

研究论文

DAEM 和 Coats-Redfern 积分法研究

煤半焦燃烧动力学的比较

孙庆雷 李文 陈皓侃 李保庆

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

刘旭光

(太原理工大学煤化工研究所, 山西 太原 030024)

摘 要 利用恒温 and 程序升温热重技术研究了神木煤半焦的燃烧动力学, 采用 DAEM (分布活化能模型) 和 Coats-Redfern 积分法对其进行了动力学分析, 比较了二者在处理程序升温半焦燃烧反应动力学的差异, 同时还对恒温及程序升温的燃烧动力学进行了分析. 结果表明, 在恒温燃烧和程序升温燃烧过程中, 随着燃烧反应的进行, 比燃烧速率逐渐增加, 所得半焦燃烧的活化能有不同的变化趋势. DAEM 和 Coats-Redfern 积分法因所用方法的不同而使结果有所差异. 而恒温燃烧时由于所用燃烧温度较低, 可以最大限度地消除外扩散的影响, 使所得动力学参数更接近半焦燃烧的本征动力学参数.

关键词 热重 半焦 燃烧 动力学 DAEM Coats-Redfern

中图分类号 O 643.12 O 643.21

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2003) 11-1598-05

COMPARISON BETWEEN DAEM AND COATS-REDFERN METHOD FOR COMBUSTION KINETICS OF COAL CHAR

SUN Qinglei, LI Wen, CHEN Haokan and LI Baoqing

(State Key Lab of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

LIU Xuguang

(Research Institute for Chemical Engineering of Coal, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract The combustion kinetics of Shenmu char, prepared at 900 °C in Ar atmosphere for 30 min, was systematically investigated by using isothermal and temperature-programmed TG technique. The combustion kinetics was analyzed using the DAEM (distributed activation energy model) and the Coats-Redfern integration method. The difference of these two methods was compared. The results indicated that during isothermal combustion and temperature programmed combustion process, with increasing combustion conversion, the specific combustion rate increased and the combustion activation energy showed different changes. DAEM and Coats-Redfern placed the emphasis on different aspects of combustion and obtained different results. The isothermal TG technology at a lower temperature could reduce the external diffusion effect during combustion as much as possible. Therefore, the kinetic results calculated from isothermal TG technology were close to the intrinsic values.

Keywords thermogravimetry, char, combustion, kinetics, DAEM, Coats-Redfern

2002-07-08 收到初稿, 2003-01-02 收到修改稿.

联系人: 李文. **第一作者:** 孙庆雷, 男, 27 岁, 博士.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 29936090) 及山西省自然科学基金 (No. 20011014) 资助项目.

Received date: 2002-07-08.

Corresponding author: Prof. LI Wen. **E-mail:** liwen@sxicc.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29936090) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 20011014).

引 言

不论是煤的热解-燃烧还是部分热解/气化-燃烧技术,生成半焦的燃烧反应性都是影响集成优化该过程的一个重要指标。因此如何来准确评价煤半焦的燃烧反应性和考察其动力学变得非常重要,其中热重法是一种很重要的手段^[1]。用热重法来考察煤半焦的燃烧反应性和动力学有恒温法和程序升温法,两种方法各有特色。以前对半焦的评价主要用恒温法^[2],该法可以获得半焦的最大燃烧速率(R_{\max})或燃烧率为 50% 时的速率 $R_{50\%}$,利用 R_{\max} 或 $R_{50\%}$ 作为评价半焦燃烧反应性的标准,并可以求出燃烧活化能。程序升温法在近年来得到了广泛应用,这主要是因为它可以连续地测量样品的失重(TG)及失重速率(DTG),只需测定一条或数条热重曲线就可获得半焦燃烧的特征温度和动力学参数。Coats-Redfern 积分法^[3]在程序升温热重技术考察动力学方面得到了广泛的应用,可得到半焦燃烧过程中活化能的平均值。而 DAEM 是一个较新的描述煤热解、气化过程的模型,DAEM 首先由 Vand^[4]提出,后来 Pitt^[5]将其用于煤热解过程,经过 Anthony^[6]、Miura^[7]等人的工作,DAEM 的数学描述和理论推导分析也逐渐建立起来,刘旭光等^[8,9]又对该理论进行了最新阐述,并考察了大同煤半焦的气化动力学,同时本文作者也用 DAEM 考察了神木煤显微组分的热解动力学^[10]。DAEM 与 Coats-Redfern 积分法不同的是 Coats-Redfern 积分法只需一条燃烧曲线就可获得燃烧活化能平均值,而 DAEM 则至少需要 3 个不同升温速率下的燃烧曲线,但在得到半焦燃烧活化能平均值的同时也可以得到在整个燃烧过程中活化能的变化趋势。DAEM 在热解和气化中已得到广泛应用,而在考察煤半焦燃烧动力学方面的研究还很少,为此本文利用 DAEM 模型分析了恒温法和程序升温法在处理半焦燃烧动力学方面的差异,并将程序升温的 DAEM 与 Coats-Redfern 积分法进行了比较,得到了一些有意义的结果。

1 实验部分

1.1 半焦制备

将神木煤粉碎至小于 $74\ \mu\text{m}$,制成半焦。半焦制备条件为:Ar 气氛,流速 $360\ \text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率 $10\ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,终温 $900\ \text{C}$,停留 30 min 以

保证挥发分全部脱除,冷却后即可得半焦样品。

1.2 燃烧实验

燃烧实验在美国 CAHN 仪器公司的 TG-151 热天平上进行,每次取样量约 10 mg。程序升温时,终温 $900\ \text{C}$,在 5 、 10 和 $20\ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 3 个升温速率下进行燃烧实验。恒温时,终温分别为 450 、 500 和 $550\ \text{C}$,以升温速率 $20\ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到终温后停留 10 min,将 Ar 切换为空气进行燃烧实验。

2 动力学分析方法

2.1 DAEM 模型

DAEM 模型基于以下两个假设:无限平行反应和活化能分布,DAEM 的详细内容可参考文献^[8,9]。基于以上两点假设,将半焦燃烧过程近似看成一级动力学反应,则半焦燃烧过程可描述为

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d(\Delta v)}{dt} = k_0 e^{-E/RT} (\Delta v^* - \Delta v) \quad (1)$$

式中 v 为任一时刻 t 时已燃烧的可燃基的百分量, Δv^* 为活化能在 E 至 $E + \Delta E$ 区间内的可燃基的百分量, Δv 为任一时刻 Δv^* 中燃烧的可燃基的百分量。

在程序升温下,有 $T = T_0 + ht$,即 $h = dT/dt$,移项采用阶跃近似函数整理得

$$\ln\left(\frac{h}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) - \ln[-\ln(1-\alpha)] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

在恒温条件下,对式(1)移项并积分整理得

$$\ln z = -\ln k_0 + \ln[-\ln(1-\alpha)] + \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

式中 α 为燃烧百分率, h 为升温速率,因此在同一燃烧百分率下,不论是在程序升温还是恒温下通过作 $\ln(h/T^2) - 1/T$ 或 $\ln z - 1/T$ 曲线,即可从该直线斜率和截距求得该燃烧百分率下对应的活化能(E)和指前因子(k_0)。

2.2 Coats-Redfern 积分法

Coats-Redfern 积分法可处理恒定升温速率下反应动力学。将半焦燃烧过程近似看成一级动力学反应,将半焦燃烧动力学方程移项,积分并采用 Coats-Redfern 近似,整理得

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{k_0 R}{hE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

因此以 $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $1/T$ 作图,应为一直线,根据直线的斜率和截距即可得到半焦燃烧的 E 和 k_0 。

3 结果与讨论

3.1 恒温燃烧实验

恒温燃烧实验是指在惰性气氛下加热到某一指定温度后停留一段时间再切换为空气进行燃烧, 这样可以得到半焦在该温度燃烧的最大燃烧速率 R_{\max} , 通过 R_{\max} 来评价半焦的燃烧反应性. 神木煤半焦在 450、500 和 550 °C 下燃烧的 TG/DTG 曲线如图 1 所示.

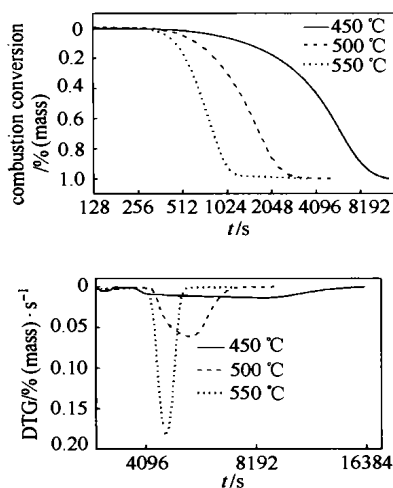


Fig. 1 Isothermal combustion TG/DTG curves of Shenmu char at three different temperatures

从图 1 可以看出, 随着燃烧温度的升高, 半焦完全燃烧所用的时间迅速逐渐减少, 这是因为随温度升高半焦燃烧速率增大的缘故. 神木煤半焦在 3 个温度下的最大燃烧速率 R_{\max} 如图 2 所示.

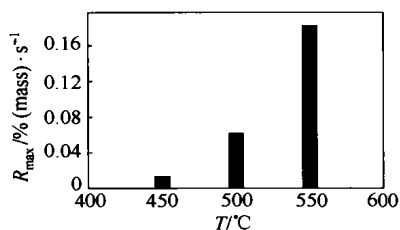


Fig. 2 Maximum combustion rate R_{\max} of Shenmu char at three different temperatures

从图 2 可以看出, 随燃烧温度的升高, R_{\max} 逐渐增大, 当所用燃烧温度由 450 °C 增加到 550 °C 时, R_{\max} 由 0.0138% (mass) · s⁻¹ 增加到 0.183% (mass) · s⁻¹, R_{\max} 逐渐增加导致半焦完全燃烧所用时间减少. 因此用恒温法评价半焦燃烧反应性时, 必须在同一温度下进行, 但是所用温度的选择也很重要, 温度过高, 反应过于剧烈, 温度过低,

反应速率太小, 所需时间太长, 因此所用温度必须根据半焦的实际情况来确定.

3.2 程序升温法

程序升温燃烧的 TG/DTG 曲线能够动态地反映燃烧全过程的燃烧失重率及瞬间燃烧失重速率, 同时还可以得到半焦燃烧的特征参数如着火温度 T_i , 最大燃烧速率峰温 T_m , 燃尽温度 T_f 及 R_{\max} . 根据半焦燃烧的特征温度 T_i 、 T_m 和 T_f 就可以定性地判断半焦的燃烧反应性. 神木煤半焦在 3 种升温速率下燃烧的 TG/DTG 曲线如图 3 所示.

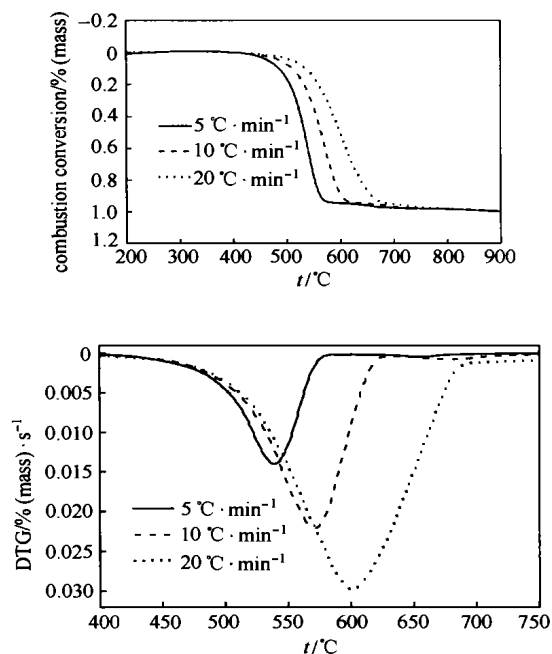


Fig. 3 Combustion TG/DTG curves of Shenmu char at three different heating rates

从图 3 发现, 神木煤半焦在 3 种升温速率下燃烧的 TG/DTG 曲线相似, 但随升温速率增加, TG/DTG 曲线向高温区移动, 这主要是因为半焦燃烧反应的进行和产物的逸出需要一定的时间, 当升温速率增加时, 由于部分产物来不及挥发, 部分半焦来不及燃烧而产生滞后现象, 要在更高的温度下燃烧和逸出, 使 T_i 、 T_m 和 T_f 向高温区移动. 3 种不同升温速率下所得半焦燃烧的特征参数列于表 1.

Table 1 Characteristic combustion parameters of char at three different heating rates

$h/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
5	500	539	565
10	519	572	604
20	538	601	650

3.3 DAEM 动力学分析

应用 DAEM 模型分别用恒温 and 程序升温方法考察半焦的燃烧反应性, 由于两种方法求解动力学参数所用到的可测物理量不同, 因而所得到的动力学参数也将有所差别. 因此通过比较两种方法在求解动力学参数上的差异将对恒温法和程序升温法求解动力学参数有一个全面的认识, 在以后的研究中可以根据不同的情况, 采用某一适当方法来求解动力学参数. 神木煤半焦在恒温 and 程序升温下的比燃烧速率如图 4 所示.

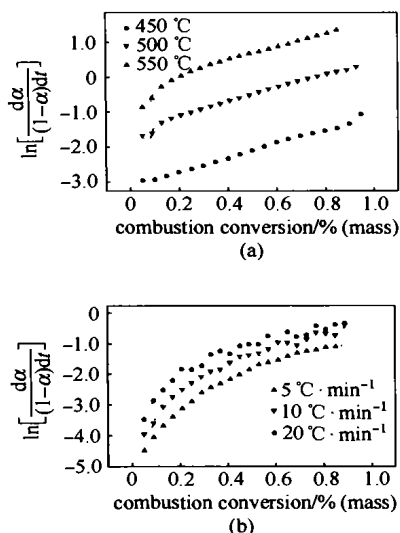


Fig. 4 Specific combustion rate of Shenmu char under isothermal (a) and non-isothermal (b) conditions

从图 4 可以看出, 无论是恒温还是程序升温燃烧, 随着燃烧反应的进行, 比燃烧速率逐渐增加, 在相同的燃烧率下, 燃烧温度越高或升温速率越快, 比燃烧速率越大, 不同的是恒温燃烧时比燃烧速率近似为线性增加, 而程序升温为抛物线性增加. 根据不同温度和升温速率下的比燃烧速率可以求得恒温 and 程序升温燃烧的活化能, 如图 5 所示.

由图 5 可以看出, 恒温 and 程序升温所得半焦燃

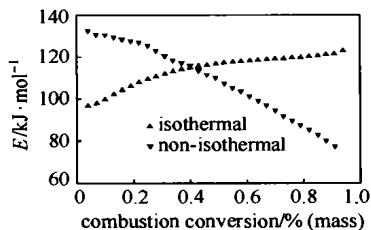


Fig. 5 Activation energy curves of char combustion under isothermal and non-isothermal conditions

烧的活化能分布曲线有不同的变化趋势, 随着半焦燃烧率的增加, 恒温燃烧所得的活化能有逐渐增加的趋势, 而程序升温所得到的活化能有逐渐减少的趋势, 这主要是因为恒温过程中, 随半焦燃烧反应的进行, 易燃烧的组分逐渐减少, 难于燃烧的部分逐渐增加, 导致半焦的燃烧反应逐渐变得困难, 因而致使燃烧活化能随燃烧反应的进行而逐渐增加; 而在程序升温过程中, 随着燃烧反应的进行, 燃烧的温度也逐渐增加, 半焦燃烧速率逐渐增大, 使空气扩散到半焦表面的过程逐渐对整个半焦燃烧产生影响, 甚至成为半焦燃烧的速度控制步骤, 导致半焦燃烧反应的活化能出现逐渐降低的趋势. 从以上分析可以看出, 虽然程序升温法可以得到反映半焦燃烧性能的特征温度参数, 但在较高温度燃烧时, 易受扩散过程的影响. 而恒温的 DAEM 所用的燃烧温度较低, 可以最大限度地消除扩散的影响, 半焦的燃烧反应为速率控制步骤, 故而所得活化能最大限度地接近半焦燃烧的本征动力学活化能. 但在整个燃烧区间 (5%~95%), 恒温 and 程序升温燃烧的活化能的平均值还是十分接近, 分别为 114.1 kJ·mol⁻¹ 和 108.5 kJ·mol⁻¹.

3.4 Coats-Redfern 积分法动力学分析

根据 Coats-Redfern 积分法对半焦燃烧动力学计算结果如图 6 所示.

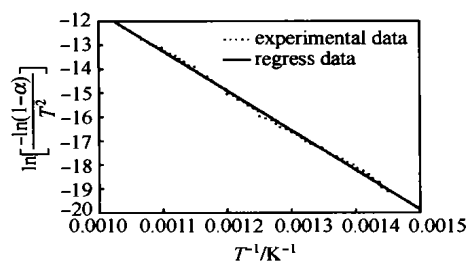


Fig. 6 Kinetic results of char combustion using Coats-Redfern method

从图 6 看出, 实验曲线与回归曲线吻合较好, 回归因子在 0.99 以上, 根据回归直线的斜率和截距可求出半焦燃烧的动力学参数. 半焦在 3 种不同升温速率下所得的动力学参数如表 2 所示.

Table 2 Kinetic parameters of char combustion at three heating rates

h /°C · min ⁻¹	Range/°C	E /kJ · mol ⁻¹	k_0 /s ⁻¹	Regress coefficient
5	413—576	185	2.01×10^9	0.998
10	407—605	161	3.32×10^7	0.997
20	416—669	138	7.42×10^5	0.999

从表 2 发现, 随着所用升温速率的增加, 所得半焦燃烧的活化能逐渐减小, 指前因子也逐渐减小. 3 种升温速率下所得半焦燃烧活化能的平均值为 $161 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.5 DAEM 与 Coats-Redfern 积分法的比较

DAEM 和 Coats-Redfern 积分法都是利用热重数据求解反应动力学参数, 但二者在处理动力学时的着眼点不同, 因而所求得的活化能和指前因子也有差别. Coats-Redfern 积分法以不同转化率下对应不同的燃烧温度为着眼点, 通过在整个燃烧过程中转化率与燃烧温度的对应关系来求解活化能, 因而 Coats-Redfern 积分法得到的为在某一燃烧区间上半焦燃烧活化能的平均值. 而 DAEM 则以相同转化率下不同升温速率对应不同的燃烧温度或以相同转化率下不同燃烧温度对应不同的燃烧时间为着眼点, 通过相同转化率下升温速率与燃烧温度或燃烧温度与燃烧时间的对应关系来求解该转化率下对应的燃烧活化能, 因而 DAEM 可以得到一系列转化率下对应的活化能, 从而求得活化能在整个燃烧区间上的分布曲线, 将活化能分布曲线积分再除以积分区间即可求得在整个区间上半焦燃烧活化能的平均值. 从以上分析看出, 由于 Coats-Redfern 积分法和 DAEM 在处理动力学时的着眼点不同, 因而所计算得到的活化能也有较大差异. 但两种方法在处理动力学过程中用到的数学方法却有许多相似之处, 都用了近似方法, 只是各自所用的近似方法不同而已, DAEM 应用了阶跃近似, 而 Coats-Redfern 积分法则用 Coats-Redfern 近似, 考虑到实际半焦燃烧反应的 E/RT 并非远远大于 1, 而是 Coats-Redfern 积分法中的 $2RT/E \approx 10\%$, 因此两种方法得到的活化能从理论上来说应该一致, 而两种方法所得的指前因子相差 10% 左右. 但是经过整理后就可以看出 DAEM 与 Coats-Redfern 积分法的表达式基本相同, 但由于两种方法的着眼点不同, DAEM 和 Coats-Redfern 积分法在实际应用过程中的表达形式不同.

4 结 论

(1) 不论是恒温的 DAEM, 程序升温的 DAEM, 还是 Coats-Redfern 积分法, 都能利用热重数据进行动力学分析, 但由于各种分析方法不同和应用范围的差异, 所得动力学表达式和动力学结果也有所差别.

(2) 无论是恒温还是程序升温燃烧, 随着燃烧反应的进行, 比燃烧速率逐渐增加, 恒温燃烧时比燃烧速率近似为线性增加, 而程序升温为抛物线性增加.

(3) 恒温燃烧和程序升温燃烧过程所得半焦燃烧的活化能分布曲线有不同的变化趋势, 随着半焦燃烧率的增加, 恒温燃烧所得的活化能有逐渐增加的趋势, 而程序升温所得到的活化能有逐渐减少的趋势.

(4) 应用 DAEM 处理恒温和程序升温处理半焦的燃烧动力学结果表明, 恒温下可以最大限度地消除外扩散的影响而使所得动力学参数更接近半焦燃烧的本征动力学参数.

符 号 说 明

- E ——活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 h ——升温速率, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
 k_0 ——指前因子, s^{-1}
 R_{\max} ——最大燃烧速率, $\% \cdot \text{s}^{-1}$
 T_f ——燃尽温度, $^{\circ}\text{C}$
 T_i ——着火温度, $^{\circ}\text{C}$
 T_m ——最大燃烧速率峰值, $^{\circ}\text{C}$
 α ——燃烧百分率, $\%$

References

- Li Wen (李文), Li Baoqing (李保庆). Study on Combustion Property of Coal Char Using Thermogravimetry. *Coal Conversion (China)* (煤炭转化), 1996, **19** (3): 76—81
- Robert G J, Satyendra P N, Philip L W J. Reactivity of Heat-treated Coals in Air at 500°C . *Fuel*, 1973, **52** (4): 288—293
- Coats A W, Redfern J P. Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 1964, **201**, 68—69
- Vand V. A Theory of the Irreversible Electrical Resistance Changes of Metallic Films Evaporated in Vacuum. *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1942, **A55**: 222
- Pitt G J. The Kinetics of the Evolution of Volatile Matter Products from Coal. *Fuel*, 1962, **41** (3): 267—274
- Anthony D B, Howard J B, Hottel H C. Rapid Devolatilization of Pulverized Coal. In: *Proceeding of 15th Symp. on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1975. 1303
- 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. *Energy and Fuels*, 1995, **9** (2): 302—307
- Liu Xuguang (刘旭光), Li Baoqing (李保庆). Study on Gasification Kinetics of DATONG Coal and its Chars. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (China)* (燃料化学学报), 2000, **28** (4): 289—293
- Liu Xuguang, Li Baoqing. Analysis of Pyrolysis and Gasification Reactions of Hydrothermally and Supercritically Upgraded Low-rank Coal by Using a New Distributed Activation Energy Model. *Fuel Processing Technology*, 2001, **69** (1): 1—12
- Sun Qinglei (孙庆雷), Li Wen (李文), Li Baoqing (李保庆). Pyrolysis of Shenmu Coal Macerals and its Kinetics Analysis. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2002, **53** (11): 1122—1127