

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201612074

# 热重分析法研究煤粉燃烧过程动力学的 Arrhenius 方程修正式

杜瑞岭, 吴 铿, 巢昌耀, 徐大安, 张 黎, 张 兵

(钢铁冶金新技术国家重点实验室(北京科技大学), 100083 北京)

**摘 要:** 煤粉的燃烧过程常被作为能量的提供者应用于不同工业, 为研究升温速率对煤粉燃烧过程动力学的影响. 本文采用热重分析法对 20 °C/min, 25 °C/min, 30 °C/min 和 35 °C/min 升温速率下的煤粉燃烧过程进行分析. 结果表明: 随升温速率的提高, 煤粉燃烧过程有明显的热滞后现象. 根据煤粉燃烧过程的特点, 以反应速率曲线波谷对应的温度点, 将着火点到燃尽点的燃烧过程划分为两个阶段, 并分别采用界面化学反应模型和内扩散模型来描述相应阶段的动力学过程. 由所获得动力学参数可知, 不同升温速率下活化能  $E_{ai}$  和指前因子  $A_i$  的动力学补偿效应可表示为  $\ln A_i = aE_{ai} + b$ , 升温速率  $\beta$  对活化能  $E_{ai}$  的影响可表示为  $E_{ai} = \Delta E_a \ln \beta_i + E_{a0}$ . 随将常用的 Arrhenius 方程  $\ln k_i = -E_{a0}/RT + \ln A_0$  修正为  $\ln k_i = -E_{a0}/RT + \Delta E_a(a - 1/RT) \ln \beta_i + \ln A_0$  来描述升温速率  $\beta$  对煤粉燃烧过程反应速率常数  $k$  的影响. 而后, 采用 10 °C/min, 15 °C/min, 40 °C/min 和 45 °C/min 升温速率下的煤粉燃烧试验对 Arrhenius 方程修正式的外推性进行验证, 效果良好. 因此, Arrhenius 方程修正式不仅能很好地描述升温速率  $\beta$  对煤粉燃烧过程化学反应速率常数  $k$  的影响, 而且还具有一定的外推性.

**关键词:** 煤粉燃烧; 升温速率; Arrhenius 方程修正式; 动力学参数; 非等温体系

**中图分类号:** TQ530.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0367-6234(2017)11-0081-06

## A modified Arrhenius equation for studying the combustion kinetics of pulverized-coal by thermogravimetric analysis

DU Ruiling, WU Keng, CHAO Changyao, XU Daan, ZHANG Li, ZHANG Bing

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy (University of Science and Technology Beijing) 100083 Beijing, China)

**Abstract:** The combustion process of pulverized-coal is widely used in different industries as a supplier of energy. In order to investigate the influence of heating rate on the combustion kinetics of pulverized-coal, the study of combustion pulverized-coal at different heating rates (20 °C/min, 25 °C/min, 30 °C/min, and 35 °C/min) was conducted by thermogravimetric analysis. The results show that the entire combustion process indicates a thermal hysteresis phenomenon with heating rate increasing. According to the characteristics of the pulverized-coal combustion, the combustion process from ignition temperature to burnout temperature is divided into two regions according to the temperature where the reaction rate curve reaches the valley value. Then, interfacial chemical reaction model and internal diffusion model are successfully applied to describe the two regions of combustion process. The obtained corresponding kinetic parameters show that the kinetic compensation effect between activation energy  $E_{ai}$  and pre-exponential factor  $A_i$  for different heating rates is expressed as  $\ln A_i = aE_{ai} + b$  and the influence of heating rate  $\beta$  on activation energy  $E_{ai}$  can be described as  $E_{ai} = \Delta E_a \ln \beta_i + E_{a0}$ . Later, the Arrhenius equation ( $\ln k_i = -E_{a0}/RT + \ln A_0$ ) is modified as  $\ln k_i = -E_{a0}/RT + \Delta E_a(a - 1/RT) \ln \beta_i + \ln A_0$  to describe the influence of heating rate  $\beta$  on the rate constant  $k$  of pulverized-coal combustion. Finally, the extrapolation reliability of the modified Arrhenius equation is validated by the experimental data at different heating rates (10 °C/min, 15 °C/min, 40 °C/min, and 45 °C/min). Therefore, the modified Arrhenius equation is not only the most expedient way to depict the combustion kinetic at different heating rates, but also provides extrapolation reliability over a broad range.

**Keywords:** pulverized-coal combustion; heating rates; modified Arrhenius equation; kinetic parameters; non-isothermal system

煤粉燃烧过程常被作为能量的提供者应用于不同

工业<sup>[1]</sup>. 研究发现升温制度对煤粉燃烧过程有重要的影响. 然而, 前人关于升温速率对煤粉燃烧过程的影响主要是定性分析, 定量研究较少<sup>[2-3]</sup>. 参考文献[4]提出一种预测不同升温速率下煤粉热解过程动力学常数的

收稿日期: 2016-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(51274026)

作者简介: 杜瑞岭(1989—), 男, 博士研究生

通信作者: 吴 铿, wukeng@metall.ustb.edu.cn

方法. 其表达式为  $k_1/k_2 = (m_1/m_2)^n$ , 其中,  $k$  为热解反应速率常数,  $m$  为升温速率, 指数  $n$  为升温速率对煤热解反应速率的影响程度. 然而, 关系式只能简单计算  $k$  的平均值. 忽略温度对速率常数的影响, 没有给出速率常数  $k$  与温度和升温速率的关系式. 因此, 表达式不能直接用来描述煤粉燃烧动力学过程. 所以本文重点研究升温速率对煤粉燃烧过程动力学的影响.

在等温条件下, Arrhenius 方程常用来描述反应速率常数与温度之间的关系. 随着热分析动力学的发展, Arrhenius 方程被应用到非等温领域. 然而, 无

表 1 煤粉工业分析与元素分析结果

Tab.1 Proximate and ultimate analysis of pulverized-coal used in the experiment

| 试样   | 工业分析     |          |           |           | 元素分析     |          |          |            |          |
|------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|------------|----------|
|      | $M_{ad}$ | $A_{ad}$ | $V_{daf}$ | $FC_{ad}$ | $C_{ad}$ | $H_{ad}$ | $O_{ad}$ | $S_{t,ad}$ | $N_{ad}$ |
| 喷吹煤粉 | 3.01     | 7.91     | 16.55     | 72.53     | 77.85    | 4.08     | 5.69     | 0.46       | 1.00     |

表 2 煤粉粒度分布

Tab.2 Particle size distribution of pulverized-coal used in the experiment

| 试样   | >300 $\mu\text{m}$ | 150-300 $\mu\text{m}$ | 75-150 $\mu\text{m}$ | <75 $\mu\text{m}$ |
|------|--------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|
| 喷吹煤粉 | 0                  | 0.80                  | 29.45                | 69.75             |

实验仪器采用北京恒久科学仪器厂生产 HCT-1 综合热分析仪, 按照设定程序自动升温, 期间实验数据由计算机自动采集. 每次实验所用试样质量为  $10 \pm 0.2$  mg. 将煤粉试样放入到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 由室温  $25^\circ\text{C}$  以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $105^\circ\text{C}$  恒温 10 min, 以除去样品中的吸附水; 以不同的升温速率 ( $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $30^\circ\text{C}/\text{min}$  和  $35^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 加热到  $950^\circ\text{C}$ . 在整个实验过程中采用气流量  $150\text{ mL}/\text{min}$  的空气作为载气.

3.4 小结中为验证 Arrhenius 方程修正式在其它升温速率下的外推性, 又对升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $40^\circ\text{C}/\text{min}$  和  $45^\circ\text{C}/\text{min}$  煤粉燃烧过程进行实验.

## 2 结果与讨论

### 2.1 升温速率对煤粉燃烧过程的影响

本文采用热重分析法对实验数据进行分析处理, 图 1、2 分别给出不同升温速率下煤粉燃烧过程的转化率 ( $\alpha$ ) 和反应速率 ( $d\alpha/dT$ ) 曲线图. 其中, 反应速率曲线是转化率曲线的一次微分曲线.

根据实际应用情况, 本文主要研究从着火点到燃尽点 ( $T_i \sim T_b$ ) 的燃烧过程动力学. 由图 1、2 可知, 曲线形状相似, 随升温速率提高整个曲线向右偏移. 整个燃烧过程表现出明显的滞后性<sup>[8]</sup>. 从图 2 可看出, 每条反应速率曲线都有两个峰值和一个波谷<sup>[9]</sup>, 从燃烧反应宏观动力学方面入手, 现象被认为是由于反应机理和控速环节的改变而导致. 因

论采用哪种热力学分析方法 (如: 模型拟合法<sup>[5]</sup>, 等转化率法<sup>[6]</sup>, 分布活化能法 (DAEM)<sup>[7]</sup>), 在相同温度下活化能  $E_a$  和速率常数  $k$  都会随着升温速率  $\beta$  的变化而改变. 因此, 本文提出一个 Arrhenius 方程修正式来描述升温速率  $\beta$  对反应速率常数  $k$  的影响.

## 1 实验

实验过程中所用煤粉试样取自某钢铁厂 1# 高炉的喷吹煤粉, 其工业分析和元素分析见表 1, 粒度分布见表 2.

此, 以燃烧反应速率曲线中波谷值所对应温度点将燃烧过程中着火点到燃尽点的温度区间 ( $T_i \sim T_b$ ) 分为两个阶段, 结果见表 3. 由表 3 可知, 在非等温条件下, 不同升温速率下温度区间划分也不相同.

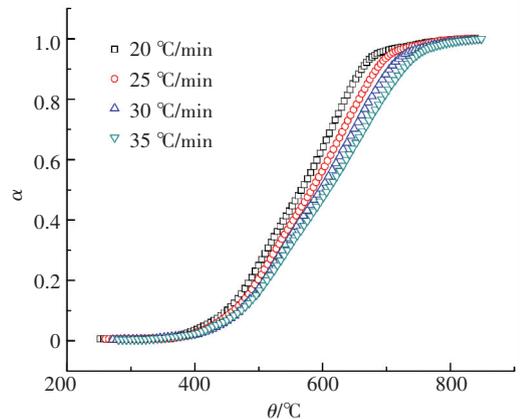


图 1 不同升温速率下的煤粉燃烧过程转化率曲线

Fig.1 Fractional conversion curves of pulverized-coal combustion at different heating rates

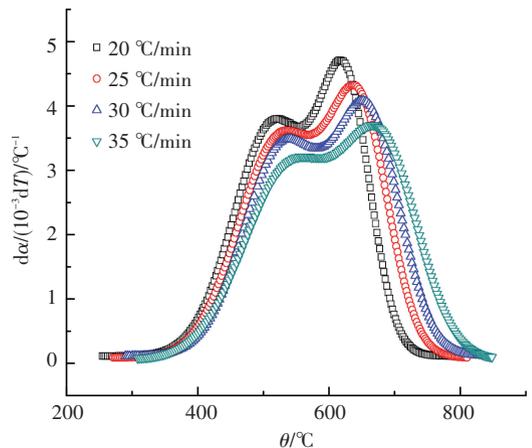


图 2 不同升温速率下的煤粉燃烧过程反应速率曲线 ( $d\alpha/dT$ )

Fig.2 Reaction rate curves of pulverized-coal combustion at different heating rates ( $d\alpha/dT$ )

表 3 不同升温速率下的反应温度区间、峰值温度、特征温度点

Tab.3 Reaction regions, peaks, and characteristic temperatures at different heating rates

| 升温速率/( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) | $T_i/^{\circ}\text{C}$ | 第一阶段/ $^{\circ}\text{C}$ | $T_1/^{\circ}\text{C}$ | $T_v/^{\circ}\text{C}$ | 第二阶段/ $^{\circ}\text{C}$ | $T_2/^{\circ}\text{C}$ | $T_b/^{\circ}\text{C}$ |
|--|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| 20                                     | 458                    | 458~555                  | 522                    | 555                    | 555~663                  | 617                    | 663                    |
| 25                                     | 461                    | 461~570                  | 536                    | 570                    | 570~693                  | 636                    | 693                    |
| 30                                     | 466                    | 466~580                  | 543                    | 580                    | 580~723                  | 650                    | 723                    |
| 35                                     | 469                    | 469~588                  | 555                    | 588                    | 588~739                  | 665                    | 739                    |

注:  $T_i$  为着火点温度,  $T_1$  为第一个峰值所对应温度,  $T_v$  为波谷所对应温度,  $T_2$  为第二个峰值所对应温度,  $T_b$  为燃尽温度。

第一阶段, 主要是挥发分的析出和燃烧过程<sup>[10]</sup>。例如: 液体和气体产物大量生成, 脱挥发分作用, 以及挥发分的燃烧过程。此外, 由表 3 可看出, 粉煤着火点温度  $T_i$  随升温速率增加而增加, 而不是一个常数。因此, 着火点温度不仅与煤的性能有关, 而且还受升温速率的影响。

第二阶段, 主要是焦炭的氧化过程。分为 3 个步骤: 空气中的氧扩散到碳表面, 碳和氧的表面化学反应, 气体反应产物的扩散过程<sup>[11]</sup>。随着反应进行, 温度逐渐升高, 化学反应速率逐渐加快并超过扩散速率。因此, 控速环节的改变是图 2 中出现双峰的主要原因。

## 2.2 Arrhenius 方程修正式

在无限小的时间范围内, 非等温过程被看成等温过程。其反应速率为

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

式中:  $f(\alpha)$  为反应模型;  $\alpha$  为转化率;  $t$  为时间, 单位是 s;  $k(T)$  为反应速率常数, 单位是  $\text{s}^{-1}$ ;  $T$  为温度, 单位是 K。

样品的转化率  $\alpha$  为

$$\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_{\text{final}}) \quad (2)$$

式中:  $m_0$  为样品初始质量, 单位是 g;  $m_t$  为样品在  $t$  时刻的质量, 单位是 g;  $m_{\text{final}}$  为样品最终反应的剩余质量, 单位是 g。

将 Arrhenius 方程  $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$  和升温速率的关系式  $dT = \beta dt$  代入到式(1)中。其近似积分式为<sup>[12]</sup>

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^{T_i} \frac{k}{\beta} dT = \int_{T_0}^{T_i} \frac{Ae^{-\frac{E_a}{RT}}}{\beta} dT \approx \frac{ART^2}{\beta E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式中:  $G(\alpha)$  为  $f(\alpha)^{-1}$  的积分式;  $E_a$  为活化能, 单位是  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A$  为指前因子, 单位是  $\text{s}^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数, 值为  $8.314 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ ;  $\beta$  为升温速率, 单位是  $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

在同一升温速率下, 升温速率  $\beta$  为一个定值。对式(3)取对数得

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

将动力学机理函数  $G(\alpha)$  代入到式(4)。根据  $\ln[G(\alpha)/T^2]$  与  $1/T$  的线性关系, 可求出相应的活化能和指前因子。

一般情况下, 不同升温速率下的活化能  $E_a$  和指前因子  $A$  之间存在着动力学补偿效应<sup>[13]</sup>, 为

$$\ln A_i = aE_{a_i} + b \quad (5)$$

式中下标  $i$  代表不同的升温速率。因此, 指前因子为  $A_i = \exp(aE_{a_i} + b)$ , Arrhenius 方程改写为

$$k_i = A_i e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}} = e^{aE_{a_i} + b} e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}} = e^{E_{a_i}(a - \frac{1}{RT}) + b} \quad (6)$$

参考文献[14]从分布活化能模型中推导出活化能  $E_a$  与升温速率  $\beta$  的关系式,  $d\beta/dT = \beta(2/T + E_a/RT^2)$ 。对其进行积分得  $E_a = RT \ln(T^2) - RT \ln(\beta)$ 。本文采用不同的动力学模型  $G(\alpha)$  来描述煤燃烧过程的相应动力学区间, 研究发现升温速率对活化能的影响可表示为  $E_{a_i} = \Delta E_a \ln \beta_i + E_{a_0}$ 。因此, 式(6)被修正为

$$k_i = e^{\Delta E_a(a - \frac{1}{RT}) \ln \beta_i} e^{aE_{a_0} + b} e^{-\frac{E_{a_0}}{RT}} = \beta_i^{\Delta E_a(a - \frac{1}{RT})} A_0 e^{-\frac{E_{a_0}}{RT}} \quad (7)$$

式中:  $A_0 = \exp(aE_{a_0} + b)$ , 根据  $\ln A_i$  和  $E_{a_i}$  与  $E_{a_0}$  和  $\ln \beta_i$  拟合曲线的斜率和截距可求出参数  $a$ 、 $b$ 、 $E_{a_0}$  和  $\Delta E_a$ 。与 Arrhenius 方程  $k_i(T) = A_i \exp(-E_{a_i}/RT)$  相比, 指前因子被修正为  $\ln A_i = a \Delta E_a \ln \beta_i + \ln A_0$ 。

对式(7)简化后取对数, 得 Arrhenius 方程修正式  $\ln k_i = -E_{a_0}/RT + \Delta E_a(a - 1/RT) \ln \beta_i + \ln A_0$ 。(8) 为简化  $k$  与  $\beta$  的关系式, 由式(7)得

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\beta_1^{\Delta E_a(a - \frac{1}{RT})}}{\beta_2^{\Delta E_a(a - \frac{1}{RT})}} = \left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)^{\Delta E_a(a - \frac{1}{RT})} \quad (9)$$

将式(9)与参考文献[4]中经验关系式  $k_1/k_2 = (m_1/m_2)^n$  相比可知, 指数  $n$  被修正为  $\Delta E_a(a - 1/RT)$ 。即在不同温度下反应速率常数  $k$  的平均值被修正成一个瞬时值。

## 2.3 相应动力学参数求解

粉煤燃烧过程属于气固多相反应。两个反应区间的反应机理不同, 如果只采用单一模型来拟合整个燃烧过程显然是不合理的<sup>[15]</sup>。因此本文采用分段的方法来拟合煤粉燃烧的动力学过程。在第一阶段, 由于温度相对较低, 反应产物较少, 气体反应物和生成物

易穿过固体产物层. 燃烧过程主要控速环节是化学反应过程. 因此, 第一阶段采用界面化学反应模型来进行拟合<sup>[16]</sup>. 随温度升高, 反应进行, 界面化学反应速率逐渐升高. 与此同时, 固体产物逐渐积累, 气体反应物和产物的扩散过程受到阻碍. 控速环节由界面化学反应变为扩散过程. 因此, 第二阶段采用内扩散模型来进行拟合. 对应的机理函数见表 4.

表 4 两个反应阶段的动力学机理函数

Tab.4 Kinetic mechanism functions for two reaction regions

| 反应阶段 | $f(\alpha)$                                     | $G(\alpha)$                                      |
|------|---|--|
| 第一阶段 | $f_1(\alpha) = 3(1-\alpha)^{2/3}$               | $G_1(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{1/3}$             |
| 第二阶段 | $f_2(\alpha) = 3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$ | $G_2(\alpha) = 1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$ |

根据表 3 中对应的温度区间和表 4 中相应的动力学机理函数, 将不同反应区间的实验点依据式(4)进行拟合, 结果见图 3、4.

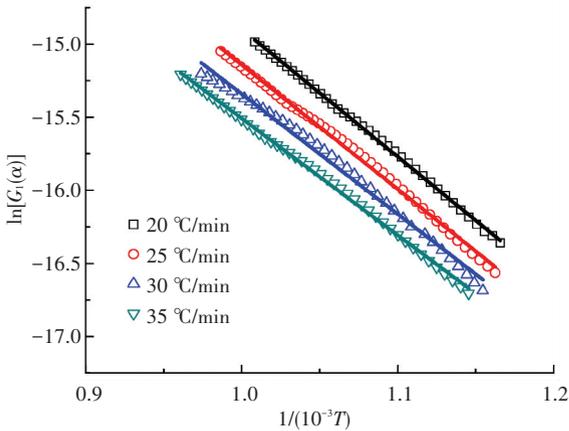


图 3 不同升温速率下第一阶段的拟合曲线

Fig.3 Model fitting curves for first region at different heating rates

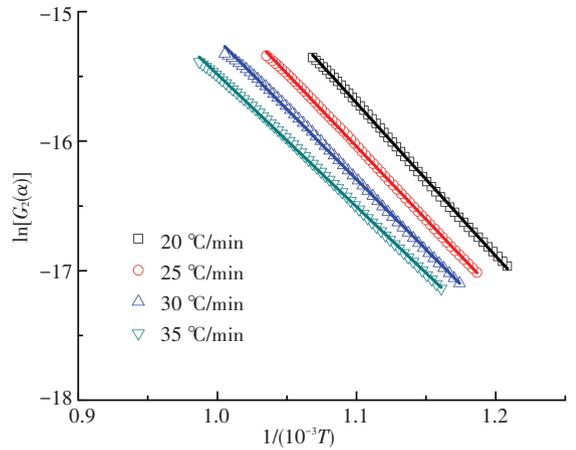


图 4 不同升温速率下第二阶段的拟合曲线

Fig.4 Model fitting curves for second region at different heating rates

从图 3、4 中可看出, 实验点的线性关系很好. 由表 5 可知, 所有的相关系数均超过 0.99. 这表明, 界面化学反应模型和内扩散模型能很好地描述煤粉燃烧的两个反应阶段. 根据图 3、4 中拟合直线的斜率  $K$  和截距  $C$ , 求得相应的活化能  $E_a = -RK$  和指前因子  $A = -\beta K \exp(C)$ , 结果见表 5.

由表 5 可知, 在相同控速环节内, 活化能随升温速率增加而减小. 煤燃烧过程中存在着许多放热反应. 在非等温条件下, 升温速率越快, 单位温度内积累的热量越多. 因此, 快速升温能促进燃烧反应, 致使活化能随升温速率提高而降低<sup>[17]</sup>. 升温速率对活化能  $E_a$  和指前因子  $A$  有重要的影响. 使得反应速率常数  $k$  随升温速率  $\beta$  的变化而改变.

根据表 5 中的数据, 将不同阶段的  $E_{ai}$  和  $\ln A_i$  与  $E_{ai}$  与  $\ln \beta_i$  分别进行拟合, 结果见图 5、6.

表 5 不同升温速率下的活化能和指前因子

Tab.5 Activation energies and pre-exponential factors at different heating rates

| 升温速率/(°C/min) | 第一阶段                        |                    |         | 第二阶段                        |                    |         |
|---------------|-----------------------------|--------------------|---------|-----------------------------|--------------------|---------|
|               | $E_{a1}/(J \cdot mol^{-1})$ | $A_1/s^{-1}$       | $r_1^2$ | $E_{a2}/(J \cdot mol^{-1})$ | $A_2/s^{-1}$       | $r_2^2$ |
| 20            | $7.26 \times 10^4$          | $3.48 \times 10^1$ | 0.999 1 | $9.81 \times 10^4$          | $2.58 \times 10^2$ | 0.999 6 |
| 25            | $7.07 \times 10^4$          | $2.55 \times 10^1$ | 0.996 7 | $9.36 \times 10^4$          | $1.22 \times 10^2$ | 0.999 8 |
| 30            | $6.84 \times 10^4$          | $1.72 \times 10^1$ | 0.991 6 | $9.01 \times 10^4$          | $6.79 \times 10^1$ | 0.999 1 |
| 35            | $6.64 \times 10^4$          | $1.25 \times 10^1$ | 0.998 3 | $8.51 \times 10^4$          | $3.14 \times 10^1$ | 0.999 4 |

图 5、6 中实验点的线性关系良好. 由表 6 可知, 拟合曲线的相关系数都超过 0.97. 表明不同升温速率下活化能与指前因子的动力学补偿效应可表示为  $\ln A_i = aE_{ai} + b$ , 升温速率对活化能的影响可表示为  $E_{ai} = \Delta E_a \ln \beta_i + E_{a0}$ . 由拟合曲线的斜率和截距求得相应参数  $a$ 、 $b$ 、 $\Delta E_a$  和  $E_{a0}$ , 结果见表 6. 将表 6 中相应动力学参数代入式(8), 得到不同温度区间反应速率常数  $k_i$  的表达式, 见表 7.

将表 7 中 Arrhenius 方程修正式与等温下的 Arrhenius 方程 ( $k_i(T) = A_i \exp(-E_{ai}/RT)$ ) 对比可

知, 在非等温条件下, Arrhenius 方程修正式中反应速率常数  $k_i$  是温度  $T$  与升温速率  $\beta$  的二元函数. 因此, 在非等温条件下将升温速率  $\beta$  引入到 Arrhenius 方程中是非常有必要的.

### 2.4 不同升温速率下的外推性

采用 10 °C/min、15 °C/min、40 °C/min 和 45 °C/min 升温速率下的煤粉燃烧过程数据, 来验证 Arrhenius 方程修正式  $\ln k_i = -E_{a0}/RT + \Delta E_a(a - 1/RT) \ln \beta_i + \ln(A_0)$  的外推性. 不同升温速率下的特征温度点见表 8.

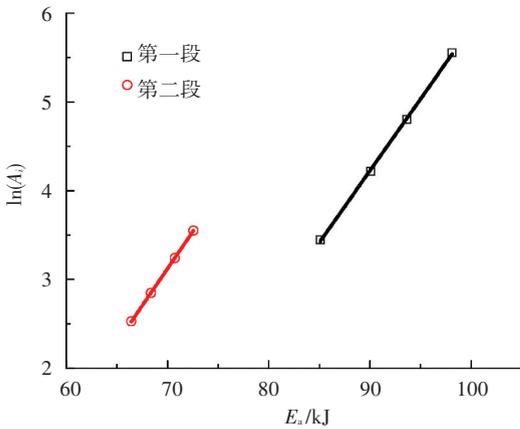


图 5 活化能和指前因子之间的动力学补偿效应

Fig.5 Kinetic compensation effect between activation energy and pre-exponential factor

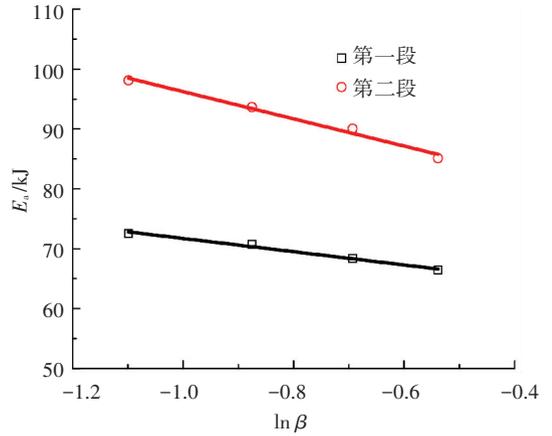


图 6 升温速率与活化能之间的关系

Fig.6 Relationship between heating rate and activation energy

表 6 不同反应阶段相应的动力学参数和相关系数

Tab.6 Corresponding parameters and correlation coefficients for different regions

| 温度区间 | $\ln A_i = aE_{a_i} + b$ |        |         | $E_{a_i} = \Delta E_a \ln \beta_i + E_{a0}$    |  |         |
|------|--------------------------|--------|---------|--|--|---------|
|      | $a$                      | $b$    | $r_3^2$ | $\Delta E_a / (\text{J} \cdot \text{md}^{-1})$ | $E_{a0} (\text{J} \cdot \text{md}^{-1})$ | $r_4^2$ |
| 第一阶段 | $1.67 \times 10^{-4}$    | -8.56  | 0.999   | $-1.11 \times 10^4$                            | $6.06 \times 10^4$                       | 0.983   |
| 第二阶段 | $1.62 \times 10^{-4}$    | -10.34 | 0.999   | $-2.27 \times 10^4$                            | $7.35 \times 10^4$                       | 0.979   |

表 7 不同温度区间反应速率常数  $k_i$  的表达式

Tab.7 Functions of the rate constant  $k_i$  for two regions

| 反应区间 | 反应速率常数 $k_i / \text{s}^{-1}$   |
|------|--|
| 第一阶段 | $\ln k_1 = -6.06 \times 10^4 / RT - 1.10 \times 10^4 \times (1.67 \times 10^{-4} - 1/RT) \ln \beta_i + 1.78$ |
| 第二阶段 | $\ln k_2 = -7.35 \times 10^4 / RT - 2.27 \times 10^4 \times (1.62 \times 10^{-4} - 1/RT) \ln \beta_i + 1.76$ |

表 8 不同升温速率下粉煤燃烧过程的特征温度

Tab.8 Characteristic temperatures of pulverized-coal combustion at different heating rates

| 升温速率/ $(^\circ\text{C}/\text{min})$ | $T_i / ^\circ\text{C}$ | $T_1 / ^\circ\text{C}$ | $T_v / ^\circ\text{C}$ | $T_2 / ^\circ\text{C}$ | $T_b / ^\circ\text{C}$ |
|-------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 10                                  | 446                    | 501                    | 531                    | 585                    | 620                    |
| 15                                  | 451                    | 510                    | 543                    | 603                    | 642                    |
| 20                                  | 458                    | 522                    | 555                    | 617                    | 663                    |
| 25                                  | 461                    | 536                    | 570                    | 636                    | 693                    |
| 30                                  | 466                    | 543                    | 580                    | 650                    | 723                    |
| 35                                  | 469                    | 555                    | 588                    | 665                    | 739                    |
| 40                                  | 473                    | 562                    | 596                    | 672                    | 748                    |
| 45                                  | 476                    | 570                    | 605                    | 680                    | 757                    |

从表 8 中发现, 升温速率对着火点温度  $T_i$ 、波谷所对应温度  $T_v$  和燃尽点温度  $T_b$  的影响可表示为  $T = T_0 + \Delta T \ln \beta_i$ . 根据拟合结果求得相应的参数, 见表 9.

表 9 特征温度的拟合结果

Tab.9 Fitting results of characteristic temperatures

| 分段点温度 | $T_0 / ^\circ\text{C}$ | $\Delta T / ^\circ\text{C}$ | $r^2$ |
|-------|------------------------|-----------------------------|-------|
| $T_i$ | 480.4                  | 20.2                        | 0.985 |
| $T_v$ | 615.4                  | 50.3                        | 0.982 |
| $T_b$ | 785.7                  | 99.0                        | 0.973 |

由表 9 可知, 拟合曲线的相关系数均超过 0.97.

表明关系式  $T = T_0 + \Delta T \ln \beta_i$ , 能够用来描述升温速率对分段点温度的影响, 进而可知不同升温速率下温度区间的划分. 结合表 7 能直接预测不同升温速率不同温度下反应速率常数  $k$  的值.

用表 4 中的机理函数根据式 (4) 对升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $40^\circ\text{C}/\text{min}$  和  $45^\circ\text{C}/\text{min}$  下煤粉燃烧过程的实验点进行拟合, 进而求得相应的活化能  $E_{a_i}$  和指前因子  $A_i$ . 随后, 分别从两个温度区间各选取一个温度点  $500^\circ\text{C}$  和  $610^\circ\text{C}$  来对比反应速率常数  $k_i$  的实验值和预测值. 然后, 应用不同升温速率下的活化能和指前因子, 根据 Arrhenius 方程 ( $k_i(T) = A_i \exp(-E_{a_i}/RT)$ ) 计算出反应速率常数  $k$  在温度  $500^\circ\text{C}$  和  $610^\circ\text{C}$  的实验值见表 10.

表 10 不同升温速率下的反应速率常数  $k_i / \text{s}^{-1}$

Tab.10 Reaction rate constants at different heating rates  $k_i / \text{s}^{-1}$

| 升温速率 $\beta / (^\circ\text{C}/\text{min})$ | $500^\circ\text{C}$   | $610^\circ\text{C}$   |
|--|-----------------------|-----------------------|
| 10   | $4.85 \times 10^{-4}$ | $5.55 \times 10^{-4}$ |
| 15   | $4.50 \times 10^{-4}$ | $4.53 \times 10^{-4}$ |
| 20   | $4.35 \times 10^{-4}$ | $4.05 \times 10^{-4}$ |
| 25   | $4.24 \times 10^{-4}$ | $3.52 \times 10^{-4}$ |
| 30   | $4.14 \times 10^{-4}$ | $3.19 \times 10^{-4}$ |
| 35   | $4.06 \times 10^{-4}$ | $2.90 \times 10^{-4}$ |
| 40   | $4.11 \times 10^{-4}$ | $2.54 \times 10^{-4}$ |
| 45   | $3.91 \times 10^{-4}$ | $2.43 \times 10^{-4}$ |

根据表 7 中 Arrhenius 方程表达式, 直接计算出相应温度 ( $500^\circ\text{C}$  和  $610^\circ\text{C}$ ) 下反应速率常数  $k$  与升温速率  $\beta$  的预测曲线. 图 7 为反应速率常数实验值和预测曲线的对比图. 其中, 图例点代表实验值, 实线代表 Arrhenius 方程修正式的预测曲线.

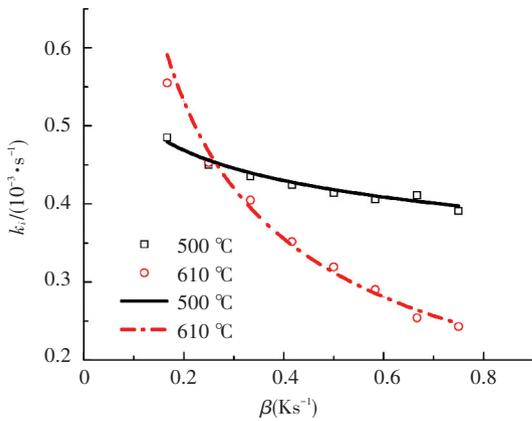


图 7 反应速率常数实验值和预测值的对比

Fig.7 Comparison results between experimental data and predicted curves of reaction rate constants

从图 7 可看出,反应速率常数  $k$  值随升温速率  $\beta$  的增大而减小,且反应速率常数实验值与预测曲线具有良好的一致性。表明 Arrhenius 方程修正式对其他升温速率下具有良好的外推性。因此,只要有 3 组不同升温速率下煤粉燃烧过程的实验数据就能求得不同反应区间的 Arrhenius 方程修正式,进而求出不同温度不同升温速率下的反应速率常数。

### 3 结 论

在非等温热分析动力学过程中,本文给出一个 Arrhenius 方程的修正式来描述升温速率  $\beta$  对煤粉燃烧过程反应速率常数  $k$  的影响。

1) 随着升温速率增加,煤粉燃烧过程表现出明显的热滞后现象。根据煤粉燃烧过程的特点,以反应速率曲线达到波谷时对应的温度点,将着火点到燃尽点的燃烧过程从划分为两个阶段。随后,根据两个阶段的特点,分别采用界面化学反应模型和内扩散模型来描述相应的动力学过程。结果表明,实验数据与模型拟合的线性关系良好,所有相关系数均超过 0.99。

2) 为描述升温速率对煤粉燃烧过程动力学的影响,本文给出一个 Arrhenius 方程的修正式  $\ln k_i = -E_{a0}/RT + \Delta E_a(a - 1/RT)\ln \beta_i + \ln A_0$ 。其中,动力学参数  $a$ 、 $\Delta E_a$ 、 $E_{a0}$  和  $A_0$  可由 3 组不同升温速率下的实验值求得。研究表明修正的 Arrhenius 方程不仅能很好地描述升温速率对反应速率常数  $k$  的影响,而且还具有一定的外推性。

### 参考文献

[1] WU Keng, DING Rucai, YANG Sen, et al. Research on unconsumed fine coke and pulverized coal of BF dust under different PCI rates in BF at Capital Steel Co. [J]. ISIJ International, 2010, 50 (3): 390-395. DOI: 10.2355/isijinternational.50.390.

[2] BORREGO A G, OSÓRIO E, CASAL M D, et al. Coal char combustion under a CO<sub>2</sub>-rich atmosphere: implications for pulverized coal injection in a blast furnace [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(11): 1017-1024. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.03.012.

[3] LEMAIRE R, BRUHIER C, MENAGE D, et al. Study of the high heating rate devolatilization of a pulverized bituminous coal under

oxygen-containing atmospheres [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2015, 114:22-31. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.04.008.

[4] YU Juan, ZHANG Mingchuan. A simple method for predicting the rate constant of pulverized-coal pyrolysis at higher heating rate [J]. Energy & Fuels, 2003, 17: 1085-1090. DOI: 10.1021/ef020281r.

[5] SUN Xiaoyan, YIN Shumei, WANG Hongyuan, et al. Effect of the addition of cornstalk to coal powder/coal tar combustion [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 109(2): 817-823. DOI: 10.1007/s10973-011-1769-1.

[6] 许桂英, WATKINSON A P, ELLIS N, 等. 亚麻纤维热解动力学的“model free”法和 Coats-Redfern 模型拟合法研究[J]. 化工学报, 2010, 09: 2480-2487.

XU Guiying, WATKINSON A P, ELLIS N, et al. Kinetic study on thermal decomposition of flax fibers with model-free and Coats-Redfern model fitting kinetic approaches [J]. CIESC Journal, 2010 (9): 2480-2487.

[7] MIURA K C. A new and simple method to estimate  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the Distributed Activation Energy Model from three sets of experimental data [J]. Energy & Fuels, 1995, 9: 302-307.

[8] KOCABAS Z Ö, OKYAY A F, YÜRÜM Ö Y. Combustion characteristics of Turkish hazelnut shell biomass, lignite coal, and their respective blends via thermogravimetric analysis [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119: 1723-1729. DOI: 10.1007/s10973-014-4348-4.

[9] KÖK M V. An investigation into the combustion curves of lignites [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 64: 1319-1323. DOI: 10.1023/A:1011586105543.

[10] KOK M V. Simultaneous thermogravimetry-calorimetry study on the combustion of coal samples: Effect of heating rate [J]. Energy Conversion and Management, 2012, 53(1): 40-44. DOI: 10.1016/j.enconman.2011.08.005.

[11] XU Zhijie, SUN Xin, KHALEEL M A. A generalized kinetic model for heterogeneous gas-solid reactions [J]. Journal of Chemical Physics, 2012, 137(7): 8653-8660. DOI: 10.1063/1.4740242.

[12] VLAEV L T, MARKOVSKA I G, LYUBCHEV L A. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk [J]. Thermochimica Acta, 2003, 406: 1-7. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00222-3.

[13] WANG Guangwei, ZHANG Jianliang, SHAO Jiugang, et al. Characterisation and model fitting kinetic analysis of coal/biomass co-combustion [J]. Thermochimica Acta, 2014, 591: 68-74. DOI: 10.1016/j.tca.2014.07.019.

[14] 刘旭光, 李保庆. 分布活化能模型的理论分析及其在半焦化模拟蒸馏体系中的应用[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(1): 54-59.

LIU Xuguang, LI Baoqing. Theoretical elucidation of distributed activation energy model and its applications in char gasification and simulation distillation systems [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(1): 54-59.

[15] 巢昌耀, 吴铿, 杜瑞岭, 等. 煤粉与半焦的混合燃烧特性及动力学分析[J]. 工程科学学报, 2016, 38(11): 1532-1538. DOI: 10.13374/j.issn2095-9389.2016.11.004.

CHAO Changyao, WU Keng, DU Ruiling, et al. Combustion characteristics and kinetic analysis of pulverized coal and semicoke [J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(11): 1532-1538. DOI: 10.13374/j.issn2095-9389.2016.11.004.

[16] MAITRA S, BANDYOPADHYAY N, DAS S, et al. Non-Isothermal decomposition kinetics of alkaline earth metal carbonates [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(4): 1299-1303. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01607.x.

[17] LIU Xiang, CHEN Meiqian, WEI Yuanhang. Kinetics based on two-stage scheme for co-combustion of herbaceous biomass and bituminous coal [J]. Fuel, 2015, 143: 577-585. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.11.085.