

# 富氧条件下煤燃烧特性的热重分析实验研究

刘国伟, 董 芃, 韩亚芬, 别如山

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 150001 哈尔滨, zhenliuguowei@126.com)

**摘 要:** 为研究氧气浓度变化对煤燃烧特性的影响规律, 利用热重分析对4种煤样在不同氧气体积浓度(21%、30%、40%、70%、100%)条件下的燃烧特性进行实验研究, 根据实验结果分析氧气浓度对不同煤样燃烧动力学参数的影响. 结果表明: 随着氧气浓度的增大, 煤样的着火温度及燃烬温度均呈下降趋势, 且燃烬温度相对于着火温度下降得更快, 煤粉着火时间提前且燃烧时间缩短, 最大失重速率增大; 煤粉燃烧符合一级反应规律; 随着氧气浓度的增大, 煤种的表现活化能增大, 频率因子也增大, 且从褐煤到无烟煤, 表现活化能增大的幅度越来越大.

**关键词:** 氧气浓度; 燃烧特性; 热重分析; 动力学参数

中图分类号: TK227

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)01-0104-05

## Experimental study on combustion characteristics of coals under enriched-oxygen condition by thermo-gravimetric analysis

LIU Guo-wei, DONG Peng, HAN Ya-fen, BIE Ru-shan

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China, zhenliuguowei@126.com)

**Abstract:** Four different coals have been used to study the effects of oxygen concentration on coal combustion characteristics under different oxygen volume concentration (21%、30%、40%、70%、100%) by thermo-gravimetric analysis experiments. The results show: with the oxygen concentration increases, the ignition and burn-out temperatures of coal decrease and the burn-out temperature decreases faster; The ignition time brings forward, the combustion time shortens and the maximum weight-loss rate increases; The combustion of pulverized coals complies with the rule of one-rank reaction; The apparent activation energy and frequency factors of coals increase, and from brown coal to anthracite, the magnitude of apparent activation energy increases faster.

**Key words:** oxygen concentration; combustion characteristics; thermo-gravimetric analysis; kinetics parameters

煤粉是电站锅炉的主要燃料, 但电站锅炉在其点火和低负荷运行时, 往往需要消耗大量的燃料油, 使锅炉的运行成本大大增加; 因此, 研究人员一直都在积极寻找更经济实用的燃油替代技术. 近年来, 随着新型氧气制备工艺的出现和发展, 尤其是膜富氧技术的发展<sup>[1]</sup>, 富氧燃烧技术逐渐被推广<sup>[2-3]</sup>. 实践证明, 膜法富氧助燃对所有燃料和绝大多数工业锅炉均适用并且有很好的效果<sup>[4]</sup>. 研究煤在富氧条件下的燃烧特性, 不论对发展煤的富氧燃烧技术还是煤的富氧点火技术都

具有十分重要意义.

为了能更准确预测煤的燃烧性能, 人们不断开发出新的测试技术. 近年来, 热重分析法在研究煤的可燃性能及氧化反应性能方面有了广泛应用<sup>[5-8]</sup>. 热重分析法可以在煤燃烧的过程中连续测量得到温度、质量等多种信息, 具有测量准确、可重复性好及可在消除外扩散的影响下操作等优点, 已成为研究煤燃烧动态特性的有力工具, 用于指导大型电站锅炉及燃烧装置的工程设计<sup>[9]</sup>. 而热重分析是一项规范性很强的实验, 只有在相同实验条件下测定不同煤种的热重曲线, 才能分析比较各种煤的燃烧特性<sup>[10]</sup>. 本文采用热重分析法研究了氧浓度变化对褐煤、烟煤、贫煤、无烟煤燃

收稿日期: 2009-08-30.

作者简介: 刘国伟(1982—), 男, 博士研究生;

别如山(1965—), 男, 教授, 博士生导师.

烧特性的影响.

## 1 实验工况

由于实验条件、试样粒径等因素对热重分析的实验结果有很大的影响, 为了获得精确的结果, 本实验采用相同的实验工况对不同的煤粉进行试验. 实验工况如下: 样品粒径: 74 ~ 150  $\mu\text{m}$ ; 气体流量: 60 mL/min; 升温速率: 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 试样质量:  $(8 \pm 0.1)\text{mg}$ . 而 4 种煤的工业分析结果列于表 1.

表 1 实验煤样工业分析 %

煤种	$w$ (水份)	$w$ (灰份)	$w$ (挥发份)	$w$ (固定碳)
贫煤	1.15	23.49	11.70	63.66
烟煤	0.95	32.99	22.52	43.54
无烟煤	1.16	18.91	9.18	70.75
褐煤	0.98	8.60	46.96	43.46

## 2 实验结果及分析

### 2.1 热重实验曲线分析

不同煤种热重曲线会有很大的不同, 而同一煤种改变氧气的浓度, 热重曲线也会发生变化. 图 1 ~ 9 为 4 种煤的失重 (TG) 曲线和失重速率 (DTG) 曲线, 从图中可以看出, 随着氧气浓度的增加, 4 种煤燃烧的 TG 和 DTG 曲线都移向低温区, 且煤样的最大失重速率增大. 从曲线形状来看, 由于煤中少量水分的蒸发, 烟煤、贫煤及无烟煤的 TG 曲线首先显示微小的失重现象; 而随着温度的升高, 煤样通常会产生增重现象, 而且随着氧气浓度的增加煤样的增重现象会相对明显, 表现在 TG 曲线上是曲线有上升的趋势, 其原因是由于煤粉外表面和孔隙内表面对气体的物理和化学吸附作用. 褐煤的 TG 曲线没有出现增重现象, 主要是因为褐煤中挥发份含量很高, 随着温度的升高, 挥发份的析出速度大于煤粉对气体的吸附速度.

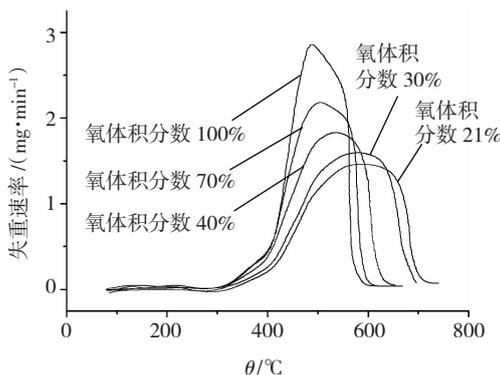


图 2 烟煤在不同氧气浓度条件下燃烧的失重速率曲线

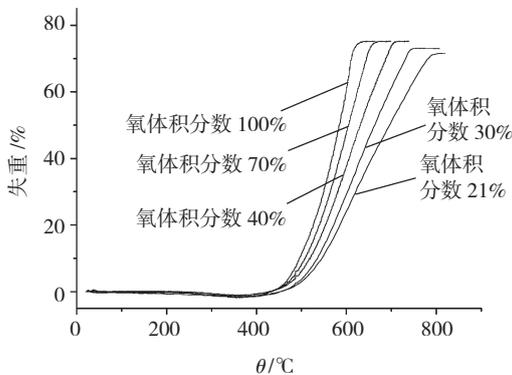


图 3 贫煤在不同氧气浓度条件下燃烧的失重曲线

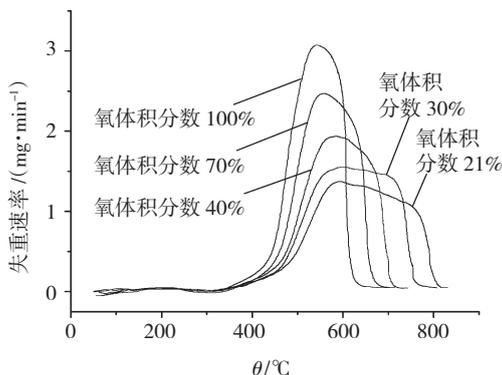


图 4 贫煤在不同氧气浓度条件下燃烧的失重速率曲线

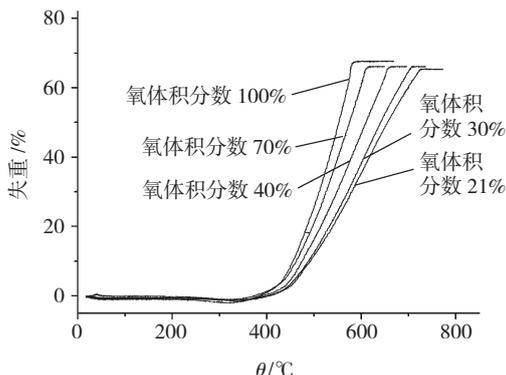


图 1 烟煤在不同氧气浓度条件下燃烧的失重曲线

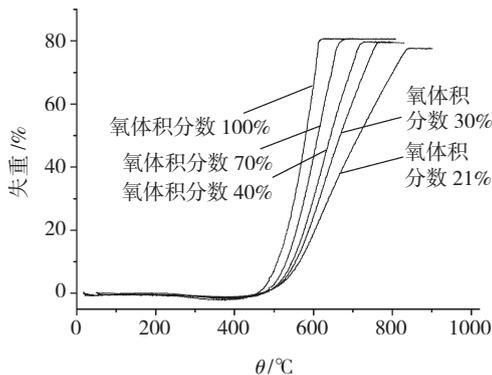


图 5 无烟煤在不同氧气浓度条件下燃烧的失重曲线

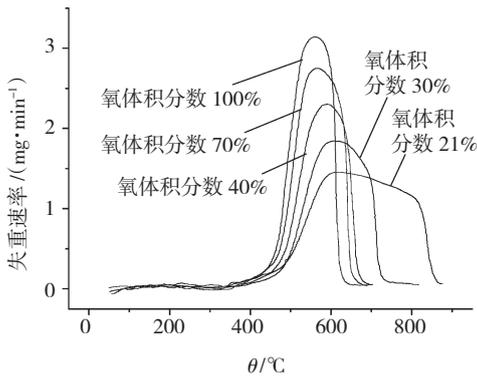


图6 无烟煤在不同氧气浓度条件下燃烧的失重速率曲线

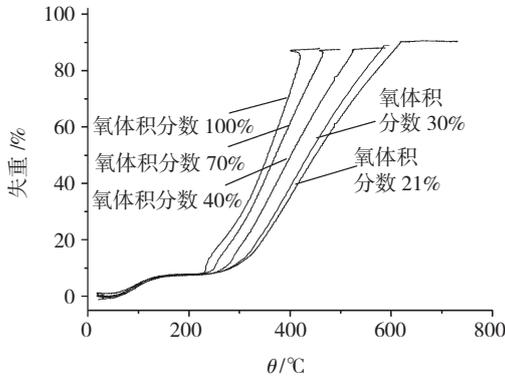


图7 褐煤在不同氧气浓度条件下燃烧的失重曲线

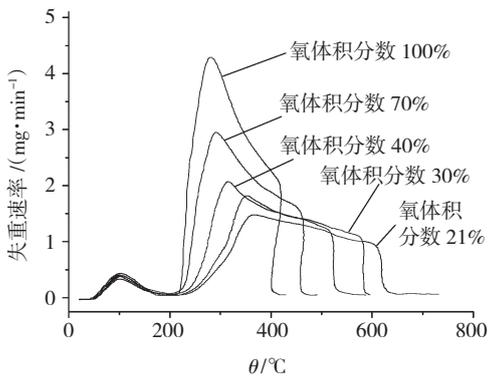


图8 褐煤在不同氧气浓度条件下燃烧的失重速率曲线

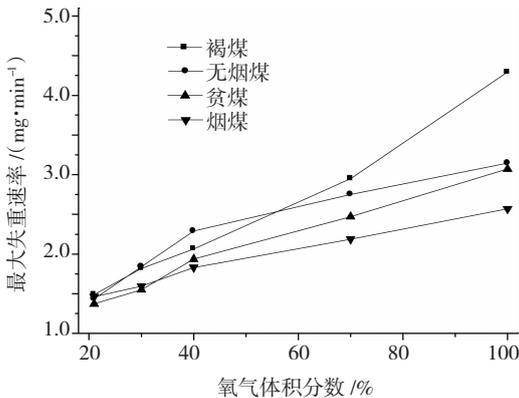


图9 4种煤在不同氧气浓度条件下燃烧的最大失重速率曲线

### 2.2 氧气浓度变化对着火温度、峰值温度及燃烬温度的影响

煤燃烧实验中着火点和燃烬点的确定有很多种方法,本文采用常用的 TG-DTG 法.在 DTG 曲线上过峰值作垂线与 TG 曲线交于一点,过该点作 TG 曲线的切线,该切线与失重开始平行线的交点所对应的温度定义为着火温度,与失重基本结束平行线的交点所对应的温度定义为燃烬温度.峰值温度是指煤燃烧过程中质量损失最大点,也就是 DTG 曲线上最大失重率点的温度.实验所用 4 种煤粉的着火温度、峰值温度及燃烬温度随氧气浓度变化的曲线分别如图 10~12 所示.

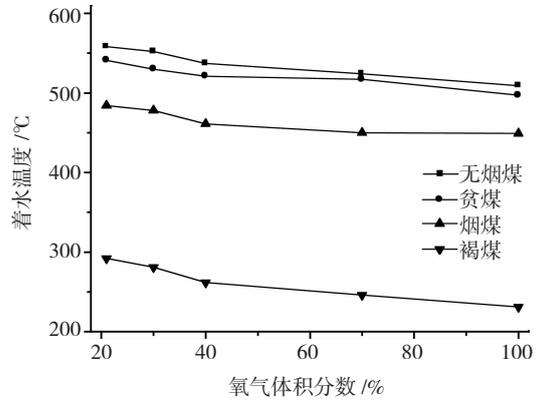


图10 氧气浓度对4种煤着火温度的影响

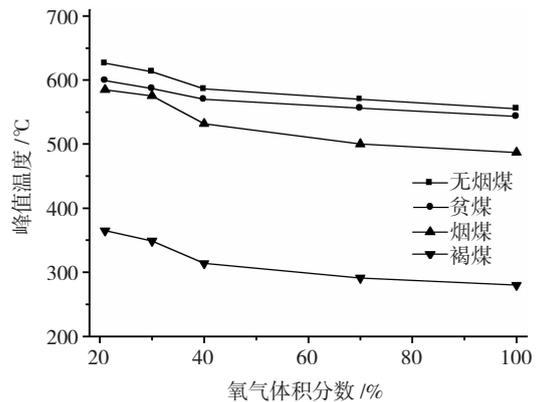


图11 氧气浓度对4种煤峰值温度的影响

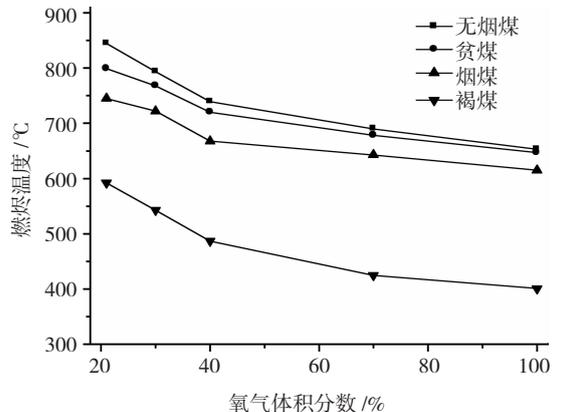


图12 氧气浓度对4种煤燃烬温度的影响

从图10中可以看出,褐煤的着火温度最低,主要是褐煤含有大量的挥发分,挥发份在较低温度下便析出燃烧,而无烟煤含有的挥发份少,挥发份燃烧所产生的热量也少,远远不足以使煤粉着火,因而着火延迟.从不同煤种的着火温度可以定性判断煤种燃烧的难易程度,对于褐煤、烟煤、贫煤和无烟煤来讲,着火的难易程度由易到难依次为褐煤、烟煤、贫煤和无烟煤.

综合图10~12可知,随着氧气体积的增加,4种煤样的着火温度、峰值温度、燃尽温度均呈下降趋势.燃尽温度的下降幅度较着火温度更大,说明增加氧气浓度可使煤粉的燃烧在较低的温度区完成,燃烧时间也会缩短.即随着氧气体积浓度的增加,在较低温度条件下就能保证煤粉的稳定燃烧.

### 3 燃烧动力学参数求取与比较

本文采用 Coats-Redfern 积分法对煤的表观活化能及频率因子等燃烧动力学参数进行计算<sup>[11-13]</sup>.由阿累尼乌斯定律:初始质量为  $m_0$  的样品在程序控制下升温发生分解反应,在某一时间  $t$ ,质量变为  $m$ ,则其分解速率可表示为

$$\frac{da}{dt} = kf(a)f(p_{O_2}). \quad (1)$$

式中:

$$k = k_0 \exp(-E/(RT));$$

$$f(a) = (1-a)^n;$$

$$a = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_\infty)} \times 100\%,$$

$a$  为可燃质分解程度;  $m_\infty$  为试样的最终质量;  $k_0$  为频率因子;  $E$  为活化能;  $R$  为气体反应常数;  $t$  为时间;  $T$  为 K 氏温度;  $n$  为反应级数;  $f(a)$  为与煤反应份额有关的函数;  $f(p_{O_2})$  是与氧分压有关的函数.在本文的研究中,可认为燃烧过程中氧气分压基本不变,即  $f(p_{O_2})$  为常数.

燃烧反应的升温速率  $\beta = dT/dt$ , 带入式(1)并进行积分变换,得到:

$n \neq 1$  时,

$$\ln \left| \frac{[1 - (1-a)^{(1-n)}]}{[T^2(1-n)]} \right| = \ln \left[ \left( \frac{k_0 R}{\beta E} \right) \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}; \quad (2)$$

$n = 1$  时,

$$\ln \left| \frac{-\ln(1-a)}{T^2} \right| = \ln \left[ \left( \frac{k_0 R}{\beta E} \right) \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}. \quad (3)$$

由于对一般的反应区和大部分的  $E$  值而言,  $E/(RT) \geq 1$ ,  $(1 - 2RT/E) \approx 1$ , 所以式(2)和式(3)右端第一项几乎都是常数,对于煤的燃烧反应过程,在反应温度区可以认为其为常数.因此,当反应级数为  $n \neq 1$  时,利用式(2)由  $\ln \left| \frac{[1 - (1-a)^{(1-n)}]}{[T^2(1-n)]} \right|$  对  $1/T$  作图,将得到一直线,直线的斜率为  $-E/R$ ,由此可以得到反应活化能,再利用直线的截距求取频率因子.当反应级数  $n = 1$  时,可直接利用式(3)由  $\ln \left| -\ln(1-a)/T^2 \right|$  对  $1/T$  作图,也同样可以得到一直线,直线斜率为  $-E/R$ ,由此可以求得反应的活化能,同样由直线的截距求取频率因子.由于  $n$  值随着反应的不同会有所差异,可以利用计算机进行数据计算,最终会求得一个  $n$  值,使得该曲线呈直线.

由表2的计算结果可以看出,在同样的气氛下燃烧时,4种煤中无烟煤的表观活化能最大,褐煤的表观活化能最小,贫煤和烟煤的表观活化能介于无烟煤与褐煤之间.

表2 不同氧气浓度下4种煤燃烧反应的动力学参数

煤种	氧气体积分数 / %	温度区间 / °C	活化能 / (kJ·mol <sup>-1</sup> )	频率因子 / min <sup>-1</sup>	相关系数
褐煤	21	244~618	51.85	9.7 × 10 <sup>3</sup>	0.971 4
	30	226~521	55.12	2.4 × 10 <sup>3</sup>	0.977 7
	40	202~476	58.34	9.6 × 10 <sup>3</sup>	0.976 4
	70	214~464	60.41	2.1 × 10 <sup>4</sup>	0.983 5
烟煤	100	198~432	62.17	4.5 × 10 <sup>4</sup>	0.984 4
	21	384~728	84.60	2.8 × 10 <sup>4</sup>	0.981 6
	30	360~650	92.50	7.4 × 10 <sup>4</sup>	0.989 3
	40	339~614	97.60	1.1 × 10 <sup>5</sup>	0.994 5
贫煤	70	330~577	100.70	1.5 × 10 <sup>5</sup>	0.992 1
	100	321~563	103.50	2.8 × 10 <sup>5</sup>	0.996 0
	21	455~791	93.70	4.6 × 10 <sup>4</sup>	0.972 7
	30	412~746	99.20	5.2 × 10 <sup>4</sup>	0.988 7
无烟煤	40	411~700	107.10	7.4 × 10 <sup>4</sup>	0.991 9
	70	405~652	121.40	1.1 × 10 <sup>6</sup>	0.992 4
	100	388~597	135.20	1.5 × 10 <sup>6</sup>	0.998 1
	21	450~840	94.40	3.1 × 10 <sup>4</sup>	0.975 5
无烟煤	30	431~730	108.20	6.2 × 10 <sup>4</sup>	0.987 4
	40	407~646	114.60	2.3 × 10 <sup>6</sup>	0.997 1
	70	405~641	139.10	1.4 × 10 <sup>7</sup>	0.996 2
	100	388~616	147.50	9.2 × 10 <sup>7</sup>	0.997 8

对于单一煤种,随着氧气体积浓度的增加,活化能反而有所增加.这主要是因为本文所求为表观活化能,是整个燃烧反应过程中活化能的均值,相对于燃烧阶段,着火阶段时间太短,因此对活化能的影响非常小;而随着氧气浓度的增加,煤粉的着火越来越迅速,着火开始后马上进入迅速燃烧,

并在短时间内放出大量的热量,加速了温度的上升,而活化能越大的反应对温度越敏感,反应就越迅速.由煤样的DTG曲线可以看出,随着氧气浓度的增加,DTG曲线越来越陡,说明其燃烧反应越来越迅速.活化能增大说明煤粉的反应强度增强.由活化能的求解结果还可以看出,从褐煤到无烟煤,随着碳含量的增加,活化能增加的幅度越来越大.另外,随着氧气浓度的增加,频率因子逐渐增大,拟合曲线的相关性也越来越好,说明随着氧气浓度的增加,煤粉燃烧越来越符合一级反应规律.总之,分析结果表明:在同样的气氛条件下,煤表观活化能按褐煤、烟煤、贫煤、无烟煤的顺序逐渐增大,频率因子整体上也逐渐增大;对于单一煤种,随氧气浓度的增加活化能逐渐增大,频率因子也逐渐增大,且相关系数越来越大,说明实验曲线的相关性越来越好.

## 4 结 论

1) 氧气浓度对煤粉燃烧的失重(TG)和失重速率(DTG)曲线有着非常大影响,随着氧气浓度的增大,所有煤样燃烧的TG和DTG曲线都向低温区移动;

2) 随着氧气浓度的增大,煤样的着火温度及燃烬温度均呈下降趋势,但燃烬温度相对于着火温度下降得更快,煤粉着火时间提前且燃烧时间缩短,最大失重速率增大并且移向低温区,在氧气体积分数为30%~40%阶段时,这种变化趋势最为明显;

3) 按一级反应计算煤燃烧反应的动力学参数,结果表明,实验曲线有非常好的线性度,说明利用一级反应描述富氧条件下煤的燃烧是合理的,且随着氧气浓度的增加,煤粉燃烧越来越符合一级反应规律;

4) 在同样的气氛条件下,表观活化能按褐煤、烟煤、贫煤、无烟煤的顺序逐渐增大,频率因子整体上也逐渐增大;

5) 对于单一煤种,随着氧气浓度的增大,表观活化能增大,频率因子也增大,且从褐煤、烟煤、贫煤到无烟煤,表观活化能增大的幅度越来越大.

## 参 考 文 献:

- [1] 沈光林.膜法富氧技术及其应用研究[J].化工进展,1996,15(5):45-47.
- [2] YOSHIDA S, KAMIOKA K. Study of zeolite molecular sieves for production of oxygen by using pressure swing adsorption[J]. Adsorption, 1999, 1(5): 57-61.
- [3] DYER P N, RICHARD R E. Transport membrane technology for oxygen separation and syngas production [J]. Solid State Ionics, 2000, 134(7): 190-195.
- [4] 沈光林.膜法富氧助燃技术在工业锅炉中的应用[J].工业锅炉,2002,76(6):20-24.
- [5] KLAUS N, DIETRICH D, WITKE K. Thermogravimetric and Raman spectroscopic investigations on different coals in comparison to dispersed anthracite found in per mineralized tree fern psaroniussp[J]. Journal of Molecular Structure, 2003, 661(3): 357-362.
- [6] KIZGUT S, YILMAZ S. Characterization and non-isothermal decomposition kinetics of some Turkish bituminous coals by thermal analysis [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 85(2): 103-111.
- [7] MIFTAHUL H, YOZO K, ISAO M. Reactivities of Blair Athol and Nang Tong coals in relation to their behavior in PFBC boiler [J]. Fuel, 2004, 83(16): 2151-2156.
- [8] 姜秀民,杨海平,刘辉,等.粉煤颗粒粒度对燃烧特性影响热分析[J].中国电机工程学报,2002,22(12):142-145.
- [9] 朱群益,秦裕琨.不同热天平煤粉燃烧特性试验差异的原因分析[J].热能动力工程,2002,17(4):363-366.
- [10] 方立军,刘彦丰.煤焦燃烧模型的热重实验研究[J].燃烧科学与技术,2003,9(6):535-538.
- [11] STERN S. Polymers for gas separations: the next decade[J]. Membranes Sci, 1994, 94(2): 1-65.
- [12] WARD W J, BROWALL R, SALEMME R M. Ultrathin silicone/polycarbonate membranes for gas separation processes[J]. Membranes Sci, 1976, 1(1): 99-108.
- [13] 朱群益,李瑞扬,秦裕琨,等.煤粉燃烧反应动力学参数的试验研究[J].动力工程,2000,20(3):703-706.

(编辑 杨波)