

三种石油焦热解特性及动力学模型建立

杨光华

(沈阳铝镁设计研究院有限公司)

摘要 在热重分析仪上开展三种石油焦的热解特性研究,分析了颗粒直径、升温速率和样品种类对石油焦挥发分析出温度区间、析出速率的影响。研究表明,热解过程挥发分析出主要集中在 500~800℃ 温度区间内;颗粒直径小,石油焦挥发分析出起始温度高,但颗粒直径对整体析出速率影响较小;随升温速率增大,热解起始温度升高,热解速率峰值变大;高挥发分石油焦,挥发分析出起始温度低,挥发分析出峰值大。采用 Coats - Redfern 法建立石油焦热解过程的动力学模型,三种石油焦热解模型遵循化学反应机理,反应活化能在 45~63 kJ/mol 之间。

关键词 石油焦 热解 挥发分 析出速率 动力学模型

Pyrolysis characteristics and kinetic models of three kinds of petroleum coke

Yang Guanghua

(Shenyang Aluminum and Magnesium Engineering and Research Institute Co., Ltd.)

Abstract The pyrolysis characteristics of three kinds of petroleum coke were studied in a thermogravimetric analyzer. The influence of particle diameter, heating rate, sample type of petroleum coke on devolatilization temperature and precipitation rate were analyzed. The results showed that the pyrolysis process of devolatilization mainly concentrated in temperature range of 500~800 °C. The starting temperature of devolatilization was high when particle diameter was small. However, particle diameter had little effect on the overall precipitation rate. With the increase of heating rate, the starting temperature of pyrolysis, the pyrolysis rate peak increased. When the volatile in the petroleum coke was high, there were low starting temperature and pyrolysis rate peak. The kinetic model of pyrolysis process of petroleum coke was established by Coats - Redfern method. The pyrolysis models of three petroleum coke followed the chemical reaction mechanism, and the activation energy of reaction was between 45~63 kJ/mol.

Keywords petroleum coke pyrolysis volatile precipitation rate kinetic model

我国石油焦产量巨大,2016 年产量为 2684 万 t,石油焦高温煅烧后可作为重要的工业原料用于生产预焙阳极、石墨电极和渗碳剂等炭制品^[1]。目前国内 70% 以上的石油焦均通过罐式煅烧炉工艺进行生产,煅烧终温可达 1250~

1350℃,煅烧过程中会伴随挥发分析出,析出的挥发分会进入煅烧炉燃烧系统参与燃烧,挥发分燃烧热量占整个煅烧能耗的 50%,是煅烧工艺重要的热量来源^[2-3]。目前针对石油焦的煅烧工艺已开展了大量研究,夏训松采用静态煅烧方式对石油焦煅烧工艺开展研究,研究发现,温度小于 900℃ 时采用慢升温速率有利于煅后焦的实收

收稿日期:2018-03-22

杨光华(1976-)高级工程师;110001 辽宁省沈阳市。

率^[4]；杜鸿飞等研究了高硫石油焦热解过程硫形态的变化趋势，研究表明，石油焦热解过程中随热解温度升高，硫形态发生不断转变，且700℃时石油焦表面硫含量达到最大值^[5]；王凤君等研究了石油焦和煤混合状态下的热解特性，研究表明，随煤焦掺混比以及升温速率升高，混合样品挥发分释放量增大^[6]。以上研究表明，升温速率、样品特性均会对石油焦挥发分释放特性产生影响，而准确掌握石油焦挥发分析出特性，对精确控制煅烧过程燃料供应，降低煅烧工艺能耗具有重要意义。

石油焦煅烧过程中，挥发分自400℃开始析出，到900℃时基本析出完毕，此时石油焦呈现半焦化状态^[7]。石油焦挥发分析出速率与煅烧

温度息息相关，基于此种关系，可建立石油焦的热解动力学方程。建立的动力学模型可作为煅烧过程数值模拟的基础，优化煅烧工艺，指导实际生产^[8]。在热重分析仪上采用程序升温热重法研究了三种石油焦的热解特性，并以热重实验结果为基础，采用 Coats - Redfern 法建立了石油焦热解过程的动力学模型。

1 实验原料和方法

1.1 实验原料

实验选用三种不同产地的石油焦开展热解特性研究，编号为1号焦、2号焦和3号焦，将采集的石油焦样品进行工业分析和元素分析，结果如表1所示。

表1 三种石油焦工业分析和元素分析

石油焦种类	工业分析				元素分析				
	水分	挥发分	固定碳	灰分	N	C	H	S	O
1号焦	0.24	10.39	89.37	<0.1	1.68	87.50	3.55	3.28	3.99
2号焦	0.22	13.13	86.65	<0.1	2.09	89.29	3.77	0.59	4.26
3号焦	0.22	15.95	83.67	0.16	1.63	88.18	4.01	0.39	5.79

工业分析结果表明，三种石油焦中水分和灰分含量均较低，固定碳含量均大于80%，挥发分含量由低到高分别为10.39%、13.13%和15.95%，热解过程主要为石油焦中挥发分的析出，而挥发分含量的不同会导致热解特性出现差异。元素分析结果表明，1号焦中S含量最高，而2号焦中N含量最高，在热解过程中S主要以H₂S、SO₂的形式析出，N主要以N₂及焦油氮的形式析出，石油焦中N、S含量的不同也将影响石油焦的热解特性^[9-10]。

1.2 实验方法

采用程序升温热重法在热重分析仪上开展三种石油焦热解特性研究。样品在N₂气氛和一定升温速率下由室温加热至1250℃，并保温90min，随后以30℃/min的速率降至室温，考察热解过程中挥发分逸出特性，实验设计方案如表2所示。

实验过程中仪器自动记录每一时刻（温度）样品质量，通过式（1）计算热解过程石油焦热解转化率。

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_1} \quad (1)$$

式中： α 为热解过程中某一时刻石油焦的转化率； m_0 为石油焦起始时刻的质量，mg； m 为热解过程某一时刻对应石油焦的质量，mg； m_1 为热解结束时石油焦的质量，mg。

表2 热重实验方案

程序段	开始温度 ℃	终止温度 ℃	升温速率 ℃/min
加热段	30	1250	10, 20, 30
恒温段	1250	1250	0
降温段	1250	30	-30

2 实验结果与分析

2.1 挥发分析出温度区间分析

煅烧过程中石油焦挥发分主要析出温度区间为500~800℃，研究此温度区间内挥发分析出特性对实际指导生产有重要意义。图1为石油焦热解过程失重及失重速率曲线，从图中可以看出在400℃之前，反应速率很慢，基本趋于零。主

要原因是石油焦在热解实验之前已在 105℃ 下干燥 12h, 水分完全排除, 且 400℃ 之前挥发分的析出速率很慢。在 400℃ 左右开始出现较明显的失重 (不同的样品失重起点对应的温度也不同)。之后随着温度升高, 反应速率逐渐加快, 当温度达到 600℃ 左右时, 反应速率会达到最快, 此时挥发分的析出速率最大。最后随着温度的升高, 反应速率又会开始减小, 直至反应完全结束。

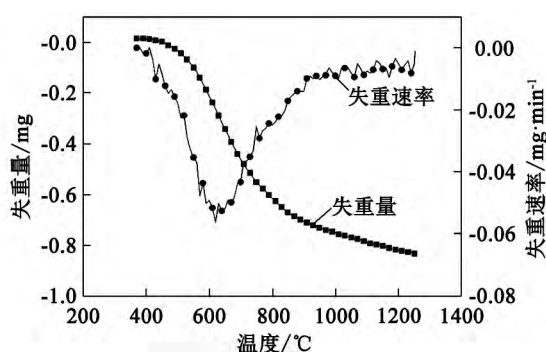


图1 石油焦热解过程失重及失重速率曲线

2.2 粒径对转化率和反应速率的影响

图2 为不同粒径下石油焦热解转化率和热解

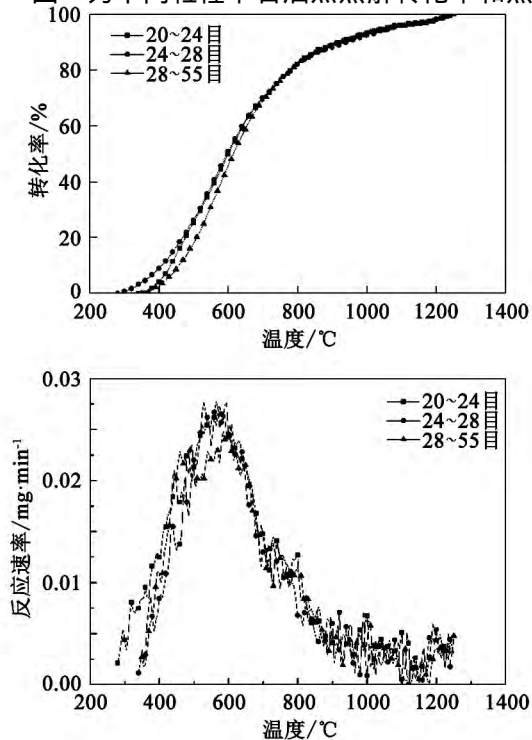


图2 不同粒径下石油焦热解转化率和热解速率曲线

速率曲线。28 ~ 55 目样品反应起始温度较高, 这是因为炭素材料导热主要是靠晶格上原子的热振动和自由电子流动, 导热热阻较大, 导热率较小, 小于气体的导热率^[10], 而颗粒直径越小样品堆积越密实, 颗粒与颗粒之间填充气体越少, 颗粒之间综合传热系数越小, 进而不利于颗粒之间的传热, 导致热滞后现象发生, 反应起始温度升高; 反应后期由于反应温度高, 而 500 ~ 800℃ 石油焦均具有较高的反应速率, 颗粒直径对转化率的影响减弱, 不同颗粒直径下转化率和反应速率曲线基本重合。从反应速率曲线可以看出, 刚开始挥发分释放比较缓慢, 随着温度的上升挥发分的释放速率增加, 到 600℃ 左右释放速率会达到峰值, 最后挥发分的释放速率会逐渐减慢, 不同粒径下反应速率曲线大体相似, 反应速率峰值及所对应的温度区别也不大。

2.3 升温速率对转化率和反应速率的影响

图3 为不同升温速率下石油焦热解转化率和热解速率曲线。从图中可以看出, 随升温速率增加石油焦热解起始温度升高。这是因为升温速率越快, 热滞后现象越严重, 反应物内外温度无法及时达到平衡, 反应物内部和表面以及表面和坩

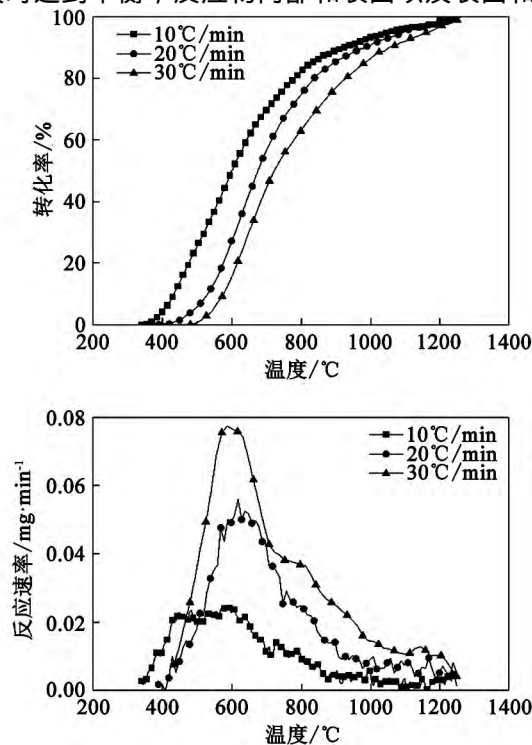


图3 不同升温速率下石油焦热解转化率和热解速率曲线

坩之间产生温差,导致反应往高温方向移动。同时不同的升温速率对反应速率也存在一定影响,升温速率越大,反应速度的峰值及对应温度也会越大,这是因为随升温速率增加,升温时间越短,失重量相同的情况下,反应速率增大,同时也说明高温有利于石油焦热解反应的进行。

2.4 三种石油焦热解特性对比

图4为三种石油焦热解速率变化曲线,相同条件下不同品种的石油焦反应速率与温度的关系曲线形状大体相似,挥发分逸出的最大反应速率对应的温度基本在500~600℃,只是峰值有所不同,这与样品本身挥发分含量有关,挥发分含量高的石油焦析出温度低、峰值高。

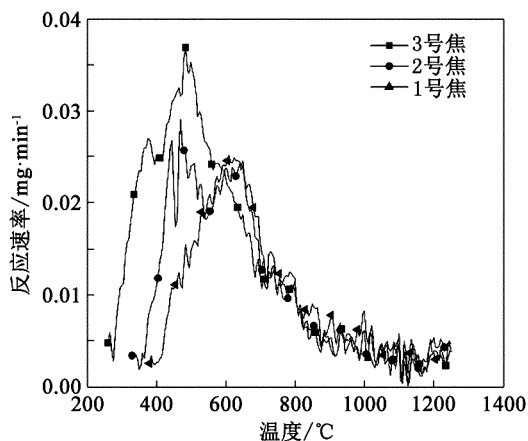


图4 三种石油焦热解速率变化曲线

3 动力学分析

石油焦热解动力学研究的目的在于,提供石油焦在一定反应条件下转化率随时间或温度的变化关系,并给出一定转化率的情况下反应速率变化的数据,为技术开发、工艺优化、煅烧反应器设计提供基本数据。文章研究过程中设定当转化率达到20%时的温度为快反应的起始温度,转化率达到80%对应的温度为快反应的终止温度,以此温度区间的热解数据为基础,通过Coats - Redfern法确定三种石油焦的动力学模型。

石油焦转化速率可表示为转化率对时间的微分:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(a) \quad (2)$$

对式(2)积分可得

$$G(\alpha) = \int_{T_0}^T (A/\beta) \exp(-E/RT) dT \approx \int_{T_0}^T (A/\beta) \exp(-E/RT) dT \quad (3)$$

式中: A 为指前因子, min^{-1} ; E 为不同升温速率下的活化能, J/mol ; β 为升温速率, K/min ; R 为气体常数 8.314 J/(molK) 。

对于积分式(3)令 $u = \frac{E}{RT}$, 可得

$$\int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \frac{-E}{R} \int_u^\infty e^{-u} u^{-2} du \approx \frac{E}{R} \left(1 - \frac{2}{u}\right) u^2 e^{-u} \quad (4)$$

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT\right] \approx \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - 2\frac{RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

由于 $\frac{2RT}{E} \ll 1$ 故式(5)可转化为

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] \approx \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

对于一个能近似正确描述反应的 $G(\alpha)$ 来说 $\ln(G(\alpha)/T^2)$ 对 $1/T$ 作图应该为一条直线,斜率为 $-E/R$,截距为 $\ln(AR/\beta E)$,文章选取12种常见气-固态动力学模型(见表3),对三种石油焦的热重实验数据进行线性回归,选取线性相关度最大的机理函数建立石油焦热解过程动力学模型。

对12种反应动力学模型进行线性拟合,可知 C_2 模型所拟合曲线的线性相关度最高,因此文章采用 C_2 对应的机理函数作为2号焦热解的机理模型。表4为三种石油焦在不同条件下线性拟合直线的相关度汇总结果,不同升温速率下三种焦热解过程均符合 C_2 模型。

C_2 反应模型拟合出曲线的斜率和截距即可求出反应活化能 E 以及指前因子 A , 计算结果如表5所示。

表3 12种常用的气-固态反应动力学模型^[11-12]

反应模型	代号	微分形式 $f(\alpha)$	积分形式 $G(\alpha)$
扩散模型	D ₁	$(1/2) \alpha^{-1}$	α^2
	D ₂	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$
	D ₃	$(3/2) [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1 - (2/3) \alpha - (1-\alpha)^{2/3}$
	D ₄	$(3/2) (1-\alpha)^{2/3} [1 - (1-\alpha)^{2/3}]^{-1}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
随机核长大模型	A ₁	$1 - \alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
	A _{2/3}	$(3/2) (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$
	A ₂	$2(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	A ₃	$3(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
收缩核模型	R ₁	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
	R ₂	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
化学反应模型	C ₂	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
	C ₃	$(1-\alpha)^3$	$(1/2) [(1-\alpha)^{-2} - 1]$

表4 三种石油焦在不同条件下线性拟合直线的相关度汇总结果

模型	1号焦			2号焦			3号焦		
	升温速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$			升温速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$			升温速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$		
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
D ₁	0.95	0.94	0.97	0.96	0.96	0.95	0.94	0.96	0.94
D ₂	0.97	0.95	0.98	0.97	0.97	0.97	0.96	0.97	0.96
D ₃	0.97	0.96	0.98	0.98	0.97	0.97	0.97	0.98	0.96
D ₄	0.98	0.97	0.99	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.97
A ₁	0.98	0.96	0.96	0.98	0.98	0.99	0.97	0.98	0.96
A _{2/3}	0.96	0.93	0.92	0.97	0.97	0.96	0.92	0.97	0.90
A ₂	0.90	0.82	0.90	0.92	0.91	0.91	0.67	0.92	0.54
A ₃	0.04	0.35	0.90	0.36	0.45	0.00	0.81	0.03	0.85
R ₁	0.95	0.92	0.98	0.96	0.96	0.95	0.92	0.96	0.91
R ₂	0.96	0.94	0.99	0.97	0.97	0.96	0.94	0.97	0.94
C ₂	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	0.99
C ₃	0.79	0.79	0.99	0.75	0.73	0.76	0.81	0.81	0.81

表5 三种焦活动能和指前因子计算结果

升温速率 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	1号焦		2号焦		3号焦	
	$E/10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A/10^7 \text{s}^{-1}$	$E/10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A/10^7 \text{s}^{-1}$	$E/10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A/10^7 \text{s}^{-1}$
10	54.63	5.49	45.25	8.29	35.25	14.48
20	60.91	3.28	51.32	8.14	43.01	12.92
30	71.61	2.54	60.96	5.92	59.57	9.78
平均	62.38	3.77	52.51	7.45	45.94	12.39

4 结论

石油焦挥发分释放特性对精确控制煅烧过程燃料供应,降低煅烧能耗具有重要意义,在热重分析仪上研究了颗粒直径、升温速率对三种石油

焦的热解特性的影响,并建立了热解过程的动力学模型,得出结论如下:

(1) 热解过程挥发分析出主要集中在 500 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间内;

(下转第 64 页)

尘效果。对此,在充分确保除尘效果并兼顾到设备和节能的基础上,高速、低速基点位在原基础上分别调高 10%~20%。

2.3 增加禁止两台吊车同时装焦的信号

由于除尘吸力(风量)是定量的,所以若两台吊车同时进行装入作业,吸力自然减弱,增大了装入冒灰的可能性。对此,通过改进吊车 PLC 程序,确定禁止两台吊车同时装入,即在前一台吊车进行干熄炉红焦装入时,后一台吊车只能在卷上后等待,待红焦装入完毕前一台吊车开始横移后退时,横移前进到预定的干熄炉进行装入作业,以避免两台吊车同时处在装焦状态而造成除尘吸力分散,增大冒灰的风险。

2.4 改进上部烟气回收罩

原设计由于上部烟气回收罩与烟气排放口二者间相距太近,没有足够的冗余空间,减弱了压力平衡能力。现场情况显示,不论装焦与否,新

装入的红焦所负载的额外热能与预存室内的预存红焦本身积聚的热浮力能量的叠加,都会在炉内产生很高的正压。往往由于流通阻力的增加,烟气流不畅,影响预存室压力的控制。为了使回收罩有足够的冗余量,降低烟气流阻力,在保持回收罩原高度的基础上,通过调低烟气排放口高度,使得二者相对距离加大,提高压力平衡能力。

3 结论

(1) 上述措施已在宝钢股份一期焦炉应用,通过现场实践,有效地避免了装焦时的扬尘、冒烟现象,减少了对环境的污染;

(2) 上述措施能够缓冲装入的红焦对干熄炉气循环系统带来的冲击,保持气循环系统压力平衡、稳定。

赵艳 编辑

(上接第 41 页)

(2) 颗粒直径小,石油焦挥发分析出起始温度高,但颗粒直径对整体析出速率的影响较小;

(3) 随升温速率增大,热解起始温度升高,热解速率峰值变大;

(4) 高挥发分石油焦,挥发分析出起始温度低,挥发分析出峰值大。

(5) 三种石油焦热解模型遵循化学反应机理,反应活化能在 45~63 kJ/mol 之间。

参 考 文 献

- [1] 高守磊,薛济来,郎光辉等. 中国预焙阳极用原料石油焦现状、性能及其应用研究 [J]. 轻金属, 2016, (12): 28-35.
- [2] 孙树森,刘瑞祥,郑斌等. 煨后焦余热回收换热器传热特性实验研究 [J]. 煤炭技术, 2017, 36(4): 318-321.
- [3] 张忠霞,龚石开,杨运川. 基于 PDF 模型的罐式煨烧炉仿真研究 [J]. 炭素技术, 2015, 34(4): 25-30.
- [4] 夏训松. 石油焦煨烧工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [5] 杜鸿飞,段钰铎,余敏. 高硫石油焦热解过程及硫形态的变化特性 [J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2420-2425.

- [6] 王凤君,赵长遂. 煤和石油焦混合燃料的热解特性及其动力学参数 [J]. 锅炉制造, 2004, (3): 1-3.
- [7] 吴诗勇,吴幼青,顾菁等. 高温煨烧条件下石油焦和沥青焦的物理结构及其 CO₂ 气化特性 [J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(2): 258-265.
- [8] Wang, Guangwei, Zhang, Jianliang, Zhang, Guohua et al. Experimental and kinetic studies on Co-gasification of petroleum coke and biomass char blends [J]. Energy, 2017, 131: 27-40.
- [9] Shan, Jie, Huang, Jie-jie, Li, Jia-zhou, et al. Insight into transformation of sulfur species during KOH activation of high sulfur petroleum coke [J]. Fuel, 2018, 215: 258-265.
- [10] Yuan, Shuai, Zhou, Zhi-jie, Li, Jun, et al. Nitrogen conversion during rapid pyrolysis of coal and petroleum coke in a high-frequency furnace [J]. Applied Energy, 2012, 92: 854-859.
- [11] 段云,李杰,刘欲文等. 转化率法研究蔗渣热解过程动力学 [J]. 生物质化学工程, 2010, 44(5): 25-29.
- [12] Sestak J, Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increased temperature [J]. Thermochim Acta, 1971, (3): 1-12.

赵艳 编辑