李强,史航,郝添翼,等. 煤焦的高温高压反应动力学[J]. 煤炭学报,2017,42(7):1863-1869. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.1291
Li Qiang,Shi Hang,Hao Tianyi,et al. Kinetics of char gasification at high temperature and pressure[J]. Journal of China Coal Society,2017,42(7):1863-1869. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.1291

煤焦的高温高压反应动力学

李　强[1,2],史　航[1],郝添翼[1],王　倩[1],岳光溪[1],张建胜[1,2]

(1. 清华大学 热能工程系,北京　100084; 2. 清华大学 山西清洁能源研究院,山西 太原　030032)

摘　要:采用不同压力、温度条件下制得的快速热解煤焦作为样品,使用热重分析仪在常压下进行煤焦-纯 CO_2 气化反应动力学测试,得到本征反应速率。采用 Thiele 模数表征反应/扩散相对强弱,并预测煤焦在高温高压反应中内扩散和本征反应对表观反应速率的影响。常压下制得的煤焦,随制焦终温的上升,煤焦的表观气化反应速率减小,而随制焦压力的上升,煤焦表观气化反应速率增大。随反应温度的升高,Thiele 模数逐渐增大,表观反应从动力学控制区域逐渐进入内扩散影响过渡区域;增大反应压力(CO_2 分压)可以使 Thiele 模数减小。增大制焦压力能够使煤焦气化反应的 Thiele 模数减小,使表观反应进入动力学控制区域,而制焦温度对 Thiele 模数影响较小,无明显规律。煤焦的平均孔径越小,在相同反应温度下,反应更容易进入内扩散影响过渡区域(Thiele 模数 Φ>0.4)。

关键词:煤焦;反应动力学;Thiele 模数;本征反应
中图分类号:TQ541　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:0253-9993(2017)07-1863-07

Kinetics of char gasification at high temperature and pressure

LI Qiang[1,2],SHI Hang[1],HAO Tian-yi[1],WANG Qian[1],YUE Guang-xi[1],ZHANG Jian-sheng[1,2]

(1. *Department of Thermal Engineering*, *Tsinghua University*, *Beijing*　100084, *China*; 2. *Shanxi Research Institute for Clean Energy*, *Tsinghua University*, *Taiyuan*　030032, *China*)

Abstract: In this paper, the char sample was made by the rapid pyrolysis of coal at different temperatures and pressures. The kinetics of CO_2/char gasification reaction was measured by a thermogravimetric analyzer to get the data intrinsic reactions. The Thiele modulus was employed to characterize the relation of reaction/diffusion and to predict the effects of diffusion and intrinsic reaction in the apparent reaction at high temperature and pressure. The char sample made with a higher pyrolysis temperature or lower pressure has a faster apparent gasification reaction rate. With the increase of reaction temperature or the decrease of reaction pressure (CO_2 partial pressure), the value of Thiele modulus increases, and the apparent reaction moves from kinetic control to diffusion control. With the increase of pyrolysis pressure, the Thiele modulus of the whole reaction decreases, which makes the apparent reaction stay in kinetic control area; while the pyrolysis temperature has little influence on the Thiele modulus. At the same reaction temperature, for the char sample with smaller pore size, the diffusion is more likely to affect the apparent reaction (the Thiele modulus above 0.4).

Key words: char; reaction kinetics; Thiele modulus; intrinsic reaction

煤气化技术作为煤化工产业龙头,广泛应用于生产燃料煤气、合成气、氢气等,是煤炭清洁利用的重要途径[1]。煤颗粒在气流床气化炉内的过程可以简化为两个阶段:第 1 阶段为煤颗粒脱挥发分过程,煤颗

收稿日期:2016-09-12　　**修回日期**:2016-12-13　　**责任编辑**:许书阁
作者简介:李　强(1988—),男,江苏常熟人,硕士。E-mail:qiang_li@tsinghua.edu.cn。**通讯作者**:张建胜(1972—),男,山东烟台人,教授,博士生导师。Tel:010-62795930,E-mail:zhang-jsh@tsinghua.edu.cn

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

粒很快转化为焦炭或者半焦;第 2 阶段为煤焦的燃烧及与 CO_2 和 H_2O 等气体的气化反应,煤焦的气化反应主要生成 CO,H_2,CH_4 等气体及灰渣。由于煤种、加热最终温度和压力以及加热速率的不同,煤颗粒脱挥发分后形成的煤焦结构有很大差异。第 2 阶段的煤焦的反应速率和反应活性与第 1 阶段产生煤焦的性质如孔结构等有关,并影响气化的反应速率和最终转化率[2]。

气化炉内的反应温度往往比较高,比如气流床气化炉温度大多大于 1 200 ℃。在此温度下,气化反应速率很快,扩散的过程与气化反应过程难以分离[3]。本文用加压沉降炉实验系统(PDTF)模拟气化炉内条件,在不同温度和压力下制备煤焦样品。然后利用常压热重分析仪测试煤焦样品与纯 CO_2 的气化反应动力学特性,得到本征反应速率。由本征反应速率和综合扩散系数可求出 Thiele 模数 Φ,用来表征反应和扩散的相对强弱,检验不同制焦条件下制得的煤焦在高温高压反应条件下扩散与本征反应的影响。

1 实验方案

采用陕北柳沟煤制焦得到样品,原煤的空干基工业分析见表 1。煤焦样品使用已搭建的加压沉降炉系统(PDTF)来制备,采用同步热分析仪来测试煤焦与纯 CO_2 的气化反应活性。

表 1 柳沟煤的工业分析

Table 1 Proximate analysis of Liugou coal

M_{ad}/%	V_{ad}/%	A_{ad}/%	FC_{ad}/%	$Q_{net,p}$/(kJ·kg^{-1})
0.97	35.69	4.62	58.72	27 923

2 设备及测试条件

2.1 样品制备

使用已搭建的加压沉降炉系统(PDTF)来制备柳沟煤的焦样。PDTF 系统由微量煤粉输送系统、电加热系统、高温高压落管反应段、测温装置、煤焦收集系统、水冷系统和气体系统等组成。为了控制相近的停留时间,选择粒径为 40 ~ 61 μm 范围内的煤颗粒,平均粒径 d_p 为 50 μm。在设定的温度和压力下制备柳沟煤的煤焦,具体的工况安排见表 2。对实验系统的详细介绍见文献[4]。

2.2 反应动力学实验方法

采用同步热分析仪 DSC/DTA-TG (STA 449 F3 型,Netzsch 公司,德国)来测试煤焦与纯 CO_2 的气化反应活性。本文采用了恒温法进行反应,即以 10 ℃/min 升温速率加热到设定温度后,保持恒温进行反应。在升温阶段以 60 mL/min 流量通氮气,到恒温段时切换成同流量的 CO_2。样品质量为 2 mg 左右。综合考虑煤焦与纯 CO_2 气化反应的速率和实验效率,分别在常压 900,925 和 950 ℃下测试气化反应的热重曲线。

表 2 实验样品制备的工况安排

Table 2 Experimental cases for sample making

制焦温度/℃	制焦表压/MPa	制焦温度/℃	制焦表压/MPa
1 000	0	1 100	0.6
1 050	0	1 100	0.7
1 100	0	1 100	1.0
1 400	0	1 100	1.4
		1 100	1.7

2.3 煤焦比表面积测量

煤焦比表面积的主要由微孔、中孔及较小的大孔段组成,一般使用气体吸附法进行测试煤焦的比表面积。本文采用比表面及孔隙度分析仪(ASAP2020 型,Micromeritics,美国)进行分析,其孔分析范围为 0.35 ~ 500 nm。其中微孔比表面积由 BET 比表面积减去外表面积得到。

3 实验结果及分析

3.1 煤焦反应动力学

图 1 和图 2 为由沉降炉制得的柳沟煤焦在 900 ℃下的 CO_2 气化反应活性,在 50% 转化率处的反应速率随不同的制焦温度和压力而变化。常压下制得的煤焦,随制焦终温上升,煤焦的表观气化反应速率减小。制焦过程中的高温会造成煤焦的碳结构更加有序化,减小活性位密度,使反应活性随制焦温度上升而减小[5-6]。

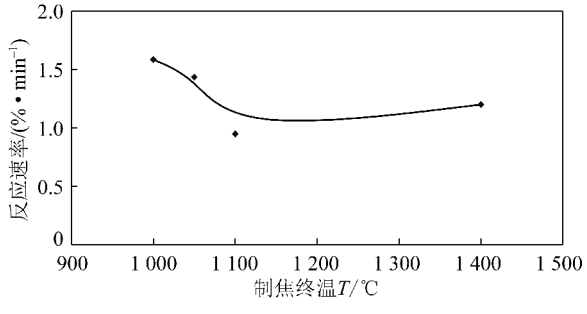


图 1 煤焦表观气化反应速率随制焦温度的变化

Fig. 1 Change of apparent reaction rate with coke-making temperature

在制焦终温 1 100 ℃下制得的煤焦,随制焦压力上升,煤焦表观气化反应速率增大。压力条件对煤焦

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

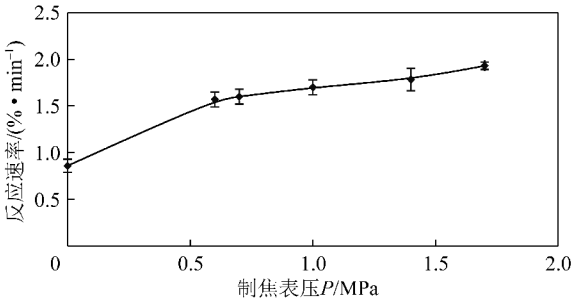


图 2　煤焦表观气化反应速率随制焦压力的变化

Fig. 2　Change of apparent reaction rate with coke-making pressure

结构的作用受到煤种或制焦外部因素的影响,对煤焦比表面积和活性位等有不同的作用,文献中关于压力对表观速率的影响结论未达成一致[5,7-9]。

本文采用等转化率法,即相同转化率下不同反应温度对应不同的反应速率,通过相同转化率下反应速率与反应温度的对应关系来求解该转化率下对应的活化能,得到一系列转化率下对应的活化能,公式[10]如下:

$$r' = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{app}} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \qquad (1)$$

因较低温度下的 CO_2 气化反应速率相对较慢,故一般采用均相模型。对于均相模型:

$$f(\alpha) = 1 - \alpha \qquad (2)$$

定义转化率 α 为反应掉的物质质量除以总的质量,%。则 α 及转化率随时间的变化率,即反应速率 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$ 用 r' 表示,%/min。在采用恒温法进行动力学参数求取时,由于在切换气体初期可能造成反应速率不稳定,因此一般以转化率(α)在 50% 的反应速率为依据。利用 3 个温度下在 $\alpha = 0.5$ 时转化率随时间 t 变化曲线的斜率,得到对应的反应速率 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$,再结合 3 个不同的温度倒数 $1/T$ 值,则可拟合出一条直线,其斜率为($-E/R$),截距为 $\ln(k_{\mathrm{app}})$,由此可求出活化能 E 和表观指前因子 k_{app}。

利用 900,925,950 ℃下的 3 组实验数据,可以求取不同工况下制得的柳沟煤焦与 CO_2 的气化反应动力学参数,包括活化能和表观指前因子,见表 3。随制焦温度的升高,反应活化能有升高的趋势但变化不大,在 0 ~ 1.7 MPa 制焦压力下,随压力的升高,活化能变化不大。

表 3　柳沟煤焦与 CO_2 的气化反应动力学参数

Table 3　Kinetic parameters of Liugou char/CO_2 gasification reaction

制焦温度 T/℃	制焦表压 P/MPa	活化能 E/(kJ · mol^{-1})	表观指前因子/s^{-1}
1 000	0	228	7.46×10^{6}
1 050	0	232	1.01×10^{7}
1 100	0	253	6.22×10^{7}
1 400	0	236	1.26×10^{7}
1 100	0.6	222	4.18×10^{6}
1 100	0.7	223	4.81×10^{6}
1 100	1.0	223	5.10×10^{6}
1 100	1.4	247	5.78×10^{7}
1 100	1.7	222	4.95×10^{6}

为了对比计算值和实验值的差别,用表 3 数据代入式(1)求出不同温度下的气化反应速率,与实验工况下(900,925,950 ℃)实测值对比,见表 4。由表中测量和计算值对比可见两者相符较好,说明采用恒温法处理得到动力学数据在对应温度段内是可靠的。

表 4　柳沟煤焦与 CO_2 的气化反应速率(50% 转化率下)

Table 4　Gasification reaction rate of Liugou char/CO_2 (at 50% conversion rate)

制焦温度/℃	制焦表压/MPa	测量得到的反应速率/(% · min^{-1})			计算得到的反应速率/(% · min^{-1})		
		900 ℃	925 ℃	950 ℃	900 ℃	925 ℃	950 ℃
1 000	0	1.576	2.584	4.096	1.574	2.563	4.092
1 050	0	1.428	2.251	3.777	1.410	2.317	3.729
1 100	0	0.939	1.638	2.719	1.009	1.734	2.915
1 400	0	1.210	2.010	3.244	1.165	1.930	3.132
1 100	0.6	1.57	2.652	3.983	1.631	2.623	4.137
1 100	0.7	1.585	2.815	4.038	1.689	2.722	4.302
1 100	1.0	1.686	3.067	4.291	1.795	2.892	4.571
1 100	1.4	1.858	3.064	5.001	1.742	2.955	4.906
1 100	1.7	1.927	2.954	4.894	1.930	3.104	4.895

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

3.2 制焦温度和压力对反应动力学的影响

由热重曲线在不同转化率 α 下,可以通过对时间 t 求导,得到对应的反应速率 $d\alpha/dt$。在 900 ℃下对常压下不同终温制得煤焦的气化反应测试,观察其不同转化率下的表观反应速率实验值如图 3 所示。所有煤焦的反应速率都随转化率先增大后减小。在转化率小于 20% 的范围内,随制焦温度升高,表观气化反应速率减小;在转化率超过 20% 后,1 400 ℃焦样的反应速率超过 1 100 ℃焦样,进而在转化率 75% 时超过 1 050 ℃焦样。如果以 50% 转化率作为平均指标,则反应活性随常压制焦温度的变化排序为 1 000>1 050>1 400>1 100 ℃。

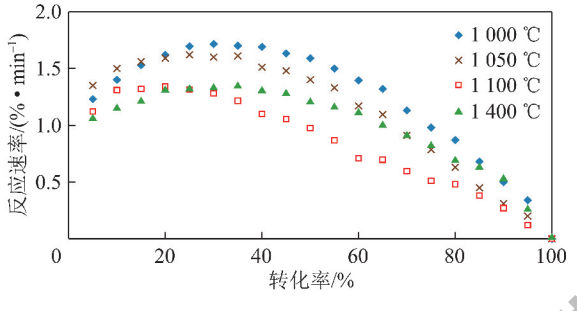


图 3 不同制焦终温样品的反应速率随制转化率的变化

Fig. 3 Change of reaction rate with conversion rate by samples with different coking-make temperature

对于 1 100 ℃下不同压力制得的煤焦,在 900 ℃下的气化反应,其不同转化率下的表观反应速率实验值如图 4 所示。可见各工况下的反应速率都随转化率先增大后减小,最大值在 30% 转化率附近。在几乎所有转化率下,随制焦压力的升高,表观气化反应速率增大,包括前文 50% 转化率下的变化趋势。

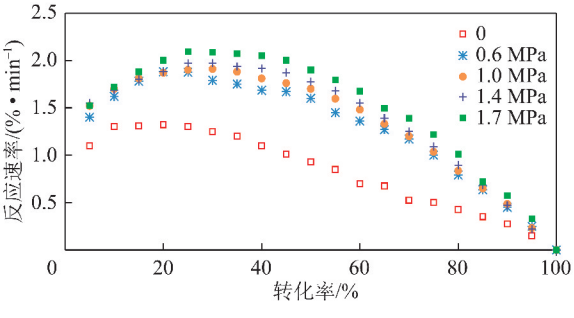


图 4 不同制焦压力样品的反应速率随制转化率的变化

Fig. 4 Change of reaction rate with conversion rate by samples with different coking-make pressure

3.3 高温高压下煤焦气化反应中内扩散影响的预测

气化炉内的反应往往在 1 200 ~ 1 400 ℃甚至更高,此时气化反应速率很快,扩散的过程与气化反应过程难以分离,实验室条件下难以直接测量真实的结果[3],而对于真实情况的模拟也需要精确的反应速率数据[11-12]。为了得到本征化学反应速率,首先在较低的温度下(动力学控制区)进行热重实验,求出动力学参数再外推到高温区间。

本征反应速率和扩散速率的相对强弱可以用 Thiele 模数 Φ 描述。Thiele 模数 Φ 可以反映孔结构通过气体扩散作用对气化表观反应速率的影响程度。Thiele 模数 Φ 越大,内效率因子 η 越小。Φ<0.4 时,η 接近于 1,内扩散的影响可以忽略,表明此时的表观反应速率接近于本征反应速率。对于煤焦这种近球形颗粒,可以用式(3)求取[13]:

$$\Phi = \frac{d_p}{6}\sqrt{\frac{n+1}{2}\frac{RT\rho_c k_{app}\exp(-E_a/RT)p_A^{n-1}}{M_c D_e}} \tag{3}$$

把式(1),(2)代入式(3),对于在反应动力学控制区时(n=0):

$$\Phi = \frac{d_p}{6}\sqrt{\frac{RT\rho_c r'}{2(1-\alpha)p_A M_c D_e}} \tag{4}$$

式中,n 为本征反应级数;R 为通用气体常数;T 为开尔文温度;ρ_c 为固体颗粒密度;p_A 为气体压力;M_c 为碳的相对原子质量;D_e 为综合扩散系数;r'为本征反应速率。

合扩散系数可以通过以下公式求取:

$$D_e = \frac{\varepsilon^2}{1/D_{KA} + 1/D_{AB}} \tag{5}$$

式中,ε 为孔隙率,对于单一孔径,ε=1;D_{KA} 为努森扩散系数,用于计算较小孔(孔径小于 0.3λ 分子自由程)扩散:

$$D_{KA} = 97\frac{d}{2}\sqrt{\frac{T}{M_A}} \tag{6}$$

其中,D_{AB} 为分子扩散系数,用于计算较大孔(孔径小于 3λ 分子自由程)扩散,可以采用 Hirschfelder, Bird, Spotz 公式[14]进行计算:

$$D_{AB} = \frac{0.001\,858T^{3/2}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}(\mathrm{cm^2/s}) \tag{7}$$

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2 \tag{8}$$

式中,d 为平均孔径;M_A 和 M_B 为 CO_2 和 CO 的摩尔质量;σ_{AB} 为平均碰撞直径,10^{-10} m;P 为总压力,atm;Ω_D 为无量纲碰撞积分;若无特殊说明,参数单位默认是 SI 制。

表 5[15]为用于计算的参数值。

由本征反应速率和综合扩散系数可求出 Thiele 模数 Φ,验证何种制焦条件制得的煤焦在相应条件下气化反应会进入扩散控制区。因为大孔占孔容积的大部分,平均孔径(百纳米数量级)远大于微孔孔径,然而微孔是比表面积的主体,因此按平均孔径估算 Thiele 模数会忽略大量微孔的作用,不甚合理,因

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

此应特别针对微孔段进行估算。可选取直径 1.5 nm 和直径 12 nm 为微孔段特征点,以计算扩散系数和 Thiele 模数。

表 5　计算综合扩散系数和 Thiele 模数的参数值[15]

Table 5　Values of parameters for calculation[15]

参数	单位	数值
R	J/(mol·K)	8.314
ρ_c	kg/m^3	1 200
M_c	kg/mol	0.012
M_A	g/mol	44
M_B	g/mol	28
σ_A	10^{-10} m	3.941
σ_B	10^{-10} m	3.690
Ω_D^*	1	0.73

注:* 表示 Ω_D 随温度变化,但变化不大,在 1 273 ~ 1 673 K 内,经计算所取参数值误差小于 2.5%。

为了接近气化炉内高温高压的反应条件和简化研究,假设反应总压(P)等于制焦表压,CO_2 的分压为总压的 20%($p_A = 0.2P$),采用表 3 中动力学数据,推算到 1 000 ~ 1 400 ℃的反应速率 r',并且假设反应率为 50%($\alpha = 0.5$)。表 6 为外推计算得到的反应速率(单位换算成 SI 制便于计算),随温度升高反应速率增大。

通过式(4) ~ (8)可以得到,不同反应压力下(反应压力与制焦表压相等),1 000 ~ 1 400 ℃的 Thiele 模数,结果见表 7,8。其中表 7 为对 1.5 nm 孔径的计算结果,表 8 为对 12 nm 孔径的计算结果。

由表 7 和表 8 可知,对于同一孔径,随反应温度升高,Thiele 模数逐渐增大,表观反应从动力学控制区域逐渐进入内扩散影响过渡区域;增大反应压力(CO_2 分压)可以使 Thiele 模数减小。增大制焦压力能够使煤焦气化反应的 Thiele 模数减小,使表观反应进入动力学控制区域,而制焦温度对 Thiele 模数影响较小,无明显规律。

表 6　通过外推得到的反应速率

Table 6　Reaction rate from extrapolation

制焦温度/℃	制焦表压/MPa	计算得到的反应速率 r'/s^{-1}				
		1 000 ℃	1 100 ℃	1 200 ℃	1 300 ℃	1 400 ℃
1 000	0	0.001 6	0.007 9	0.030 6	0.100 1	0.283 7
1 050	0	0.001 5	0.007 5	0.029 9	0.099 8	0.288 1
1 100	0	0.001 3	0.007 4	0.033 2	0.123 3	0.392 0
1 400	0	0.001 3	0.006 6	0.026 9	0.091 7	0.269 6
1 100	0.6	0.001 6	0.007 5	0.028 0	0.088 7	0.244 7
1 100	0.7	0.001 7	0.007 9	0.029 7	0.094 6	0.262 0
1 100	1.0	0.001 8	0.008 4	0.031 5	0.100 3	0.277 8
1 100	1.4	0.002 1	0.011 6	0.050 3	0.181 3	0.560 7
1 100	1.7	0.001 9	0.008 9	0.033 2	0.105 0	0.289 7

表 7　高温高压下的 Thiele 模数(以 1.5 nm 孔径计算)

Table 7　Values of Thiele modulus at high temperature and pressure (from 1.5 nm pore)

制焦温度/℃	制焦表压,反应压力/MPa	Thiele 模数 Φ				
		1 000 ℃	1 100 ℃	1 200 ℃	1 300 ℃	1 400 ℃
1 000	0	0.056	0.124	0.249	**0.457**	**0.782**
1 050	0	0.054	0.121	0.246	**0.457**	**0.788**
1 100	0	0.049	0.120	0.259	**0.508**	**0.919**
1 400	0	0.050	0.114	0.233	**0.438**	**0.762**
1 100	0.6	0.051	0.111	0.219	0.395	**0.666**
1 100	0.7	0.048	0.106	0.209	0.378	**0.639**
1 100	1.0	0.042	0.091	0.180	0.326	**0.552**
1 100	1.4	0.038	0.091	0.193	0.372	**0.664**
1 100	1.7	0.033	0.073	0.143	0.258	**0.434**

注:表中加粗数字为 Φ>0.4 的数据,反应压力与制焦表压相同。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

表 8 高温高压下的 Thiele 模数(以 12 nm 孔径计算)

Table 8 Values of Thiele modulus at high temperature and pressure (from 12 nm pore)

制焦温度/℃	制焦表压,反应压力/MPa	Thiele 模数 Φ				
		1 000 ℃	1 100 ℃	1 200 ℃	1 300 ℃	1 400 ℃
1 000	0	0.020	0.044	0.089	0.163	0.278
1 050	0	0.019	0.043	0.088	0.162	0.280
1 100	0	0.018	0.043	0.092	0.181	0.327
1 400	0	0.018	0.040	0.083	0.156	0.271
1 100	0.6	0.019	0.041	0.080	0.145	0.244
1 100	0.7	0.018	0.039	0.077	0.140	0.235
1 100	1.0	0.016	0.034	0.068	0.122	0.206
1 100	1.4	0.015	0.035	0.074	0.142	0.253
1 100	1.7	0.013	0.028	0.056	0.100	0.168

对于不同孔径,孔径越小,Thiele 模数越大,反应越容易从动力学控制区域进入内扩散影响过渡区域。对于 1.5 nm 孔径,温度大于 1 200 ℃开始进去内扩散影响过渡区域(Thiele 模数 Φ>0.4),而对于 12 nm 孔径,温度大于 1 400 ℃才可能进入内扩散影响过渡区域。随反应压力增大,Thiele 模数渐渐变小。由式(4)可知,二氧化碳分压和反应速率对 Thiele 模数影响比较大,且作用相反。

如果将不同孔径段的 Thiele 模数分别以该段的特征孔径计算,以此判断该段是否进入内扩散影响过渡区域(Φ>0.4)。然后以该孔径段的比表面积占总表面积的比例来评估温度和压力对整体反应的影响。如果以 1.5 nm 的特征孔径代表 2 nm 以下孔径范围,以 12 nm 的特征孔径代表 10 ~ 14 nm 孔径范围,计算这段在比表面积中所占的比重,见表 9,10。

表 9 2 nm 以下孔径范围比表面积所占比重

Table 9 Ratio of specific surface area for the pores below 2 nm

制焦温度 T/℃	制焦表压 P/MPa	2 nm 以下比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	全段比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	本段所占比重
1 100	0	0.492	1.739	0.283
1 100	0.7	0.287	1.159	0.247
1 100	1.0	0.220	1.020	0.216
1 100	1.7	0.022	0.234	0.093

由表 9,10 可以看出,随制焦压力的升高,孔径 2 nm 以下的比表面积减小,而孔径 10 ~ 14 nm 的比表面积有增大的趋势,即制焦压力升高,Thiele 模数 Φ>0.4 的比表面积减少。煤焦中小于 2 nm 的比表面积比例小于 30%,而中孔和大孔占了更大的比例,对表观反应贡献更大,计算整体 Thiele 模数时,所占权重更大。由表 8,9 可知,随制焦压力和反应压力的升高,整体反应的 Thiele 模数减小,在相同反应温度下,表观反应更可能在动力学控制区域。

表 10 10 ~ 14 nm 孔径范围比表面积所占比重

Table 10 Ratio of specific surface area for the pores between 10 and 14 nm

制焦温度 T/℃	制焦表压 P/MPa	10 ~ 14 nm 段比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	全段比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	本段所占比重
1 100	0	0.099	1.739	0.057
1 100	0.7	0.067	1.159	0.057
1 100	1.0	0.092	1.020	0.091
1 100	1.7	0.015	0.234	0.066

4 结 论

(1)常压下制得的煤焦,随制焦终温上升,煤焦的表观气化反应速率减小。在制焦终温 1 100 ℃下制得的煤焦,随制焦压力上升,煤焦表观气化反应速率增大。各工况下,所有煤焦的反应速率都随转化率先增大后减小,最大值在 30% 转化率附近。

(2)本征反应速率和扩散速率的相对强弱可以用 Thiele 模数描述。对于同一孔径,随反应温度升高,Thiele 模数逐渐增大,表观反应从动力学控制区域逐渐进入内扩散影响过渡区域;增大反应压力可以使 Thiele 模数减小。增大制焦压力能够使煤焦气化反应的 Thiele 模数减小,使表观反应进入动力学控制区域,而制焦温度对 Thiele 模数影响较小,无明显规律。

(3)孔径越小,Thiele 模数越大,反应越容易从动力学控制区域进入内扩散影响过渡区域。对于 1.5 nm 孔径,温度大于 1 200 ℃开始进入内扩散影响过渡区域(Thiele 模数 Φ>0.4),而对于 12 nm 孔径,温度大于 1 400 ℃才可能进入内扩散影响过渡区域。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

(4)随制焦压力的升高,Thiele 模数 Φ>0.4 的比表面积比例减少。随制焦压力的升高,整体反应的 Thiele 模数减小,在相同反应温度下,表观反应更可能在动力学控制区域。

参考文献(References):

[1] Chen W, Xu R. Clean coal technology development in China[J]. Energy Policy, 2010, 38(5): 2123-2130.

[2] Smith K L, Smoot L D, Fletcher T H, et al. The structure and reaction processes of coal[M]. New York: Springer Press, 1994.

[3] 王明敏,张建胜,岳光溪,等. 煤焦与水蒸气的气化实验及表观反应动力学分析[J]. 中国电机工程学报,2008,28(5):34-38.
Wang Mingmin, Zhang Jiansheng, Yue Guangxi, et al. Experimental study and apparent reaction kinetics analysis on the char-steam gasification[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(5): 34-38.

[4] 郝添翼,王冠宇,张建胜,等. 加压条件下高升温速率的煤焦制备方法[J]. 煤炭转化,2014,37(2):91-96.
Hao Tianyi, Wang Guanyu, Zhang Jiansheng, et al. Methods of preparing coal char at high heating rate under pressurized condition [J]. Coal Conversion, 2014, 37(2): 91-96.

[5] Cai H, Güell A J, Chatzakis I N, et al. Combustion reactivity and morphological change in coal chars: Effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure[J]. Fuel, 1996, 75(1): 15-24.

[6] 杨海平,陈汉平,鞠付栋,等. 典型煤种加压热解与气化实验研究[J]. 中国电机工程学报,2007,27(26):18-22.
Yang Haiping, Chen Hanping, Ju Fudong, et al. Study on pressurized pyrolysis and gasification of Chinese typical coal samples[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(26): 18-22.

[7] Lee C W, Jenkins R G, Schobert H H. Structure and reactivity of char from elevated pressure pyrolysis of Illinois No. 6 bituminous coal[J]. Energy & Fuels, 1992, 6(1): 40-47.

[8] Roberts D G, Harris D J. Char gasification with O_2, CO_2, and H_2O: Effects of pressure on intrinsic reaction kinetics[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(2): 483-489.

[9] 温雨鑫,徐祥,肖云汉. 热解条件对煤焦孔结构和反应性的影响[J]. 中国电机工程学报,2013,33(29):63-68.
Wen Yuxin, Xu Xiang, Xiao Yunhan. Effects of pyrolysis conditions on the pore structure and reactivity of chars[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(29): 63-68.

[10] 孙锐,廖坚,Kelebopile Leungo,等. 等温热重分析法对煤焦反应动力学特性研究[J]. 煤炭转化,2010,33(2):57-63.
Sun Rui, Liao Jian, Kelebopile Leungo, et al. Study on char oxidation reactivity by isothermal thermogravimetric method[J]. Coal Conversion, 2010, 33(2): 57-63.

[11] 刘臻,管清亮,张建胜,等. 煤气化数值模拟中湍流气相反应模型的比较研究[J]. 煤炭学报,2016,41(10):2520-2526.
Liu Zhen, Guan Qingliang, Zhang Jiansheng, et al. Comparison study on three turbulence-chemistry interaction models in numerical simulation of coal gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(10): 2520-2526.

[12] 李振山,张志,陈登高,等. 煤粉燃烧中 NO_x 的预测:模型开发及 Fluent 实现[J]. 煤炭学报,2016,41(10):2426-2433.
Li Zhenshan, Zhang Zhi, Chen Denggao, et al. Prediction of NO_x during pulverized coal combustion: part 1-Model development and its implementation with Fluent[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(10): 2426-2433.

[13] 林善俊,周志杰,霍威,等. 内扩散对煤和石油焦水蒸气气化反应性能的影响[J]. 燃料化学学报,2014,42(8):905-912.
Lin Shanjun, Zhou Zhijie, Huo Wei, et al. Effect of internal diffusion on steam gasification reactivity of coal and petroleum coke[J]. J. Fuel Chem. Technol., 2014, 42(8): 905-912.

[14] Welty J, Wicks C E, Rorrer G L, et al. Fundamentals of momentum, heat and mass transfer, 5th Edition[M]. New York: Wiley, 2007.

[15] Poling B, Prausnitz J, Connell J O. The properties of gases and liquids, 5th Edition[M]. New York: McGrawHill, 2000.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net