

煤矸石燃烧过程中的动力学特性研究*

张全国 马孝琴

(河南农业大学)

提 要 采用非等温热重分析法研究煤矸石燃烧动力学过程,通过热重(TG)、差热(DTA)、微商热重(DTG)实验,提出煤矸石挥发分析出过程的特性参数和反应动力学方程,测算了反映煤矸石燃烧放热特性的差热峰面积指标,并分析探讨了氯化钠等碱金属化合物对煤矸石燃烧动力学过程的影响规律。

关键词 煤矸石 燃烧动力学 热重分析法

Experimental Study on the Kinetic Characteristics of Gangue Combustion

Zhang Quan-guo Ma Xiao-qin

(Henan Agricultural University, Zhengzhou)

Abstract The gangues are coal mining wastes with low calorific value, high ash, and full of difficulties to be combusted in civil stoves or industrial boilers directly. This paper reports the experimental results on the thermogravimetric characteristic of gangue combustion and the influence of various alkali metal compounds upon the combustion characteristic of gangues. When the content of alkali metal compounds is 1%, the effect of sodium chloride or sodium nitrate and iron oxide are higher than that of calcium oxide additives obviously.

Key words Gangue Combustion kinetics Thermogravimetry

1 引 言

我国煤炭产量已连续十年居世界第一位,煤矸石作为煤炭开采与加工过程中的一种含碳量低、灰分高的固态废物,1995年的年排放量达147Mt,综合利用量为56Mt,仅占38%,其余未被利用的煤矸石长期堆积,已形成煤矸石山1500多座,累计堆存量达3000Mt,占地 $1.2 \times 10^4 \text{ hm}^2$,还常常会发生自燃,污染环境,成为引起我国社会公害的主要污染源之一^[1]。因此,开展煤矸石燃烧特性和规律方面的研究,对提高我国煤矸石的综合利用水平具有重要的意义。

收稿日期:1997-01-18

* 国家环保科技攻关项目和河南省自然科学基金项目

张全国,教授,CSAE高级会员,郑州市文化路95号 河南农业大学机电工程学院,450002

2 实验原料和方法

2.1 实验仪器

实验使用的LCT-2B差热天平具有完善的气氛控制系统和较高的灵敏度(0.01 mg), 可同时进行热重(TG)、差热(DTA)、微商热重(DTG)的高温(室温~1400)实验测定。

2.2 实验原料

实验用煤矸石按国家取样标准(GB 475-83)规定的方法取自河南省新登煤矿,其粉碎粒度在0.2 mm以下时的工业分析及发热量分别参照国家标准(GB 212-91)和(GB 213-87)所规定的方法进行测定,结果见表1。实验用的各种碱金属化合物(NaCl、NaNO₃、Fe₂O₃、CaO等)均为分析纯。

表1 煤矸石样品的工业分析及发热量

Mar/%	Mad/%	Ad/%	Vdaf/%	FCar/%	Qnet, ar/MJ·kg ⁻¹
3.90	1.73	78.56	9.31	18.19	6.21

注:Mar, 收到基水分; Mad, 空气干燥基水分; Ad, 干燥基水分; Vdaf, 干燥无灰基挥发分; FCar, 收到基固定碳含量; Qnet, ar, 收到基低位发热量

2.3 实验条件

非等温热重实验采用的升温速度对煤矸石热重(TG)、差热(DTA)、微商热重(DTG)实验曲线形状的影响较大^[2],从升温速度分别为10 /min、15 /min、20 /min的煤矸石实验曲线可以看出:采用10 /min的升温速度时测出的差热峰面积偏小,且实验时间偏长;采用20 /min的升温速度时测出的实验曲线分辨率较低,不易区分出煤矸石的挥发分析出过程和煤矸石固定碳的燃烧过程;采用15 /min的升温速度既可节省实验时间,又可得到较清楚的挥发分析出峰形。因而,本文选用15 /min作为煤矸石非等温热重实验的恒定升温速度。

本实验条件为:标准物为氧化铝(Al₂O₃)粉;实验样品量10 mg,碱金属化合物添加量为煤矸石样品量的1%;实验样品粒度小于0.2 mm;升温速度15 /min;记录仪走纸速度0.5 mm/min;实验温度为室温~1400。本实验测绘出的煤矸石TG、DTA和DTG等特性曲线如图1所示。图1中各特征点的意义为:A点为水分开始蒸发;B点为水分蒸发完毕;C点为挥发分开始析出;D点为挥发分最大失重率;E点为特定

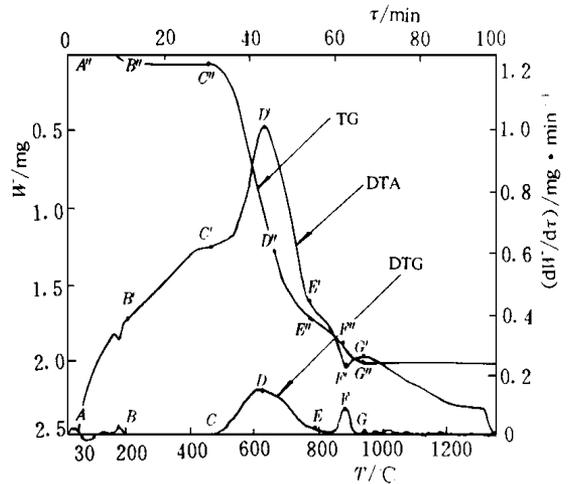


图1 煤矸石非等温热重分析的特性曲线

温度(770) ; F 点为固定碳的最大失重率; G 点为燃烬。

3 结果与分析

纯煤矸石及掺有碱金属化合物添加剂的各煤矸石样品分析结果见表2。

表2 实验样品的热失重分析结果

序号	样品	初析温度 $V_c/$	挥发分析出反应速度		770 失重 W_E/mg	差热峰面积 S/mm^2
			$E/10^4 J \cdot mol^{-1}$	常数 A		
1	煤矸石	518	11.63	2.330	1.69	144.05
2	煤矸石+ NaCl	447	6.76	0.021	2.05	152.75
3	煤矸石+ NaNO ₃	478	6.79	0.023	1.80	146.75
4	煤矸石+ Fe ₂ O ₃	492	8.89	0.433	1.70	149.50
5	煤矸石+ CaO	513	11.20	9.063	1.68	149.50

3.1 煤矸石挥发分初析温度(V_c)

煤矸石的燃烧理论和实践均表明,煤矸石挥发分析出量越多,开始析出的温度越低,则煤矸石就越容易着火和燃烧^[3,4]。本文取DTG曲线开始偏离基线时的温度为初析温度(V_c),即图1中C点所对应的温度。

由表2可知,当煤矸石样品中分别掺有1%的NaCl、NaNO₃、Fe₂O₃和CaO等碱金属化合物时,煤矸石的挥发分初析温度均有不同程度的降低,分别降低为447、478、492和513,表明碱金属化合物对煤矸石挥发分的析出过程有影响,即使在挥发分含量一定的情况下也能明显降低挥发分的初析温度,改善煤矸石的着火性能,尤以NaCl的影响最明显。

3.2 煤矸石挥发分析出过程的动力学特性参数

煤矸石受热时,表面上或渗在空隙里的水分首先蒸发而变成干燥的煤矸石,接着就是挥发分的逐渐析出,当外界温度较高又有足够的氧时,析出的挥发分(气态烃)就会燃烧起来,最后才是固定碳的着火和燃烧^[3]。因此,可以说煤矸石的燃烧过程是从挥发分的着火燃烧开始的,挥发分的析出过程制约着煤矸石的燃烧过程,研究煤矸石挥发分析出过程的动力学特性及其规律对解决煤矸石难燃问题具有十分重要的科学价值。

煤矸石挥发分析出过程实际上就是热分解反应过程,具有热分解反应过程的基本特征,主要受化学动力控制,属一级反应,它的析出速度与温度和时间的相关关系符合质量作用定律和阿累尼乌斯定律^[5],可表示为

$$dW/d\tau = K(W_0 - W) \quad (1)$$

式中 $dW/d\tau$ ——煤矸石挥发分析出速度,即DTG曲线上的失重率,mg/min; W_0 ——煤矸石可析出的挥发分总质量,mg; W ——煤矸石在某时刻前析出的挥发分质量,mg; K ——煤矸石挥发分析出的反应速度常数,能反映出煤矸石进行燃烧化学反应难易的程度,它受温度的影响最为显著,二者之间的函数关系式可表示为

$$K = A \exp[-E/(RT)] \quad (2)$$

或者

$$\ln K = \ln A - E/(RT) \quad (3)$$

式中 A —— 频率因子常数; E —— 煤矸石挥发分析出反应的活化能, J/mol; R —— 通用气体常数, $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T —— 绝对温度, K。

根据 TG 和 DTG 曲线分别求出 W 和 dW/dT 值, 并依据国家标准 (GB 212-91) 规定的挥发分测定方法确定出煤矸石可析出的挥发分总质量 W_0 , 从式 (1) 就可计算出煤矸石的反应速度常数 K 值, 然后由式 (2) 用回归计算方法求出频率因子常数 A 和活化能 E 值, 或利用式 (3) 的 $\ln K$ 与 $1/T$ 的直线关系作 $\ln K \sim 1/T$ 图, 常数 $\ln A$ 为纵轴的截距, 而 $-E/R$ 即为直线的斜率, 也可很方便地求出频率因子常数 A 和活化能 E 值, 其计算结果见表 2。

可以看出, 纯煤矸石样品的活化能为 $11.63 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 为最大, 则挥发分析出速度就最低, 而当煤矸石样品中掺有 1% 碱金属化合物添加剂时, 其活化能均会明显降低, 使煤矸石的挥发分析出速度大大加快, 有利于煤矸石的着火和燃烧。同时还可以看出, 在碱金属化合物中, 尤以 NaCl 的作用最为显著, 掺有 1% NaCl 的煤矸石样品活化能等于 $6.76 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 为最小。各种碱金属化合物对煤矸石挥发分析出速度的影响程度依次为: NaCl 、 NaNO_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 。

3.3 特定温度前的可燃质失重量 (W_E)

分析纯煤矸石及含碱金属化合物的煤矸石燃烧分布图形可知, 在温度升到 770℃ 时, 各试样都已经过了挥发分析及燃烧过程的最剧烈阶段——挥发分失重率的高峰阶段, 表明在此温度下, 挥发出的可燃气体与空气的混合物早已开始着火燃烧和放热。因此, 本文试用 770℃ 作为煤矸石燃烧过程的一个特定温度, 相应的可燃质失重量 W_E 值可从 TG 曲线上直接查得, 以 W_E 值来作为评价煤矸石燃烧特性的一个比较参量, 测定结果见表 2。显然, W_E 值越大, 煤矸石的着火燃烧特性就越佳, 仍以掺有 1% NaCl 的煤矸石样品的着火燃烧特性为最佳, NaNO_3 和 Fe_2O_3 的影响次之, CaO 的作用不明显。

3.4 差热峰面积 (S)

根据差热分析理论可得表示反应放热量与差热峰面积关系的差热曲线方程为^[2]

$$\Delta H = \beta_c [\Delta T - (\Delta T)_c] d\tau = \beta S \quad (4)$$

式中 ΔH —— 反应放热量, J; β —— 比例常数, 即试样和参比物与金属块之间的传热系数, J/mm^2 ; ΔT —— 试样与参比物之间的温差, °C; $(\Delta T)_c$ —— 差热曲线的基线形成的温差, °C; τ —— 加热时间, min; S —— 差热峰面积, 即差热曲线和基线之间的面积, mm^2 。

从式 (4) 可以看出, 差热峰面积 S 和反应放热量 ΔH 成正比。差热峰面积越大, 煤矸石的着火燃烧特性就越佳, 理论分析与实验结果相一致。各种碱金属化合物对煤矸石差热峰面积有较显著的影响, 其差热分析的实验结果见表 2, 影响程度依照 NaCl 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 NaNO_3 的次序逐渐减弱, 其中 Fe_2O_3 和 CaO 的影响程度相同。

4 结 论

采用非等温热重分析法测得的 TG、DTA、DTG 三条实验曲线研究煤矸石燃烧动力学

过程和差热峰放热特性,对建立和完善煤矸石的高效洁净化燃烧工艺理论具有一定的科学和实用参考价值。

各种碱金属化合物对煤矸石燃烧动力学特性有比较明显的影响,不仅可以降低煤矸石挥发分的初析温度,加快煤矸石挥发分的析出速度,还可以提高煤矸石的燃烧放热量和燃烬水平。各种碱金属化合物促进煤矸石燃烧过程的作用次序由大到小排列为: NaCl 、 NaNO_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 。

参 考 文 献

- 1 张全国 煤矸石层燃原理与工艺研究 农业工程学报, 1995, 11(3): 133~ 138
- 2 李余增 热分析 北京: 清华大学出版社, 1987. 75~ 80
- 3 张全国 燃烧理论及其应用 郑州: 河南科学技术出版社, 1993 226~ 251
- 4 张全国 生物质对煤矸石的助燃作用研究 新能源, 1991, 13(12): 28~ 31
- 5 葛世培 镜煤质的热失重分析研究 燃料化学学报, 1983, 11(3): 72~ 81