

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.04.029

分段法研究兴隆庄煤热解反应过程动力学

杜瑞岭,吴 铿,刘起航,员 晓,张 黎

(钢铁冶金新技术国家重点实验室(北京科技大学),100083 北京)

摘 要: 为克服传统方法在研究煤热解动力学中的不足,提出分段法作为对其进行研究的新方法.以兴隆庄煤为例,根据分段法的思想并结合其热解过程曲线的特点,把整个热解过程的温度区间分为3个阶段.并针对3个阶段的特点分别建立了界面化学反应控速模型、生成物固体体积不变的内扩散控速模型、生成物固体体积收缩的内扩散控速模型来对实验数据进行拟合.结果表明,所建立的动力学模型能得到良好的拟合效果,并最终确定出了各阶段的相关动力学参数.使用分段法能很好地描述兴隆庄煤热解过程动力学,为进一步的数值模拟及扩大生产过程提供了理论指导.

关键词: 分段法;动力学模型;热解;兴隆庄煤;动力学参数

中图分类号: TQ530.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2016)04-0172-05

Kinetics analysis of Xinglongzhuang coal pyrolysis reaction process by sectioning method

DU Ruiling, WU Keng, LIU Qihang, YUAN Xiao, ZHANG Li

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy(University of Science and Technology Beijing), 100083 Beijing, China)

Abstract: In order to overcome the certain shortcomings of traditional methods in studying the pyrolysis process of coal, a sectioning method is proposed in this paper. Taking Xinglongzhuang coal for example, the pyrolysis process is divided into three parts based on the thought of sectioning method and the characteristics of weight loss curves. The interfacial chemical reaction model, the internal diffusion model with the constant volume of resultant and the internal diffusion model with the shrinking volume of resultant are established to fit the experimental data, respectively. The results show that experimental data can be well fitted by the established models. Finally, the corresponding kinetic parameters are calculated for each stage. The sectioning method is successfully applied to describe the pyrolysis process of Xinglongzhuang coal, which provides a theoretical guidance for the simulation and expanded production.

Keywords: sectioning method; kinetic models; pyrolysis; Xinglongzhuang coal; kinetic parameters

煤的热解过程是煤燃烧气化的一个重要的初始阶段,对煤的着火点和燃烧的稳定性及后期的燃尽问题有很大影响.因此,深入研究煤的热解过程对资源的有效利用有着重要的意义^[1].

目前研究煤热解动力学的方法有很多,较常见的有模型拟合法^[2]、等转化率法^[3]、DAEM模型法^[4-5].模型拟合法指将常用的动力学机理函数带入

非等温动力学方程进行逐一拟合,最终多次尝试取拟合效果最好者^[6].然而,为得到较好的拟合效果,常常会将相应的修正因子引入到动力学函数中,或将反应级数取成表观反应级数形式^[7],这可使数学拟合效果提高,但放弃了反应模型的物理意义^[8].而等转化率法(或DAEM法),只能计算出不同转化率下的活化能,得不到相应的动力学机理函数及相关参数,不能准确描述整个热解动力学过程^[9].分段法更强调煤热解动力学过程的物理意义,以得到相应的控速环节、热解机理和动力学参数为目的,而非单纯的数学拟合过程.这有利于更深入的认识煤的热解动力学过程.此外,在模型建立的过程中由于相应的边界条件及结构参数的引入,使得所求出的相关动力学参数应用范围更广,为进一步的数值模拟及

收稿日期:2014-11-17.

基金项目:国家自然科学基金(51274026);国家自然科学基金钢铁联合研究基金(50874129,50934007);钢铁冶金新技术国家重点实验室自主研发课题(41603003).

作者简介:杜瑞岭(1989—),男,博士研究生;
吴 铿(1951—),男,教授,博士生导师.

通信作者:吴 铿, wukeng@metall.ustb.edu.cn.

扩大生产过程奠定了必要的基础。

1 实 验

实验所用兴隆庄煤属烟煤,其工业分析和元素分析见表 1。

表 1 兴隆庄煤的工业分析和元素分析 %								
工业分析				元素分析				
F _{Cd}	A _d	V _d	M _{ad}	C	H	N	S	O
58.68	7.50	31.06	2.76	70.88	4.72	0.93	0.46	12.75

实验采用 Netzsch NO. STA 449 F3 的综合热分析仪.每次取粒度为 0.074~0.147 mm 的煤粉 10 mg 进行实验.实验过程中,首先将样品在室温 25 ℃ 条件下恒温 40 min,以排净热重分析仪加热管内的空气;然后以 10 ℃/min 加热到 105 ℃,恒温 10 min,以除去样品中的吸附水;再以不同的升温速率(5、25、45 ℃/min)加热到 900 ℃.实验期间用流量为 150 mL/min 的高纯氮气(≥99.999%)作保护气体.实验数据由计算机自动收集。

2 结果与讨论

2.1 兴隆庄煤热解实验数据分析

将兴隆庄煤在 25 ℃/min 升温速率下的热解实验数据绘制成曲线如图 1 所示。

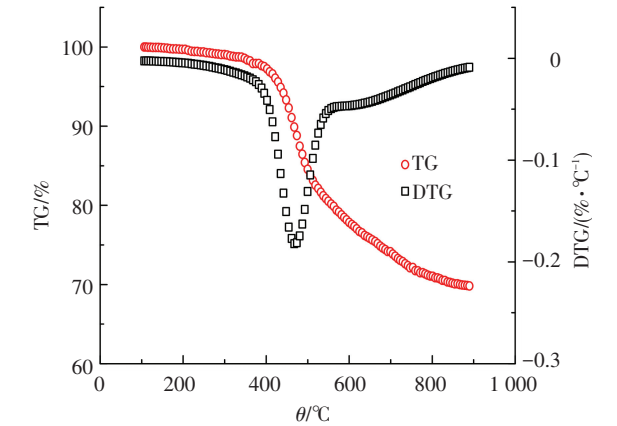


图 1 兴隆庄煤热解过程曲线(25 ℃/min)

根据图 1 中失重(TG)曲线和失重速率(DTG)曲线形状特点,可将兴隆庄煤热解过程分为 3 个阶段:第 1 阶段(105~395 ℃),温度较低,失重量少,主要是煤中吸附气体脱除及部分弱键的解聚过程^[10];第 2 阶段(395~518 ℃),主要发生解聚和分解反应,挥发出大量的碳氢化合物,焦油大都在该阶段生成,温度在 470 ℃ 时,TG 曲线急速下降,相应 DTG 曲线达到峰值,热解反应速率达到最大^[11];第 3 阶段(518~900 ℃),TG 曲线下降较为缓慢,DTG 曲线逐渐上升,失重速率逐渐减小,反应以缩聚反应为主,主要是半焦的进一步焦化,并伴有明显的体积

收缩现象^[12]。

2.2 升温速率对煤热解影响

图 2,3 分别为兴隆庄煤在不同升温速率(5、25、45 ℃/min)下的热解过程曲线。

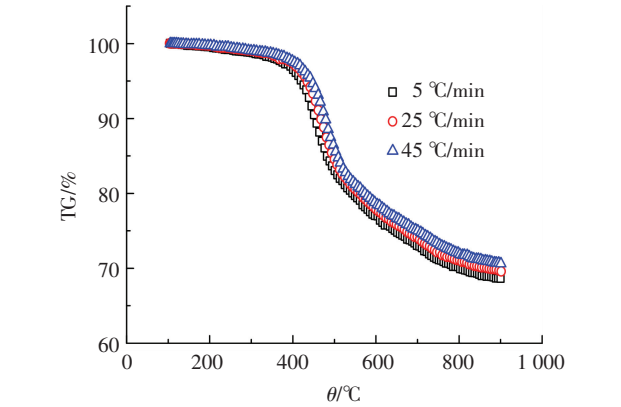


图 2 不同升温速率(5、25、45 ℃/min)的 TG 曲线

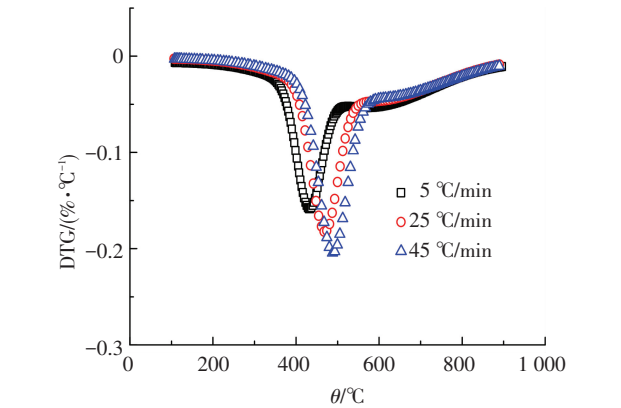


图 3 不同升温速率(5、25、45 ℃/min)的 DTG 曲线

从图 2,3 可以看出,不同升温速率下的 TG 曲线形状相似,在同一温度下,升温速率越快,失重率越小.随升温速率增加,DTG 曲线达到最低点的温度增大,反应的激烈程度增加。

在第 1 阶段,TG 曲线出现失重坡前,不同升温速率的 TG 和 DTG 曲线相差不大,升温速率对其影响较小.在 360 ℃ 后,TG 曲线开始出现失重坡,其所对应的温度点随升温速率的提高而增大,即开始发生大量解聚和分解反应的温度升高;在第 2 阶段,由不同升温速率的 DTG 曲线可知,随着升温速率上升,失重速率的峰值变大,且峰值所对应的温度增加,热滞后现象明显;在第 3 阶段,失重速率随温度的升高逐渐减小,升温速率对失重速率的影响较小。

3 分段法研究兴隆庄煤热解过程动力学的应用

3.1 温度区间的划分

根据分段法的思想并结合兴隆庄煤热解过程曲线的特点,取失重速率变化最大所对应的温度点,把兴隆庄煤的热解温度区间分为 3 个阶段,结果见表 2。

同理可得

$$\ln \frac{y_3(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{\delta D_{02} R}{\beta E_{a3}} - \frac{E_{a3}}{RT}, \quad (7)$$

同理,由式(7)的 $\ln[y_3(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 线性关系,求得扩散活化能 E_{a3} 和频率因子 D_{02} .

3.3 分段拟合的结果

根据表 2 中温度区间的划分,用式(3)、式(5)和式(7)分别对不同升温速率下 3 个阶段的实验点进行拟合,结果如图 5~7 所示.表 3 为各个拟合结果中的相关系数.

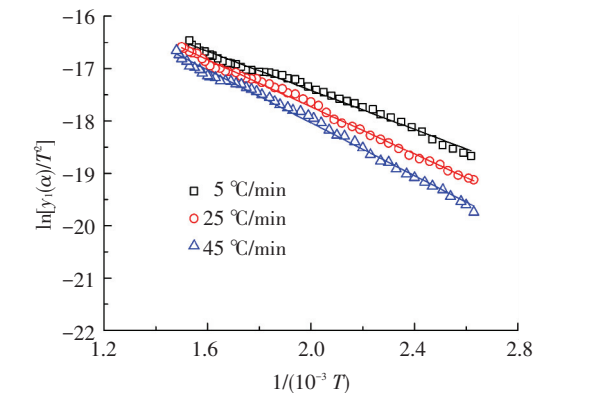


图 5 第 1 阶段模型拟合结果

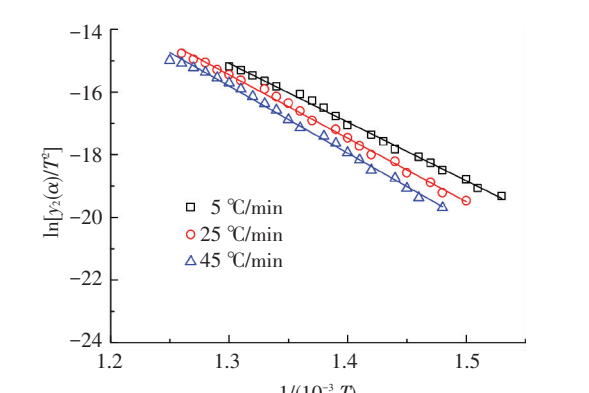


图 6 第 2 阶段模型拟合结果

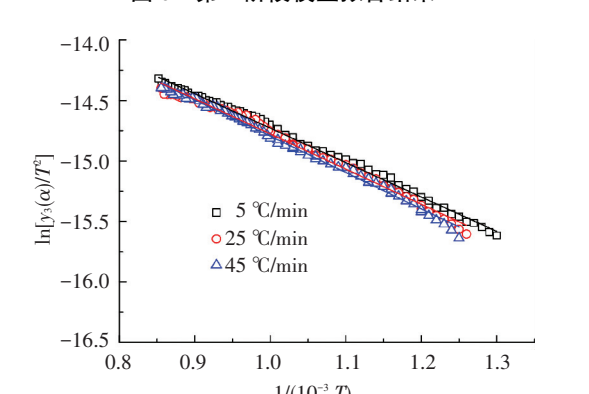


图 7 第 3 阶段模型拟合结果

由图 5~7 及表 3 可知,实验点与模型拟合的线性关系很好,拟合后的相关系数全部都在 0.99 以上,表明所建立的动力学模型能很好地描述对兴隆庄煤热解过程的 3 个阶段.

表 3 不同升温速率下 3 个阶段拟合的相关系数

升温速率 /($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	相关系数		
	r_1	r_2	r_3
5	0.990 2	0.998 1	0.996 8
25	0.995 3	0.998 2	0.991 4
45	0.994 6	0.996 4	0.995 2

3.4 动力学参数的计算

根据图 5~7 中的拟合结果及相关参数,可计算出不同条件下相关动力学参数,结果见表 4~6.其中: $M_A = 106$; $R_0 = 1.11 \times 10^{-4} \text{ m}$; $a = 1$; $\rho_A = 1.28 \times 10^6 \text{ g/m}^3$; $c_i = 1 \text{ mol/m}^3$; $c_0 = 0 \text{ mol/m}^3$.

表 4 第 1 阶段热解动力学参数

升温 速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	温度区 间/ $^{\circ}\text{C}$	反应活 化能/ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	指前因子/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	化学反应速率 常数/($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
5	105~382	1.55×10^4	2.38×10^{-4}	$\ln k_1 = -1\ 866/T - 8.34$
25	105~395	1.87×10^4	22.41×10^{-4}	$\ln k_1 = -2\ 248/T - 6.10$
45	105~404	2.09×10^4	56.91×10^{-4}	$\ln k_1 = -2\ 515/T - 5.17$

表 5 第 2 阶段热解动力学参数

升温 速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	温度区 间/ $^{\circ}\text{C}$	扩散活 化能/ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	频率因子/ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	有效扩散系数/ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
5	382~495	1.59×10^5	0.68×10^3	$\ln D_1 = -19\ 070/T + 6.52$
25	395~518	1.72×10^5	20.58×10^3	$\ln D_1 = -20\ 676/T + 9.93$
45	404~526	1.79×10^5	73.17×10^3	$\ln D_1 = -21\ 491/T + 11.20$

表 6 第 3 阶段热解动力学参数

升温 速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	温度区 间/ $^{\circ}\text{C}$	扩散活 化能/ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	频率因子/ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	有效扩散系数/ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
5	495~900	2.36×10^4	4.01×10^{-8}	$\ln D_2 = -2\ 835/T - 17.03$
25	518~900	2.41×10^4	8.27×10^{-8}	$\ln D_2 = -2\ 894/T - 16.31$
45	526~900	2.49×10^4	18.65×10^{-8}	$\ln D_2 = -2\ 997/T - 15.50$

由表 4~6 可知,同一阶段的活化能随升温速率的增加而增大.第 1 阶段的活化能最小,在 15~21 kJ/mol 内,该阶段主要是表面吸附气体脱除及弱键解聚的过程,所需能量较低;第 2 阶段活化能最大,在 158~179 kJ/mol 之间,此阶段为煤中高分子裂解及大量的裂解气体产物的扩散排出的主要阶段,所需能量较高;第 3 阶段活化能在 23~25 kJ/mol 之间,其变化的幅度最小,主要是半焦进一步焦化的过程.

根据温度区间的划分,将不同的温度点分别带入表 4~6 中对应的化学反应速率常数(k_{rea}),有效

扩散系数(D_1)和有效扩散系数(D_2)中,可得到不同温度下的相关动力学参数.将其取对数后,进行比较,如图 8 所示.

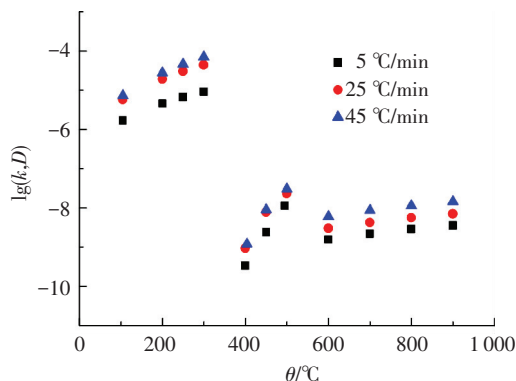


图 8 不同温度下相关动力学参数

由图 8 可知,第 1 阶段中的化学反应速率常数 k 的数量级($10^{-6} \sim 10^{-4}$)要比第 2、3 阶段中的有效扩散系数 D ($10^{-10} \sim 10^{-8}$)高出 3~4 个数量级,这与国内、外学者测定的 k 和 D 的数量级相符^[15]. k 和 D 随温度和升温速率的提高而变大.在第 3 阶段,受高温下体积收缩的影响,扩散途径会变得复杂,故随温度的升高,有效扩散系数的增加较为缓慢.

4 结 论

1) 随升温速率的提高,兴隆庄煤的整个热解过程会出现明显的“热滞后现象”.取失重速率变化最大所对应的温度点,将其热解温度区间分为 3 个阶段:第 1 阶段,主要是吸附气体脱除及弱键解聚过程;第 2 阶段,主要发生解聚和分解反应,挥发出大量的碳氢化合物,焦油大量生成,煤逐步黏结形成半焦;第 3 阶段,主要是半焦进一步焦化的过程.

2) 依据分段法及兴隆庄煤热解的特点,分别建立了不同的动力学模型来对其 3 个阶段进行拟合,效果很好.并由此计算出了不同阶段的反应速度常数和有效扩散系数与温度的关系式.

3) 分段法研究煤热解过程动力学的方法,还可用于煤的燃烧、气化及其他动力学过程,具有较强的普适性.此外,在模型的建立的过程中由于相应的边界条件及结构参数的引入,所求出的相关动力学参数应用范围更广,为深入研究煤炭的综合利用奠定了基础.

参考文献

[1] 刘起航, 吴铿, 王洪远, 等. COREX 用煤焦油析出动力学研究[J]. 煤炭学报, 2012, 37(10): 1749-1752.

[2] 许桂英, PAUL W A, NAKO E, 等. 亚麻纤维热解动力学的“model free”法和 Coats-Redfern 模型拟合法研究[J]. 化工学报, 2010, 61(9): 2480-2487.

[3] TANG Wanjun, WANG Cunxin, CHEN Donghua. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(3): 389-394.

[4] MIURA K C, MAKI T S. A simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(5): 864-869.

[5] 刘旭光, 李保庆. 分布活化能模型的理论分析及其在半焦气化和模拟蒸馏体系中的应用[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(1): 54-59.

[6] CELAYA A M, LADE A T, GOLDFARB J L, et al. Co-combustion of brewer's spent grains and Illinois No.6 coal: Impact of blend ratio on pyrolysis and oxidation behavior[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 129: 39-51.

[7] ZHANG Jianliang, WANG Guangwei, SHAO Jiugang, et al. A modified random pore model for the kinetics of char gasification[J]. BioResource, 2014, 9(2): 3497-3507.

[8] JEONG H M, SEO M W, JEONG S M, et al. Pyrolysis kinetics of coking coal mixed with biomass under non-isothermal and isothermal conditions[J]. Bioresource Technology, 2014, 155: 442-445.

[9] ABOYADE A O, GÖRGENS J F, CARRIER M, et al. Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 310-320.

[10] 崔银萍, 秦玲丽, 杜娟, 等. 煤热解产物的组成及其影响因素分析[J]. 煤化工, 2007(2): 10-15.

[11] ZHANG Yuming, WANG Yin, CAI Lianguo, et al. Dual bed pyrolysis gasification of coal: Process analysis and pilot test[J]. Fuel, 2013, 112: 624-634.

[12] FU Zhixin, GUO Zhancheng, YUAN Zhangfu, et al. Swelling and shrinkage behavior of raw and processed coals during pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(3): 418-425.

[13] 郭汉杰. 冶金物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 114-126.

[14] MAITRA S, BANDYOPADHYAY N, DAS S, et al. Non-Isothermal decomposition kinetics of alkaline earth metal carbonates[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(4): 1299-1303.

[15] FERRARA F, ORSINI A, PLAISANT A, et al. Pyrolysis of coal, biomass and their blends: performance assessment by thermogravimetric analysis[J]. Bioresource Technology, 2014, 171: 433-441.

(编辑 张 红)