher than that of low-volatile-matter CWS and high-volatile-matter CWS; the combustibility of Lu'an coalslime water slurry is worse than that of low-volatile-matter CWS and high-volatile-matter CWS by using signitability number. The dynamic analysis shows that at different conversion rate (12.5, 33.3, 50.0 °C/min), activation energy E (120.89, 78.50, 71.48 kJ/mol), Lu'an coalslime water slurry is higher than that of low-volatile-matter CWS and high-volatile-matter CWS.

Key words: coalslime; coal water slurry (CWS); combustibility; thermogravimetry; dynamic analysis

我国现有原煤入选比例约占煤炭总产量的45%左右, 由此每年产生的煤泥高达2 000多万t. 煤泥是煤炭洗选加工的副产品, 是由微细颗粒煤、粉化矽石和水组成的黏稠物^[1]. 随着煤炭入选比例的增大和机械化程度的加大, 每年选煤厂要排放更多的高灰煤泥, 这些煤泥灰分高, 粒度细, 黏度大, 回收综合利用面窄, 对环境污染大. 如果制成煤泥水煤浆, 可从根本上解决煤泥的存放问题, 使得原有的压滤系统能够满负荷工作, 从根本上改善洗水, 实现选煤厂的洗水闭路循环. 将厂外堆放的煤泥返回厂内制浆, 不仅

可减少占地面积, 还可缓解尾煤对环境的污染问题, 每年可节省大量的排污费. 煤泥水煤浆与常规高挥发分水煤浆相比, 具有挥发分低、灰分含量高、着火困难等特点, 因此研究煤泥水煤浆的着火燃烧特性对有效利用煤泥水煤浆具有指导意义.

目前对于煤泥水煤浆的燃烧特性研究较少, 闵凡飞等^[2]对煤泥浆利用热天平分析研究了其燃烧特性, 指出不同浓度的煤泥浆在燃烧特性上有差别, 浓度为 67% 左右的煤泥浆的燃烧特性较好. 张子平等^[3]对煤泥浆进行燃烧试验, 煤泥浆在很高的灰分下不仅能稳定燃烧, 而且燃烧效果很好. 宋协生等^[4]研究煤泥的着火和燃尽特性, 揭示了各种添加剂、湿度和几何形状等因素对煤泥成型燃烧利用过程的影响规律. 另外, 武增华等^[5]还研究了催化剂对煤泥燃烧特性的影响, 结果表明, 添加催化剂后, 煤泥着火温度降低, 燃尽温度提前, 且燃烧放热量增加.

本文采用热天平 TG - DTG 方法对山西潞安煤泥水煤浆的燃烧特性进行较详细的研究并与低挥发分和高挥发分水煤浆对比, 获得燃烧特性参数, 为其工程应用提供基础和参考; 同时还采用 Coats - Redfern 法进行反应动力学分析, 进一步揭示了煤泥水煤浆着火和燃烧特性不理想的实质.

1 实 验

1.1 实验装置和方法

采用瑞士 METTLER - TOLEDO 的 TGA/SDTA851 系统对样品进行热分析, 温度最高可达 1 600 °C; 升温速率最高可达 100 °C/min. 实验时分别以 12.5, 33.3 和 50.0 °C/min 升温速率将样品由 30 °C 加热到 1 000 °C. 反应气氛为空气, 流量为 50 mL/min; 保护气为氮气; 为减少传质输运阻力, 水煤浆样品用量^[6]10 ~ 14 mg. 用德国 Thermo 公司生产的 HAAKE VT550 型黏度计对样品的黏度进行测定; 用马尔文激光粒度仪 (Mastersizer 2000) 测定水煤浆样品的粒度.

1.2 实验样品

实验使用的潞安煤泥由潞安矿业 (集团) 有限责任公司提供, 低挥发分煤 (混煤) 由兖州矿业集团提供, 高挥发分煤为在杭州煤场购买的大同烟煤. 3 种煤均在浙江大学制备成水煤浆, 各原煤样品的工业分析及元素分析见表 1.

表 1 各煤浆样品原煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of the different samples

样 品	工业分析/%				$Q_{b,ad}/$ (MJ · kg ⁻¹)	元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}		$w(C_{ad})$	$w(H_{ad})$	$w(N_{ad})$	$w(S_{t,ad})$	$w(O_{ad})$
潞安煤泥	0.86	11.82	14.82	72.50	31.470	80.38	3.56	1.22	0.31	1.85
低挥发分煤	0.90	13.12	16.04	69.94	31.201	76.44	3.64	1.27	2.03	2.60
高挥发分煤	1.30	8.44	27.93	62.33	31.078	76.78	4.06	0.82	1.64	6.96

将原煤样经磨煤机磨制平均粒径为 30 ~ 60 μm, 按一定的浓度配比, 添加水和添加剂, 然后逐渐加入煤粉, 高速搅拌后制成水煤浆样品, 制备出的煤泥水煤浆浓度为 73.45%, 黏度为 970 mPa · s, 体积平均粒度为 30.5 μm; 低挥发分水煤浆浓度为 73.21%, 黏度为 1 012 mPa · s, 体积平均粒度为 27.8 μm; 高挥发分水煤浆浓度为 63.20%, 黏度为 582 mPa · s, 体积平均粒度为 53.7 μm.

2 实验结果与讨论

2.1 水煤浆的热重分析

图 1 中各曲线数据是升温速率为 12.5 °C/min 条件下得到的, 图中横坐标为参比温度 T . 如图 1 所示, 水煤浆含有大量的水分, 在热失重的初期, 有一个明显且迅速的失水阶段 (包括内在水), 这一过程在 100 °C 内完成; 失水阶段完成后, 各样品的质量达到其初始样品的浓度值. 随着温度的继续升高, 样品经

历挥发分着火燃烧、固定碳着火燃烧阶段，质量迅速减少，最终样品质量保持不变，此时对应各自的灰分质量分数。

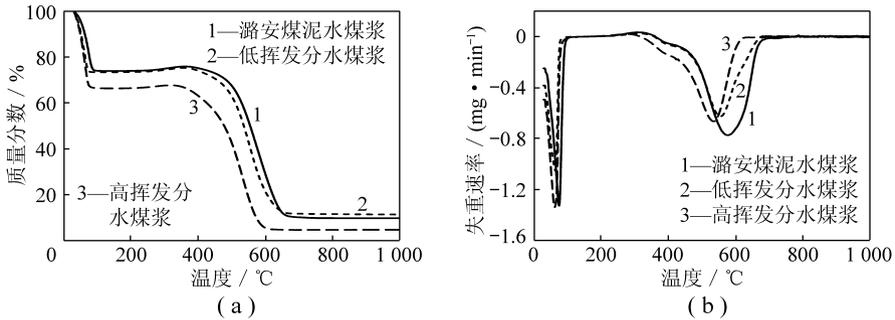


图 1 升温速率为 12.5 °C/min 条件下样品热失重和热失重速率曲线

Fig. 1 TG - DTG curves of the samples at the heating rate of 12.5 °C/min

图 1 (a) 显示失水阶段之后，潞安煤泥再次失重开始的着火过程比高挥发分水煤浆和低挥发分水煤浆都晚；低挥发分水煤浆比烟煤水煤浆晚，这是因为样品的挥发分质量分数不同，燃料的挥发分质量分数越高，燃料着火所需温度越低，着火越早，与表 1 中各样品的挥发分质量分数相吻合。从图 1 (a) 还可以看出，水煤浆在失水阶段后，着火燃烧前有一个不太明显的增重阶段，这与样品的孔隙结构特性有关，而增重现象是样品吸附氧气，并发生表面氧化的结果。

从水煤浆的 DTG 曲线可以看出，每个样品都有 2 个失重峰。图 1 (b) 显示的第 1 个失重峰较大，此阶段 (30 ~ 140 °C) 失重主要是由于样品中自由水和内在水的损失引起的，第 2 个失重峰 (300 ~ 900 °C) 则显示了挥发分析出燃烧和固定碳的燃烧，而固定碳的燃尽阶段与挥发分燃尽阶段有很大的重叠部分，因而没有表现出明显的规律。

3 个样品在同一升温速率下对比发现，潞安煤泥水煤浆第 2 个失重峰出现的晚于低挥发分煤浆，低挥发分煤浆又晚于高挥发分水煤浆。同时潞安煤泥水煤浆第 2 个失重峰顶温度高于低挥发分煤浆，后者又高于高挥发分水煤浆。这一特点与煤浆样品的挥发分含量有关，挥发分含量高，挥发分和固定碳的着火燃烧开始得较早，达到最大燃烧速率的温度相应较低。

2.2 着火温度、燃尽温度以及燃烧特性指数

采用常用的 TG - DTG 法来确定煤的着火温度，具体操作是在 DTG 曲线上，过峰值点 A 作垂线与 TG 曲线交于一点 B，过 B 点作 TG 曲线的切线，该切线与失重开始时的平行线相交于点 C，C 点对应的温度即为着火温度，如图 2 所示。

采用燃烧特性指数 S 来分析水煤浆的燃烧和燃尽特性，表达式^[7]为

$$S = K_{\max} K_{\text{mean}} / T_i^2 T_h, \quad (1)$$

式中， K_{\max} 为最大燃烧速率； K_{mean} 为平均燃烧速率； T_i 为着火温度； T_h 为燃尽温度。

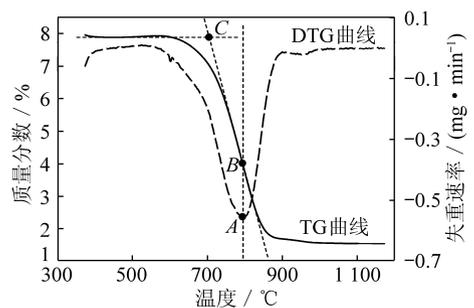


图 2 TG - DTG 法定义着火点温度

Fig. 2 Ignition temperature defined by TG - DTG method

S 能较全面地反映试样的着火和燃尽性能， S 越大说明试样的综合燃烧性能越好^[8]。

将 DTG 曲线得到的最大失重速率作为最大燃烧速率，并将样品从失重开始时刻到失重结束时刻的失重速率数据求平均得到平均燃烧速率，将得到的最大燃烧速率和平均燃烧速率与初始质量 (G) 相比得到最大比燃烧速率 K'_{\max} 以及平均比燃烧速率 K'_{mean} ，并替换式 (1) 中的最大燃烧速率和平均燃烧速率，进而得到修正的综合燃烧特性指数 S' 。

将得到的水煤浆着火点、燃尽点温度、最大比燃烧速率、平均比燃烧速率以及综合燃烧特性指数汇总

于表 2.

表 2 燃烧特性指数
Table 2 Combustibility parameters

样 品	$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/\text{°C}$	$T_h/\text{°C}$	$K'_{\text{max}}/\text{min}^{-1}$	$K'_{\text{mean}}/\text{min}^{-1}$	$S'(\times 10^9)$
潞安煤泥水煤浆	12.5	509	686	0.080	0.018	0.008 1
	33.3	535	834	0.121	0.029	0.014 7
	50.0	543	861	0.175	0.062	0.042 7
低挥发分水煤浆	12.5	497	675	0.087	0.017	0.008 9
	33.3	525	790	0.131	0.031	0.018 6
	50.0	536	816	0.199	0.061	0.051 7
高挥发分水煤浆	12.5	481	612	0.096	0.012	0.008 1
	33.3	491	780	0.119	0.034	0.021 5
	50.0	497	784	0.204	0.074	0.078 0

在同一升温速率下, 潞安煤泥水煤浆的着火温度略高于低挥发分和高挥发分水煤浆, 主要是由于潞安煤泥中挥发分质量分数低于低挥发分和高挥发分, 在燃尽温度方面, 潞安煤泥水煤浆也是高于低挥发分水煤浆和高挥发分水煤浆, 即潞安煤泥水煤浆具有难着火和难燃尽的特点; 从最大比燃烧速率来看, 潞安煤泥水煤浆低于低挥发分和高挥发分水煤浆, 说明其失重和放热的最剧烈程度低于低挥发分和高挥发分水煤浆; 从平均比燃烧速率 (12.5 °C/min 除外) 来看, 潞安煤泥水煤浆与低挥发分水煤浆相当, 低于高挥发分水煤浆; 结合可燃性指数判断潞安煤泥水煤浆燃烧性能比低挥发分和高挥发分水煤浆差. 表 2 还说明, 升温速率对燃烧性能影响较大, 升温速率的升高有利于样品燃烧反应的进行.

3 动力学分析

求解动力学参数主要有积分法和微分法, 它们之间的主要不同是: 积分法指的是整体数据, 提供的是积分范围内的动力学参数值; 微分法指的是局部数据, 提供的是给定点的动力学参数值^[9]. 本文采用单条升温速率曲线 Coats - Redfern 法得到动力学参数^[10].

由热重曲线及数据可得到某一时刻反应的转化率, 即

$$a = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_1}, \quad (2)$$

式中, a 为固体热分解的份额; m_0 为样品失水结束时的质量; m 为某一时刻样品的质量; m_1 为反应结束时样品的质量.

描述动力学问题, 一般可采用以下形式, 即

$$\frac{da}{dt} = kf(a), \quad (3)$$

式中, t 为时间; k 为反应速率常数; $f(a)$ 为动力学机理函数.

由 Arrhenius 方程可知

$$k = A \exp(-E/RT), \quad (4)$$

式中, A 为指前因子; E 为表观活化能, kJ/mol; R 为普适气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度, K.

由式 (1), (2), 并由升温速率 $\beta = dT/dt$ 可得

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) f(a). \quad (5)$$

对式 (4) 积分、取对数, 并由 Freeman - Carrol 假设^[11] $f(a) = (1-a)^n$ 及 Coats - Redfern 一级近似,

得

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-a)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (n = 1), \quad (6)$$

$$\ln\left[\frac{-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1). \quad (7)$$

因为一般活化能 E (kJ/mol) 的数值远大于温度 T , 所以 $(1 - 2RT/E) \approx 1$, 则式 (6), (7) 右端第 1 项几乎为常数. 令

$$X = \frac{1}{T}, \quad a = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right], \quad b = -\frac{E}{RT},$$

当 $n=1$ 时, 令 $Y = \ln\left[\frac{-\ln(1-a)}{T^2}\right]$; 当 $n \neq 1$ 时, 令 $Y = \ln\left[\frac{1 - (1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$. 则动力学方程可简化为 $Y = a + bX$, 因此, 可取 $n=1$. 结合热重实验的数据得到式 (6), (7) 左端数值, 并对 $1/T$ 作图^[12], 采用 Origin 数据分析工具拟合得到一组直线, 同时得到这些直线的线性相关系数和标准误差数据, 通过对比确定出线性较好的直线, 由其斜率得到活化能值 E , 由直线截距得到指前因子^[13-14] A .

由表 3 可知, 样品活化能 E 和指前因子 A 随升温速率 β 的升高同时减小; 同一升温速率下潞安煤泥水煤浆的活化能略高于低挥发分和高挥发分水煤浆, 说明潞安煤泥着火和燃烧反应的发生较后两者困难, 这一点与表 2 中各样品的着火和燃尽温度数据相一致. 另外, 由相关系数 R 可知, 所假设反应机理函数 $f(a) = (1-a)^n$ 对实验数据拟合良好.

表 3 Coats - Redfern 法求解水煤浆动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of CWS acquired by Coats-Redfern method

样 品	升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	活化能 E /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	指前因子 A/s^{-1}	相关系数 R
潞安煤泥水煤浆	12.5	509 ~ 686	120.89	5 126.33	0.999 5
	33.3	535 ~ 834	78.50	6.45	0.994 9
	50.0	543 ~ 861	71.48	3.02	0.994 1
低挥发分水煤浆	12.5	497 ~ 675	109.63	1 426.49	0.998 0
	33.3	525 ~ 790	72.76	4.52	0.995 0
	50.0	536 ~ 816	70.10	3.01	0.998 0
高挥发分水煤浆	12.5	481 ~ 612	106.52	2 044.06	0.999 4
	33.3	491 ~ 780	61.91	1.12	0.992 9
	50.0	497 ~ 784	52.34	0.96	0.994 8

4 结 论

(1) 热重实验中水煤浆样品随温度的升高, 都经历了失水、表面吸附氧化增重、挥发分析出燃烧、焦炭燃烧燃尽 4 个阶段.

(2) 热天平试验结果表明, 潞安煤泥的着火温度和燃尽温度均高于低挥发分和高挥发分水煤浆.

(3) 样品的燃烧特性参数 (着火温度、燃尽温度、燃尽性能等) 都随升温速率的提高而升高, 升温速率的升高有利于样品燃烧反应的进行; 在同一升温速率下, 通过比较着火温度、燃尽温度、平均燃烧速率和最大燃烧速率, 结合可燃性指数判断潞安煤泥水煤浆燃烧性能低于低挥发分和高挥发分水煤浆.

(4) Coats - Redfern 法动力学分析表明, 燃烧过程中, 相同的升温速率下, 潞安煤泥的活化能均高于低挥发分和高挥发分水煤浆.

参考文献:

[1] 闫世春. 煤泥处置 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2001.

- Yan Shichun. Treatment of coalslime [M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2001.
- [2] 闵凡飞, 张明旭, 范肖南, 等. 选煤厂煤泥浆燃烧特性的研究 [J]. 煤炭学报, 2004, 29 (2): 216 - 221.
Min Fanfei, Zhang Mingxu, Fan Xiaonan, et al. Study on combustibility of slime from coal preparation plant [J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29 (2): 216 - 221.
- [3] 张子平, 付晓恒, 王祖訥. 浮选尾煤深度加工水煤浆制备和燃烧试验研究 [J]. 选煤技术, 1999 (1): 14 - 16.
Zhang Ziping, Fu Xiaoheng, Wang Zune. Experimental study on and intensive preparation of tails coal water slurry [J]. Coal Prereration Tchnology, 1999 (1): 14 - 16.
- [4] 宋协生, 赵大庆. 煤泥燃烧特性的试验研究 [J]. 资源节约和综合利用, 1996 (3): 46 - 50.
Song Xiesheng, Zhao Daqing. Experimental study on coalslime combustion [J]. Resources Economization and Cmprehensive Uilization, 1996 (3): 46 - 50.
- [5] 武增华, 罗绚丽, 邱新平. 催化剂对兖州煤泥燃烧特性的影响 [J]. 煤炭转化, 2005, 28 (1): 52 - 55.
Wu Zenghua, Luo Xuanli, Qiu Xiping. Effect of catalysts on combustion characteristic of Yanzhou slime [J]. Coal Conversion, 2005, 28 (1): 52 - 55.
- [6] Cangialosi F, Canio F D, Intini G, et al. Experimental and theoretical investigation on unburned coal char burnout in a pilot-scale rotary kiln [J]. Fuel, 2006, 85 (16): 2 294 - 2 300.
- [7] 孙学信. 燃煤锅炉燃烧试验技术与方法 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2001.
Sun Xuexin. Experimental techniques and methods on coal boiler [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2001.
- [8] 王 辉, 姜秀民, 刘建国. 不同升温速率下水煤浆的热解特性分析 [J]. 动力工程, 2007, 27 (2): 263 - 266.
Wang Hui, Jiang Xiumin, Liu Jianguo. Analysis of pyrolytic properties of coal-water slurry under various heating rates [J]. Journal of Power Engineering, 2007, 27 (2): 263 - 266.
- [9] 朱 瑞, 黄定国, 吴玉敏, 等. 新型黑液水煤浆的燃烧特性及动力学分析 [J]. 煤炭转化, 2007, 30 (3): 49 - 52.
Zhu Rui, Huang Dingguo, Wu Yumin, et al. Burning character and kinetics analysis on coal water slurry with new black liquid [J]. Coal Conversion, 2007, 30 (3): 49 - 52.
- [10] 赵卫东, 刘建忠, 张保生, 等. 水焦炭燃烧动力学参数求解方法 [J]. 中国电机工程学报, 2008, 28 (17): 55 - 60.
Zhao Weidong, Liu Jianzhong, Zhang Baosheng, et al. Analysis of kinetic parameters of petroleum coke water slurry and coal water slurry combustion by different methods [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28 (17): 55 - 60.
- [11] Popescu C, Segale E. Critical consideration on the methods for evaluating kinetic parameters form nonisothermal experiments [D]. Bucharest: University of Bucharest, 1997.
- [12] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
Chen Jinghong, Li Chuanru. Thermal analysis and applications [M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [13] Friedman H L. Kinetics and gaseous products of decomposition of polymers [J]. Macronol Sci. Part, 1997, 7 (1): 322 - 355.
- [14] 张翠珍, 衣晓青, 刘 亮. 煤热解特性及热解反应动力学研究 [J]. 热力发电, 2006, 35 (4): 17 - 20.
Zhang Cuizhen, Yi Xiaoqing, Liu Liang. Study on pyrolysis character and pyrolysis reaction dynamics of coal [J]. Thermal Power Generation, 2006, 35 (4): 17 - 20.