

煤热解动力学的单一反应模型和分布活化能模型比较

杨景标¹, 张彦文², 蔡宁生³

(1 广东省特种设备检测院, 广东 广州 510655; 2 北京神华中机能源环保科技有限公司, 北京 100011;
3 清华大学 热科学与动力工程教育部重点实验室 热能工程系, 北京 100084)

摘 要: 利用程序升温热重技术研究了宝日希勒褐煤和包头烟煤热解的失重过程, 比较分析了单一反应模型和 DAEM 对其动力学分析的适应性。单一反应模型仅需一条失重曲线就可以获得动力学参数, 但一般需要对失重曲线进行分段处理, 且只能得到某一温度范围内活化能的平均值。Mitra 积分法可以在 DAEM 的应用中不需事先假设活化能分布的形式和频率因子为定值, 由至少 3 条不同升温速率下的失重曲线直接得到煤热解的活化能分布和频率因子的值。Mitra 积分法的结果表明, 宝日希勒褐煤和包头烟煤热解的活化能随着失重率的升高而增大, 活化能分布于 250~400 kJ/mol 的区间。频率因子先随活化能的升高而增大, 而当活化能大于 300 kJ/mol 时, 频率因子趋于水平。DAEM 能描述非等温热解自低温到高温的全过程, 对煤种和升温速率变化有宽广的适应性。

关 键 词: 煤热解; 动力学; 分布活化能模型 (DAEM)

中图分类号: TK16 文献标识码: A

引 言

热解是煤炭气化和燃烧等转化过程中的重要过程, 对其后煤焦的反应活性和转化产生重要影响^[1~5]。考察煤热解动力学的热重法包括恒温法和程序升温法, 程序升温法由于只需一条或数条失重曲线就可以得到整个温度范围内的动力学参数分布而得到广泛应用^[6~7]。为了获得煤热解的动力学参数, 发展了各种煤的热解模型, 不涉及挥发份的具体成分的热解模型主要包括单一反应模型、双竞争反应模型或有限多平行反应模型和无限多平行反应模型^[8]。单一反应模型认为煤的热解过程可以近似为一级或 n 级反应, 单一反应模型一般只能得到某一温度范围内活化能的平均值^[7,9]。双竞争反应模型有 6 个待定参数, 其应用受到很大限制^[8]。有限多平行反应模型把煤的热解看成一种或几种化合物的热分解, 平行反应个数的确定具有经验性^[9]。煤是一复杂的高分子化合物, 从而研究者们认为煤热

解由无限多的平行一级反应组成, 其活化能呈一定的连续分布, 称之为分布活化能模型 (Distributed Activation Energy Model DAEM), 该模型能很好地预测动力学参数^[9~12]。在应用 DAEM 时, 研究者一般认为活化能分布为高斯分布函数, 并由过渡态理论指定频率因子为固定值 $1.67 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ^[9~12]。Mitra 等人由煤的热解实验数据发现活化能分布函数的范围太大而不符合高斯分布, 以至于频率因子不是常数, 所以 Mitra 等人提出了新的求活化能分布和频率因子方法, 该方法不需事先规定活化能分布为高斯分布, 活化能分布由微分法或积分法直接从实验数据中得到, 更精确地预测了煤热解的实验数据^[13~15]。本研究主要通过单一反应模型和 DAEM 模型对煤热解动力学进行分析, 考察两种热解模型的适应性。

1 实验系统

1.1 煤 样

本研究使用宝日希勒褐煤 (BL) 和包头烟煤 (BT) 作为原煤样, 原煤的煤质分析如表 1 所示。

表 1 煤的工业分析和元素分析 (% (w))

煤样	工业分析					元素分析				
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	O _{ad}	
BL	3.89	10.89	37.31	47.91	63.09	4.17	0.96	0.33	16.67	
BT	1.31	10.62	32.85	55.22	70.13	4.64	1.50	0.44	11.36	

1.2 试验方法和条件

热重试验在德国 NETZSCH 公司生产的 STA409 C/3/P 型分析仪中进行^[12]。将一定重量 (约 25 mg) 的煤样在热重分析仪中从 323 K 程序升温至 1 173 K 以 10、20 和 30 K/min 3 个升温速率进行热解试验。载气为高纯 N₂, 流量为 100 mL/min。

收稿日期: 2009-06-25; 修订日期: 2009-07-27

作者简介: 杨景标 (1978-), 男, 广东电白人, 广东省特种设备检测院高级工程师。

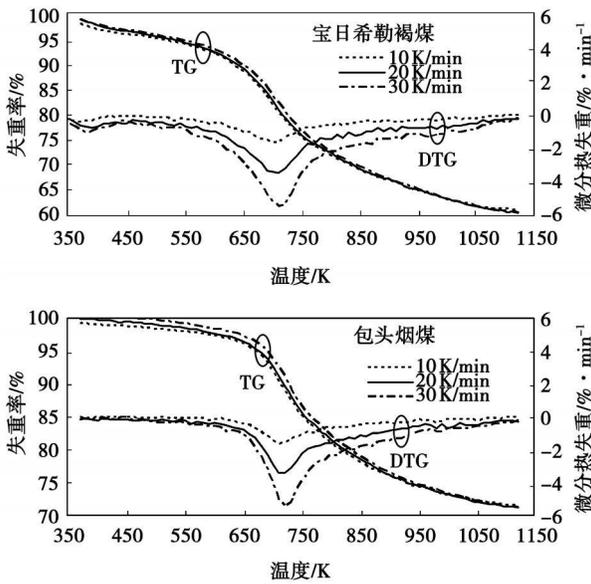


图 1 不同升温速率下煤热解过程的 TG和 DTG曲线

1.3 实验结果

图 1 给出了不同升温速率下煤热解过程 TG和 DTG曲线的实验结果。煤热解过程大致分为 3 个阶段, 第一阶段从 373 ~ 623 K 失重大约占总失重的 10%。第二阶段为 623 ~ 923 K 发生强烈分解, TG曲线陡然下降, 总失重约为 80%, 相应 DTG曲线急剧增大, 达最大值后又下降, 峰的位置在 723 K 左右。进入热解的第三阶段, TG曲线和 DTG曲线均呈缓慢下降趋势。从图中可以看出, 对于 TG曲线, 在同一失重率下, 高升温速率下的温度高于低升温速率下的温度, 即 3 种升温速率下热解的 TG曲线随着升温速率的增加向高温方向移动; DTG曲线为失重速率曲线, 其峰值对应的温度随着升温速率的增大而向高温方向移动。这主要是因为热解反应的进行和产物的逸出需要一定的时间, 当升温速率增加时, 由于部分产物来不及析出而产生滞后现象。

影响挥发份最终产量的主要因素是终温而不是升温速率, 这是由于挥发份的形成在本质上是煤中弱键受热断裂的缘故^[28]。如图 1 所示, 在 1120 K 时, 不同升温速率下褐煤热解的挥发份最终产量趋于相同并达到工业分析的挥发份含量, 而烟煤的挥发份最终产量达到渐近值但小于工业分析的挥发份含量。

2 动力学分析与讨论

2.1 单一反应模型

初始质量为 m_0 的煤样在程序升温下发生分解反应, 在某一瞬间, 质量变为 m , 其分解速率可表示为^[16]:

$$dx/dt = kf(x) \tag{1}$$

式中: x —失重率, $x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \times 100\%$; m_0 —热解结束时的质量; k —Arrhenius 速率常数, 可表示为 $k = k_0 \exp(E/RT)$; k_0 —频率因子; E —反应活化能; R —气体常数; T —绝对温度。

$f(x)$ 的函数形式取决于反应类型或反应机制, 一般取 $f(x) = (1-x)^n$ 。将升温速率 $h = dT/dt$ 代入式 (1) 得:

$$dx/dT = (k_0/h) \exp(E/RT) (1-x)^n \tag{2}$$

对式 (2) 进行不同方式的数学处理, 可以得到不同的求解动力学的表达式。

2.1.1 Coats-Redfern 积分法

将式 (2) 分离变量积分整理并取 Coats-Redfern 近似可得到^[7]:

$$\ln \left[\frac{1 - (1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{k_0 R}{hE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \tag{3}$$

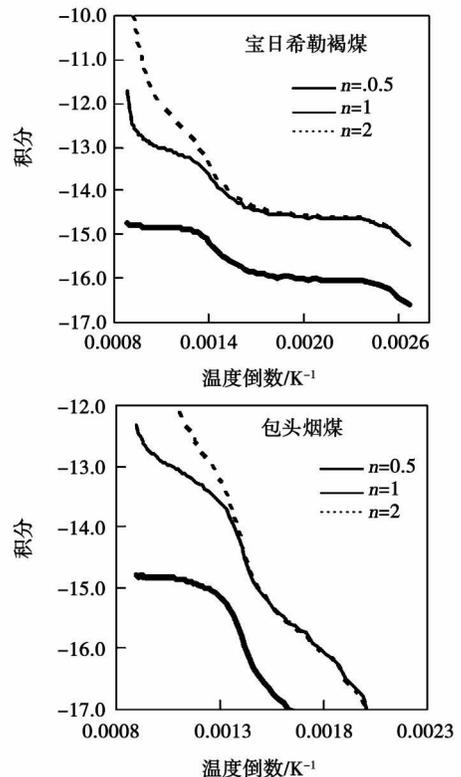


图 2 煤热解的积分 $\ln[1 - (1-x)^{1-n}] / (T^2(1-n)^2)$ 与温度倒数 $1/T$ 的关系曲线

对一般的反应区和大部分的 E 而言, $2RT/E$ 远小于 1, $\ln \left[\frac{kR(1-2RT/E)}{hE} \right]$ 可以看作是常数。因此, 当 $n=1$ 时, $\ln \left[1 - \frac{(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ 对 $1/T$ 作图; 当 $n \neq 1$ 时, $\ln \left[1 - \frac{(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ 对 $1/T$ 作图, 如果选定的 n 值正确, 则能得到一条直线, 通过该直线的斜率和截距, 可求得活化能 E 和频率因子 k 值。

由于 1 123 K 时失重率已达 95% 以上, 本研究中以 1 123 K 时的质量作为 m_0 来计算失重率。图 2 给出了升温速率 $h=30 \text{ K/min}$ 时 $n=0.5, 1, 2$ 时, $\ln \left[1 - \frac{(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ 与 $1/T$ 的关系。从图中明显可以看出, $\ln \left[1 - \frac{(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ 与 $1/T$ 并不是直线关系, 说明单一反应模型不能在整个温度区间内对煤的热解进行预测。从图的曲线形式也可以看出, 可将热解过程分为多段的单一反应处理, 但段与段之间的过渡点难以确定^[17]。且对于不同的升温速率, 又有各自不同的分段范围和参数, 分段受人为因素的影响, 模型适用的热解温度区间窄, 表明用单一反应模型来描述煤的热解过程存在严重缺陷^[9]。

2.1.2 微商法

式 (2) 可变为:

$$dx/dt = k \exp(-E/RT) (1-x)^n \quad (4)$$

对式 (4) 两边取对数得:

$$\ln \left(\frac{dx}{dt(1-x)^n} \right) = \ln(k) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

假定反应为一级, 则由 $\ln((dx/dt)/(1-x))$ 和 $1/T$ 的关系可以求出频率因子 k 和活化能 E

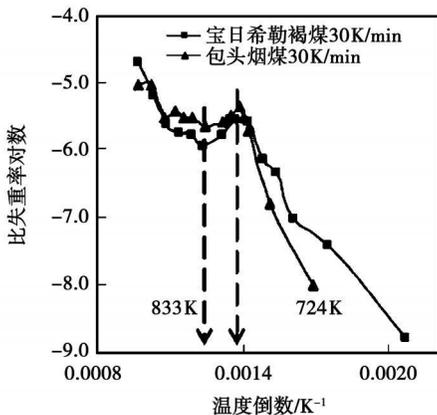


图 3 比失重率对数 $\ln((dx/dt)/(1-x))$ 和温度倒数 $1/T$ 的关系曲线

由于不同升温速率下所得的热解数据规律相同, 图 3 仅给出了 30 K/min 的升温速率下 $n=1$ 时

$\ln((dx/dt)/(1-x))$ 和 $1/T$ 的关系曲线。当温度处于 724 ~ 833 K 时, 曲线的斜率为正, 热解反应活化能出现负值。朱学栋等人在煤热失重动力学的研究中发现, 对于一级和二级的单一反应模型, 温度高于 763 K 时, 所得到的热解反应的活化能均出现负值, 无法给予理论解释^[9]。

2.2 DAEM模型

DAEM 基于以下两个假设^[2,7,14]: (1) 反应体系由无数相互独立的一级反应组成, 这些反应的活化能各不相同, 即无限平行反应假设; (2) 各反应的活化能呈现某种连续分布的函数形式, 即活化能分布假设。

任一时刻 t 时的失重率由下式给出^[2,7,14]:

$$\frac{w}{w_0} = 1 - \int_0^\infty \exp(-k \int_0^t \exp(-\frac{E}{RT}) dt) f(E) dE \quad (6)$$

式中: w —截至时间 t 时的失重量; w_0 —热解结束时的总失重量; k —对应各活化能的频率因子; $f(E)$ —活化能分布函数, 用于反映各平行一级反应在活化能上的差异, 活化能分布函数满足下式^[14]:

$$\int_0^\infty f(E) dE = 1 \quad (7)$$

经过长期的发展, DAEM 在用热重法进行动力学研究方面取得了很大进展, 建立了一系列的处理方法, 如阶跃近似法、拐点切线法、Miyura 微分法和 Miyura 积分法等^[18]。前两种方法是针对单一失重曲线进行讨论的, 后两种方法则将不同升温速率下的失重曲线联系起来进行处理。Miyura 等人通过阶跃近似函数理论分析得到了更简单、精确的求 DAEM 中活化能和频率因子的方法, 即 Miyura 积分法, 推导得到^[15]:

$$\ln\left(\frac{h}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{kR}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

基于式 (8), Miyura 积分法求活化能和频率因子的步骤为^[15]:

(1) 实验测得至少 3 个升温速率下的失重曲线;

(2) 计算几条失重曲线上处于同一失重率 x 下的 h/T^2 值, 将几条失重曲线上处于同一失重率水平的点连接起来, 即将 $\ln(h/T^2)$ 对 $1/T$ 作图, 理论分析证明这些点应形成一条直线, 由斜率和截距就可以求出该失重率 x 下的 E 和 k;

(3) 重复步骤 (2), 可以得到不同失重率下的 E 和 k, 将失重率 x 对活化能作图, 即得热解反应过程中的活化能变化曲线; 将失重率对活化能进行微分, 就得到活化能的分布曲线 $f(E)$;

(4) 将 k_g 对 E 作图, 就可以得到活化能与频率因子的关系。

由图 1 中 3 个不同升温速率下的失重曲线计算得到图 4 所示的不同失重率下 $\ln(h/T^2)$ 与 $1/T$ 的关系。由图 4 中不同失重率下 $\ln(h/T^2)$ 对 $1/T$ 的直线求得活化能如图 5 所示, 随着失重率的增大, 活化能升高。在相同的失重率下, 烟煤热解反应的活化能大于褐煤的活化能, 表明褐煤的热解反应活性比烟煤的要高。

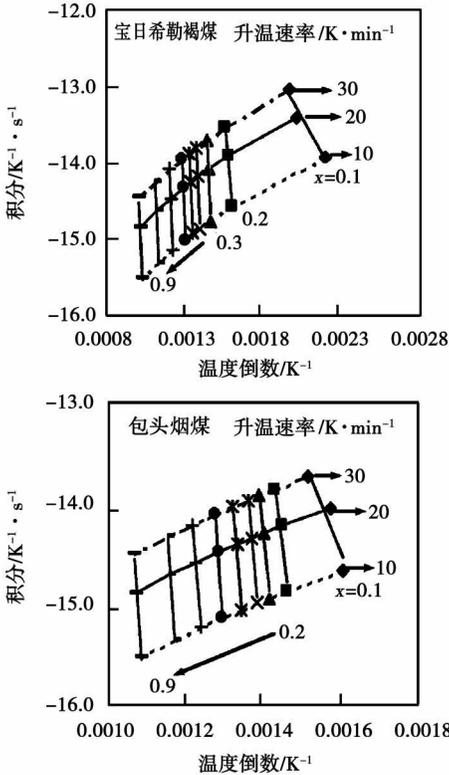


图 4 不同失重率下积分 $\ln(h/T^2)$ 对温度倒数 $1/T$ 的关系曲线

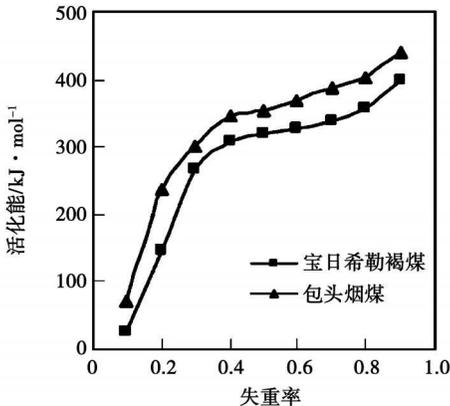


图 5 活化能 E 随失重率的变化

由图 5 中失重率 x 对活化能 E 进行求导, 可得如图 6 所示的活化能分布曲线 $f(E)$, 明显可以看出, 活化能分布曲线并不是高斯分布。图 6 表明, 活化能主要分布于 250 ~ 400 kJ/mol 的区间。Mijura 等人的研究表明, 由以上的方法获得的活化能分布对实验值的预测更加精确^[15]。褐煤和烟煤的热解分别在活化能 320 和 350 kJ/mol 处出现 $f(E)$ 的最大值, Mijura 和 Li 等人的报道中主要在 200 kJ/mol 处出现 $f(E)$ 的峰值^[14~15 19], 这说明不同煤阶煤热解的活化能分布存在差异。

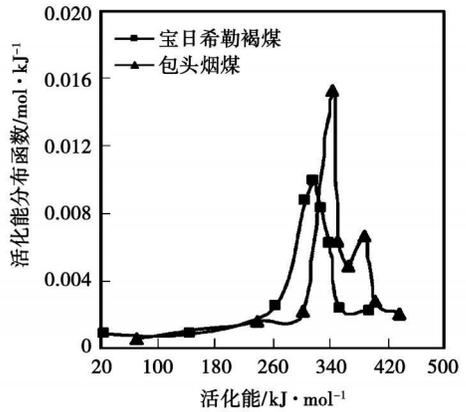


图 6 活化能分布 $f(E)$

图 7 为频率因子和活化能的关系, 频率因子并不是常数, 而是先随活化能的增大而增大, 表现出“补偿效应”^[20], 即活化能较大的同时, 频率因子也较大, 结果对反应有利。而当活化能大于 300 kJ/mol 时, 频率因子趋于水平, 这种现象在 Mijura 等人的实验结果中也有描述^[15]。图 7 中 150 kJ/mol 以上的活化能所对应的频率因子均大于图 7 中虚线处对应的 k_g 值 $1.67 \times 10^{13} s^{-1}$, 这说明研究者们对 DAEM 中频率因子为定值的假定缺乏普适性^[13~15]。

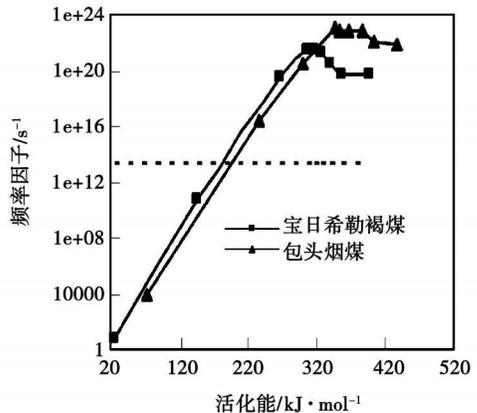


图 7 指前因子和活化能的关系

3 结 论

(1) 单一反应模型需要对煤热解的失重曲线进行分段处理才能获得动力学参数, 且一般只能得到某一温度范围内活化能的平均值, 分段时易受人为因素的影响。采用微商法处理单一反应模型时, 在 724 ~ 833 K 的范围, 热解反应活化能出现负值, 无法给予理论解释。

(2) Miura 积分法可以在 DAEM 的应用中不需事先假设活化能分布函数的形式和频率因子为定值, 可以通过阶跃近似函数对 DAEM 进行计算, 直接从实验数据得到煤热解的活化能分布和频率因子的值。宝日希勒褐煤和包头烟煤热解的活化能随着失重率的升高而增大, 活化能处于 250 ~ 400 kJ/mol 范围。宝日希勒褐煤和包头烟煤具有不同的活化能分布, 频率因子并不是常数, 而是先随活化能的增大而增大, 而当活化能大于 300 kJ/mol 时, 频率因子趋于水平。

(3) 基于煤是高分子化合物的事实, DAEM 把煤的热解看作为由无限多平行反应组成, 且活化能分布符合一定的连续分布。DAEM 模型能描述非等温热解自低温到高温的全过程, 对煤种和升温速率变化有宽广的适应性。

参考文献:

- [1] GÜRÜZ G A ÜCTEPE Ü DURUSOY T Mathematical modeling of thermal decomposition of coal [J]. J Anal Appl Pyrolysis 2004 71(2): 537-551
- [2] 孙庆雷, 李文, 李保庆. 神木煤显微组分热解特性和热解动力学 [J]. 化工学报, 2002 53(11): 1122-1127
- [3] 刘辉, 吴少华, 孙锐, 等. 快速热解褐煤焦的比表面积及孔隙结构 [J]. 中国电机工程学报, 2005 25(12): 86-90
- [4] 魏砾宏, 姜秀民, 张超群, 等. 超细化煤粉在热解条件下氮的迁移特性试验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2006 26(7): 62-66
- [5] 阎维平, 陈吟颖. 生物质混合物与煤共热解的协同特性 [J]. 中国电机工程学报, 2007 27(2): 80-86
- [6] 魏砾宏, 姜秀民, 李爱民, 等. 矿物成分对超细化煤粉燃烧特性影响的实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2007 27(8): 5-10
- [7] 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
- [8] 傅维镛. 煤燃烧理论及其宏观通用规律 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2003
- [9] 朱学栋, 朱子彬, 张成芳. 煤热失重动力学的研究 [J]. 高校化学工程学报, 1999 13(3): 223-228
- [10] GUNESM GUNES S A direct search method for determination of DAEM kinetic parameters from nonisothermal TGA data [J]. Applied Mathematics and Computation 2002 130(2-3): 619-628
- [11] HEDENREICH C A YAN H M ZHANG D K Mathematical modelling of pyrolysis of large coal particles: estimation of kinetic parameters for methane evolution [J]. Fuel 1999 78(5): 557-566
- [12] 张彦文, 杨景标, 蔡宁生. 煤粉热解组分析出特性的实验研究和 DAEM 模拟 [J]. 热能动力工程, 2008 23(6): 661-665
- [13] MLURAK A new and simple method to estimate $f(E)$ and $k_p(E)$ in the distributed activation energy model from three sets of experimental data [J]. Energy & Fuels 1995 9(2): 302-307
- [14] MAKIT TAKATSUNO A MLURAK Analysis of pyrolysis reactions of various coals including Argentine Premium coals using a new distributed activation energy model [J]. Energy & Fuels 1997 11(5): 972-977
- [15] MLURAK MAKIT A simple method for estimating $f(E)$ and $k_p(E)$ in the distributed activation energy model [J]. Energy & Fuels 1998 12(5): 864-869
- [16] 宋春财, 胡浩权, 朱盛维, 等. 生物质秸秆热重分析及几种动力学模型结果比较 [J]. 燃料化学学报, 2003 31(4): 311-316
- [17] LU QUANRUI HU HAOQUAN ZHOU QIANG Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis [J]. Fuel 2004 83(6): 713-718
- [18] 刘旭光, 李保庆. 分布活化能模型的理论分析及其在半焦化和模拟蒸馏体系中的应用 [J]. 燃料化学学报, 2001 29(1): 54-59
- [19] LIU XUGUANG LI BAOQING MLURAK Analysis of pyrolysis and gasification reactions of hydrothermally and supercritically upgraded low-rank coal by using a new distributed activation energy model [J]. Fuel Processing Technology 2001 69(1): 1-12
- [20] 沈伯雄, 刘德昌, 陈汉平. 石油焦热解动力学参数及其补偿效应 [J]. 华中理工大学学报, 1999 27(9): 36-38

(编辑 何静芳)

静态油气分离器数值模拟及试验研究 = Numerical Simulation and Experimental Study of a Static Oil-gas Separator [刊, 汉] / DONG Bin, LU Wenwen, YANG Zhengwei (CSIC No. 703 Research Institute Harbin, China, Post Code 150036), ZANG Jun (Wuxi Subsidiary CSIC No. 703 Research Institute Wuxi, China, Post Code 214151) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010, 25(3). — 297~300

Studied was a static oil-gas separator for use in a gas turbine lubrication system, which needs no outside driving power and features a compact structure as well as a high separation efficiency. Through a numerical simulation of the gas phase flow field inside the separator, the inner velocity field distribution at various inlet air speeds and passage numbers between the air inlet chamber and the separator body was obtained, specifying that the oil jet speed outgoing from the distributor should be controlled at below 40 m/s. Through the test, the number of the strainer layers and the speed at the strainer in the separator body were adjusted and their influence on the separation efficiency and drag force loss obtained. The flow velocity at the strainer should preferably range from 5 to 6 m/s. In the engineering design, both inertia separation and filtration capturing methods should be used jointly. The use of a multiple row filter consisting of strainers of several kinds can enhance the oil particle collection capacity and foster the design of a product with excellent overall performance. Key words: static oil and gas separator; velocity field; filter strainer; separation efficiency

煤热解动力学的单一反应模型和分布活化能模型比较 = A Comparison of a Single Reaction Model with a Distributed Activation Energy One Based on Coal Pyrolysis Kinetics [刊, 汉] / YANG Jingbiao (Guangdong Provincial Special Equipment Inspection and Testing Institute Guangzhou, China, Post Code 510655), ZHANG Yanwen (Beijing Shenhua Zhongji Energy Source and Environment Protection Technology Co. Ltd., Beijing, China, Post Code 100011), CAINing-sheng (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Science and Power Engineering, Department of Thermal Energy Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010, 25(3). — 301~305

By utilizing a program controlled temperature rise thermogravimetry technology, studied was the pyrolysis related weight loss process of Baorixile originated lignite and Baotou originated bituminous coal with the adaptability of a single reaction model and DAEM (distributed activation energy model) to their kinetic analysis being compared and analyzed. The single reaction model needs only a single weight loss curve to obtain the kinetic parameters. However, generally, the curve needs to be processed section by section and only the average value of the activation energy within a temperature range can be obtained. The Miura integration method can be used for the DAEM to directly obtain the activation energy distribution and the values of the frequency factor from at least three weight loss curves at different rates of temperature rise, requiring no prior assumption of the activation energy distribution of coal pyrolysis and the frequency factor assuming a fixed value. The results obtained by using the Miura method show that the activation energy produced from the pyrolysis of Baorixile originated lignite and Baotou originated bituminous coal will increase with an increase of the weight loss rate and will be distributed within a range from 250 to 400 kJ/mol. The frequency factor will first increase with a growth of the activation energy. When the activation energy is above 300 kJ/mol, the frequency factor will tend to level off. The DAEM model can be used to describe a whole process of a non-isothermal pyrolysis from a low temperature to a high one and enjoys a broad adaptability to the change of coal ranks and temperature growth rates. Key words: coal pyrolysis; kinetics; distributed activation energy model (DAEM)

等温热源微通道单相液体层流换热特性 = Heat Exchange Characteristics of the Single-Phase Laminar Flow in Micro-passages of an Isothermal Heat Source [刊, 汉] / MIAO Hui, HUANG Yong, WANG Fang (Key Laboratory on Aeroengine Aerodynamics and Thermodynamics, College of Energy Source and Power Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, China, Post Code 100191) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010, 25(3). — 306~311