

Fe₂O₃对榆林煤热解动力学参数的影响

陈延信¹, 甘艳萍¹, 常 娜^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学材料与矿资学院, 陕西 西安 710055;

2. 西安建筑科技大学材料科学与工程博士后科研流动站, 陕西 西安 710055)

摘 要:利用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/DSC1 热重分析仪研究了 Fe₂O₃ 加入榆林煤热解的失重过程. 采用 DAEM 模型对 Fe₂O₃ 掺入煤样热解动力学参数进行计算和分析. 结果表明, DAEM 模型能描述自低温到高温的非等温热解的全过程, 对煤样升温速率的变化有很宽范围的适应性. 其计算结果表明, Fe₂O₃ 掺入后的煤热解反应的活化能分布相较于没有掺入的煤样活化能有所降低, 说明了 Fe₂O₃ 的掺入对煤热解反应具有促进作用.

关键词:煤热解; 催化热解; 动力学; 分布活化能模型 (DAEM)

中图分类号: TQ530.2

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2012)05-0736-04

榆林煤具有特低灰、特低硫、特低磷、中高发热量的特点, 属于世界稀有的优质煤, 是优质低温干馏、工业气化以及动力用煤, 因此研究榆林煤的热转化特性非常必要. 煤的热解对煤炭气化及液化等转化技术有着重要的影响, 研究煤的热解过程可以增进对其热加工技术的理解, 完善煤的热加工技术及工艺^[1-3]. 热分析动力学通常是指在程序控温的条件下用热分析技术来研究物质的物理和化学变化, 借助一定的数学处理方法来获取相应的动力学参数和反应机理. 非等温热分析技术具有快速、样品量少等多个优点, 现已得到非常广泛的应用^[4-6]. 目前很多研究者对煤热解动力学进行了研究并得出了多种煤热解反应动力学模型^[7-8]. 分布活化能模型 (Distributed Activation Energy Model: DAEM), 能很好地描述煤的热解过程, 对煤种和升温速率的变化都有很宽的适应性^[9-10]. 研究表明, 天然矿石、金属或碱金属氧化物、过渡金属氧化物及其硫化物适于作为提高焦油产率的催化剂^[11], 而 Fe₂O₃ 具有廉价易得的特点, 选择其作为催化剂可以有效提高所需产品收率, 并且比较经济, 因此具有很大的前景.

本研究选用单一反应模型和 DAEM 模型对 Fe₂O₃ 掺入的煤样热解动力学进行分析, 考察两种模型对煤热解动力学的适应性, 以及催化剂加入后煤样的动力学参数的变化.

1 实验原料及方法

本实验样品来自榆林地区煤种, 其工业分析和元素分析见表 1.

表 1 煤的工业分析和元素分析

Tab. 1 Proximate and ultimate analysis results of Yulin coal

M _{ad} / %	V _{ad} / %	A _{ad} / %	FC _{ad} / %	Q _{ad} / MJ · kg ⁻¹	H _{ad} / %	C _{ad} / %	O _{ad} / %	N _{ad} / %	S _{ad} / %
6.75	31.59	5.41	56.25	31.55	5.05	73.61	7.50	1.47	0.21

实验仪器采用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/DSC1 热重分析仪, 样品用量约为 10 mg, 气氛为 N₂, 流量为 80 ml · min⁻¹, 煤样粒径为 0.08 ~ 0.105 mm, 热解终温为 1 000 °C. Fe₂O₃ 规格为分析纯, 掺入量为 1%.

收稿日期: 2012-05-12 修改稿日期: 2012-10-10

基金项目: 西安建筑科技大学西部建筑科技国家重点实验室(筹)开放基金资助项目(10KF05)

作者简介: 陈延信(1974-), 男, 安徽庐江人, 博士, 讲师, 主要从事粉体工程方面的研究.

1.1 煤失重率的计算

(1) 无催化剂加入的失重率计算

无催化剂加入的煤热解失重率即为纯煤热解的失重率:

$$\text{煤失重率} \quad W\% = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中 W_0 为煤样的初始质量, W_t 为热解过程中任意时刻煤样的质量, 式中所有失重率的计算均以干燥无灰基煤为基准.

(2) 有催化剂加入的失重率计算

在有催化剂添加且所添加的催化剂在实验范围内无热解现象时, 原煤失重率的计算公式相应变化为:

$$\text{煤失重率} \quad W\% = \frac{W_0 - W_t}{W_0 \times \frac{1}{1+c}} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, c 为催化剂添加的质量分数.

2 结果与讨论

2.1 热重实验结果

图1是Fe₂O₃掺入量为1%和未掺入Fe₂O₃的煤样在升温速率为50 °C/min下热解过程的TG和DTG曲线的实验结果. 从图中可以看出Fe₂O₃的加入后热解过程的最终失重率增大, 但其DTG曲线峰值对应的温度变化不大, 其最大失重峰的峰值有所增加. 研究认为, Fe₂O₃促进了煤粉热解过程中自由基的生成, 自由基相互碰撞再次生成小分子气体逸出, 导致热解失重率的增加^[12].

2.2 DAEM模型计算结果

DAEM在热重分析法进行动力学研究方面进展很大, 建立了一系列的处理方法, 如拐点切线法、阶跃近似法、

Miura积分法和Miura微分法等^[9]. DAEM模型基于以下两点假设^[13]:

① 反应体系由无数个相互独立的一级反应构成, 这些一级反应有各不相同的活化能, 即无限平行反应假设;

② 各个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.

失重过程的DAEM可以表述为:

$$1 - w/w_0 = \int_0^\infty \exp\left(-k_0 \int_0^t \exp(-E/RT) dt\right) f(E) dE \quad (3)$$

式中: w 为任一时刻 t 的样品失重量; w_0 为热解结束时总的失重量; k_0 为对应于活化能 E 的频率因子; T 为温度; R 为气体常数; $f(E)$ 为活化能分布函数.

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

为了简化, 式(3)可以表示为:

$$1 - w/w_0 = \int_0^\infty \Phi(E, T) f(E) dE \quad (4)$$

其中:

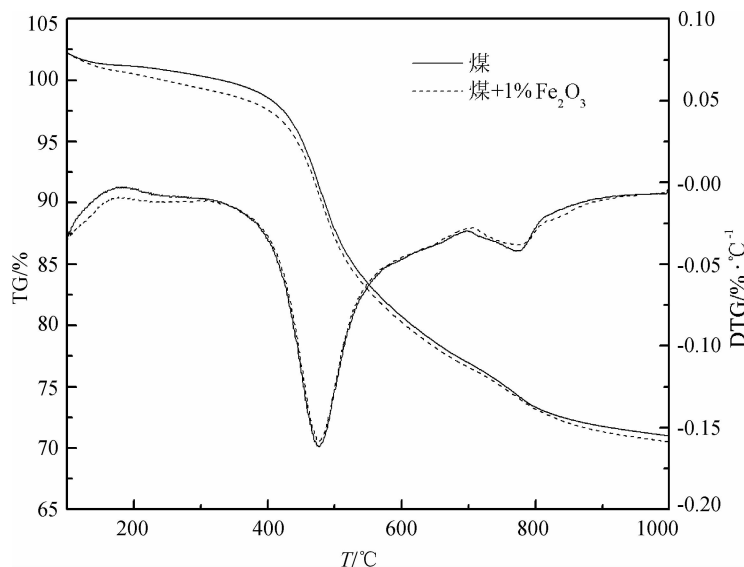


图1 Fe₂O₃加入煤热解过程的TG和DTG曲线对比

Fig. 1 TG and DTG curves of coal pyrolysis mixed with Fe₂O₃

$$\Phi(E, T) = \exp\left(-k_0 \int_0^t \exp(-E/RT) dt\right) \quad (5)$$

用升温速率 $\beta = dT/dt$ 对方程式右边替换并积分, 可得:

$$\Phi(E, T) = \exp\left(-\frac{k_0 RT^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right) \quad (6)$$

用 Miura 积分法对式(6) 进一步简化, E, k_0 和 $f(E)$ 可以通过下式计算:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

由式(7) 通过 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 作图, 可以得到 E, k_0 和 $f(E)$.

具体求解步骤如下^[14]:

(1) 测定不少于3个不同升温速率下的样品失重曲线;

(2) 测得相同挥发分失重率 w/w_0 值下所对应的不同失重曲线上的温度值 T , 计算 $\ln(\beta/T^2)$;

(3) 在一定的 w/w_0 值下根据式(7) 用 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 作图, 由相应 Arrhneius 曲线上的斜率和截距计算得出对应于每一个 w/w_0 值时的 E 和 k_0 ;

(4) 将不同得到的活化能值和对应的 w/w_0 作图, 就得到了失重过程中的活化能随挥发分失重率变化的曲线, 求 w/w_0 对 E 的曲线, 该曲线的微分曲线即为活化能分布曲线.

将掺入 Fe_2O_3 的煤样和未掺入 Fe_2O_3 煤样热解的热分析曲线分别按照步骤求解得到对应的活化能值, 将计算所得活化能值与对应的 w/w_0 作图可得活化能随挥发分失重率 w/w_0 变化的曲线, 如图2所示. 从图2中可以看出两种煤样随着失重率的增大, 活化能均升高. Fe_2O_3 加入的煤样在挥发分失重率低于0.6时相较于未掺入的煤样活化能较低, 但在挥发分失重率高于0.6后活化能则高于未添加 Fe_2O_3 的煤样. 这说明 Fe_2O_3 的加入在中低温段可以降低煤热解过程中的活化能, 使反应更易于进行, 但在高温段则起到了抑制作用.

由图2中不同粒径下对应的挥发分失重率 w/w_0 对活化能 E 进行求导, 可得图3所示的活化能分布曲线 $f(E)$.

从图3中可以看出, 在温度范围为 $50 \sim 1000^\circ\text{C}$ 时不含催化剂的煤样热解过程中的活化能主要分布在 $180 \sim 200 \text{ kJ/mol}$. Fe_2O_3 加入后对煤热解的活化能变化趋势影响不大, 加入 Fe_2O_3 后煤样热解过程中的活化能主要分布在 $160 \sim 170 \text{ kJ/mol}$, 相较于未加入的煤样活化能较低. 这说明了 Fe_2O_3 的加入可以降低煤热解过程中的活化能, 使反应易于进行. 采用 DAEM 模型则

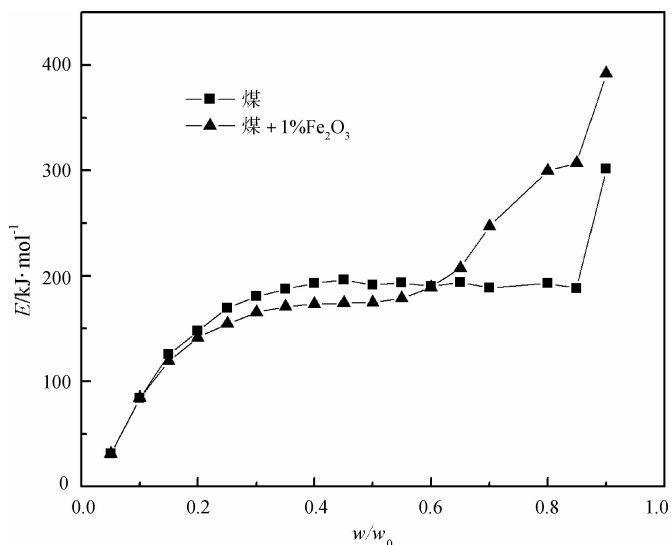


图2 Fe_2O_3 加入煤样热解活化能 E 随失重率的变化

Fig.2 Activation energy E vs w/w_0 of coal pyrolysis mixed with Fe_2O_3

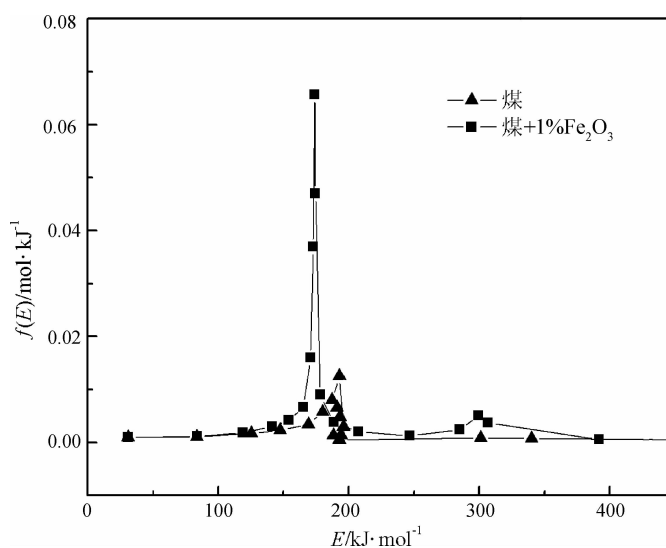


图3 Fe_2O_3 掺入后的活化能分布函数 $f(E)$

Fig.3 Activation energy distribution curve $f(E)$ of coal pyrolysis mixed with Fe_2O_3

能描述煤非等温热解从低温到高温的全部过程,对煤样的升温速率变化也有很宽范围的适应性.能够较好的描述煤的整个热解过程.

3 结 论

(1) Fe_2O_3 加入后煤样热解过程的活化能主要分布在 $160\sim 170\text{ kJ/mol}$,说明 Fe_2O_3 可以有效地降低煤热解反应的活化能,反应易于进行.

(2) DAEM 模型能描述煤非等温热解从低温到高温的全部过程,对煤样的升温速率变化有很宽范围的适应性.

参考文献 References

- [1] 朱银惠. 煤化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
ZHU Yin-hui. Coal Chemical[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [2] 张翠珍, 衣晓青, 刘 亮. 煤热解特性及热解反应动力学研究[J]. 热力发电, 2006(4): 17-20.
ZHANG Cui-zhen, YI Xiao-qing, LIU Liang. Study on pyrolysis character and pyrolysis reaction dynamics of coal [J]. Thermal Power Generation, 2006(4): 17-20.
- [3] 何启林, 王德明. 煤的氧化和热解反应的动力学研究[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(1): 1-5.
HE Qi-lin, WANG De-ming. Kinetics of oxidation and thermal degradation reaction of coal[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(1): 1-5.
- [4] 闵凡飞, 张明旭. 热分析在煤燃烧和热解及气化动力学研究中的应用[J]. 煤炭转化, 2004, 27(1): 9-11.
MIN Fan-fei, ZHANG Ming-xu. Combustion pyrolysis and gasification kinetics of coal using thermal analysis method[J]. Coal Conversion, 2004, 27(1): 9-11.
- [5] 赵凤杰, 刘 剑. 煤的热重分析技术及其应用[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005(24): 25-27.
ZHAO Feng-ji, LIU Jian. Thermogravimetric analysis and application of coal[J]. Journal of Liaoning Technical University, 2005(24): 25-27.
- [6] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起. 热分析动力学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2008.
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, LIU Feng-qi. Thermal analysis kinetic[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2008.
- [7] 王俊宏, 常丽萍, 谢克昌. 西部煤的热解特性及动力学研究[J]. 煤炭转化, 2009, 32(3): 1-3.
WANG Jun-hong, CHANG Li-ping, XIE Ke-chang. Study on the pyrolysis and kinetics of coal of western china [J]. Coal Conversion, 2009, 32(3): 1-3.
- [8] 郑明东, 白大勇. 东胜煤非等温热解特性与动力学参数确定[J]. 煤化工, 2006(2): 1598-1602.
ZHENG Ming-dong, BAI Da-yong. The feasibility of direct synthesis of acetic acid from methane, carbon dioxide and oxygen[J]. Coal Chemical Industry, 2006(2): 1598-1602.
- [9] 杨景标, 张彦文, 蔡宁生. 煤热解动力学的单一反应模型和分布活化能模型比较[J]. 热能动力工程, 2010, 25(3): 301-305.
YANG Jing-biao, ZHANG Yan-wen, CAI Ning-sheng. A comparison of a single reaction model with a distributed activation energy one based on coal pyrolysis kinetics[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2010, 25(3): 301-305.
- [10] 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): 661-662.
ZHANG Yan-wen, YANG Jing-biao, CAI Ning-sheng. Experimental study and DAEM simulation of the precipitation characteristics of pulverized-coal pyrolyzed constituents[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2008, 23(6): 661-662.
- [11] 雷 玉. 神府煤在不同气氛下的催化热解反应性研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2010.
LEI Yu. Study on reactivity of catalytic yrolysis of Shenfu coal in different reactive gas[D]. Xi'an: Xi'an Univ. of scie. & Tech, 2010.
- [12] 公旭中, 郭占成, 王 志. Fe_2O_3 对高变质程度脱灰煤热解反应性与半焦结构的影响[J]. 化工学报, 2009, 60(9): 2321-2326.
GONG Xu-zhong, GUO Zhan-cheng, WANG Zhi. Effects of Fe_2O_3 on pyrolysis reactivity of demineralized higher rank coal and its char structure[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2009, 60(9): 2321-2326.

(下转第 755 页)

Research on the standardization mechanism of construction market in bidding

ZHANG Yan-hua

(College of Urban Construction and Safety Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: In view of the issues of disorder in bidding, this paper researches the main of problems in the credit mechanism of the construction market are discovered. By analyzing the characteristics of construction industry and credit mechanism, the game model of the relations between the proprietor and the contractor, between the contractor and the supervisor and between the proprietor and the supervisor are built by adopting the game theory and theory of information economics; this paper, by analyzing the game mechanism, also holds that the operation law of the credit law increases the probability of the discovery of incredibility, thus decreasing the probability of incredibility. This paper also finds out that the fundamental way to change the situation of incredibility and come to the credit cooperation would be to repeat the gaming.

Key words: construction market; bidding; gaming

Biography: ZHANG Yan-hua, Ph. D., Associate Professor, Shanghai 201418, Tel: 0086-1500875510, E-mail: yangjianxz@163.com

(上接第 739 页)

- [13] 刘旭光,李保庆. DAEM 模型研究大同煤及其半焦的气化动力学[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(4):289-293.
LIU Xu-guang, LI Bao-qing. Study on gasification kinetics of DaTong coal and its chars[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28(4):289-293.
- [14] 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):1122-1125.
SUN Qing-lei, LI Wen, LI Bao-qing. Pyrolysis of ShenMu coal macerals and kinetics analysis[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2002, 53(11):1122-1125.

The effect of Fe_2O_3 on the kinetic parameters of the Yulin coal pyrolysis

CHEN Yan-xin¹, GAN Yan-ping¹, CHANG Na¹

(1. School of Materials and Mineral Resources, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;

2. Materials Science and Engineering Mobile Postdoctoral Center, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: The pyrolysis-related weight loss process of Yulin coal mixed with Fe_2O_3 was studied using TGA/DSC1 produced by Switzerland Mettler Toledo Company. Kinetic parameters of coal pyrolysis mixed with Fe_2O_3 were calculated with DAEM (distributed activation energy model). The results show that 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 heating rate. The DAEM model results show that the activation energy of coal pyrolysis mixed with Fe_2O_3 is lower than that without Fe_2O_3 , which indicates that the coal pyrolysis reaction proceeds more easily when mixed with Fe_2O_3 .

Key words: coal pyrolysis; catalytic pyrolysis; kinetics; distributed activation energy model (DAEM)

Biography: CHEN Yan-xin, Ph. D., Lecturer, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-13096973109, E-mail: yx_ch@126.com