

半焦氧化过程中反应活化能的变迁

张守玉¹, 吕俊复¹, 岳光溪¹, 王 洋²

(1. 清华大学热能工程系, 北京 100084; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘 要: 使用热天平考察了 5 种半焦的本征氧化反应活性。这 5 种半焦是由大同煤、神木煤、蔚县煤、浙江煤和台湾石油焦在 900 °C 下热解 7 min 制得的, 使用分布活化能模型 (DAEM) 描述了半焦在氧化过程中的活化能变迁。大同煤半焦初期活化能最小, 随着碳损失率的增加, 活化能增加 (反应初期增加较快), 反应后期达到峰值后下降。浙江煤半焦活化能则是在反应初期活化能很高 (达 250 kJ/mol), 其初始下降较快, 在碳损失为 0.2 后其下降趋势变缓。而对于其它三种半焦, 均在反应初期与反应后期其活化能分别经历两个峰, 在此之间变化比较平缓。各种半焦活化能的变迁规律不同, 反映了其内部性质的不同。与煤焦相比, 石油焦半焦的内部结构比较均一。

关 键 词: 半焦; 氧化; 活化能; 分布活化能模型

中图分类号: TQ530.2 文献标识码: A

符号表

a —加热速率 / °C · min ⁻¹	T —温度 / K
E —活化能 / kJ · mol ⁻¹	t —时间 / min
k_0 —频率因子 / min ⁻¹	w — t 时刻失重 / g
R —其它常数, 8.314 J / (mol · K)	w_0 —总失重 / g

1 引 言

煤焦燃烧过程存在着反应活性下降的现象, 许多人认为是由于在燃烧过程中高温过程造成的结果^[1-6]。反应活性的降低主要有以下 3 种解释: (a) 热处理过程中煤焦比表面积的下落。在煤颗粒着火与燃烧的过程中, 许多物理及化学过程都是在煤粒表面及孔隙中进行, 反应速率与孔隙的表面积成正比^[7]。但是, Davis 等人对粉煤燃烧过程的研究中也发现飞灰中未燃碳的产生主要与燃烧后期煤焦的反应活性下降有关, 并不受燃烧过程中煤焦表面积变化的影响^[8]。因此, 热处理过程中焦炭的反应活

性降低不能仅仅通过其比表面积的变化来解释^[2-3,9]; (b) 煤焦中碳结构排列的有序化。Sahu 与 Kasaoka 等人认识到碳结构重排对煤焦反应活性的影响, 利用 HRTEM 也观察到了热处理后煤焦中乱层碳结构微晶尺寸的增长^[8,10-11]。煤焦中碳结构的有序化也降低了矿物质中对反应有催化能力组分的分散程度, 从而使其催化作用降低或丧失^[12]; 黎永考察了循环流化床锅炉操作条件下的热处理对煤焦乱层结构的影响, 发现经热处理后的煤焦乱层碳结构呈现有序化现象^[13]; (c) 具有催化能力矿物质组分催化作用的降低或丧失。许多学者认为煤焦反应活性降低的一个重要原因是由于焦炭中矿物质在热处理过程中融化或烧结等原因导致了其弥散程度降低或某些催化组分的挥发而失去催化性能^[9,14-15]。

总之, 热处理对煤焦中碳结构的有序化和矿物质催化作用下降的影响导致了煤焦表面活性位数量降低, 表现为煤焦反应活性的下降。因此, 本研究主要在低温范围 (277 ~ 677 °C) 研究煤焦燃烧反应动力学, 因为在这个温度范围内可以避免由于煤焦燃烧过程中高温热处理导致的煤焦内部碳微晶结构的变化和矿物质组分催化能力丧失的影响, 同时, 又能保证反应在动力学控制区内进行, 以获得煤焦的氧化反应活化能。

2 实验部分

2.1 原料性质

实验所用的原料包括山西大同煤、陕西神木煤、河北蔚县煤、四川浙江煤和台湾石油焦, 其工业分析、元素分析及灰份分析结果见表 1 和表 2。将原料破碎, 取其中 0.09 ~ 0.10 mm 筛分作为实验物料。

收稿日期: 2003-06-30; 修订日期: 2003-09-04

基金项目: 国家重点基础研究规划项目 (G1999022204); 国家十五科技攻关项目 (2001BA401A03)

作者简介: 张守玉 (1971-) 男, 吉林集安人, 清华大学博士后。

表1 原料的工业分析与元素分析数据(%)

煤种	工业分析					元素分析				
	M _{ad}	A _{ad}	V _{daf}	FC _d	S _d	C _d	H _d	O _d	N _d	
大同煤	5.18	5.82	34.97	61.24	0.27	78.74	4.60	9.59	0.98	
神木煤	7.37	12.77	37.12	54.85	1.07	70.67	4.64	9.92	0.93	
蔚县煤	9.23	12.04	38.49	54.11	0.44	72.45	4.80	9.45	0.82	
湘江煤	1.67	12.43	41.15	51.54	0.33	73.04	4.67	8.01	1.53	
石油焦	0.29	0.31	8.76	90.95	6.57	85.54	1.35	4.99	1.24	

表2 原料的灰份分析数据(%)

煤种	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
大同煤	54.98	22.90	3.36	6.48	3.75	0.89	4.53	0.35	1.38	0.44
神木煤	44.58	17.10	11.99	9.86	4.36	1.08	7.11	1.19	1.80	0.23
蔚县煤	39.49	17.56	8.39	16.06	5.57	0.71	8.53	0.87	2.37	0.27
湘江煤	73.58	18.07	10.86	9.24	7.94	0.74	4.40	2.93	1.38	0.17
石油焦	35.89	30.60	6.47	5.35	15.90	0.98	0.75	0.79	1.55	1.35

2.2 实验装置和步骤

2.2.1 实验装置

研究中所用的热重分析仪型号为DU Pont951(见图1)。热重部分由石英反应器、天平室、样品篮、热电偶等组成,并可由支撑架在撑杆上移动,可根据实验的需要将热重部分移入或者移出加热炉。样品篮与热电偶均位于热重分析仪的石英反应器中,热电偶位于样品篮上方5 mm处。实验过程中的温度控制及信号处理、数据采集由热重控制器及随计算机完成。

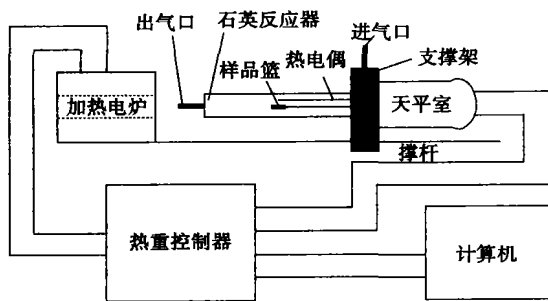


图1 热重分析仪示意图

2.2.2 实验步骤

将一定质量(7~9 mg)的物料均匀地置于热重分析仪内的样品篮中,并在惰性气氛下以80 °C/min的升温速率升至900 °C,停留7 min后,将热重分析仪的热重部分迅速移出加热电炉,使样品篮中的物料在惰性气氛下快速降温。冷却至室温的半焦以不同的升温速率在空气(进气量为250 mL/min)下升温直至其反应完毕。本实验条件下可以保证氧化反应

在消除内外扩散的情况下进行^[13]。

3 结果及讨论

通过不等温热天平分析方法研究了在动力学控制区内半焦反应活性的变化,实验结果见图2。由图2可知,不同半焦的燃烧反应主要在400~650 °C的范围内进行,在700 °C以下基本燃尽,从而保证了反应处于动力学控制区。由图2可以看出,不同半焦的燃烧轨迹随着升温速率的增加逐渐向高温处迁移。

在反应过程中,由于半焦表面存在着不同活性的活性位,其反应活化能并不是一个恒定的数值,可以认为随着煤焦转化率的变化整个反应体系的活化能呈现某种分布函数形式^[14]。传统上通过求解Arrhenius曲线的总体斜率或者局部斜率以获得反应的总活化能或者分段活化能,对于反应过程中活化能的变迁,使用该方法繁琐。而分布活化能模型(Distributed Activation Energy Model-DAEM)的应用可以获得活化能随碳转化率的变化趋势。DAEM是处理包含无限平行一级反应的复杂体系反应行为的有效方法,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^[17]、拐点切线法^[18]、Miura微分法^[17]和Miura积分法^[19]等。前两种方法是针对单一失重曲线进行讨论的,后两种方法则通过不同升温速率下的失重的对比进行处理。

DAEM的两点基本假设为:(1)无限平行一级反应假设,即反应体系有许多相互平行的一级反应组成;(2)活化能分布假设,即各反应的活化能的不同使得整个反应体系的活化能呈现某种形式的分布函数。在反应过程中,反应体系的活化能值在不断地变化,对单一失重曲线进行考察十分困难。该模型的基本表达式为^[14]:

$$1 - w/w_0 = \int_0^t \exp(-k_0) \exp \times (-E/RT) dt f(E) dE \quad (1)$$

$f(E)$ 为分布函数,满足下式:

$$\int_0^{\infty} f(E) dE = 1 \quad (2)$$

对式(1)积分可得:

$$1 - w/w_0 = \int_0^{\infty} \Phi(E, T) f(E) dE \quad (3)$$

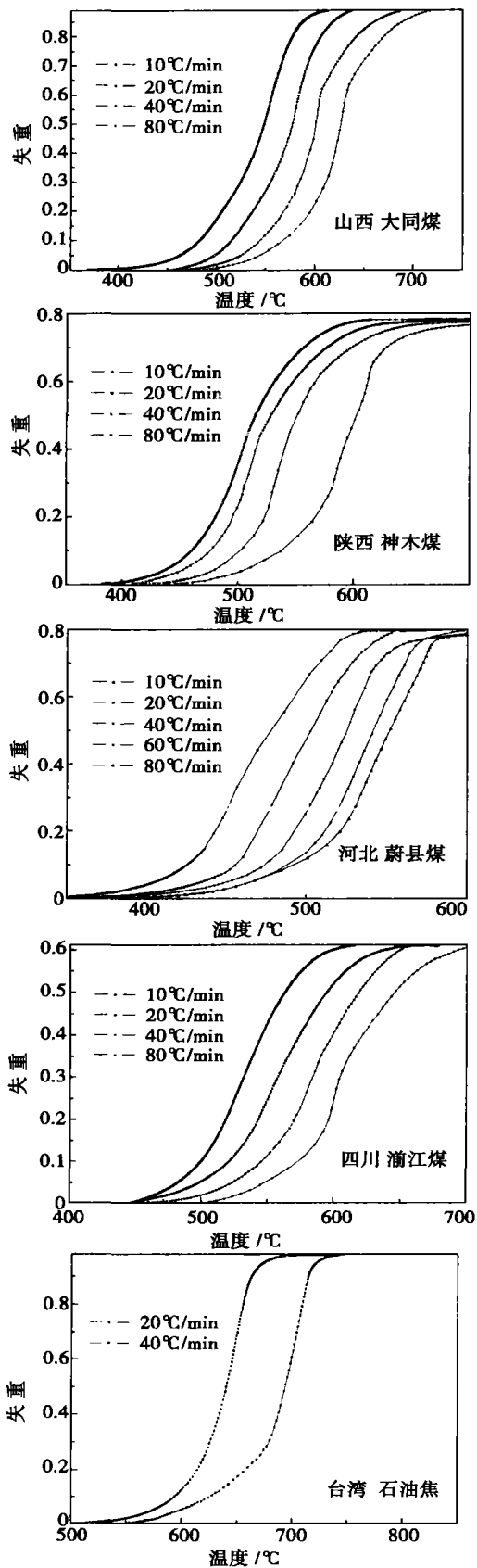


图 2 半焦在不同的升温速率下的失重行为

$$\text{其中: } \Phi(E, T) = \exp(-k_0 RT^2 \exp \times (-E/RT)/aE) \quad (4)$$

由于同一反应体系在相同的失重率时所发生的反应总是相同的, 因此, 通过不同升温速率下半焦失重行为的对比可以得到下式^[20]:

$$E/R = - \frac{d \ln a}{d(1/T)} - 2T \quad (5)$$

根据式(5)可以得到不同温度下半焦的反应活化能, 结果见图 3。由图可知, 大同煤半焦初期活化能最小, 随着碳损失率的增加, 活化能增加(反应初期增加得较快), 在后期达到峰值后下降。瀘江煤半焦活化能则是在反应初期活化能很高(达 250 kJ/mol), 然后急剧下降, 在碳损失为 0.2 后其下降趋势变缓。而对于其它 3 种半焦, 在反应初期与反应后期其活化能分别经历两个峰, 在二峰之间变比较平缓, 其中神木煤半焦的活化能最小。

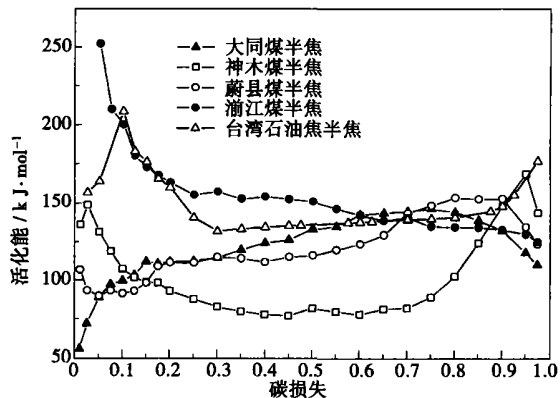


图 3 各种半焦在空气中氧化的活化能变化曲线

在制焦过程中, 煤及石油焦中的挥发份逸出, 形成了半焦初始孔隙结构。在氧化初期, 沉积在半焦孔隙内的无序碳、焦油类物质首先被清除掉, 闭塞的孔隙被打开, 使得半焦中基本微晶表面裸露并与氧气反应, 从而使其表面一部分碳被氧化掉。因此, 在该反应阶段, 除了大同煤半焦外, 其它半焦的活化能均较高。由于石油焦是石油烃在热破坏下深度转化后的最终产品, 其挥发份含量较低, 且其存在形式亦异于半焦中挥发份, 造成了其半焦的孔隙结构较不发达, 在氧化初期, 其活化能比神木煤半焦和蔚县煤半焦高。由于瀘江煤是一种粘结性比较高的煤种, 制得的半焦孔隙结构很差, 因此, 在该阶段其活化能最高。大同煤半焦的孔隙结构开放型较好, 表面高活性的活性位较多, 从而活化能最低。

当半焦形成初步的孔隙后, 半焦表面上初始的

和后来形成的一些活化能较低的活性位暴露于氧气中,并与之反应,从而表现为其活化能有所下降。随着半焦转化率的增加,当这些活性位消耗掉后,半焦孔隙结构的进一步发展取决于碳的除去机理,即通过活性位的生成及与半焦中石墨层晶面平行方向和垂直方向的相对反应速率来实现,此时,半焦中碳基本微晶的不同部位与氧气的反应速率不同造成了微晶的不均匀烧失,导致了新孔的生成与原有孔隙的扩大,同时,也伴随着活性位消耗和产生。在该过程中,活化能低的活性位先被氧化掉,然后活化能高的依次反应,表现为半焦活化能的增加。在该过程中,石油焦半焦的活化能随转化率的变化趋势比较平缓,说明了石油焦半焦内部结构比较均一。

在煤焦转化后期,所有煤焦活化能下降,而石油焦的活化能则急剧增加,可能此时的氧化反应受到半焦中灰分的影响,有关原因需进一步的分析。

4 结 论

利用热天平考察了 5 种半焦(由大同煤、神木煤、蔚县煤、淞江煤和台湾石油焦在 900 °C 下热解 7 min 制得)的本征氧化反应活性,并使用分布活化能模型获得了半焦活化能随转化率的变化关系。结果表明,大同煤半焦初期活化能最小,随着碳损失率的增加,活化能增加(反应初期增加得较快),在后期达到峰值后下降。淞江煤半焦活化能则是在反应初期活化能很高(达 250 kJ/mol),然后急剧下降,在碳损失为 0.2 后其下降趋势变缓。而对于其它 3 种半焦,在反应初期与反应后期其活化能分别经历两个峰,在二峰之间变化比较平缓,其中神木煤半焦的活化能最小。由 DAEM 得到的活化能的变迁规律可以反映半焦内部性质在反应过程中的变化。

参考文献:

- [1] TAKARADA T, TAMMAI Y, TOMIITA A. Reactivities of 34 coals under steam gasification[J]. *Fuel*, 1985, **64**(10): 1438—1442.
- [2] MIURA K, HASHIMOTO K, SILVESTON P L. Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity[J]. *Fuel*, 1989, **68**(11): 1461—1475.
- [3] RADOVIC L R, WALKER Jr P L, JENKINS R G. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars[J]. *Fuel*, 1983, **62**(7): 849—856.
- [4] SUUBERG E M. Thermally induced changes in reactivity of carbons [M]. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Edited by J. Lahaye and P. Ehrburger, Dordrecht: Kluwer Academic, 1991, 269—305.
- [5] SAHU R, LEVNDIS Y A, FLAGAN R C, et al. Physical properties and oxidation rates of chars from three bituminous coals[J]. *Fuel*, 1988, **67**(2): 275—283.
- [6] CAI H Y, GUELLELLA J, CHATZAKIS I N, et al. Combustion reactivity and morphological change in coal chars: effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure[J]. *Fuel*, 1996, **75**(1): 15—24.
- [7] 陈建原. 煤粉着火过程与燃烧模型的研究[D]. 武汉: 华中理工大学, 1989.
- [8] DAVIS K A, HURT R H, YANG N Y, et al. Evolution of char chemistry, crystallinity and ultrafine structure during pulverized-coal combustion[J]. *Combustion and Flame*, 1995, **100**(1): 31—40.
- [9] HURT R H, DAVIS K A, YANG N Y C, et al. Residual carbon from pulverized-coal-fired boilers 2. Morphology and physicochemical properties [J]. *Fuel*, 1995, **74**(9): 1297—1306.
- [10] KASAOKA S, SAKATA Y, SHIMADA M. Effect of coal carbonization conditions on rate of steam gasification of char[J]. *Fuel*, 1987, **66**(5): 697—701.
- [11] ROUZAUD J N, DUVAL B, LEROY J. Coke microtexture: One key for coke reactivity[M]. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Edited by J. Lahaye and P. Ehrburger, Dordrecht: Kluwer Academic, 1991, 257—265.
- [12] RADOVIC L R, WALKER Jr P L, JENKINS R. Importance of catalyst dispersion in the gasification of lignite chars[J]. *Journal of Catalysis*, 1983, **82**(3): 382—394.
- [13] 黎永. 循环流化床燃烧条件下焦炭反应性实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2002.
- [14] HASTINGS T W. The effects of thermal processing on lignite coal char structure and reactivity[D]. Cambridge: MIT, 1984.
- [15] MITCHELL R E. Experimentally determined overall burning rates of coal chars[J]. *Combust Sci Tech*, 1987, **53**(2/3): 165—186.
- [16] MOULIJING J A, KAPTEIJN F. Carbon gasification reactions. In *sciences of carbon materials*[M]. Edited by H Marsh and F Rodriguez Reinoso. Universidad de Alicante: Secretariado de Publicaciones, 2000, 379—402.
- [17] MIURA K. A new and simple method to estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model from three sets of experimental data[J]. *Energy and Fuels*, 1995, **9**(2): 302—307.
- [18] HASHIMOTO K, MIURA K, WATANABE T. Kinetics of the thermal regeneration reaction of activated carbons used in waste water treatment[J]. *AIChE Journal*, 1982, **28**(5): 737—746.
- [19] MIURA K, MAKI T. A simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model[J]. *Energy and Fuels*, 1998, **12**(5): 846—869.
- [20] 刘旭光. 煤热解 DAEM 模型分析及固定床煤加压气化过程数学模型[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2000, 289—293.

半焦氧化过程中反应活化能的变迁= **The Transition of the Activation Energy of Semi-coke During Its Oxidation Process** [刊, 汉] / ZHANG Shou-yu, LU Jun-fu, YUE Guang-xi (Thermal Engineering Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084), WANG Yang (Institute of Coal Chemistry under the Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, China, Post Code: 030001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(4). — 398~401.

The activation energy of five kinds of semi-coke during its eigen oxidation in air was investigated by using a thermogravimetric balance. These semi-cokes were prepared from Datong coal, Shenmu coal, Yuxian coal, Jianjiang coal and Taiwan petroleum coke by pyrolysis for 7 minutes at a temperature of 900 °C. A distributed activation energy model (DAEM) was employed to describe the transition of activation energy of semi-cokes during an oxidation process. Initially, the activation energy of Datong coal semi-coke assumes a minimum value. With an increase in carbon loss rate the activation energy will increase (the increase at initial period of reaction is relatively rapid), and decrease on reaching a peak value at a later period of reaction. The activation energy of Jianjiang coal semi-coke is very high at the initial period of reaction (as high as 250 kJ/mol). It decreases rather rapidly at first, but tends to decrease slowly when the carbon loss is assessed at 20%. As for the semi-coke of the other three kinds of coal their activation energy will experience respectively two peaks at the initial and later period of reaction with a relatively mild change between the two peaks. The different transition mechanisms of the activation energy specific to various kinds of semi-coke reflect their different internal qualities. As compared with coal cokes, the semi-coke of petroleum coke exhibits a relatively uniform internal structure.

Key words: semi-coke, oxidation, activation energy, distributed activation energy model.

空煤比对煤气化过程中痕量元素迁移规律的影响= **The Influence of Air-coal Ratio on the Migration Mechanism of Trace Elements During a Gasification Process** [刊, 汉] / HUANG Ya-ji, JIN Bao-sheng, ZHONG Zhao-ping, et al (Education Ministry Key Laboratory of Clean Coal Combustion Technology and Power Generation under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(4). — 402~407.

By the combined use of a hydrogenate generator and atomic fluorescence spectrum method as well as an inductance-coupled plasma emission spectrum method measurements were taken of the content of 14 trace elements in gasification products of a constant-pressure fluidized bed. These trace elements are: As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mg, Ni, Hg, Pb, V, Se, Sr, Zn. An analysis was conducted of the influence of air/coal ratio on the migration mechanism of trace elements in the gasification products. It has been found that in the high-temperature coke from a cyclone, Cd and Ni have been enriched, and As, Co, Cu, V, Se and Hg dissipated. Air/coal ratio does not have any significant influence on Mn, Sr, Hg, Se and As. With an increase in the air/coal ratio the relative enrichment factor of Pb, Zn, Cu and Ni will slightly increase, while that of Cd and Mg will decrease. Under a low air/coal ratio V and Cr will have a comparatively high relative enrichment factor. In the low-temperature coke from a cloth bag, Cd, As, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn will be enriched while Co, V, Se, and Hg dissipated. With an increase in the air/coal ratio the relative enrichment factor of Pb, Cu and Ni will increase, while that of Cd, As, Cr and Se decrease. Relative to high and low-temperature coke the Mn and Sr in the bottom slag will be slightly enriched. An increase in the air/coal ratio will lead to a higher content of Cu and Zn in the gas, and a lower content of Cr, Co, As and Hg in the gas.

Key words: trace element, migration law, air/coal ratio, fluidized bed, gasification furnace, relative enrichment factor.

异型高温热管翅的实验研究= **Experimental Study of Shaped High-temperature Heat-pipe Fins** [刊, 汉] / ZHAO Wei-lin, ZHUANG Jun, ZHANG Hong (College of Mechanical & Power Engineering under the Nanjing Polytechnical University, Nanjing, China, Post Code: 210009) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(4). — 408~410.

Shaped high-temperature heat-pipe fins with a length of 6 cm and a special configuration underwent an experimental study under various operating conditions. To identify an optimum operating condition, the temperature distribution on a fin wall surface was observed during a change of the following items: evaporating section length, thermal insulation section