

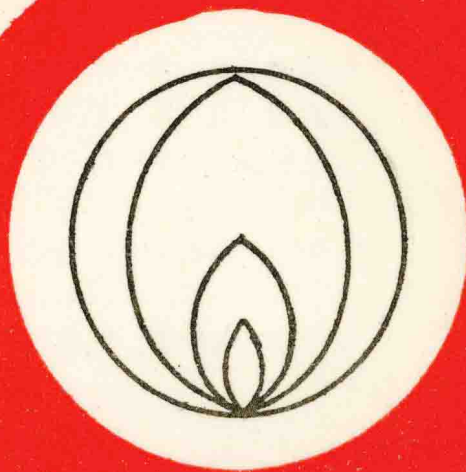
中国工程热物理学会

燃烧学学术会议

论文集

一九九三

天津



目 录

I. 固体燃料燃烧特性

颗粒油页岩热解通用规律的实验研究与分析	韩洪樵 童建民 傅维标	I-1-8
含灰大颗粒煤焦的燃烧模型	傅维标 张百立	I-9-6
煤焦燃烧反应动力学的通用规律研究 ...	傅维标 郑双铭 张百立	I-15-8
生物质燃料的热解动力学	江淑琴	I-23-6
用重液分离和岩相分析法研究粉煤的燃烧特性	路弄 阎德忠 徐旭常	I-29-6
蒸汽流态化条件下煤的热解气化模型研究	沈幼庭 李定凯 崔琳	I-35-8
中灰分对煤焦燃烧动力学的影响 ...	陈鸿 孙学信 韩才元	I-43-6
灰出对煤焦燃烧动力学的影响	陈鸿 孙学信 韩才元	I-49-6
煤中有效扩散系数的研究	陈鸿 孙学信 韩才元	I-55-6
在燃烧过程中表面灰层内气体扩散传质特性的研究	严建华 倪明江 张宏焘 岑可法	I-61-8

II. 煤粉及水煤浆燃烧

多环形逆向分布射流预燃室燃烧器	赵惠富 杨平	II-1-6
煤粉浓缩燃烧机理的初步探讨及应用	贾臻 郑方	II-7-6
福建加福无烟煤的脱油稳燃及脱油调峰试验	周明德 何裕昆 韩洪樵 傅维标 沈寿涛	II-13-8
.....	黄家穆 黄金芳 江长水 李统坤 郑柏苍	
大速差射流型双一次风通道通用煤粉主燃烧器	傅维标 何裕昆 韩洪樵 周明德 唐林 张恩仲	II-21-4
双通道通用煤粉主燃烧器在直吹式制粉系统锅炉中的成功应用	周明德 何裕昆 傅维标 张恩仲 朱俊生	II-25-5
四角布置稳燃腔燃烧器试验结果及理论分析	韩才元 尹鹤龄 袁建伟 徐明厚	II-30-6
四角切圆燃烧过程稳定性动态模拟研究	周怀春 韩才元	II-36-6
一次风弯管煤粉浓稀相分离特性的试验研究及在电厂锅炉调峰稳燃中的应用	谢名湖 关聪 赵虹 凌柏林 冯国华 吕德寿 李军	II-42-6
劣质煤燃烧稳定性研究	陈刚 丘纪华 张志国	II-48-4
用相交射流强化高浓度煤粉燃烧混合研究	陈刚 张志国 刘诗楼 陈迪训	II-52-6

高浓度煤粉燃烧器煤粉浓缩特性的试验研究	刘贵苏 曾汉才 陈世英 孙志军	II-58-6
水平浓缩煤粉燃烧的原理	邢春礼 秦裕琨 费颖	II-64-5
水平浓缩煤粉燃烧器的燃烧试验	孙绍增 吴少华 李争起 王新雷 陈力哲 庞丽君 邢春礼 朱 彤 孙恩召 秦裕昆	II-69-8
水平浓缩煤粉燃烧初探	 孙绍增 吴少华 杨明新 李争起 孙恩召 姚强 秦裕昆	II-77-8
煤粉与水煤浆点火特性的比较研究	涂建华 范浩杰 岑可法	II-85-9
III. 流化床燃烧		
燃煤流化床还原态脱硫试验研究及其模型	仲兆平 兰计香 徐益谦	
增压流化床内水平埋管的磨损研究	金惠棠 常峥 赵长遂 章	
循环流化床锅炉燃烧室内焦炭粒子燃烧特性的研究	郑洽余 刘信刚 金燕	
流化床燃烧工况下 N ₂ O 多相分解的机理研究	冯波 袁建伟 林志杰 蔡学军 吴宏伟 刘德昌	III-21-7
带有中心管的旋流流化床冷态流动特性的研究	曹源泉 卜雨萍 钱剑清 郑航	III-28-7
高灰分炭流化床二段燃烧数学模型	邱宽嵘	III-35-8
工业废水制成煤浆的流化床低污染燃烧技术	严建华 蒋旭光 池 涌 黄国权 吕 荣 杨家林 倪明江 岑可法	III-43-5
IV. 燃烧过程中的流动、传热和蒸发		
内混空气辅助雾化喷嘴内部过程研究	吴道洪 J.S.Chin	IV-1-7
浓淡偏差燃烧器竖直向上转水平曲园管内流动特性的试验研究	陈世英 刘贵苏 曾汉才 马毓义	IV-8-6
水煤浆喷嘴射流特性的实验研究	任建兴 余永生 黄镇宁 刘建忠 姚 强 赵 翔 曹欣玉 吴晓蓉 周俊虎 涂建华 陆华良 葛林甫 岑可法	IV-14-6

侧边风燃烧器横向湍流扩散的实验与计算	刘建忠 曹欣玉 姚 强 赵 翔 黄镇宇	IV-20-7
.....	周俊虎 吴晓蓉 任建兴 涂建华 岑可法	

自由空间开缝钝体冷态速度场研究	史学锋 罗萌 马晓茜 钱壬章	IV-27-6
.....	宋波 张建强 金如山	IV-33-8

矩形烟道增湿流场蒸发特性	宋波 张建强 金如山	IV-33-8
.....	张健 Sen Nieh	IV-41-6

燃烧器加导向板后出口风气偏转试验研究	池作和 蒋啸 潘卫国 朱珍锦 岑可法	IV-47-8
.....	王希麟 王德新 董薇 马占华 李荣先 周力行	IV-55-6

V. 燃烧测试技术等

汽油机缸内瞬时温度和空燃比的测量方法	周剑光 盛凯夫 陆冬生 段远才 李再光	V-1-6
.....	阮立明 余其铮 谈和平 王如兴	V-7-6
燃烧中的非线性波动力学	舒涌 李洁	V-13-5
.....	郑楚光 周英彪 李剑云	V-18-5
热线对被加热的三维流场及其脉动相关的测量	周英彪 黄玲 郑楚光	V-23-4
.....	杨春信 刘训谦	V-27-8

VI. 燃烧过程数值计算

多重网格法在燃烧室内流场数值模拟中的应用	林文漪 杨彬 周力行	VI-1-7
.....	周力行 林文漪 廖昌明	VI-8-8
燃煤锅炉燃烧过程的数值模拟	丘纪华 张志国 陈刚 陈彩霞 孙学信 李佛金	VI-16-8
.....	朱珍锦 池作和 罗卫红 蒋啸 潘卫国 岑可法	VI-24-8

辐射传热 DT 模型用于四角煤粉炉燃烧过程的模拟预示	周向阳 郑楚光 孙学信 VI-32-6
液排渣粉煤旋风燃烧器内流场的数值模拟	李成之 吴少安 金珠梅 VI-38-8
VII. 燃烧污染控制	
石灰石脱硫的热重分析研究	倪晓奋 刘前鑫 邱宽嵘 VII-1-7
燃煤循环流化床燃烧脱硫的模型预测	池涌 P.Basu 岑可法 倪明江 VII-8-8
超常规高温烟气内 NO_X 排放控制的试验研究	苏适 蔡崧 徐益谦 VII-16-7
混煤氮的热解析出的特性及燃料 NO_X 的形成规律	邱建荣 马毓义 曾汉才 郭嘉 喻秋梅 VII-23-6
节能低污染煤添加剂的研究	范浩杰 曹欣玉 涂建华 姚强 朱华益 冯元群 VII-29-7
中国石灰石脱硫特性的初步研究	李成之 赫冀成 郭启民 铃木善三 守富宽 城户伸夫 VII-36-5
VIII. 其他燃烧技术	
高温灰渣流动性的测定和研究	李大骥 曾庆湘 VIII-1-7
阻燃技术在装药设计中的应用	李锋 张振铎 苗会龙 李云娥 VIII-8-6
新型单元液体推进剂液滴在对流环境中的分解燃烧	余永刚 金志明 孙自力 VIII-14-6
新型单元液体燃料 LP1846 液滴的高压微爆现象研究	金志明 余永刚 苗会龙 钟良生 VIII-20-6
建筑物内泄放爆炸压力与泄放面积的关系	王宝兴 马克辛 张银花 VIII-26-8
VIII-1 VIII-2 VIII-3 VIII-4 VIII-5 VIII-6 VIII-7 VIII-8 VIII-9 VIII-10 VIII-11 VIII-12 VIII-13 VIII-14	
VIII-15 VIII-16 VIII-17 VIII-18 VIII-19 VIII-20 VIII-21 VIII-22 VIII-23 VIII-24 VIII-25 VIII-26 VIII-27	
VIII-28 VIII-29 VIII-30 VIII-31 VIII-32 VIII-33 VIII-34 VIII-35 VIII-36 VIII-37 VIII-38 VIII-39 VIII-40	

烟 烟 烟 烟 烟 烟 烟

颗粒油页岩热解通用规律的 实验研究与分析

韩洪樵 童建民 付维标
(清华大学工程力学系)

摘 要

本文应用一种新型的燃烧、热解实验装置, 对我国五种典型油页岩, 在颗粒直径为 3~9mm, 热解终温为 623K~973K, 做了常压惰性气氛下 (N_2 气) 的非等温热解实验, 获得了一组总体挥发份产率随时间变化的曲线; 并测得了各种工况下的油页岩颗粒最终挥发份产量。本文提出了颗粒油页岩热解通用动力学模型, 其理论计算值与五种油页岩在各种工况下的实验结果均符合较好, 与文献数据也能较好吻合; 本文求出了颗粒油页岩热解反应级数 n 等于 0.65, 并拟合出一条通用活化能曲线 $E \sim T_\infty$ 和通用频率因子曲线 $K \sim T_\infty$, 本文初步证明了颗粒油页岩热解通用动力学模型的正确性, 在理论上及工业实际中均有重要意义。

一. 前 言

世界能源总的趋势是石油供应日趋紧张, 因此从煤和油页岩中制取液体燃料作为石油代用品重新引起人们的重视。我国抚顺、茂民、吉林桦甸、农安、山东黄县等地均有规模油页岩开采, 油页岩炼油工业已有五十多年的历史。目前油页岩主要用于低温干馏制取页岩油或直接用于燃烧发电, 在这些过程中油页岩的热解是重要的控制过程, 引起了国内外学者的重视。国内石油大学(北京)等单位在油页岩的热解过程研究中作了大量有意义的工作。本文是在前人工作的基础上运用燃烧理论中的通用规律, 用实验研究与理论分析的方法提出并验证了颗粒油页岩热解通用动力学模型。

二. 油页岩热解规律的实验研究方法 & 主要动力学模型

与煤的热解规律研究相同, 众多的研究者应用: 热天平的热重分析法 (TGA 法) [1][2][3]、差热分析法 (DTA 法) [4]、岩石评价热解仪法[5]、层流携带反应器[6]等方法研究油页岩的热解规律。上述方法已广泛应用于固体物料热解过程的研究, 本文不再详述。

三十多年来, 国内外研究者建立的油页岩热解动力学数学模型很多, 应用较多的有:

1、总包 n 级反应模型[7]

在所有油页岩热解动力学数学模型中, 最基本的是 Blazek(1973)提出的单方程反应模型, 在油页岩热解研究中称为总包 n 级反应模型, 可表述为:

$$\frac{dx}{dt} = K e^{-\frac{E}{RT}} (1-x)^n \quad (1)$$

式中 $x = x(t) = \frac{G_0 - G(t)}{G_0 - G_\infty}$ 为 t 时刻的热解转化率; K 为视频率因子 (s^{-1}); E 为表观活化能 (J/mol); T 为热解反应温度 (K); n 为反应级数; R 为普适气体常数。

总包 n 级反应模型能较好地描述低速升温 ($1 \sim 10 K/min$) 时, 粉末油页岩的等温热解生油本征动力学规律。但模型中的 E 、 K 和 n 值随岩种不同变化很大, 且对相同页岩在不同温度区间的 E 、 K 、 n 值也不同。因而无法预报新的岩种的热解过程, 该模型缺乏通用性。

2、总包一级反应模型:

S.M., Shih 和 H.Y., Sohn[7]在采用总包 n 级反应模型描述油页岩热解生油过程时, 得到的反应级数 $n = 1.1$, 接近于 1, 因而进一步用总包一级反应模型加以简化:

$$\frac{dx}{dt} = K e^{-\frac{E}{RT}} (1-x) \quad (2)$$

总包一级反应模型所得参数 E 、 K 随岩种不同, 升温速率不同变化较大, 且没有明显

的规律性,因而不能预报新的岩种的热解,缺乏通用性。

3、两个连串一级反应模型:

Braun 和 Rothman[8]认为油页岩热解分为两步进行:第一步为油母裂解为沥青,第二步为沥青热解生油。其热解反应机理可假设为:

第一步: 油母质(K) $\xrightarrow{K_1}$ 沥青(B)+焦油(O₁)+气体(G₁)+残留油母质(C₁)

第二步: 沥青(B) $\xrightarrow{K_2}$ 焦油(O₂)+气体(G₂)+残留油母质(C₂)

热解动力学方程可分别表述为:

$$\frac{dK}{dt} = -K_1 K = -A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} K \quad (3)$$

$$\frac{dB}{dt} = K_1 f_1 K - K_2 B = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} f_1 K - A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} B \quad (4)$$

$$\frac{dO}{dt} = K_1 f_3 K + K_2 f_2 B = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} f_3 K + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} f_2 B \quad (5)$$

经积分整理后可得两个方程,联立解该微分方程组,即可由实验数据[T₁y₁], [T₂y₂]求出所有的七个未知数: f₁, f₂, f₃, E₁, E₂, A₁, A₂。李术元等人[9]利用该模型处理了抚顺油页岩热解实验数据,得到了较为满意的结果。但由于该模型待定参数太多(7个),且各个参数随页岩种类、颗粒尺寸的不同变化很大,因而影响了它的通用性和实用性。

4、多个平行一级反应模型

Nuttall 和郭天民等人[10]将 Anthony 和 Howard 煤热解多个平行一级反应这样, (1-α) 可表述为:

$$1 - \alpha = \frac{1}{\sigma (2\pi)^{\frac{1}{2}}} \int_{E_0 - \infty}^{E_0 + \infty} \exp\left\{-\frac{2RT^2}{\beta E}\left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(1 - \frac{\alpha RT}{E}\right)\right]\right\} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{E - E_0}{\sigma}\right)^2\right] dE \quad (6)$$

式中 E₀ 是高斯分布的平均活化能, σ 是标准偏差, α 是热解转化率。该模型虽然考虑了油页岩热解多个反应同时发生的复杂机理,但人为地假定各反应频率因子相等,且活化能分布服从高斯分布是缺乏根据的,因而有明显的局限性。

5、大颗粒热解模型:

(1) Granoff 和 Nuttall[2]在研究直径为 12.7mm (B_i > 1) 的大颗粒页岩的热解时采用了“缩核模型”(等密度变直径模型)来描述其热解过程。该模型的能量方程为:

$$\rho_s C_p \frac{\partial T_s}{\partial t} = K_s \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial T_s}{\partial r}) \right] + c \frac{dx}{dt} \Delta H_{rxn} \quad (7)$$

式中 C_{ps} 为油页岩平均热容量, K_s 为平均导热系数, ΔH_{rxn} 为热解潜热(视为 0)。

初始条件: T_s|_{t=0} = T_{初始}, T_g|_{t=0} = 常数

$$\text{边界条件: } Q_{rr} = hA_s(T_{rr} - T_s) + \sigma \epsilon A_s(T_w^4 - T_s^4) \quad (8)$$

缩核质量平衡方程:

$$\frac{dr_c}{dt} = -K_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_c}\right), \quad r_c|_{t=0} = r_s \quad (9)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{4\pi r_c^2 K_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_c}\right) c}{\frac{4}{3}\pi r_s^3 \rho_s}, \quad x|_{t=0} = 0 \quad (10)$$

联立求解上述方程及约束条件,即可求得颗粒页岩热解动力学参数 K、E。

该模型的计算结果与实验结果比较,在高温区(520℃)符合很好,在低温区(384℃)的偏差较大。

(2) Granoff 和 Nuttall[2]针对中小尺寸的球颗粒(满足 B_i = $\frac{hr}{k} < 0.1$),又发展了非等温各向同性热解模型。该模型认为颗粒内部温度均匀,颗粒能量方程为:

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{hA_p}{\rho_s V C_{ps}} (T_g - T_s) + \frac{\sigma \epsilon_p A_p}{\rho_s V C_{ps}} (T_w^4 - T_s^4) + \frac{CK_s(1-x)\Delta H_{rxn}}{\rho_s C_{ps}} \quad (11)$$

初始条件为: $T_s|_{t=0} = T_{\text{初始}}$; $T_g|_{t=0} = \text{常数}$

颗粒质量方程为:

$$\frac{dx}{dt} = K_0(1-x)\exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_s}\right), \quad x|_{t=0} = 0 \quad (12)$$

该模型计算结果在低温段和高温段与实验都能较好地符合。

这两种模型较好地描述了颗粒在升温、热解过程中颗粒内部的温度分布特性,其计算结果和实验吻合也较好,但其待定参数 E 、 K 亦随岩种不同、热解温度区间和加热速率的变化而变化,因而也缺乏通用性。

三. 油页岩热解规律的实验研究

1. 实验装置

本文应用自行研制的加压燃烧、热解炉研究油页岩的热解规律。该套装置能连续测定试样的温度变化曲线和重量变化曲线,具有快速加热、快速分析的功能。

加压燃烧热解炉的结构方框图见图 1。该装置由下列各系统组成: (1) 高压容器与温控加热炉; (2) 试样升降与连续测重系统、测温系统 (见图 2、图 3); (3) 控制与数据采集分析系统。 (4) 实验环境气氛控制系统。该装置详情请参阅文献[11]。

2. 颗粒油页岩热解的实验研究及结果

本文对我国五种典型油页岩的不同粒径的试样进行常压惰性气氛下 (N_2 气氛) 的快速加热热解研究, 实验条件如下:

岩种: 茂民富矿、茂民贫矿、抚顺矿、黄县矿、桦甸矿; 其性质分析见表 1

热解环境温度: 400°C 、 500°C 、 550°C 、 600°C 、 650°C 、 700°C

加热速率: $100 \sim 1000\text{K/min}$

油页岩颗粒直径: 3mm、4mm、5mm、7mm、9mm

环境气氛: 高纯度 N_2 气

环境压力: $1 \times 10^5\text{Pa}$

表 1 五种油页岩性质分析表*

试样产地	工业分析, %					元素分析, %			铝甑分析(干基), %			
	W^f	A^g	V^g	C_{GD}^f	CO_2^g	C^g	H^g	N^g	焦油	半焦	热解水	气体+损失
抚顺矿	3.50	77.36	17.09	7.83	2.91	55.16	10.43	2.74	6.78	88.04	2.71	2.47
茂民贫矿	4.84	71.94	22.8	21.12	1.40	17.47	2.83	0.59	8.8	84.1	3.7	3.4
茂民富矿	2.27	70.24	23.9		2.49	67.24	9.88	2.31	9.01	79.22	9.15	2.62
桦甸矿	7.91	56.99	37.80	12.11	4.50	31.00	3.66	0.68	19.82	70.69	2.43	7.06
黄县矿	5.45	39.95	51.12	14.87	7.88	46.14	5.18	1.14	24.22	62.51	3.48	9.79

* 原料和分析数据均由石油大学 (北京) 李术元、王剑秋等提供

试样制备: 将块状油页岩原料磨细至粒度 $R_{100} < 5 \sim 10\%$, 缓慢加水搅拌成泥状, 然后用特制的模具挤压成所需直径的颗粒, 在 $120 \pm 5^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱内干燥 2 小时, 油页岩的外在水份就已全部去除, 此时的颗粒即可用于实验。实验研究的结果有:

(1) 五种油页岩的不同直径颗粒在不同环境温度下的热解失重曲线见图 4~图 10。

(2) 颗粒油页岩的最终挥发分产率与环境温度、颗粒直径等有关; 且是建立数学模型的重要参量。本文测定了五种颗粒油页岩热解最终挥发份产率列于表 2 中。

(3) 本文采用将油页岩原样磨成粉末, 然后用模具做成球的方法来制备试样, 其热解特性与从块状原样中磨制的颗粒有什么差别呢? 本文做了对比实验。选用茂民富矿和抚顺矿的 5mm、7mm、9mm 原样颗粒在常压、 773K 、 N_2 气氛下做了热解对比实验。其总

体挥发分析出规律见图 11、图 12。

表 2 五种油页岩最终挥发份产率 (单位: %)

岩种	d_0 (mm) T_{∞} (K)					
		3	4	5	7	9
茂民富矿	673		38.07	34.29	35.54	30.73
	773		43.30	43.12	42.19	40.44
茂民贫矿	773	22.88	23.58	23.14	21.47	20.52
	873	27.08	27.22	26.92	26.64	26.69
	973	28.70	27.33	27.50	26.10	25.11
抚顺矿	673	33.33		33.29	28.08	25.48
	873	40.34		40.28	40.15	40.02
黄县矿	673	38.94	38.30	38.07	37.68	36.97
	873	46.47	47.38	36.48	44.67	44.10
桦甸矿	623		28.85	31.76	24.53	24.12
	673		29.52	36.02	31.44	29.80
	773		39.74	41.35	37.74	36.90
	823		42.79	43.34	42.16	41.82
	873		45.67	45.29	42.58	42.07

从实验结果可得:

1、油页岩颗粒的总体挥发份产率与最终挥发分产率随热解终温 T_{∞} 的提高而增大;随颗粒直径 d_0 的增大而减小。

2、实验测得的油页岩颗粒的最终挥发份产率大于其工业分析的铝甌油收率,这是由于热解产物的二次反应和矿物质的热分解造成油页岩的热解程度加深的缘故。

3、由茂民富矿油页岩试样颗粒(图 6)与原样颗粒(图 12)热解试验结果对比可见:两者的挥发分析出均成指数曲线关系,但试样颗粒的总体挥发分产率及最终挥发分产率均比原样颗粒多。这可能是由于试样颗粒制作过程使其密度比原样颗粒密度小,而孔隙度较大,因而有更快的热解析出速率和更深的热解深度。对比尚需作进一步的实验研究及分析。

四. 颗粒油页岩热解通用动力学模型的研究

现有的几种典型的油页岩热解动力学数学模型都有一个共同的缺点,即其热解动力学参数 E 、 K 、反应级数 n 等都随岩种不同,颗粒直径不同而变化,不能预测新的岩种油页岩的热解过程及其动力学参数,从而缺乏通用性,达不到数学模型的本来目的。

付维标等人[12]提出的煤粒热解通用模型很好地解决了煤粒热解模型的通用性问题,并已得到国内外 16 种典型煤种的实验数据的验证。能否将煤粒热解通用模型的学术思想应用于颗粒油页岩的热解规律研究,是本文的主要工作之一,也是对油页岩热解通用规律探索的有益尝试。

依据煤粒热解通用模型,本文提出颗粒油页岩热解通用动力学模型。其主要思想如下:

(1) 油页岩热解的等值动力学参数 E 、 K 和反应级数 n 与油页岩种类无关,仅与油页岩颗粒热解终温 T_{∞} 及加热速率有关。

(2) 油页岩颗粒的最终挥发分产量 V_{∞} 与岩种、颗粒尺寸和加热条件有关。

(3) 油页岩颗粒挥发份析出的总体速率由 Arrhenius 定律表述。

该通用热解模型的控制方程如下：

1. 热解动力学方程：

$$\frac{dx}{dt} = (1-x)^n K \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (13)$$

式中 $x = V / V_{\infty}$ 为总体挥发分析出速率； n 为反应级数； $E = E(T_{\infty})$ ， $K = K(T_{\infty})$ 为热解等值动力学参数， E 、 K 与油页岩种类无关，只与热解终温 T_{∞} 和加热速率有关； $T_p = T_p(t)$ 为颗粒温度； $V = V(t)$ 为挥发份产量， V_{∞} 为最终挥发份产量，它与岩种、颗粒直径、加热条件等有关，需要由实验确定。

2. 颗粒能量方程：

带有热解反应的油页岩颗粒的能量方程为：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_c C_{pc} T_p) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r^2 \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) - q_r G_r - \frac{r}{3} C_{pr} G_r \frac{\partial T_p}{\partial r} - \frac{r^2}{3} C_{pr} T_p \frac{\partial G_r}{\partial r} - C_{pr} T_p G_r \quad (14)$$

令：

$$Q(t, r) = q_r G_r + \frac{r}{3} C_{pr} G_r \frac{\partial T_p}{\partial r} + \frac{r^2}{3} C_{pr} T_p \frac{\partial G_r}{\partial r} + C_{pr} T_p G_r$$

由于油页岩颗粒的孔隙度在热解过程中不断增加，因此其导热系数 λ 和比热 C_{pc} 在不断变化，本文设 $\lambda = \lambda_{\infty}(T_{\infty})$ ， $C_{pc} = C_{pc,0}(T_{\infty})$ ，以简化计算。根据量级分析表明， $Q(t, r)$ 与其它项相比是小量，可以忽略，因此设 $Q(t, r) \approx 0$ ，式 (14) 可简化为：

$$\rho_c C_{pc,0} \frac{\partial T_p}{\partial t} = \lambda_{\infty} \left(\frac{\partial^2 T_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) \quad (15)$$

边界条件为：

$$\left. \frac{\partial T_p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

$$\lambda_{\infty} \left. \frac{\partial T_p}{\partial r} \right|_{r=r_0} = h(T_s - T_{\infty}) + \varepsilon \sigma F(T_s^4 - T_{\infty}^4) \quad (16)$$

初始条件为：

$$T_p(t, r) \Big|_{t=0} = T_0 \quad (17)$$

3. 颗粒质量方程：

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{d(\rho_c / \rho_{c,0})}{dt} \quad (18)$$

其中 $\rho_{c,0}$ 是油页岩颗粒的初始密度。

联立求解式 (13)、(15)、(18) 及初始条件、边界条件即可求出 $V = V(t)$ ，从而得出油页岩颗粒热解转化率随时间变化的曲线 $x = x(t)$ 。具体解法可参阅文献 [11] [13]。

本文利用颗粒油页岩通用热解动力学模型，通过大量计算求得反应级数 $n = 0.65$ 时，拟合出的一条通用活化能曲线 $E \sim T_{\infty}$ ，和通用频率因子曲线 $K \sim T_{\infty}$ ，对五种油页岩的所有实验工况，其理论计算曲线与实验结果在整个热解过程中都能较好吻合（见图 4～图 10），这两条曲线就是通用 E 、 K 曲线（见图 13、图 14）。

本文将通用 E 、 K 曲线应用于文献 [2] 的实验数据，从理论计算预报的五种油页岩的热解规律与实验结果符合较好（见图 15～图 19），这对油页岩通用热解模型是有力的验证。由图可见，计算结果与实验数据在热解初期偏差较大，这可能是由于文献 [2] 中热解气氛是 $1.01 / \text{min}$ 的 N_2 气流，它对颗粒的传热比自然对流换热强烈，颗粒在实验初期的升温速率比自然对流状态下要快，因而颗粒在热解初期的挥发份析出速率要大于计算值，而在热解中、后期与计算值符合较好。

五. 结论

本文提出的油页岩热解通用模型用国内外 10 种油页岩 14 种工况的实验结果与理论计算的对比得到了验证；并得到了油页岩的通用 $E = E(T_{\infty})$ 、 $K = K(T_{\infty})$ 曲线，它们均与油页岩的种类无关，仅为 T_{∞} 的函数。应用本模型对于每一种新的油页岩岩种，只要查得某一温度的 E 、 K 值，并由实验测定该温度下的 V_{∞} 值，即可预示它的热解规律。油页岩热解通用

模型只有一个待定参数 V_{∞} ，因而可使油页岩热解规律研究得到极大简化，在理论及工业实际上均有重要意义。

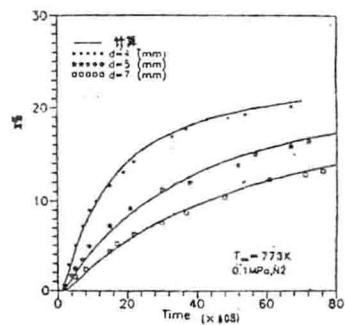
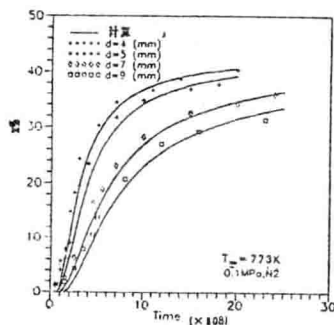
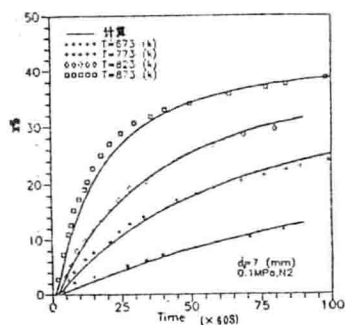
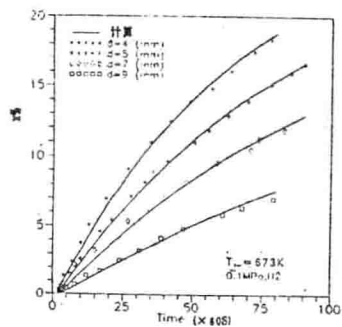
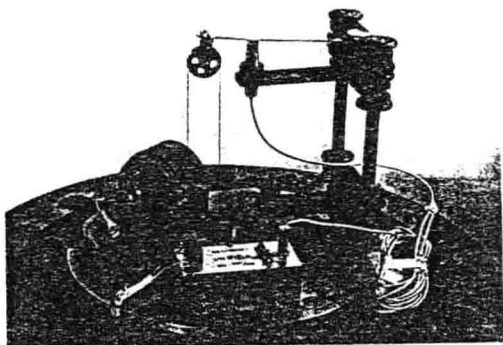
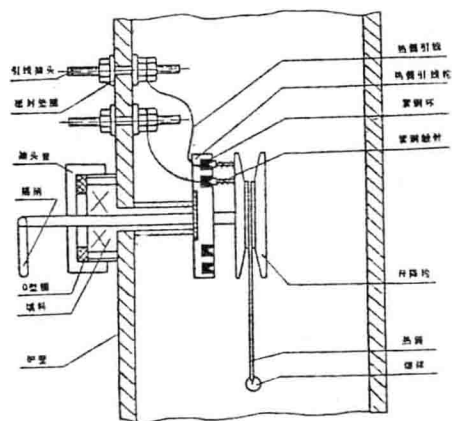
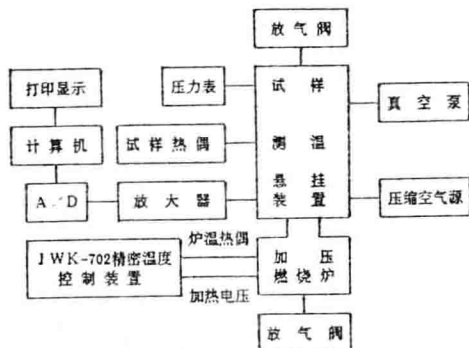
油页岩试样颗粒与原样颗粒虽然挥发分析出量及最终析出量不同，但只要测定了 V_{∞} ，均可用热解通用规律预报它们的热解过程。

热解通用模型尚需用更多岩种的实验数据进行验证、修正及完善。

本文工作中王剑秋、李术元同志提供了很多资料、全部岩种的试样及其分析资料，对他们的无私协作精神表示衷心的感谢。

参考文献

- [1] 李术元等，油页岩热解本征动力学的研究，I，平行反应模型中表观活化能的分布及其与视频率因子的关联，《石油学报（石油加工）》，1986，2卷2期，1-12
- [2] Barry Granoff, Nuttall, Jr. H. E., Pyrolysis kinetics for oil-shale particles, Fuel, 56(1977), 6:234-240
- [3] 郭树才等，几种油页岩热重法热解动力学的研究，《燃料化学学报》，1986，14卷3期，211
- [4] Haddadin, R. A., Tawarah, K. M., DTA derived Kinetics of Jordan oil shale, Fuel, 59(1980), 6:539-543
- [5] 王剑秋等，抚顺茂名油页岩热解生烃动力学的研究，《油页岩科学研究论文集》，华东石油学院，1984，120-127
- [6] Shen, M. S., Alain P. Lui, et al., Kinetic studies of rapid oil shale Pyrolysis: 2, Rapid Pyrolysis of oil shale in a laminar-flow entrained reactor, Fuel, V70(1991), 11:1277-1283
- [7] Shih, S. M., Sohn, H. Y., Nonisothermal Determination of the Intrinsic Kinetics of Oil Generation from Oil Shale, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1980, V19, 420
- [8] Braun, R. L., Rothman, A. J., Oil-shale Pyrolysis: Kinetics and mechanism of oil Production, Fuel, 54(1975), 4:129-131
- [9] 李术元等，沥青作为中间产物的油页岩热解动力学的研究，《燃料化学学报》，1987，15卷2期，118-123
- [10] Nuttall, 郭天民等，世界上几种主要油页岩的热解动力学，《油页岩科学研究论文集》，华东石油学院，1984，128-148
- [11] 刘鹏，清华大学硕士学位论文，1991。
- [12] 付维标等，煤粒热解通用模型（Fu-Zhang模型），《中国科学（A辑）》，1988，12期，1283-1290
- [13] 张燕屏，清华大学硕士学位论文，1986



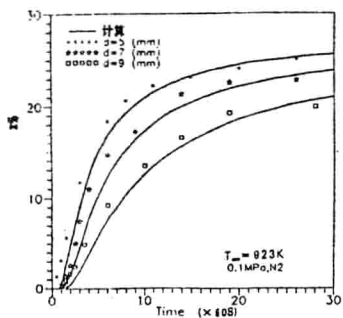


图 8 2,4-二硝基苯酚实验与计算的比较

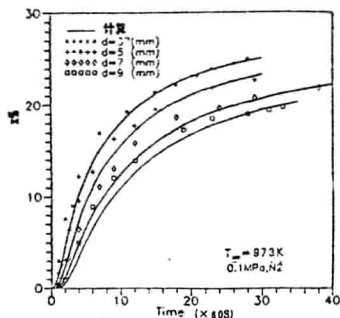


图 9 2,4-二硝基苯酚实验与计算的比较

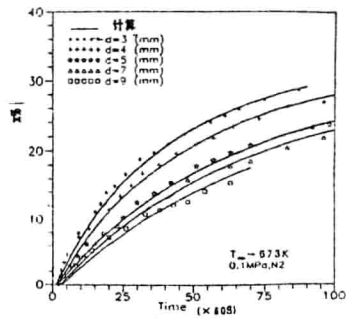


图 10 2,4-二硝基苯酚实验与计算的比较

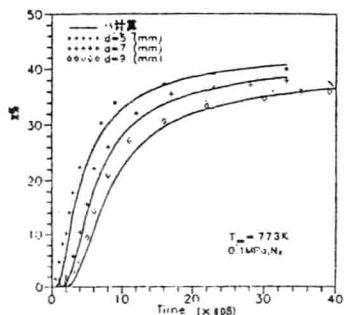


图 11 2,4-二硝基苯酚实验与计算的比较

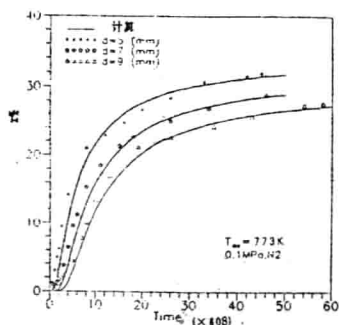


图 12 2,4-二硝基苯酚实验与计算的比较

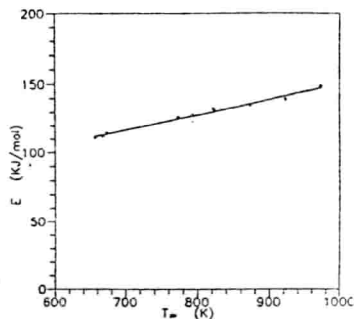


图 13 通用活化能(E)曲线

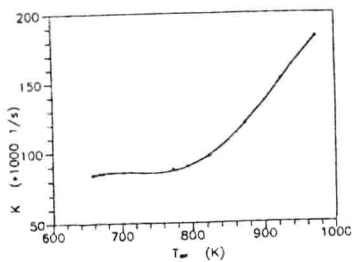


图 14 通用速率因子(K)曲线

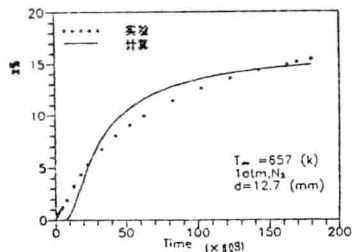


图 15 计算与文献[21]实验数据的比较
(页码号 4322-35)

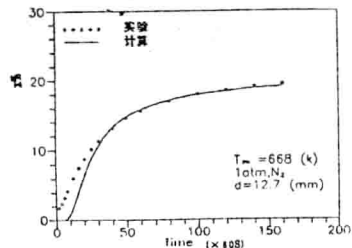


图 16 计算与文献[21]实验数据的比较
(页码号 4322-14)

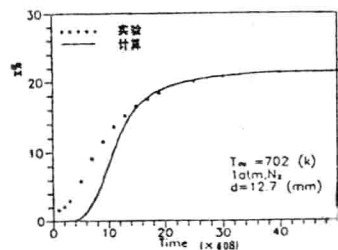


图 17 计算与文献[21]实验数据的比较
(页码号 4322-29)

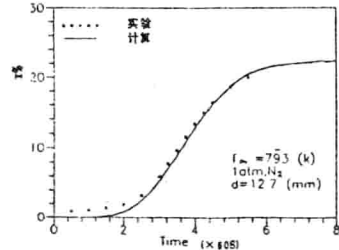


图 18 计算与文献[21]实验数据的比较
(页码号 4263-24)

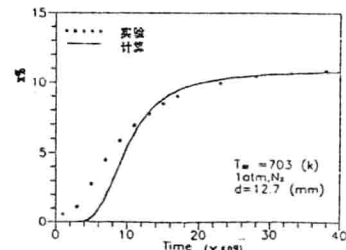


图 19 计算与文献[21]实验数据的比较
(页码号 4263-34)

含灰大颗粒煤焦的燃烧模型

傅维标 张百立

(清华大学工程力学系)

摘 要

本文提出了一个计算含灰大颗粒煤焦燃烧速率模型。计算表明, 对大颗粒煤焦来说, 灰层的阻力不容忽视。本模型的计算结果与实验符合较好。

一. 引言

由于大颗粒煤焦在燃烧过程中(例如沸腾床及固定床中的燃烧)逐渐形成一煤灰壳, 它的存在有碍于传热及氧的扩散。这对大颗粒煤焦燃烧速率的预报增加了难度。至今为止, 在文献中很难找到含灰大颗粒煤焦的燃烧模型。[1]中已建立了这种模型, 但所选用的反应动力学参数, 热及质扩散系数带有任意性, 因此难以进行定量的预报。该文中也没有实验结果。为此, 我们在[2]及[3]中, 分别对煤灰球的传热及氧扩散规律进行了研究, 给出了热、质扩散系数与煤灰含量的通用关系。在此基础上, 我们有可能建立一个能定量计算含灰大颗粒煤焦燃烧速率的燃烧模型

二. 物理模型

在我们所做的大量颗粒煤焦的燃烧实验中, 我们发现大颗粒煤焦在燃烧过程中, 煤焦球粒的中心温度几乎不随时间而变化。但灰壳的外表面温度随时间有下降的趋势, 且燃烧是严格按收缩核模型进行, 即煤焦以层燃的方式不断向内核推进。另外, 根据文献[4]可知, 就毫米级的大颗粒炭/碳粒而言, 由于其 D_{ag} 较大, 故无因次燃烧速率 $\bar{G}_c$ 较低, 因此在一般燃烧温度范围内, $C+O_2$ 反应的火焰峰是贴壁的, 即表面氧化反应产物CO将在壁面处很快被氧化成 CO_2 。因此, 就大颗粒煤焦而言, 其等效的非均相反应相当于 $C+O_2 \rightarrow CO_2$, 据此建立了如下的物理模型。

●对于处于稳定燃烧煤焦的燃烧表面上, 传热只往灰壳方向传导, 即未燃煤焦为一均匀温度体。

●在煤焦表面发生的反应为 $C+O_2 \rightarrow CO_2$ 反应。

●燃烧按收缩核模型进行。即空气通过灰层的扩散控制煤焦的燃速。

模型示意图如图 1 所示。

*清华大学高炭低污染煤燃烧国家重点实验室及攀登计划项目

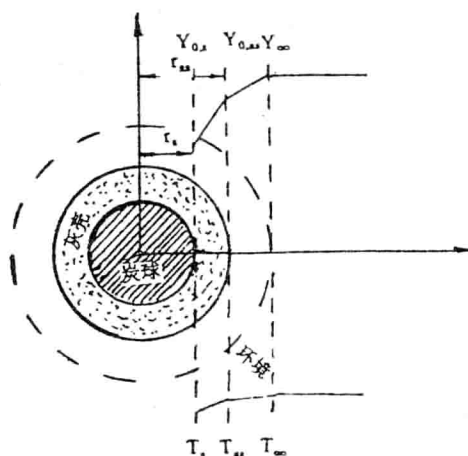


图 1 含灰煤焦燃烧模型示意图

三、控制方程

1. 在燃烧过程中灰壳的外表温度比中心温度低，说明灰层的内部存在温度梯度，须考虑灰层内部的能量方程。其能量方程为：

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (1)$$

边界条件：

$$\begin{aligned} r = r_{as}, \quad T &= T_{as} \\ r = r_s, \quad T &= T_s \end{aligned} \quad (2)$$

其解为：

$$T = \frac{(T_s - T_{as})r_s r_{as}}{(r_{as} - r_s)r} + \frac{T_{as}r_{as} - T_s r_s}{r_{as} - r_s} \quad (3)$$

2. 在煤焦的燃烧界面上有：

$$g_c q_c = -\lambda_{as} \frac{dT}{dr} \Big|_{r=r_s} = \lambda_{as} \frac{(T_s - T_{as})r_{as}}{(r_{as} - r_s)r_s} \quad (4)$$

$$g_c = K_{0,ck} \rho_s Y_{0,s} \exp(-E/RT_s) \quad (5)$$

$$g_{O_{2s}} = D_e \rho_{\infty} (Y_{0,\infty} - Y_{0,s}) r_{as} / [(r_{as} - r_s)r_s] \quad (6)$$

$$g_{O_{2s}} = \beta g_c \quad (7)$$

其中， λ_{as} 为灰层的导热系数， $K_{0,ck}$ 为煤焦反应的频率因子， D_e 为灰层的等效扩散系数。

3.在灰壳与空气的界面上有:

$$-\lambda_{as} \frac{dT}{dr} \Big|_{r=r_{as}} = -\lambda_s \frac{dT}{dr} \Big|_{r=r_{as}} + \varepsilon \sigma (T_{as}^4 - T_s^4) \quad (8)$$

$$\text{即 } \frac{\lambda_{as} (T_s - T_{as}) r_s}{(r_{as} - r_s) r_{as}} = h(T_{as} - T_\infty) + \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_\infty^4) \quad (9)$$

其中 T_∞ 为环境气体温度(K), h 为对流换热系数

$$g_{O_{2,as}} = \rho_\infty D_\infty (Y_{O_{2,\infty}} - Y_{O_{2,as}}) / r_{as} \quad (10)$$

其中: D_∞ 为环境中气体扩散系数

由式(6)、(10)得:

$$Y_{O_{2,s}} = Y_{O_{2,\infty}} - g_{O_{2,as}} \left[\frac{(r_{as} - r_s) r_s}{D_\infty \rho_\infty r_{as}} + \frac{r_s^2}{\rho_\infty D_\infty r_{as}} \right] \quad (11)$$

这样由方程(4),(5),(7),(11)联立得:

$$K_{0,ch} \rho_s Y_{O_{2,s}} \exp(-E/RT_s) q_c = \lambda_{as} \frac{(T_s - T_{as}) r_{as}}{(r_{as} - r_s) r_s} \quad (12)$$

$$h(T_{as} - T_\infty) + \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_\infty^4) = \lambda_{as} \frac{(T_s - T_{as}) r_s}{(r_{as} - r_s) r_{as}} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & \beta K_{0,ch} \rho_s Y_{O_{2,s}} (-E/RT_s) \\ &= \frac{\rho_\infty Y_{O_{2,\infty}}}{\frac{r_{as}}{D_\infty r_s^2} + \frac{(r_{as} - r_s) r_s}{D_\infty r_{as} r_s} + \frac{1}{K_{0,ch} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right)}} \end{aligned} \quad (14)$$

在 T_∞ , $Y_{O_{2,\infty}}$, r_{as} , r_s 给定的情况下, 通过联立求解(12)(13), (14)就能得到 T_s , T_{as} , $Y_{O_{2,s}}$ 及 g_c .

四. 实验装置

煤焦的失重是用热天平来完成的。热天平装置系统包括:天平本体、控制柜、加热装置、温控系统及计算机采集处理系统等, 见图2所示。天平本体放于隔振橡胶的大理石板上, 天平型号为PRT-1型。它自带测量放大仪及两个微分仪。加热炉用硅碳管作加热元件。炉体靠气动升降机构, 可使炉体上下移动。当试样(煤焦粒)在热天平下方悬挂好后, 加热到预定温度的炉体靠气动装置可突然上升, 使试样突然进入高温炉中被迅速加热。信号经测量放大器放大后再经运算放大器放大, 然后经微机的A/D转换板进入计算机进行数据采集。本热天平系统的特点如下:

- 1.加热速率较快,炉温最高可达 1573K.
- 2.可用细热偶丝测定颗粒温度.
- 3.由微机进行数据采集,实时处理和分析结果,具有快速准确的特点.
- 4.热天平本身的精度可达 $\pm 0.1\text{mg}$ 的量级.
- 5.本系统自动化程度较高.

关于热天平测量系统的详细情况见[6].

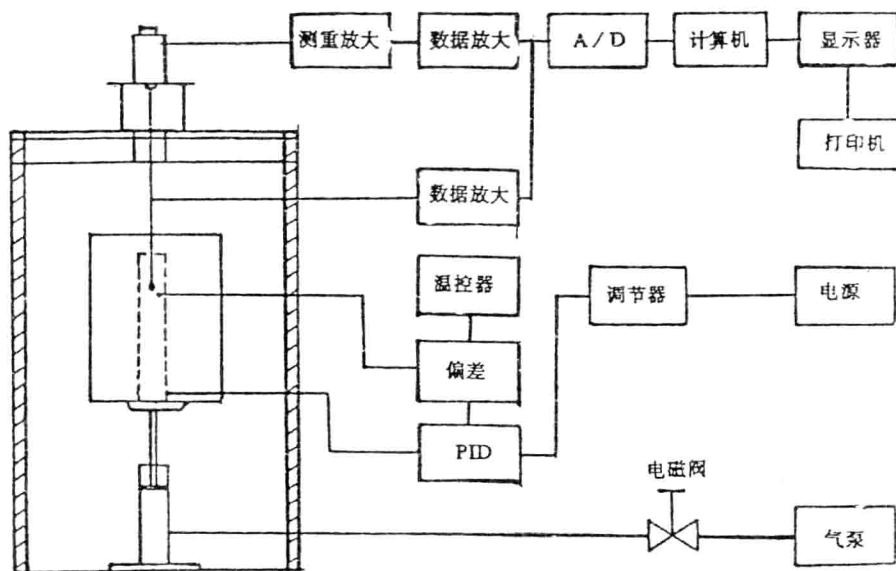


图2 热天平系统图

用该热天平测定了鹤壁煤及平顶山煤的失重曲线。这两种煤的工业分析值见表1,实验结果见图3、图4。