第29卷第32期	中 国 电 机 工 程 学 报	Vol.29 No.32 Nov. 15, 2009
2009年11月15日	Proceedings of the CSEE	©2009 Chin.Soc.for Elec.Eng. 45

文章编号: 0258-8013 (2009) 32-0045-06 中图分类号: O 643 文献标志码: A 学科分类号: 470-10

一种基于多重扫描速率法 求解煤燃烧反应参数的新方法

张保生¹,刘建忠²,周俊虎²,冯展管²,岑可法² (1. 中国矿业大学机电工程学院,江苏省 徐州市 221116;

2. 能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学),浙江省 杭州市 310027)

A New Method Based on Multi-heating Rate Methods for Coal Combustion Parameters

ZHANG Bao-sheng¹, LIU Jian-zhong², ZHOU Jun-hu², FENG Zhan-guan², CEN Ke-fa²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu Province, China; 2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization(Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: In order to aviod the kinetic compensation effect and remedy the defect of linear correlation coefficient as a criterion, a new method based on multi-heating rate methods was put forward to deduce kinetic parameters. This method could separateing solve kinetic parameters by multi-heating rate methods, and the apparent activation energy that was achieved by a combination of differential method based on the single-heating rate methods and isoconversional method based on the multi-heating rate methods was served as criterion to confirm the most probable mechanism function. Eleven coal samples were investigated. Combustion characteristic parameters and apparent activation energies change regularly. The combustion of bituminous coals and lignite is controlled by the three dimensional diffusion model, and of lean coals, anthracites and stone coals is in according with the randomly nucleating and nucleus growth model. The result indicates that physicochemical properties and combustion features of different coal types can be well reflected and distinguished. So, the method is more feasible and more reliable.

KEY WORDS: coal combustion; kinetics; multi-heating rate methods; thermogravimetry

摘要:为避免动力学补偿效应和弥补以线性相关度作为判据 的不足,提出一种基于多重扫描速率法的动力学求解方法。 通过多重扫描速率法实现动力学参数的分离求解,并通过基 于单个扫描速率法的微分法和基于多重扫描速率法的等转 化率法相结合的方法,以活化能为判据确定最概然机制函 数。对不同煤种共 11 个煤样进行了实验和分析,结果表明, 燃烧特征数和活化能呈现规律性的变化,褐煤和烟煤遵循圆 柱形对称的三维扩散机制,贫煤、无烟煤和石煤则倾向于随 机成核和随后生长机制。结果可以很好地反映和区分各煤种 的理化及燃烧特性,因此说明该方法是可行的和可靠的。

关键词: 煤燃烧; 动力学; 多重扫描速率法; 热重法

0 引言

热重法被广泛用于研究煤的燃烧反应过程。从 操作方式上,热重法可分为单个扫描速率法和多重 扫描速率法。单个扫描速率法只需一条不定温曲线 就可以同时求出动力学三参数,因此得到广泛的应 用^[1-3],但是该方法得到的结果差别较大^[4-6],存在 的问题逐渐引起重视。

煤燃烧过程属于非均相复杂反应^[7],基本动力 学方程的微分形式和积分形式为

$$d\alpha/dT = (1/\beta)k(T)f(\alpha)$$
(1)

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \mathrm{d}\alpha / f(\alpha) = (1/\beta) \int_0^T k(T) \mathrm{d}T$$
(2)

$$k = A \exp(-E/(RT)) \tag{3}$$

可得:

$$d\alpha/dT = (A/\beta)\exp(-E/(RT))f(\alpha)$$
 (4)

$$g(\alpha) = \int_{0}^{T} (A/\beta) \exp(-E/(RT)) dT$$
 (5)

式中: α 为转化率;T为温度; β 为升温速率;R为 普适气体常量;k(T)为速率常数;机制函数 $f(\alpha)$ 、 活化能E、指前因子A被称为动力学三参数。

基金项目:"十一五"国家科技支撑计划项目(2006BAA01B06)。

Project Supported by National Key Technology R&D Program during the 11th Five-year Plan Period of China(2006BAA01B06).

单个扫描速率法首先将式(4)或(5)进行各种数 学变换,得到不同形式的线性方程,然后尝试将各 种动力学机制函数代入线性方程,能使方程获得最 佳线性者即为最概然机制函数 *f*(*α*),由相应直线的 斜率和截矩可得到 *E* 和 *A*。

目前该方法由于存在动力学补偿效应而遭到 质疑^[8]。由于需要同时求解动力学三参数,对式(3) 求对数并移项可得

$$\ln A = aE + b \tag{6}$$

式中a、b为常数。联立式(3)和式(6)可知,在相同的 温度下, E和A会相互补偿对k的影响,从而使得所 有的机制函数都能有一个良好的线性结果,而这些 机制函数对应的E和A却有显著的差异,这种现象被 称为动力学补偿效应^[9],因此,动力学补偿效应的 存在使得虽然有良好的线性也不能保证所选机制 函数的合理性。

为了避免动力学补偿效应,多重扫描速率法被 提出^[10]。该方法通过对不同加热速率下所测得的多 条热分析曲线进行分析,可以实现动力学三参数的 分离求解,从根本上避免了动力学补偿效应^[11-14]。

但是该方法存在判据可靠性问题。同单个扫描 速率法一样,多重扫描速率法仍以线性相关度为判 据,理论上可行,但是在实际上缺乏说服力。由于 试验误差和数据处理误差的存在,仅依赖微小的线 性差别来确定相差很大的动力学结果是不恰当的, 而且往往有几种机制函数的线性拟合效果都很好, 此时以线性相关度为判据就不能解决问题。

因此,为了解决动力学补偿效应和判据的可靠 性问题,提出一种基于多重扫描速率法的求解动力 学参数的新方法。

1 新方法介绍

该方法由4步组成,为逐级筛选的过程:1)分 析反应发生的过程,对机制函数作初步筛选;2)采 用基于多重扫描速率的等温度法^[15]对要考察的机 制函数作进一步筛选;3)采用基于单个扫描速率 法的微分法求解上一步筛选出的各机制函数对应 的活化能;4)采用基于多重扫描速率法的等转化 率法^[16]求取活化能,以此作为标准对上一步的活化 能值进行判断,最终确定最概然机制函数。

因此,新方法利用多重扫描速率法可以实现动 力学三参数分离求解的优点,避免了动力学补偿效 应的影响;以活化能为最终判据对机制函数进行区 分,弥补了单一依赖线性相关度进行判断的不足, 而且计算过程中几乎没有作任何假设和近似处理。 因此,可以获得较可靠的结果^[17]。

2 实验部分

选取1种褐煤、4种烟煤、2种贫煤、2种无烟 煤和2种石煤共11个样品进行实验,粒径均为 80µm左右,煤质分析结果见表1。

采用瑞士Mettler-Toledoe公司生产的TGA/ SDTA 851°/LF1 1600 型热分析仪,可同时得到试样 的热重(TG)曲线、热重微分(DTG)曲线和差热(DTA) 曲线。测温范围为 0~1 600 ℃,升温速率最高达 100 ℃/min,气体流量最高为 100 mL/min。采用氧 化铝坩埚,样品 6~8 mg,空气气氛,流量 50 mL/min, 以 20、50、80 ℃/min升温速率将煤样从 30 ℃加热 到 1000 ℃,使得热分析曲线达到稳定状态。

表 1 煤样的工业分析和元素分析 Tab. 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coal samples

棋 样			工业分析/%			
	床作	M _{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC _{ad}	(kJ/kg)
褐煤	凤水沟煤	9.11	20.59	31.46	38.83	18 856
	神华煤	5.70	13.16	27.64	53.50	25 304
加井	淮南煤	0.75	18.69	26.88	53.68	27 704
泅深	龙行煤	4.28	17.33	29.29	49.10	25 017
	兖州煤	1.24	25.57	29.47	43.72	23 317
分相	密县煤	2.59	13.90	8.60	74.91	31 102
页床	东罗煤	1.88	34.44	15.04	48.64	20 331
无烟	阳城煤	1.45	18.65	7.20	72.70	26 614
煤	云石煤	3.00	35.09	4.67	57.24	19 065
	江山煤	1.02	81.68	6.44	11.78	3 611
口床	风川煤	0.91	84.86	3.31	10.84	5 805
		元素分析/%				
	相母		Ī	元素分析/	%	
	煤样	C _{ad}	Ī H _{ad}	亡素分析/ N _{ad}	% S _{t,ad}	O _{ad}
褐煤	煤样 风水沟煤	C _{ad} 50.44	7 H _{ad} 2.63	元素分析/ N _{ad} 0.80	% S _{t,ad} 0.62	O _{ad} 15.81
褐煤	煤样 风水沟煤 神华煤	C _{ad} 50.44 64.06	J H _{ad} 2.63 3.22	元素分析/ N _{ad} 0.80 0.93	% S _{t,ad} 0.62 0.66	O _{ad} 15.81 12.27
褐煤	煤样 风水沟煤 神华煤 淮南煤	C _{ad} 50.44 64.06 71.02	J H _{ad} 2.63 3.22 4.31	<u>元素分析/</u> N _{ad} 0.80 0.93 1.22	% S _{t,ad} 0.62 0.66 0.42	O _{ad} 15.81 12.27 3.59
褐煤烟煤	煤样 风水沟煤 神华煤 淮南煤 龙行煤	C _{ad} 50.44 64.06 71.02 63.66	J H _{ad} 2.63 3.22 4.31 3.24	<u>N_{ad}</u> 0.80 0.93 1.22 0.68	% S _{t,ad} 0.62 0.66 0.42 0.63	O _{ad} 15.81 12.27 3.59 10.18
褐煤烟煤	煤样 风水沟煤 神华煤 淮南煤 龙行煤 兖州煤	C _{ad} 50.44 64.06 71.02 63.66 58.88	J H _{ad} 2.63 3.22 4.31 3.24 3.72	元素分析/ N _{ad} 0.80 0.93 1.22 0.68 1.25	% S _{t,ad} 0.62 0.66 0.42 0.63 0.57	O _{ad} 15.81 12.27 3.59 10.18 8.77
褐煤 烟煤	煤样 风水沟煤 神华煤 淮南煤 龙行煤 兖州煤 密县煤	C _{ad} 50.44 64.06 71.02 63.66 58.88 77.91	J H _{ad} 2.63 3.22 4.31 3.24 3.72 2.87	元素分析/ N _{ad} 0.80 0.93 1.22 0.68 1.25 1.27	S _{t,ad} 0.62 0.66 0.42 0.63 0.57 0.32	O _{ad} 15.81 12.27 3.59 10.18 8.77 1.14
褐煤烟煤贫煤	煤样 风水沟煤 神华煤 淮南煤 龙行煤 兖州煤 密县煤 东罗煤	C _{ad} 50.44 64.06 71.02 63.66 58.88 77.91 50.52	J Had 2.63 3.22 4.31 3.24 3.72 2.87 2.98	正素分析/ Nad 0.80 0.93 1.22 0.68 1.25 1.27 0.78	Stad 0.62 0.66 0.42 0.63 0.57 0.32 4.38	O _{ad} 15.81 12.27 3.59 10.18 8.77 1.14 5.02
褐煤烟煤贫煤无烟	煤样 风水沟煤 神华煤 淮南煤 龙行煤 充州煤 密县煤 东罗煤 阳城煤	C _{ad} 50.44 64.06 71.02 63.66 58.88 77.91 50.52 72.18	$\bar{\tau}$ H _{ad} 2.63 3.22 4.31 3.24 3.72 2.87 2.98 2.80	<u></u> <u>N_{ad}</u> 0.80 0.93 1.22 0.68 1.25 1.27 0.78 0.98	Stad 0.62 0.66 0.42 0.63 0.57 0.32 4.38 0.28	O _{ad} 15.81 12.27 3.59 10.18 8.77 1.14 5.02 3.66
 褐煤 烟煤 贫煤 无烟 煤 	煤样 风水沟煤 神华煤 油花行煤 充州煤 密县煤 东罗煤 云石煤 云石煤	C _{ad} 50.44 64.06 71.02 63.66 58.88 77.91 50.52 72.18 57.38	$\bar{\tau}$ H _{ad} 2.63 3.22 4.31 3.24 3.72 2.87 2.98 2.80 2.10	正素分析// N _{ad} 0.80 0.93 1.22 0.68 1.25 1.27 0.78 0.98 0.64	Stad 0.62 0.66 0.42 0.63 0.57 0.32 4.38 0.28 1.25	O _{ad} 15.81 12.27 3.59 10.18 8.77 1.14 5.02 3.66 0.54
褐煤 烟煤 贫煤 无烟 工	煤样 凤水沟煤 神华煤 淮南煤 龙行煤 蜜县煤 密县煤 密切煤 云石煤 江山煤	C _{ad} 50.44 64.06 71.02 63.66 58.88 77.91 50.52 72.18 57.38 13.12	\bar{r} H _{ad} 2.63 3.22 4.31 3.24 3.72 2.87 2.98 2.10 0.53	正素分析// N _{ad} 0.80 0.93 1.22 0.68 1.25 1.27 0.78 0.98 0.64 0.29	% Stad 0.62 0.66 0.42 0.63 0.57 0.32 4.38 0.28 1.25 2.96	O _{ad} 15.81 12.27 3.59 10.18 8.77 1.14 5.02 3.66 0.54 0.92

3 燃烧特性分析

根据煤样在不同升温速率下的 TG-DTG 曲线确 定燃烧特性参数,以神华煤为例进行说明,见图 1。



图 1 神华煤的失重质量分数和失重速率曲线 Fig. 1 TG and DTG curve of Shenhua coal

实验煤样特征参数见表 2。煤的着火温度*T*;通 过TG-DTG法来确定,即过DTG曲线上的峰值点作 垂线与TG曲线相交,然后过此交点作TG曲线的切 线,该切线与TG曲线前基线的交点所对应的温度即 为该煤样的着火温度^[18]。β为升温速率。*T*_{max}

表 2 实验用煤样的燃烧特征参数 Tab. 2 Characteristic parameters of coal samples combustion

煤样		β/	$T_{\rm i}/$	T _{max} /	$((dw/dT)_{max}/T_i^2)/$	р
		(°C/min)	°C	°C	(%/°C ³)	$K_{\rm W}$
		20	350	418	3.97×10 ⁶	3.29
褐煤	凤水沟煤	50	370	455	2.55×10^{6}	3.04
		80	370	467	1.66×10^{6}	2.97
		20	440	514	3.13×10 ⁶	2.70
	神华煤	50	455	572	1.87×10^{6}	2.47
		80	458	579	1.37×10^{6}	2.42
		20	480	558	2.28×10^{6}	2.47
	淮南煤	50	500	613	1.46×10^{6}	2.28
油柑		80	502	630	1.01×10^{6}	2.22
州小木		20	430	526	2.69×10^{6}	2.67
	龙行煤	50	450	580	1.44×10^{6}	2.44
		80	460	600	1.03×10^{6}	2.31
		20	438	528	2.41×10^{6}	2.63
	兖州煤	50	450	575	1.44×10^{6}	2.45
		80	458	580	1.08×10^{6}	2.28
		20	555	633	1.76×10^{6}	2.18
	密县煤	50	575	675	0.83×10^{6}	2.01
分相		80	578	681	0.55×10^{6}	1.97
页床		20	518	584	2.04×10^{6}	2.34
	东罗煤	50	528	630	1.30×10^{6}	2.19
		80	531	641	0.96×10^{6}	2.14
		20	569	646	1.59×10^{6}	2.13
	阳城煤	50	575	685	0.81×10^{6}	1.99
王旭相		80	577	686	0.50×10^{6}	1.96
九烟床		20	616	684	1.22×10^{6}	1.98
	云石煤	50	635	743	0.63×10^{6}	1.83
		80	640	750	0.48×10^{6}	1.78
		20	600	646	0.69×10^{6}	2.01
	江山煤	50	625	678	0.48×10^{6}	1.91
工相		80	641	691	0.38×10^{6}	1.86
们床		20	560	650	0.35×10 ⁶	2.03
	风川煤	50	585	683	0.28×10^{6}	1.93
		80	590	713	0.22×10^{6}	1.88

为最大失重速率(dw/dT)_{max}所对应的温度^[19]。 (dw/dT)_{max}/T_i²为可燃性指数,表示反应前期达到着 火温度后反应能力^[20]。R_w为着火稳燃特性指数,值 越大着火稳定性越好^[21]。

由表2可知,在相同升温速率下,燃烧特征参数随煤化程度的加深呈规律性的变化,即着火和燃烧稳定性变差。其中,褐煤、烟煤、贫煤和无烟煤 之间区别显著,但是无烟煤和石煤区别并不明显。

4 燃烧反应动力学分析

采用提出的新方法对煤燃烧反应动力学参数 进行求解,以对神华煤为例进行说明。

第1步,分析煤燃烧反应发生的过程,对机制 函数作初步筛选。

煤的燃烧是一种复杂的固气相反应,可以设想:反应开始时先在反应表面形成几个活性点,即 所谓的核;随着核的生长及数目的增多进而形成一 个反应界面;该界面不断向反应物纵深推进,在反 应物外层形成一逐渐变厚的灰壳,一方面O2需要穿 过灰壳与里面的可燃物质反应,另一方面,生成的 燃烧产物如CO2等也需要通过此灰壳扩散出去。这 些过程是连续的,其中反应最慢的阶段决定了煤燃 烧反应的机制^[22]。

因此,根据煤燃烧反应的过程对于文献[23]中 的 45 种机制函数进行筛选,对其中的指数函数和 幂函数不作考虑。对于反应级数模型,主要是针对 均相反应,对于煤燃烧这一固气相反应原本是不适 合的^[24],但这一类模型为研究者所常用^[25-29],因此 也加以选用。最终,共选择了 12 种随机成核和随 机生长模型、2 种相界面推移模型、9 种扩散模型 和 9 种反应级数模型共 32 种机制函数进行分析。

第2步,采用基于多重扫描速率法的等温度法 对要考察的32种机制函数作进一步筛选。

采用等温度法对神华煤在 550 ℃下不同升温速 率时的转化率进行分析。此温度位于神华煤的着火 温度和反应结束温度之间,所对应的参数可以最大 程度地反映转化率与温度、升温速率的关系,从而 减小反应温度的选择所带来的误差。

此温度下,20、50 和 80 ℃/min升温速率各曲 线所对应的转化率分别为0.74、0.45 和0.33,将此 数据代入第1步筛选出的32种机制函数,再将计 算结果根据式(2)进行过坐标原点的线性拟合,其中 13种机制函数的拟合结果较好,其函数形式见表3, 拟合结果见表4,其中r为相关系数,r_{SD}为标准差。

Tab. 3 Kinetic mechanism functions						
函数号	函数名称	机制	积分形式 G(α)	微分形式 f(α)		
4	Jander 方程	二维扩散, 2D, <i>n</i> =2	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$	$(1-\alpha)^{1/2}[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{-1/2}$		
6	Jander 方程	三维扩散,球形对称	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$3(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$		
7	G-B 方程	三维扩散,圆柱形对称	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$	$3[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}/2$		
8	反 Jander 方程	三维扩散,3D	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$3(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}/2$		
13	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长 n=1/2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$		
14	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长 n=2/3	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}/2$		
15	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长 n=3/4	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}/4$		
16	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长 n=1	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$		
17	Avrami-Erofeev 方程	随机成核和随后生长 n=3/2	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/2}$	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-1/2}/3$		
29	收缩球体	相边界反应, 球形对称	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$		
31	收缩圆柱体	相边界反应,圆柱形对称	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$		
12	反应纽粉	<i>n</i> =2/3	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$(1-\alpha)^{2/3}$		
43	汉凹级奴	<i>n</i> =1/2	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	$(1-\alpha)^{1/2}$		

表 3 动力学机制函数 Tab. 3 Kinetic mechanism functions

注: 表中函数编号保留了原文献中的顺序。

由表4可知,各函数线性相关度均在0.99以上,因此如果仅仅根据线性相关度对各函数进行判断,是缺乏说服力的。

第3步,采用基于单个扫描速率的微分法求解 第2步筛选出的13种机制函数对应的活化能。

将神华煤在 20 ℃/min升温速率时热分析曲线 上位于着火温度和反应结束温度间的数据和 13 种 机制函数分别代入式(7),可得到相应的E和A值, 结果见表 5。可以看出不同的机制函数E值差别较 大,区分比较明显。

第4步,采用基于多重扫描速率法的等转化率 法求取活化能,以此作为标准对表 3 中 13 种机制 函数对应的活化能值进行判断。

以神华煤转化率 0.2 时为例, 20、50 和 80 ℃/min 升温速率下各曲线所对应温度分别为 458、488 和

表 4 神华煤燃烧动力学机制拟合 Tab. 4 Linear fitting results of Shenhua coal combustion kinetic mechanisms

丞粉旦 —	拟合	·结果
函数亏	r	r _{SD}
4	0.999 12	0.025 91
6	0.998 38	0.016 84
7	0.999 36	0.009 90
8	0.999 42	0.000 56
13	0.998 00	0.296 08
14	0.999 11	0.208 12
15	0.999 49	0.167 11
16	0.999 99	0.054 30
17	0.998 97	0.138 17
29	0.999 52	0.031 44
31	0.998 97	0.054 23
13	0.999 52	0.094 32
43	0.998 97	0.108 45

表 5 神华煤燃烧动力学参数(基于单个扫描速率法) Tab. 5 Shenhua coal combustion kinetics based on single beating rate methods

based on single-nearing rate methods						
函数号	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/\min^{-1}				
4	114.45	1.20×10^{6}				
6	130.56	7.98×10^{6}				
7	108.11	1.85×10^{5}				
8	47.81	6.53×10^{0}				
13	21.52	3.12×10^{0}				
14	37.32	4.34×10^{1}				
15	45.21	2.81×10^{2}				
16	68.90	7.12×10 ³				
17	116.28	1.22×10^{7}				
29	46.45	5.49×10 ¹				
31	35.22	1.25×10^{1}				
12	46.45	1.65×10^{2}				
43	35.22	2.50×10^{1}				

507 ℃,将此数据代入式(8)并进行线性拟合,即可 由斜率得到此转化率下的活化能值。神华煤在不同 转化率下的活化能值见表 6。

由表 6 可知,在不同反应阶段,活化能并不是 一个常数。在反应开始和中间阶段,活化能随着转 化率增大而迅速减小;在反应结束时略有增加。这 说明该燃烧反应一旦发生,就不再需要很大的能 量,因此应该以反应起始阶段的活化能来表征反应 过程。取神华煤的着火温度所对应的转化率 0.2 下 的活化能值作为最终判据,与表 5 中数据比较可知, 函数 7 为神华煤燃烧反应的最概然机制函数。

表 6 神华煤燃烧反应活化能 (基于多重扫描速率的等转化率法) Tab. 6 Shenhua coal activation energy based on isoconversional method

α	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9
$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	107.04	69.98	52.12	40.48	31.69	33.05

同理,可求出其他实验煤样的动力学参数,结 果见表 7,可知活化能随煤化程度的加深而增大, 由褐煤、烟煤、贫煤、无烟煤到石煤,平均活化能 由 89.54、106.04、120.54、142.22 kJ/mol增大到 200.02 kJ/mol,说明反应难度是逐渐增大的,这不 但与表 2 中燃烧特征参数的变化规律相符合,而且 可以对无烟煤和石煤做出明显区分。

表 7 实验煤样燃烧动力学参数 Tab. 7 Coal samples combustion kinetics

煤样		E //1 I 1 ⁻¹	A (! =1	$f(\alpha)$		
		E/(KJ·IIIOI)	A/mm	机制	函数名	
褐煤	凤水沟	89.54	4.40×10^{4}			
	神华煤	107.04	1.85×10 ⁵	一份长井	C D	
加州	淮南煤	102.02	3.62×10 ⁶	二维扩取,	G-B 士印	
烟床	龙行煤	105.13	4.27×10 ⁵	圆性形构体	刀柱	
	兖州煤	109.95	1.26×10 ⁶			
分相	密县煤	118.88	8.88×10^{5}			
页床	东罗煤	122.20	1.70×10^{6}	随机成核和随	随	
工畑柑	阳城煤	151.26	6.32×10 ⁶	后生长 n=1	Avramı-	
尤烟煤	云石煤	133.17	2.36×10 ⁶		Eroieev	
一世	江山煤	190.35	4.66×10 ¹⁰	随机成核和随	刀忹	
右煤	风川煤	209.69	2.23×10 ¹³	后生长 n=3/2		

从最概然机制函数来看,褐煤和烟煤遵循圆柱 形对称的三维扩散机制,贫煤、无烟煤和石煤则倾 向于随机成核和随后生长机制。这是因为褐煤和烟 煤的挥发分较高且结构较疏松,而贫煤、无烟煤和 石煤挥发分较低且结构较致密的缘故,因此,采用 提出的基于多重扫描速率法的动力学方法确定机 制函数,结果更符合煤燃烧这一固气相反应过程, 比通常采用的针对均相反应的级数模型更合理,同 时可以反映煤种特性对燃烧过程的影响。

5 结论

 1)提出一种基于多重扫描速率法的动力学求 解方法,以逐级筛选的方式对动力学参数进行推断。该法可以实现动力学三参数的分离求解,避免 了动力学补偿效应的影响;以活化能为最终判据对 机制函数进行区分,弥补了单一依赖线性相关度进 行判断的不足,而且计算过程中几乎没有作任何假 设和近似处理:因此,可以获得较可靠的结果。

2)采用此方法对不同煤种的燃烧反应动力学 参数进行求解,结果可以很好地反映和区分各煤种 的理化及燃烧特性,进一步证明此方法是可行和可 靠性。结果表明,褐煤和烟煤遵循圆柱形对称的三 维扩散机制,贫煤、无烟煤和石煤则倾向于随机成 核和随后生长机制。

参考文献

- Jiang X M, Han X X, Cui Z G. Progress and recent utilization trends in combustion of Chinese oil shale[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2007, 33(6): 552-579.
- [2] 李庆钊,赵长遂. O₂/CO₂气氛煤粉燃烧特性试验研究[J]. 中国电机工程学报,2007,27(35):39-43.
 Li Qingzhao, Zhao Changsui. Investigation on Characteristics of Pulverized Coal Combustion in O₂/CO₂ Mixtures[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(35): 39-43(in Chinese).
- [3] Wang S B, Slovak V, Haynes B S. Kinetic studies of graphon and coal-char reaction with N₀ and O₂: direct non-linear regression from TG curves[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(6): 651-660.
- [4] Vamvuka D, Troulinos S, Kastanaki E. The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials[J]. Fuel, 2006, 85(12-13): 1763-1771.
- [5] Kastanaki E, Vamvuka D. A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal-biomass char blends[J]. Fuel, 2006, 85(9): 1186-1193.
- [6] Küçükbayrak S, Haykırı-Açma H, Ersoy-Meriçboyu A. Effect of lignite properties on reactivity of lignite[J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42(5): 613-626.
- [7] Ortega A. The kinetics of solid-state reactions toward consensus: part3: Searching for consistent kinetic results: SCTA vs. conventional thermal analysis[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2002, 34(4): 223-236.
- [8] Maciejewski M. Computational aspects of kinetic analysis: part B: the ICTAC kinetics project —the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield[J]. Thermochimica Acta, 2000, 355(1-2): 145-154.
- [9] Vyazokin 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.
- [10] Vyazovkin S. Computational aspects of kinetic analysis: part C: The ICTAC kinetics project-the light at the end of the tunnel[J]. Thermochimica Acta, 2000, 355(1-2): 155-163.
- [11] Brown M E, Maciejewski M, Vyazovkin S. Computational aspects of kinetic analysis: part A: the ICTAC kinetics project-data, methods and results[J]. Thermochimica Acta, 2000, 355(1-2): 125-143.
- [12] Otero M, Calvo L F, Gil M V. Co-combustion of different sewage sludge and coal: a non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis
 [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6311-6319.
- [13] Everson R C, Neomagus H W, Njapha D. Kinetic analysis of non-isothermal thermogravimetric analyser results using a new method for the evaluation of the temperature integral and multiheating rates[J]. Fuel, 2006, 85(3): 418-422.
- [14] Ozao R, Nishimoto Y, Pan W. Thermoanalytical characterization of carbon/carbon hybrid material, apple Woodceramics[J]. Thermochimica Acta, 2006, 440(1): 75-80.
- [15] 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.
- [16] Burnham A K. Computational aspects of kinetic analysis: part D: the ICTAC kinetics project-multi-thermal-historymodel-fitting methods and their relation to isoconversional methods[J]. Thermochimica Acta,

2000, 355(1-2): 165-170.

- [17] 张保生,刘建忠,周俊虎,等.基于无模式法推断石灰石分解机 理新方法[J]. 化工学报,2007,58(5):1204-1209.
 Zhang Baosheng, Liu Jianzhong, Zhou Junhu, et al. New model-free method based approach to mechanism of limestone decomposition [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(5): 1204-1209 (in Chinese).
- [18] 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]. 燃烧科学与技术,2001,7(1):72-76.
 Nie Qihong, Sun Shaozeng, Li Zhengqi, et al. Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends
 [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2001, 7(1):72-76(in Chinese).
- [19] 姜秀民,李巨斌,邱建荣.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 characteristics of micro-pulverized coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2000,20(6):71-74(in Chinese).
- [20] 姜秀民,刘德昌,郑楚光,等.油页岩燃烧性能的热分析研究[J].中 国电机工程学报,2001,21(8):55-59.
 Jiang Xiumin, Liu Dechang, Zheng Chuguang, et al. Study of oil shale combustion characteristics by thermal analysis method[J]. Proceedings of the CSEE, 2001, 21(8): 55-59(in Chinese).
- [21] 孙学信. 燃煤锅炉燃烧试验技术与方法[M]. 北京:中国电力出版 社, 2002: 75-78.
- [22] van Heek K H. Progress of coal science in the 20th century[J]. Fuel, 2000, 79(1): 1-26.
- [23] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2001: 127-131.
- [24] 张保生,刘建忠,周俊虎,等.利用 Popescu 法对煤燃烧反应机 理的研究[J].中国电机工程学报,2006,26(15):68-72.
 Zhang Baosheng, Liu Jianzhong, Zhou Junhu, et al. Popescu method for combustion kinetic mechanisms of coals[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(15):68-72 (in Chinese).
- [25] Vamvuka D, Kakaras E, Kastanaki E. Pyrolysis characteristics and

kinetics of biomass residuals mixtures with lignite[J]. Fuel, 2003, 82(15-17): 1949-1960.

- [26] Várhegyi G, Szabó P, Jakab E. Least squares criteria for the kinetic evaluation of thermoanalytical experiments. examples from a char reactivity study[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 57(2): 203-222.
- [27] 姜秀民,杨海平,刘辉,等. 煤粉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.
 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):142-145(in Chinese).
- [28] 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 desulfurizaion characteristics in atmosphere containing O₂/CO₂
 [J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(8): 224-228(in Chinese).
- [29] 魏砾宏,姜秀民,李爱民,等.矿物成分对超细化煤粉燃烧特性 影响的实验研究[J].中国电机工程学报,2007,27(8):5-10.
 Wei Lihong, Jiang Xiumin, Li Aimin, et al. Influence of mineral matter on combustion character in micro-pulverized coal during combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(8): 5-10(in Chinese).



收稿日期: 2009-06-17。 作者简介:

张保生(1978—), 男, 博士, 讲师, 从事低品位 能源的清洁高效利用研究, bshzhang-1997@163.com; 刘建忠(1965—), 男, 教授、博士生导师, 从 事煤的洁净燃烧技术研究。

张保生

(责任编辑 王庆霞)