

超细褐煤粉的热解特性及其热解机理

任庚坡¹, 张超群¹, 魏砾宏², 姜秀民¹

(1. 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240; 2. 哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 在利用热重法判断热解反应机理时, 传统方法很难确切推断反应的机理。为此, 从热解曲线和动力学方程出发, 运用双外推法, 得到了平均颗粒粒度为 10.68 μm 的元宝山褐煤热解低温段部分的机理为 Anti-Jander 三维扩散方程; 同时对元宝山褐煤不同粒度煤样的热解特性进行了研究, 分析了升温速率和颗粒粒度对煤粉热解特性的影响。

关 键 词: 超细煤粉; 双外推法; 热重分析; 颗粒粒度; 热解机理

中图分类号: TQ530.2 文献标识码: A

1 前 言

煤的热加工是当前煤炭加工利用的最主要工艺。煤热解机理的研究与煤的热加工技术(如气化、液化、燃烧和碳化)有极为密切的关系。例如, 煤的热解是煤燃烧的一个重要初始阶段, 对着火有极大的影响, 也影响到燃烧的稳定性及后期的燃尽问题。煤热解机理研究的成果将对煤的热加工技术有直接的指导作用。

在确定固相热分解反应机理的各种方法中, 潘云祥等提出了一种双外推法^[1-2]。他们认为由于固体样品自身的热传导造成固体样品内外以及固体样品与周围气氛之间存在着温度差, 因而在测定过程中可以认为样品自始至终处于一种非热平衡状态, 由此计算出的有关动力学参数显然与热平衡下的真实值有一定的偏差, 这种偏差随样品加热速率的增大而增大。因此, 将加热速率外推为零, 实现理论上的热平衡状态, 从而得到真实的动力学参数值 $E_{\beta \rightarrow 0}$, 它将反映出样品热解过程的真实情况。另外, 一个样品在不同转化率时, 其表观活化能往往呈现规律性的变化。将样品转化率外推为零, 得到样品处于原始状态下的 $E_{\alpha \rightarrow 0}$ 。两者相结合, 确定一个固相反应的最可能的机理函数。潘云祥等用该方法在

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 体系获得成功^[3], 郑瑛等将该方法应用到 CaCO_3 分解机理的研究中, 取得成功^[4]。

本文通过对元宝山褐煤不同粒度煤样的热解特性试验, 分析了升温速率和颗粒粒度对煤粉热解特性的影响, 并通过热解 TG、DTG 曲线, 用双外推法确定了平均颗粒粒度为 10.68 μm 的元宝山褐煤热解低温段部分的动力学机理。

2 超细煤粉的热解特性试验

2.1 试验样品

试验样品为元宝山褐煤, 将采集一定量的元宝山煤经过洗涤、烘干、碾磨, 制成分析煤样, 再各取一定量的分析煤样经过反复的研磨制成四种粒度不同的试验煤样, 这期间未对煤样进行任何筛分处理, 以保证试验数据能真实准确地反映此煤粉的特性。元宝山褐煤不同粒度煤样的质量见表 1。

表 1 不同粒度试验样品质量

粒度/ μm	10.68	15.36	29.90	54.96
质量/mg	8.42	8.33	8.27	8.43

2.2 试验仪器和试验说明

采用由日本岛津(SHIMADZU)公司生产的 DTG-60H 型热重-差热分析仪在不同升温速率下对不同粒度的元宝山煤进行了热解试验研究。试验采用的升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 、20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 、30 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 50 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。试验所用的气体为 100% 的 N_2 , 气体总流量为 80 ml/min。

2.3 升温速率对超细煤粉热解特性的影响

在热解特性试验中, 粒度为 10.68 μm 的元宝山煤样在不同升温速率下的热解 TG、DTG 曲线如图 1

和图 2 所示。由图 1 可知:同一样品,不同升温速率下的失重率随升温速率的增大而减小。例如,在本试验中,升温速率为 10 °C/min 时煤样的失重率为 46.97%,而升温速率为 50 °C/min 时煤样的失重率为 40.76%。由此可见,升温速率的降低有利于此煤粉的热解。由图 2 可知:随着升温速率的提高,煤粉析出挥发分的起始温度偏高,DTG 峰移向更高温度。分析认为,这是因为在热解反应过程中,介质的扩散和热量的传递需要一定的时间,即热解反应表现出一定的延迟性,且这种延迟性随着升温速率的提高而增大。

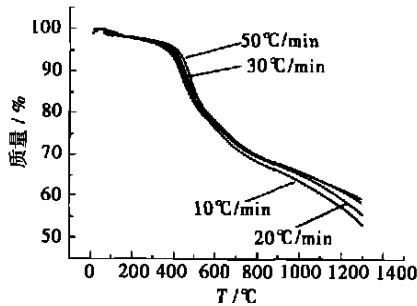


图 1 煤样不同升温速率热解 TG 曲线

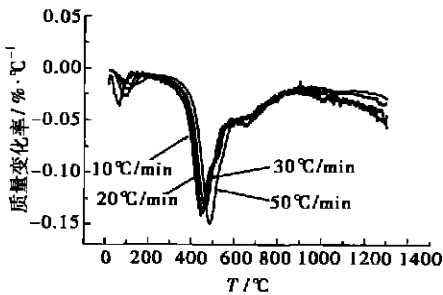


图 2 煤样不同升温速率热解 DTG 曲线

2.4 颗粒粒度对煤粉热解特性的影响

升温速率为 30 °C/min 不同颗粒粒度的煤样热解 TG、DTG 曲线如图 3 和图 4 所示。由图 3 可知:随着颗粒粒度的减小,煤样热解份额有所增大。例如,在本试验中,颗粒粒度为 54.96 μm 煤样的失重率为 39.49%,而颗粒粒度为 15.36 μm 煤样的失重率为 43.93%。由此可见,煤粉的超细化有利于煤粉的热解。由图 4 可知:随着颗粒粒度的减小,DTG 峰值有所减小,但持续时间长。这是因为随着煤粉颗粒粒度的减小,打开了一部分密闭的毛细孔,其比表面积及孔容积均增大,有利于挥发分的析出,致使

颗粒较小的煤样热解时刻早,且有利于分子式较大的挥发分的热解和挥发,所以 DTG 峰值持续时间长。

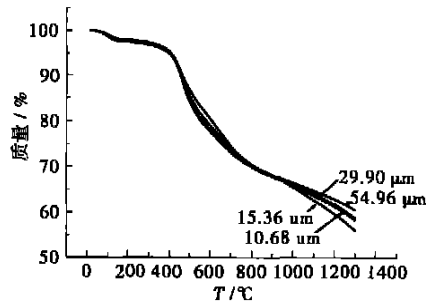


图 3 煤样不同粒度热解 TG 曲线

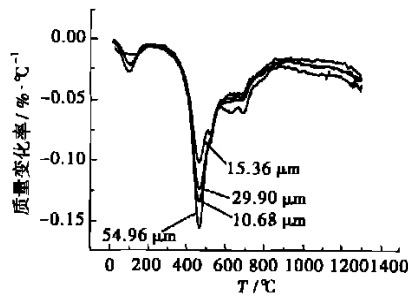


图 4 煤样不同粒度热解 DTG 曲线

3 反应机理的研究

3.1 双外推方法原理

对于非等温情形,描述煤粉热解反应的动力学积分式为:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f\alpha} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \approx \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (1)$$

式中:α—温度为 T 时热解的煤粉质量百分比; f(α)—描述控制化学反应的机理函数; A—频率因子; β—升温速率; T₀—初始温度; E—活化能; R—通用气体常数。

求解动力学参数的各种积分方法都可以归结为对式(1)中积分式的各种近似处理。在这些处理方式中,等转化率法,即 Flynn-Wall-Ozawa 法,避开了反应机理函数的选择而直接求出 E 值。与其它方法相比,它避免了因反应机理函数的假设不同而可能

带来的误差。

根据 Ozawa 公式:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

当 α 为定值时, 则 $G(\alpha)$ 一定, 由 $\lg \beta \sim 1/T$ 的直线关系, 求出对应于一定 α 时的表观活化能 E 值, 也可求出一系列的对应于各个 α 时的表观活化能 E 。将 α 外推为零, 得到无任何副反应干扰, 体系处于原始状态下的 $E_{\alpha \rightarrow 0}$ 。

同时, 根据 Coats—Redfern 积分式:

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

为 β 为定值时, 由 $\ln[G(\alpha)/T^2] \sim 1/T$ 的直线关系, 可以得到热解反应的表观活化能 E 。常用的不同反应机理函数的积分形式见表 2。将加热速率外推为零, 得到极限动力学参数 $E_{\beta \rightarrow 0}$ 。将所得 $E_{\beta \rightarrow 0}$ 与 $E_{\alpha \rightarrow 0}$ 相比较, 相同和相近者, 则表明与其对应的 $G(\alpha)$ 式是元宝山煤样热解过程最可能的机理函数。

表 2 各种热解机理函数的积分形式

机理	$G(\alpha)$
1 一维扩散	α^2
2 二维扩散	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
3 三维扩散	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^2/3$
4, 5 三维扩散	$[1 - (1-\alpha)^{1/b}]^n$ ($n=2, 1/2$)
6	$[1 - (1-\alpha)^{1/b}]^{1/b}$
7	$[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2$
8	$\{[1/(1-\alpha)]^{1/b} - 1\}^2$
9~16 成核与生长	$[-\ln(1-\alpha)]^n$ ($n=1, 2/3, 1/2, 1/3, 4, 1/4, 2, 3$)
17~22 相界面反应	$1 - (1-\alpha)^n$ ($n=1/2, 3/2, 4, 1/3, 1/4$)
23~27 幂定律	α^n ($n=1, 3/2, 1/2, 1/3, 1/4$)
28	$(1-\alpha)^{-1}$
29 二级化学反应	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
30	$(1-\alpha)^{-1/2}$
31	$1/(1-\alpha)^2$

3.2 计算结果与分析

从图 1 和图 2 可看出, 平均颗粒粒度为 $10.68 \mu\text{m}$ 的元宝山煤样的热解可分为两个阶段: 低温段 ($350 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$) 和高温段 ($700 \sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$)。从不同升温速率下平均颗粒粒度为 $10.68 \mu\text{m}$ 的元宝山煤样的 TG 曲线上采集的转化率与温度的基础数据如表 3 所示。

表 3 不同升温速率的 TG 曲线得到的基础数据

α	$T/^\circ\text{C}$				
	$10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	$50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	
低温段	0.075	414.08	426.78	439.03	456.47
	0.10	436.27	447.99	459.84	476.24
	0.15	476.28	488.42	500.99	510.67
	0.20	536.36	550.46	567.54	564.29
	0.25	630.93	650.71	668.45	663.70
高温段	0.275	679.58	705.68	723.58	720.27
	0.30	745.75	783.91	802.84	792.41
	0.325	838.02	897.59	921.62	902.08
	0.35	948.88	1012.90	1046.74	1042.15
	0.40	1123.69	1186.54	1250.48	1272.88

根据式(2)所求得的不同转化率对应的表观活化能 E 如表 4 所示。由表可知, 在低温段, 随转化率的增大, 煤样热解的活化能增大。这是因为: 煤样刚开始热解时, 析出的挥发分的分子式较小, 容易热解和析出, 活化能小; 随着热解的进行, 剩余的挥发分的分子式逐渐增大, 难以热解和析出, 活化能渐渐增大。而在高温段, 随着转化率的增大, 煤样热解的活化能变化不规律, 同时, 低温段失重份额较高温段大。所以, 本文只研究低温段的热解机理, 用低温段不同转化率所对应的活化能, 根据二次拟合方程, 将 α 外推为零, 得到体系处于原始状态下的 $E_{\alpha \rightarrow 0}$ 值为 29.29 kJ/mol 。

表 4 不同转化率下的活化能

高温段		低温段	
α	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	α	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.40	112.11	0.25	122.77
0.35	108.96	0.20	105.54
0.325	93.65	0.15	81.38
0.30	110.75	0.10	64.84
0.275	121.56	0.075	55.82

表 5 为采用表 3 中低温段数据, 根据式(3)所求得的不同升温速率下煤样对应于不同热解机理函数的 E 值。其中活化能为负值的部分所对应的 $G(\alpha)$ 显然不适用于本试验。对每一个选定的活化能为正值的部分所对应的 $G(\alpha)$, 根据指数增长拟合方程, 将升温速率外推为零, 得到 $E_{\beta \rightarrow 0}$ (见表 5)。其中与 $E_{\alpha \rightarrow 0}$ 值最为接近的 $E_{\beta \rightarrow 0}$ 值为 31.53 kJ/mol , 其对应的函数为函数 7。

表 5 不同机理函数不同升温速率下的低温段活化能

函数	$E/kJ \cdot mol^{-1}$				
	10°C/min	20°C/min	30°C/min	50°C/min	0°C/min
1	34.07	34.73	35.56	43.29	34.07
2	35.53	36.23	37.10	45.07	35.53
3	36.04	36.75	37.63	45.69	36.04
4	37.06	37.80	38.70	46.92	37.06
5	-4.56	-4.81	-4.98	-3.21	-
6	-4.75	-5.00	-5.17	-3.44	-
7	31.76	32.36	33.12	40.48	31.53
8	40.17	40.99	41.98	50.71	39.80
9	10.08	10.19	10.40	14.44	10.07
10	0.57	0.45	0.42	2.99	0
11	-4.18	-4.41	-4.57	-2.74	-
12	-8.93	-9.28	-9.56	-8.47	-
13	95.63	97.76	100.18	117.51	95.63
14	-11.31	-11.71	-12.05	-11.33	-
15	38.60	39.38	40.32	48.80	38.60
16	67.12	68.57	70.25	83.15	67.12
17	8.98	9.06	9.24	13.10	8.98
18	3.67	3.61	3.65	6.65	3.61
19	5.75	5.74	5.83	9.17	5.74
20	1.86	1.75	1.74	4.46	1.74
21	9.28	9.36	9.55	13.47	9.28
22	9.51	9.60	9.79	13.74	9.51
23	7.81	7.86	8.01	11.69	7.81
24	20.97	21.33	21.81	27.53	20.97
25	-5.31	-5.58	-5.76	-4.12	-
26	-9.69	-10.05	-10.35	-9.38	-
27	-11.86	-12.27	-12.63	-12.00	-
28	-13.79	-14.24	-14.65	-14.28	-
29	12.48	12.65	12.92	17.36	12.48
30	-16.12	-16.63	-17.09	-17.11	-
31	-9.05	-9.37	-9.65	-8.50	-

因此,根据本文的研究,可以认为,元宝山褐煤在慢速非等温热解情况下低温段部分用第 7 个机理,即 Anti-Jander 的三维扩散模型描述最为合适,其机理函数为 $[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$ 。即在低温段部分,当挥发分析出时,热解反应受生成物的扩散过程控制,由挥发分脱离超细煤粉的分子结构穿过相界的扩散速率决定总的反应速率。

4 结 论

(1) 对于不同粒度的元宝山褐煤进行了热重分析试验,得到了 TG 和 DTG 试验曲线,并由试验曲线分析了升温速率和粒度对煤粉热解特性的影响:随着升温速率的提高,煤样热解份额有所减小,煤粉析出挥发分的起始温度偏高,DTG 峰移向更高温度;随着颗粒粒度的降低,煤样热解份额有所增大,DTG 峰值有所减小,但持续时间长。

(2) 对平均颗粒粒度为 10.68 μm 的元宝山煤样的热解进行了双外推分析,得出其热解低温段部分的机理是 Anti-Jander 的三维扩散过程,其机理函数为 $G(\alpha) = [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$ 。

参考文献:

- [1] 潘云祥,管翔颖,冯增媛,等.一种确定固相反应机理函数的新方法[J].无机化学学报,1999,18(5):247-251.
- [2] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001.
- [3] 潘云祥,管翔颖,冯增媛,等.双外推法研究 $Fe_2C_2 \cdot 2H_2O$ 脱水过程的动力学机理[J].物理化学学报,1998,14(12):1088-1093.
- [4] 郑 瑛,陈小华,郑楚光. $CaCO_3$ 分解机理的研究[J].动力工程,2004,24(2):280-284.

书 讯

工业锅炉技术标准 规范应用大全(第二版)

刘弘睿,等 编著

16 开 1200 千字 1150 页 精装

估价:116.00 元

2005 年 8 月出版

ISBN7-112-07210-7

本书共分 4 篇 24 章,主要内容包括:工业锅炉基础知识及理论、工业锅炉安装、锅炉电气仪表自动化系统的安装与调试、工业锅炉运行管理。书末还附有相关法规及规范选编。

读者对象:工业锅炉管理、安装施工、监理、监督及运行人员,大专院校相关专业师生,相关专业人员。

锅炉水冷壁高温氧化试验的热分析动力学研究 = **Dynamics Study of the Thermal Analysis of Boiler Water-wall High-temperature Oxidation Tests**[刊, 汉] / ZHAO Hong, WU Guang-jun, LING Be-lin, et al (Education Ministry Key Laboratory for Energy Clean Utilization and Environmental Engineering of the Research Institute of Thermal Energy Engineering under Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 397 ~ 401

To analyze the high-temperature corrosion problem in boiler water-walls, high-temperature oxidation tests were conducted of boiler water-wall material 20 g on a high-temperature atmosphere test rig. By using the dynamics method of thermal analysis the test data were processed and analyzed. As a result, the oxidation activation energy and a pre-exponential factor were obtained under the condition of pure air at 810 ~ 920 °C. An analysis was conducted of the shape and element composition, etc of the oxidation products by employing a scanning electronic microscope equipped with an energy spectrum analyzer and the average oxidation speed of 20 g in the oxidation process obtained. **Key words:** material 20 g, high-temperature oxidation, dynamics of thermal analysis, high-temperature corrosion

同轴旋转分层流燃烧器一次风扩展角 α 的实验研究 = **Experimental Research on the Primary-air Expansion Angle of a Coaxial Swirl and Stratified-flow Burner**[刊, 汉] / ZHANG Hua, ZHANG Ming-chuan, WANG Jing (Mechanical and Power Engineering Institute under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 402 ~ 406

By using a CCD video camera a visual research was conducted of the aerodynamic characteristics at the outlet of a coaxial swirl and stratified-flow low NO_x burner. A series of processing were performed of the collected images and data with the primary-air expansion angle being defined. The primary and secondary air flow ratio was analyzed and the impact of the primary and secondary-air blade location on the primary-air expansion angle assessed. The law governing the variation of the expansion angle was also studied. All the above work has laid a foundation for the stratification mechanism research of the coaxial swirl and stratified-flow burner. **Key words:** coaxial swirl and stratified-flow burner, aerodynamic field, visualization, image processing, primary air expansion angle

超细褐煤粉的热解特性及其热解机理 = **Pyrolysis Characteristics of Super-fine Pulverized Lignite and Its Pyrolysis Mechanism**[刊, 汉] / REN Geng-po, ZHANG Chao-qun (Mechanical & Power Engineering Institute under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240), WEI Li-hong, et al (School of Energy Science & Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 407 ~ 410

By employing the traditional method of thermogravimetry it is very difficult to accurately deduce the reaction mechanism of pyrolysis. In view of this, the authors have on the basis of pyrolysis curves and kinetic equations made use of a dual extrapolation method and obtained the pyrolysis mechanism for Yuanbaoshan lignite at an average particulate diameter of 10.68 μm . It has been ascertained that its pyrolysis mechanism at the low temperature section assumes an Anti-Jander three-dimensional diffusion equation. Meanwhile, the pyrolysis characteristics of Yuanbaoshan lignite of different particulate samples were also studied along with an analysis of the impact of temperature rise rate and particulate size on the pyrolysis characteristics of the pulverized lignite. **Key words:** super-fine pulverized lignite, dual extrapolation method, thermogravimetric analysis, particulate size, pyrolysis mechanism

气膜冷却平板通道的数值模拟 = **Numerical Simulation of a Gas Film-cooled Flat Plate Channel**[刊, 汉] / LU Ben, JIANG Pei-xue (Key Laboratory of Thermal Energy Power Engineering and Thermal Sciences of the Thermal Energy Engineering Department under Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084), LI Ling-bo (Ling Ao Nuclear Power Company Limited, Shenzhen, China, Post Code: 518124) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 411 ~ 413

A numerical simulation was performed of the coupled heat transfer problem involving the three-dimensional convection heat exchange and heat conduction in a gas film-cooled flat plate channel without ribs and with 450 ribs. A non-structured