

添加剂对煤粉燃烧过程活化能变化规律的影响

张 辉^{1,2}, 邹念东³, 刘应书^{1,2}, 房连增⁴, 湛 燕⁴

(1. 北京科技大学 机械工程学院, 北京 100083; 2. 北京科技大学 北京市高校节能与环保工程研究中心, 北京 100083; 3. 中国人民解放军 93987 部队, 青海 西宁 810007; 4. 山西潞安环保能源开发股份有限公司, 山西 长治 046204)

摘 要:采用热重法研究不同添加剂对煤粉燃烧性能的影响,通过积分法计算加入添加剂煤样的燃烧反应活化能,考察 DTA 曲线中燃烧放热峰的变化规律。结果表明,向煤中加入 2% 的 MnO_2 , CaO 和 CeO_2 , 燃烧放热温度由 535 °C 降至 480 ~ 490 °C, 活化能由 98 kJ/mol 降至 70 ~ 80 kJ/mol; 而加入等量的 K_2CO_3 , 燃烧放热温度降至 460 ~ 470 °C, 活化能降至 50 ~ 60 kJ/mol。燃烧反应活化能 E 与燃烧放热峰对应温度 T 的变化趋势相一致, 两者遵循玻尔兹曼方程 $E = 106.22 - 323.37 / [1 + \exp(T/35.45 - 11.42)]$ 。

关键词:热重法; 差热分析; 添加剂; 煤; 活化能

中图分类号:TQ534

文献标志码:A

Effects of additives on activity energy of raw coal during combustion in the air

ZHANG Hui^{1,2}, ZOU Nian-dong³, LIU Ying-shu^{1,2}, FANG Lian-zeng⁴, ZHAN Yan⁴

(1. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Beijing Engineering Research Center for Energy Saving and Environmental Protection, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. 93987 Troops of the Chinese People's Liberation Army, Xining 810007, China; 4. Shanxi Lu'an Environmental Energy Development Co., Ltd., Changzhi 046204, China)

Abstract: The combustion kinetic characteristics of raw coal with different additives were studied using thermal gravimetric analysis. The integral method was used to calculate the individual activity energy of the samples, and the temperatures of peaks in the DTA curves were computed. The results show that adding 2% of MnO_2 , CaO and CeO_2 to raw coal can reduce the temperature of the peak during combustion from 535 °C down to the range of 480–490 °C, and lower the activity energy from 98 kJ/mol to the range of 70–80 kJ/mol; the addition of 2% of K_2CO_3 can lower the temperature to the range of 460–470 °C and activity energy to the range of 50–60 kJ/mol. The coincidences of the activity energy (E) and temperature (T) are found to conform to the Boltzmann equation described by the relationship of $E = 106.22 - 323.37 / [1 + \exp(T/35.45 - 11.42)]$.

Key words: thermogravimetry; differential thermal analysis; additive; coal; activity energy

提高煤炭燃烧效率是节约能源的关键,加入助燃添加剂可以减少飞灰和灰渣的含碳量,降低不完全燃烧的热损失,在高炉喷煤^[1]、火力发电^[2]和锅炉供暖^[3]等领域已得到应用。添加剂的种类很多,其助燃机理各不相同,如:稀土钙钛矿型添加剂助燃过程主要是氧离子传递过程^[4]; MnO_2 助燃机理在于热分解释放出活性氧加快了着火初期的火焰传播速

度^[5];碱金属与碱土金属通过降低着火点缩短煤的着火延迟时间^[6-7]。从研究中发现,这些添加剂^[8]均能不同程度地降低煤的燃烧活化能^[9-10],从而加快燃烧过程,但对活化能的变化规律并未进行系统研究,本文采用热重法和差热分析研究加入上述几种类型添加剂后煤粉燃烧的动力学过程,采用积分法^[11]计算加入添加剂后燃烧活化能的变化规律。

1 实 验

1.1 实验用煤与添加剂

实验用煤为山西潞安常村贫瘦煤,其工业分析与元素分析结果见表 1。

取原煤研磨,用激光粒度仪测量煤粉粒径,研磨

至粒径为 200 目(约 0.074 mm)的煤粉占 95% 为止。分别向原煤中加入 2% 的分析纯 MnO_2 , CaO , CeO_2 和 K_2CO_3 , 研磨混匀, 与原煤构成 5 组测试煤样, 依次标记为“原煤”、“原煤+ MnO_2 ”、“原煤+ CaO ”、“原煤+ CeO_2 ”和“原煤+ K_2CO_3 ”, 每次实验用煤样质量为 (6.26 ± 0.01) mg。

表 1 实验用煤工业分析与元素分析结果

Table 1 Proximate and ultimate analysis data of raw coal

工业分析/%					元素分析/%					发热量 $Q_{\text{ad}}/$
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}		($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1.44	10.08	15.20	73.28	80.76	4.22	3.12	0.94	0.96		29.23

1.2 实验装置与数据处理

实验采用瑞士 Mettler-Toledo 公司生产的 TGA/SDTA851e 型热重-差热同步热分析仪,其温度准确度为 ± 0.25 $^{\circ}\text{C}$,天平灵敏度为 0.01 mg,空气流量为 50 mL/min,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

进行热重与差热分析时,每组煤样重复测量 3 次,采用 t 分布以置信概率 P 为 95% 确定实验过程中测量值算术平均值的标准误差。

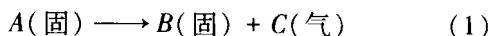
2 实验结果与分析

2.1 煤样热分析曲线

图 1 为原煤的热重(TG)、微分热重(DTG)和差热分析(DTA)曲线,其中 T_0 为煤样开始失重时对应的温度, T_{∞} 为失重结束时对应的温度, T_i 为 $T_0 \sim T_{\infty}$ 的中间反应温度。DTG 曲线中质量变化速率最大点 B 对应 DTA 曲线中燃烧放热峰最高点 C , 显然, B 与 C 描述的煤样燃烧过程是一致的,但由于仪器误差等原因造成两者温度值没有完全重合。从 DTG 曲线可以看出, B 点处 TG 曲线斜率最大,煤样发生剧烈燃烧,放热量集中,使 DTA 曲线中燃烧放热峰呈现最大值。在 TG 曲线中,温度 T_0 之前,煤样质量不断增加,对应煤的氧化增重过程^[12],并且不断有氧化热放出,在 DTA 曲线中出现一“肩峰”,低于燃烧放热峰温度。温度高于 T_0 时,煤样开始热解^[13],在氧气存在的情况下发生燃烧,因此,热解与燃烧是同时进行的,煤样质量不断减少。当温度高于 B 点所对应的温度时,大部分的挥发分与易燃组分已全部燃烧,剩余固定碳在程序升温过程中逐渐燃烬。

2.2 煤粉燃烧动力学

煤的燃烧失重过程可用式(1)表示。



该过程的动力学方程为

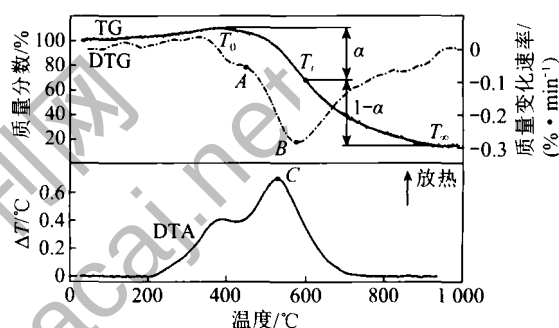


图 1 原煤的 TG,DTG 和 DTA 曲线

Fig. 1 TG,DTG and DTA curves of raw coal

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

实验过程中的升温速率 β 为

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

由 Arrhenius 公式得

$$k = Ae^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (4)$$

联立式(2)~(4)并整理,两侧在 $0 \sim \alpha$ 和 $T_0 \sim T_i$ 区间积分,由于在低温时, $RT \ll E$,故可得

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = G(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_i} e^{-E/RT} dT \approx \frac{A}{\beta} \int_0^{T_i} e^{-E/RT} dT \quad (5)$$

式中, t 为反应时间; T 为煤样温度; n 为化学反应级数; k 为化学反应速率常数; A 为指前因子; E 为活化能; R 为普适气体常数; $G(\alpha)$ 为积分函数, α 为煤样转化率,即

$$\alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_\infty} \quad (6)$$

式中, m_0 为 T_0 时所对应的质量分数; m_i 为 T_i 时所对应的质量分数; m_∞ 为 T_∞ 时所对应的质量分数。

令 $x = E/RT$, 对式(5)右侧进行分步积分得

$$\frac{AE}{\beta R} \int_\infty^x -\frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} \frac{e^{-x}}{x^2} \left(1 - \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} - \right.$$

$$\left(\frac{4!}{x^3} + \dots\right) \approx \frac{AE}{\beta R} \frac{e^{-x}}{x^2} \left(1 - \frac{2!}{x}\right) \tag{7}$$

将式(7)代入式(5)后积分得

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \tag{8}$$

在热分析曲线上,由于AB段为剧烈燃烧过程,此时碳发生强烈氧化生成CO和CO₂气体,因此,根据AB段数据计算燃烧反应的活化能^[14-15],当化学反

应级数n为2时计算得到的TG曲线与实验测得的TG曲线误差最小。

以 $\ln \frac{G(\alpha)}{T^2}$ 对1/T作图,通过计算机编程采用最

小二乘法拟合求直线斜率-E/R,计算活化能E和相关系数R,考虑到DTA曲线燃烧放热峰C点和DTG曲线中B点的一致性,以实验仪器直接测量的DTA曲线为依据分析燃烧放热峰温度,统计后列于表2。

表2 煤样燃烧过程放热峰与活化能的计算结果

Table 2 Values of exothermic peaks and activity energy for different coal samples

煤样	实验次数	燃烧放热峰/℃	活化能回归方程	相关系数R	活化能/(kJ·mol ⁻¹)
原煤	1	530.9	y=-11 665.04x+0.104 5	0.999 2	96.90
	2	536.2	y=-11 450.56x+0.950 3	0.998 8	95.20
	3	535.6	y=-12 232.38x+1.024 2	0.996 5	101.70
	置信区间	(534.2-7.1,534.2+7.1)		(97.93-8.31,97.93+8.31)	
原煤+MnO ₂	1	478.5	y=-9 577.82x-2.322 3	0.998 7	79.63
	2	478.1	y=-8 589.13x-3.870 2	0.999 3	71.41
	3	491.6	y=-8 435.17x-3.552 3	0.996 0	70.13
	置信区间	(482.7-19.1,482.7+19.1)		(73.72-9.23,73.72+9.23)	
原煤+CaO	1	490.2	y=-8 783.98x-3.453 0	0.999 3	73.03
	2	485.4	y=-9 692.08x-1.508 1	0.995 7	80.58
	3	492.6	y=-9 850.85x-2.277 8	0.997 0	81.90
	置信区间	(489.4-9.2,489.4+9.2)		(78.50-8.57,78.50+8.57)	
原煤+CeO ₂	1	489.6	y=-8 976.42x-3.214 2	0.998 6	74.63
	2	484.1	y=-9 397.40x-2.242 4	0.999 1	78.13
	3	481.3	y=-9 054.61x-2.958 6	0.997 3	75.28
	置信区间	(485.0-10.4,485.0+10.4)		(76.01-4.62,76.01+4.62)	
原煤+K ₂ CO ₃	1	464.2	y=-6 846.28x-3.403 7	0.995 4	56.92
	2	461.7	y=-6 563.63x-2.208 6	0.998 4	54.57
	3	468.6	y=-6 713.98x-2.487 6	0.996 4	55.82
	置信区间	(464.8-8.6,464.8+8.6)		(55.77-3.57,55.77+3.57)	

注:置信区间为置信概率95%(显著性水平为0.05)、自由度为2时对应的t分布置信区间。

2.3 添加剂对煤样燃烧放热峰的影响

图2为原煤及加入添加剂后煤样的DTA曲线中燃烧放热峰对应的温度变化曲线。

由于实验中每组煤样重复测量3次,图中的标证点为3次结果的平均值 $\bar{x}$ 。由于样本容量(实验次数为3,自由度为3-1=2)较小,误差分析应采用t分布,选取显著性水平 α 为0.05(置信概率为95%,显著)查t分布表得 $t_{0.05/2}(2)=4.302 7$,则置信区间为 $(\bar{x}-t_{0.05/2}s_{\bar{x}},\bar{x}+t_{0.05/2}s_{\bar{x}})$,其中 $s_{\bar{x}}$ 为样本平均值标准误差的估计值,在图2中表示为误差上下限,其表达式为

$$S_{\bar{x}} = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 (x_i - \bar{x})^2}{3 \times (3 - 1)}}$$

由图2可以看出,加入不同类型添加剂后煤样所对应的燃烧放热峰温度均有不同程度的降低,其中MnO₂,CaO和CeO₂降低程度相当,从535℃降到480~490℃,K₂CO₃降幅最大,达到460~470℃,与原煤相差70℃。从误差变化范围分析,MnO₂对放热温度的影响变化较大,对应放热峰温度出现大幅度波动,而CaO,CeO₂和K₂CO₃则保持相对稳定,3种添加剂的影响程度相差不大。

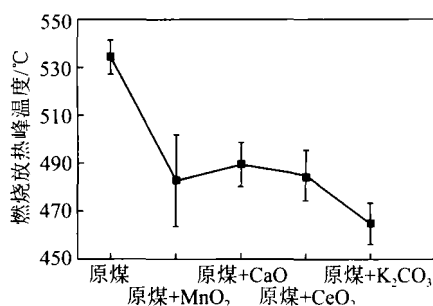


图2 原煤与加入添加剂煤样放热峰温度变化曲线

Fig. 2 Change curves of exothermic peaks of raw coal and coal samples with different additives

2.4 添加剂对煤样燃烧活化能的影响

图3为原煤及加入不同添加剂后煤样燃烧活化能的变化曲线,可以看出,加入添加剂后,原煤燃烧活化能的降低出现两级台阶, MnO_2 、 CaO 和 CeO_2 将活化能由98 kJ/mol降至70~80 kJ/mol, K_2CO_3 可将活化能降至50~60 kJ/mol。活化能的降低有利于煤中不能反应的非活化分子激发为活化分子,活化能越低,参与燃烧反应的活化分子数量越大,反应越易进行。从煤的催化燃烧机理分析,这几种添加剂都增强了煤燃烧过程的氧传递功能。Mckee^[16]认为,催化剂通过形成金属氧化物类的中间体,成为氧携带者促进氧从气相转移到炭表面,而碱金属原子^[17]则通过化学吸附氧减弱C—C的成键能力。Guan等^[18]认为 CaO 可以将煤在350~550℃热解产生的 S 、 H_2S 和 COS 固化,减少硫燃烧过程的耗氧,从而进一步增加煤粉间隙内的有效含氧量。Van^[19]和王欣全^[20]等认为,对于过渡金属和稀土金属,由于其分子结构中具有大量的晶格缺陷及空穴,使氧在气相氧、固体表面氧及晶格氧间形成平衡关系,实现氧由外部环境到内部孔道的运输,从而降低了燃烧的燃点,加速了燃烧。

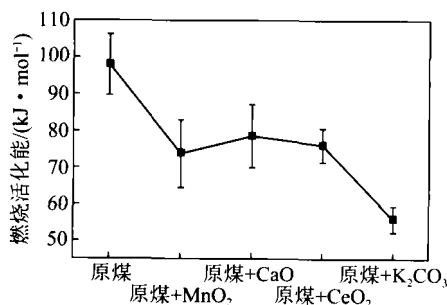


图3 原煤与加入不同添加剂煤样的燃烧活化能变化曲线

Fig. 3 Change curves of activity energy of raw coal and coal samples with different additives

2.5 煤样燃烧活化能与放热温度的关系

从图2与图3可以发现,添加剂对煤粉燃烧放热峰和活化能的影响具有一致性,即峰值对应温度的高低变化与活化能变化相吻合,将数据进行关联发现,

两者遵循图4所示的玻尔兹曼方程 $E = 106.22 - 323.37 / [1 + \exp(T/35.45 - 11.42)]$, 相关系数 R 达到0.9997。祝文杰等^[12]对煤的着火温度与活化能进行了关联,两者呈线性关系,其相关系数 R 为0.85~0.95,关联度较低。笔者在研究过程中发现,当活化能变化区间较小时,可以用线性关系进行拟合,但随着活化能变化区间的增大,其线性关系逐渐变差,而采用玻尔兹曼方程拟合前后均可保持一致。

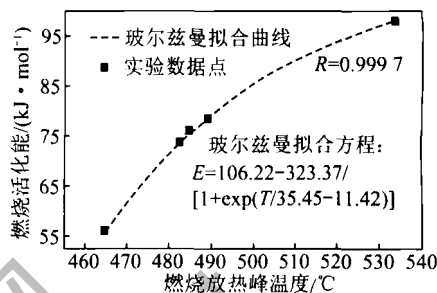


图4 燃烧活化能与放热峰温度的关联曲线

Fig. 4 Simulated equation for the correlated data of activity energy and peak temperature during combustion

3 结 论

(1)向煤粉中加入2%的 MnO_2 、 CaO 和 CeO_2 可将其燃烧放热温度由535℃降至480~490℃,活化能由98 kJ/mol降至70~80 kJ/mol;而加入等量的 K_2CO_3 可将燃烧放热温度降至460~470℃,活化能降至50~60 kJ/mol。

(2)添加剂对煤粉燃烧放热峰和活化能的影响具有高度一致性,活化能 E 与燃烧放热峰温度 T 对应的数据关联后满足玻尔兹曼方程式 $E = 106.22 - 323.37 / [1 + \exp(T/35.45 - 11.42)]$ 。

参考文献:

- [1] 孔德文,张建良,林祥海,等.天然矿物添加剂对高炉喷吹煤粉燃烧特性的影响[J].北京科技大学学报,2011,33(9):1160-1165.
Kong Dewen, Zhang Jianliang, Lin Xianghai, et al. Effects of natural minerals on the combustion characteristics of pulverized coal[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(9):1160-1165.
- [2] Siti S I, Norazah A R, Khudzir I. Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis (TGA)[J]. Bioresource Technology, 2012, 123(11):581-591.
- [3] 杨艳华,邓能运,张生芹,等.燃煤助燃添加剂的研究现状[J].重庆科技学院学报(自然科学版),2009,11(3):70-72.
Yang Yanhua, Deng Nengyun, Zhang Shengqin, et al. Research situation of combustion supporting additives during coal combustion[J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natu-

- ral Science Edition), 2009, 11(3): 70-72.
- [4] 周国江, 邬丽群, 吕玉庭. 钙钛矿型燃煤催化剂的制备及催化性能[J]. 黑龙江科技学院学报, 2006, 16(4): 213-215.
Zhou Guojiang, Wu Liqun, Lü Yuting. Preparation and catalysis research of perovskite coal combustion catalyst[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology, 2006, 16(4): 213-215.
- [5] 王万顺, 沈岩柏, 储满生, 等. MnO_2 热分解动力学[J]. 黄金学报, 2001, 3(2): 94-96.
Wang Wanshun, Shen Yanbai, Chu Mansheng, et al. Thermal decomposition kinetics of MnO_2 [J]. Gold Journal, 2001, 3(2): 94-96.
- [6] 公旭中, 郭占成, 王 志. 热重法研究 K_2CO_3 与 Fe_2O_3 对煤粉燃烧反应性的影响[J]. 燃烧化学学报, 2009, 37(1): 42-48.
Gong Xuzhong, Guo Zhancheng, Wang Zhi. Effect of K_2CO_3 and Fe_2O_3 on combustion reactivity of pulverized coal by thermogravimetry analysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and technology, 2009, 37(1): 42-48.
- [7] 魏砾宏, 齐 弟, 李润东. 碱金属对煤燃烧特性的影响及动力学分析[J]. 煤炭学报, 2010, 35(10): 1706-1711.
Wei Lihong, Qi Di, Li Rundong. Effects of alkali metal on combustion of pulverized coal and kinetic analysis[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(10): 1706-1711.
- [8] 冉景煜, 牛 奔, 张 力, 等. 煤矸石热解特性及热解机理热重法研究[J]. 煤炭学报, 2006, 31(5): 640-644.
Ran Jingyu, Niu Ben, Zhang Li, et al. Thermogravimetric study on pyrolysis performance and mechanism of coal residue[J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(5): 640-644.
- [9] 李 林, Beamish B B, 姜德义. 煤自然活化反应理论[J]. 煤炭学报, 2009, 34(4): 505-508.
Li Lin, Beamish B B, Jiang Deyi. Self-activation theory of spontaneous combustion of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(4): 505-508.
- [10] 张建良, 林祥海, 孔德文, 等. 生物质焦与煤混合燃烧特性及动力学分析[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(3): 348-354.
Zhang Jianliang, Lin Xianghai, Kong Dewen, et al. Combustion characteristics and kinetic analysis of biomass char and coal blends[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(3): 348-354.
- [11] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 124-129.
Chen Jinghong, Li Chuanru. Thermal analysis and application[M]. Beijing: Science Press, 1985: 124-129.
- [12] 祝文杰. 利用热天平研究煤的着火特性[D]. 杭州: 浙江大学, 2004: 29.
Zhu Wenjie. Study on coal combustion features with thermal balance[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004: 29.
- [13] Lu C, Zheng Y M, Yu M G. Research on low-temperature oxidation and pyrolysis of coal by thermal analysis experiment[J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2009, 1(1): 718-723.
- [14] 何启林, 王德明. 煤的氧化和热解反应的动力学研究[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(1): 1-5.
He Qilin, Wang Deming. Kinetics of oxidation and thermal degradation reaction of coal[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(1): 1-5.
- [15] 陈 晟, 刘应书. 硝酸铁对贫瘦煤燃烧反应的动力学影响[J]. 煤炭学报, 2007, 32(10): 1084-1087.
Chen Sheng, Liu Yingshu. Effect of ferric nitrate on combustion kinetic characteristics of lean meager coal[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(10): 1084-1087.
- [16] McKee D W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon[J]. Fuel, 1983, 62(2): 170-175.
- [17] Liu Q, Hu H, Zhou Q, et al. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis[J]. Fuel, 2004, 83(6): 7132-7136.
- [18] Guan R G, Li W, Li B Q. Effects of Ca-based additives on desulfurization during coal pyrolysis[J]. Fuel, 2003, 82(15): 1961-1967.
- [19] Van D B, Anderson S L. Breakdown and combustion of JP210 fuel catalyzed by nanoparticulate CeO_2 and Fe_2O_3 [J]. Energy Fuels, 2006, 20(5): 1886-1894.
- [20] 王欣全. 过渡金属改性铈基材料电子结构及储放氧机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2009: 37-52.
Wang Xinquan. Study on electronic structure and oxygen storage/release mechanism on transition metal doped ceria-based materials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009: 37-52.