

碳气化反应的机理及热分析动力学研究

李金莲^{1,2}, 汪琦², 李艳茹¹

(1. 鞍钢股份公司技术中心; 2. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114004)

摘要: 采用热分析 (TG、DTG、DSC) 技术, 进行不同升温速率(10°C/min, 20°C/min, 30°C/min) 下碳气化反热分析研究。结果表明: 在线性升温条件下, 碳气化反应分为反应放热的缓慢阶段和吸热的快速阶段。慢速气化阶段呈现放热的原因是 CO₂ 在固体碳表面发生吸附作用热大于气化反应热。通过 Coats-Redffien 法求解动力学参数, 得出慢速和快速气化阶段的活化能分别为 65.68~33.38 kJ·mol⁻¹ 和 159.26~105.58 kJ·mol⁻¹, 并随升温速率的提高而降低。

关键词: 碳气化反应; 反应热; 热分析动力学

前言

碳气化反应是一个非常重要的工业反应, 同时碳气化反应又是铁氧化物/碳混合物还原过程中耦合气-固反应之一, 也可能是铁氧化物/碳混合物还原过程的限制性环节。许多学者采用失重法进行了碳气化反应动力学研究^[1, 2, 3], 结果表明碳气化反应由低温缓慢阶段和高温快速阶段两步骤完成, 但并没有关于检测反应热相关报道。

本文采用综合热分析技术同时测量碳气化反应 TG-DTG-DSC 曲线, 进行反应机理和热分析动力学分析。

1 实验方法

热重仪为法国 Setaram 公司生产的 Labsys 综合热分析仪。试样为石墨型纯碳粉(碳质量分数为 99.99%), 质量为 8mg 左右, 铂金坩锅直径为 3mm。实验在流量为 30mL/min 的 CO₂(99.99%)气氛中进行, 通入 CO₂ 气体 30min 后开始升温, 升温制度为从室温升至 110°C 恒温 10min, 然后室温至 1350°C, 升温速率 β 分别为 10°C/min、20°C/min、30°C/min。

实验过程中同时测量失重量 (TG)、失重速率 (DTG) 和热流速率 (DSC) 曲线。热重仪自动记录得到 m—T (t) 曲线, 利用 (1) 计算碳气化转化率 α:

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

式中: α—转化率; m₀—起始质量; m—T

(t) 时的质量; m_∞—最终质量; 气化反应速率:

$$\frac{da}{dt} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = \frac{\Delta\alpha_{i+1} - \Delta\alpha_i}{t_{i+1} - t_i} \quad (2)$$

式中: $\frac{da}{dt}$ —反应失重速率, 1/s; Δα—微小时间内的转化率; Δt—计算机数据保存间隔值, s。

若实测单位质量气化反应热为 ΔH (mJ·mg⁻¹), 根据 DSC 曲线的热速率 $\frac{dH}{dt}$ (mW 或 mJ·s⁻¹), 则实测单位质量反应热 ΔH 的计算式:

$$\Delta H(t) = \frac{\int_t^{t+1} \frac{dH}{dt} \times dt}{\Delta m_\infty} \quad (3)$$

式中: ΔH(t)—T (t) 时的热流, mJ·mg⁻¹;

Δm_∞—实测最大质量损失量, mg; $\frac{dH}{dt}$ —实测反应热流速率, mW。

2 实验结果与分析

2.1 实验结果

不同升温速率的碳气化反应的 α、da/dt 和 ΔH 曲线分别为图 1~3, 根据反应热流 ΔH 曲线由明显发热和吸热两个阶段组成及与其特征参数见表 1。

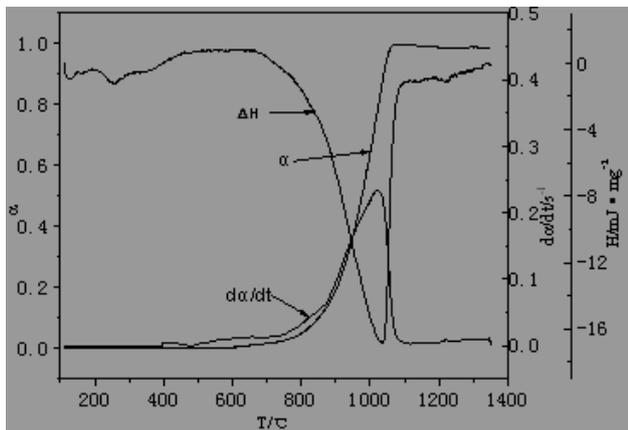
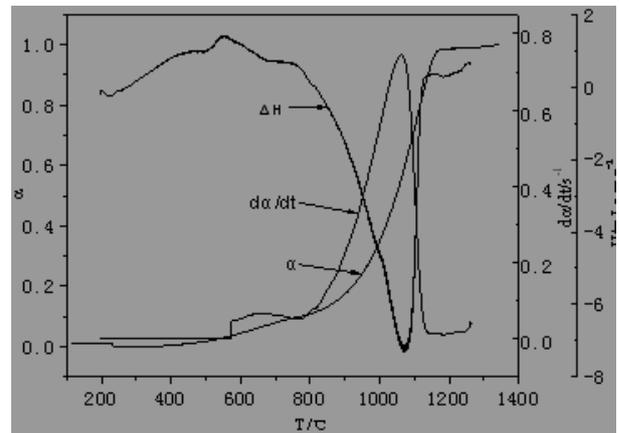
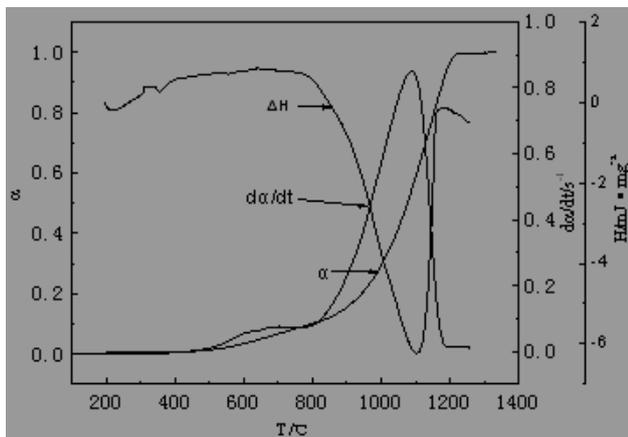
通过表 1 可见: 不同升温速率下第一阶段的吸附热值远远大于第二阶段的吸附热值, 升温速率为 20°C/min 和 30°C/min 缓慢气化反应阶段和快速反应阶段的吸附热值差别不大。而升温速率为

10°C/min 缓慢气化反应阶段和快速反应阶段的吸附热值小于升温速率为 20°C/min 和 30°C/min 的吸附热值。

表 1 碳气化反应热 ΔH 的特征参数Table 1 The parameters of H in carbon gasification reaction

反应阶段		升温速率		
		$\beta=10$ (°C/min)	$\beta=20$ (°C/min)	$\beta=30$ (°C/min)
缓慢反应阶段	$T_0 \sim T_i$ (°C)	396~723	200~825	190~862
	α	0~0.019	0~0.119	0~0.128
	ΔH (mJ/mg)	-753.68	-1659.42	-1599.63
快速反应阶段	$T_0 \sim T_i$ (°C)	723~1110	825~1180	862~1240
	α	0.019~1	0.119~1	0.128~1
	ΔH (mJ/mg)	9646.49	4106.43	4727.62

注: T_0 为反应开始温度; T_i 为反应结束温度;

图 1 碳气化反应的 α 、 $d\alpha/dt$ 和 ΔH 曲线 ($\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$)Fig.1 α 、 $d\alpha/dt$ and ΔH of carbon gasification reaction ($\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$)图 2 碳气化反应的 α 、 $d\alpha/dt$ 和 ΔH 曲线 ($\beta=20^\circ\text{C}/\text{min}$)Fig.2 α 、 $d\alpha/dt$ and ΔH of carbon gasification reaction ($\beta=20^\circ\text{C}/\text{min}$)图 3 碳气化反应的 α 、 $d\alpha/dt$ 和 ΔH 曲线 ($\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$)Fig.3 α 、 $d\alpha/dt$ and ΔH of carbon gasification reaction ($\beta=30^\circ\text{C}/\text{min}$)

由图 1~3 可知: 碳气化反应由慢速气化阶段转为快速气化阶段两步进行, 慢速气化阶段, 气化率为 0~11%, 气化区间为 400°C~790°C 左右。并且在这阶段表现放出少量热量, 但是放出热量比较稳定。在快速气化阶段, 随着升温速率提高, 结束温度增加, 最大气化速率对应的温度增加, 而对应的气化率降低。这个阶段有一个明显强吸热峰, 而且峰值随着升温速率提高而提高。升温速率为 10°C/min 时与 20°C/min 和 30°C/min 时比较, 主要区别是慢速气化阶段不明显, 并且在第一步慢速气化阶段表现放出热量也不明显。

2.2 结果分析与讨论

碳以石墨形式存在时, 碳原子形成平行于基平面的六角形层, 其内每个碳原子和 3 个邻近的碳原

子, 构成 AX_3 型的共价键排列。因为 C 原子的键不饱和, 特别是边缘上的 C 原子, 所以有很大的吸附性能。无论物理吸附还是化学吸附通常都是放热的, 物理吸附一般无选择性, 而化学吸附有显著的选择性^[4]。

CO_2 在 $400^\circ C$ 以下与固体碳表面发生物理吸附, 温度升高后, 转为化学吸附, 被吸附的 CO_2 分子键伸长, 从中分裂出一个氧原子, 进而与石墨表面的 C 原子形成表面复合物。 CO_2 在碳表面吸附形成的表面复合物有两种^[5]。一种是从 CO_2 分裂出一个氧原子, 在具有一个不饱和键的 2 个 C 原子上形成酮基 ($C_{(石)} \cdot O_{(吸)}$), 而剩下的 CO_(吸) 则在具有一个不饱和键的 2 个 C 原子上形成烯酮基 ($C_{(石)} \cdot CO_{(吸)}$)。反应式为:



其中烯酮基的稳定性较差, 在 $600 \sim 700^\circ C$ 开始分解:



烯酮基在低温情况下随温度升高加快分解; 热分解是吸热反应, 吸附作用是放热的。吸附作用和热分解反应同时进行, 但是放出的热量比吸收的热量略多一些。表面活性较大的 C 原子减少, 而难分解酮基还没有达到快速分解温度, 酮基吸附固体碳表面并阻止内层活性较大的 C 原子与 CO_2 发生吸附。

当温度继续提高, 低温难分解酮基发生热分解, 随着吸附固体碳表面的酮基热分解:



式中: C_{X-1} 表示酮基分解、析出的 C 原子群。内层活性较大的 C 原子与 CO_2 发生吸附, 这时生成的烯酮基和烯酮基都能热分解, 所以反应速率很

快。

3 碳气化反应的热分析动力学

研究反应动力学的方法有等温法和非等温法两大类。等温法实验时间长, 相对误差较大, 已逐渐减少使用。非等温动力学方法具有测定快速、温度范围宽等优点, 使用越来越广泛。非等温法进行反应动力学研究的数据处理方法很多^[6], 本文采用 Coats-Redffen 法求解动力学参数, 其动力学方程为:

$$\frac{[1 - (1-x)^{1-n}]}{1-n} = \frac{ART^2}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] e^{-E/RT} \quad (9)$$

两边取对数得到

$$\ln \left\{ \frac{[1 - (1-x)^{1-n}]}{T^2(1-n)} \right\} = \ln \left\{ \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \right\} - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1) \quad (10)$$

$$\ln[-\ln(1-x)/T^2] = \ln \left\{ \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \right\} - \frac{E}{RT} \quad (n = 1) \quad (11)$$

碳气化反应为均相一级反应^[3], 分别将不同升温速率下碳气化反应的实验结果代入式 (11), 用

$\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图, 进行拟合, 拟合后的直线的斜率为 $-E/R$, 截距为

$\ln \left\{ \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \right\}$ 。通过斜率可以求出活化能

E , 通过截距可以求出频率因子 A 与温度的关系。

根据 (11) 计算碳气化反应的 TG 动力学方程及其特征参数 (反应级数 n , 活化能 E 和频率因子 A) 见表 2。

表 2 不同升温速率下的碳气化反应 TG 动力学方程及其特征参数

Table 2 Dynamic equation of TG and the parameters of Carbon gasification reaction at different heating rate

反应阶段	β ($^\circ C \cdot min^{-1}$)	线性方程	相关系数 R^2	活化能 E ($kJ \cdot mol^{-1}$)	频率因子 A (s^{-1})
缓慢气化阶段	10	$y = -7887.7x - 9.7668$	0.9469	65.68	13.45
	20	$y = -4025.6x - 12.132$	0.9697	33.49	0.65
	30	$y = -4014.5x - 12.358$	0.9909	33.38	0.52
快速气化阶段	10	$y = -19156x + 0.8452$	0.9751	159.26	1.33×10^6
	20	$y = -12736x - 4.836$	0.9178	105.88	3.03×10^3
	30	$y = -12700x - 5.1436$	0.9237	105.58	2.22×10^3

由表 2 可知: 采用 Coats-Redfffen 法能够很好拟和碳气化反应过程, 缓慢气化阶段的表观活化能明显小于快速气化阶段的表观活化能, 这说明碳气化开始反应容易, 随着反应进程进行需要更多的能量才能进一步完成转化; 升温速率为 20°C/min 和 30°C/min 缓慢气化反应阶段和快速反应阶段的表观活化能基本上都相同的, 而升温速率为 10°C/min 缓慢气化反应阶段和快速反应阶段的表观活化能明显大于升温速率为 20°C/min 和 30°C/min 碳气化反应。这说明当升温速率低时, 升温速率对碳气化进程影响很大, 反应需要克服能量多, 当升温速率提升 20°C/min 之后升温速率对碳气化进程影响不是很明显, 反应需要克服能量少, 这与碳气化反应过程吸附热值结论是一致的。

4 结论

(1) 碳气化反应过程由缓慢气化反应阶段和快速气化反应阶段组成, 缓慢气化反应阶段表现放出少量热量, 但是放出热量比较稳定。快速气化反应阶段则是一个明显强吸热阶段。

(2) 随着升温速率提高, 结束温度增加, 最大气化速率提高, 而且最大气化速率对应的温度增加, 而对应的气化率降低。

(3) 采用 Coats-Redfffen 法进行了碳气化反应

动力学分析, 得到慢速和快速气化阶段的活化能分别为 65.68 ~ 33.38 kJ·mol⁻¹ 和 159.26 ~ 105.58 kJ·mol⁻¹, 并随升温速率的提高而降低。

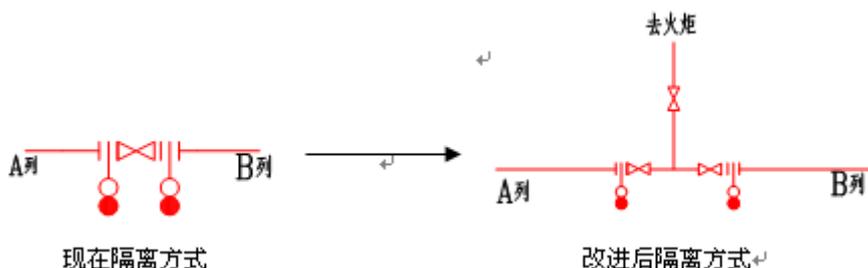
参考文献

- [1] Zamalloa M, Ma D, Utigard T A. Oxidation Rates of Industrial Cokes With CO₂ and Ar[J]. ISIJ International, 1995, 5(5): 458.
- [2] Kawakami M, Mizutani Y, Ohyabu T, et al. Reaction Kinetics of Coke and Some Carbonaceous Materials with CO₂ and Coke Strength after Reaction[J]. Steel Res. Int, 2004, 75(2): 93.
- [3] 张殿伟, 郭培民, 赵沛. 低温下碳气化反应的动力学研究[J]. 钢铁, 2007; 42 (6): 13.
- [4] 胡英. 物理化学[M]. 下册第四版, 北京: 高等教育出版社, 1999: 363-368.
- [5] 黄希祜编. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 2002: (1):
- [6] 陆振荣. 热分析动力学的新进展. 无机化学学报, 1998; 14(2): 119-126

(上接第 54 页)

阀门更加容易漏量。从而导致, 吸附塔程控阀故障时, 无法彻底的隔离处理。

改进方法:



由目前的单阀加盲板方式, 改为双阀、中间放空再在两端加盲板方式, 这样即使阀门有轻微内漏, 也能保证两侧工艺之间完全隔离。实现不停工处理程控阀问题。

4 结论

(1) PSA 系统大型化以后, 容易出现吸附剂泄漏、程控阀内漏、系统管线阀门隔离困难等一系列问题。在设计和制造过程中, 应充分考虑这些因

素, 尽量从设计和制造的源头来减少 PSA 系统出问题的几率。

(2) 生产使用单位, 在接收设备时应严格把关, 发现隐患及早整改。工艺管线必须吹扫干净, 吸附塔装剂后的吹灰也应严格按照规定进行。在工艺上应充分考虑系统的隔离, 以方便检修 PSA 故障。