

煤热解的反应动力学研究

徐跃年 (东南大学)

[摘要]本文采用热重法对煤热分解进行了大量实验研究,探讨了影响煤热解的因素。由热分析结果确定了煤热分解反应动力学方程及其参数,并对热解炉的生产能力至关重要的热解反应速度进行了深入探讨。

关键词 热重法 微商热重法 差热分析

分类号 TQ530

1 前言

由于煤的热分解过程非常复杂,整个热解过程有化学变化,也包括有各种物理现象和出现许多物理化学过程的改变,因此,到目前为止有关煤的热解数据还很少。

煤的热分解过程是煤在燃烧、气化、液化,焦化转换过程中的初级阶段,对后继过程有着重大的影响。因此,深入研究煤热分解将增进对煤的各种转换过程的理解,对完善煤的燃烧、气化、液化、焦化工工艺是有帮助的。

尽管人们对煤热解作了大量的研究工作,但是在热分解反应机理方面,仍然存在着许多模糊不清之处。这是由于煤是一种非均质的复杂有机及无机物质的组合体,其热分

解特性是许多相互竞争或平行发生的反应的综合反映,煤的热分解过程及其化学动力学参数必然与许多因素有关。所以,寻找这些影响因素与热分解动力学之间的关系就显得特别重要。

2 试验设备和试验条件

使用的仪器是法国 Setaram 公司生产的 TGA92,测温范围是室温~1600℃,升温速率最高 99℃/min,坩锅采用氧化铝坩锅,为使试验煤样更具有代表性,从煤样的取样、制备及筛分均按分析标准实施。热分析程序:升温速率为 20℃/min,从室温升至 900℃,样品重 10 mg,样品粒度 250 μm 以下,炉

表 1 试验煤质分析

煤种	C ^r	H ^r	O ^r	N ^r	S ^r	A ^r	H ^v	V ^r	Q _{8w} (kJ·kg ⁻¹)
东北褐煤	72.0	4.9	20.4	1.0	1.7	28.0	24.0	44.0	3480
韩桥烟煤	81.4	5.5	10.0	2.0	1.05	17.1	8.62	35.0	5526
京西无烟煤	87.2	3.1	6.8	2.1	0.8	22.0	7.0	8.8	4841

收稿日期 1994 07-19 定稿 1994-12-31

本文联系人 徐跃年 女 34 讲师 210018 南京市四牌楼 2 号热能所

内气氛:氮气(60 ml/min);天平保护气:氮气(60 ml/min)。

下降,热分解反应不易完全进行。

3 实验结果和讨论

3.1 影响煤热分解的因素

3.1.1 煤种

实验证明,各种煤化程度的煤开始分解温度是不同的,如图1、2、3和表2所示,煤开始热分解温度随煤化程度的增加而提高,这可说明随煤化程度提高,煤的热稳定性增加。

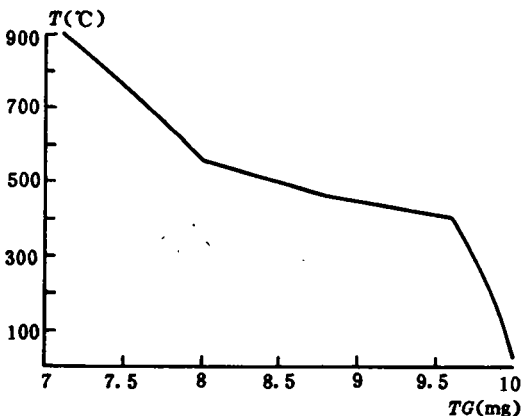


图2 $d < 0.25$ mm

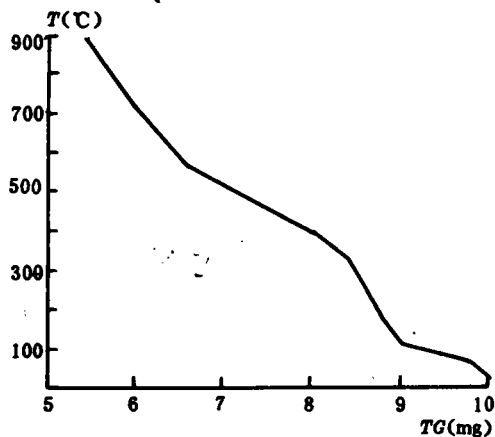


图1 $d < 0.25$ mm

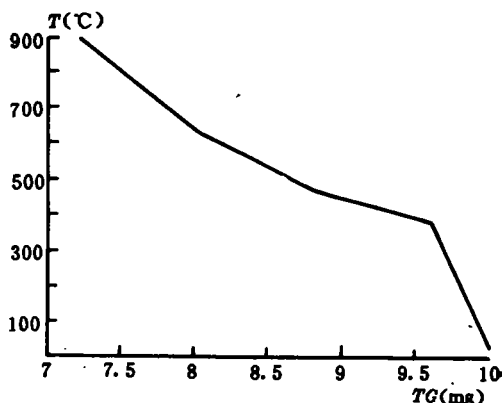


图3 $d < 0.25$ mm

表2 煤种与煤的热稳定性关系

图号	煤种	煤开始热分解温度(°C)
1	东北褐煤	247
2	韩桥烟煤	318
3	京西无烟煤	386

表3 煤样粒度对热分解反应的影响

图号	煤种	煤样粒度(mm)	热分解反应失重量(%)
1	东北褐煤	< 0.25	38.15
4		1~1.5	33.31
2	韩桥烟煤	< 0.25	26.51
5		1~1.5	20.41
3	京西无烟煤	< 0.25	23.36
6		1~1.5	14.58

3.1.2 煤样粒度

实验表明,对于不同粒度的煤样的热分解反应失重是不相同的,如图4、5、6和表3所示,随着煤样粒度增加,热分解反应失重量下降。这可说明煤样粒度增加,反应比表面积

4 煤热解的反应动力学研究

4.1 动力学方程的建立

热分解反应动力学基本假定:

- (1) 分解反应的类型为 $A(\text{固}) \rightarrow B(\text{固}) + C(\text{气})$
- (2) 质量变化的函数 $f(a)$ 为 $(1-a)^n$
- (3) 炉内气氛不影响热分解反应
- (4) 试样温度与炉温相同, 并且在试样中没有温度梯度。

这里表示化学反应速率与温度关系的 Arrhenius 方程用于热分解反应, 即:

$$-\frac{dC}{dt} = kf(C) \quad (1)$$

式中: $k = Ae^{-E/RT}$, $f(C) = C^n$

A — 频率因子

E — 反应活化能(kJ/mol)

n — 反应级数

R — 气体常数, 其值为 $8.31 \text{ J}/(\text{k} \cdot \text{mol})$

设 $\phi = \frac{dT}{dt}$, 并代入式(1)中, 得

$$-\frac{dC}{dT} = \frac{A}{\phi} e^{-E/RT} C^n \quad (2a)$$

设 $C = 1 - a$

$$\text{则 } \frac{da}{dT} = \frac{A}{\phi} e^{-E/RT} (1-a)^n \quad (2b)$$

上式两边取对数, 并对 da/dT , $1-a$ 和 T 进行微分, 可得到

$$d \log \left(\frac{da}{dT} \right) = - \frac{E}{2.303R} d \left(\frac{1}{T} \right) + n d \log(1-a)$$

以差减形式表示:

$$\Delta \log \left(\frac{da}{dT} \right) = - \frac{E}{2.303R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + n \Delta \log(1-a)$$

两边除以 $\Delta \log(1-a)$, 得

$$\frac{\Delta \log(da/dT)}{\Delta \log(1-a)} = - \frac{E}{2.303R} \times \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(1-a)} + n$$

对 $\frac{\Delta \log(da/dT)}{\Delta \log(1-a)}$ 与 $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(1-a)}$ 作图为一一直线, 其斜率为 $-E/2.303R$, 截距为 n , 由(2b)计 A , 由 $k = Ae^{-E/RT}$ 计 k 。

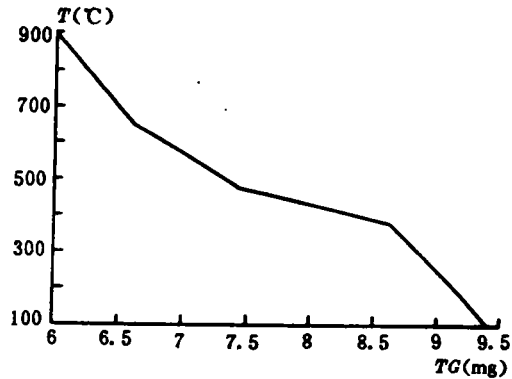


图4 $d = 1 \sim 1.5$

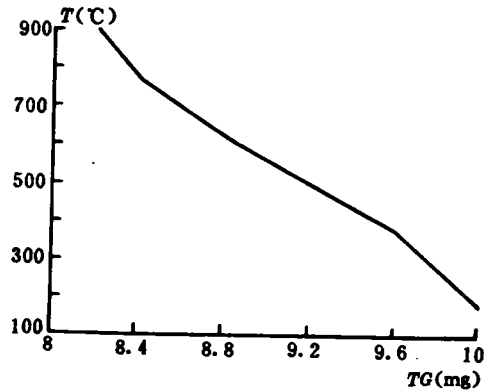


图5 $d = 1 \sim 1.5$

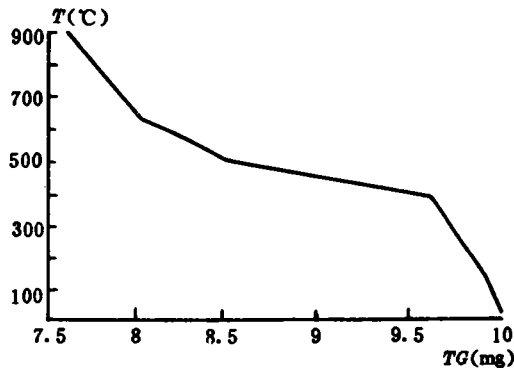


图6 $d = 1 \sim 1.5$

4.2 计算热解反应动力学参数

从热分析图可以看出,热解可分成两个阶段,分别为第一阶段和第二阶段;各阶段的反应活化能分别定义为 E_1 和 E_2 ,各阶段的反应速率常数分别为 k_1 和 k_2 。采用自编的反应动力学程序计算热解反应动力学参数,计算结果列于表 4。

表 4 热解反应动力学参数计算结果

煤种	煤粒度 (mm)	E_1 (kJ/mol)	E_2 (kJ/mol)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)
东北 褐煤	< 0.25	43.53	67.43	2.6	4.5×10^2
	1 - 1.5	39.64	81.46	1.6	7.8×10^3
韩桥 烟煤	< 0.25	30.18	97.58	5.6×10^{-2}	2.8×10^6
	1 - 1.5	27.33	100.46	4.6×10^{-2}	4.9×10^6
京西 无烟煤	< 0.25	25.74	121.56	6.9×10^{-4}	3.4×10^8
	1 - 1.5	21.28	124.19	5.1×10^{-4}	6.7×10^8

由表 4 可见,随着煤化程度的增加,热解第二阶段反应活化能显增大趋势,反应速率

常数也显增大趋势,而在热解第一阶段东北褐煤的热解活化能比韩桥烟煤要高,这表明东北褐煤在热解第一阶段,其挥发分不易析出。

5 结论

1、试验结果表明,反应速度常数随煤粒直径的减小而略有增加。

2、煤种不同,则热分解反应速度差别较大。

3、热解反应动力学参数计算结果真实反映了两个阶段热解反应情况。

参 考 文 献

- 1 刘振海. 热分析导论. 化学工业出版社, 1991
- 2 李余坛. 热分析. 清华大学出版社, 1987
- 3 Solomon, et al. Coal devolatilization. Fuel, 1978, 57: 749
- 4 Kobayashi H, Howard J B. Rapid devolatilization of pulverized coal, 15th. Symposium (International) on Combustion, 1975

多功能袖珍设备诊断仪

德国普鲁夫技术有限公司推出的一种新型多功能组合式的设备诊断仪 VIBROTIP, 可用于检测旋转机械运行状态的振动烈度、轴承状态、转速、气蚀和温度等 5 个重要的运行参数。同时也是一台数据采集器, 显示和存储 1000 个测点数据, 并可将现场采集的机器数据传输给计算机, 用设备诊断专用软件分析, 可得到报警限度、趋势分析和图示说明。该仪器的尺寸小(180×81×32 mm), 重量轻(0.3 kg), 外壳用橡胶液处理, 坚固耐用, 还配有各种不同的附件可供测量时选用。其 5 种测试功能如下。

1. 振动测量: 测量机器运行的总振动烈度(振动速度 RMS 值), 并对照 ISO 2372 标准来确定机器的运行状态。

2. 轴承状态监测: 借助耳机“监听”负载状态下滚动轴承元件缺陷的冲击脉冲值, 显示出轴承缺油、磨损、摩擦和滑动的故障状态, 测量范围为 -9~90 dB, 分辨率为 1 dB。

3. 转速测定: 采用埋接触式转速测量传感器, 能从 1 m 的距离处精确测量转子每分钟的转速, 测定范围为 60~30000 r/min。

4. 气蚀测量: 通过测量泵在运转时气蚀发生时的高频脉冲特性, 使操作人员对泵的运行状态及时进行调整, 提高泵的运行效率, 避免事故损坏和延长使用寿命。

5. 温度测试: 使用柔性温度传感器测杆, 快速测试机器外壳温度, 并可测试液体温度。如连接外部传感器, 可远程测试目标的温度。

(供稿 汪家铭)

Based on the measured data of a circulating fluidized bed combustion boiler of various capacity and previous study results, the authors propose an equation for calculating the distribution of pressure drop along the furnace height, thus making it possible to calculate the distribution of solid concentration along the bed height, which can serve as a direct basis for the furnace design. Key words: circulating fluidized bed boiler, pressure drop distribution, axial solid concentration

煤热解的反应动力学研究 = A Study on Coal Pyrolysis Reaction Dynamics [刊, 中] / Xu Yuenian (Southeastern University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1995, 10(3). -154-157

A great deal of experimental research work on coal pyrolysis was performed by using a TGA92 thermoanalyser of French make. The factors affecting coal pyrolysis were discussed. On the basis of the thermal analysis results the equation of coal pyrolysis dynamics and its relevant parameters were determined. finally, an in-depth exploratory study was conducted of the pyrolysis reaction rate, a key factor for the pyrolysis furnace productivity. Key words: thermogravimetry, derivative thermogravimetry, differential thermal analysis

CFBC 锅炉内多重内循环燃烧技术研究与应用 = The Research and Application of Multiple In-furnace Circulating Combustion Technology for a CFBC Boiler [刊, 中] / Jiang Xiumin, et al (Northeastern Institute of Electric Power Engineering) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1995, 10(3). -158-161, 185

The principle and structure of multiple in-furnace circulating combustion technology of a CFBC boiler comprising inner circulating combustion technology of furnace lower portion dense-phase region and circulating combustion technology of furnace upper portion rare-phase region are discussed in the present paper. The circulating fluidized bed boiler, based on the above-cited technology, has the following advantages: high efficiency, small space, low cost, light wear, low power consumption, stable and simple operation and a wide range of load adjustment capability as well as a high adaptability to the burning of various coals. In view of the foregoing it pertains to an ideal type of industrial circulating fluidized bed boiler. Its long-term operation has proved that the multiple in-furnace circulating combustion technology is ideally suited for industrial circulating fluidized bed boilers of small and low-height combustion space. Key words: CFBC boiler, combustion technology, circulating combustion, structural optimization

加旋流化床颗粒扬析规律的试验研究 = An Experimental Study of the Elutriation Mechanism of Vortexing Fluidized Bed Particles [刊, 中] / Liu Kunlei, Jin Baosheng, Zhao Changsui, et al (Southeastern University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1995, 10(3). -162-167

With the fly-ash falling off from a fluidized bed serving as test material a systematic study of the elutriation mechanism of fluidized bed particles was conducted on a vortexing fluidized bed test stand with a cross-section area of $0.285\text{m} \times 0.285\text{m}$, a height of 6 m and heat input of 0.3 MW. The test results have shown that the elutriation rate constant of the particles in the vortexing fluidized bed is considerably lower than that of a conventional bubble bed. However, there exists a great difference between the elutriation behavior of fly-ash in the vortexing fluidized bed of rectangular section and that of glass balls in a vortexing bed of circular section. Under the same particle size and operating conditions the former has a significantly greater elutriation constant than the latter. The separation characteristics of the secondary air in the vortexing fluidized bed suspension space is also somehow different from that in a cyclone separator. Key words: fluidized bed boiler, coal, particle, elutriation rate

关于齿轮磨合运转工况的研究 = A Study on the Running-in Operating Mode of Gears [刊, 中] / Zhao Jianping, Du Hongjia (Harbin Shipbuilding University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1995, 10(3). -168-174