

煤热解动力学模型的建立

秦丽娜¹, 李建伟², 周安宁²

(1. 酒钢(集团)宏兴钢铁股份有限公司选烧厂, 甘肃 嘉峪关 735100;

2. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 通过对煤热解反应动力学分析, 基于分布活化能模型 DAEM, 建立了集总反应动力学模型表示煤炭热解过程。确定了可以预测热解产物组成、分布与热解终温和升温速率关系的动力学方程。结果表明: 随热解温度升高, 各种挥发分产物析出率越来越接近最大产率; 半焦 C 含量增加, 但产率下降, H, O, N 和 S 等元素降低。升温有利于提高半焦脱硫率、脱氮率。温度为 600 °C 左右时, 除 H₂ 外的大部分挥发分基本析出, 半焦元素变化幅度减小。热解终温较低且一定时, 较慢的升温速率有利于各热解挥发分最大限度析出。

关键词: 煤热解; 动力学; 分布活化能模型 (DAEM)

中图分类号: TQ533; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)01-0092-05

Establishment of dynamics model for coal pyrolysis

QIN Li-na¹, LI Jian-wei², ZHOU An-ning²

(1. Selection Burning Plant, Jiuquan Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Jiayuguan 735100, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Based on the analysis of coal pyrolysis reaction dynamics and distribution activation energy model (DAEM), the lumped reaction kinetics model was established to represent the pyrolysis process. The kinetics equations which can estimate the relation among the composition, distribution of pyrolytic products and final pyrolysis temperature and heating rate were determined. The results show that, the emission rate of volatile matter approach the ultimate production rate with the rising of final pyrolysis temperature, while semi-coke yield reduce, of which C content increase and the others including H, N, O and S content decrease. Therefore, the rising of final temperature favore the desulfurization and denitrification of semi-coke. The most volatile except H₂ basically release and elements change range of semi-coke decrease at 600 °C. When pyrolysis temperature remain constant, slow heating is beneficial to the full emission of volatile matter. Consequently, the model can precisely describe the whole coal pyrolysis process.

Key words: coal pyrolysis; dynamics; distribution activation energy model (DAEM)

煤炭热解及挥发分的析出是煤炭转化的第一步, 而建立物理和数学模型是探索煤热解机理及煤

优质转化影响因素的前提和基础。100 多年来各国学者一直为此努力, 针对不同煤种提出如单一反应

收稿日期: 2012-11-02 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项(2008ZDKG-53)

作者简介: 秦丽娜(1985—), 女, 甘肃酒泉人, 助理工程师, 主要从事煤液化及煤热解方面的研究。

引用格式: 秦丽娜, 李建伟, 周安宁. 煤热解动力学模型的建立[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(1): 92-96.

模型、双方程竞争反应模型、多方程模型等不同的理论和模型^[1]，并以这些模型为基础描述煤热解挥发分的析出^[2]。Anthony 等^[3]发展的无限多平行反应模型，认为煤热解所发生的众多反应其活化能呈一定分布，故称为分布活化能(DAE)。分布活化能模型(DAEM)不涉及复杂的热解机理，近年来已成功应用于煤热解整体挥发分的析出、气化过程及热解CH₄的析出等。本文以活化能符合Rosin-Rammler分布的DAEM为基础^[4]，建立了能动态预测煤热解各产物组成的动力学模型。

1 煤热解动力学模型的建立及方法

1.1 煤热解产物最终产率计算

假设煤的挥发分由CH₄、C₂H₆、CO、CO₂、H₂、H₂O、NH₃、H₂S及焦油(tar)9种物质组成^[5-6]。计算挥发分最终产率的方法是建立一个关于半焦和9种挥发分组分的十元一次方程组并求解该方程组的过程，其方程组表示为

$$\sum_{j=0}^9 A_{ij} \bar{m}_j = b_i \quad i = 1, 2, \dots, 10 \quad (1)$$

式中 A_{ij} 为模型常数； \bar{m}_j 为 j 组分包括半焦、CH₄、C₂H₆、CO、CO₂、H₂、H₂O、NH₃、H₂S 和焦油的最终产率(用干燥无灰基质量比表示)； b_i 为向量常数。

该十元一次方程组可理解：①C、H、O、N和S的元素平衡 A_{ij} ($i = 1, \dots, 5; j = 0, \dots, 9$) 分别为10种热解产物的C、H、O、N和S的质量分数。相应的 b_i ($i = 1, \dots, 5$) 为原料煤的元素分析结果；②通过煤的工业分析列质量守恒方程以定义半焦最终产率。一般的，热解总挥发分产率小于该煤样工业分析所测挥发分含量。根据经验，挥发分最终产率 V 与工业分析挥发分含量 P 存在 $V = P - 0.26P^2$ 的关系；③分别定义4种挥发分组分CH₄、C₂H₆、CO和CO₂的产量(假设CH₄和C₂H₆氢含量为原料煤氢含量的29.7%、3.4%；CO和CO₂氧含量为原料煤氧含量的17.5%、10%)。

以陕西神府煤为分析对象并建立热解模型，表1为煤样的工业分析和元素分析。假定模型中焦油和最终半焦由固定元素组成且组分恒定，表2为焦油、半焦元素分析。

表1 神府煤煤样工业分析和元素分析

工业分析				元素分析				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$\omega(C_{daf})$	$\omega(H_{daf})$	$\omega(N_{daf})$	$\omega(S_{daf})$	$\omega(O_{daf})$
7.56	4.28	36.84	51.32	82.80	4.93	1.01	0.46	10.80

表2 焦油、半焦元素分析

名称	C	H	O	N	S
焦油	0.85	0.082	0.049	0.009	0.010
半焦	0.98	0.002	0.002	0.010	0.006

根据以上假设并基于实验数据可完成方程(1)，具体矩阵方程为

$$\begin{bmatrix} 0.98 & 0.75 & 0.8 & 0.4286 & 0.2727 & 0.85 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.002 & 0.25 & 0.2 & 0 & 0 & 0.082 & 1 & 0.1111 & 0.1765 & 0.0588 \\ 0.002 & 0 & 0 & 0.5714 & 0.7273 & 0.049 & 0 & 0.8889 & 0 & 0 \\ 0.01 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.009 & 0 & 0 & 0.8235 & 0 \\ 0.006 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.01 & 0 & 0 & 0 & 0.9412 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{半焦} \\ \text{CH}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_6 \\ \text{CO} \\ \text{CO}_2 \\ \text{焦油} \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{S} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \\ \text{N} \\ \text{S} \\ 1 - V \\ 1.19H \\ 0.17H \\ 0.31O \\ 0.14O \end{bmatrix}$$

解矩阵方程组,可得各热解产物最终产率。表3为热解产物最终产率。

表3 热解产物最终产率 %

热解产物	产率	热解产物	产率
半焦	66.69	焦油	12.43
CH ₄	5.86	H ₂	1.22
C ₂ H ₆	0.82	H ₂ O	7.92
CO	3.31	NH ₃	0.28
CO ₂	1.48	H ₂ S	0.06

1.2 挥发分析出动力学模型的建立

假设煤的热解反应体系由无数独立的一级反应组成,其反应活化能各不相同。众多反应的活化能符合 Rosin - Rammler 连续分布。煤颗粒内部不存在温度梯度,不存在焦油二次裂解。热解气体的析出符合一级动力学方程式(2)。

$$\frac{d\delta}{dt} = k \exp(-E/RT) (1 - \delta) \quad (2)$$

式中 δ 为挥发分析出比(时间 t 时的挥发分产量与该挥发分最终产量之比),%; k 为指前因子,根据过渡态理论^[2] 频率因子的计算值大约为 10^{13} s^{-1} ,本研究固定 $k = 1.3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; E 为活化能, 10^{-3} J/mol ; 气体常数 $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; T 为温度, K。

假设热解过程升温速率恒定, $T = \varphi t$,用数值积

分求解式(2),可得各挥发分在对应的热解活化能时随热解温度升高的累积转化率 $\delta = \delta(T, E)$ 。整理并对式(2)积分^[7]

$$\int_0^\delta \frac{d\delta}{(1 - \delta)} = \frac{k}{\varphi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (3)$$

一般的,当 $(E/RT)^2$ 较大时有: $\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \approx \frac{RT^2}{E} e^{-\frac{E}{RT}}$

则式(3)可化为

$$-\ln(1 - \delta) = \frac{k}{\varphi} \frac{RT^2}{E} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

式(4)两边取对数,可得

$$\delta = 1 - \exp\left[-\frac{k}{\varphi} \frac{RT^2}{E} e^{-\frac{E}{RT}}\right] \quad (5)$$

煤热解过程中各挥发分的热解活化能遵循以下规则:①活化能呈抛物线分布,中间阶段的活化能明显很高;②存在有效初始活化能 E_0 ,此活化能以下,各挥发分组分产率为0;③活化能分布与热解煤种有直接关系。因此,活化能分布服从 Rosin - Rammler 方程

$$F_j(E) = \exp\left[-\left(\frac{E - E_0}{\gamma}\right)^\beta\right] \quad (6)$$

参数 E_0 , γ 和 β 与煤种及挥发分组成有关。 γ 仅与挥发分含量 P 有关: $\gamma = \gamma_1 - \gamma_2 \ln P$ 。表4为动力学模型参数。

表4 动力学模型参数

	CH ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	焦油	H ₂	H ₂ O	NH ₃	H ₂ S
$E_0 / (\text{MJ} \cdot \text{kmol}^{-1})$	183	183	183	183	183	183	183	183	183
β	2	4	4	4	8	4	8	4	4
$\gamma_1 / (\text{MJ} \cdot \text{kmol}^{-1})$	110	61	93	78	23.6	165	23.6	106	114
$\gamma_2 / (\text{MJ} \cdot \text{kmol}^{-1})$	0	0	0	0	17.6	0	17.6	0	0
$\gamma / (\text{MJ} \cdot \text{kmol}^{-1})$	110	61	93	78	41	165	41	106	114

第 j 挥发分成分,其随温度 T 的累积产率 m_j (占干燥基煤的比例)可表示为

$$\begin{aligned} m_j(T) &= \bar{m}_j \int_0^1 \delta(T, E) dF_j(E) \\ &= -\bar{m}_j \int_{E_0}^\infty \delta(T, E) F_j'(E) dE \quad (7) \end{aligned}$$

其中 $F_j'(E) = -\frac{\beta}{\gamma} \left(\frac{E - E_0}{\gamma}\right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{E - E_0}{\gamma}\right)^\beta}$ 。

朱学栋等^[2]将 DAE 模型中的 $0 \sim \infty$ 无穷积分由 $E_0 = 1$ 到 $E_0 + 4\sigma$ (σ 为 Gaussian 分布活化能的标准偏差)代替。因此,参考与本研究所选煤样类似

的小龙潭煤热解数据,将其积分上下限替代为 $E_0 \sim E_0 + 4\sigma$ ($\sigma = 46.87 \text{ kJ/mol}$)以简化计算。

经整理,动力学方程如式(8)所示

$$\begin{aligned} m_j(T) &= -\bar{m}_j \times \left\{ \int_{183}^{370} [1 - \exp(-\frac{k}{\varphi} \frac{RT^2}{E} e^{-\frac{E}{RT}})] \times \right. \\ &\quad \left. [-\frac{\beta}{\gamma} \left(\frac{E - E_0}{\gamma}\right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{E - E_0}{\gamma}\right)^\beta}] dE \right\} \quad (8) \end{aligned}$$

1.3 半焦产率预测模型

半焦的产量根据总质量守恒原则计算,半焦的成分根据元素平衡计算。即

$$m_0(T) = 1 - \sum_{j=0}^9 m_j(T) \quad (9)$$

$$y_i = \frac{b_i - \sum_{j=1}^9 A_j m_j}{m_0} \quad i = 1, \dots, 5 \quad (10)$$

式(8) (9)中 $m_0(T)$ 、 $m_j(T)$ 分别为温度 T 时半焦产量和各挥发分组分的产量 y_i ($i = 1, \dots, 5$) 为半焦 C、H、O、N 和 S 含量。

2 热解动力学模型的确定

2.1 挥发分析出模型的确定

动力学方程模型(8)可简化为

$$m_j(T) = \bar{m}_j \times \delta \quad (11)$$

式中 δ 为 $-\left\{ \int_{183}^{370} [1 - \exp(-\frac{k}{\varphi} \frac{RT^2}{E} e^{-\frac{E}{RT}})] \times \left[-\frac{\beta}{\gamma} \left(\frac{E - E_0}{\gamma} \right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{E-E_0}{\gamma}\right)\beta} \right] dE \right\}$ 。

利用 matlab 可将式(11)化简。matlab 求解积分解析解的精度不够高,且解析解最后还需要通过运算得到数值解。因此,代入各常量参数,设定温度为 500、520、550、600、700、750 °C,升温速率为 10 °C/min (4.719 K/s),运用 matlab 直接求解积分数值解,具体解法参考 matlab 中 inline() 和 quad/quadl() 函数。表 5 为热解产物在各热解温度下的 δ 值。

表 5 热解各产物随温度的变化(10 °C/min)

温度/°C	CH ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	焦油	H ₂	H ₂ O	NH ₃	H ₂ S
500	65.05	99.99	87.48	98.13	100.00	20.18	100.00	71.81	61.62
520	69.90	—	93.14	99.40	—	25.41	—	80.55	71.07
550	76.39	—	97.78	—	—	34.43	—	90.32	83.01
600	85.00	—	99.83	—	—	51.52	—	98.07	95.05
700	94.11	—	—	—	—	79.53	—	—	99.90
750	94.44	—	—	—	—	80.79	—	—	—

由表 5 可以看出,随着温度升高,CH₄、CO、H₂ 以及 NH₃、H₂S 的产量都接近挥发分最终产量。最初各气体(除 H₂ 外)的增加是因为煤表面或孔隙中的小分子气体逐步释放,主要是煤中有机质分解所致^[8]。600 °C 之前,CO₂ 和 CO 产率已达挥发分最终产率,NH₃、H₂S 也基本接近最终产率。此现象说明煤主要热解过程基本完成。随着温度继续升高,CH₄ 和 H₂ 的 δ 值增大,可理解为热解产物二次裂解所致,且温度越高,二次裂解程度越大,H₂ 和烃类气体产率越高。在 500 °C 之前,H₂O 产率就达最终产率^[8],150 °C 以前已经完成了煤的干燥脱水。另外,计算结果还表明,500 °C 之前焦油析出过程也已完全结束,与文献中记载的在 450 °C 左右排出的焦油量最大的结果相同,温度继续升高,焦油发生裂解导致产率降低。

将升温速率为 10 °C/min 条件下各热解终温下的 δ 分别代入式(11)可得各产物动力学模型。由此可以预测不同干馏终温时干馏产物的组成。另外,还可改变升温速率,用同样的方法预测不同升温速率下干馏产物组成。

2.2 半焦产率及组成的确定

根据式(9) (10),可以求得升温速率为 10 °C/min (4.719 K/s) 时 500 ~ 700 °C 范围内半焦产率及组成(表 6)。由表 6 可以看出,随着热解温度升高,半焦产率下降,且元素组成也有较明显的变化。温度升高,半焦 C 含量增加,其它包括 H、O、N 和 S 元素含量降低。N、S 以及 O 元素在 600 °C 变化幅度减小。

表 6 不同热解终温下半焦产率及组成(10 °C/min) %

温度/°C	C	H	O	N	S	最终产率
500	95.58	2.32	0.63	1.04	0.43	70.19
520	95.95	2.14	0.46	1.02	0.42	69.06
550	96.40	1.86	0.33	1.00	0.42	68.91
600	96.94	1.32	0.27	0.99	0.41	68.10
700	97.63	0.69	0.27	0.99	0.41	67.21

2.3 升温速率对热解模型的影响

控制热解温度为 550 °C,仅改变升温速率,可得热解产物随升温速率变化的动力学预测模型。表 7 为式(11)表示的模型中热解各产物随升温速率的 δ 值变化。

表7 热解各产物随升温速率的 δ 值变化(550 °C)

升温速率/(°C·min ⁻¹)	CH ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	焦油	H ₂	H ₂ O	NH ₃	H ₂ S
5	76.45	100.00	97.81	99.93	100.00	34.52	100.00	90.40	83.11
10	76.39	—	97.78	99.93	—	34.43	—	90.32	83.01
20	76.27	—	97.72	99.92	—	34.24	—	90.17	82.81
30	76.15	—	97.66	99.92	—	34.05	—	90.02	82.61

由表7可以看出,随着升温速率的提高,热解最大失重速率出现的温度点和热解最终温度均向高温推迟。热解温度较低时,较慢的升温速率有利于各热解挥发分最大限度析出^[9]。

3 结 语

基于分布活化能动力学模型 DAEM 的建立方法以及已经确定的热解动力学参数,确定了可以预测热解产物与热解终温和升温速率关系的动力学方程。计算结果得出的结论与煤热解一般规律基本符合。计算结果显示,将热解终温控制在550 °C,升温速率10 °C/min左右有利于热解挥发分完全析出。由此可判定建立的动力学模型可较准确地描述煤热解全过程,是进一步分析研究煤热解全过程的重要工具。

参考文献:

- [1] 宋绍勇. 煤热解动力学及其机理的实验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2002.

(上接第86页)

参考文献:

- [1] 崔和瑞, 邱大芳, 任峰. 我国秸秆发电项目推广中的问题与政府责任及其实现路径[J]. 农业现代化研究, 2012, 33(1): 70-73.
- [2] Bi Yuyun, Gao Chunyu, Wang Yajing, et al. Transaction of the Chinese Society on Agricultural Engineering [A]. Estimation of straw resources in China [C]. 2009.
- [3] 赵军, 王述洋. 我国生物质能资源与利用[J]. 太阳能学报, 2008, 29(1): 90-94.
- [4] Wang Huaibin, Chen Xudong. Problems and suggestions on biomass combustion generation in China [A]. China: Conference on Materials for Renewable Energy and Environment [C]. 2011.

- [2] 朱学栋, 朱子彬. 煤热失重动力学的研究[J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(3): 223-229.
- [3] Solomon P R, Hamblen D G, Carangelo R M. General model of coal devolatilization [J]. Energy and Fuels, 1988, 2(4): 405-4121.
- [4] David Merrick. Mathematical models of the thermal decomposition of coal [J]. Fuel, 1983, 62(5): 534-539.
- [5] 徐越, 吴一宁, 危师让. 二段式干煤粉气流床气化技术的模拟研究与分析[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(10): 186-191.
- [6] E M Suuberg, W A Peters, J B Howard. Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverized coal—Implications for combustion [J]. Symposium (International) on Combustion, 1979, 17(1): 117-130.
- [7] 邱宽嵘. 煤的热解动力特性研究[J]. 中国矿业大学学报, 1994, 23(3): 42-48.
- [8] 虞继舜. 煤化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [9] 王俊琪, 方梦祥, 骆仲决, 等. 煤的快速热解动力学研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(17): 18-23.

- [5] Doyle CD. J. Appl. Polymer Science [M]. 1961.

- [6] Pei-Sheng Li, Qin Wang. Combustion reaction mechanism of four typical Chinese biomass by TG and DTG [C]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2012(Suppl. 2): S209-S215.
- [7] 田松峰, 罗伟光, 荆有印, 等. 玉米秸秆燃烧过程及燃烧动力学分析[J]. 太阳能学报, 2008, 29(12): 1569-1572.
- [8] 刘圣勇, 王艳玲, 白冰, 等. 玉米秸秆致密成型燃料燃烧动力学分析[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 287-292.
- [9] 朱金陵, 何晓峰, 王志伟, 等. 玉米秸秆颗粒热解制炭的试验研究[J]. 太阳能学报, 2010, 31(7): 789-793.
- [10] 肖刚, 金保升, 王强, 等. 稻类秸秆高温炭化焦炭的特性研究[J]. 燃烧科学与技术, 2010, 16(1): 1-4.