

论基于热重分析的洁净型煤层燃特性研究

宋华^{1,2}

1 兖矿集团洁净煤技术工程研究中心, 山东 济宁 273599

2 兖矿科技有限公司, 山东 济南 250100

[摘要]通过 Labsys Evo 热重分析仪, 对洁净型煤在不同热重条件下的层燃特性进行了试验分析, 研究了气体扩散阻力、升温速率对燃烧过程的影响。结果表明, 增大热重坩埚直径或者减少型煤质量, 有利于内扩散进行, 缩短燃烧过程; 增大热重坩埚高度后, 型煤燃烧特性指数变低, 燃烧反应时长增加; 提高升温速率后, 燃烧更剧烈并出现“热滞后”现象, 燃烧过程缩短。

[关键词]洁净型煤; 热重分析; 层燃特性; 内外扩散

DOI: 10.33142/ec.v5i7.6348

中图分类号: TD752.2

文献标识码: A

Study on Combustion Characteristics of Clean Coal Seam Based on Thermogravimetric Analysis

SONG Hua^{1,2}

1 Yankuang Group Clean Coal Technology Engineering Research Center, Ji'ning, Shandong, 273599, China

2 Yankuang Technology Co., Ltd., Ji'nan, Shandong, 250100, China

Abstract: The laminar combustion characteristics of clean briquette under different thermogravimetric conditions were experimentally analyzed by Labsys Evo thermogravimetric analyzer, and the effects of gas diffusion resistance and heating rate on the combustion process were studied. The results show that increasing the diameter of thermogravimetric crucible or reducing the quality of briquette is conducive to internal diffusion and shorten the combustion process; After increasing the height of the thermogravimetric crucible, the combustion characteristic index of briquette decreases and the combustion reaction time increases; After increasing the heating rate, the combustion is more intense and the phenomenon of "thermal lag" appears, and the combustion process is shortened.

Keywords: clean briquette; thermogravimetric analysis; laminar combustion characteristics; internal and external diffusion

洁净型煤是民用燃煤减排的重要方法之一, 对于降低 NO_x 、 SO_2 、PM 和 PAHs 的排放有显著效果^[1]。目前, 洁净型煤主要用于传统民用炉具、民用小型区域供暖炉具、链条炉等层燃锅炉。前期国内外学者对洁净型煤燃烧特性大量研究, 刘忠攀^[2]研究发现, 含氧量和燃烧气氛对于洁净型煤燃烧特性有显著影响。武帅^[3]发现, 灰分升高后, 洁净型煤可燃性指数、着火稳燃特性指数降低。王自祥^[4]研究发现, 添加剂种类对于型煤的着火和燃烧特性影响差别较大。关多娇^[5]发现, 原料煤的挥发分释放特性越高, 洁净型煤的着火和燃烧特性越好。在燃烧科学中, 常利用热重分析方法对固体燃料的燃烧、热解等物理化学过程进行分析, 并可进行反应动力学研究。目前型煤燃烧特性的研究主要基于热重分析平台, 由于不同学者的坩埚尺寸、升温速率等热重条件不同, 对于型煤的燃烧特性影响不同。

本文通过 Labsys Evo 热重分析仪, 结合不同型煤质量、坩埚直径和高度、升温速率等因素研究, 分析不同热重条件对型煤燃烧反应特性的影响, 为洁净型煤层燃燃烧控制方法研究提供数据支撑。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验样品为兖矿洁净型煤, 型煤直径 8 mm, 长度 30~40mm, 外观为圆柱形煤棒。型煤工业分析、元素分析

结果如表 1 所示。

表 1 洁净型煤工业分析及元素分析

工业分析/%				发热量 $Q_{gr,d}/$
V_{daf}	A_d	M_{ad}	FC_d	$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
32.34	14.70	0.82	57.71	27.02

1.2 实验条件

实验在塞塔拉姆公司的 Labsys Evo 同步热分析仪上进行, 将型煤样品利用磨煤机磨制成粉末, 利用筛子进行筛分, 筛分样品粒径 $<125 \mu\text{m}$ 。实验流量为 40mL/min, 升温速率为 10~40℃/min, 升温范围为 30~1100℃, 样品质量为 20±1mg。试验研究气体扩散阻力以及升温速率对包括着火特性, 稳燃特性, 燃尽特性等燃烧特性的影响。

在研究层燃传质扩散阻力对燃烧反应性的影响时, 首先研究了内扩散特性对燃烧特性的影响, 在实验升温速率为 20K/min 时, 选取了不同大小的坩埚, 保持坩埚高度 h 为 3.5mm 不变, 对比了坩埚直径分别为 3mm 和 4mm 的情况下, 型煤质量分别为 5mg 和 10mg 时在 21% O_2 /79% N_2 气氛下的燃烧过程。随后, 保持坩埚半径 $d=4\text{mm}$ 不变, 分析了坩埚高度 h 分别为 2mm、3mm、3.5mm、4.5 mm 及 8mm 时, 在 21% O_2 /79% N_2 气氛下型煤质量为 15mg 和 20mg 的燃烧特性, 以研究外扩散过程对燃烧特性的影响。

在分析层燃升温速率对型煤燃烧过程的影响时,分别设置升温速率为10、20、30、40K/min,研究型煤在空气气氛下的燃烧过程,同时进行反应动力学分析。

2 结果与讨论

在煤基固体燃料燃烧试验中,确定特征参数的方法很多,在不同试验条件下采用相同方法的前提下,燃烧特征参数具有可比性。本文采用如下方法:绘制DTG为-1%/min的直线,将DTG曲线的开始和结束两侧交点对应的温度分别定义为着火温度(T_i)和燃尽温度(T_b)。将DTG曲线的最大峰值定义为最大燃烧速率 $(dm/dt)_{max}$,主燃烧过程的平均质量变化率为平均燃烧速率 $(dm/dt)_{mean}$ 。以温度 T_{max} 表示最大燃烧速率 $(dm/dt)_{max}$ 对应的点。

稳定燃烧特性可以采用燃烧特性指数 C_i 来评价。燃烧特性指数 C_i 越大,说明燃烧性能越好, C_i 如下式:

$$C_i = \frac{(dm/dt)_{max}(dm/dt)_{mean}}{T_i T_b} \quad (1)$$

式中: $(dm/dt)_{max}$ 最大燃烧速率, $\% \cdot \text{min}^{-1}$; $(dm/dt)_{mean}$ 平均燃烧速率, $\% \cdot \text{min}^{-1}$; T_i 着火温度, $^{\circ}\text{C}$; T_b 燃尽温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

2.1 层燃传质扩散阻力对燃烧反应性的影响

本节研究气体扩散阻力对燃烧的影响,实验升温速率20K/min。在热重实验中,扩散效应的影响不可忽视。外扩散是反应气由坩埚外部进入坩埚内样品表面的过程,内扩散是反应气于坩埚内样品中流动的过程。为了对各类实验影响因素进行研究,选取了不同大小的坩埚。量取坩埚的内径作为坩埚直径,以坩埚入口水平面到坩埚底面的垂直距离为坩埚高度。其中,坩埚直径用 d 表示,坩埚高度用 h 表示,单位均为mm。

2.1.1 内扩散过程对燃烧反应性的影响

本节研究坩埚直径与样品质量变化所带来的影响,研究中保持坩埚高度 h 为3.5 mm不变,图1为实验工况图。

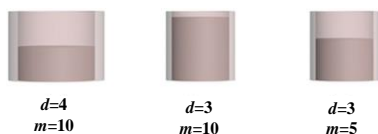
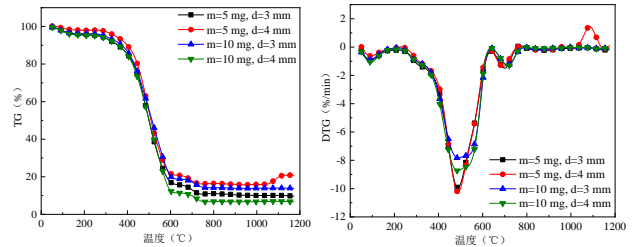


图1 坩埚及型煤质量示意图

图2为采用不同直径的坩埚时,不同质量型煤在21%O₂/79%N₂气氛下燃烧的TG/DTG曲线。由图可见,当型煤质量为5 mg时,坩埚直径增大,型煤的燃尽温度降低,燃烧进程相对减短,最大燃烧速率时样品对应的温度 T_{max} 基本不变。当型煤质量为10 mg时,坩埚直径增大,型煤的燃尽温度和最大燃烧速率时的样品温度 T_{max} 基本不变,但样品的平均燃烧速率 $(dm/dt)_{mean}$ 和最大燃烧速率 $(dm/dt)_{max}$ 随坩埚直径增大而增大,可见燃烧被促进,燃烧时间缩短。在坩埚高度保持不变的前提下,坩埚直径增大时,因为型煤的质量相同,所以坩埚内型煤的床层厚度相对降低,从而使得型煤与反应气的接触面积增大,从

而促进了燃烧的进行,缩短了型煤的燃烧时间。另外,可以看出型煤质量增大时,样品的燃尽温度提升明显。本节采用型煤质量相对于初始质量的百分比来进行比较,此时型煤质量越小,坩埚内的整个型煤燃烧进程相对越快。



(a) TG 曲线 (b) DTG 曲线

图2 不同质量型煤在不同坩埚直径下燃烧的TG/DTG曲线

表2为不同质量型煤在不同坩埚直径下的燃烧特征参数。从表可见,型煤质量的增加,会使得型煤的燃尽温度明显提升,型煤燃烧过程延长。同时,增大坩埚直径能够缩短燃烧进程,使燃烧平均速率上升,燃烧特性指数 C_i 提高。由于在计算燃烧特性指数时,平均燃烧速率与最大燃烧速度采用%/min作为单位,因此所反映的是坩埚内型煤燃尽的快慢,因为初始型煤质量不同,此时 C_i 并不能反映型煤在单位时间内减少质量的快慢。所以在计算时令平均燃烧速率与最大燃烧速度以mg/min作为单位,计算的结果用 C_i^* 表示,在坩埚直径为3 mm时,型煤质量为5 mg, C_i^* 为 1.609×10^{-9} ;型煤质量为10 mg时, C_i^* 为 4.456×10^{-9} ;在坩埚直径为4 mm时,型煤质量为5 mg, C_i^* 为 1.491×10^{-9} ;型煤质量为10 mg时, C_i^* 为 5.435×10^{-9} 。同样可见,初始型煤质量大时,型煤质量减少较快,但整个燃烧进程变的更长。

表2 不同质量样品在不同坩埚直径下燃烧特征参数计算结果

Sample mass /mg	D/mm	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_b/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$(dm/dt)_{max}/\% \cdot \text{min}^{-1}$	$(dm/dt)_{mean}/\% \cdot \text{min}^{-1}$	$C_i \times 10^{-8}$
5	3	285.5	721.5	483.3	-10.125	-3.739	64.365
	4	308.0	713.7	484.1	-10.437	-3.868	59.633
10	3	296.6	731.7	485.4	-7.978	-3.595	44.558
	4	292.9	734.3	483.0	-8.901	-3.847	54.354

2.1.2 外扩散过程对燃烧反应性的影响

本节研究坩埚高度对型煤燃烧特性的影响,保持坩埚半径 $d=4$ mm不变。图3为研究坩埚高度影响的工况例图,坩埚的高度均不同,其余实验条件相同。



图3 不同高度坩埚示意图

图4是坩埚高度不同时不同质量型煤在21%O₂/79% N₂气氛下燃烧的热重分析曲线。从图中可见,随着坩埚高度的增加,型煤的整体燃烧速率逐渐降低,TG和DTG曲线均逐渐向高温区域偏移,型煤燃烧过程整体延迟。同时可见,随着坩埚高度降低时,型煤的燃尽温度明显减小,最大燃烧速率时的样品温度T_{max}也有所减小。

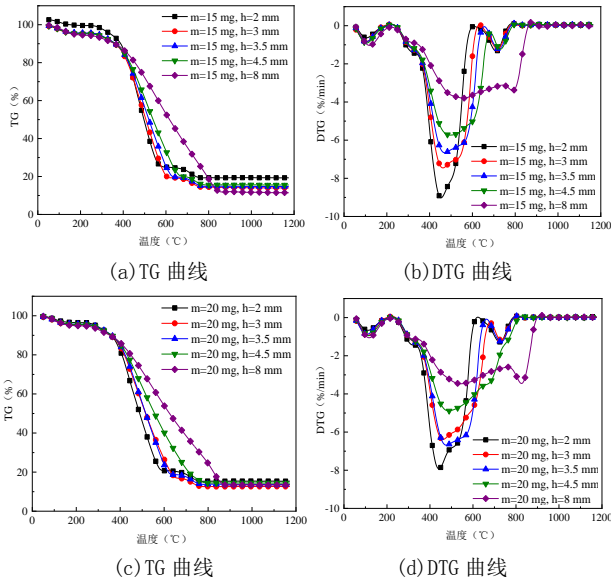


图4 不同质量型煤在不同坩埚高度下燃烧的TG/DTG曲线

表3是型煤的燃烧特征参数,从中可见,在相同的气氛下,随着坩埚高度的提升,着火温度T_i升高幅度很小,燃尽温度T_b呈明显的上升趋势,因此燃烧的整个进程也随之延长。坩埚高度越大,型煤燃烧平均速率与最大速率越低,燃烧特性指数C_i也显著降低。

表3 不同质量样品在不同坩埚高度下燃烧特征参数计算结果

m/m	h/m	T _i /°C	T _b /°C	T _{max} /°C	(dm/dt) _{max} /%	(dm/dt) _{mean} /%	C _i × 10 ⁻⁸
15	2	277.3	737.9	449.1	-9.100	-3.394	54.430
	3	285.2	741.3	458.0	-7.531	-3.448	43.070
	3.5	286.9	747.6	465.4	-6.736	-3.400	37.223
	4.5	291.4	754.3	493.2	-5.804	-3.329	30.162
	8	332.8	848.4	557.0	-3.862	-3.044	12.512
20	2	273	741.8	431.7	-7.976	-3.323	47.940
	3	283.8	744.5	449.2	6.431	-3.436	36.851
	3.5	286.9	747.6	466.4	-6.734	-3.401	37.222
	4.5	286.1	768.7	477.0	-4.926	-3.209	25.122
	8	285.4	874.2	535.1	-3.499	-2.658	13.063

2.2 层燃升温速率对型煤燃烧过程的影响

本节研究升温速率对型煤燃烧的影响,控制升温速率分别为10、20、30、40 K/min时,得到型煤在空气中燃烧的TG/DTG曲线如图5所示。

随升温速率的提高,DTG曲线逐渐向高温区移动且最

大失重率增大,燃烧更为剧烈。推测是因为提高升温速率会使单点温度的燃料停留时间减小,低温区燃料的失重量减小,燃烧整体向高温区移动,出现“热滞后”现象。“热滞后”现象将会影响DTG曲线上峰的分布及形态。随升温速率的增大,失水峰峰值增大,可能是因为升温速率增大会导致空气对流加剧,从而使得样品中水分流失加重,但失水峰出现的温度并未发生改变。同样从图中可见,随着升温速率的提高,曲线峰值增大,燃烧区间变宽,燃烧失重速率变大,燃烧更剧烈,燃尽时间缩短。可见,升温速率越高,挥发份析出越快,反应进行得越快。但是样品中有机质分解和燃烧需要一定时间,当升温速率增加时,影响到试样之间和试样内外层之间的传热温差和温度梯度,部分产物来不及挥发而产生滞后现象,从而导致型煤整体热滞后现象的加重,致使曲线向高温一侧移动,部分可燃物质需在更高的温度下才能逸出。

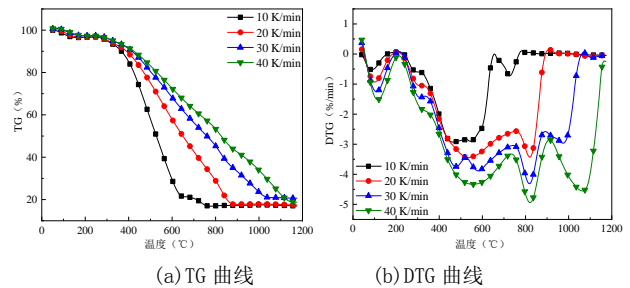


图5 型煤在不同升温速率下燃烧的TG/DTG曲线

表4为型煤在不同升温速率下的燃烧特征参数,从表中可以看出随着升温速率的增大,燃尽温度增大,将会降低燃料的燃烧特性计算值,但同时随着升温速率的升高着火温度降低、最大失重率及平均失重率增大,燃烧变得剧烈,燃料的燃烧特性计算值将会提高。综合计算得出随着升温速率的升高,燃料的燃烧特性指数增高,燃料的燃烧特性得到提高,说明较高的升温速率更有利于型煤的着火和燃烧。

表4 样品在富氧气氛中不同氧浓度下燃烧特征参数计算结果

升温速率 /K · min ⁻¹	T _i /°C	T _b /°C	T _{max} /°C	(dm/dt) _{max} /%	(dm/dt) _{mean} /%	C _i × 10 ⁻⁸
10	351.2	631.1	464.5	-2.936	-2.416	9.112
20	294.7	873.9	536.2	-3.451	-2.626	11.939
30	276.8	1034.8	821.6	-4.320	-2.950	16.072
40	268.4	1151.7	825.0	-4.949	-3.478	20.746

2.3 型煤层燃燃烧反应动力学分析

采用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)法和 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)法对型煤样品燃烧反应进行动力学分析。其中,FWO法是指用不同加热速率下所测得的多条TG曲线来进行动力学分析的方法。由于其中的一些方法常用到在几条TG曲线上同一α处的数据,故又称等转化率法(iso-conversional method)。用这种方法能在

不涉及到动力学模式函数的前提下获得较为可靠的表观活化能 (E_a) 值, 因此又称无模式函数法 (model-free method)。FWO 法可以用来对单个扫描速率法的结果进行验证, 而且还可以通过比较不同下的表观活化能来核实反应机理在整个过程中的一致性。KAS 法的推导过程类似于 FWO 法, 也属于积分法。FWO 法和 KAS 法的数学表达式如下:

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE_a}{G(\alpha)R} \right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{AR}{E_a G(\alpha)} \quad (3)$$

式中, β 为升温速率, $K \cdot \min^{-1}$; T 为对应的温度, K ; E_a 为表观活化能, $J \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$; A 为指前因子; α 为转化率, 如下公式所示:

$$\alpha = \frac{w_1 - w}{w_1 - w_2} \quad (4)$$

式中, w_1 为样品起始质量, %; w_2 为反应结束达到稳定时的样品质量, %; w 为某一时刻的质量, %; $G(\alpha)$ 为与转化率 α 有关的反应机理函数, 在相同转化率 α 下, $G(\alpha)$ 是一个恒定值。

图6为型煤在空气燃烧过程中采用KAS和FWO方法的动力学分析曲线。从图可以看出, KAS和FWO方法拟合曲线的线性度较高, 可见动力学分析方法是可靠的。从图中可知, 拟合曲线的斜率随转化率 α 的增加呈下降趋势。由上述公式可知, 燃烧过程的活化能随转化率的增加而减小, 因此反应机理随燃烧过程的进行而变化。大多数气固反应在初始和最终阶段是不稳定的, 因此在 $\alpha=0.1-0.9$ 范围内计算 E_a 的平均值来评估剧烈燃烧期间的动力学。

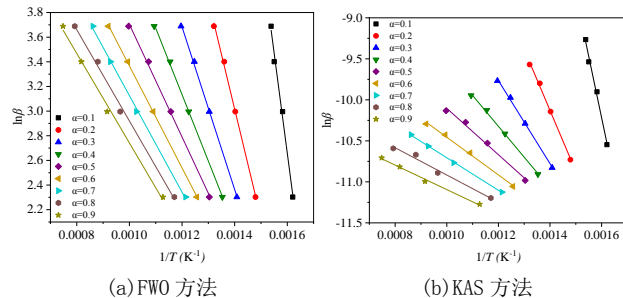


图6 型煤在空气中燃烧的KAS法/FWO法动力学分析曲线

表5为用FWO和KAS方法计算型煤在空气中燃烧时的表观活化能 E_a 和 R^2 , 由于拟合时的 R^2 均大于 0.96, 因此认为拟合曲线具有良好的线性相关性平均表观活化能 E_m 为 $\alpha=0.1-0.9$ 下质量的平均值。用FWO法计算得到的表观活化能相对高于KAS法。FWO法和KAS法得到的表观活化能虽然存在差异, 但相同方法得到的表观活化能具有可比性和可靠性。在一定的转化率下, 样品的表观活化能随转化率的增加而降低。

表5 样品在空气气氛燃烧过程的动力学参数

α	型煤			
	FWO	R^2	KAS	R^2
	$E_a/kJ \text{ mol}^{-1}$		$E_a/kJ \text{ mol}^{-1}$	
0.1	128.5	0.99	124.7	0.99
0.2	70.1	0.99	61.9	0.99
0.3	52.1	0.99	42.1	0.99
0.4	42.7	0.99	31.3	0.99
0.5	36.1	0.99	23.5	0.99
0.6	32.7	0.99	19.1	0.99
0.7	31.0	0.99	16.5	0.99
0.8	29.3	0.99	13.8	0.98
0.9	28.7	0.99	12.4	0.99
E_m	50.1		38.4	

3 小结

(1) 当坩埚高度和型煤质量相同时, 坩埚直径增大使坩埚内型煤的床层厚度相对降低, 因此型煤与反应气的接触面积增大, 燃烧被促进, 型煤燃烧时间缩短。当型煤质量增大时, 样品的燃尽温度提升明显, 型煤质量减少较快, 但整个燃烧进程变的更长。

(2) 当坩埚直径和型煤质量相同时, 随着坩埚高度的增加, 型煤的整体燃烧速率逐渐降低, 反应逐渐向高温区域偏移, 型煤燃烧过程整体延迟。坩埚高度越高, 型煤燃烧特性指数 C_i 越低。因此, 提升坩埚高度会增长外扩散行程, 从而加大外扩散的阻力, 而在其他条件不变的情况下, 减小坩埚直径与型煤质量, 能够使减小内扩散阻力。通过改变实验条件减少反应气的内外扩散阻力, 能够提高型煤的燃烧特性指数。

(3) 随着升温速率的提高, 燃烧更为剧烈, 燃烧整体向高温区移动, 出现“热滞后”现象。较高的升温速率更有利于型煤的着火和燃烧。通过动力学计算可知在一定的转化率下, 样品的表观活化能随转化率的增加而降低。

【参考文献】

[1]王晨龙,左朋莱,张晓曦,等.民用型煤燃烧的排放特征及推广型煤的减排效果[J].环境工程学报,2021,15(10):3254-3262.
[2]刘忠攀.不同气氛对型煤热解与燃烧特性的影响[J].煤炭加工与综合利用,2021(11):60-64.
[3]武帅.型煤的燃烧特性及其动力学研究[D].鞍山:辽宁科技大学,2020.
[4]王自祥,付亮亮,宋瑞领,等.棒状型煤抗碎强度影响因素试验研究[J].洁净煤技术,2019,25(5):47-52.
[5]关多娇.型煤热解过程的热重分析研究[J].电站系统工程,2008,24(3):13-14.
作者简介:宋华(1987.12-)男,山东邹城人,青岛大学,热能动力工程专业,兖矿科技有限公司,研发工程师,工程师。