

阳极热解挥发分氢气和甲烷的析出特性研究

张立麒, 左元杰, 郑楚光

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

摘要: 对阳极热解挥发分组分氢气和甲烷的析出特性进行了研究。在小型固定床反应器上对生阳极样品进行了热解实验, 考察了不同升温速率和不同阳极体积(重量)对挥发分氢气和甲烷析出的影响。结果表明: 氢气和甲烷的析出都呈明显的双峰分布, 峰值温度相差 230 °C 左右; 随着升温速率的增加, 挥发分的析出速率加快, 气体析出的峰值向高温侧移动, 但两种气体的析出特征基本保持不变。应用高斯峰法分别对氢气和甲烷气体的析出动力学进行了分析, 得到了其释放的动力学参数。

关键词: 阳极; 热解; 挥发分; 氢气; 甲烷; 升温速率

中图分类号: TQ530.2 **文献标识码:** A

引言

阳极焙烧炉在焙烧中需要消耗大量的能量, 因此充分利用阳极焙烧过程中所释放的挥发分是实现焙烧炉节能的主要途径, 好的焙烧炉要求挥发分燃烧的热量收入要占总热量收入的 25% ~ 35% 以上^[1]。

阳极焙烧所产生的挥发分主要来自阳极中粘结剂沥青的热分解, 其主要成分为氢气、甲烷和焦油。焙烧过程中要充分利用挥发分的燃烧热量, 就必须对挥发分的释放过程进行严格控制, 阳极挥发分的释放行为还是进行焙烧炉焙烧曲线设计的重要依据之一。

国外很早就对阳极在焙烧过程中的反应动力学开展了相关研究, 但有关阳极挥发分的释放特征方面的研究较少。R T Bu 和 Jacobser 等人对阳极焙烧炉中释放的挥发分组分进行了检测^[2-3], 并给出了氢气、甲烷和焦油的释放曲线, 但却没有对挥发分的释放行为及其规律进行详细研究。国内在阳极热解方面的研究则尚未见报道。

本研究对生阳极热解过程中产生的挥发分气体进行了测量, 研究了阳极热解过程中挥发分组分氢

气和甲烷析出量随热解温度的变化规律。最后应用高斯多峰方法对挥发分释放曲线进行了分离, 计算了其反应动力学参数, 初步分析了阳极热解氢气及甲烷的析出机理。

1 实验过程与系统

实验在小型固定床反应器中进行, 采用硅碳棒加热, 温度控制采用 PID 调节方式。

生阳极样品来自河南某铝业有限公司, 采用标准取样法从生阳极上提取直径 50 mm、长约 200 mm 的阳极棒, 实验时再切割成约 20 mm × 20 mm × 40 mm 的块状, 每块约重 25 g。

挥发分组分的测定采用 Gasboard 3100 P 型便携红外多组分煤气分析仪。

实验中以 N₂ 作为载气, 流量控制为 10 L/h 设计不同的升温速率, 对热解尾气进行检测, 实验系统如图 1 所示。先将样品置于炉内恒温段, 封闭系统, 通入 N₂ 直到煤气分析仪各检测项为零, 说明炉内空气已经排净, 然后按设定的升温速率升温。热解的气体经过滤后通过煤气分析仪测量, 直接获得氢气和甲烷的实时测量数据。所有实验均经多次重复, 取其平均值。

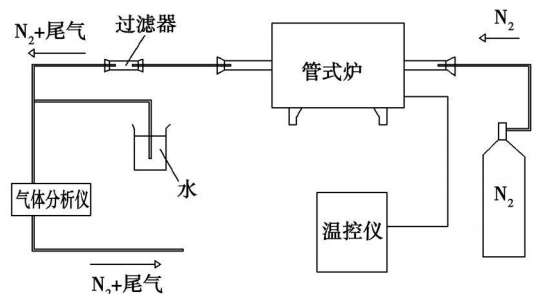


图 1 实验系统图

收稿日期: 2009-09-17 修订日期: 2009-11-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50704017); 国家自然科学基金创新群体基金资助项目 (50721005)

作者简介: 张立麒 (1972-), 男, 江西永丰人, 华中科技大学副教授, 工学博士。

2 实验结果与分析

2.1 氢气与甲烷的析出特征

实验中,在 $3.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下对阳极样品进行热解焙烧。当升温到大约 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,可明显观察到管式炉中有气体冒出,开始为青烟,随温度的升高,烟的颜色逐渐加深, $350\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为大量黄烟,冷凝后附着排气管壁上,到 $600\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时烟量减少至消失。同时,在 $250\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,还可观察到阳极表面有油状物质渗出,温度达 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后消失。由所观察的现象推测,烟气和油状物质的出现应为阳极热解焦油释放所致。由于目前还没有合适的仪器对焦油含量进行在线精确测量,在对管式炉出口烟气进行冷凝和过滤后,排除了焦油的干扰,实时测量了热解烟气的组分含量。在实验中,没有检测到 CO 和 CO_2 。

图 2 给出了该升温速率下测量得到的氢气和甲烷析出量随温度的变化曲线。由图可知,氢气和甲烷的析出都呈明显的双峰分布,且这两种挥发分组分的析出特征基本相同,大约在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始同时析出,在 $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时同时到达第一个峰, $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时又同时到达第二个峰,峰值温度相差约 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。但这两种气体的析出量差别很大,其中氢气的析出量大约是甲烷析出量的 9 倍,且氢气的第一个峰析出量少,第二个峰析出量多,而甲烷则正好相反,甲烷的第一个峰为大峰,第二个峰为小峰。氢气和甲烷的析出温度范围与文献 [2~3] 相一致,但双峰分布规律这一现象在以往文献中并未提到,推测这两种不同峰值应为阳极粘结剂沥青的不同组分热解所致。

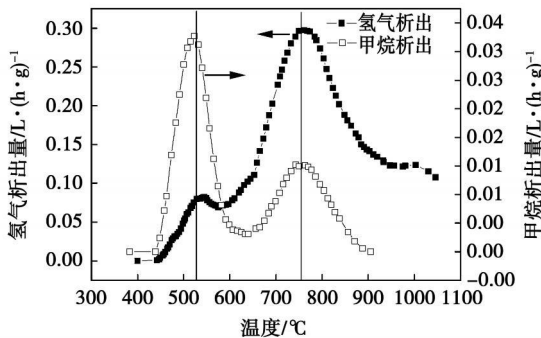


图 2 $3.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下氢气和甲烷的析出曲线

2.2 不同升温速率对氢气和甲烷析出的影响

阳极焙烧中,焙烧炉的升温速率是影响阳极焙

烧质量的重要因素。较高的升温速率会导致挥发分释放过快而使阳极产生裂纹或破裂,而较低的升温则容易引起阳极上下部位质量不均^[4]。因此,阳极焙烧中一个很重要的控制参数就是焙烧炉的升温速率。实际焙烧中加热段的升温一般控制在较低的水平,实验中,如果以实炉的升温速率对阳极进行加热热解,由于热解阳极样品所限,很难检测到热解气体。对于热解而言,一般随着热解升温速率的增加,热解气体的析出速率随之增大,析出气体产量也会增大^[5],但热解的基本特征并不会随之改变。据此,分别以 $3.3, 6.7$ 和 $13.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对体积重量相同的阳极样品进行热解,得到氢气和甲烷的析出曲线,如图 3 所示。

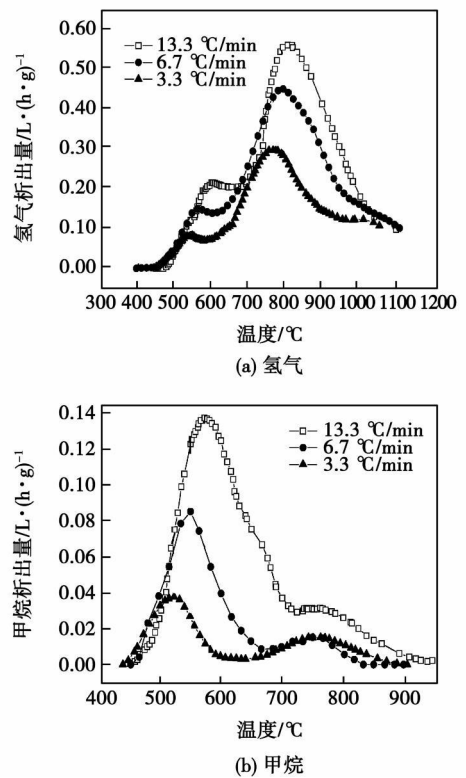


图 3 不同升温速率下阳极热解气体的析出曲线

由图 3 可知,不同的升温速率下,热解气体中氢气和甲烷的析出曲线都呈明显的双峰分布,第一个峰对应温度为 $530\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,第二个峰对应温度为 $760\sim 810\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,两个峰的温度差为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。在不同升温速率下,氢气和甲烷两个峰的特征基本相同,即氢气的大峰出现在高温部而甲烷的大峰出现在低温部,氢气析出量要高出甲烷析出量约 4~9 倍,升温速率越快,两种挥发分气体的析出量越接近。同时,从图中还可看出,不同升温速率下氢气和甲烷的析出量表现出随升温速率增加而增

加的趋势, 这一现象与常规的热解现象一致。但比较特别的是, 随着升温速率的增加, 挥发分气体氢气和甲烷的峰值温度会随之呈规律性地变化, 升温速率的增加会使峰值位置向高温侧移动, 在本实验的升温速率下, 升温速率每增加一倍, 氢气峰值向高温侧移动约 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 甲烷峰值移动约 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这可能是由于较高的升温会使热滞后影响加剧, 从而使得热解气体的析出往高温侧移动。由此判断, 实际焙烧中, 氢气析出的高数值温度应为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 甲烷析出的高数值温度应为 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

2.3 阳极块不同体积 (重量) 大小对氢气和甲烷析出的影响

在同一升温速率 $3.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下, 对形状相似 (长方形) 但体积 (重量) 不同的生阳极块进行热解实验, 实验样品体积在 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 40\text{ mm}\sim 30\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ 之间, 重量范围为 $16\sim 56\text{ g}$ 测得氢气和甲烷的析出曲线如图 4 所示。

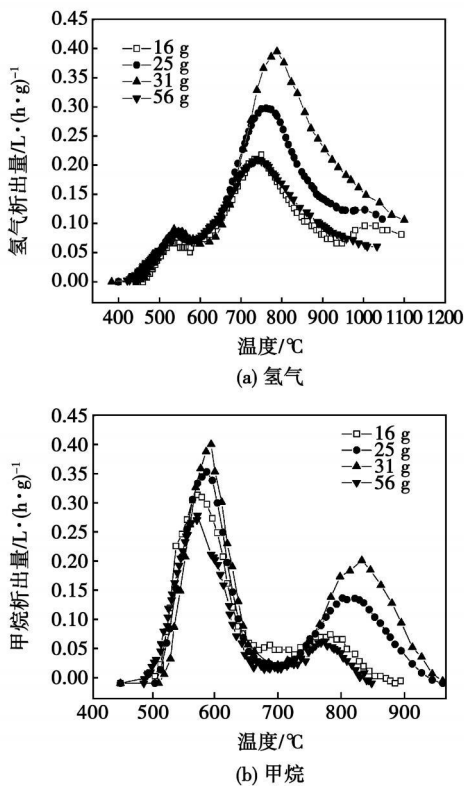


图 4 不同体积 (重量) 阳极热解气体析出曲线

由图 4 可知, 不同体积 (重量) 阳极样品的氢气和甲烷析出曲线趋势相似, 都呈现出类似的双峰分布, 且氢气和甲烷各自的双峰也都对应于相同的温度, 其中第一个峰值温度值为 $530\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 第二个峰值温度值为 $760\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可见在相同的升温速率下, 不同体积 (重量) 大小阳极热解的特征基本保持

不变。由图还可知, 同一升温速率下不同体积阳极样品的挥发分析出量有所不同, 挥发分析出量大体上随阳极体积 (重量) 增大而增大, 但 56 g 样品出现了例外, 这可能与阳极样品的取样有关。阳极是由石油焦、残极和沥青经混捏、成型而成, 制作过程中不可避免出现局部的不均匀, 沥青粘结剂少的部分其挥发分析出量自然相对要少。但由图 4 可知, 不同体积 (重量) 的阳极样品, 在相同的升温速率下, 其挥发分的析出曲线基本相似。这说明在相同的传热传质条件下, 阳极样品的体积 (重量) 并不会影响氢气和甲烷的析出规律, 本实验所获得的挥发分析出特征可以体现实际焙烧炉中挥发分的析出行为。

3 挥发分气体析出的机理分析

阳极组分中的石油焦多为煨后焦, 一般认为在阳极焙烧过程中不会发生热解^[9], 阳极所产生的挥发分只是粘结剂沥青的热解产物。沥青的组分较为复杂, 一般可分为甲苯可溶物 (即 γ 树脂)、甲苯不溶喹啉可溶物 (β 树脂) 和喹啉不溶物 (α 树脂)^[7-8]。 γ 树脂是沥青中的轻组分, 是炭化反应中最活泼的分子, 活化能较低, 在加热时它首先发生热解, 同时分子量增大, 生成 β 树脂; β 树脂是沥青中的中组分, 反应活性次于 γ 树脂而高于 α 树脂, 热解后生成 α 树脂; α 树脂是沥青中的重组分, 在热解过程中呈现较大的惰性, 其热分解温度较高。研究表明^[7-9], 沥青的热解过程可分为 3 个不同阶段, 分别对应于这 3 种不同树脂, 且每一阶段所发生都是单一热解。其中 $200\sim 520\text{ }^{\circ}\text{C}$, γ 树脂发生热解; $440\sim 570\text{ }^{\circ}\text{C}$, β 树脂发生热解; $550\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, α 树脂发生热解。

阳极的热解相比沥青的热解特性具有相似性, 研究者也往往以沥青的热解模型来代替阳极热解模型进行相关计算^[6-7], 而本研究所观测到的双峰现象与 Yue 等人的研究结论相似^[10]。Yue 在对沥青进行 TG 热解研究时发现, 沥青的 TG 失重曲线存在两个失重区间: 第一失重区出现在 $400\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 第二个出现在 $500\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。因此, 可以推断: 阳极热解实验中观察到 $200\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内出现的大量烟气, 是挥发分大量挥出的阶段, 应是活泼的组分 γ 树脂首先热解的结果; 氢气和甲烷第一个析出峰值对应的温度与 β 树脂发生热解的温度相近, 应是 β 树脂热解的结果; 第二个析出峰值对应的温度与 α 树脂的热解温度相近, 应是 α 树脂析出结构稳定的碳氢化合物脱氢脱烷基所致。

由于阳极中的沥青含量只有 14%左右^[6], 加上阳极中存在大量不发生热解的石油焦组分, 这必然会对沥青的加热和分解造成一定的传热和传质延迟, 从而使阳极热解中挥发分的实际析出温度范围与纯沥青的分解温度范围相比, 出现一定的滞后。对比前述的阳极挥发分的析出温度和沥青不同组分的热解温度可知, 阳极热解挥发分的析出温度正好接近沥青不同组分分解温度的上限。

4 氢气和甲烷析出动力学分析

高斯多峰分析法可以将叠在一起的重叠峰进行分离^[9]。为分析挥发分氢气和甲烷的析出动力学参数, 采用高斯分峰法对氢气和甲烷析出曲线进行分离, 分峰结果如图 5 所示, 氢气和甲烷曲线分峰的相关性系数 0.99188 和 0.99423。表 1 列出了各峰存在的温度范围。

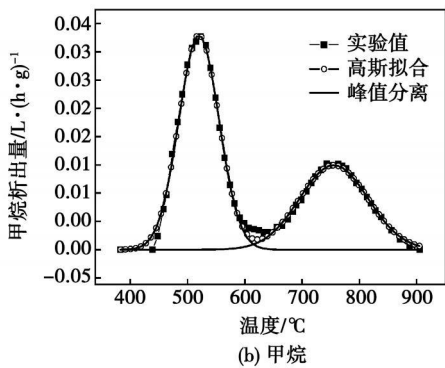
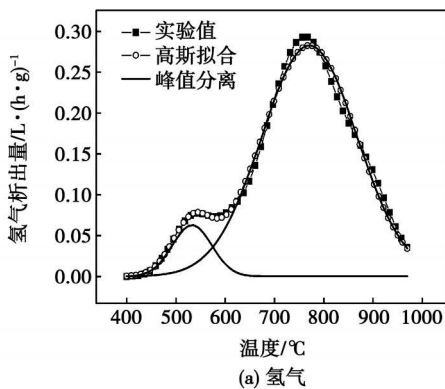


图 5 氢气和甲烷析出曲线的高斯分峰结果 (升温速率为 3.3 °C/min)

表 1 各峰曲线的温度范围

氢气	温度范围 /°C	甲烷	温度范围 /°C
峰 1	410 ~ 650	峰 1	410 ~ 630
峰 2	470 ~ 960	峰 2	570 ~ 870

表 1 显示, 氢气和甲烷峰 1 和峰 2 的析出温度范围与沥青的 β 和 α 树脂的热解温度范围不同, 主要表现为有一定的滞后, 具体分析如前所述。

氢气和甲烷析出曲线的双峰经高斯分离后, 分别以阿累尼乌斯公式计算其分解的动力学过程^[11~12], 当反应级数为 1.5 时, 氢气和甲烷析出曲线所拟合得到的方程都能有较好的线性相关性, 此时所对应的动力学参数列于表 2 中。

表 2 动力学参数

	温度范围 /°C	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	k_0/s^{-1}
氢气峰 1	410 ~ 650	200.57	1.41×10^{10}
氢气峰 2	470 ~ 960	128.54	2.04×10^3
甲烷峰 1	410 ~ 630	226.66	1.33×10^{12}
甲烷峰 2	570 ~ 870	214.51	8.02×10^7

5 结论

(1) 阳极热解析出氢气和甲烷, 其析出曲线都呈明显的双峰分布, 这两种挥发分组分的析出特征基本相同, 在 530 °C 左右时同时到达第一个峰, 760 °C 左右时又同时到达第二个峰, 峰值温度相差约 230 °C。且氢气的第一个峰析出量少, 第二个峰析出量多, 而甲烷则正好相反, 甲烷的第一个峰析出量多而第二个峰析出量少。对比沥青的热分解, 可知不同的峰值是沥青不同组分热解的结果, 其中第一和第二峰分别对应于沥青组分中的 β 树脂和 α 树脂热解的结果。

(2) 升温速率对挥发分的析出有一定影响, 随着升温速率的增加, 挥发分的析出速率增快, 气体析出的峰值向高温侧移动。但两种气体的析出特征基本保持不变, 且两种气体的析出量差别较大, 不同升温速率下, 氢气的析出量大约是甲烷析出量的 4~9 倍。而同一升温速率下, 不同体积 (重量) 阳极热分解差别不大。

参考文献:

[1] 张立麒. 阳极焙烧炉焙烧过程的数值模拟与试验研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2004.
 [2] BUIR T, DERNEDDE E, CHARETTE A, et al. Mathematical simulation of a horizontal flue ring furnace // Edited by McGee J, P. Light Metals 1984 [C]. Warrendale: TMS, 1984. 1033-1041.
 [3] MONA JACOBSEN, MORTEN CHR, MELAAEN. Heat and mass transfer in anode materials during baking // Edited by Evans JW.

- Light Metals 1995 [C]. Warrendale: TMS 1995 681—690.
- [4] FISCHER W K, KELLER F. Baking Parameters and the resulting anode quality // Edited by Das S K. Light Metals 1993 [C]. Warrendale: TMS 1993 683—689.
- [5] 崔银萍, 秦玲丽. 煤热解产物的组成及其影响因素分析 [J]. 煤化工, 2007 2: 10—14.
- [6] MONA JACOBSEN, MORTEN CHR MELAAEN. Numerical simulation of the baking of porous anode carbon in a vertical flue ring furnace [J]. Numerical Heat Transfer (Part A), 1998 34: 571—598.
- [7] MONA JACOBSEN, OYVIND GUNDERSEN. Anode property development during heat treatment // Edited by Das S K. Light Metals 1997 [C]. Warrendale: TMS 1997 597—604.
- [8] 孙效燕, 李铁虎, 任呈强. 煤沥青的炭化动力学模型 [J]. 煤炭转化, 2006 29(1): 69—72.
- [9] 任呈强, 李铁虎, 宋发举. 沥青热解模型 [J]. 化学工程, 2007 35(7): 27—30.
- [10] YUE C, WATKINSON A P. Pyrolysis of pitch [J]. Fuel 1998 77(7): 695—711.
- [11] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [12] XUE JIAI, SORLE M, OYE H A. Kinetic study of the catalytic carbonization of coal tar pitch, petroleum coke mixtures // Edited by Wayne Hale. Light Metals 1996 [C]. Warrendale: TMS 1996 551—557.

(编辑 伟)

新技术、新设计

燃气轮机的燃烧室试验站

《Теплоэнергетика》2009年7月号介绍了JM3(列宁格勒金属工厂)的燃气轮机的燃烧室试验站,该站的所有试验台都是按照发电用燃气轮机装置燃烧室统一的建造和修正方法工作的。

在燃烧试验台上测定燃烧室下列工作特性:

- 燃料的完全燃烧;
- 总压头相对损失;
- 温度场和压力场的不均匀性;
- 可靠点火和稳定燃烧的区域;
- 燃烧时压力脉动的程度和性质;
- 燃烧产物的毒性;
- 燃烧室部件金属的温度;
- 运行的可靠性。

建造的试验站允许充分地进行燃烧设备和燃烧室组件的试验调整,从而把燃气轮机实物试验的工作量减到最小,降低了新结构研制时的技术风险。

现在,该试验站已进行了ITЭ—65发电用燃气轮机装置燃烧室及其各个部件的试验。

(吉桂明 摘译)

更正

《热能动力工程》2010年25卷第3期326~329页刊登了香港理工大学孙忠伟的《气液双流程烟气脱硫塔内脱硫效率与传质性能的研究》论文。由于编辑出版工作的疏忽,将第一作者的出生年和籍贯信息刊登错误,现更正为:

作者简介:孙忠伟(1979—)男,山东威海人,香港理工大学博士研究生。

在此向作者表示歉意。

特此更正

its minimum emission concentration of SO_2 at 720°C , 23.7% of that at 820°C . The corn stalk, wood sawdust and rice straw all attain their minimum emission concentration of SO_2 , 63.2%, 20.3% and 20.9% of those at 820°C respectively. In a range from 670°C to 920°C , the sulfur retention rate of the biomasses are between 10.93% and 89.2%. When the temperature is within a range from 670°C to 720°C , the sulfur retention rate of the biomasses are relatively high, reaching 44.15% to 89.20%. Key words: biomass combustion ash, sulfur retention

基于 GT-COOL 的质子交换膜燃料电池发动机冷却系统仿真 = Simulation of a Proton-exchange Membrane Fuel Cell Engine Cooling System Based on Software GT-COOL [刊, 汉] / LUO Ma-ji, ZHU Gao-hui (College of Automobile Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430070), ZHAN Zhi-gang, PAN Mu (National Key Laboratory on Material Synthesis New Technologies, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430070) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010, 25(5). — 561 ~ 564

By using software GT-COOL, established was a one-dimensional simulation model for a 30 kW proton-exchange membrane fuel cell engine cooling system. The model in question is mainly composed of a fuel cell stack, water pump, fan and radiator sub-model. By utilizing the model under discussion, simulated were the heat dissipation characteristics of the fuel cells of the cooling system at various operating conditions and performed was a comparison along with an analysis of the simulation results with the test data. The relative errors between the simulation results and the test ones are within a range of 5%, showing that the model being established is rational and feasible. Key words: proton-exchange membrane fuel cell, cooling system, simulation, circulating water temperature

阳极热解挥发分氢气和甲烷的析出特性研究 = Study of the Precipitation Characteristics of Anode Pyrolysis Volatile Component Hydrogen and Methane [刊, 汉] / ZHANG Li-qi, ZUO Yuan-jie, ZHENG Chu-guang (National Key Laboratory on Coal Combustion, Central China University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010, 25(5). — 565 ~ 569

Studied were the precipitation characteristics of anode pyrolysis volatile component hydrogen and methane. A pyrolysis test was performed of the anode samples on a miniature fixed bed and the influence of different temperature rise speeds and anode volumes (weights) on the precipitation of volatile component hydrogen and methane. The research results show that the precipitation of hydrogen and methane assumes a conspicuous dual peak distribution and the temperature difference between the peak values is about 230°C . With an increase of the temperature rise speed, the precipitation speed of the volatile component will increase and the peak value of the gas precipitation will shift to the high temperature side. However, the precipitation characteristics of both gases are basically kept unchanged. The precipitation dynamics of the gases, hydrogen and methane were analyzed by adopting Gaussian multi-peak method and the dynamic parameters for their release were obtained. Key words: anode pyrolysis, volatile content, hydrogen, methane, temperature rise speed