

研究论文

传质对热天平坩埚内煤焦气化反应的影响

周 静¹, 何品晶¹, 程德理¹, 代正华², 于遵宏²

(¹ 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; ² 华东理工大学洁净煤技术研究所, 上海 200237)

摘要: 热天平标准配置的坩埚为四周及底部密封的敞口容器, 气流不能穿过物料层从坩埚底部流出, 从而影响煤焦气化反应的动力学行为。研究了坩埚尺寸、物料床层厚度对杯状坩埚内煤焦- CO_2 气化(气固相反应)影响。采用 PHOENICS 软件模拟分析了杯状坩埚附近及内部流体运动、浓度分布, 同时建立了杯状坩埚内煤焦- CO_2 反应-扩散模型, 两者能很好地吻合。杯状坩埚中进行的煤焦- CO_2 反应模型参数 ϕ 和 D_a 反映了气体质量传递对反应的影响。

关键词: 煤焦气化; 扩散; 模型; PHOENICS 软件

中图分类号: TQ 546

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2005) 01-0035-06

**Mass transfer phenomena during coal char gasification
reaction in thermobalance setup**

ZHOU Jing¹, HE Pinjing¹, CHENG Deli¹, DAI Zhenghua², YU Zunhong²

(¹ State Key Laboratory of Pollution Control & Reclamation, Tongji University, Shanghai 200092, China;

² Institute of Clean Coal Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: During the thermogravimetric measurement of reaction rates involving mass change in a solid, such as coal char gasification reactivity, the sample is contained in a cup-like crucible, and CO_2 has to access through the top surface of the particle bed. CO_2 mass transfer limitations control their reaction in such situations. Different types of crucibles and coal char initial mass loadings were employed to study the effect of gas mass transfer on coal char gasification rate. The reaction temperature was 1140 °C, which was in the chemical controlled reaction regime for the coal char gasification. The conclusion indicated that the coal char gasification rate strongly dependent on the crucible type and char initial mass loading. However, the gas mass transfer around and inside a crucible could be simulated by the computational fluid dynamics PHOENICS package. By simulating the space above the bed, it was confirmed that diffusion could supply most of the CO_2 to the bed surface and molecular diffusion governed the mass transfer. Also, a mono-dimensional model was developed. Two parameters were used to indicate whether mass transfer was constraining the reaction either inside or to the bed according to the model. And, the CO_2 concentration calculated by PHOENICS software was in good agreement with what was predicted by the model developed in this work so that the mono-dimensional model could play an important role on studying the gas-solid reaction kinetics when a cup-like crucible was employed during the thermogravimetric measurement.

Key words: char gasification; diffusion; model; PHOENICS package

2003-08-28 收到初稿, 2003-11-17 收到修改稿。

联系人及第一作者: 周静 (1972—), 女, 博士。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999022103)。

Received date: 2003-08-28.

Corresponding author: Dr. ZHOU Jing. **E-mail:** Jean-jing@sina.com

Foundation item: supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (G1999022103).

引 言

热重技术已广泛应用于反应动力学研究, 它能准确控制温度并可精确测量固体物质的质量随温度(时间)的变化, 得到固相反应组分的转化率随反应温度(时间)的变化关系。但是, 大多数热天平配给的坩埚为四周及底部密封的敞口圆杯状, 气体不能穿过物料层从底部流出, 而只能从坩埚物料层表面逐渐向床层内部扩散, 反应气在坩埚物料层内浓度分布不均匀, 这使反应体系变得复杂起来, 给研究气相为反应物的气固相反应动力学带来很大困难。考察坩埚尺寸和物料层高度如何影响热天平圆杯状坩埚中进行的煤焦气化反应对获得正确动力学参数有重要意义。

1 坩埚尺寸、物料层高度对煤焦气化影响

1.1 实验部分

热天平坩埚用铂金细线吊于加热炉内, 铂金线和天平横梁相连, 坩埚下部设有热电偶以测量和控制温度。加热炉外套有石英管, 管上有两个开口, 一个为反应气体进口, 另一个为出口, 反应气体流动方向为垂直于坩埚物料床层。石英管内径为 30 mm。

研究使用 4 个不同尺寸的坩埚, 分别为直径 8 mm、高 2.5 mm 和 8 mm 的两个杯状坩埚与直径 5 mm、高 2.5 mm 和 4 mm 的两个杯状坩埚。实验时将神府煤焦置于坩埚中, 在氮气气氛中以 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速度升到 $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (神府煤焦- CO_2 反应在化学反应控制区内^[1]), 然后在此温度下保持恒温, 通入 CO_2 进行煤焦气化反应。热天平测得煤焦质量随时间变化数据。

1.2 典型的煤焦失重曲线

热天平测得不同实验条件下(不同样品质量、不同尺寸坩埚)煤焦- CO_2 反应中煤焦有相类似的失重曲线, 即煤焦- CO_2 反应中煤焦质量在反应开始的一段时间内线性减小, 然后曲线逐渐平缓, 煤焦质量减小速度变慢。这主要是由于煤焦中碳含量随反应进行逐渐减小, 因而气化反应速率减慢。本文取煤焦失重曲线呈线性减小段质量损失来计算此实验条件下煤焦气化反应速率。考虑到煤焦初始试样量影响, 将各实验条件下得到的反应速率值除以其初始试样实验量。

$$r = \frac{r_i}{m_{0i}} \quad (1)$$

1.3 物料层厚度对煤焦气化的影响

研究所用坩埚为直径 5 mm、高 4 mm 杯状坩埚。反应气 CO_2 流量 $150\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 气化温度 $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。煤焦反应速率随床层厚度变化情况如图 1 所示。

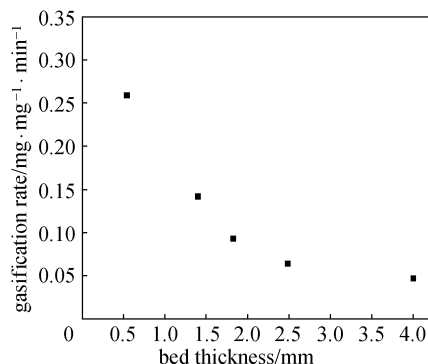


Fig. 1 Effect of initial mass loading on gasification rate of Shenfu coal char

从图 1 可知煤焦气化速率和反应起始时杯状坩埚内煤焦床层厚度有很大关系。床层高度 4.00 mm 时, 煤焦气化反应速率为 $0.047\text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 远小于床层厚度 0.56 mm 的反应速率 $0.26\text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。观察图中点的变化趋势, 随床层厚度增加, 煤焦气化速率快速减小。由于坩埚底部及四周密封, 反应气 CO_2 不能穿过物料层流出, 只能通过扩散的方式在床层内质量传递, 床层越厚, 物料层深处 CO_2 浓度越小, 反应速率就越慢。

1.4 坩埚尺寸对煤焦气化影响

研究使用直径 5 mm, 高度分别为 4 mm、2.5 mm 坩埚与直径 8 mm, 高度分别为 8 mm、2.5 mm 坩埚。实验中 CO_2 气体流量 $150\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、气化温度 $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。不同物料层高度的煤焦反应速率随坩埚尺寸变化情况如图 2 所示。

图 2 (a)、(b) 表明坩埚尺寸对煤焦气化反应有较大影响, 即同样厚度的物料层, 坩埚高度越高, 其反应速率就越慢。直径 8 mm、高 8 mm 坩埚内煤焦反应速率小于直径 8 mm、高 2.5 mm 坩埚内相同高度物料层煤焦- CO_2 反应速率, 这和直径 5 mm、高度分别为 4 mm 和 2.5 mm 的两个坩埚内煤焦反应情况相同。坩埚高度越低, 反应气从气流主体扩散到坩埚内物料层表面阻力越小, 煤焦气化反应速率越快。另外, 比较同直径不同高度两个

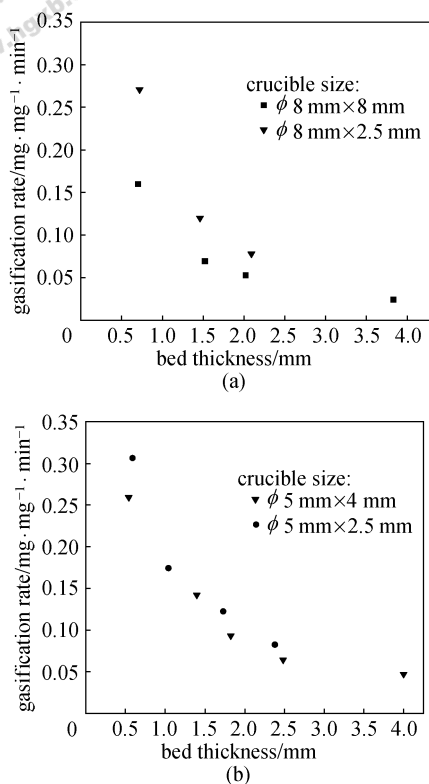


Fig. 2 Effect of type of crucible used on gasification rate of Shenfu coal char

坩埚内相同物料层高度的煤焦气化反应速率可知, 坩埚高度对薄物料层影响大于厚物料层。

由上述研究结果可知, 坩埚尺寸、物料床层厚度对杯状坩埚内煤焦- CO_2 气化反应影响大。采用四周及底部密封坩埚来研究气相为反应物的气固相反应(如煤焦- CO_2 或水蒸气的气化反应)时研究者应充分重视到这个问题。

2 热天平杯状坩埚内煤焦气化反应-扩散模型

2.1 PHOENICS 商用软件模拟杯状坩埚

描述热天平反应管内流体稳态二维轴对称层流流动的控制式为:

连续式

$$\frac{\partial(\rho u_x y_i)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho u_r y_i) = -\nabla J_i + S_i \quad (2)$$

轴向动量式

$$\rho u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + \rho u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} = -\frac{dp}{dx} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\mu r \frac{\partial u_r}{\partial r}) \quad (3)$$

能量式

$$\rho u_x c_p \frac{\partial T}{\partial x} + \rho u_r c_p \frac{\partial T}{\partial r} = u_x \frac{dp}{dx} + \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \nabla \cdot \left(\sum_i h_i J_i \right) + S_h \quad (4)$$

计算 Reynolds 数研究热天平反应管内气体流动情况。Reynolds 数计算式为 $Re = \frac{u_0 d_c}{\mu}$ [2,3], 式中 $u = \frac{v}{S_t - S_c}$ 。

1140 °C 温度下, 当 CO_2 气体流量 $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气体流量 $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 气体密度为 $0.37 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 气体黏度为 $5 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [4,5], 使用直径 8mm 坩埚时, 气体流速为 $4.06 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; 5 mm 坩埚时, 气体流速为 $3.84 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算得 Reynolds 数分别为 0.24 和 0.14。Reynolds 数很小, 气体在热天平反应管内呈滞流流动。

根据热天平反应管内气体流动为滞流, 并假定在反应管内气体温度恒定, 使用计算流体力学 PHOENICS 软件模拟 1140 °C 恒温条件下, 于高 4 mm、直径 5 mm 杯状坩埚内进行神府煤焦- CO_2 气化反应时坩埚附近及坩埚内部气体流动及浓度分布情况。坩埚内物料层高度为 2 mm 左右。

除在紧靠管壁处, 径向速度 u_r 远远小于轴向速度 u_x , 所以模拟计算只考虑轴向气体一维扩散。采用 SIMPLE (Semi Implicit Pressure Linked Equations) 算法, 利用流体力学 PHOENICS 计算软件模拟得到坩埚流体运动速度矢量图及气体浓度等高线图。

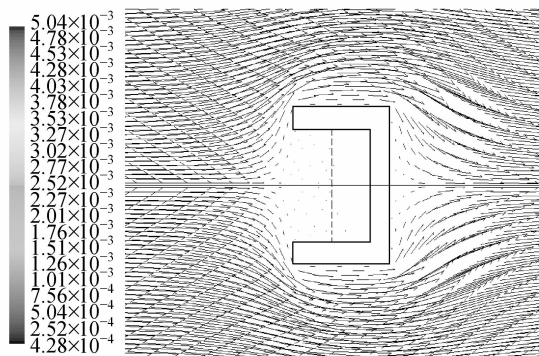


Fig. 3 Velocity vectors calculated by PHOENICS

图 3 是反应气体 CO_2 流动速度矢量图, 图左边数值为速度数值, 单位为 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 图右边为杯状坩埚附近及内部速度矢量表示图, 坩埚内实线至坩埚底部为物料床层。从杯状坩埚流体速度矢量图可以看出, 由于坩埚四周及底部密封, 反应气体 CO_2 不能穿过物料层从坩埚内部流出, 气流在坩埚内物料层上部折回从坩埚外部绕行流出。坩埚物料层内无 CO_2 气体流动, 因此反应气必须通过扩

散方式才能到达反应颗粒表面。另外，文中还模拟得到反应气 CO_2 在反应管和坩埚内部质量传递浓度等高线图，如图 4 所示。

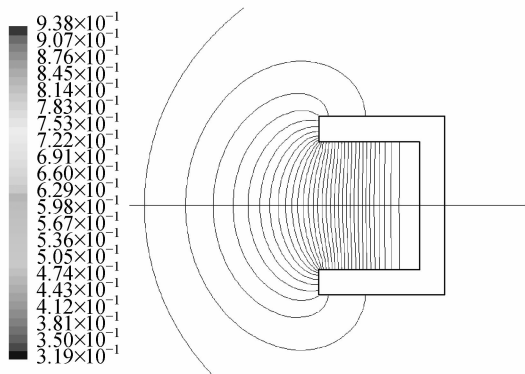


Fig. 4 Contours of CO_2 mass fraction calculated by PHOENICS

图 4 左边为反应气 CO_2 摩尔分数值，图右边为杯状坩埚反应气浓度等高线图。从浓度等高线图可以看出，煤焦发生气化反应，床层表面处 CO_2 被消耗。在床层内部， CO_2 浓度等高线均为平行于物料层表面直线，同一横截面上气体质量传递速率相同。

反应管内轴向方向反应气 CO_2 物质的量浓度变化情况如图 5 所示。以 CO_2 物质的量浓度开始变化的点作为轴线坐标起点。图中线段分为 3 部分，即坩埚上部反应管中、坩埚内物料层中、坩埚下部反应管中。从图 5 可知，反应气 CO_2 流进石英管，在坩埚物料层上部垂直距离 5.4 cm 处浓度开始缓慢减小，随着离坩埚内物料层表面的距离接近，在 1 cm 处 CO_2 浓度急剧减小，这主要是由于物料床层上部 CO_2 参与反应和煤焦气化产物 CO 物质的量浓度增加所致；在床层内部 CO_2 物质的量浓度继续减小；在坩埚下部，反应管中 CO_2 浓度保持恒定，不再随轴线距离变化。

煤焦气化产物 CO 沿轴向方向物质的量浓度变化如图 6 所示。 CO 是煤焦气化产物，它在坩埚内物料层中浓度最高，随离物料层距离的增加在坩埚物料层上面反应管中 CO 浓度逐渐减小， CO 浓度在坩埚下部反应管内浓度恒定。

2.2 杯状坩埚煤焦气化反应-扩散模型

根据煤焦气化反应特性和热天平敞口杯状坩埚附近及内部流体运动情况，做出以下假设，并在模型假设基础上建立杯状坩埚内煤焦- CO_2 气化反应-扩散模型。模型假设如下。

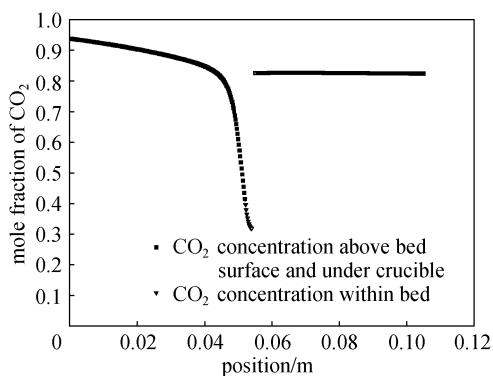


Fig. 5 CO_2 concentration versus position inside reactor

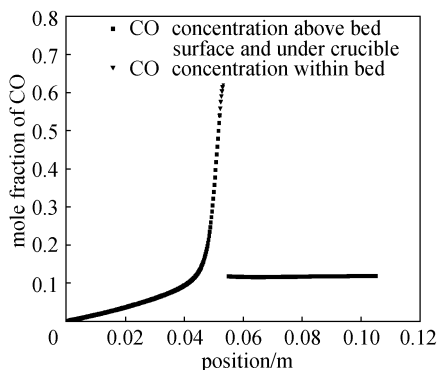


Fig. 6 CO concentration versus position inside reactor

- (1) 反应气在热天平反应管内呈稳态、层流流动。
 - (2) 煤焦气化反应只在床层表面薄层中进行，薄层随反应进行逐渐向下移动，气化反应速率恒定。
 - (3) 反应管内温度恒定，坩埚内物料床层温度恒定，煤焦气化反应在恒温条件下进行。实验温度 1140 $^{\circ}\text{C}$ 时，神府煤焦- CO_2 反应在化学反应控制区内。
 - (4) 煤焦- CO_2 气化反应为一级不可逆反应。
 - (5) 气体扩散速率等于床层表面化学反应速率，而且是一定态过程。扩散只沿轴向方向进行。
 - (6) 坩埚物料层内无反应气 CO_2 气体流动，反应气必须通过扩散方式到达物料颗粒表面。
- 物料床内反应组分 CO_2 浓度 C_{CO_2} 随床层高度 X 变化微分式^[5~14]为

$$\frac{d^2 C_{\text{CO}_2}}{dX^2} - \frac{k}{D_e} C_{\text{CO}_2} = 0 \quad (5)$$

用气相中 CO_2 摩尔分数 y 表示

$$\frac{d^2 y}{dX^2} - \frac{k}{D_e} y = 0 \quad (6)$$

床层边界条件

$$h_m(y_0 - y_{X \rightarrow 0}) = -D_e \left(\frac{dy}{dX} \right)_{X \rightarrow 0} \quad X=0$$

$$\frac{dy}{dX} = 0 \quad X=e \text{ (} e \text{ 为床层厚度)}$$

Gilot 和 Stanmore 等建立了相似的反应-扩散模型, 解上式得到

$$y = \frac{y_0 \exp(-2\phi) \exp\left(X\sqrt{\frac{k}{D_e}}\right)}{Da[1 - \exp(-2\phi)] + [1 + \exp(-2\phi)]} + \frac{y_0 \exp\left(-X\sqrt{\frac{k}{D_e}}\right)}{Da[1 - \exp(-2\phi)] + [1 + \exp(-2\phi)]} \quad (7)$$

式中

$$\phi = e\sqrt{\frac{k}{D_e}}, \quad Da = \frac{\sqrt{kD_e}}{h_m}$$

床层 ϕ 及 Da 能够描述坩埚内发生反应过程中气体质量传递对反应影响。如果 ϕ 和 Da 都很小时, 说明气体质量传递对反应无明显影响。而当 ϕ 大, 床层表面和床层深处气体浓度差别大; 当 Da 大, CO_2 气体从气流主体到床层表面质量传递过程对反应影响大, 床层表面反应气浓度小于气相主体浓度。

从坩埚内进行的气固相反应-扩散模型推导出物料床层的内扩散效率因子 η

$$\eta = \frac{1 - \exp(-2\phi)}{\phi[1 + \exp(-2\phi)]} \quad (8)$$

由式 (8) 可知内扩散效率因子只和床层 ϕ 有关, 当 $\phi < 0.2$, $\eta = 0.987$, 即物料床层的绝大部分都是有效的, 床层浓度较为均匀; 随 ϕ 增大, η 相应减小; 当 $\phi = 3$ 时, 内扩散效率因子 η 只有 0.331, 煤焦气化反应只在物料床层中一小部分进行。内扩散效率因子 η 对 ϕ 标绘如图 7 所示。

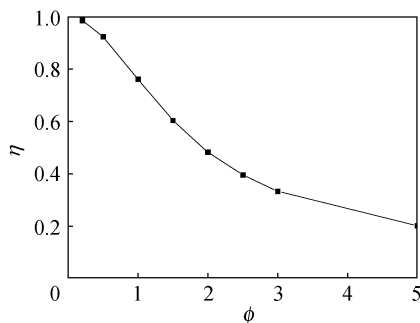


Fig. 7 Relationship between η and ϕ

参数 ϕ 随床层厚度增加而增大, 床层内部反应气浓度减小。当 $\phi < 0.2$ 时, 床层表面和底部反应气摩尔分数比值为 0.98, 可以认为床层内反应气

浓度相同。所以, 从 ϕ 可以得出浓度相同的物料层高度 (反应物料装填量), 为实验研究动力学提供重要指导。

根据建立的坩埚内煤焦气化模型可计算物料床层内反应气浓度随床层高度变化。

由式 (7) 得到床层内高度 X 处反应气摩尔分数 y 及其床层表面摩尔分数 y_s 比值为

$$\frac{y}{y_s} = \frac{\exp(-2\phi) \exp\left(X\sqrt{\frac{k}{D_e}}\right) + \exp\left(-X\sqrt{\frac{k}{D_e}}\right)}{1 + \exp(-2\phi)} \quad (9)$$

以 PHOENICS 软件模拟的相同实验条件下坩埚内煤焦气化反应为例, 用式 (9) 计算并标绘床层内高度 X 处反应气摩尔分数 y 随床层高度变化, 如图 8 所示。床层表面 CO_2 摩尔分数为 $y_s = 0.415$ 。

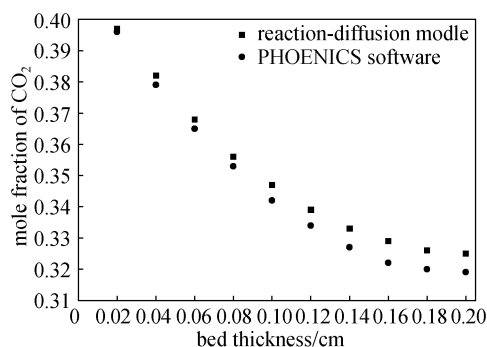


Fig. 8 CO_2 concentration calculated by PHOENICS and reaction-diffusion model

由图 8 可以看出, 随床层厚度的增加, 反应气 CO_2 摩尔分数 y 减小。将 PHOENICS 软件模拟值和式 (9) 计算值也绘于图 8。由图 8 可知, PHOENICS 软件模拟值和本文建立的坩埚内煤焦气化模型计算值十分相近, 两者能很好地吻合, 因此本文所建立的描述敞口圆杯状坩埚内煤焦气化反应-扩散模型是可信的。

3 结 论

煤焦气化反应是气相为反应物的气固相反应。由于热天平标准配置的坩埚为四周及底部密封的敞口容器, 气流不能穿过物料层从坩埚底部流出, 气体扩散过程影响煤焦气化反应。本文采用 PHOENICS 软件模拟分析了杯状坩埚内流体运动、浓度分布, 同时建立了杯状坩埚内煤焦- CO_2 反应-扩散模型, 经比较证明, 两者能很好地吻合, 所建立的模型是可信的。杯状坩埚中进行的煤焦- CO_2 反应模型参数 ϕ 和 Da 反映了气体质量传递对反应的影响。文中建立的杯状坩埚内煤焦气化反应-扩散模

型,对如何利用热天平进行动力学实验研究及获得正确动力学参数提供了有价值的指导。

研究坩埚尺寸、物料床层厚度对杯状坩埚内煤焦-CO₂ 气化影响,结果表明,随床层厚度增加,坩埚内煤焦气化速率减小;深坩埚内煤焦反应速率小于同厚度床层浅坩埚,而且坩埚高度对薄物料层影响大于厚物料层。

符 号 说 明

- c_p ——比热容, $\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 Da ——Damkohler 数
 D_e ——床层内 CO₂ 有效扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 d_e ——坩埚当量直径
 h_i ——组分 i 的焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 h_m ——气体质量传递系数, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
 J_i ——组分 i 的扩散通量 ($J_i = -\rho D_{i,m} \nabla y_i$)
 k ——CO₂ 反应速率常数, s^{-1} (一级反应)
 m_0 ——煤焦实验量, mg
 p ——压力, Pa
 r ——煤焦反应速率, $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$
 S_c ——坩埚的横截面积, m^2
 S_b ——能量的源项
 S_t ——热天平反应管的横截面积, m^2
 T ——温度
 u ——流体流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 v ——流体流过热天平的体积流量, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
 y_i ——物质 i 的质量分数
 μ ——气体黏度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 ρ ——流体密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

下角标

- f ——某一次实验
 i ——某一组分
 r ——径向
 x ——轴向
 0 ——初始值或反应器进口

References

- [1] Zhou Jing (周静), Zhou Zhijie (周志杰), Gong Xin (龚欣), Yu Zunhong (于遵宏). Study of char-CO₂ gasification (1) by isothermal thermogravimetry. *Coal Conversion* (煤炭转化), 2002, **25** (4): 66—69
- [2] Ge Qingren (葛庆仁). Gas-solid reaction kinetics (气固反应动力学). Beijing: Nuclear Energy Industry Press, 1991
- [3] Teus Wigmans, Harryvan Cranenburgh, Rien Elfring, Jacob A. Mass transfer phenomena during potassium carbonate catalysed carbon steam gasification reactions in a microbalance setup. *Moulun. Carbon*, 1993, **21**: 23—31
- [4] Zhong Qin (钟秦), Wang Juan (王娟), Qu Hongxia (曲红霞). Unit Operation (化工原理). Beijing: National Defence Industry Press, 2001
- [5] Hu Ying (胡英). Physical Chemistry (物理化学). Beijing: Higher Education Press, 1999
- [6] Stanmore B R, Gilot P. The influence of aspmle containment on the thermogravimetric measurement of carbon black reactivity. *Thermochimica Acta*, 1995, **261**: 151—164
- [7] Stanmore B R, Brillhac J F, Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 2001, **39**: 2247—2268
- [8] Brillhac J F, Bensouda F, Gilot P, Brillard A, Stanmore B. Experimental and theoretical study of oxygen diffusion within packed beds of carbon black. *Carbon*, 2000, **38**: 1011—1019
- [9] Gilot P, Brillard A, Stanmore B R. Geometric effects on mass transfer during thermogravimetric analysis; application to reactivity of diesel soot. *Combustion and Flame*, 1995, **102**: 471—480
- [10] Bird R B, Stuwatt W E, Satterfild E N. Chemical Engineering Transfer (传递现象). Chen Yongying (陈涌英), trans. Beijing: Chemical Industry Press, 1988
- [11] Zhu Bingchen (朱炳辰). Chemical Reaction Engineering (化学反应工程). Beijing: Chemical Industry Press, 1998
- [12] Gilot P, Bonnefoy F, Marcuccilli F, Prado G. Determination of kinetic data for soot oxidation. *Combustion and Flame*, 1993, **95**: 87—100
- [13] Bonnefoy F, Gilot P, Stanmore B R, Prado G. A comparative study of carbon black and diesel soot reactivity in the temperature range 500—600°C effect of additives. *Carbon*, 1994, **32**: 1333—1340
- [14] Stanmore B, Gilot P, Prado G. The influence of mass transfer in DTG combustion tests. *Thermochimica Acta*, 1994, **240**: 79—89