研究论文

DOI：10.11949/j.issn.0438-1157.20180211

半焦-烟煤混燃特性及动力学分析

张锦萍，王长安，贾晓威，王鹏乾，车得福

（西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室，陕西 西安 710049）

摘要：掺烧烟煤是解决低挥发分热解半焦着火难、燃尽差的一种有效方法。采用热重实验研究了半焦、无烟煤与烟煤混燃特性的差别，分析了混燃过程中的交互作用和反应动力学。结果表明：陕煤半焦的燃烧过程分为可燃质的燃烧和 $CaCO_3$ 的分解两个阶段。半焦-烟煤混烧的主失重峰靠近燃料比接近的单燃料的 DTG 峰。半焦-烟煤混合燃料较无烟煤-烟煤混合燃料的综合燃烧特性更优。掺混烟煤比例越高，混燃的表观活化能越低，可燃性和综合燃烧特性越好。烟煤与半焦或无烟煤混燃过程中存在一定的交互作用，且无烟煤-烟煤的交互作用较半焦-烟煤更显著。可燃性指数和综合燃烧指数与燃料比呈负线性相关性，表观活化能 E 与燃料比呈正线性相关性。

关键词：半焦；热重分析；混燃特性；交互作用；动力学分析

中图分类号：TQ 53 **文献标志码：**A **文章编号：**0438—1157（2018）08—3611—08

Co-combustion characteristics and kinetic analysis of semi-coke and bituminous coal

ZHANG Jinping, WANG Chang'an, JIA Xiaowei, WANG Pengqian, CHE Defu

(*State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering*, *Xi'an Jiaotong University*, *Xi'an* 710049, *Shaanxi*, *China*)

Abstract: Co-combustion of bituminous coal with low volatile semi-coke is an effective method, which can improve the ignition and burnout performance of semi-coke. This paper describes the combustion characteristics differences, interaction effect, kinetic analysis of semi-coke and anthracite blended with bituminous coal by applying thermogravimetric analyzer. The results indicate that the combustion process of semi-coke is divided into two stages: combustion of combustible materials, and decomposition of calcium carbonate in the semi-coke. The main mass loss peak of the blend fuels close to DTG peak of the single fuel, which has an approximate fuel ratio with the blend. The blend of semi-coke with bituminous coal has better ignition and comprehensive combustion characteristics than blend of anthracite with bituminous coal. Addition of bituminous coal can lower the apparent activation energy, and improve the ignition and burnout performance of semi-coke or anthracite. Moreover, the apparent activation energy decreased, while the ignition and comprehensive combustion characteristics index increased with the blend ratio of bituminous coal. There exist more significant synergetic effects between bituminous coal and semi-coke than between bituminous coal and anthracite. In addition, the ignition index and comprehensive combustion index reveals negative correlation with fuel ratio, while the apparent activation energy shows positive correlation with fuel ratio.

Key words: semi-coke; thermogravimetric analysis; co-combustion characteristics; interaction effect; kinetic analysis

2018-02-26 收到初稿，2018-04-26 收到修改稿。

联系人：车得福。**第一作者：**张锦萍（1989—），女，博士研究生，工程师。

基金项目：国家重点研发计划项目（2017YFB0602003）。

Received date: 2018-02-26.

Corresponding author: Prof. CHE Defu, dfche@mail.xjtu.edu.cn.

Foundation item: supported by the National Key R&D Program of China (2017YFB0602003).

万方数据

引 言

煤炭梯级利用是煤炭清洁高效利用的重要途径之一。煤热解副产品半焦作为高品位洁净燃料燃烧发电，是实现煤炭清洁高效梯级利用的重要组成部分[1]。然而半焦的挥发分含量很低，通常存在着火稳燃困难、燃尽率低、NO_x 排放高等问题。因此，如何实现此类燃料的清洁高效燃烧，已成为制约我国煤炭清洁高效梯级利用产业化应用的关键技术瓶颈。掌握这类燃料的燃烧特性，可为锅炉燃用热解半焦提供技术和数据支撑，拓展其在电站动力用煤领域的实际应用。

实验室对热解半焦燃烧和污染物排放特性的研究以热天平、小型燃烧实验装置为主。刘典福等[2]针对不同温度下制得的半焦，通过热天平研究了煤种和制备温度对半焦燃烧特性的影响，结果表明随制备温度升高，半焦着火温度上升，燃烧活化能增加，燃烧反应活性降低。刘建忠等[3]通过热重实验研究褐煤半焦的燃烧特性发现停留时间对半焦的产率、组成、发热量和燃烧性能的影响并不明显，而热解温度对半焦性能的影响较大；随着热解温度的升高，半焦产率降低，着火及燃烧性能变差，活化能随着热解终温和停留时间的增加而升高，反应活性随之降低。孙庆雷等[4]利用恒温和程序升温热重技术研究了神木煤半焦的燃烧动力学，比较了用 Coats-Redfern 积分法和 DAEM 法分析半焦燃烧动力学的不同。张旻晓[5]研究了半焦在循环流化床上的燃烧特性和污染物排放特性，并通过热力计算研究了半焦掺烧量对循环流化床锅炉热力性能的影响。余斌[6]利用小型流化床实验台研究半焦的燃烧和污染物排放特性发现，半焦燃烧时产生的 NO_x 不容忽视。

目前对半焦燃烧技术的开发有两个方面：一方面是纯燃，即研发适用于半焦的新型燃烧器；另一方面是混燃，即在大型电站煤粉锅炉中掺烧一定比例半焦以代替动力煤。在纯燃方面，中科院率先开发了预热燃烧技术[7-8]，通过预热式燃烧器将半焦预热到 800～950℃再送入锅炉炉膛中燃烧。该技术彻底解决了半焦着火稳燃难、燃尽难和污染物排放水平高等问题。对于混烧，其方向是提高掺烧比，同时实现低 NO_x 燃烧。西安热工研究院首次在电站煤粉锅炉上实现了烟煤机组安全稳定掺烧 33%的兰炭，且掺烧兰炭可大幅降低烟气污染物[9-10]。

尽管工业中对半焦与煤进行了部分掺烧实验，但对于半焦与煤混燃过程中的交互作用和反应动力学特性还不甚明确，前人对煤混烧特性的动力学多是通过单一扫描法 Coats-Redfern 积分法分析，该方法得到的结果误差较大，且存在动力学补偿效应问题[11]。为消除补偿效应、获得较为可靠的混煤燃烧反应活化能，需进一步研究多重扫描法在混合燃料的动力学分析过程中的应用。此外，无烟煤煤质与半焦类似，也属于低挥发分碳基燃料，因此有必要比较半焦和无烟煤燃烧特性的差别，以及半焦、无烟煤分别与烟煤掺烧过程中的燃烧特性、交互作用和动力学参数的差别。进一步地，对于半焦-煤混燃特性与煤质特性之间的定量关系，目前尚未见有明确的结论，需更深入的探究。

本文针对煤的中、低温热解半焦，采用热分析系统研究中低温煤焦与无烟煤的燃烧特性，分析半焦、无烟煤分别与烟煤混燃过程中的燃烧特性和交互作用，并采用多重扫描速率法分析半焦、无烟煤分别与烟煤混燃的反应动力学，此外，阐述了燃烧特性指数和动力学参数与煤质特性的定量关系，为实际电站燃煤锅炉掺烧半焦提供科学依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验样品的选取和制备

实验选用的样品有陕煤半焦（semi-coke，SC）、阳泉无烟煤（YQ）和枣泉烟煤（ZQ），SC-ZQ、YQ-ZQ 分别表示半焦-枣泉烟煤、阳泉无烟煤-枣泉烟煤的混合样品。样品粒径 91~100 μm，实验前在 105℃烘干 12 h。工业分析与元素分析见表 1，其中燃料比（fuel ratio，FR）是空气干燥基固定碳与挥发分的比值[12]，通常情况下，挥发分越高，FR 越小，煤的着火和燃烧特性越好。从表 1 可以看出 SC 和 YQ 的 FR 较高，ZQ 的氧含量较高。混样的 FR 按下式计算：$FR_{mixed}=xFR_{SC/YQ}+(1-x)FR_{ZQ}$，其中 x 表示 SC 或 YQ 的掺混比。

1.2 实验方法

在 Labsys Evo 同步热分析仪上对半焦与煤进行燃烧特性分析，采用 Al_2O_3 坩埚盛放样品。实验条件：样品的质量为(10±0.1) mg，实验气氛为氧气和氮气的混合气，氧气和氮气的体积流量比为 21:79，总气流量为 40 ml/min。实验温度区间为 30～1300℃。升温速率 β 为 10、20、30、40 K/min。半焦/无烟煤与烟煤的掺混比例分别为 0、20%、45%、70%和 100%。

万方数据

表 1　样品的元素分析与工业分析

Table 1　Proximate and ultimate analysis of samples

Sample	Proximate analysis/%(mass)				Ultimate analysis/%(mass)					$Q_{net,ar}$/(MJ/kg)	Fuel ratio
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	O_{daf}①	S_{daf}		
SC	7.21	9.24	8.44	75.11	93.71	1.70	1.03	3.23	0.34	22.50	8.90
YQ	0.88	21.39	6.34	71.39	92.98	2.70	1.16	2.64	0.53	24.63	11.26
ZQ	9.97	20.62	23.32	46.09	73.03	3.80	1.12	13.99	0.86	21.48	1.98

① By difference.

Note: $Q_{net,ar}$—lower heat value as received basis; ad—air-dried basis; daf—dry ash-free basis.

2　结果与讨论

2.1　半焦与无烟煤燃烧特性对比

SC 和 YQ 的空干基挥发分都低于 10%(质量)，因此可考虑半焦和无烟煤以同样的方式利用。为了研究低挥发分的半焦与无烟煤的特性差别，本文首先研究了两种燃料燃烧特性，图 1 表示 SC 和 YQ 的燃烧特性曲线，可以看出，YQ 的 TG/DTG 曲线相比 SC 都有所滞后，表明 YQ 的着火较 SC 更加困难。这一方面是由于 SC 的挥发分或燃料比较 YQ 高导致，另一方面是由于 SC 经过干馏处理，其孔隙率和比表面积大于 YQ（表 2），颗粒表面的活性位吸附氧的能力增大所致。从图 1 还可看出 YQ 的最大失重速率明显高于 SC，表明 YQ 着火后燃烧更剧烈。

2.2　半焦与烟煤的混燃特性

图 2 为升温速率为 20 K/min 时不同比例 SC-ZQ 混燃的 DTG 曲线。可以看出，随着 ZQ 比例提高，DTG 曲线逐渐向低温区移动，表明掺烧烟煤可使半焦的燃烧过程提前，且烟煤比例越大，提前程度越明显。这是由于 ZQ 的燃料比远低于 SC，且 ZQ 的氧含量较高，改善了 SC 的着火和燃烧特性[12]。

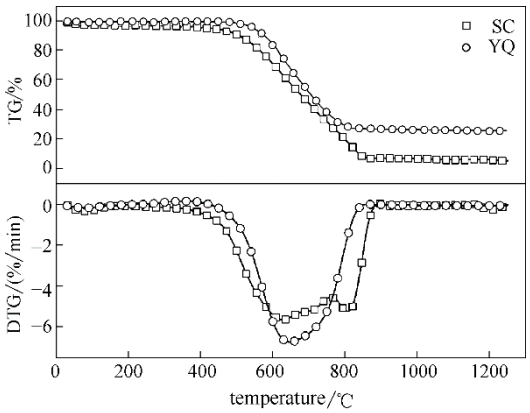

图 1　SC 和 YQ 的 TG/DTG 曲线

Fig.1　TG/DTG curves of SC and YQ

表 2　SC 与 YQ 的孔隙结构

Table 2　Pore structure of SC and YQ

Sample	BET surface area/(m^2/g)	Pore volume/(ml/g)	Pore diameter/nm	Porosity
SC	19.72	0.0129	2.607	0.0285
YQ	16.84	0.0265	6.294	0.0211

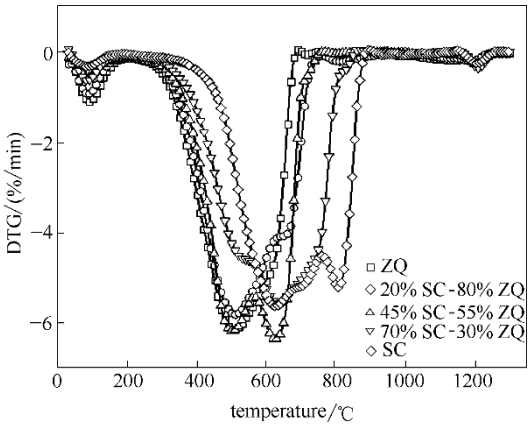

图 2　SC-ZQ 的 DTG 曲线

Fig.2　DTG curves of SC-ZQ

在 100～110℃的区间内，所有样品都有一个较小的失重峰，表示煤或半焦中水分的释放。该失重峰一方面是由于样品的复吸水所致，另一方面，样品在烘箱中干燥时气体流速低于热重实验时的气体流速，使得干燥时的对流换热较弱，导致干燥不彻底，故而造成热重实验在 100～110℃温度区间出现了一个明显的失水峰。

从图 2 还可以看出，ZQ 具有一个燃烧失重峰，温度区间为 300～700℃，表示挥发分和固定碳的燃烧。而 SC 有两个明显的失重阶段，第一阶段温度区间是 300～763℃，表示挥发分及固定碳的燃烧；第二阶段温度区间是 763～910℃，表示半焦中 $CaCO_3$ 的分解，这一结论可从 SC 的灰成分分析和 XRD 图谱得到证实：表 3 表明 SC 的灰成分主要为 CaO（41.88%）和 SiO_2（37.35%），图 3 显示 SC 中含有大量的 $CaCO_3$ 和 SiO_2。且前人研究表明，$CaCO_3$ 在该温度区间可分解为 CaO 和 CO_2[13-15]。

万方数据

表 3　SC 的灰成分分析

Table 3　Ash composition analysis of SC/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Ti_2O	SO_3
37.35	9.86	5.96	41.88	0.94	0.38	0.17	0.58	1.82

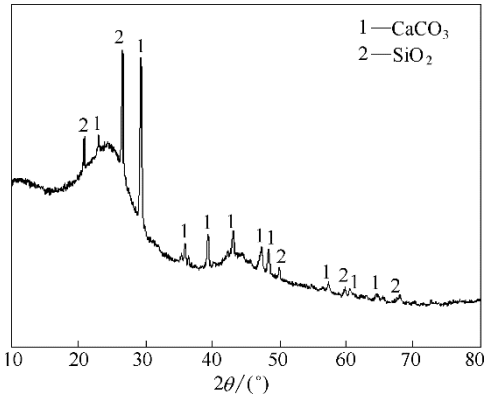

图 3　SC 的 XRD 谱图

Fig.3　XRD patterns of SC

SC-ZQ 的 DTG 曲线呈峰形随掺混比变化的特点，这与 Wang 等[16]的研究结果不同。当 ZQ 比例较小（30%）时，510℃左右呈现出一个“肩部”，640℃左右呈现出“主失重峰”，分别表示“易燃峰”和“难燃峰”；而当 ZQ 比例较大（80%）时，“肩部”在高温区 660℃左右，而“主失重峰”在低温区 500℃左右；当加入中等比例的 ZQ 时，DTG 曲线呈现两个明显的“主失重峰”。这表明“主失重峰”体现了燃料比占优势的煤种的特点，“主失重峰”靠近燃料比接近的那种单燃料的 DTG 峰。烟煤掺混比例越高，燃料比越小，越容易在低温区出现“主失重峰”，也就是燃料着火点越低，反应活性越高。随着 ZQ 比例增加，SC-ZQ 的 $CaCO_3$ 分解峰逐渐减弱；样品在 1200℃左右的失重峰，表示灰中部分矿物质的分解。

为了研究半焦和烟煤燃烧过程中的交互作用，引入参数 R，表示难燃峰的燃烧量占总燃烧量的比值，即 $R=G_2/(G_1+G_2)$，其中 G_1、G_2 表示“易燃峰”和“难燃峰”下烧掉的燃料量。由 R 的定义可知，若两种燃料在混烧过程中不存在交互作用，则 R 与难燃燃料的掺混比例相等，若 R 与难燃燃料的掺混比例有偏差，则表明两种燃料之间存在一定的交互作用。计算得出，SC 掺混比例为 20%、45%、70%时，R 分别为 17.8%、43.9%及 67.8%，这表明 ZQ 在燃烧过程中伴随着部分 SC 的燃烧，且 ZQ 与 SC 之间存在一定的交互作用。

2.3　无烟煤与烟煤的混燃特性

为进一步比较无烟煤和半焦的燃烧特性差异，特分析了 YQ-ZQ 的混燃特性。图 4 表示 YQ-ZQ 的 DTG 曲线，可以看出，掺混 ZQ 使得 YQ 的 DTG 曲线明显向低温区偏移，这和 SC-ZQ 类似，都是由于 ZQ 挥发分较高引起的着火特性改善。ZQ 比例较低时，YQ-ZQ 的 DTG 曲线有两个明显的失重峰，第一个峰表示易燃峰，接近于 ZQ 的最大燃烧速率峰，第二个峰为难燃峰，接近于 YQ 的最大燃烧速率峰。当阳泉无烟煤的比例为 20%、45%、70%时，R 值分别为 13.4%、41.9%及 60.8%，表明 YQ-ZQ 混烧的过程中发生了明显的协同交互作用。可以看出，在相同的掺混比例下，YQ-ZQ 的 R 与掺混比例的差值较 SC-ZQ 的更大，表明 YQ-ZQ 混烧过程中的交互作用更显著。这是由于 YQ 和 ZQ 的燃料比差值较 SC 和 ZQ 相差更大，其燃烧特性差异更大，故燃烧过程中的交互作用也更显著。

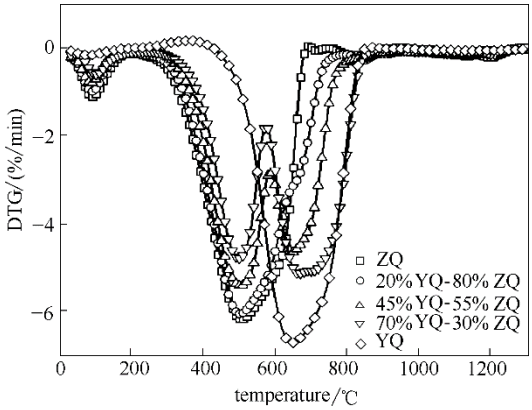

图 4　YQ-ZQ 的 DTG 曲线

Fig.4　DTG curves of YQ-ZQ

2.4　燃烧特性参数分析

从 TG-DTG 曲线可以获得一系列燃烧特性参数，如着火温度、燃尽温度、最大燃烧速率、可燃性指数和综合燃烧特性指数等[17-18]。本文定义燃烧过程开始时，对应反应速率为 1%/min 的温度为着火温度，记为 T_i；燃烧过程结束时，对应反应速率为 1%/min 的温度为燃尽温度 T_b[19]。着火温度越低，表明燃料的着火性能越好，燃尽温度越低，表明燃尽性能越好[20-21]。最大燃烧速率$(dm/dt)_{max}$，即 DTG 曲线的峰值，用 R_{max} 表示，表示燃烧反应的剧烈程度。R_{max} 对应的温度 T_{max} 表示燃烧反应活性。可燃性指数 C 表示煤粉燃烧前期的反应能力，C 越大表示煤粉的可燃性越好，燃烧越稳定[22]；综合燃烧特性指数 S 可反映煤粉颗粒在整个燃烧过程中的着火和燃尽性能，S 值越大，煤粉的燃烧特性越佳。C 和 S 定义如式（1）和式（2）所示[23-24]。

万方数据

$$C=\frac{(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)_{\max}}{T_{\mathrm{i}}^{2}} \tag{1}$$

$$S=\frac{(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)_{\max}(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)_{\mathrm{mean}}}{T_{\mathrm{i}}^{2}T_{\mathrm{b}}} \tag{2}$$

式中，$(\mathrm{d}m/\mathrm{d}t)_{\mathrm{mean}}$为平均燃烧速率，%/min。

表 4 表示 SC-ZQ、YQ-ZQ 在不同掺混比例下的燃烧特性参数。整体来说，随着 ZQ 比例的增加，SC 和 YQ 的 T_{i} 和 T_{b} 降低，C 和 S 提高，表明烟煤的加入可以改善半焦和无烟煤的着火、稳燃、燃尽特性，且改善其综合燃烧特性。这是由于 ZQ 的挥发分和氢、氧含量较高，能在较短的时间内着火，快速燃烧放出热量，加快 SC 或 YQ 的升温和挥发分释放，进而促进其燃烧。

$R_{\max}$ 体现了质量分数占优势的煤种的燃烧特点，高反应性烟煤的加入能有效促进半焦中挥发分的析出，改变最大燃烧反应速率[25]。ZQ 比例高达 55%时，SC-ZQ 的 $R_{\max}$ 相对单 SC 增大，此时 ZQ 的加入强化了半焦的燃烧。YQ 的 $R_{\max}$ 显著高于 YQ-ZQ，这是由于 YQ 的固定碳含量很高而导致其着火后的燃烧剧烈程度很大。

就 $T_{\max}$ 而言，只有当 ZQ 的比例达到一定程度时，$T_{\max}$ 才会有显著降低趋势，对于 SC 而言，ZQ 比例达到 80%时，$T_{\max}$ 降低约 120℃；对于 YQ 而言，ZQ 比例达到 55%时，$T_{\max}$ 降低约 150℃，继续增加 ZQ 掺混比，$T_{\max}$ 无明显变化。从表 4 还可看出，SC-ZQ 的着火燃尽特性和综合燃烧特性都优于 YQ-ZQ，燃烧反应活性和燃烧反应剧烈程度与掺混高挥发分煤的比例有关。

2.5 燃烧反应动力学分析

根据实验条件的不同，动力学参数求取方法可分为单一扫描速率法和多重扫描速率法。单一扫描速率法利用一条非等温 TG 曲线进行动力学参数求解。该方法需要预先假定机理函数 $G(\alpha)$，所以也称模式函数法(model-fitting method)。多重扫描速率法则是利用不同升温速率下的多条 TG 曲线进行动力学参数求解。该方法无需预先假定机理函数 $G(\alpha)$即可进行 Arrhenius 参数求解，所以也称无模式函数法(model-free method)。由于多重扫描速率法需要用到多条不同 TG 曲线在同一转化率下的实验数据，所以又称为等转化率法(iso-conversional method)[26-27]。Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法和 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)法为多重扫描速率法的代表。本文采用 FWO 法和 KAS 法对混样的燃烧反应动力学进行研究。本文在研究燃烧反应动力学时，未消除扩散的影响，分析燃烧反应表观活化能的变化规律。在实验条件保持一致的情况下，表观活化能的变化可以反映不同混烧工况的燃烧反应动力学变化。

FWO 法的数学表达式基于以下方程[28]

$$\ln\beta=\ln\frac{AE}{G(\alpha)R}-5.331-1.052\frac{E}{RT} \tag{3}$$

由于在相同的转化率α下 $G(\alpha)$是一个恒定值，在相同的α不同升温速率β下，$\ln\beta$-$1/T$ 呈线性关系，从斜率即可求出对应α下反应的表观活化能 E。

KAS 法的数学表达式基于以下方程[28]

$$\ln\frac{\beta}{T^{2}}=-\frac{E}{RT}+\ln\frac{AR}{EG(\alpha)} \tag{4}$$

同样，$\ln(\beta/T^{2})$-$1/T$ 呈线性关系，由斜率则可求得相应α下燃烧反应的表观活化能 E。

国际热分析及量热学动力学分会推荐使用 FWO 和 KAS 积分法计算表观活化能的转化率范围为 $0.05\leqslant\alpha\leqslant0.95$[29]，但 Janković 等[30]认为固相反应的初始阶段与终止阶段容易受传热传质过程的影响，多数情况下不太稳定，因此在计算反应活化能时推荐采用中间转化率 0.2～0.8，本文即选取 0.2～

表 4 SC-ZQ 和 YQ-ZQ 的燃烧特性参数

Table 4 Combustion characteristics of SC-ZQ and YQ-ZQ

Sample	T_{i}/℃	T_{b}/℃	$T_{\max}$/℃	$R_{\max}$/(%/min)	R_{mean}/(%/min)	$C\times10^{5}$	$S\times10^{7}$
ZQ	332	666	507	−6.16	−4.35	5.59	3.65
20%SC-80%ZQ	343	713	510	−5.82	−4.05	4.95	2.81
45%SC-55%ZQ	359	703	625	−6.36	−3.92	4.93	2.75
70%SC-30%ZQ	384	796	637	−5.58	−4.08	3.78	1.94
SC	458	863	627	−5.62	−4.37	2.68	1.36
ZQ	332	666	507	−6.16	−4.35	5.59	3.65
20%YQ-80%ZQ	344	716	501	−6.05	−3.96	5.11	2.83
45%YQ-55%ZQ	363	756	503	−5.40	−3.73	4.10	2.02
70%YQ-30%ZQ	384	822	667	−5.13	−3.71	3.48	1.57
YQ	503	820	647	−6.70	−3.89	2.65	1.26

万方数据

表 5　通过 FWO 法和 KAS 法求得 SC-ZQ 的燃烧表观活化能和相关系数

Table 5　Apparent activation energy and correlation coefficients of SC-ZQ obtained by FWO and KAS method

α	ZQ		20%SC+80%ZQ		45%SC+55%ZQ		70%SC+30%ZQ		SC	
	E/(kJ/mol)	R^2	E/(kJ/mol)	R^2	E/(kJ/mol)	R^2	E/(kJ/mol)	R^2	E/(kJ/mol)	R^2
FWO										
0.2	129.54	0.9766	139.11	0.9977	142.68	0.9992	163.28	0.9999	197.66	0.9977
0.3	100.92	0.9773	110.25	0.9743	110.29	0.9852	120.66	0.9999	161.2	0.9950
0.4	81.39	0.9969	81.98	0.9613	89.53	0.9890	109.2	0.9887	136.55	0.9851
0.5	67.71	0.9977	68.93	0.9592	75.36	0.9786	101.78	0.9979	115.49	0.9833
0.6	57.36	0.9968	58.91	0.9511	66.29	0.9815	89.23	0.9709	102.36	0.9852
0.7	49.84	0.9979	47.42	0.9536	52.35	0.9781	76.67	0.9657	93.481	0.9893
0.8	43.93	0.9990	48.10	0.9597	55.29	0.9934	67.69	0.9524	85.397	0.9956
E_m	75.82		79.24		85.97		104.07		127.45	
KAS										
0.2	124.86	0.9758	134.72	0.9980	138.22	0.9993	151.69	0.9985	190.54	0.9985
0.3	94.18	0.9825	109.11	0.9783	104.68	0.9876	110.56	0.9972	157.13	0.9972
0.4	73.20	0.9980	74.72	0.9694	82.69	0.9911	101.94	0.9924	126.45	0.9924
0.5	58.40	0.9987	56.37	0.9695	67.35	0.9833	91.62	0.9930	104.71	0.9930
0.6	47.09	0.9985	46.20	0.9661	60.97	0.9856	81.03	0.9950	96.19	0.9950
0.7	38.76	0.9993	41.81	0.9635	50.05	0.9834	70.54	0.9973	82.58	0.9973
0.8	32.10	0.9999	36.90	0.9679	45.03	0.9951	59.88	0.9985	70.02	0.9995
E_m	66.94		71.40		78.43		95.32		118.23	

0.8 的转化率来计算样品的表观活化能，图 5 是 SC 的 KAS 法动力学分析曲线，SC-ZQ 和 YQ-ZQ 的动力学分析曲线与此类似。表 5 即用 FWO 法和 KAS 法求得 SC-ZQ 的燃烧表观活化能和相关系数，YQ-ZQ 的表观活化能在文中未列出。

从表 5 可以看出，通过 FWO 法和 KAS 法求得的不同样品燃烧的表观活化能具有良好的线性相关关系，R^2=0.9511～0.9999，证明用这两种模型计算煤/焦的动力学参数是可靠的。用 FWO 法计算得 SC 和 YQ 单独燃烧的平均表观活化能 E 分别为 127.45 kJ/mol 和 129.65 kJ/mol，用 KAS 法计算得 SC 和 YQ 单独燃烧的 E 分别为 118.23 kJ/mol 和 120.1 kJ/mol。ZQ 的加入可以显著降低 SC 和 YQ 的表观活化能，且随着 ZQ 比例的提高，混合燃料的 E 降低。这主要是因为煤粉挥发分含量越高，相同温度下析出的挥发分越多，挥发分体积分数越高，普通分子更容易转化为活化分子，其氧化燃烧更容易[31]。但当 ZQ 比例增大到一定程度时，对降低半焦和无烟煤活化能的贡献减小（图 6），因此从掺混 ZQ 来降低活化能的角度来说，对于 SC，ZQ 的比例最好低于 55%，对于 YQ，ZQ 比例最好低于 80%。一般来说，活化能越低，反应速率越高，该结果与 R_{max}

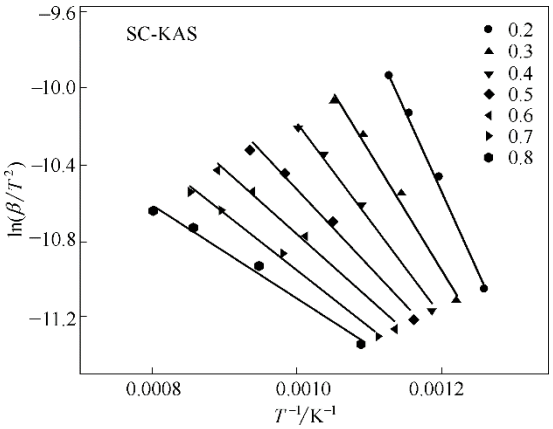

图 5　SC 燃烧的 KAS 法动力学分析曲线

Fig.5　Kinetic analysis curves of SC obtained by KAS method

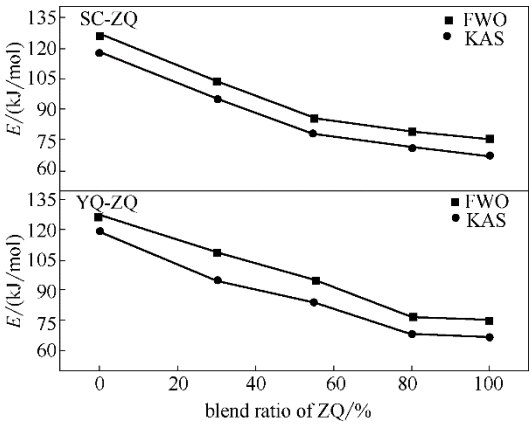

图 6　ZQ 掺混比例对 SC 和 YQ 表观活化能的影响

Fig.6　Effect of ZQ blend ratio on activation energy of SC-ZQ and YQ-ZQ

万方数据

的变化规律基本一致，进一步印证了 SC/YQ 与 ZQ 混烧时存在交互作用。

2.6 燃料比对燃烧特性指数和表观活化能的影响

由前文分析可知，煤或半焦的燃烧特性与其燃料比密切相关，前人用燃料比定性地解释着火特性的变化，为了进一步研究煤或半焦燃烧特性与燃料比的定量关系，本文将 SC-ZQ、YQ-ZQ 的可燃性指数 C、综合燃烧指数 S 和表观活化能 E 分别对燃料比 FR 作线性拟合，如图 7 所示。

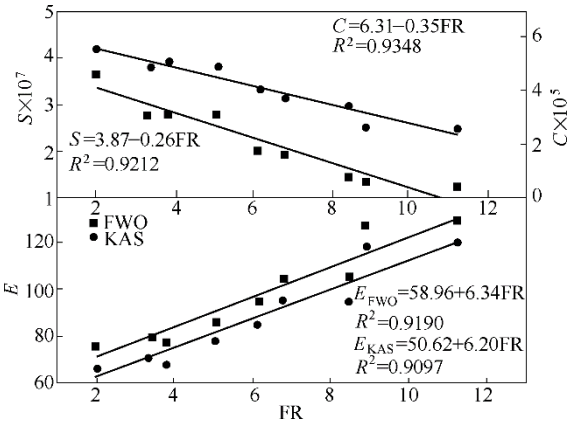

图 7 燃烧特性指数和表观活化能与燃料比的关系

Fig.7 Relationship of combustion characteristic index and apparent activation energy with fuel ratio

从图 7 可以看出，C、S 与 FR 呈负相关关系，表明燃料比越小，煤的可燃性和综合燃烧特性越优，当然，该结论需和工程实际需求结合起来应用。拟合曲线的线性相关系数均大于 0.9，可认为这两个燃烧特性参数和燃料比有显著的线性相关关系，且 C 的相关系数较 S 大，表明 C 对燃料比的相关性较强，这是由于 C 只与 R_{max} 和 T_i 有关，而 S 还与 T_b、R_{mean} 相关造成的。工程中可根据线性关系 C=6.31−0.35FR 和 S=3.87−0.26FR 来预估煤-半焦混合燃料的 C 和 S 的大小。

同样地，表观活化能 E 与 FR 呈正线性相关关系，表明 FR 越大，煤燃烧的活化能越高，着火越困难，一般情况下燃烧反应进行得越慢。2.5 节表明两种燃烧特性相差较大的煤种混烧时，存在着一定的交互作用，当掺混比例达到一定值时，活化能随掺混比例的变化幅度减小，混合燃料的 FR 是与掺混比有关的加权值，因此 E 与 FR 并不符合严格意义上的线性相关关系。本文中线性关系旨在于实际中预估未知燃料的活化能大小，为研究燃料的着火难易等燃烧特性提供依据。可用 E_{FWO}=58.96+6.34FR 或 E_{KAS}=50.62+6.20FR 来预估半焦-烟煤或无烟煤-烟煤混合燃料的表观活化能。

3 结 论

通过热重实验研究了半焦、无烟煤分别与烟煤混烧的燃烧特性、交互作用及反应动力学特性，得出了以下结论。

（1）陕煤半焦的燃烧过程分为两个阶段，第一阶段表示半焦中可燃质的燃烧；第二阶段表示半焦中 $CaCO_3$ 的分解。陕煤半焦相比阳泉无烟煤有较大的孔隙率和比表面积，更容易着火和燃尽。

（2）SC-ZQ、YQ-ZQ 的 DTG 曲线峰形随掺混比例变化，且“主失重峰”靠近燃料比接近的单燃料的 DTG 峰。

（3）掺烧烟煤比例越大，半焦或无烟煤反应活性越高，综合燃烧特性越好。SC-ZQ 的着火燃尽特性和综合燃烧特性都优于 YQ-ZQ。ZQ 和 SC 或 YQ 混烧的过程中存在一定的交互作用，且 YQ-ZQ 的交互作用较 SC-ZQ 更显著。

（4）掺混烟煤可显著降低半焦和无烟煤的燃烧表观活化能，且随着烟煤掺混比例的提高，混燃的表观活化能降低，但掺混比例增大到一定程度时，活化能降低的幅度减小。

（5）可燃性指数 C 和综合燃烧指数 S 与燃料比呈负线性相关性，表观活化能 E 与燃料比呈正线性相关性。

References

[1] 巩志强. 低阶煤热解半焦的燃烧特性和 NO_x 排放特性试验研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
GONG Z Q. Experimental study on combustion and No_x emission characteristics of char from pyrosis of low rank coal[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.

[2] 刘典福, 魏小林, 盛宏至, 等. 半焦燃烧特性的热重试验研究[J]. 工程热物理学报, 2007, **28**(s2): 229-232.
LIU D F, WEI X L, SHENG H Z, *et al*. Thermogravimetric experimental study on combustion characteristics of semicoke[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, **28**(s2): 229-232.

[3] 刘建忠, 刘明强, 赵卫东, 等. 褐煤半焦燃烧特性的热重试验研究[J]. 热力发电, 2013, **42**(11): 86-92.
LIU J Z, LIU M Q, ZHAO W D, *et al*. Thermogravimetric study on combustion characteristics of lignite semicoke[J]. Thermal Power Generation, 2013, **42**(11): 86-92.

[4] 孙庆雷, 李文, 陈皓侃, 等. DAEM 和 Coats-Redfern 积分法研究煤半焦燃烧动力学的比较[J]. 化工学报, 2003, **54**(11): 1598-1602.
SUN Q L, LI W, CHEN H K, *et al*. Comparison between DAEM and Coats-Redfern method for combustion kinetics of coal char[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2003, **54**(11): 1598-1602.

[5] 张旻晓. 气化半焦在流化床实验台上燃烧特性研究[D]. 哈尔滨:

万方数据

哈尔滨工业大学, 2011.
ZHANG M X. Study on the combustion characteristics of gasified char in fluidized bed experimental rig[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.

[6] 余斌. 循环流化床半焦燃烧特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
YU B. Study on combustion characteristics of circulating fluidized bed semi-coke[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.

[7] 么瑶. 细粉半焦预热燃烧及 NO_x 生成特性实验研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
YAO Y. Experimental study on preheated combustion characteristics and NO_x emission of pulverized semi-coke[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.

[8] 朱建国, 贺坤, 欧阳子区, 等. 0.2MW 细粉半焦预热燃烧试验研究[J]. 电站系统工程, 2015, (5): 9-12.
ZHU J G, HE K, OUYANG Z Q, *et al*. 0.2 MW experimental study on preheated combustion of pulverize semi-coke[J]. Power System Engineering, 2015, (5): 9-12.

[9] 刘家利, 郭孟狮, 李炎. 135MW 机组锅炉掺烧半焦试验及经济性分析[J]. 洁净煤技术, 2017, **23**(2): 86-91.
LIU J L, GUO M S, LI Y. Economic analysis for a 135 MW pulverized coal fired boiler blending with semi-coke[J]. Clean Coal Technology, 2017, **23**(2): 86-91.

[10] 杨忠灿, 王志超, 李炎, 等. 电站煤粉锅炉掺烧兰炭试验研究[J]. 洁净煤技术, 2017, **23**(3): 80-85.
YANG Z C, WANG Z C, LI Y, *et al*. Experimental research on pulverized coal power station blending with semi-coke[J]. Clean Coal Technology, 2017, **23**(3): 80-85.

[11] 张保生, 刘建忠, 周俊虎, 等. 一种基于多重扫描速率法求解煤燃烧反应参数的新方法[J]. 中国电机工程学报, 2009, **29**(32): 45-50.
ZHANG B S, LIU J Z , ZHOU J H, *et al*. A new method based on multi-heating rate methods for coal combustion parameters[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, **29**(32): 45-50.

[12] 马国伟, 张晓明, 刘建华, 等. 混煤燃烧过程中的交互作用与动力学特性研究[J]. 电力科学与工程, 2013, **29**(2): 56-62.
MA G W, ZHANG X M, LIU J H, *et al*. Study on interaction and kinetic characteristics during combustion of blended coals[J]. Electric Power Science and Engineering, 2013, **29**(2): 56-62.

[13] 李梅, 张洪. 石灰石分解特性的热重法研究[J]. 煤炭转化, 2006, **29**(4): 25-28.
LI M, ZHANG H. Thermal analysis on the decomposing characteristics of limestone[J]. Coal Conversion, 2006, **29**(4): 25-28.

[14] 陈海, 张世红, 杨海平, 等.大粒径石灰石热分解动力学研究[J]. 无机盐工业, 2013, **45**(9): 11-14.
CHEN H, ZHANG S H, YANG H P, *et al*. Study on thermal decomposition kinetics of limestone with large particle size[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, **45**(9): 11-14.

[15] 卢尚青, 吴素芳.碳酸钙热分解进展[J]. 化工学报, 2015, **66**(8): 2895-2902.
LU S Q, WU S F. Advances in calcium carbonate thermal decomposition[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(8): 2895-2902.

[16] WANG G, ZHANG J, SHAO J, *et al*. Thermal behavior and kinetic analysis of co-combustion of waste biomass/low rank coal blends[J]. Energy Conversion & Management, 2016, **124**: 414-426.

[17] ZHANG J, ZHANG C, QIU Y, *et al*. Evaluation of moisture readsorption and combustion characteristics of a lignite thermally upgraded with the addition of asphalt[J]. Energy & Fuels, 2014, **28**(12): 7680-7688.

[18] WANG C A, ZHANG X, LIU Y, *et al*. Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion[J]. Applied Energy, 2012, **97**(3): 264-273.

[19] KÖK M V. Temperature-controlled combustion and kinetics of different rank coal samples[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2005, **79**(1): 175-180.

[20] LI Q, ZHAO C, CHEN X, *et al*. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O_2/CO_2 mixtures by thermo-gravimetric analysis[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2009, **85**(1): 521-528.

[21] MUTHURAMAN M, NAMIOKA T, YOSHIKAWA K. Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrothermally treated municipal solid waste with different rank coals: a thermogravimetric analysis[J]. Applied Energy, 2010, **87**(1): 141-148.

[22] 王擎, 王海刚, 孙佰仲, 等. 油页岩及其半焦混烧特性的热重试验研究和动力学分析[J]. 化工学报, 2007, **58**(11): 2882-2888.
WANG Q, WANG H G, SUN B Z, *et al*. Thermo-gravimetric study and kinetic analysis of blended combustion characteristics of oil shale and semi-coke[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, **58**(11): 2882-2888.

[23] HUANG X, JIANG X, HAN X, *et al*. Combustion characteristics of fine- and micro-pulverized coal in the mixture of O_2/CO_2[J]. Energy & Fuels, 2008, **22**(6): 3756-3762.

[24] JIAN W, ZHANG S, XI G, *et al*. Thermal behaviors and kinetics of Pingshuo coal/biomass blends during copyrolysis and cocombustion [J]. Energy & Fuels, 2012, **26**(12): 7120-7126.

[25] 蒋绪, 吕颖利, 邢相栋, 等. 烟煤与无烟煤混合煤粉燃烧过程的动力学研究[J]. 洁净煤技术, 2012, **18**(3): 78-83.
JIANG X, LÜ Y L, XING X D, *et al*. Combustion kinetics of mixed coal blending bituminous coal with anthracite[J]. Clean Coal Technology, 2012, **18**(3): 78-83.

[26] GAI C, DONG Y, ZHANG T. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions[J]. Bioresource Technology, 2013, **127**(1): 298-305.

[27] CHEN C, LU Z, MA X, *et al*. Oxy-fuel combustion characteristics and kinetics of microalgae *Chlorella vulgaris* by thermogravimetric analysis[J]. Bioresource Technology, 2013, **144**(4): 563-571.

[28] MA Y, NIU R, WANG X, *et al*. Co-pyrolysis behaviour and kinetic of two typical solid wastes in China and characterisation of activated carbon prepared from pyrolytic char[J]. Waste Management & Research the Journal of the International Solid Wastes & Public Cleansing Association Iswa, 2014, **32**(11): 1123-1133.

[29] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, CRIADO J M, *et al*. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. Thermochimica Acta, 2016, **520**(1): 1-19.

[30] JANKOVIĆ B, MENTUS S, JELIĆ D. A kinetic study of non-isothermal decomposition process of anhydrous nickel nitrate under air atmosphere[J]. Physica B Condensed Matter, 2009, **404**(16): 2263-2269.

[31] 刘仁生, 赵兵, 房连增, 等. 高炉喷吹煤粉的热解过程及其动力学规律[J]. 洁净煤技术, 2008, **14**(6): 51-54.
LIU R S, ZHAO B, FANG L Z, *et al*. The pyrolysis characteristics of pulverized coal and its dynamics law[J]. Clean Coal Technology, 2008, **14**(6): 51-54.

万方数据