

焦油渣热解和动力学分析

李家慧¹, 林培芳², 余雪峰^{1*}, 涂忠东², 王静松¹, 薛庆国¹

(1. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083;

2. 广东华欣环保科技有限公司, 广东 韶关 512199)

摘要:以焦油渣为原料, 利用热重-红外联用(TG-IR)仪在氮气气氛下考察不同升温速率对焦油渣热解的影响规律, 基于Friedman理论、DAEM理论以及OFW理论对焦油渣热解动力学参数进行计算、分析对比。结果表明, 焦油渣热解过程可以分为3个阶段: 失水脱气阶段、主要热解阶段、缩聚反应阶段。随着升温速率的提高, 热解产率增加, 第二阶段的DTG曲线峰值对应温度降低, 第三阶段的DTG曲线峰值则向高温区移动。通过红外分析研究了热解过程小分子气相产物的释放规律, CO和CO₂在640℃达到析出量峰值, CH₄则分别在173、370、590℃处有3个峰值; 焦油渣热解反应活化能随着转化率升高出现先降低后增加的趋势; 基于Friedman法计算, 热解过程可分为低温、中温和高温3个阶段, 对应的平均活化能分别为44.59、27.76、170.69 kJ/mol。

关键词:焦油渣; TG-IR; 热解特性; 热解动力学

中图分类号: X784

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-108-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.024

Pyrolysis and kinetic analysis of tar residue

LI Jia-hui¹, LIN Pei-fang², SHE Xue-feng^{1*}, TU Zhong-dong², WANG Jing-song¹, XUE Qing-guo¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083,

China; 2. Guangdong Huaxin Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shaoguan 512199, China)

Abstract: Using tar residue as experimental raw material, the effects of different heating rates on tar residue pyrolysis are investigated by means of thermogravimetry infrared (TG-IR) in nitrogen atmosphere. Based on Friedman theory, DAEM theory and OFW theory, the pyrolysis kinetic parameters of tar residue are calculated, analyzed and compared. The results show that the pyrolysis process of tar residue can be divided into three stages: dehydration and degassing stage, main pyrolysis stage and polycondensation reaction stage. With the increase of heating rate, the pyrolysis yield increases, the peak value of DTG curve in the second stage decreases corresponding to the temperature, and the peak value of DTG curve in the third stage moves to the high temperature zone. The release law of small molecular gas products (CO, CO₂ and CH₄) during pyrolysis is studied by means of infrared analysis. Both CO and CO₂ reach their peak values of precipitation amount at 640℃, while the precipitation amount of CH₄ has three peaks at 173℃, 370℃ and 590℃, respectively. The activation energy of tar residue pyrolysis reaction decreases first and increases then with the increase of conversion. Based on Friedman method, the pyrolysis process can be divided into three stages: low temperature, medium temperature and high temperature, with the corresponding average activation energy of 44.59, 27.76 and 170.69 kJ·mol⁻¹ respectively.

Key words: tar residue; TG-IR; pyrolysis characteristics; pyrolysis kinetics

焦油渣是在煤气化或焦化过程中生成的一种副产物, 是由煤粉、焦粉^[1]和多环芳烃、苯类、酚类等有机物质^[2]组成的黏稠状工业固体危险废物。通常焦油渣产量是炼焦干煤产量的0.05%~0.07%^[3], 一般情况下1.3 t焦煤能够炼得1 t焦炭^[4], 以我国每年焦炭产量4.6亿t计, 每年产生焦油渣约30万t。由于焦油渣发热量指标较高, 约27~32 MJ/kg^[5-8], 是一种能够再利用的二次能源, 因此如何有效利用焦油渣是一项重要课题。

焦油渣中含有多种有害致癌物质, 若不加处理直接排放, 将会污染大气环境和水资源^[9]。目前焦

油渣利用方式可以分为以下两种: ①分离利用, 如机械分离^[10-11]、热分解、溶液萃取^[12]; ②直接利用, 例如配煤或直接用作燃料^[5, 13]。配煤炼焦是目前处理焦油渣的主要方式^[14], 但配煤炼焦在实际利用中会出现粘连皮带、焦炭质量不稳定、增加焦炉热负荷等问题^[15]。其中, 热分解是在无氧或缺氧的惰性气氛条件下对焦油渣进行加热, 使其所含的大分子有机物在高温下分解, 从而将主要产物可燃气体、油品和焦炭等从渣中分离, 作为燃料或其他化工原料进行二次利用^[16]。热分解具有高效、环保、对焦油渣成分有较强适应能力^[2]等优点, 是一种非常有潜力的

收稿日期: 2022-04-03; 修回日期: 2022-05-28

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2019YFC1905703); 广东省省级科技计划项目(GDKJ2020002)

作者简介: 李家慧(1997-), 女, 硕士生, 研究方向为固体废物处理与利用, 19834433985@163.com; 余雪峰(1978-), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为能量高效转化与链接, 通讯联系人, shexuefeng@ustb.edu.cn。

焦油渣处理方法。

田巧巧^[17]对焦油渣进行了性质分析,对焦油渣固化块的裂解反应进行动力学研究,采用一级动力学分析并结合 Arrhenius 定律,计算出其平均活化能为 142.74 kJ/mol。陶玲^[18]将危险废物的热解分为 3 个阶段,考察了不同终温、升温速率、粒径对焦油渣热解特性的影响。利用最概然机理函数方法,选择了机理函数 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$, 求出油漆渣-焦油渣工业危险废物在主要热解区间的活化能和指前因子。常秋连^[19]研究了焦油渣在不同升温速率下的热解特性,得到热解反应特征参数。采用热重-红外联用技术探究了热解产物释放特性,其中 CO₂ 最大析出峰出现在 700~800℃ 区间内。虽然已经有很多学者对焦油渣的热解进行了研究,但针对焦油渣热解动力学多为利用 Coats-Redfern 积分法,结果可能因机理函数选择的不同而产生误差。

本文通过热重分析研究焦油渣的热解反应以及在不同升温速率下热解特性参数,利用热重-傅里叶红外联用探索热解过程气体产物对温度变化的释放规律,并通过 Friedman 理论、分布活化能模型(DAEM)理论以及 Ozawa-Flynn-Wall (OFW) 理论对焦油渣热解动力学进行分析,考察 3 种热解模型的适应性,这对于以焦油渣为原料的热解工艺优化反应参数具有重要意义。

1 材料和方法

1.1 材料

焦油渣样品取自某焦化厂,其工业分析及元素分析见表 1。采用 X 射线荧光光谱仪对焦油渣样品的元素组成进行分析测定,结果见表 2。

表 1 焦油渣的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}	C	O	H	N	S
5.51	5.23	43.31	45.95	80.32	12.7	3.27	1.33	0.76

表 2 焦油渣 XRF 测试结果 %

S	Fe	Si	Al	Cl	Zn	Ca	Na	K	Mg
30.3	20.4	11.1	7.6	7.1	6.3	4.8	2.2	1.5	1.2

1.2 热重-红外联用分析

热重-红外联用分析仪是由 Netzsch Bruker TG209F3 热重分析仪和 Tensor 27 傅里叶红外光谱仪组成。采用 15、20、25℃/min 升温速率,在室温下

将约 5 mg 试样放入热天平坩埚中,设置加热终温为 900℃,并通入高纯度的 N₂,气体流量设置为 50 mL/min,保证气体产物能够被及时带出,防止剩余焦油渣与气体产物在高温下发生二次反应。红外光谱扫描波数范围为 600~4 000 cm⁻¹,分辨率为 4.0 cm⁻¹,累加扫描次数 32 次。

1.3 动力学分析

热解动力学分析是探究热解过程中发生的物理化学反应的重要方法,根据非等温热重曲线可以计算热解反应的重要动力学参数活化能和频率因子。通过比较活化能的大小可以判断发生反应的难易程度。

焦油渣热解过程可以简化为固体在高温下分解为固体和气体的过程。

热解反应动力学通常是基于单步的动力学方程,可以用微分或积分形式表示:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) \quad (1)$$

$$G(\alpha) = kt \quad (2)$$

式中: α 为热解转化率; k 为热解反应速率常数,s⁻¹; t 为时间,s; $f(\alpha)$ 为微分形式的机理函数; $G(\alpha)$ 为积分形式的机理函数。

温度为 T 时,热解转化率 α 可定义为:

$$\alpha = (w_0 - w_t)/(w_0 - w_\infty) \quad (3)$$

式中: w_0 为焦油渣的初始质量,g; w_t 为在 t 时刻焦油渣的质量,g; w_∞ 为热解反应完成后的最终质量,g。

由 Arrhenius 得到反应速率常数 k 与温度 T 的关系式:

$$k(T) = A \exp(-E/RT) \quad (4)$$

式中: A 为指前因子,s⁻¹; E 为活化能,kJ/mol; R 为摩尔气体常数,取 8.314 J/(mol·K); T 为在 t 时刻反应的温度,K。反应常数 k 主要受到反应温度的影响。

假设反应过程中温度以恒定的速率升高:

$$T = T_0 + \beta t \quad (5)$$

$$dT = \beta dt \quad (6)$$

式中: T_0 为焦油渣的初始温度,K; β 为升温速率,K/s。

由式(5)、式(6)可得反应动力学方程的微分和积分法表达式:

$$d\alpha/dT = (A/\beta) \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (7)$$

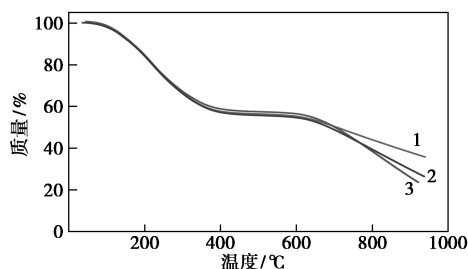
$$G(\alpha) = (A/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \quad (8)$$

用不同的方法对式(7)、式(8)进行处理,将得到不同的指前因子和活化能的表达式。

2 结果与讨论

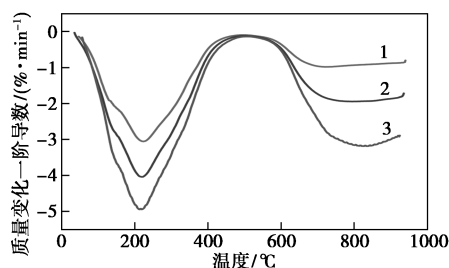
2.1 热重分析

不同升温速率下焦油渣热解过程的 TG 和 DTG 曲线如图 1 和图 2 所示。



1—15°C/min; 2—20°C/min; 3—25°C/min

图 1 不同升温速率下焦油渣热解 TG 曲线



1—15°C/min; 2—20°C/min; 3—25°C/min

图 2 不同升温速率下焦油渣热解 DTG 曲线

不同升温速率下焦油渣的 TG 和 DTG 曲线随温度的变化趋势基本相似,热解过程主要分为 3 个主要阶段,以升温速率为 20°C/min 的焦油渣为例说明热解过程:第一阶段是从室温到 160°C,此阶段为失水脱气阶段,析出物包括焦油渣本身所含水分和内部结合水,以及 N₂、CH₄ 等被焦油渣中煤粉物理吸附的气体^[20],从 TG 曲线上可以看出,焦油渣的质量损失约为 10%,对应温度区间 DTG 曲线也出现了波动;第二阶段为 160~510°C,为主要热解阶段,焦油渣在此阶段发生解聚和分解反应,焦油渣中大分子饱和烃受热后会分解为小分子的 CH₄、C₂H₆、C₂H₄ 和 H₂ 等^[18],苯、酚、醇、萘等有机物达到沸点逐渐从样品中析出,当热解温度高于 300°C 时,有气化焦油从焦油渣中析出,这些气化焦油可能来自于样品本身和焦油渣中煤热解产生的焦油, TG 曲线快速下降,质量损失约为 35%, DTG 曲线在 224°C 达到最大值;第三阶段为 510°C 以上,此阶段内发生缩聚反应,是主要的气体析出阶段,当热解温度为 450°C 时,焦油渣中大分子的解聚和分解反应基本完成,失重速率降低,随着热解温度的升高,在 600°C 时发生

缩聚反应,碳氢键断裂产生烃类气体,质量损失约为 29%, DTG 曲线在 800°C 时出现第二个失重峰。

2.2 升温速率对焦油渣热解特性的影响

为了分析热解过程,定义一系列热解特性参数。DTG 曲线中第一个峰所在区间内挥发分最大释放速率峰值 $(dw/dt)_{\max 1}$, 其对应温度为 $T_{\max 1}$, 第二个峰所在区间对应为 $(dw/dt)_{\max 2}$ 和 $T_{\max 2}$ 。不同升温速率下焦油渣在主要热解阶段的热解特征参数见表 3。

表 3 焦油渣热解特征参数

$\beta /$ (°C·min ⁻¹)	失重率/ %	$T_{\max 1} /$ °C	$(dw/dt)_{\max 1} /$ (%·min ⁻¹)	$T_{\max 2} /$ °C	$(dw/dt)_{\max 2} /$ (%·min ⁻¹)
15	60.1	223.0	3.18	727.3	1.03
20	73.6	221.3	4.19	800.4	2.01
25	77.5	207.9	5.11	837.7	3.29

随着升温速率由 15°C/min 升高至 25°C/min, 焦油渣的失重率由 60.1% 提高至 77.5%, 说明提高升温速率能够使焦油渣热解程度增加, 从而提高热解产率。通过对比热解过程二、三阶段的挥发分最大释放速率发现, 提高升温速率能够使挥发分最大释放速率有不同程度的升高, 且第二阶段的挥发分最大释放速率对升温速率的改变更加敏感。

从第二阶段的 DTG 曲线可以看出, 升温速率提高使 DTG 曲线达到最大值时对应的温度降低, 焦油渣在此阶段为吸热反应, 环境温度越高, 焦油渣能够从环境中吸收的热量也就越多, 则会有更多的化学键发生断裂, 使单位时间内析出的挥发分更多。升温速率提高, 达到相同环境温度所用时间减少, 也就是相同的时间区间内环境温度的平均值升高, 高升温速率会导致单位时间内质量变化较大, DTG 曲线达到最大值的时间比低升温速率 DTG 到达最大值的时间提前^[18]。第三阶段 DTG 曲线峰随着升温速率的提高向高温区移动, 说明在这个阶段热滞后产生的影响较为明显。虽然高升温速率会使单位时间内环境平均温度升高, 但同样会使样品在某一温度停留的时间减少, 受到坩埚和样品表面导热等因素的影响, 本该在较低温度下挥发的气体, 将会在环境温度更高时才能挥发^[20], 导致此阶段内热解特征温度提高, 而且升温速率越高, 热滞后现象越明显。

2.3 热解过程中的红外气体分析

热解过程中产生的气相产物进入傅里叶变换红外光谱仪中, 热解气中的气体浓度与吸光度成正比, 因此吸光度的大小可以反映气体的浓度高低。焦油

渣以 10 K/min 的升温速率、终点温度为 900℃ 条件下热解气体产物组成随温度变化如图 3 所示。

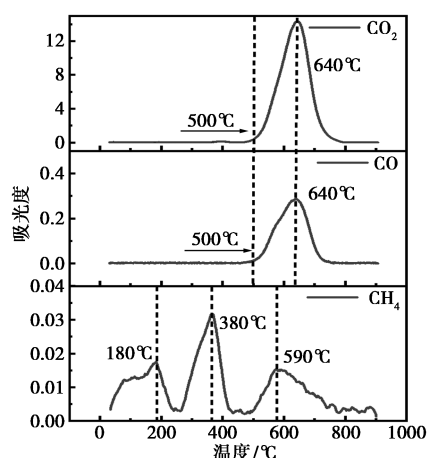


图 3 焦油渣热解过程析出气体分析

由图 3 可知,当温度从室温升至 500℃ 时,没有 CO_2 析出,当温度达到 500℃ 时, CO_2 开始析出且析出量急剧上升,并且在温度为 640℃ 时 CO_2 析出量到达最大值,然后迅速降低,温度高于 780℃ 后, CO_2 析出量接近 0。焦油渣热解产生的 CO_2 主要来源于焦油渣中的羧基和含氧杂环的分解。焦油渣热解产生 CO 的趋势与 CO_2 相似,当温度小于 500℃ 时,几乎没有 CO 析出,当热解温度大于 500℃ 之后, CO 的浓度迅速升高,并且在 640℃ 达到峰值后迅速降低。 CO 来源较为复杂,羧基、酚类等含氧官能团的裂解会产生 $\text{CO}^{[19]}$,与此同时,在高温条件下,也有少量 CO_2 与焦炭反应生成 CO 。 CO 与 CO_2 是焦油渣热解的主要产物。焦油渣热解产生 CH_4 可分为 3 个温度区间,分别是室温到 228、260~429 和 500~780℃,产生 CH_4 3 个峰值对应的温度分别是 173、370、590℃。在 220℃ 低温条件下析出的 CH_4 主要来自焦油渣物理吸附的 CH_4 受热脱附;第二个峰主要来自于热解第二阶段中饱和烃受热分解成小分子烃类;第三个峰主要来自脂肪链、芳香侧链受热断裂分解^[21]。

2.4 动力学分析

2.4.1 Coats-Redfern 方法

用 Coats-Redfern 积分法估算恒定升温条件下的反应动力学:

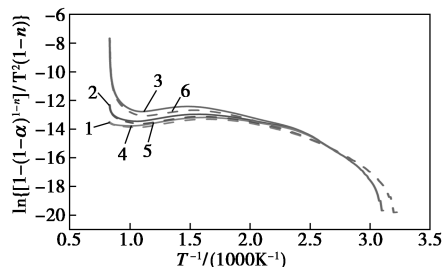
$$\ln\left\{\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\} = \ln(AR/\beta E) - E/RT, n \neq 1 \quad (9)$$

$$\ln\left\{\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right\} = \ln(AR/\beta E) - E/RT, n = 1 \quad (10)$$

动力学反应级数 n 作为一个经验值无法直接获

得。选择一定的 n 值,以 $\ln\left\{\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\}$ 或 $\ln\left\{\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right\}$ 为 Y 轴,以 $1/T$ 为 X 轴,绘制相应的数据点进行拟合,能够得到一条直线。通过计算直线的斜率和截距,求得活化能和指前因子。

图 4 为升温速率为 30 和 20℃/min, $n=0.5, 1, 2$ 时, $\ln\left\{\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\}$ 或 $\ln\left\{\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right\}$ 和 $1/T$ 的关系图。



1—30℃/min, $n=0.5$; 2—30℃/min, $n=1$;
3—30℃/min, $n=2$; 4—20℃/min, $n=0.5$;
5—20℃/min, $n=1$; 6—20℃/min, $n=2$

图 4 Coats-Redfern 理论积分与温度倒数的关系

从图 4 中可以看出, $\ln\left\{\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\}$ 或 $\ln\left\{\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right\}$ 和 $1/T$ 并不是线性关系,这说明单一的反应模型不能在整个温度区间内用来描述焦油渣热解^[22]。如果将整个热解过程分为多个阶段,每个阶段的过渡点难以确定^[23],而且过渡点也会受升温速率影响。所以不能用单一的反应模型来描述焦油渣热解过程。

2.4.2 Friedman 方法

Friedman 方法是一种通用的等式转换法,假设发生了单一的 n 阶反应。将式(7)两边取对数得到式(11):

$$\ln(d\alpha/dT) = \ln(A/\beta) + \ln[f(\alpha)] - E/RT \quad (11)$$

其中: $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, 是与温度无关的独立函数,由此得到式(12):

$$\ln[\beta(d\alpha/dT)] = \ln A + n \ln(1-\alpha) - E/RT \quad (12)$$

活化能的计算与反应机理的选择无关,避免了因为机理函数选择错误而带来的误差。

在不同的升温速率下,每一个转化率都对应不同的 $1/T$ 和 $\ln[\beta(d\alpha/dT)]$,再经过拟合能够得到一系列直线,根据其斜率和截距能够计算出活化能,结果如表 4 所示。

焦油渣的热解反应活化能随转化率的增加而降低,在转化率达到 0.4 时活化能最低,为 5.5 kJ/mol,之后随着转化率的增加而迅速增加,最高达到 292 kJ/mol。

表 4 Friedman 计算焦油渣热解活化能

α	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
0.1	42.92	0.99845
0.2	46.24	0.99773
0.3	19.24	0.98556
0.4	5.52	0.91295
0.5	11.72	0.98693
0.6	46.57	0.90052
0.7	109.35	0.99831
0.8	110.26	0.98567
0.9	292.43	0.94542

2.4.3 DAEM 方法

DAEM 是基于 Vand 提出的分布式理论。因其多用于多组分反应动力学,而且计算出的活化能会根据反应进程进行连续的变化,所以得到的活化能和指前因子更具有参考价值^[24]。

DAEM 的两点基本假设为:①无限平行一级反应假设,即反应体系由许多相互平行的一级反应组成;②活化能分布假设,即各反应的活化能不同使得整个反应体系的活化能呈现某种形式的分布函数^[25]。

通过理论推导和近似方法,得到简化方程^[26]式(13):

$$\ln(\beta/T^2) = \ln(kR/E) + 0.6075 - E/RT \quad (13)$$

在不同的升温速率下,每一个转化率都对应不同的 $1/T$ 和 $\ln(\beta/T^2)$,再经过拟合能够得到一系列直线,根据其斜率和截距能够计算出活化能,结果如表 5 所示。

表 5 DAEM 理论计算焦油渣热解活化能

α	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
0.1	45.41	0.99462
0.2	48.34	0.99917
0.3	35.40	0.99163
0.4	24.06	0.99952
0.5	13.47	0.99728
0.6	4.97	0.96131
0.7	9.59	0.77403
0.8	37.87	0.94296
0.9	116.53	0.93754

由表 5 可以看出,活化能先随着转化率的升高而减小,在转化率 $\alpha = 0.6$ 时出现最小活化能,为

5.0 kJ/mol,之后随着转化率升高活化能快速升高, $\alpha = 0.9$ 时活化能最高,为 116.5 kJ/mol。

2.4.4 OFW 方法

OFW 法没有对反应机理函数进行选择而直接计算活化能值,因而避免了因假设反应机理函数不合适而可能带来的误差,表达为式(14):

$$\lg \beta = \lg[AE/RG(\alpha)] - 2.315 - 0.4567(E/RT) \quad (14)$$

不同升温速率条件下,如果选择同样的 α ,则 $G(\alpha)$ 值不发生变化,这样 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 就呈线性关系,从斜率可求出活化能,计算结果如表 6 所示。

表 6 OFW 理论得到焦油渣热解活化能

α	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
0.1	114.77	0.99604
0.2	122.79	0.99942
0.3	95.77	0.99432
0.4	72.40	0.99966
0.5	51.10	0.99944
0.6	16.46	0.99697
0.7	55.10	0.95570
0.8	120.63	0.97134
0.9	295.94	0.95263

由表 6 可以看出,活化能先随着转化率的升高而减小,在转化率 $\alpha = 0.6$ 时出现最小活化能,为 16.5 kJ/mol,之后随着转化率升高,活化能快速升高,在 $\alpha = 0.9$ 时活化能最高,为 295.9 kJ/mol。

2.4.5 不同理论计算活化能对比

用 3 种不同理论对焦油渣热解动力学参数进行计算,获得了焦油渣在不同转化率条件下对应的活化能值,如图 5 所示。

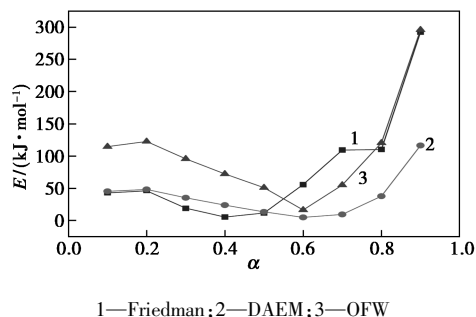


图 5 3 种动力学方法计算活化能结果

由图 5 可以看出,3 种方法得到活化能的变化趋势基本相同,均为先随着转化率升高而降低,然后再快速升高。焦油渣热解活化能处于 5~296 kJ/mol 范围。DAEM 理论和 OFW 理论在 $\alpha = 0.6$ 时活化能最

低, Friedman 理论在 $\alpha = 0.4$ 时活化能最低, 3 种理论计算的活化能均在 $\alpha = 0.9$ 时达到最大。对比 3 种理论发现, 在转化率较低时, DAEM 理论和 Friedman 理论的计算结果差距不大, 转化率较高时, Friedman 理论和 OFW 理论结果较为一致。整个反应过程中活化能随着转化率不断变化, 说明焦油渣热解是一个非常复杂的过程, 很难通过单一反应来描述。

3 种计算方法所得出的焦油渣活化能趋势相似, 均可以将热解过程分为低温、中温和高温 3 个阶段。转化率小于 0.2 时所对应的温度区间为低温段, 转化率为 0.2 时对应的温度在不同升温速率条件下分别为 184、193、201℃, 在此区间内活化能随着转化率的升高而升高。这是因为在热解开始阶段, 焦油渣中的水分等易挥发组分随着温度的升高而挥发, 组分沸点升高, 热稳定性差的基团首先分裂, 对应表观活化能变大。但由于焦油渣成分复杂, 官能团之间存在相互影响, 活化能变化并不明显。转化率在 0.2~0.6 时对应温度区间为中温段, 转化率为 0.6 时对应的温度在不同升温速率条件下分别为 338、470、661℃, 在此区间内活化能随着转化率的升高而降低。这是因为随着温度越来越高, 能量不断提高, 表观活化能减小。转化率大于 0.6 对应温度区间为高温段, 在此区间内活化能随着转化率的升高而快速升高。此时焦油渣内易分解的官能团基本完成分解, 热解反应难度逐渐增大, 表观活化能增加。

与 Coats-Redfern 法相比, 等转化率法没有对机理函数进行假设, 减少了补偿效应造成参数的误差; 另一方面相对于 Coats-Redfern 法的一组参数只能描述一组升温速率, 等转化率避免了因为升温速率改变所造成的误差^[27]。OFW 法是等转化率法、积分法的一种, 在计算过程中采用了 Doyle 积分近似, 而 Friedman 法是一种无模式法, 但不需要进行积分近似, 属于微分法, 所以可认为后者得到的活化能更为准确^[28]。但由于在计算过程中 Friedman 法需要引入微分表达式 $d\alpha/dT$, 热重的测试对于 $d\alpha/dT$ 的结果可能出现较大误差^[24], 所以 Friedman 法的结果并不完全可靠, 可以采用更多的升温速率来进一步提高计算精度。Friedman 法计算的低温段的活化能平均值为 44.59 kJ/mol, 中温段的活化能平均值为 27.76 kJ/mol, 高温段的活化能平均值为 170.69 kJ/mol。

3 结论

(1) 利用热重分析仪对焦油渣进行热解实验, 结果表明, 焦油渣热解过程可以分为 3 个阶段: 室温到 160℃ 的失水脱气阶段; 160~510℃ 的主要热解阶段, DTG 曲线在 224℃ 达到最大值; 510℃ 以上的缩聚反应阶段, DTG 曲线在 800℃ 时出现第二个失重峰。

(2) 通过对比不同升温速率条件下焦油渣热解特征温度发现, 随着升温速率的提高, 热解产率增加, 且有利于挥发分最大释放速率的提高。第二阶段的 DTG 曲线峰值对应温度随着升温速率提高而降低, 第三阶段的 DTG 曲线峰值则随着升温速率提高向高温区移动。

(3) 焦油渣热解出 CO 和 CO₂ 的趋势相似, 在低于 500℃ 时没有 CO 和 CO₂ 析出, 当温度达到 500℃ 时析出量开始急剧上升, 并且在温度 640℃ 时 CO 和 CO₂ 析出量达到最大值, 然后迅速降低; 焦油渣热解产生 CH₄ 可分为 3 个温度区间, 分别是室温到 228、260~429 和 500~780℃, 产生 CH₄ 3 个峰值对应的温度分别是 173、370、590℃。

(4) Coats-Redfern 理论需要对焦油渣的失重曲线进行分段处理才能获得动力学参数, 而其分段性不明显无法准确分段, 且机理函数选择易受人为影响, 产生较大误差。利用 Friedman、DAEM 和 OFW 方法计算了焦油渣热解动力学参数, 3 种方法所得出的焦油渣活化能趋势相似, 验证了 3 种方法的可行性。基于 Friedman 法计算, 热解过程可分为低温、中温和高温 3 个阶段, 对应的平均活化能分别为 44.59、27.76 和 170.69 kJ/mol。

参考文献

- [1] 李燕飞, 李英魁. 焦油渣处理问题的研究[J]. 北方钒钛, 2018, (3): 2.
- [2] 王雄雷, 牛艳霞, 刘刚, 等. 煤焦油渣处理技术的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(7): 2016-2022.
- [3] 杨明平, 戴财胜, 傅勇坚. 焦油渣配煤炼焦的实验研究[J]. 煤化工, 2007, (6): 51-54.
- [4] 炼焦煤[J]. 能源与节能, 2017, (8): 49.
- [5] 刘淑萍, 曲雁秋, 李冰. 焦油渣改质制燃料油的研究[J]. 冶金能源, 2003, 22(4): 40-42.
- [6] 杨春杰, 胡成秋. 以焦油渣为原料制备高比表面积的活性炭[J]. 冶金能源, 2004, 23(3): 55-58.
- [7] 吕婷婷. 生物质利用煤焦油渣制颗粒燃料的燃烧污染排放特性[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [8] Cheng J, Zhou F, Si T T, et al. Mechanical strength and combustion properties of biomass pellets prepared with coal tar residue as a binder[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 179(11): 229-237.

(下转第 118 页)

- Energy Materials, 2020, 3(1): 176–183.
- [6] Cabán-Acevedo M, Stone M L, Schmidt J R, *et al.* Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulphide [J]. Nature Materials, 2015, 14(12): 1245–1251.
- [7] Prins R, Bussell M E. Metal phosphides: Preparation, characterization and catalytic reactivity [J]. Catalysis Letters, 2012, 142(12): 1413–1436.
- [8] Tian S, Li X, Wang A, *et al.* Facile preparation of Ni₂P with a sulfur-containing surface layer by low-temperature reduction of Ni₂P₂S₆ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(12): 4030–4034.
- [9] Li X, Tian S, Wang A, *et al.* XPS study of a bulk WP hydrodesulfurization catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2017, 352(5): 57–61.
- [10] Zhou X, Li X, Prins R, *et al.* Desulfurization of 2-phenylcyclohexanethiol over transition-metal phosphides [J]. Journal of Catalysis, 2020, 383(3): 31–42.
- [11] Wang A, Ruan L, Teng Y, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2005, 229(2): 314–321.
- [12] Burns A W, Layman K A, Bale D H, *et al.* Understanding the relationship between composition and hydrodesulfurization properties for cobalt phosphide catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 343(1): 68–76.
- [13] Oyama S T, Gott T, Zhao H, *et al.* Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review [J]. Catalysis Today, 2009, 143(1): 94–107.
- [14] Stinner C, Tang Z, Haouas M, *et al.* Preparation and ³¹P NMR characterization of nickel phosphides on silica [J]. Journal of Catalysis, 2002, 208(2): 456–466.
- [15] Bekaert E, Bernardi J, Boyanov S, *et al.* Direct correlation between the ³¹P MAS NMR response and the electronic structure of some transition metal phosphides [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(51): 20481–20490.
- [16] Robinson W R A M, Van Gestel J N M, Korányi T I, *et al.* Phosphorus promotion of Ni(Co)-containing Mo-free catalysts in quinoxaline hydrodenitrogenation [J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(2): 539–550.
- [17] Li W, Dhandapani B, Oyama S T. Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrodenitrogenation [J]. Chemistry Letters, 1998, 27(3): 207–208.
- [18] Sawhill S J, Phillips D C, Bussell M E. Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2003, 215(2): 208–219.
- [19] Oyama S T, Wang X, Lee Y K, *et al.* Effect of phosphorus content in nickel phosphide catalysts studied by XAFS and other techniques [J]. Journal of Catalysis, 2002, 210(1): 207–217.
- [20] Wu Z, Sun F, Wu W, *et al.* On the surface sites of MoP/SiO₂ catalyst under sulfiding conditions: IR spectroscopy and catalytic reactivity studies [J]. Journal of Catalysis, 2004, 222(1): 41–52.
- [21] Nelson A E, Sun M, Junaid A S M. On the structure and composition of the phosphosulfide overlayer on Ni₂P at hydrotreating conditions [J]. Journal of Catalysis, 2006, 241(1): 180–188.
- [22] Liu P, Rodriguez J A. Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni₂P(001) surface: The importance of ensemble effect [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(42): 14871–14878.
- [23] Popczun E J, Mckone J R, Read C G, *et al.* Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(25): 9267–9270. ■

(上接第 113 页)

- [9] 常秋连. 热解气氛对煤焦油渣微观结构的影响 [J]. 石油学报 (石油加工), 2021, 37(5): 1086–1095.
- [10] 张香平, 白璐, 聂毅, 等. 一种基于离子液体的煤含碳残渣萃取分离的方法: CN103059894A [P]. 2013-04-24.
- [11] 童仕唐, 董亮, 张海禄, 等. 焦油含渣率分析及超滤机脱渣效率评价研究 [J]. 炭素技术, 2004, (6): 16–19.
- [12] 秦利彬, 牟艳春, 牛玉梅, 等. 煤焦油渣溶剂抽提工艺: CN101629086B [P]. 2013-03-20.
- [13] 孙喜民, 徐君, 孙秀环, 等. 低温煤焦油沥青及焦油渣配煤炼焦实验研究 [J]. 冶金能源, 2007, (5): 37–41.
- [14] 刘亮. 焦油渣回收利用技术改进 [J]. 燃料与化工, 2017, 48(6): 61–63.
- [15] 李昌伦, 马军祥, 林雄超, 等. 煤焦油渣处置技术现状与研究展望 [J]. 现代化工, 2020, 40(11): 30–33, 38.
- [16] 刘伟. 焦油渣分离回收工艺的研究与应用 [J]. 燃料与化工, 2020, 51(2): 39–40.
- [17] 田巧巧. 焦油渣固化-干馏热解工艺研究 [D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2019.
- [18] 陶玲. 油漆渣-焦油渣工业危险废物焚烧特性的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [19] 常秋连. 煤焦油渣热解特性及动力学分析 [J]. 石油学报 (石油加工), 2021, 37(4): 924–931.
- [20] 邱朋华, 赵岩, 陈希叶, 等. 碱及碱土金属对准东煤热解特性及动力学影响分析 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(10): 1178–1189.
- [21] 陈祥. 基于热重-红外-质谱技术的煤热解产物定量分析研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [22] 杨景标, 张彦生, 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, 358.
- [23] Liu Q R, Hu H Q, Zhou Q, *et al.* Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis [J]. Fuel, 2003, 83(6): 717–813.
- [24] 姚丛雪, 王鑫, 周一帆, 等. 水稻和玉米的热氧化分解特性及几种动力学方法结果的比较 [J]. 火灾科学, 2020, 29(2): 98–105.
- [25] 刘旭光, 李文, 李保庆. 恒温条件下 DAEM 模型新型理论分析及其应用 [J]. 燃料化学学报, 2002, 47(3): 214–217.
- [26] Miura K, Maki T. A simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model [J]. Energy & Fuels, 1998, 12(5): 864–869.
- [27] 刘建忠, 冯展管, 张保生, 等. 煤燃烧反应活化能的两种研究方法的比较 [J]. 动力工程, 2006, 51(1): 121–124.
- [28] 赵卫东, 刘建忠, 张保生, 等. 水焦浆燃烧动力学参数求解方法 [J]. 中国电机工程学报, 2008, 45(17): 55–60. ■