

利用Popescu法对煤燃烧反应机理的研究

张保生, 刘建忠, 周俊虎, 冯展管, 岑可法

(浙江大学, 浙江省 杭州市 310027)

Popescu Method for Combustion Kinetic Mechanisms of Coals

ZHANG Bao-sheng, LIU Jian-zhong, ZHOU Jun-hu, FENG Zhan-guan, CEN Ke-fa

(Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: Popescu Method is applied to analyze the combustion kinetic mechanisms of two kinds of bituminous coal and two kinds of anthracite coal, and twelve kinds of the reaction mechanism are investigated. The results show that the combustion of bituminites is controlled by the three-dimensional diffusion model and the anti Jander equation is the most probable kinetic function, and that the combustion of anthracites is in according with the shrinking cylinder mechanism with surface reaction rate controlling. If a unified model is needed for the combustion of bituminite and anthracite, the three-dimensional diffusion model controlled by the anti Jander equation is the best. The reaction order model employed as a general rule, though feasible to some extent, is not optimal. A conclusion can be made that Popescu method is more rational and reliable than the single scan method in which Arrhenius formula is adopted.

KEY WORDS: thermal power engineering; coal combustion; thermobalance; mechanism function; Popescu method

摘要: 该文采用 Popescu 法对 2 种烟煤和 2 种无烟煤的燃烧反应的机理函数进行推断。对 12 种反应模型的分析结果表明, 对于烟煤的燃烧反应, 三维扩散模型控制的反 Jander 方程是最概然机理函数; 对于无烟煤, 相边界收缩圆柱体模型是最符合反应机理的; 当需要对烟煤和无烟煤的燃烧过程选用统一的反应模型时, 三维扩散模型控制的反 Jander 方程是最佳的。而通常采用的反应级数模型, 虽然具有一定的适用性, 但不是最优的。因此, Popescu 法比采用 Arrhenius 公式的单个扫描速率法更为合理、可靠。

关键词: 热能动力工程; 煤燃烧; 热天平; 机理函数; Popescu 法

0 引言

用等速升温法对煤的燃烧反应动力学进行研究, 常采用以下方程^[1]

$$da/dT = (1/b)k(T)f(a) \quad (1)$$

其中: a 为转化百分率; b 为升温速率; $f(a)$ 为反应机理函数, 表示反应速率 da/dT 与转化率 a 之间所遵循的函数关系; $k(T)$ 为速率常数, 与温度的关系通常认为符合 Arrhenius 公式^[2-3]

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

式中: E 为活化能; A 为指前因子。

将 Arrhenius 公式代入式(1)可得

$$da/dT = (A/b) \exp(-E/RT) f(a) \quad (3)$$

动力学研究的目的就在于求解能描述此反应的“动力学三因子” E 、 A 和 $f(a)$ ^[4]。

采用等速升温法中的单个扫描速率法求解动力学参数, 通常对式(3)或它的积分形式进行各种重排和组合, 最后得到不同形式的线性方程。但是, 等速升温法所得到的数据中, $f(a)$ 和 E 、 A 是耦合的, 只能同时设法获得动力学三因子。为此, 一般需要先对机理函数 $f(a)$ 进行假设, 通过所得直线的斜率和截距求得 E 和 A ; 然后考查方程的线性, 以判断所假设机理函数的合理性。

采用这种方法确定煤燃烧的反应机理, 存在以下问题:

(1) 煤的燃烧反应是非均相的, 而 Arrhenius 公式是针对均相反应提出的, 在非均相反应中的适用性存有疑问。因此, 利用该公式确定非均相反应的机理函数是否可行还需要进一步的研究^[5]。

(2) Arrhenius 公式的指数形式决定了“动力学补偿效应”的存在, 即同时求解动力学三因子时, E 和 A 可以通过相互补偿使所有的机理函数都能有一个良好的线性^[6]。因此, 通过考察方程的线性来

确定反应机理在逻辑上还存在疑问。

(3) 对式(3)进行积分会产生难解的温度积分问题, 必须进行近似处理, 这在确定机理函数的过程中也会导致一定的误差^[5]。

因此, 不同种类的煤由于其化学成分和物质结构的复杂性, 需要采用一种更为合理、有效的方法来确定其燃烧过程的反应机理。

1 Popescu 方法

该方法是 Popescu 于 1996 年提出的^[7], 是一种多重扫描速率法, 需要对不同升温速率下所测得的多条热重曲线进行分析。通过直接对式(1)移项, 积分并作最简近似处理, 得

$$G(a) = \int_{a_1}^{a_2} \frac{da}{f(a)} = \frac{1}{b} \int_{T_1}^{T_2} k(T)dT \quad (4)$$

这里定义 $G(a) = \int_0^a da / f(a)$, 为 $f(a)$ 的积分形式。

由式(4)可知, 对于一定的温度 T , 积分项 $\int_{T_1}^{T_2} k(T)dT$ 为常数。所以在一定的温度下, $G(a)$ 对 $1/b$ 作图应该得到一条通过坐标原点的直线。因

此, 只需测得不同升温速率下的一组热重曲线, 得到在温度相同前提下不同升温速率的热分析曲线所对应的 a 值, 就可以根据 $G(a)-1/b$ 图形来确定合适的反应机理函数。

该方法的特点在于: 没有引入 Arrhenius 公式, 这样就同时避免了此公式的适用性和补偿效应问题; 也不存在求解温度积分的问题, 不用考虑近似处理所带来的误差。

因此, 该方法在几乎没有作任何假设的前提下确定反应机理函数, 得到的结果具有较强的可信性。

2 试验部分

2.1 试验样品

试验选取了 4 种煤, 分别为华亭煤、淮南煤、阳城煤和越南宏基煤, 粒径均为 $80\mu\text{m}$ 左右, 工业分析和元素分析结果见表 1。由分析结果中各煤样的干燥无灰基挥发分 V_{daf} 的值, 根据“中国煤炭分类标准”^[8]可知, 华亭煤和淮南煤属于烟煤, 阳城煤和越南宏基煤属于无烟煤。

表 1 实验用煤样的工业分析和元素分析

Tab. 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coal samples

煤 样	工业分析/w%				$Q_{\text{net,ad}}(\text{kJ/kg})$	元素分析/w%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	FC_{ad}		C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	$S_{\text{t,daf}}$	O_{daf}
华亭煤	3.43	20.73	37.87	47.12	22185	75.73	5.12	1.00	0.96	17.19
淮南煤	0.75	18.69	33.37	53.68	27704	88.16	5.35	1.51	0.52	4.46
阳城煤	1.45	18.65	9.01	72.70	26613	90.34	3.50	1.23	0.35	4.58
宏基煤	0.89	27.02	9.32	65.37	24430	85.14	3.69	1.29	0.61	9.27

2.2 实验仪器及方法

实验仪器采用瑞士 Mettler-Toledo 公司生产的 TGA/SDTA 851°/LF1 1600 型热分析仪。测温范围为 $0\sim 1600^\circ\text{C}$, 升温速率最高达 $100^\circ\text{C}/\text{min}$, 气体流量最高为 $100\text{mL}/\text{min}$ 。

实验方案为: 采用氧化铝质坩埚, 取样品 $5\sim 8\text{mg}$, 空气气氛, 气体流量为 $50\text{mL}/\text{min}$, 在 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $80^\circ\text{C}/\text{min}$ 3 种升温速率下, 分别将华亭煤、淮南煤两种烟煤从 30°C 加热到 1000°C , 将阳城煤、越南宏基煤两种无烟煤从 30°C 加热到 1200°C , 使得热分析曲线最终达到稳定状态。

3 结果与讨论

3.1 转化百分率与温度的关系

根据热重曲线, 可以求得任一时刻反应的转化

百分率为^[9]

$$a = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f) \quad (5)$$

式中: m_0 为样品起始质量; m_t 为某时刻的样品质量; m_f 为反应结束达到稳定时的样品质量。

上述 4 种煤, 在 3 种升温速率下的转化百分率与温度的关系分别如图 1~图 4 所示。

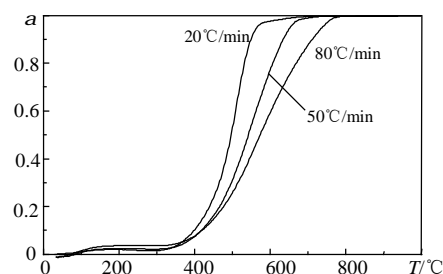


图 1 华亭煤的转化率

Fig. 1 Conversion ratio of Huating coal

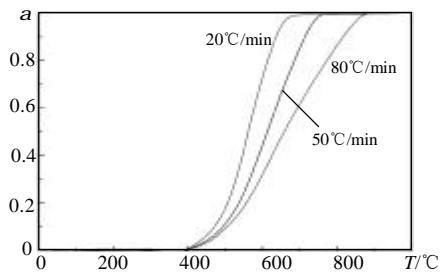


图2 淮南煤的转化率

Fig. 2 Conversion ratio of Huainan coal

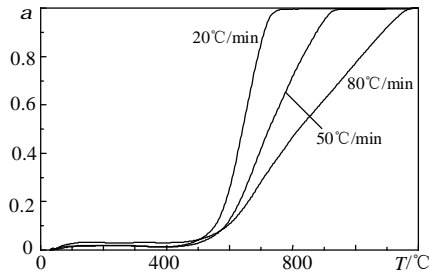


图3 阳城煤的转化率

Fig. 3 Conversion ratio of Yangcheng coal

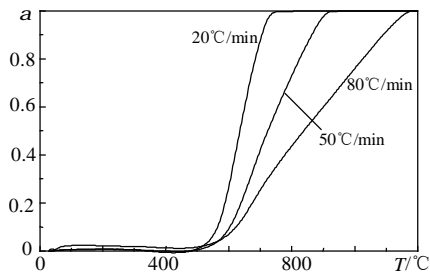


图4 宏基煤的转化率

Fig. 4 Conversion ratio of Hongji coal

过各转化率曲线上斜率最大的点的切线与前、后基线的交点所对应的温度，即为煤样在这个升温速率下的着火点和燃尽点^[10]，结果见表2。

由表2可知，在相同的升温速率下，无烟煤(阳城煤、宏基煤)的着火温度和燃尽温度比烟煤(华亭煤、淮南煤)高，这是由于无烟煤的挥发分含量少，而且由于变质程度较深形成的致密物理结构所造成的^[9]。

对于同一煤样，其着火温度受升温速率的影响不大，这是因为挥发分在较低的温度下就可以析出燃烧并使煤焦着火。反应开始后，在相同的温度下，反应的转化百分率随升温速率的增加而降低；反应结束时，燃尽温度随升温速率的增加而增高。这是由于升温速率越大，热滞后现象就越严重，使得反应进程落后于炉膛温度所造成的。

采用 Popescu 方法分别对华亭煤、淮南煤、阳城煤和宏基煤，分别在 530、600、700、700℃ 反应温度下，不同升温速率时的转化百分率进行分析，

以确定反应机理函数。各煤样的选定温度须在着火点和燃尽温度之间，且所对应的参数可以最大程度地反映转化百分率与温度、升温速率的关系，从而减小反应温度的选择所带来的误差。各煤样在选定温度时的转化率见表2。

表2 实验用煤样的着火点温度、燃尽温度和选定温度下的转化百分率

Tab. 2 Ignition temperature, extinction temperature and conversion ratio of coal samples

煤样	升温速率 $b/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	着火温度/ $^{\circ}\text{C}$	燃尽温度/ $^{\circ}\text{C}$	转化率 α
华亭煤	20	430	545	0.81
	50	440	640	0.46
	80	435	720	0.35
淮南煤	20	480	650	0.73
	50	510	720	0.45
	80	500	820	0.32
阳城煤	20	560	720	0.85
	50	575	880	0.42
	80	570	1080	0.28
宏基煤	20	570	725	0.85
	50	580	860	0.43
	80	540	1150	0.28

3.2 煤燃烧反应机理的确定

对文献[11]中41种机理函数进行分析。其中，2种扩散模型、3种随机成核和随后生长模型、2种Mampel Power 法则模型、3种反应级数模型和2种收缩模型呈现出较好的线性，其积分形式和微分形式见表3。

将表2中试验得到的转化率数据分别代入表3中的反应机理函数，根据式(4)可得各煤样的机理函数 $G(a)$ 与 $1/b$ 的关系散点图。

为了确定各煤样的最概然机理函数，对各煤样的机理函数散点图作过原点的线性回归拟合，结果见表4。其中， R 为相关系数，反映了回归直线对数据点的拟合程度，其值越大越好； r_{SD} 为标准差，反映了实际值与回归值的偏差大小，越小越好^[12]。因此，需要对 R 和 r_{SD} 进行综合考虑， R 值最大并且 r_{SD} 值最小的函数即为所求的最概然机理函数。

由表4可知：对于华亭煤，函数2是最优的，函数7、8次之，而函数3、12虽然相关系数较大，但是标准差也较大；对于淮南煤，函数2最优，函数1、8次之；对于阳城煤，函数12最优，函数2、10次之，函数3虽然线性相关性较好，但标准差偏大；对于宏基煤，函数12最优，函数2、10次之。

因此，对于烟煤(华亭煤、淮南煤)的燃烧反应，三维扩散模型控制的反Jander方程(函数2)是最概然的机理函数。而对于无烟煤(阳城煤、宏基煤)，

相边界收缩圆柱体模型(函数 12)是最优的。当需要对烟煤和无烟煤的燃烧过程选用统一的反应模型时, 三维扩散模型控制的反 Jander 方程(函数 2)是最佳的, 因为其在得到较好线性的同时, 总能保证很小的偏差。

而单个扫描速率法求解煤燃烧的动力学参数时, 通常假设机理函数符合反应级数模型(函数 8、9、10), 即^[13-14]

$$f(a) = (1-a)^n \quad (6)$$

由表 4 可以看出, $n=1/3$ 的反应级数模型(函数 9)对烟煤和无烟煤的燃烧反应都是不适合的。 $n=1$ 的反应级数模型^[15-16](函数 8)对于烟煤及 $n=1/2$ 的反应级数模型(函数 10)及对于无烟煤的燃烧反应, 虽然呈现出较好的线性相关性和较小的偏差, 但并不是最优的机理函数。

表 3 典型的动力学机理函数

Tab. 3 Typical kinetic mechanism functions

函数编号	函数名称	机理	积分形式 $G(a)$	微分形式 $f(a)$
1	G-B 方程	三维扩散, 圆柱形对称	$1-2a/3-(1-a)^{2/3}$	$3[(1-a)^{1/3}-1]^{-1}/2$
2	反 Jander 方程	三维扩散	$[(1+a)^{1/3}-1]^2$	$3(1+a)^{2/3}[(1+a)^{1/3}-1]^{1/2}$
3	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长 $n=1/2$	$[-\ln(1-a)]^{1/2}$	$2(1-a)[- \ln(1-a)]^{1/2}$
4		随机成核和随后生长 $n=2/3$	$[-\ln(1-a)]^{2/3}$	$3(1-a)[- \ln(1-a)]^{1/3}/2$
5		随机成核和随后生长 $n=3/4$	$[-\ln(1-a)]^{3/4}$	$3(1-a)[- \ln(1-a)]^{1/4}/4$
6	Mampel Power 法则	$n=1$	a	1
7		$n=3/2$	$a^{3/2}$	$2a^{-1/2}/3$
8	反应级数	$n=1$	$-\ln(1-a)$	$1-a$
9		$n=1/3$	$3[1-(1-a)^{1/3}]$	$(1-a)^{2/3}$
10		$n=1/2$	$2[1-(1-a)^{1/2}]$	$(1-a)^{1/2}$
11	收缩球体	相边界反应, 球形对称	$1-(1-a)^{1/3}$	$3(1-a)^{2/3}$
12	收缩圆柱体	相边界反应, 圆柱形对称	$1-(1-a)^{1/2}$	$2(1-a)^{1/2}$

表 4 动力学机理函数曲线的线性拟合结果

Tab. 4 Linear fitting results of kinetic mechanism functions

函数编号	华亭煤		淮南煤		阳城煤		宏基煤	
	R	r _{SD}	R	r _{SD}	R	r _{SD}	R	r _{SD}
1	0.99704	0.0171	0.99974	0.0095	0.99510	0.0296	0.99618	0.0279
2	0.99995	0.0009	0.99868	0.0008	0.99972	0.0050	0.99998	0.0048
3	0.99998	0.2767	0.99640	0.2938	0.99999	0.1892	0.99975	0.1936
4	0.99989	0.1767	0.99806	0.2066	0.99971	0.0679	0.99999	0.0735
5	0.99972	0.1291	0.99867	0.1661	0.99937	0.0238	0.99985	0.0193
6	0.99913	0.1278	0.99365	0.1321	0.99906	0.0660	0.99778	0.0690
7	0.99999	0.0197	0.99784	0.0343	0.99996	0.0420	0.99994	0.0392
8	0.99880	0.0335	0.99978	0.0554	0.99782	0.1721	0.99873	0.1539
9	0.99976	0.0612	0.99876	0.0938	0.99943	0.0521	0.99988	0.0419
10	0.99997	0.0843	0.99789	0.1073	0.99987	0.0118	0.99999	0.0042
11	0.99976	0.0204	0.99876	0.0312	0.99943	0.0173	0.99988	0.0139
12	0.99997	0.0421	0.99789	0.0536	0.99987	0.0059	0.99999	0.0021

4 结语

(1) 在相同升温速率下, 无烟煤的着火温度和燃尽温度比烟煤高。对于同一煤样, 其着火温度受升温速率的影响不大; 反应开始后, 在相同的温度下, 反应的转化百分率随升温速率的增加而降低; 反应结束时, 燃尽温度随升温速率的增加而增高。

(2) 对于烟煤的燃烧反应, 三维扩散模型控制的反 Jander 方程是最概然的机理函数; 而对于无烟煤的燃烧反应, 相边界收缩圆柱体模型是最优的燃烧反应机理函数。当需要对烟煤和无烟煤的燃烧

过程选用统一的反应模型时, 三维扩散模型控制的反 Jander 方程是最佳的。

(3) 烟煤的燃烧反应对于 $n=1$ 的反应级数模型及无烟煤对 $n=1/2$ 反应级数模型, 虽然具有一定的适用性, 但不是最优选择。

(4) 采用 Popescu 方法推断煤燃烧的反应机理, 既未引入温度积分的任何近似, 又避免了 Arrhenius 公式的适用性和补偿效应问题, 因此, 得到机理函数是可信的。而且, 将此机理函数应用于单个扫描速率法, 也可以保证动力学参数(E 和 A)的正确性。

参考文献

- [1] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [2] 姜秀民, 李巨斌, 邱健荣. 超细化煤粉燃烧特性的研究[J]. 中国电机工程学报, 2000, 20(6): 71-74.
Jiang Xiumin, Li Jubin, Qiu Jianrong. Study on combustion characteristic of micro-pulverized coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2000, 20(6): 71-74(in Chinese).
- [3] 王文选, 王凤君, 李鹏, 等. 石油焦与煤混合燃料热重分析研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(5): 522-525.
Wang Wenxuan, Wang Fengjun, Li Peng, et al. Thermogravimetric analysis on the pyrolysis and combustion of mixed fuels of petroleum coke and coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(5): 522-525(in Chinese).
- [4] Vyazovkin S. Alternative description of process kinetics[J]. Thermochim ACTA, 1992, 211(1): 181-187.
- [5] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [6] Vyazovkin S, Wight C A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids[J]. International Reviews in Physical Chemistry, 1998, 17(3): 407-433.
- [7] Popescu C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non- isothermal conditions: a variant on the Ozawa - Flynn-Wall method[J]. Thermochim ACTA, 1996, 285 (2): 309-323.
- [8] GB 5751-86. 中国煤炭分类标准[S]. 1986.
- [9] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [10] 聂其红, 孙绍增, 李争起, 等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J]. 中国电机工程学报, 2001, 7(1): 72-76.
Nie Qihong, Sun Shaozeng, Li Zhengqi, et al. Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends [J]. Proceedings of the CSEE, 2001, 7(1): 72-76(in Chinese).
- [11] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [12] 周剑平. 精通 Origin 7.0[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2004.
- [13] 刘彦, 周俊虎, 方磊, 等. O₂/CO₂ 气氛煤粉燃烧及固硫特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(8): 224-228.
Liu Yan, Zhou Junhu, Fang Lei, et al. A study on coal combustion and desulfurization characteristics in atmosphere containing o₂/co₂ [J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(8): 224-228(in Chinese).
- [14] 李登新, 吕俊复, 刘青, 等. 高碳团聚飞灰的燃烧特性[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(11): 213-216.
Li Dengxin, Lü Junfu, Liu Qing, et al. Study of combustion of flash hydrated and agglomerated fly ash[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(11): 213-216(in Chinese).
- [15] 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): 142-146.
Jiang Xiumin, Yang Haiping, Liu Hui, et al. Analysis of the effect of coal powder granularity on combustion characteristics by thermogravimetry[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(12): 142-146(in Chinese).
- [16] 金燕, 郑洽余, 刘信刚. 循环流化床锅炉焦炭粒子的燃烧特性及其改进措施[J]. 中国电机工程学报, 1998, 18(4): 234-236.
Jin Yan, Zheng Qiayu, Liu Xingang. Modeling and measures of char particle combustion characteristics in circulating fluidized bed combustor [J]. Proceedings of the CSEE, 1998, 18(4): 234-236(in Chinese).

收稿日期: 2006-03-03.

作者简介:

张保生(1978—), 男, 博士研究生, 研究方向为煤的洁净燃烧, bszhang-1997@163.com;

刘建忠(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为煤的洁净燃烧。

(编辑 贾瑞君)