

烟煤与无烟煤混合煤粉燃烧过程的动力学研究

蒋 绪^{1,3}, 吕颖利², 邢相栋³, 张 静⁴

- (1. 咸阳职业技术学院 生化工程系 陕西 咸阳 712000;
2. 济源职业技术学院 电气工程系 河南 济源 454650;
3. 北京科技大学 高效钢铁冶金国家重点实验室 北京 100083;
4. 陕西兴化化学股份有限公司 陕西 兴平 713100)

摘要:利用热重分析(TGA)方法系统研究了配加烟煤对无烟煤燃烧特性的影响。结果表明:煤粉燃烧主要由3个阶段组成,烟煤配加量和升温速率对燃烧过程有重要影响,随着烟煤配加量的增加,燃烧DTG曲线向低温区移动;实验所用煤种中的主要矿物元素是Si、Ca、Al、Fe、S、P,其中Mg、Zn、K、Na、Cl等含量较低,这些元素主要以氧化物、硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、氯化物和磷酸盐等形态存在,在低温燃烧过程中,矿物质挥发损失量对煤粉燃烧率的影响较小。采用非等温模型Flynn-Wall-Ozawa(FWO)对主要燃烧过程进行动力学分析,当烟煤配加量从0增加到100%时,煤粉燃烧活化能从133.94 kJ/mol降低到78.03 kJ/mol,且烟煤的配加量低于60%时,能够显著降低煤粉燃烧的活化能。

关键词:热重法; 燃烧性能; 煤粉; 混合煤; 热分析; 掺混比

中图分类号:TK16; TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2012)03-0078-06

Combustion kinetics of mixed coal blending bituminous coal with anthracite

JIANG Xu^{1,3}, LV Ying-li², XING Xiang-dong³, ZHANG Jing⁴

- (1. Biochemical Engineering Department, Xi'an Yang Vocational Technical College, Xi'an Yang 712000, China;
2. Electrical Engineering Department, Ji Yuan Vocational Technical College, Ji Yuan 454650, China;
3. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
4. Shaanxi Xinghua Chemical Co., Ltd., Xingping 713100, China)

Abstract: The influence of additive amount of bituminous coal on anthracite combustion is systematically analyzed with thermogravimetric analysis (TGA). The results show that the combustion process is composed of three stages, which are strongly influenced by the additive amount of bituminous coal and heating rate. The increase of bituminous coal makes DTG curves towards low temperature area. The Si, Ca, Al, Fe, S, P are the essential mineral of experimental coal, while the content of Mg, Zn, K, Na, Cl are lower. All these mineral exist as oxide, silicate, carbonate, sulfate, chlorid and phosphate and so on. During low temperature combustion, the volatilization of mineral has little influence on combustion ratio of mixed coal. The iso-conversional method involving Flynn-Wall-Ozawa (FWO) methods is used for the kinetic analysis of the main combustion process. The results show that, when the additive amount of bituminous varies from 0 to 100 percent, the value of activation energy, which would sharply reduce if the additive amount of bituminous is under 60 percent, increases from 133.94 kJ/mol to 78.03 kJ/mol.

Key words: thermogravimetric analysis (TGA); combustion characteristic; pulverized coal; mixed coal; thermoanalysis; mixing ratio

收稿日期:2012-01-18 责任编辑:宫在芹

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划资助项目(2008BAB32B05)

作者简介:蒋 绪(1984—)男,河南荥阳人,硕士研究生,咸阳职业技术学院化工教研室副主任,主要从事煤化工、石油化工新技术开发。

引用格式:蒋 绪,吕颖利,邢相栋,等.烟煤与无烟煤混合煤粉燃烧过程的动力学研究[J].洁净煤技术,2012,18(3):78-83.

高炉喷煤是中国钢厂炼铁系统节能减排的重要措施。实现 200 kg/t 以上高煤比操作是各高炉厂家努力的目标。配煤混合喷吹是现阶段最大限度提高煤比可行而有效的方法。配煤混合喷吹是将不同种类的煤(如烟煤和无烟煤)进行适当选配,再混合制粉、喷吹。研究发现,配煤混合喷吹具有催化燃烧的混合效应^[1-2]。在同样的喷吹条件下,采用配煤混合喷吹可以改善煤粉的燃烧性能,提高燃烧效率。因此,采用实验方法研究燃烧特性相差较大的煤在掺混条件下的燃烧特性,具有重要的工程实际价值和理论研究意义。

表 1 煤粉工业分析和元素分析

煤种	工业分析 /%				元素分析 /%					弹筒发热量 / (J · g ⁻¹)
	FC _{ad}	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	ω(C _{ad})	ω(H _{ad})	ω(O _{ad})	ω(N _{ad})	ω(S _{ad})	
无烟煤	76.09	1.34	13.22	9.32	79.17	3.45	3.51	1.01	0.98	29172.62
烟煤	45.40	3.13	8.33	42.59	66.58	3.82	19.10	1.06	1.05	25867.58

煤粉水分(M_{ad})、灰分(A_{ad})、固定碳(FC_{ad})和挥发分(V_{ad})质量分数具有线性加权性^[4],因此可以通过计算得到煤粉煤质分析数据。表 2 为烟煤不同配加量的煤粉工业分析。

表 2 烟煤不同配加量的煤粉工业分析 %

配加量	FC _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	M _{ad}
0	76.09	13.22	9.32	1.34
20	69.95	12.24	15.97	1.70
40	63.81	11.26	22.63	2.06
60	57.68	10.29	29.28	2.41
80	51.54	9.31	35.94	2.77
100	45.40	8.33	42.59	3.13

1.2 实验设备和流程

采用德国耐驰公司综合热分析仪 STA409PC 测得试样的热重曲线 TG、微熵热重曲线 DTG。主要技术数据:热天平精度 1 μg;最大称样量 1000 mg;温度范围为 20~1400 °C;实验气氛为空气、N₂;升温速率为 0.1~30.0 °C/min;样品粒度小于 0.2 mm。

实验中,以无烟煤为基准,分别配加质量分数为 0、20%、40%、60%、80%、100% 的烟煤,按要求均匀混合后取样,在空气气氛下,从室温 20 °C 左右加热至 900 °C,观察热重曲线变化,分析煤粉的燃烧特性,确定过程的动力学参数。升温速率分别控制为 5、10、20 °C/min,每次称取试样质量为 (10±0.2) mg,为保证测量结果的准确性,同一实验条件下,实验

热分析法具有试样用量少、速度快并且能在测量温度范围内研究原料受热发生热反应的全过程等优点,是实验室研究燃料燃烧性能的常规方法^[3]。本文通过模式匹配的方法,以 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)模型为基础,研究了无烟煤和烟煤组成的煤粉的燃烧动力学特性,为生产过程选配煤种提供一定的参考。

1 实验

1.1 原料分析

实验所用烟煤及无烟煤样品取自山东某钢铁企业,表 1 为单煤种的煤质分析。

重复 3 次。

1.3 动力学分析方法

非等温、非均相燃烧反应过程中,样品热解或转化速率 dα/dt 与反应速率常数 κ(T) 和燃烧机理函数 f(α) 具有线性关系,其动力学方程为

$$\frac{d\alpha}{dt} = \kappa(T) f(\alpha) \quad (1)$$

式中 α 为煤粉氧化分解过程的转化率,%; T 为转化率等于 α 时所对应的温度, K; t 为转化率等于 α 时的升温时间, s。

κ(T) 通常采用 Arrhenius 定律描述

$$\kappa = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中 A 为前置因子; E 为活化能, kJ/mol; R 为普适气体常数, 其值为 8.314 J/(mol · K)。

f(α) 描述为

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (3)$$

式中 n 为反应级数。

定义热解转化率 α 为^[5]

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_\infty} \quad (4)$$

式中 m_i、m_t 和 m_∞ 分别代表反应开始前、反应 t 时刻和反应结束时样品的质量, mg。

将式(2)和式(3)代入方程(1)中,得到方程(5)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (5)$$

$$\text{升温速率 } \beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

方程(5)变为

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

对式(7)进行积分并记为 $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (8)$$

$$T = T_0 + \beta t \quad (9)$$

式中, T_0 为初始温度, K。

采用非等温转化的方法,设计了一系列不同升温速率的实验,根据非等温模型 FWO 计算出燃烧过程动力学参数活化能。

FWO 模型基于以下方程^[6-7]:

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{0.0048AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right] - 1.0516 \frac{E_\alpha}{RT} \quad (10)$$

其中 α 为常数时, $\ln\beta$ 与 $1/T$ 为线性关系。

2 结果与讨论

2.1 热重实验

2.1.1 TG/DTG 曲线

升温速率为 10 K/min 时,不同烟煤配加量对煤

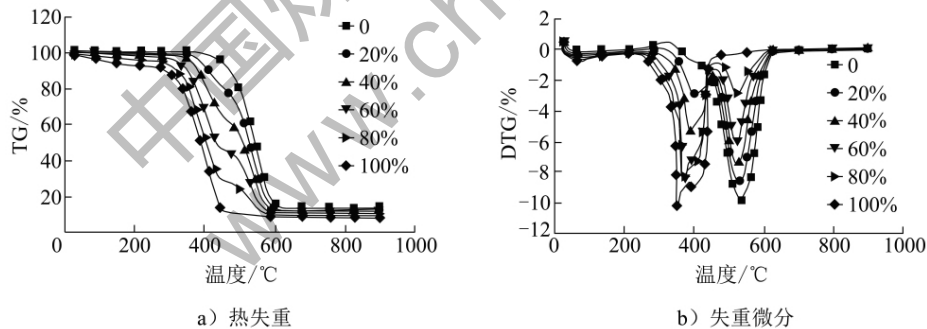


图1 不同烟煤添加量时,煤粉燃烧特性热失重、失重微分分析曲线

表3 混煤燃烧的特征参数

烟煤配加量/ %	T_1 / °C	T_2 / °C	D_1 / (% · min ⁻¹)	T_2 / °C	D_2 / (% · min ⁻¹)	T_{max} / °C	D_{max} / (% · min ⁻¹)	T_F / °C
0	421.2	—	—	536.9	8.97	536.9	8.97	608.5
20	391.2	401.8	3.08	532.9	8.68	532.9	8.68	600.4
40	372.0	401.2	5.48	524.2	7.54	524.2	7.54	593.2
60	351.8	391.4	7.62	522.0	6.03	391.4	7.62	583.3
80	348.4	380.4	8.88	518.4	2.90	380.4	8.88	577.8
100	315.1	373.2	9.89	—	—	373.2	9.89	524.5

注: T_1 为煤粉燃点; T_1, T_2 分别为 DTG 曲线峰值对应的煤粉燃烧温度; D_1, D_2 分别为 DTG 曲线峰值对应的煤粉燃烧反应速率; D_{max} 为煤粉燃烧最大反应速率; T_{max} 为煤粉燃烧最大反应速率对应的温度值; T_F 为煤粉燃烧终点温度。

粉燃烧特性影响的热失重曲线 TG 和失重微分曲线 DTG 如图 1 所示, TG 曲线表征的是样品质量随温度递减的变化曲线; DTG 曲线表示样品瞬时失重速率随温度的变化曲线,其反映某一时刻样品发生失重的剧烈程度。在给定的工况条件下,煤粉的燃烧经历了 3 个不同的阶段:首先是从室温到煤粉着火点 T_1 的干燥脱气阶段,即 20 °C 至 315.1~421.2 °C (不同烟煤配加量),这一阶段主要是水分的挥发和少量挥发分的析出,煤粉热重曲线的外形基本没有发生变化;第 2 阶段是煤粉燃烧的主要阶段,在该阶段随着温度的升高,煤粉中固定碳和大量有机物挥发燃烧;第 3 阶段的温度区间是第 2 阶段的末端温度到 900 °C,煤粉只有少量质量损失。其中第 2 阶段的反应最为强烈,也是研究煤粉燃烧动力学的主要反应区域。煤粉燃烧是一个复杂的物理化学过程,本文描述的 3 个阶段只是粗略划分。从 DTG 曲线可知第 2 阶段的质量损失速率明显大于其它 2 个阶段。

表 3 为升温速率为 10 °C/min,烟煤配加量为 0, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% 时,煤粉燃烧的特征参数。

从表 3 可知,在烟煤配加量为 0,20%,40%,60%,80%,100% 时,煤粉的最大反应速率分别为 8.97,8.68,7.54,7.62,8.88,9.89 %/min,烟煤的加入能够改变煤粉燃烧的最大损失速率。同时,由图 2 可知,烟煤和无烟煤单独加热燃烧时,煤粉的 DTG 曲线呈现单一峰值,混合之后,呈现双峰,且随着烟煤配加量的提高,前峰所指的燃烧速率逐渐变

大,后峰逐渐变小。

2.1.2 矿物质损失对煤粉燃烧速率的影响

表 4 为无烟煤及烟煤中金属和其它无机矿物组分含量。从表 4 中可以看出,实验所用煤种中的主要矿物元素是 Si, Ca, Al, Fe, S, P, 其中 Mg, Zn, K, Na, Cl 等含量较低,这些元素主要以氧化物、硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、氯化物和磷酸盐等形态存在^[8-9]。

表 4 烟煤和无烟煤的矿物质含量

煤种	Ca	Mg	Si	Al	Zn	Fe	Cl	Na	P	S
无烟煤	1.7828	0.2665	2.0687	1.3956	0.1697	0.8477	0.0225	0.0201	0.1210	0.98
烟煤	1.5383	0.1009	1.8037	1.0934	0.1688	0.6539	0.0520	0.0412	0.2332	1.05

在煤粉燃烧或气化过程中,气态的 $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, SO_2 等物质能够少量挥发进入气相,其它无机矿物主要以硅酸钾、铝硅酸盐和硫酸盐形态存在于灰中,由于煤样中 S 含量比 Cl 含量高,故燃烧产物渣中主要物相组成为硫酸盐和铝硅酸盐。由表 3 可知,煤粉燃烧终点温度低于 650 °C,可挥发的矿物质损失量较小。因此,在低温燃烧过程中,矿物质挥发损失量对煤粉燃烧率的影响较小。

2.1.3 无烟煤配加量对煤粉燃烧特性的影响

煤粉燃烧特性通常用着火温度 T_1 和终点温度 T_F 描述。燃点越小,越有利于燃烧,燃尽温度越低,燃尽时间越短。从表 3 可以看出,随着烟煤配加量的提高,煤粉燃点和终点温度逐渐降低。烟煤配加量的大小对煤粉燃烧终点温度和燃点的影响远大于对煤粉燃烧最大反应速率的影响。同时,烟煤配加量的提高能够引起煤粉燃烧的 DTG 曲线向低温

区移动,说明烟煤的加入能够强化煤粉的燃烧。与无烟煤比较,烟煤所含的挥发分及氢含量较高,因此其着火时间短,燃烧速度快,煤粉中固定碳的升温速度也快,能够较早燃烧。

煤粉最大燃烧率体现了煤粉中质量分数占优势的煤种燃烧特点^[4]。因此,高反应性烟煤的加入能够促进煤粉挥发分的析出,从而引起最大反应速率发生改变。

2.2 动力学参数分析

以方程(10)为基础,利用 $\ln\beta$ 与 $1/T$ 之间的线性关系可以计算出不同燃烧速率下的反应活化能 E_α 。

实验采用非等温转化的方法,分别选取 5,10,20 °C/min 3 个不同的升温速率评价反应活化能和转化率 α 之间的关系。表 5 为烟煤配加量一定的条件下不同升温速率对煤粉燃烧的特征参数。

表 5 不同升温速率时煤粉燃烧的特征参数

升温速率/ (°C · min ⁻¹)	T_1 / °C	T_2 / °C	D_1 / (% · min ⁻¹)	T_2 / °C	D_2 / (% · min ⁻¹)	T_{max} / °C	D_{max} / (% · min ⁻¹)	T_F / °C
5	370.9	384.5	3.59	498.2	4.61	498.2	4.61	561.4
10	372.0	401.2	5.48	524.2	7.54	524.2	7.54	593.2
20	373.5	436.9	7.21	564.7	9.80	564.7	9.80	641.4

由表 5 可以看出,升温速率不仅影响煤粉挥发分的析出和燃烧,同时影响煤粉的燃烧速率。图 2 是以 FWO 模型为基础,确定的烟煤添加量与煤粉燃烧活化能 E_α 的关系^[10]。

表 6 为采用 FWO 方法计算的转化率 α 在 [0.2, 0.8] 的活化能。从表 6 可以看出,活化能 E_α

具有很好的线性相关系数, R^2 值为 0.95089 ~ 0.99997,证明结果是可靠的。随着烟煤加入量的增加,活化能分别为 133.94,122.22,97.52,85.11,85.04,78.03 kJ/mol。

煤粉活化能随着烟煤加入量的增加逐渐降低,这与煤粉中挥发分含量有关。煤粉挥发分含量增加,

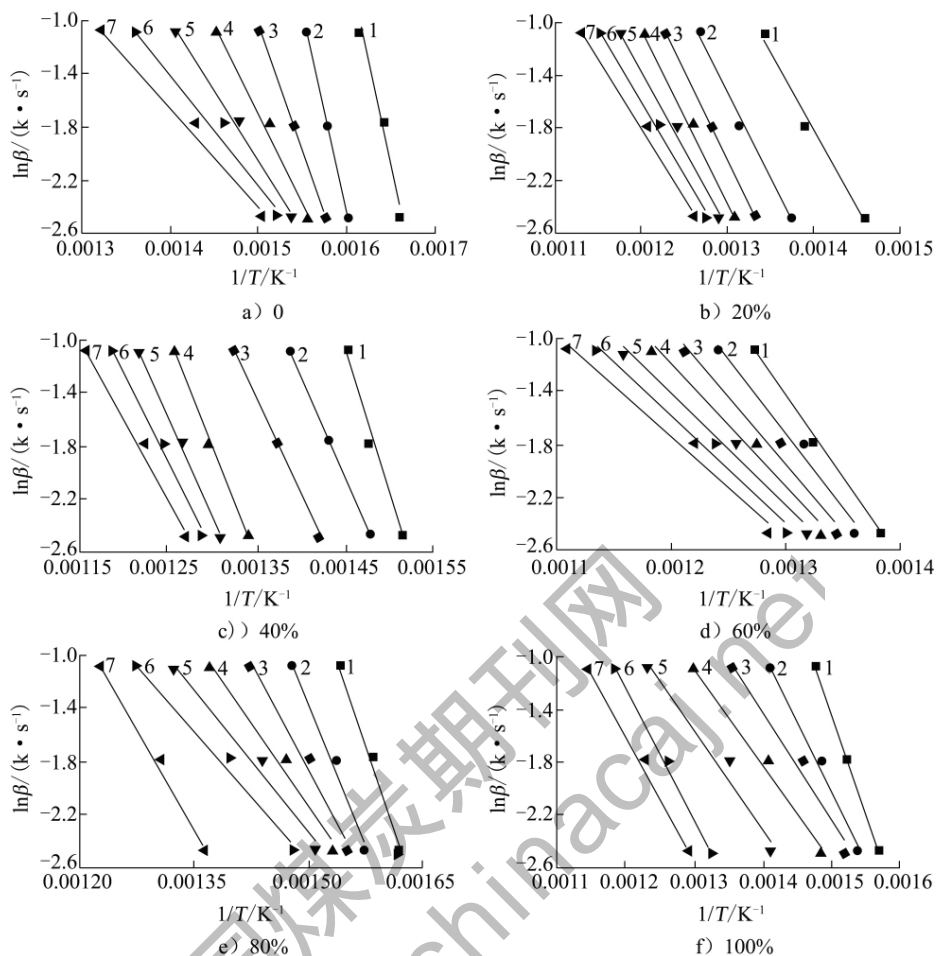


图2 $\ln\beta$ 与 $1/T$ 的线性关系

1— $a=0.2$; 2— $a=0.3$; 3— $a=0.4$; 4— $a=0.5$; 5— $a=0.6$; 6— $a=0.7$; 7— $a=0.8$

表6 FWO 模型分析不同失重率下的活化能

烟煤加入量/%	α	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2	烟煤加入量/%	α	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
0	0.2	241.01	0.95089	60	0.2	109.69	0.99698
	0.3	234.22	0.99863		0.3	98.51	0.95276
	0.4	143.91	0.99232		0.4	89.27	0.95728
	0.5	107.23	0.99419		0.5	82.34	0.96129
	0.6	83.46	0.99398		0.6	76.45	0.96118
	0.7	68.32	0.96382		0.7	71.46	0.95622
	0.8	59.46	0.97046		0.8	68.02	0.95464
	均值	133.94			均值	85.11	
20	0.2	170.22	0.98383	80	0.2	140.73	0.98790
	0.3	128.94	0.99752		0.3	112.87	0.96764
	0.4	122.01	0.99999		0.4	86.21	0.96028
	0.5	117.78	0.99600		0.5	78.52	0.98587
	0.6	115.54	0.99936		0.6	67.63	0.96795
	0.7	105.85	0.98766		0.7	56.59	0.96736
	0.8	95.22	0.97878		0.8	52.76	0.97523
	均值	122.22			均值	85.04	
40	0.2	109.84	0.99992	100	0.2	122.92	0.99997
	0.3	105.27	0.98741		0.3	85.04	0.98727
	0.4	104.70	0.99699		0.4	79.85	0.99538
	0.5	95.16	0.99227		0.5	75.76	0.98903
	0.6	93.19	0.97630		0.6	64.60	0.95760
	0.7	90.01	0.99296		0.7	59.43	0.95492
	0.8	84.51	0.99092		0.8	58.57	0.99041
	均值	97.52			均值	78.03	

煤粉活化能逐渐降低,这主要是因为煤粉挥发分含量越高,相同温度下析出的挥发分越多,挥发分体积分数越高,挥发分分子间碰撞越剧烈,普通分子更容易转化为活化分子,煤粉氧化燃烧越容易^[11]。活化能和烟煤配加量具有一定的数学关系,拟合结果与计算结果基本吻合,图3为烟煤添加量与煤粉活化能的关系。由图3可以看出,烟煤的配加量低于60%时,能够显著降低煤粉燃烧的活化能。

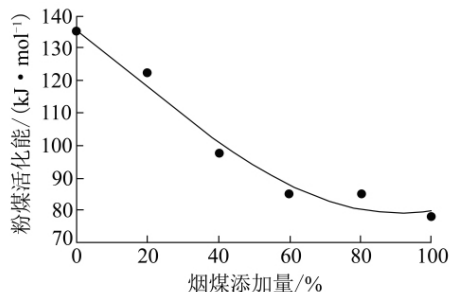


图3 烟煤添加量与煤粉活化能的关系

3 结 论

(1) 混煤燃烧过程是不同煤种燃烧历程共同作用的结果,其中烟煤对燃烧过程的促进作用使得混煤燃烧速率加快,燃烧初始温度降低,缩短了燃烧时间。

(2) 实验发现,尽管无烟煤及烟煤中含有许多易挥发的矿物质,但由于煤粉燃烧终点温度较低,矿物质的挥发量对煤粉燃烧率影响较小,矿物质主要集中于燃烧后的成渣中,故原煤灰分越大,终渣排量越多;

(3) 烟煤配加量为0,20%,40%,60%,80%,100%时,燃烧过程的平均活化能不断降低,即燃烧过程越容易进行,因而在实际应用中,可以通过在无烟煤中配加一定量的烟煤改善煤粉的燃烧性,提高贫瘦煤的利用量,对企业增产提效具有重要意义。

参考文献:

- [1] Smoot L D, Smith P J. Coal combustion and gasification [M]. New York: Plenum Press, 1985.
- [2] 缪缓钰, 蒋友新, 常捷. 分解炉用无烟煤的催化燃烧研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(1): 57-59.
- [3] 聂其红, 孙绍增, 李争起, 等. 褐煤煤粉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.
- [4] 张建良, 张曦东, 陈杉杉, 等. 利用热重法研究煤粉的燃烧[J]. 钢铁研究学报, 2009, 21(2): 6-10.
- [5] Xiao H M, Ma X Q, Lai Z Y. Iso-conversional kinetic analysis of co-combustion of sewage sludge with straw and coal[J]. Applied Energy, 2009, 86(9): 1741-1745.
- [6] Zou S P, Wu Y L, Yang M D, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer [J]. Bioresource Technol, 2010, 101(1): 359-365.
- [7] Boonchom B, Puttawong S. Thermodynamics and kinetics of the dehydration reaction of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Physica B: Condensed Matter, 2010, 405(9): 2350-2355.
- [8] 张洪. 矿物质对煤粉燃烧特性和反应动力学影响的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2009, 38(3): 455-456.
- [9] Chunxiang Chen, Xiaoqian Ma, Kai Liu. Thermogravimetric analysis of microalgae combustion under different oxygen supply concentrations [J]. Applied Energy, 2011, 88(9): 3189-3196.
- [10] SEO DONG KYUN, PARK SANG SH IN, HWANG JUNGHO, et al. Study of the pyrolysis of biomass using thermogravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 89(1): 66-73.
- [11] 刘仁生, 赵兵, 房连增, 等. 高炉喷吹煤粉的热解过程及其动力学规律 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14(6): 51-55.

科技部印发洁净煤技术科技发展“十二五”专项规划

为进一步贯彻落实《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》和《国家“十二五”科学和技术发展规划》,加快推动能源技术创新发展,科技部组织编制了《洁净煤技术科技发展“十二五”专项规划》。

《规划》提出的目标为:在煤炭提质与资源综合利用、高效洁净燃煤发电、煤基洁净燃料、高效燃煤与工业节能、队伍建设和平台建设等方面,突破重点基础和核心关键,开发出一批具有国际领先水平的新工艺、新技术,实现重大系统技术集成,为煤电、煤转化等重点示范工程和建设洁净煤技术战略性新兴产业提供技术支持,达到世界先进水平。