

文章编号:1007-6735(2012)01-0088-05

纳米铁粉燃烧特性研究

何丹丹, 金晶, 路遥, 蔡灿稳, 姜又华, 付彦宁

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 通过对粒径为 50, 100, 500 和 20×10^3 nm 铁粉的比表面积实验(BET法)、燃烧热值实验和热分析实验, 得到不同粒径铁粉的表面微观结构、燃烧热值和失重曲线, 分析粒径对比表面积、燃烧热值的影响, 研究不同粒径铁粉在 10, 20, 30 和 40 K/min 升温速率下的燃烧特性参数和动力学参数. 结果表明: 粒径减小, 铁粉比表面积和燃烧热值均增大, 当粒径为 50 nm 时, 燃烧热值最高, 其值为 6 792.1 J/g. 粒径增大, 着火点温度、最高燃烧速率对应温度、燃尽温度升高, 燃尽时间延长; 升温速率增大, 相同粒径铁粉的着火温度、最大燃烧速率对应的温度和燃尽温度升高, 纳米铁粉的最大燃烧速率增大, 而微米铁粉的最大燃烧速率减小. 随着粒径和升温速率的增大, 活化能和指前因子都增大且存在互补效应.

关键词: 纳米铁粉; 微米铁粉; 比表面积; 燃烧热值; 热分析

中图分类号: TK 16 **文献标志码:** A

Combustion Characteristics of Nano Iron Powders

HE Dan-dan, JIN Jing, LU Yao, CAI Can-wen, JIANG You-hua, FU Yan-ning

*(College of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for
Science and Technology, Shanghai 200093, China)*

Abstract: The surface microstructure, heat of combustion and thermogravimetric (TG) curves of different size iron powders were obtained through BET, combustion and thermogravimetry experiments of iron powders of the size 50, 100, 500 and 20×10^3 nm. The effects of the size on specific surface area and heat of combustion were analyzed. The combustion characteristic and kinetic parameters of different size iron powders at heating rate of 10, 20, 30 and 40 K/min were mainly studied. The results show that the specific surface area and heat of combustion are increased with the decrease of size, and the heat of combustion reaches the maximum value of 6 792.1 J/g when the size is 50 nm. As the size increases, the temperatures of ignition, maximum combustion rate and burnout are increased and burnout time is prolonged. As the heating rate increases, the ignition temperature, the temperature of maximum combustion rate and burnout temperature at the same size are increasing. Maximum combustion rate of nano iron powders is increased while that of micron iron powders is decreased. There is mutual compensation effect between activation energy and

收稿日期: 2011-09-16

基金项目: 上海市教委科研创新重点资助项目(12zz141)

作者简介: 何丹丹(1985-), 女, 硕士. 研究方向: 清洁燃烧技术. E-mail: hedan1215@163.com

金晶(联系人), 女, 教授. 研究方向: 清洁燃烧技术. E-mail: alicejin001@163.com

pre-exponential factor, and both are increased with the increase of size and heating rate.

Key words: nano iron powders; micron iron powders; specific surface area; heat of combustion; thermogravimetric analysis

美国橡树岭国家实验室的研究表明,铁、铝及硼等物质可制成燃料^[1].金属燃料燃烧热值高,燃烧主要生成金属氧化物,对环境无污染、安全可靠,而且产物经捕集、分离和还原后可实现循环利用.专家们认为,金属粉末将是一种“零碳”燃料.铁作为燃料具有较高的研究价值,原因在于铁在地壳中的含量非常丰富,来源广泛;熔点和热值较高;燃烧产物具有一定的磁性,易于回收循环利用.与微米金属粉相比,纳米金属粉表现出反应活性高、比表面积大、比表面能高、燃烧热值高、催化活性好等优点.纳米金属粉与其它矿物燃料有着本质的区别,将其作为燃料直接燃烧是一种崭新的概念.铁粉做成纳米级颗粒,将会是一种新型的高密度含能燃料. Mikhaylo 等^[2]研究了微米级铝粉的燃烧特性,升温速率会影响铝粉各个阶段的燃烧温度,较大的升温速率会延迟铝粉的点火温度.拉比诺夫用微米级铁粉作为汽车发动机的燃料,结果发现氧化物形成的灰沉积堵塞了发动机,它不适合高温下燃烧.杨丽等^[3]研究了粒径对铁粉燃烧特性的影响,但未研究铁粉的燃烧热值.目前研究比较多的纳米金属是用于炸药、固体推进剂、凝胶推进剂的铝和镁,其燃烧温度高,热量释放速度快,不适合一般的燃烧设备;纳米铁粉的研究主要集中在燃料电池方面,燃烧特性和动力学的研究尚不多见.笔者通过测定纳米和微米铁粉的比表面积、燃烧热值和热重曲线,分析不同粒径的铁粉在不同升温速率条件下的燃烧性能,得到铁粉的点火温度和燃尽温度值,计算动力学参数,研究其燃烧机理.

1 实验部分

1.1 BET 实验

实验原材料纳米铁粉和微米铁粉是由上海水田材料科技有限公司生产的,铁粉的平均粒径 D 分别为 50, 100, 500 和 20×10^3 nm, 其中 50 和 100 nm 铁粉表面经特殊处理以防止其接触空气后发生自燃,晶型均为球形.铁粉的表面微观结构使用美国康塔仪器(Quantachrome)公司生产的 autosorb-1 型全自动比表面积和孔径分布分析仪进行测定,该仪器

利用气体吸附法来测定铁粉的空隙结构,即通过气体的物理和化学吸附进行真空体积测定.

1.2 燃烧热值的测定实验

铁粉的燃烧热值 q 使用 XRY-1A 数显氧弹式热量计进行测定,每次实验铁粉的质量取值一样,每种粒径铁粉的燃烧热值测定 3 次,然后取其燃烧热值的平均值.

1.3 热分析实验

热重实验装置采用北京恒久科学仪器厂生产的 HCT-1 型差热分析仪.实验采用程序升温法,反应温度 T 从 323.15 K 升温至 1 273.15 K,反应气氛为空气,压力为 0.1 MPa,流量为 50 mL/min;铁粉先经过处理去掉表面覆盖物,然后在烘干箱中烘干处理,每次取样品质量为 5 mg;升温速率 β 为 10, 20, 30 和 40 K/min.

2 结果分析与讨论

2.1 表面微观结构

燃料的高效合理利用与空隙结构特征密切相关,空隙结构为燃烧反应物的扩散提供路径,微孔表面也是反应进行的场所.铁粉在空气中燃烧时,氧气直接扩散到它们的表面,即气-固接触界面上,铁粉与氧气接触后开始燃烧,属于表面燃烧^[4],这种燃烧的燃烧速度与表面积有关.微纳米铁粉的比表面积 S 、内孔容积 V 、平均孔径 d 见表 1,随着粒径的减小,铁粉微孔的比表面积逐渐增大.比表面积改变时,热传导性也作相应变化,会影响气-固表面反应和扩散控制的反应速率、着火点及燃尽率.比表面积增大,铁粉对氧气吸附提供的位点数相应增加,燃烧性能有所改善.

表 1 铁粉的表面微观结构参数

Tab.1 Surface microstructure parameters of iron

参数名称	D/nm			
	50	100	500	20×10^3
$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	5.195	4.983	0.501	0.115
$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.046 34	0.0534 5	0.001 62	0.001 04
d/nm	35.67	42.91	12.97	9.82

2.2 燃烧热值

常见金属元素,比如钒、铁、锌的单位体积燃烧热是普通燃料的2~4倍^[5].纳米金属作为燃料会瞬间燃烧,热量在1 ms左右即可全部释放,微纳米铁粉的燃烧热值如图1所示,纳米铁粉的燃烧热值均高于微米铁粉的燃烧热值,随着粒径的减小,铁粉燃烧热值逐渐增大.这是因为对于球状铁晶体,颗粒粒径减小,表面原子与体积原子的比率增大,纳米金属就表现出表面原子的特性^[6],表面原子在遇到点火时出现局部高温导致晶体界面发生结构弛豫,多余表面能的释放增加了颗粒的燃烧热值.另外一个可能原因是粒径越小的颗粒越容易燃尽,反应得越充分,那么释放的热量也就越多.在本实验中,当铁粉粒径为50 nm时,燃烧热值最高,其值为6 792.1 J/g.

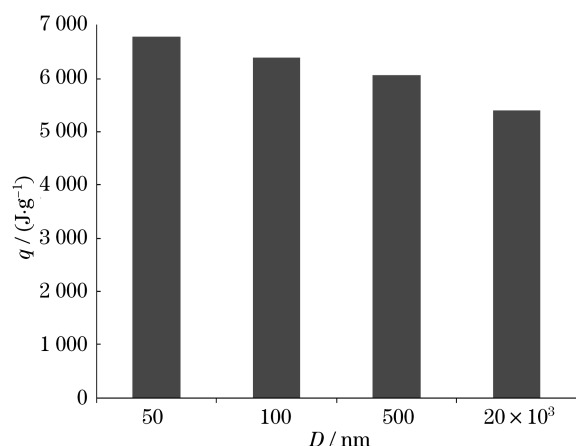


图1 纳米铁粉和微米铁粉的燃烧热值

Fig.1 Heat of combustion of nano and micron iron

2.3 热重分析

2.3.1 粒径对燃烧特性参数的影响

图2为不同粒径铁粉在10 K/min加热速率下的热重曲线(即TG曲线)和燃烧速率曲线(即DTG曲线),图中 m 为铁粉增重的质量, V_r 为燃烧速率,由图可得铁粉的燃烧特性参数见表2,其中着火点温度 T_i 的确定方法为TG-DTG法.由图2可知,铁粉的燃烧分为3个阶段:缓慢燃烧段、剧烈燃烧段和燃尽阶段.固体燃料在着火前,也如同气体燃料一样存在感应期^[7].初始阶段的感应期内由于燃烧温度较低,铁粉的燃烧增重变化较慢,50 nm铁粉的着火点温度最低,大约为533.1 K,与文献^[8]中的数值相近;20 × 10³ nm铁粉的着火点温度高达818.8 K.当样品积蓄足够的热量达到着火点后,便开始进入剧烈燃烧阶段,燃烧速率逐渐达到最大值,铁粉增重表现明显.在燃尽阶段,铁粉仍然增重,但此时增重缓慢,纳米级铁粉在实验条件下最后增重达到某一稳定值,而微米级

金属在这一升温速率下却还没有达到稳定值.

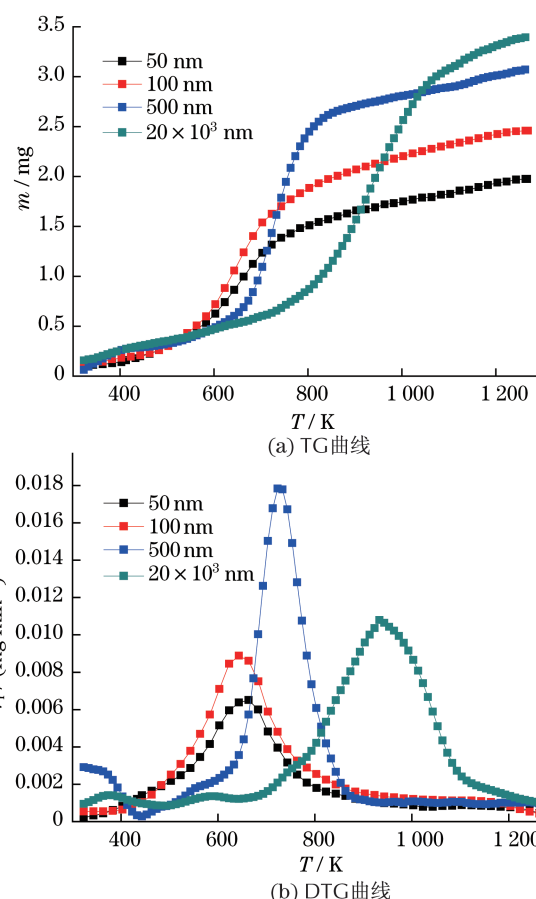


图2 不同粒径铁粉的TG和DTG曲线

Fig.2 TG and DTG curves of different sized iron

表2 铁粉的燃烧特性参数

Tab.2 Combustion characteristic parameters of iron

D/nm	$\beta/(K \cdot \text{min}^{-1})$	T_i/K	T_m/K	T_f/K
50	10	533.1	636.8	718.4
	20	537.5	658.5	721.0
	30	586.7	661.5	719.3
	40	553.4	660.6	726.6
100	10	556.3	643.0	724.2
	20	571.9	666.9	742.3
	30	575.0	648.0	745.7
	40	581.3	651.4	763.7
500	10	673.4	725.4	788.7
	20	681.3	739.6	810.1
	30	680.1	750.0	815.3
	40	693.4	759.1	829.3
20 × 10 ³	10	818.8	952.1	1 039.6
	20	860.0	955.9	1 040.9
	30	886.7	983.4	1 048.7
	40	900.1	996.0	1 054.9

随着铁粉粒径的增大,TG曲线的增重段向高温侧偏移,着火点温度、最高燃烧速率对应温度 T_m 、燃尽温度 T_f 及燃尽时间 t_f 均呈现增大的趋

势.这是因为颗粒尺寸越小,比表面积越大,颗粒与空气接触的面积越大,也就越容易着火,燃烧速率对应温度越低.对于燃尽温度,颗粒越大,燃尽阶段的反应物与氧气的扩散阻力增大,同时铁粉的温度梯度增大,因此越不容易燃尽,对应的燃尽温度就越高.某些金属的燃烧也类似于碳的燃烧^[8],燃尽时间符合直径平方直线定律,即燃尽时间与其初始半径成二次方的比例,因而颗粒越大,其燃尽时间越长.从动力学角度考虑,纳米级颗粒反应体系中反应物分子间扩散距离的减小,使燃烧反应更容易进行.

2.3.2 升温速率对燃烧特性参数的影响

图3为50,100,500和 20×10^3 nm铁粉在不同升温速率下的TG-DTG曲线.由图可知,粒径增大,温

度梯度增大,金属铁粉表面生成的氧化物对氧气向内扩散的阻力增大,因而升温速率的变化对金属铁粉的燃烧性能影响就越大,主要表现在着火性能方面、快速燃烧阶段及燃尽阶段.随着升温速率的增大,前端反应段增长,燃烧反应向高温区移动,反应出现滞后,相同粒径铁粉的着火温度、最大燃烧速率对应的温度及燃尽温度均升高.对于纳米铁粉,升温速率越快,最大燃烧速率越大,这是因为提高升温速率增强了对铁粉的加热^[9],积蓄的热量使得炉温和试样内部温度梯度变小,越容易形成较高的燃烧温度,燃烧越稳定,然而微米铁粉的最高燃烧速率却呈现出相反的趋势,可能是因为其传热性能没有纳米铁粉好^[10],升温速率越低,燃烧越充分,因而燃烧速率越高.

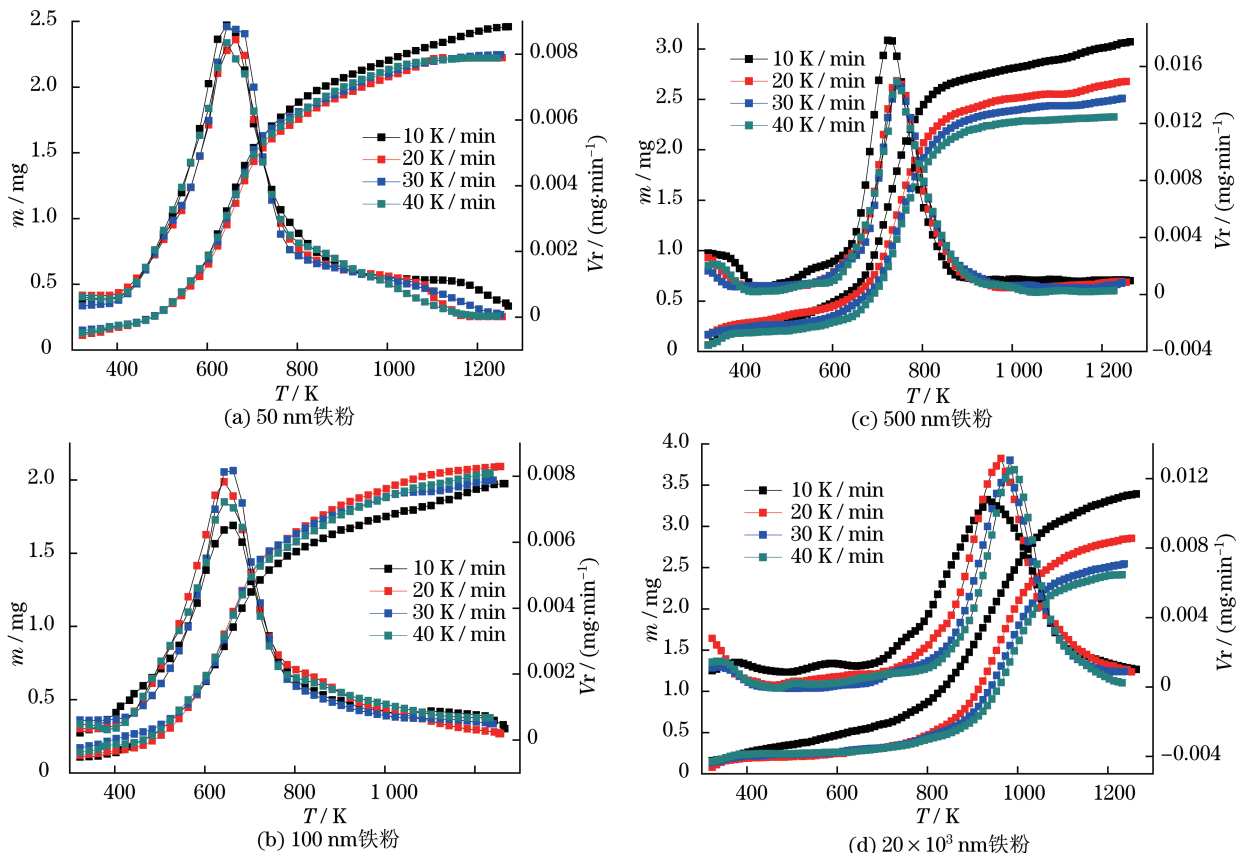


图3 纳米铁粉的TG和DTG曲线

Fig.3 TG-DTG curves of nano iron

2.3.3 动力学参数的计算

采用 Kissinger 于 1957 年提出的峰形因子法来估计反应级数 n , 根据差热分析 DTA 曲线, 反应级数 $n \approx 1$. 当反应级数为简单整数时, 一般积分法求动力学参数都能获得较好的结果^[11], 本文采用 Coats-Redfern 积分法来计算活化能 E 和指前因子 A , 纳米金属氧化反应的活化能随着反应转化率的不同而变化^[12].

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1)$$

式中, α 为转化率; R 为气体常数. 根据式(1), 在 TG 曲线上取合适的点, 一般转化率取值在 0.2~0.8 之间^[13], 此时燃烧处于动力控制区, 即化学动力学因素控制反应速率. 将式(1)中 $\ln \left[-\ln(1-\alpha)/T^2 \right]$ 对 $1/T$ 做图, 根据拟合直线的截距和斜率可以得到铁粉的燃烧动力学参数. 根据 Arrhenius 定律, 活化能不随条

件的变化而变化,但这一定律针对的是均相反应,铁粉的氧化反应是复杂的非均相反应,随着反应的进行或反应条件的变化,活化能通常也会发生变化.铁粉的动力学参数如表3所示,纳米铁粉的活化能均小于同一升温速率下微米铁粉的活化能,50 nm铁粉的活化能和指前因子最小,20 × 10³ nm铁粉在10 K/min升温速率下的活化能是50 nm铁粉的2.1倍,而在40

K/min升温速率下则是50 nm铁粉的3.3倍.随着粒径和升温速率的增大,活化能和指前因子都增大,活化能增大相当于TG曲线向高温方向移动,指前因子增大相当于TG曲线向低温方向移动,两者的共同作用使之相互补偿,这就是动力学中的互补效应,且同种物质在不同实验条件下发生的反应也存在着动力学互补效应^[14].

表3 铁粉的动力学参数

Tab.3 Kinetic parameters of iron

D/nm	$\beta/(K \cdot \text{min}^{-1})$							
	10		20		30		40	
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}
50	21.52	2.0	22.86	5.7	23.52	10.2	24.48	16.7
100	24.61	3.9	25.82	10.5	26.46	25.3	29.12	46.7
500	45.32	125.0	51.11	609.9	55.49	1 855.2	58.69	4 417.3
20 × 10 ³	45.66	18.4	65.35	499.8	73.54	2 094.1	82.05	7 949.8

3 结论

a. 铁粉的燃烧属于表面燃烧,比表面积的变化会影响炉内的热传导性能及气-固表面反应和扩散控制反应的速率、着火点及燃尽率.随着粒径的减小,铁粉微孔的比表面积逐渐增大,对氧气吸附提供的位点数相应增加,燃烧性能有所改善.

b. 随着粒径的减小,铁粉燃烧热值逐渐增大.在本实验中,当铁粉粒径为50 nm时,燃烧热值最高,其值为6 792.1 J/g.

c. 铁粉的燃烧分3个阶段:缓慢燃烧段、剧烈燃烧段和燃尽阶段.当加热速率为10 K/min时,随着铁粉粒径的增大,着火点温度、最高燃烧速率对应温度、燃尽温度及燃尽时间均呈现增大的趋势.

d. 粒径越大,升温速率的变化对金属铁粉燃烧性能的影响越大.随着升温速率的增大,相同粒径铁粉的着火温度、最大燃烧速率对应的温度和燃尽温度升高,纳米铁粉的最大燃烧速率增大,而微米铁粉的最大燃烧速率减小.

e. 随着粒径和升温速率的增大,活化能和指前因子都增大,两者存在互补效应.

参考文献:

[1] 李有观. 金属粉末——另类零碳燃料[J]. 自然与科技, 2011, (183): 28-31.
 [2] Mikhaylo A T, Mirko S, Edward L D. Ignition of aluminum powders under different experimental condition[J]. Propel-

lants, Explosives, Pyrotechnics, 2005, 30(1): 36-43.

- [3] 杨丽, 朱燕群, 王智化, 等. 微纳米金属铁粉的燃烧特性试验研究[J]. 浙江大学学报, 2010, 44(8): 1562-1566.
 [4] 刘蕊, 丁伟. “固体燃烧”相关问题释疑——从“铁燃烧”实验说起[J]. 化学教学, 2010, (2): 75-77.
 [5] 司林华. 纳米金属燃料[J]. 化学教育, 2007, 28(1): 11-12.
 [6] Richard A Y, Grant A R, Steven F S. Metal particle combustion and nanotechnology[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32: 1819-1838.
 [7] Utgikar V P, Lattin W, Jacobsen R T. Nanometallic fuels for transportation: a well-to-wheels analysis[J]. International Journal of Energy Research, 2007, 31(1): 99-108.
 [8] 童正明, 张松寿, 周文涛. 工程燃烧学[M]. 北京: 中国计量出版社, 2008.
 [9] 祝文杰. 利用热天平研究煤的着火特性[D]. 杭州: 浙江大学, 2004: 33-48.
 [10] Wen D S, Song P X, Zhang K, et al. Thermal oxidation of iron nanoparticles and its implication for chemical-looping combustion[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2011, 86(3): 375-380.
 [11] 沈兴. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
 [12] Song P, Wen D, Korakianitis T. Oxidation investigation of nickel nanoparticles[J]. J Phys Chem C, 2008, 33(10): 5057-5065.
 [13] 徐国华, 袁靖. 常用热分析仪器[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
 [14] 胡荣祖. 热分析动力学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2008.