

文章编号: 0253-2409(2014)08-0905-08

内扩散对煤和石油焦水蒸气气化反应性能的影响

林善俊, 周志杰, 霍 威, 丁 路, 于广锁

(华东理工大学 煤气化及能源化工教育部重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 以内蒙褐煤、神府烟煤、遵义无烟煤和石油焦为研究对象, 借助热重分析仪, 进行了水蒸气气化动力学研究, 得到了4种样品焦的本征动力学方程, 分析了水蒸气分压和粒径对气化反应的影响。基于幂函数模型得到的动力学参数, 结合气固催化理论, 提出了计算内扩散效率因子(η)的方法。计算效率因子(η_{cal})和实验效率因子(η_{exp})的对比结果表明, 使用该方法得到的内扩散效率因子可以用于定量评估水蒸气气化反应中内扩散过程的影响程度。

关键词: 气化反应性; 水蒸气; 内扩散; Thiele 模数; 效率因子

中图分类号: TQ541 **文献标识码:** A

Effect of internal diffusion on steam gasification reactivity of coal and petroleum coke

LIN Shan-jun, ZHOU Zhi-jie, HUO Wei, DING Lu, YU Guang-suo

(Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The steam gasification experiments with Neimeng lignite, Shenfu bituminous coal, Zunyi anthracite and a petroleum coke were conducted in a thermogravimetric analyzer (TGA) to study the intrinsic kinetics and the macrokinetics with the effects of particle size. By virtue of gas-solid catalysis theory, a method to calculate the internal effective factor was proposed based on the kinetic parameters derived from the nth-order equation. The comparison between calculated and experimental effective factors shows that the method is better to calculate the internal effective factor for quantificationally estimating the effect of internal diffusion on steam gasification.

Key words: gasification reactivity; steam; internal diffusion; Thiele modulus; effective factor

煤气化技术是煤炭清洁高效利用的核心技术, 已经在世界各国得到了广泛的实验研究和工业运用。煤气化动力学作为煤气化技术的基础, 其研究的深入与否, 直接影响到煤的洁净转化和利用, 掌握各种因素对煤气化反应的影响并建立准确的动力学模型, 对解决煤气化技术面临的一些问题具有重要意义。

气化速率受许多过程变量的影响, 如煤焦颗粒粒径和粒径分布、煤焦的孔隙率、煤焦的矿物质含量、温度和气化剂分压等。此外, 物理效应如气体扩散、热量传递如果没有合理地考虑在内的话, 就会得到不完善的速率表达式^[1]。随着现代煤化工的快速发展, 大型气流床煤气化技术以其转化效率高、处理能力大、环境友好等突出优点获得了广泛应用。工业级气流床气化炉通常在较高的反应温度(1 200 ~ 1 600 °C)和反应压力(2.0 ~ 8.0 MPa)下进行, 此时扩散过程的影响更为显著。因此, 研究扩散过程对气化反应的影响具有重要意义。

扩散过程作为煤气化反应的一个重要影响因素, 世界各国的一些学者对此进行了相关的研究。Ollero 等^[1]和 Gómez-Barea 等^[2~4]使用橄榄渣制备的样品焦研究了扩散过程对二氧化碳气化反应的影响, 并提出了相关的动力学模型。Kajitani 等^[5]使用加压滴管炉进行了高温(1 200 ~ 1 400 °C)、高压(0.5 ~ 1.0 MPa)下4种烟煤的二氧化碳气化实验, 分别使用幂函数动力学方程和 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程并结合随机孔模型对内扩散控制区的气化速率进行了拟合。Paviet 等^[6]在管式炉上分别进行了等温动力学控制和存在内扩散效应的木质焦水蒸气气化实验, 并提出了一种反应—扩散模型。Roberts 等^[7]利用固定床反应器和热重分析仪在有内扩散阻力的条件下进行了澳大利亚热煤焦-CO₂ 气化实验, 研究了温度、二氧化碳分压和总压对气化反应的影响。吴诗勇等^[8]在热天平上采用等温热重法研究了反应温度、热解终温和热解速率对快速和慢速热解焦二氧化碳气化反应性能的

收稿日期: 2014-01-15; 修回日期: 2014-03-28。

基金项目: 国家自然科学基金(21376081); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2011AA050106)。

联系作者: 周志杰, Tel: 021-64252974, Fax: 021-64251312, E-mail: zzj@ecust.edu.cn。

影响,发现高碳转化率的条件下,高温(1 300 ~ 1 400 ℃)气化反应过程以扩散控制步骤为主。乌晓江等^[9]在高温热天平上进行了1 100 ~ 1 400 ℃的煤焦-CO₂和煤焦-水蒸气气化反应性能的实验研究,发现初始气化速率明显表现出高温区域的扩散控制和低温区域的化学反应控制。吴加奇等^[10]在热天平上采用等温热重法研究了加入不同比例粗渣的煤焦在反应温度900 ~ 1 380 ℃的气化反应性能,发现气化初期反应速率根据粗渣熔融流动温度也可以分为低温区域的化学反应控制和高温区域的扩散控制。胡世磊等^[11]基于文献^[9]的实验数据,发现对于低灰熔点煤种在高温条件下的初始气化速率,在随机孔模型中考虑内扩散的影响后,拟合效果得到了改善。Mani 等^[12]在热重分析仪上进行了麦秸秆焦二氧化碳气化实验,发现在较高的温度和粗颗粒样品焦的条件下内扩散的影响显著。

在有关扩散对气化反应影响的研究中,研究生物质的居多,对煤的扩散研究还不够系统,且实验研究所使用的气化剂主要为二氧化碳。由于工业气化

炉中煤与水蒸气的反应不可忽视,因此,有必要深入地研究扩散过程对煤-水蒸气气化反应性的影响。

研究通过实验确定煤和石油焦所制备的样品焦的本征动力学方程,在所得动力学参数的基础上计算内扩散效率因子,以评估内扩散过程对气化反应的影响程度,从而为煤气化反应过程的数值模拟提供一定的基础数据支持和指导意义。

1 实验部分

1.1 焦样制备

选用内蒙褐煤(NM)、神府烟煤(SF)、遵义无烟煤(ZY)以及来自中国石化上海高桥分公司的石油焦(PC)为研究对象。样品焦的制备在氮气气氛下进行,首先将样品温度升高到850 ℃,再恒温30 min,确保样品完全热解。待样品焦冷却至室温后,将所制得的样品焦取出。通过筛分得到不同粒径范围(< 40、~ 100、~ 250 以及 ~ 500 μm)的样品焦,通过马尔文2000激光粒径分析仪得到样品焦的体积平均粒径。4种样品焦的工业分析和元素分析见表1,4种样品焦的体积平均粒径见表2。

表 1 样品焦的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of char samples

Char sample	Proximate analysis w _d /%			Ultimate analysis w _{daf} /%				
	V	FC	A	C	H	N	S	O
NM	7.15	68.99	23.86	92.91	1.02	1.71	1.26	3.10
SF	8.60	81.33	10.07	95.96	1.02	1.40	0.40	1.22
ZY	5.50	73.48	21.02	96.11	0.95	1.68	1.04	0.22
PC	4.11	90.86	5.03	95.95	0.73	1.19	2.08	0.05

表 2 样品焦的体积平均粒径

Table 2 Volume average particle size of char samples

Size fraction	Volume average particle size d/μm			
	NM	SF	ZY	PC
<40 μm	29	27	34	26
~ 100 μm	102	109	—	—
~ 250 μm	271	280	230	236
~ 500 μm	—	—	473	488

1.2 气化实验

气化实验在德国 NETZSCH 公司的 STA 449 F3 差热-热重分析仪上进行,气化装置结构示意图见图1。

气化实验时,样品焦的质量控制在7 mg左右,实验过程由计算机程序控制。在室温下,以

25 ℃/min的速率将温度上升到指定的气化温度(850 ~ 1 100 ℃);达到指定的气化温度后,通水蒸气(流量:80 mL/min),恒温一定的时间直至样品焦气化完全。

实验在常压下进行,预实验中已经消除了外扩散的影响。为了评估内扩散对样品焦-水蒸气气化反应的影响,对4种样品焦分别进行了两套实验。一套实验用于测定本征反应速率,选用细颗粒(< 40 μm)的样品焦,分别在不同温度(850 ~ 925 ℃)、不同水蒸气分压(0.1、0.05和0.025 MPa)下进行。另一套实验用于评估内扩散的影响,分别选用两种粗颗粒(100 ~ 500 μm)的样品焦,在不同气化温度(850 ~ 1 100 ℃)下进行。

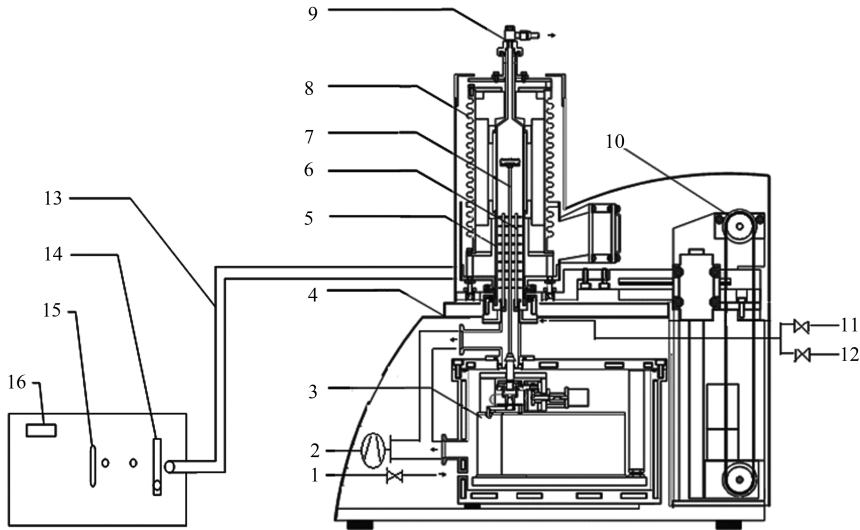


图 1 STA 449 F3 差热-热重分析仪示意图

Figure 1 STA 449 F3 TG-DSC thermal analyzer

1: protective gas (N₂); 2: vacuum system; 3: balance; 4: protective sleeve; 5: protector tube; 6: cooling fin; 7: sample holder; 8: furnace; 9: gas outlet; 10: lifting appliance; 11: gas circuit (N₂); 12: gas circuit (CO₂); 13: heat insulation sleeve tube; 14: rotameter (N₂); 15: liquid level display interface (H₂O); 16: flow rate display interface(H₂O)

1.3 实验分析方法

气化实验中,电脑在线记录样品的质量随时间的变化。通过对实验数据的处理获得不同时刻样品焦的转化率,继而通过求转化率对时间的导数获得样品焦的气化速率。具体计算步骤如下:

计算每一时刻对应的转化率 $x_i = (w_0 - w_i) / (w_0 - w_{ash})$, 其中, w_0 为样品焦气化时的初始质量, w_i 为某一时刻样品焦的质量, w_{ash} 为灰分质量。

利用 $x_i - t$ 的数据, 获得 $x_i - t$ 曲线, 对曲线求一阶导数, 得到 $dx_i / dt - t$ 的数据, 即每一时刻所对应的气化速率。

对于细颗粒样品焦, 通过改变温度和水蒸气分压获得不同条件下的实验数据, 研究采用幂函数模型进行拟合。由于反应初期, 固体结构基本一致, 因此, 研究的气化速率采用初始气化速率, 则有:

$$r_0 = k_0 \exp(-E_a / RT) p_{H_2O}^n \tag{1}$$

对式(1)左右两边取对数, 得到:

$$\ln(r_0) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} + n \ln(p_{H_2O}) \tag{2}$$

式中, 自变量取 $\frac{1}{T}$ 、 $\ln(p_{H_2O})$, 因变量取 $\ln(r_0)$ 。将细颗粒样品焦的实验数据采用式(2)进行拟合, 可以得到反应级数 n , 通过计算可以进一步得到指前因子 k_0 、活化能 E_a 。

对于粗颗粒样品焦的实验数据, 可以通过内扩散效率因子来表征内扩散过程的影响程度。如式(3)所示, 在气固催化理论中球形颗粒的内扩散效

率因子计算式中引入了由 Hong 等^[13] 推导得到的校正因子 f_c 。式(4)和式(5)分别是校正因子 f_c 和西勒模数 Φ 的计算式。

$$\eta = f_c \frac{1}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\Phi)} - \frac{1}{3\Phi} \right) \tag{3}$$

$$f_c = \left(1 + \frac{\sqrt{1/2}}{2\Phi^2 + 1/(2\Phi^2)} \right)^{0.5(1-n)^2} \tag{4}$$

$$\Phi = L \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{k_m C_{As}^{n-1}}{D_{eff}}} = \frac{d_p}{6\sqrt{2}} \sqrt{\frac{n+1}{2} \cdot \frac{R \cdot T \cdot \rho_c \cdot k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot p_{H_2O}^{n-1}}{M_C D_{eff}}} \tag{5}$$

式中, L 是特征长度, n 是本征反应级数, k_m 是本征反应速率常数, d_p 是颗粒直径, R 是通用气体常数, T 是开尔文温度, ρ_c 是固体颗粒密度, k_0 为指前因子, E_a 是活化能, p_{H_2O} 是水蒸气的分压, M_C 为碳的相对原子质量, D_{eff} 是有效扩散系数。四种样品焦颗粒的形状极不规则, 统一按球形颗粒来处理, 颗粒直径取体积平均粒径。

对于有效扩散系数 D_{eff} 的计算, 在样品焦的气化反应中需要考虑两种扩散: 分子扩散和努森扩散。 D_{eff} 的计算式为^[14]:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau_t} \frac{1}{1/D_b + 1/D_{Kn}} \tag{6}$$

式中, ε 为催化剂颗粒的孔隙率, τ_t 为曲折因子; 对于典型的吸附剂, ε 和 τ_t 这两个参数的作用是使得扩散系数降低一个数量级^[15]。在缺少其他信

息的情况下,近似可以取 $\varepsilon/\tau_t=0.1$ 。由于煤和石油焦的结构复杂, ε 和 τ_t 的数值不太容易获取,出于评估的目的,研究中取 $\varepsilon/\tau_t=0.1$ 。 D_b 为分子扩散系数, D_{k_n} 为努森扩散系数。孔隙率和曲折因子主要取决于样品焦的孔结构和物理性质。由于反应过程中样品焦的自身结构会发生改变,导致孔隙率和曲折因子也会随之变化,努森扩散可以看成是无限大的^[4]。因此,更简单的计算有效扩散系数的经验式可以表示为:

$$D_{\text{eff}}=\frac{\varepsilon}{\tau_t}D_{\text{H}_2\text{O}}$$

(7)

式中, $D_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水蒸气的分子扩散系数。水蒸气和氮气二元混合气体的扩散系数在常压、298.15 K 时为 $2.178\times10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ ^[16]。由于二元混合气体的扩散系数与热力学温度的 1.75 次方成正比^[14],所以可得:

$$D_{\text{H}_2\text{O}}=2.178\times10^{-5}(T/298.15)^{1.75}(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$$

(8)

实验中得到的内扩散效率因子定义为:

$$\eta_{\text{exp}}=\frac{r_0}{r_{\text{iso}}}$$

(9)

式中, r_0 为实际过程的气化速率, r_{iso} 为不存在内扩散阻力时的气化速率。研究中的 r_{iso} 可以通过拟合得到的本征动力学方程求取。

2 结果与讨论

2.1 本征动力学方程

煤焦气化反应受到气固边界层外扩散阻力的影响。通过增大气化剂流量,能够消除外扩散过程对气化速率的影响^[17]。研究是在外扩散过程可以忽略的条件下进行的。此外,对于煤焦气化反应来说,反应不仅在颗粒外表面进行,同时气化剂通过颗粒的内孔边向内扩散,边进行反应。通过减小粒径可以消除内扩散的影响^[17]。研究选用极细的颗粒,得到了消除内扩散影响时的实验数据。

使用式(2)对细颗粒样品焦的初始气化速率进行拟合,得到了 4 种原样制备的样品焦的本征动力学方程。

内蒙褐煤:

$$r_0=3.29\times10^4\exp(\frac{-108\,578.3}{RT})p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.33}$$

(10)

神府烟煤:

$$r_0=1.93\times10^6\exp(\frac{-150\,750.3}{RT})p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.35}$$

(11)

遵义无烟煤:

$$r_0=7.25\times10^7\exp(\frac{-187\,956.8}{RT})p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.52}$$

(12)

石油焦:

$$r_0=6.79\times10^6\exp(\frac{-171\,989.3}{RT})p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.77}$$

(13)

4 种样品焦的动力学参数与相关系数 R^2 见表 3。总体来说,动力学方程的拟合程度较好。在这 4 种样品焦中,NM 煤焦的活化能最低,为 108.6 kJ/mol;ZY 煤焦最高,为 188.0 kJ/mol。在本次实验中,4 种样品焦的活化能顺序为:NM < SF < PC < ZY。

表 3 样品焦的动力学参数与相关系数

Table 3 Kinetic parameters

and correlation coefficient of char gasification

Char	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	n	$\ln(k_0^*)$	R^2
NM	108.6	0.33	10.40	0.97
SF	150.8	0.35	14.47	0.96
ZY	188.0	0.52	18.10	0.98
PC	172.0	0.77	15.73	0.93

*: k_0 unit: $\text{s}^{-1}\cdot(\text{MPa})^{-n}$

2.2 水蒸气分压和粒径对气化反应的影响

表 4 为不同温度、不同水蒸气分压下 4 种细颗粒样品焦的初始气化速率。由表 4 可知,随着水蒸气分压的增加,同一气化温度下样品焦的初始气化速率均随之增加。在总压一定的情况下,随着水蒸气分压的提高,在样品焦表面参与反应的水蒸气分子随之增加,因此,初始气化速率随之上升。此外,由相近条件下四种样品焦的初始气化速率值可以得出,NM 煤焦的气化反应性最高,PC 焦的气化反应性最低。

表 5 为 3 种煤焦的初始气化速率,表 6 为 PC 焦的初始气化速率。由表 5、表 6 可以看出,粒径越小的煤焦,在同一温度下初始气化速率越大。随着粒径的增大,水蒸气在颗粒内孔中的扩散阻力逐渐增大,内扩散的影响也更加严重,因此,初始气化速率随之下降。

2.3 Thiele 模数和内扩散效率因子

在低温(850 ~ 925 ℃)下由细颗粒样品焦(< 40 μm)得到的 Thiele 模数和计算效率因子见表 7。

由表 7 可知,低温(850 ~ 925 ℃)下,4 种细颗粒样品焦的 Thiele 模数都低于 0.4,计算效率因子均接近于 1,说明低温细颗粒条件下所进行的气化反应处于化学反应控制区域^[18],可以近似看成是本征化学反应。通过对 Thiele 模数和计算效率因子的观察可以发现,在 4 种样品焦中,PC 焦由于其较低的反应性,相比其他 3 种样品焦来说,在实验条件下更

接近于本征反应过程。

表 4 细颗粒样品焦的初始气化速率
Table 4 Initial gasification rate of fine-grain char samples

Char	Initial rate of gasification /s ⁻¹			
	850 ℃	875 ℃	900 ℃	925 ℃
0.025 MPa (steam partial pressure)				
NM	0.081	0.121	0.135	0.121
SF	0.044	0.086	0.110	0.133
ZY	0.019	0.029	0.049	0.069
PC	0.004	0.007	0.009	0.013
0.05 MPa (steam partial pressure)				
NM	0.110	0.152	0.181	0.237
SF	0.063	0.105	0.138	0.181
ZY	0.025	0.040	0.072	0.090
PC	0.005	0.011	0.014	0.017
0.1 MPa (steam partial pressure)				
NM	0.138	0.176	0.167	0.270
SF	0.089	0.118	0.161	0.226
ZY	0.045	0.060	0.094	0.134
PC	0.010	0.023	0.024	0.039

表 5 煤焦的初始气化速率
Table 5 Initial gasification rate of three coal chars

Temperature t/℃	Initial rate of gasification /s ⁻¹								
	NM			SF			ZY		
	29 μm	102 μm	271 μm	27 μm	109 μm	280 μm	34 μm	230 μm	473 μm
850	0.138	0.103	0.053	0.089	0.039	0.034	0.034	0.024	0.014
875	0.176	0.119	0.059	0.118	0.092	0.039	0.060	0.030	0.017
900	0.167	0.137	0.061	0.161	0.126	0.053	0.094	0.038	0.022
925	0.270	0.169	0.076	0.226	0.147	0.070	0.134	0.047	0.028
950	—	0.193	0.094	—	0.166	0.092	—	0.065	0.031
1 000	—	0.278	0.107	—	0.261	0.118	—	0.086	0.050
1 050	—	0.350	0.139	—	0.317	0.170	—	0.138	0.068
1 100	—	0.407	0.175	—	0.399	0.176	—	0.174	0.097

表 6 石油焦热解样品的初始气化速率
Table 6 Initial gasification rate of petroleum coke char

Temperature t/℃	Initial reaction rate /s ⁻¹		
	26 μm	236 μm	488 μm
850	0.010	0.009	0.005
875	0.023	0.012	0.006
900	0.024	0.016	0.008
925	0.039	0.022	0.013
950	—	0.027	0.014
1 000	—	0.037	0.023
1 050	—	0.056	0.033
1 100	—	0.085	0.034

化。由图 2 可知, Thiele 模数随着气化温度的升高而增大。当 $\Phi > 3$ 时, 反应开始进入内扩散控制区^[18]。由图 2 还可知, 对于 ~250 μm 的样品焦颗粒, 当 NM 煤焦气化温度为 897 ℃ 时, Thiele 模数接近于 3, SF 煤焦为 910 ℃, ZY 煤焦为 963 ℃, PC 焦为 1 049 ℃。由此可知, 反应性能越好的煤焦, 随着温度的升高越早进入内扩散控制区, 也更容易受到内扩散阻力的影响。低温(850 ~ 950 ℃) 时, Thiele 模数随温度的升高变化不大, 而当温度超过 950 ℃ 时, Thiele 模数随温度的升高迅速增大, 且粒径越大的样品焦 Thiele 模数所增加的幅度也越大, 说明高温、大颗粒的条件下内扩散对气化过程的影响更加显著。

图 2 为 4 种样品焦的 Thiele 模数随温度的变

表 7 细颗粒样品焦的 Thiele 模数和计算效率因子

Table 7 Thiele modulus and calculated effective factor of fine-grain char samples

$t/^{\circ}\text{C}$	NM		SF		ZY		PC	
	Φ	η_{cal}	Φ	η_{cal}	Φ	η_{cal}	Φ	η_{cal}
850	0.26	0.98	0.19	0.99	0.18	0.99	0.09	1.00
875	0.29	0.98	0.23	0.98	0.22	0.98	0.11	1.00
900	0.33	0.97	0.27	0.98	0.27	0.97	0.13	0.99
925	0.37	0.96	0.31	0.97	0.33	0.95	0.15	0.99

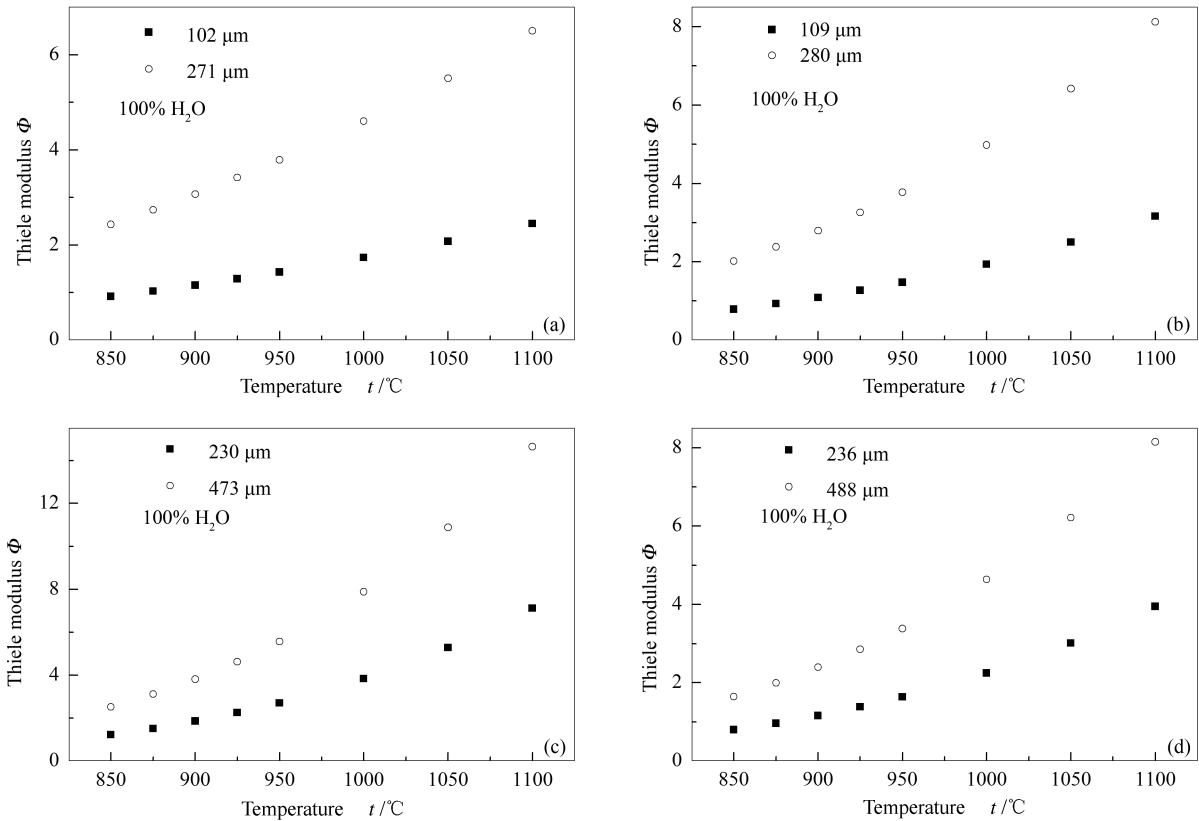


图 2 不同粒径下 Thiele 模数与温度的关系
Figure 2 Variation of Thiele modulus with temperature at different particle sizes
(a): NM char; (b): SF char; (c): ZY char; (d): PC char

图 3 为 4 种样品焦在不同粒径下的内扩散效率因子随温度的变化。由图 3 可知,计算内扩散效率因子的公式对实验效率因子的拟合程度较高。造成一些计算效率因子的数值与实际效率因子存在偏差的原因是煤和石油焦的结构复杂,因此,在计算的过程中对一些结构参数(如样品焦的粒径、孔隙率和曲折因子等)做了近似处理。尽管如此,在工业误差允许的范围内,可以使用本方法估计实验中的内扩散效率因子。

此外,由图 3 还可知,随着温度的升高,内扩散效率因子逐渐降低。低温($<950\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,改变粒径,内扩散效率因子的变化程度较大。随着温度的升高,内扩散效率因子的下降趋势逐渐变缓。温度较

低时,化学反应速率较低,粒径的增大导致内扩散阻力迅速增大,使得内扩散的影响渐趋严重,因而内扩散效率因子不断下降;温度较高时,由于反应即将进入或已经处于内扩散控制区,因此,随着粒径的增大,内扩散效率因子的下降程度不太明显。

图 4 为粒径相近的 4 种样品焦的计算效率因子随气化温度的变化。由图 4 可知,PC 焦的计算效率因子较大,而 NM 焦和 SF 焦的计算效率因子较低,计算效率因子均随气化温度的升高而下降。通过比较同一气化温度下的计算效率因子,可以看出,内扩散过程对气化反应性能较低的样品焦(如 PC 焦)的影响程度较小,对气化反应性能较高的样品焦(如 NM 焦和 SF 焦)影响程度较大。

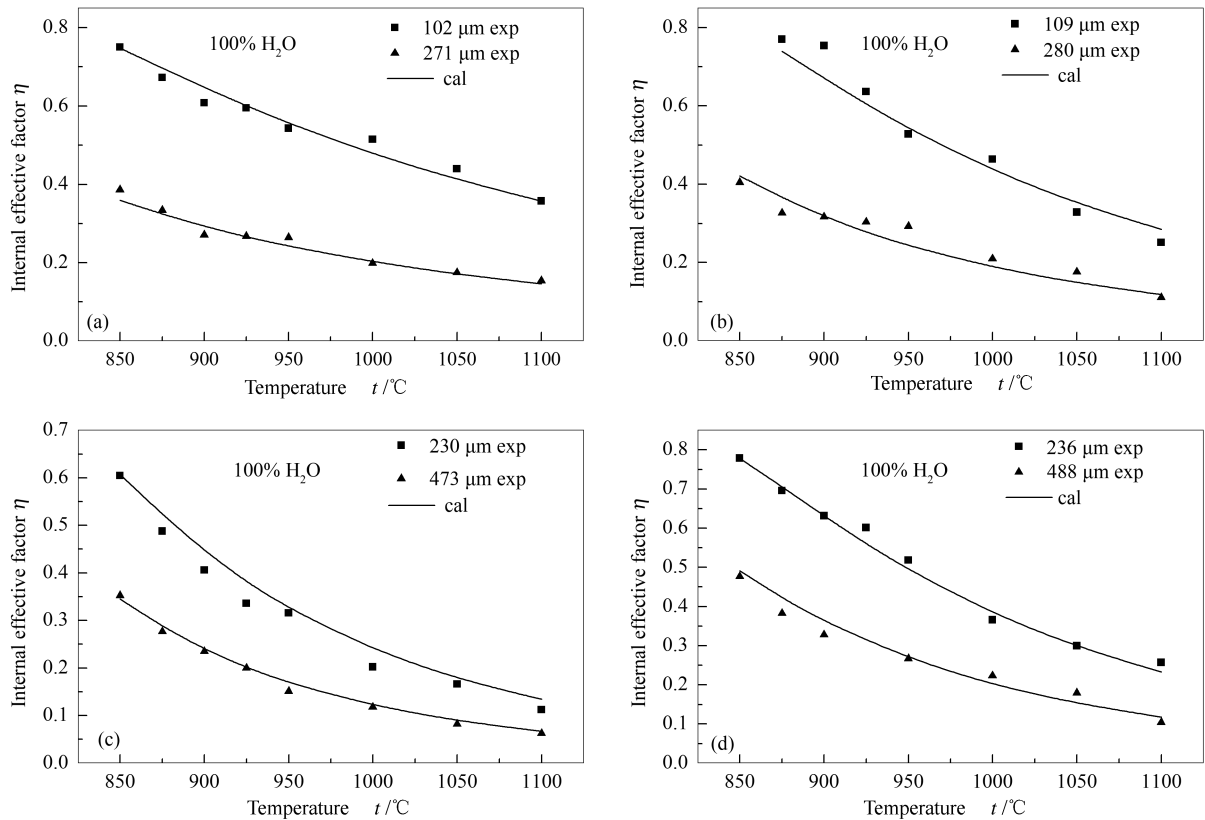


图 3 不同粒径下内扩散效率因子随温度的变化
Figure 3 Variation of internal diffusion effective factor with temperature at different particle sizes
(a): NM char; (b): SF char; (c): ZY char; (d): PC char
exp: experimental; cal: calculated

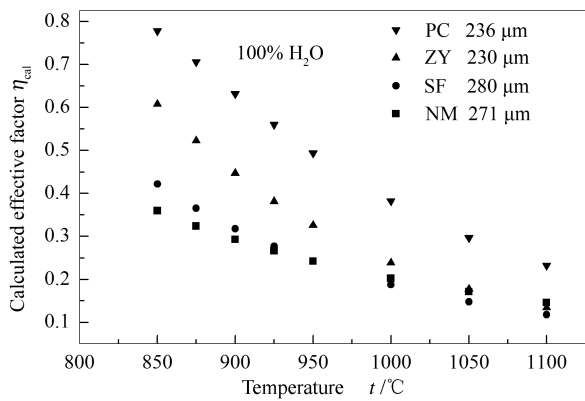


图 4 计算效率因子随温度的变化
Figure 4 Variation of
calculated effective factor with temperature

3 结 论

利用幂函数模型得到了内蒙褐煤、神府烟煤、遵

义无烟煤以及石油焦的本征动力学方程。4 种样品焦的活化能大小顺序为 NM < SF < PC < ZY。反应级数大小顺序为 NM < SF < ZY < PC。

在总压一定的条件下,增大气化剂分压,可以提高样品焦的气化速率。随着粒径的增大,初始气化速率随之降低。

基于幂函数模型得到的动力学参数,结合气固催化理论,提出了计算内扩散效率因子的方法,该方法可以用于定量评估煤和石油焦水蒸气气化反应过程中内扩散的影响程度。

气化反应性能越高的焦样,越容易受到内扩散过程的影响。在高温、大颗粒的条件下,内扩散过程对气化反应的影响较为显著。

参考文献

[1] OLLERO P, SERRERA A, ARJONA R, ALCANTARILLA S. Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination [J]. Fuel, 2002, 81(15): 1989-2000.
[2] GÓMEZ-BAREA A, OLLERO P, ARJONA R. Reaction-diffusion model of TGA gasification experiments for estimating diffusional effects [J]. Fuel, 2005, 84(12/13): 1695-1704.
[3] GÓMEZ-BAREA A, OLLERO P, FERNANDEZ-BACO C. Diffusional effects in CO₂ gasification experiments with single biomass char

- particles. 1. Experimental investigation[J]. *Energy Fuels*, 2006, **20**(5): 2202-2210.
- [4] GÓMEZ-BAREA A, OLLERO P, VILLANUEVA A. Diffusional effects in CO₂ gasification experiments with single biomass char particles. 2. Theoretical predictions[J]. *Energy Fuels*, 2006, **20**(5): 2211-2222.
- [5] KAJITANI S, SUZUKI N, ASHIZAWA M, HARA S. CO₂ gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier[J]. *Fuel*, 2006, **85**(2): 163-169.
- [6] PAVIET F, BALS O, ANTONINI G. The effects of diffusional resistance on wood char gasification[J]. *Process Saf Environ Protect*, 2008, **86**(2): 131-140.
- [7] ROBERTS D G, HODGE E M, HARRIS D J, STUBINGTON J F. Kinetics of char gasification with CO₂ under Regime II conditions: Effects of temperature, reactant, and total pressure[J]. *Energy Fuels*, 2010, **24**(10): 5300-5308.
- [8] 吴诗勇, 李莉, 顾菁, 吴幼青, 高晋生. 高碳转化率下热解神府煤焦-CO₂高温气化反应性[J]. *燃料化学学报*, 2006, **34**(4): 399-403.
(WU Shi-yong, LI Li, GU Jing, WU You-qing, GAO Jin-sheng. Gasification reactivity of rapid and slow pyrolyzed Shenfu chars with CO₂ at high carbon conversions and elevated temperatures[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, **34**(4): 399-403.)
- [9] 乌晓江, 张忠孝, 朴桂林, 小林信介, 森滋胜, 板谷羲纪. 高灰熔点煤高温下煤焦 CO₂/水蒸气气化反应特性的实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007, **27**(32): 24-28.
(WU Xiao-jiang, ZHANG Zhong-xiao, PIAO Gui-lin, KOBAYASHI Nobusuke, MORI Shigekatsu, ITATYA Yoshinori, Experimental study on gasification reaction characteristics of chinese high ash fusion temperature coal with CO₂ and steam at elevated temperature[J]. *Proceeding of the CSEE*, 2007, **27**(32): 24-28.)
- [10] 吴加奇, 许慎启, 周志杰, 于广锁, 王辅臣. 高温下渣熔融对煤焦-CO₂气化反应特性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(1): 21-28.
(WU Jia-qi, XU Shen-qi, ZHOU Zhi-jie, YU Guang-suo, WANG Fu-chen. Effects of molten slag on coal gasification reaction with CO₂ at elevated temperature[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, **40**(1): 21-28.)
- [11] 胡世磊, 张健, 张忠孝, 乌晓江, 张坤, 安海泉. 高灰熔点煤气化反应特性的理论分析[C]//2011 年中国工程热物理学会热机气动燃烧学学术会议论文集. 2011: 1-8.
(HU Shi-lei, ZHANG Jian, ZHANG Zhong-xiao, WU Xiao-jiang, ZHANG Kun, AN Hai-quan. Theoretical analysis of gasification reaction characteristics of ash fusion temperature coal [C]//Processing of heat engine pneumatic combustion of Chinese Society of Engineering Thermophysics in 2011. 2011: 1-8.)
- [12] MANI T, MAHINPEY N, MURUGAN P. Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO₂[J]. *Chem Eng Sci*, 2011, **66**(1): 36-41.
- [13] HONG J, HECKER W C, FLETCHER T H. Improving the accuracy of predicting effectiveness factors for nth order and Langmuir rate equations in spherical coordinates[J]. *Energy Fuels*, 2000, **14**(3): 663-670.
- [14] 李绍芬. 化学与催化反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
(LI Shao-fen. Chemistry and catalyze reaction engineering[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1986.)
- [15] RUTHVEN D M. Adsorption, Fundamentals. Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology[M], New York: Wiley, 2000.
- [16] MASSMAN W J. A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, NO₂ in air, O₂ and N₂[J]. *Atmos Environ*, 1998, **32**(6): 1111-1127.
- [17] 张濂, 许志美, 袁向前. 化学反应工程原理[M]. 2 版, 上海: 华东理工大学出版社, 2007.
(ZHANG Lian, XU Zhi-mei, YUAN Xiang-qian. Principle of chemical reaction engineering[M]. 2nd ed. Shanghai: East China University of Technology Press, 2007.)
- [18] 郭汉贤. 应用化工动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
(GUO Han-xian. Applied chemical engineering kinetics[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003.)