

生物质水煤浆燃烧特性及动力学分析

邓晖，林荣英，罗祖云，林诚

(福州大学化学工程与技术研究所，福建福州350108)

摘要：采用热综合分析仪，利用TG-DTG热分析技术研究了以福建省无烟煤、水葫芦、添加剂制备的生物质煤浆的燃烧特性，并与煤粉的燃烧特性进行了对比。结果表明，生物质水煤浆的着火温度比煤粉低，并随着水葫芦添加量的增加呈降低趋势。动力学分析得出的表观活化能从大到小顺序为龙岩无烟煤、大田无烟煤、永安无烟煤、龙岩生物质水煤浆、大田生物质水煤浆、永安生物质水煤浆。

0引言

福建省98%的煤炭资源均为挥发分低、灰熔点低、着火点高、燃烧性差、粉碎性强的低活性无烟煤，限制了其在福建省多种地方工业中的直接应用。

目前，采煤机械化程度的提高使粉煤的产量急剧增加，世界各国开发了以煤代油的新型洁净燃料——煤浆燃料，种类主要有油煤浆、水煤浆、油水煤浆、甲醇煤浆、生物质水煤浆。已开发的各种煤浆一般都选用挥发分含量高、活性好的煤。甲醇煤浆由于甲醇的来源限制以及成本高，使其开发应用受到限制。目前文献上查到的生物质水煤浆是刘世义提出的利用工业上的污泥制煤浆^[1]。

本课题提出利用水葫芦、福建无烟煤以及其他助剂制备新型生物质水煤浆，作为替代重油用于燃烧，以降低燃料成本，既提高了无烟煤的燃烧气化活性又降低了煤的用量，并且充分利用了生物质资源。

前期试验得出的生物质水煤浆具有良好的流动性和稳定性^[2]，但还需进一步研究生物质水煤浆的燃烧特性，为其应用于工业生产作出评价。热重分析是研究煤的燃烧特性最常用的方法之一，它利用热天平在一定气氛和一定程序升温的条件下，研究煤的重量随温度变化的规律——燃烧特性曲线，从而确定煤的着火温度等，并且通过特征数据可以确定煤样的燃烧性能。利用TG-DTG直接确定煤粉及其在不同条件下制得的生物质水煤浆在空气气氛下的着火点，具有快捷、简便的特点^[3]。

1试验内容

1.1样品制备

试验采用的煤样为福建3种不同产地的无烟煤：大田无烟煤（DT）、永安无烟煤（YA）、龙岩无烟煤（LY），煤样的工业分析和元素分析见表1。试验选用3种阴离子分散剂：聚苯乙烯磺酸（PSS）、亚甲基萘磺酸盐甲醛缩合物（NSF）、木质素磺酸钠（LS）。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of coal %

煤种	工业分析					元素分析				
	F_{ad}	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	V_{had}	C	H	O	N	S
大田	72.10	0.49	21.28	2.69	3.41	73.32	1.23	2.68	0.57	0.43
永安	80.19	0.71	13.72	2.48	2.90	80.98	1.40	2.47	0.61	0.08
龙岩	66.73	0.97	19.07	5.88	7.35	72.86	1.69	3.51	0.80	1.10

制备生物质水煤浆的步骤如下：将新鲜水葫芦洗净，经120℃干燥24h后，通过德国IKA A11分析研磨机研磨，所得水葫芦粉状物作为生物质。将无烟煤用球磨机研磨至粒度小于0.075mm，占75%，称取质量分数为55%的无烟粉煤，分散剂用量为整个试样质量的1%（质量分数）。将干燥研磨后的水葫芦按整个试样的2.5%，3%，3.5%（质量分数）掺入，其余为水，恒温25℃，搅拌速率为1200r/min，搅拌时间为10min，从而制得生物质水煤浆。

1.2 仪器及条件

采用德国NETZSCH公司STA409PG热综合分析仪，根据热重技术检测生物质水煤浆燃烧过程的失重曲线来研究和分析生物质水煤浆的燃烧特性。

测试条件：工作气氛为压缩空气，气体流量为50mL/min，升温速率为15 /min，终止温度为900 /min，试样重量为(50 ± 1) mg。

2 结果与讨论

2.1 燃烧特性分析

2.1.1 着火温度

本文应用TG-DTG联合定义法，即在DTG曲线上，过峰值点A作垂线与TG曲线交于一点B，过B点作TG曲线的切线，该切线与失重开始时平行线的交点C所对应的温度 T_i 定义为着火温度。

本试验中，经NETZSCH409测量的热分析曲线即为TG曲线，其一阶导数即为DTG曲线，利用NETZSCH409自带分析软件能够准确地确定生物质水煤浆燃烧时的着火温度[6]，^[7]。

在3种福建无烟煤中，分别添加2.5%、3%和3.5%的生物质，以1%木质素磺酸钠作为分散剂制备生物质水煤浆，利用热天平在空气气氛下，以程序升温法进行燃烧试验，可以得到生物质水煤浆的重量随温度变化的燃烧特性曲线。以同样的测试条件对生物质（水葫芦）进行热重分析，二者的燃烧特性曲线如图1所示。通过TG-DTG法可以得到不同配比的生物质水煤浆的着火温度（表2）。

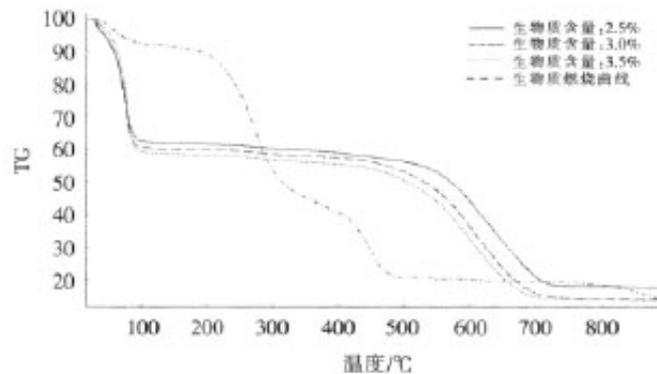


图1 生物质水煤浆燃烧特性曲线(大田无烟煤)

Fig.1 Combustion characteristic curves for
Datian biomass-CWS

表 2 煤粉与不同配比生物质水煤浆的着火温度
Table 2 Kindling point of experimental coal and biomass-CWS of different biomass ratio

煤种	煤粉 ℃	添加剂	生物质量		
			5 g	6 g	7 g
大田无烟煤	570.8	LS	537.9	514.1	496.5
		NSF	547.9	535.3	522.5
		PSS	560.2	547.6	530.3
永安无烟煤	589.7	LS	519.6	515.1	506.1
		NSF	546.0	538.5	521.8
		PSS	569.2	562.2	558.7
龙岩无烟煤	590.3	LS	534.1	502.1	499.8
		NSF	513.4	499.3	485.5
		PSS	516.5	509.0	497.7

由表2可以看出，添加生物质后，由不同产地无烟煤制得的生物质水煤浆着火温度均小于煤粉的着火温度。并且，随着生物质添加量的增加，着火温度也随之降低。从图2可以看出，生物质着火温度在200 左右，远低于原煤及生物质煤浆的着火

温度，并且生物质的挥发分

初析温度要远低于煤的挥发分初析温度，能够使着火燃

烧提前^[8]

。对煤的燃烧着火特性研究发现，随着挥

发分含量的增加，着火点温度降低^[9]

。这主要是因为挥发分越多就越能引燃煤颗粒；另外，挥发分析出改变了焦炭的相结构，使剩余焦炭呈多孔状，挥发分越多，剩下焦炭比表面积越大，与空气接触面积越大，也就越容易点燃。在生物质水煤浆燃烧过程中，生物质着火温度以及挥发分初析温度均低于煤浆，尽管无烟煤挥发分低，但是由于生物质的加入，增加了挥发分含量，从而降低了生物质水煤浆的着火温度。并且，随着生物质添加量的增加着火温度也随之降低。

2.2燃烧动力学参数

目前，等转化率法被认为还是比较可靠的动力学分析方法，包括Friedman法、Kissinger-Akahi-ra-Sunose法以及Flynn-Wall-Ozawa法等[10]。

动力学分析方法主要分为两大类，一类是基于阿累尼乌斯公式，如上述几种方法；另外一类是不基于阿累尼乌斯公式。前一类方法通过对基本公式进行整理，可以得到积分法（如单条升温速率曲线的Coats-Redfern法以及多条升温速率曲线的Flynn-Wall-Ozawa法等）和微分法（如Kissinger法以及Friedman-Reich-Levi法等）两类。

2.2.1Coats-Redfern法

描述动力学问题,一般可采用下面的方程:

$$\frac{da}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

式中: t 为时间, s; a 为失重率, %; α 为转化率; $f(\alpha)$ 为动力学机理函数。

由阿累尼乌斯方程可知:

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

式中: A 为指前因子; E 为表观活化能, kJ/mol; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J/(mol/K)}$; k 为反应速率常数; T 为热力学温度, K。

联合式(1)和式(2),并由升温速率 $\beta = dT/dt$, 可得

$$\frac{da}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (3)$$

假设 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, 可得

$$\frac{da}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} (1-\alpha)^n \quad (4)$$

式中: β 为升温速率, K/min; n 为反应级数。

式(4)即为 Coats-Redfern 法的表达式。

Coats-Redfern 法只需要一条热分析曲线就可以求得活化能的值, 结合本试验利用热重分析仪进行动力学测试得到热分析曲线, 采用单一升温速率法——Coats-Redfern 法计算生物质水煤浆燃烧动力学参数。

2.2.2 Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman-Reich-Levi 法

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法通过多条升温速率曲线确定动力学参数, 是等转化率法、积分法的一种。对式(4)进行移项、积分, 并采用 Doyle 积分近似后可得:

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (6)$$

式(6)即为 FWO 法的表达式。Friedman 法是一种无模式法, 与 FWO 相似, 也是通过多条升温速率曲线确定动力学参数, 但不需要进行积分近似, 属于微分法。由式(4)移项取对数, 即可得 Friedman 方程:

$$\lg \left[\frac{\beta a}{dT} \right] = \ln A f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

取同一反应深度 α , 找到不同升温速率 β 对应的 $(da/dT)_i$ 以及温度 T_i , 对 $1/T$ 作图, 由直线斜率得到活化能 E , 同时也可以得到活化能随反应深度的变化趋势。

根据 Coats-Redfern 法的基本原理, 假设水煤浆的反应级数 $n=1$ 时^[10], $\ln \left[\frac{-\ln(1-a)}{T^2} \right]$ 对 $1/T$ 作图应为直线, 斜率为 $-E/R$, 可以得到表观活化能 E 。其直线的方程式可表达为 $\ln \left[\frac{-\ln(1-a)}{T^2} \right] = a + b \cdot \frac{1}{T}$, 其中 $a = \ln(AR/\beta E)$, $b = -E/R$ 。令 $Y = \ln \left[\frac{-\ln(1-a)}{T^2} \right]$, $X = 1/T$, 则 $Y = a + bX$, 求出活化能 E 。

以 LS 为分散剂, 生物质添加量为 3.5% 时制得的生物质水煤浆为例, 根据 TG 曲线的特征数据进行燃烧动力学曲线拟合, 得到图 2。3 种福建无烟煤在不同生物质添加量以及不同分散剂种类配比下得到的生物质水煤浆的燃烧动力学参数, 见表 3。

以同样试验方法还可得到3种无烟煤原煤的燃烧动力学参数，见表4。从表3可以看出，Y与X有很好的线性关系，相关系数均在0.94以上，表明生物质水煤浆燃烧动力学可用一级反应表示。生物质水煤浆表观活化能的大小顺序为大田无烟煤>龙岩无烟煤>永安无烟煤。对比表3，4可以看出，添加生物质后，3种无烟煤制备的生物质水煤浆表观活化能明显低于原煤。由此可知，从燃烧性能来说，利用水葫芦干燥研磨后直接掺混水煤浆制备生物质水煤浆是可行有效的。

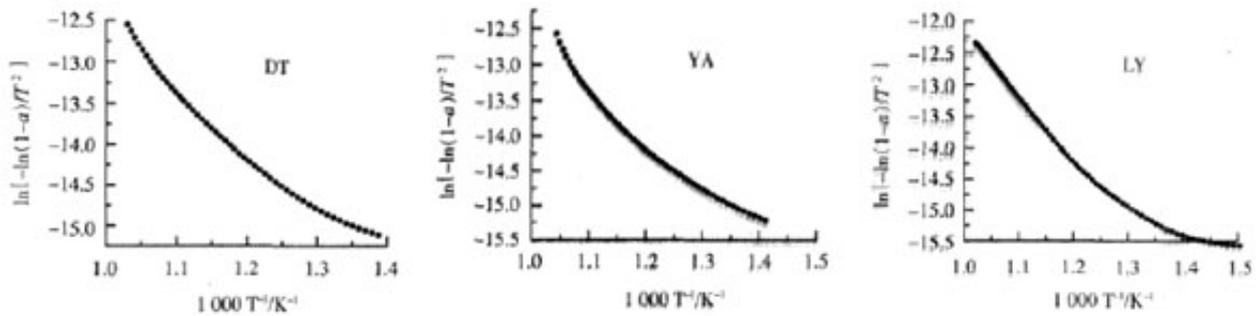


图2 生物质水煤浆燃烧动力学拟合曲线
Fig.2 Linear fit curves of biomass-CWS

表 3 生物质水煤浆燃烧动力学参数 (Coast-Redfern 法)
Table 3 Kinetic analysis results of biomass-CWS
(Coast-Redfern method)

煤种	分散剂	水葫芦含量	燃烧动力学方程	活化能 $E/kJ \cdot mol^{-1}$	相关系数 R^2
DT	LS	5 g	$y = -8721.05x - 4.0377$	72.4715	0.9141
		6 g	$y = -7534.46x - 5.1607$	62.6117	0.9600
		7 g	$y = -7117.69x - 5.5212$	59.1481	0.9726
DT	NSF	5 g	$y = -9129.79x - 3.8603$	75.8686	0.9163
		6 g	$y = -8190.93x - 4.7644$	68.0664	0.9606
		7 g	$y = -7473.65x - 5.4147$	62.1064	0.9603
DT	PSS	5 g	$y = -9347.89x - 3.9260$	77.6810	0.9170
		6 g	$y = -9155.71x - 4.0262$	75.9923	0.9147
		7 g	$y = -8870.81x - 3.9072$	73.7163	0.9653
YA	LS	5 g	$y = -7349.26x - 5.4789$	61.0727	0.9598
		6 g	$y = -7053.86x - 5.7079$	58.6179	0.9152
		7 g	$y = -6756.96x - 5.9116$	56.1507	0.9614
YA	NSF	5 g	$y = -7777.93x - 5.5608$	61.6343	0.9549
		6 g	$y = -7323.97x - 6.1513$	60.8624	0.9572
		7 g	$y = -6770.98x - 6.2349$	56.2670	0.9165
YA	PSS	5 g	$y = -8921.06x - 4.9362$	74.1343	0.9111
		6 g	$y = -8518.99x - 4.9617$	70.7929	0.9532
		7 g	$y = -8128.05x - 5.3742$	67.5445	0.9126
LY	LS	5 g	$y = -8258.57x - 4.6008$	68.6290	0.9106
		6 g	$y = -7476.91x - 5.2007$	62.1330	0.9555
		7 g	$y = -6911.15x - 5.6857$	57.4312	0.9107
LY	NSF	5 g	$y = -8011.73x - 4.7376$	66.5772	0.9748
		6 g	$y = -7703.50x - 4.8849$	64.0161	0.9767
		7 g	$y = -7345.82x - 5.2215$	61.0436	0.9781
LY	PSS	5 g	$y = -9145.55x - 3.4640$	75.9999	0.9831
		6 g	$y = -8866.86x - 3.6504$	73.6839	0.9749
		7 g	$y = -8337.77x - 4.0927$	69.2871	0.9855

表 4 福建无烟煤原煤燃烧动力学参数

Table 4 Kinetic analysis results of Fujian anthracites

煤种	燃烧动力学方程	R	$E/kJ \cdot mol^{-1}$
DT	$y = -12666.71x - 1.7941$	0.9465	105.3110
YA	$y = -12049.78x - 2.7244$	0.9423	100.1337
LY	$y = -12860.15x - 1.3805$	0.9711	106.8678

3结论

在3种福建无烟煤中添加生物质制备的生物质水煤浆，其表观活化能明显低于原煤，生物质水煤浆着火温度都随着水葫芦量的增加而降低。由此可见，在水煤浆中适当地加入生物质对其燃烧性能是有利的，能够解决福建无烟煤着火难的问题。

参考文献：

- [1]刘世义.生物质水煤浆及其相关技术(上)[J].节能与环保,2006(1):12-14.
- [2]邓晖.生物质水煤浆的研制[D].福州:福州大学,2010.
- [3]方立军,高正阳,阎维平.利用热天平对电厂混煤燃尽特性的试验研究[J].华北电力技术,2001(1):7-9.
- [4]喻秋梅,庞亚军,陈宏国.煤燃烧试验中着火点确定方法的探讨[J].华北电力技术,2001(7):9-10.
- [5]周军,张海,吕俊复.不同升温速率下石油焦燃烧特性的热重分析[J].煤炭转化,2006,29(2):39-43.
- [6]邹学权,王新红,武建军,等.用热重-差热-红外光谱技术研究煤粉的燃烧特性[J].煤炭转化,2003,26(1):71-73.
- [7]朱瑞,黄定国,吴玉敏,等.新型黑液水煤浆的燃烧特性及动力学分析[J].煤炭转化,2007,30(3):49-52.
- [8]胡文斌,杨海瑞,吕俊复.煤着火特性的热重分析研究[J].电站系统工程,2005,21(2):8-9,12.
- [9]宋国庆,王志珣.生物质与煤混燃研究分析[J].应用能源技术,2008(4):19-21.
- [10]赵卫东,刘建忠,张保生,等.水焦浆燃烧动力学参数求解方法[J].中国电机工程学报,2008,28(30):55-59.
- [11]张明旭,闵凡飞.程序升温热重法研究工业废水水煤浆的燃烧动力学[J].煤炭科学技术,2002,30(11):7-9.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/88501.html>