

研究论文

微型流化床反应分析仪中煤半焦水蒸气气化反应特性

季颖^{1,2}, 曾玺¹, 余剑¹, 岳君容¹, 李秉明³, 许光文¹

(¹中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190; ²中国科学院大学, 北京 100049;

³美国阿美特克过程分析仪器部, 上海 200131)

摘要: 制备了在液氮中急速冷却和在氩气中自然冷却的两种半焦, 采用扫描电镜 (SEM)、N₂ 吸附仪、红外光谱分析仪 (FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD) 等方法系统比较了两种半焦的结构, 并利用中国科学院过程工程研究所研发的微型流化床等温反应分析仪 (MFBRA) 研究包括动力学在内的水蒸气气化反应特性。研究发现: 急速冷却半焦 (Char-Q) 具有更大的比表面积和更小的平均孔径, 而自然冷却半焦 (Char-S) 的石墨化程度更高。在 MFBRA 中进行的气化反应结果揭示了 Char-Q 具有更快的反应速率。且比较通过等转化率法算出的活化能发现: Char-S 水蒸气气化反应的活化能更大。利用 MFBRA 不仅求得了半焦水蒸气气化的总 C 转化的反应活化能 (总体动力学), 而且获得了生成各气体组分的反应 (实际上为多个反应构成的体系) 的活化能, 实现了半焦水蒸气气化反应分析。因此, 选择 Char-Q 作为分析试样更能反映真实热态半焦的气化行为, 而 MFBRA 为深入研究涉及水蒸气参与的微分反应特性提供了有效的仪器与方法。

关键词: 水蒸气; 气化; 煤; 急冷; 制备; 微型流化床反应分析仪; 反应动力学

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.09.019

中图分类号: TQ 546

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 09—3447—10

Steam gasification characteristics of coal char in micro-fluidized bed reaction analyzer

JI Ying^{1,2}, ZENG Xi¹, YU Jian¹, YUE Junrong¹, LI Aoming³, XU Guangwen¹

(¹State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100190, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³Process & Amp, Analytical Instruments Division, Shanghai 200131, China)

Abstract: Two types of char were made through rapid quenching in liquid nitrogen (Char-Q) and natural cooling in argon (Char-S). Systematic comparison was performed for the chars in terms of structure and gasification characteristics measured in the micro-fluidized bed reaction analyzer (MFBRA), a well-proven isothermal reaction analyzer developed by Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences. Char-Q had the higher surface area but smaller average size of pores, while Char-S from slow cooling showed higher degree of graphitization. Gasification tests in MFBRA demonstrated that Char-Q had obviously higher reaction rate, and activation energy determined according to the iso-conversion method was higher for Char-S. Particularly, MFBRA enabled the determination of activation energy not only for the overall C conversion but also for the formation

2013-12-30 收到初稿, 2014-04-14 收到修改稿。

联系人: 许光文。第一作者: 季颖 (1990—), 女, 硕士。

基金项目: 科技部重大仪器专项 (2011YQ120039); 国家自然科学基金项目 (21306209, 21106156); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA07050400)。

Received date: 2013-12-30.

Corresponding author: Prof. XU Guangwen, gwxxu@home.ipe.ac.cn

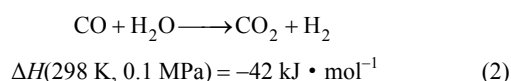
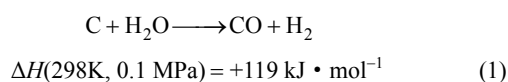
Foundation item: supported by the National Instrumentation Program (2011YQ120039), the National Natural Science Foundation of China (21306209, 21106156) and the "Strategic Priority Research Program" of CAS (XDA07050400).

reactions (a reaction system) of every individual gas component, thus allowing a rather comprehensive analysis of the reaction nature. Consequently, in order to get the gasification characteristics close to the hot char intrinsic nature, Char-Q should be used, while MFBRA provided as well a more effective instrument for measurement of the differential reaction characteristics involving steam agent.

Key words: steam; gasification; coal; quenching; preparation; MFBRA; reaction kinetics

引 言

煤气化反应中,半焦与水蒸气反应是影响气化工产量和组成的重要因素,是反映煤焦气化反应特性的重要指标^[1-3]。在研究半焦水蒸气气化的机理时,通常认为半焦和水蒸气直接反应形成初级产物[式(1)],即主要为一氧化碳和氢气,CO₂是通过水煤气变换反应生成的二次产物[式(2)],由于氢的存在,碳和水蒸气反应系统更为复杂,可能发生 H₂ 参与许多其他反应。



文献报道的煤焦-水蒸气气化反应及相关活性的研究^[4-7]大多采用冷态半焦(热解后在惰性气氛下自然冷却至室温的半焦),自然冷却过程中半焦的孔结构及官能团都会发生变化,不可避免地影响到半焦的反应活性^[8-10],不能完全反映实际工艺过程的半焦气化行为包括动力学。因此,如何制备出最大程度地反映热态半焦初始品质的半焦样品十分必要和重要。

目前文献报道的半焦-水蒸气等温气化反应动力学研究主要利用热重分析仪(thermogravimetric analyzer, TGA)或自制的固定床反应器^[11-13],通过气体切换的方式进行测量。样品在惰性气氛下加热至指定温度,再将气体切换成水蒸气进行气化反应。不仅惰性气氛中的升温加热可能进一步显著改变半焦试样的特性,在气体切换(惰性气体向水蒸气切换)过程中反应气体和惰性气体之间的扩散和置换也是一个长时间的非稳态过程,会对测试结果的准确性产生严重影响。利用中国科学院过程工程研究所研制的微型流化床反应分析仪(micro-fluidized bed reaction analyzer, MFBRA)可以向水蒸气气氛中快速在线进样,从而克服热重分析过程中的因半焦预升温 and 气氛切换导致的结果偏差。

半焦-水蒸气不仅对应单一的反应,而是由多个

反应[如式(1)、式(2)]构成的复杂反应体系,传统的热重分析仪由于测量原理的限制,只考察半焦反应物整体质量变化的动力学特性,难以揭示某个产物形成的反应特征行为及其反应途径(体系)对应的动力学参数。通过与在线气体分析相结合,MFBRA不仅可以研究半焦气化的整体 C 转化特性,而且可以对生成的各气体组分的反应途径开展反应动力学分析,为深入研究半焦气化反应行为与动力学特性提供有效的仪器与方法。相对于非等温反应测试仪器,实现等温微分反应分析的 MFBRA 已成功应用于化工、冶金、材料、热能等领域的反应分析^[14-16]。

为了保持原始半焦活性,一般采用快速冷却的方法。常用的快速冷却方法有惰性气体快速冷却^[17-18]、冷凝器快速冷却^[19-21]、液氮快速冷却^[22]等。刘殊远等^[22]的研究表明,在液氮中急速冷却热解后的半焦能更好地保持半焦的初始品质和反应特性。因此,本文制备了在液氮中急速冷却和在氩气中自然冷却的两种不同类型的半焦,系统地研究了半焦制备过程中的冷却方式对半焦结构和活性的影响。利用扫描电镜(SEM)、N₂吸附仪、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱分析仪(FTIR)等对半焦结构进行表征,并在微型流化床反应分析仪中研究半焦与水蒸气的等温气化反应,以揭示两种半焦与水蒸气气化行为的差异,计算了主要生成气体和整体 C 转化率的活化能,并与热重方法求得同种煤半焦和文献报道的类似煤种半焦的水蒸气气化反应性能进行了比较分析。

1 实验部分

1.1 半焦制备与表征

实验用煤为府谷烟煤,实验前,煤经过破碎、筛分,选取粒径为 0.5~0.6 mm 的煤颗粒为实验原料。制备实验用半焦的流化床热解装置如图 1 所示,该装置主要包括加料系统、供气系统、出料系统和控制系统。实验用热解气氛为高纯氩气,加料速率为 10 g·min⁻¹,当反应器内温度(800℃)和气体流量达到指定值并充分稳定后(确保反应器内无氧

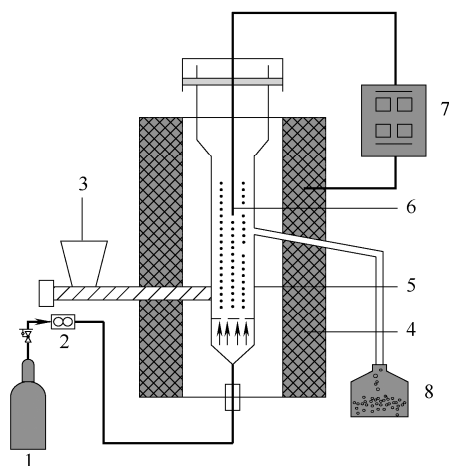


图1 半焦制备实验装置流程

Fig.1 Schematic diagram for char preparation experiment

1—gas cylinder; 2—mass flowmeter; 3—screw feeder;
4—electric furnace; 5—quartz tubular reactor; 6—thermal couple;
7—temperature controller; 8—char collector

气残余), 打开螺旋加料机进行供料, 开始进行热解实验。实验用溢流管与半焦收集装置相连, 制备急速冷却半焦(模拟热态半焦)时, 溢流管下方与盛有液氮的杜瓦杯连接(溢流管和杜瓦杯之间密封良好, 无漏气现象发生), 使得半焦快速激冷; 制备自然冷却半焦时, 溢流管与一个底部预先铺有一层 Al_2O_3 小球的抽滤瓶相连, 溢流下的半焦直接落入抽滤瓶中进行自然冷却(溢流管和抽滤瓶之间密封良好, 无漏气现象发生)。当半焦制备完成后, 关闭螺旋加料机, 继续通入高纯氩气冷却, 卸下杜瓦杯或抽滤瓶, 取出急速冷却半焦或自然冷却半焦。收集到的半焦经真空密封保存, 使用前在 105°C 的真空干燥箱里烘干 3 h。府谷烟煤和所得煤焦样品的工业分析和元素分析见表 1。

样品形貌采用扫描电镜(SEM, JSM-6700, 日本电子公司)进行表征, 比表面积和孔径分布采用 N_2 吸附仪(ASAP2020M, 美国麦克公司)进行测试, 红外分析于 Bruker-Tensor27 红外光谱分析仪上进行测试, 波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

样品晶相结构由 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, 荷兰帕纳科公司)分析。半焦的晶面层间距 d_{002} 由 Bragg 方程^[23][式(3)]计算而得, 晶面尺寸和堆垛高度由 Scherrer 方程^[24][式(4)、式(5)]计算得到, 晶层数目 N_c ^[25]由式(6)计算。

$$d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta_{002}) \quad (3)$$

$$L_a = 1.84\lambda / (\beta_{100} \cos \theta_{100}) \quad (4)$$

$$L_c = 0.89\lambda / (\beta_{002} \cos \theta_{002}) \quad (5)$$

$$N_c = L_c / d_{002} \quad (6)$$

式中, d_{002} 为半焦的晶面层间距, L_a 、 L_c 分别为晶面尺寸的大小和堆垛高度, N_c 为晶层数目, λ 为 0.15408 nm , β_{002} 、 β_{100} 分别为 (002) 峰、(100) 峰的半峰宽 (r), θ_{002} 、 θ_{100} 分别为 (002) 峰和 (100) 峰对应的衍射角的半角, ($^\circ$)。

1.2 半焦气化

实验用微型流化床反应分析仪由中国科学院过程工程研究所研制, 结构如图 2 所示, 该仪器主要由电加热炉、微型流化床反应器、脉冲进样系统、温度与压力传感器、气体净化系统、气体检测器以及数据采集与分析系统构成^[26-27]。

MFBRA 实验在反应温度 $850\sim 1000^\circ\text{C}$ 下进行, 采用 $150\sim 212\text{ }\mu\text{m}$ 的石英砂作为流化颗粒介质, 水蒸气由蒸汽发生器提供, 其中水蒸气分压为 40%, 平衡气为氩气。利用脉冲瞬时进样, 生成气体经净化处理后, 由在线过程质谱(AmetekDycorsystem 2000)分析检测生成组分的变化。产生的 H_2 、 CO 、 CO_2 气体浓度用内标法定量, 当检测到气化气体的浓度变化为零时认为气化反应结束。一次进样检测完毕后通入氧气, 观察是否存在 CO_2 , 以确保半焦样品完全反应。每次实验煤样品进样量为 $10\sim 15\text{ mg}$ 。

TGA 实验利用可以适用于水蒸气气氛的热重分析仪^[28], 在最小化外扩散的影响下进行实验。实验样品加料量为 $10\sim 15\text{ mg}$, 半焦粒径为 $21\sim 44\text{ }\mu\text{m}$, 升温段载气和气化剂的流量为 $500\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 实验温度范围为 $850\sim 1000^\circ\text{C}$ 。实验时, 先在高纯

表 1 府谷烟煤及煤焦的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate, ultimate analysis of Fugu coal and chars

Item	Proximate analysis (ad)/% (mass)				Ultimate analysis (daf)/% (mass)				
	M	A	V	FC	C	H	N	S	O
coal	4.57	4.44	33.75	57.24	82.92	4.66	1.26	0.22	10.94
Char-Q	—	8.72	5.98	85.30	86.34	0.51	0.98	0.16	12.01
Char-S	—	8.64	5.75	85.61	87.43	0.61	0.90	0.20	12.86

Note: ad—air dry basis; daf—dry and ash-free basis.

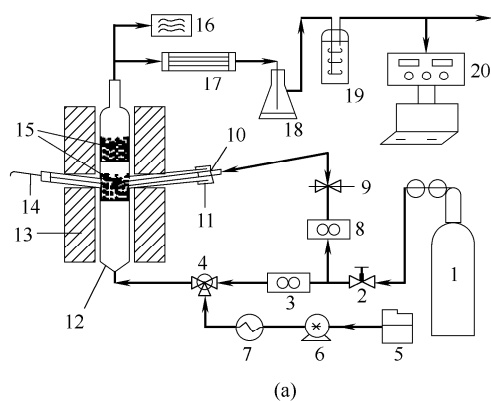


图2 MFBRA 实验装置流程和实物

Fig.2 Schematic diagram and experimental facility of MFBRA

1—gas cylinder; 2—valve; 3, 8—mass flowmeter; 4—three-way valve; 5—water tank; 6—pump; 7—steam generator; 9—electromagnetic valve;
10—sample; 11—sample container; 12—quartz tubular reactor; 13—electric furnace; 14—thermal couple; 15—fluidizing medium;
16—pressure sensor; 17—condenser; 18—vapor-liquid separator; 19—dryer; 20—PMS

Ar 气氛下以 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到设定温度,待仪器稳定后,通入由蒸汽发生器供应的蒸汽,其中水蒸气分压为 40%,平衡气为氩气,其流量由蠕动泵调节,其他气体由质量流量计进行控制。保证反应条件与 MFBRA 等温实验反应条件保持一致。当失重曲线稳定至不再发生变化时,结束实验。

1.3 数据处理

半焦的反应活性采用质谱在线采集的数据进行评价。定义挥发分或生成气的主要气体成分, 包括 H_2 、 CO 和 CO_2 , 得相对生成率为 $x_{i,r}$, 这些主要气体成分的实际生成率为 x_i , 则有

$$x_{i,r} = \frac{\int_{t_0}^t G_i dt}{\int_{t_0}^{t_c} G_i dt} \quad (7)$$

式中, G_i 为 t 时刻气体成分 i 的体积分, t_0 为反应开始时刻, t_e 为反应结束时刻。假设到反应结束实际生成的气体 i 的总体积数或总物质的量为 C_i , 则实际气体生成率 x_i 为

$$x_i = C_i x_{i,r} \quad (8)$$

气体 i 的生成或析出速度定义为

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{d(C_i x_{i,r})}{dt} = C_i \frac{dx_{i,r}}{dt} \quad (9)$$

生成或析出主要气体成分 i 的动力学方程可用式(10)表示

$$\frac{dx_i}{dt} = k_f f(x_i) \quad (10)$$

式中, k_i 为生成气体成分 i 的速率常数; $f(x_i)$ 为模型函数^[29-30], 代入式(9)得到

$$\frac{dx_{i,r}}{dt} = \frac{k_i}{C_i} f(x_i) \quad (11)$$

对式(11)两边取对数得到

$$\ln\left(\frac{dx_{i,r}}{dt}\right) = \ln k_i + \ln f(x_i) - \ln C_i \quad (12)$$

而 Arrhenius 公式的自然对数形式为

$$\ln k_i = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

式中, A 为指前因子, E 为表观活化能。将式(13)代入式(12)得出

$$\ln\left(\frac{dx_{i,r}}{dt}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln f(x_i) - \ln C_i + \ln A \quad (14)$$

由此可以看出, 基于等转化率法利用相对转化率 $x_{i,r}$ 根据式(14) 对 $1/T$ 的线性关联而计算的活化能数据 E , 与基于实际转化率计算的值相同, 证明了利用相对转化率 $x_{i,r}$ 计算活化能 E 的可行性, 但根据式(14) 的线性关联, 即利用相对转化率 $x_{i,r}$ 不能直接求算指前因子 A 。

半焦在 MFBRA 中与水蒸气反应气化时的碳转化率和反应速率可由式(15)、式(16)计算得到

$$x_n = \frac{W_n}{W_t} = \frac{\int_0^n m_n dt}{\int_0^t m_t dt} \times 100\% \quad (15)$$

$$R = -\frac{1}{W_n} \frac{dW_n}{dt} = \frac{dx_n}{dt} \quad (16)$$

式中, m_n 为任意时刻 n 时生产气体中碳的质量, g; W_n 为从反应开始到任意时间 n 时生成气体中碳的质量, g; W_t 为从反应开始到结束生成气体中碳的总质量, g。

半焦在 TGA 进行气化反应时碳的转化率 x 与

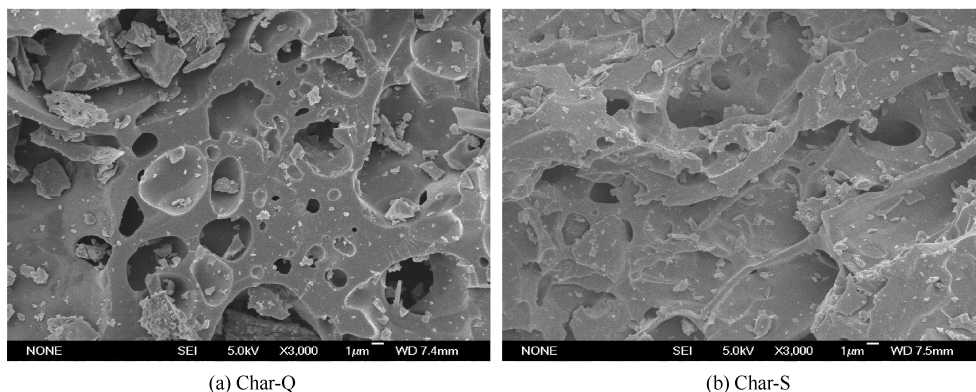


图3 不同冷却方法制得的府谷煤焦的SEM照片

Fig.3 SEM photograph of chars by using different cooling methods

反应速率 R 可由式(17)、式(18)分别计算

$$x_j = \frac{W_0 - W_j}{W_0 - W_{\text{ash}}} \times 100\% \quad (17)$$

$$R = -\frac{1}{W_i} \frac{dW_j}{dt} = \frac{dx_j}{dt} \quad (18)$$

式中, W_0 为半焦在热重中开始气化时的质量, g; W_j 为反应时间为 j 时的反应样品质量, g; W_{ash} 为反应结束后剩余灰的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 半焦孔道与表面特性

不同冷却方式所得半焦的表面形貌如图3所示。可以看出,图3(a)中Char-Q表面的孔道清晰,结构完整;图3(b)中可以看到Char-S表面零星地分布着孔结构,孔道模糊。可以推测,同一热解温度制得的两种半焦中,Char-Q由于挥发分的快速脱除和液氮急速冷却以减少缓慢冷却过程中的二次裂解等副反应,较好地保存了表面微孔结构;Char-S在自然冷却过程中的副反应应使得其表面微孔结构没有Char-Q发达,表面几乎观察不到孔结构。

通过 N_2 吸附仪测得的等温吸附-脱附线,得到表2中两种府谷煤焦的初始结构特征数据。可以进一步看出,Char-Q的比表面积和孔容分别为 $6.769 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.008287 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$, Char-S的对应值为 $5.013 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.007303 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明Char-Q具

有更大的比表面积和更发达的孔结构,该结果与SEM观察到的结果一致。

图4为府谷煤焦的XRD分析结果。煤焦属于类石墨的半晶物质,其XRD谱图上的002峰和100峰分别反映了晶体结构的层间距离和层片直径,可定性反映其碳原子排列的有序性,峰越明显,说明碳原子排列越有序,导致半焦活性降低。表3给出煤焦的晶体结构参数。可以看出,Char-Q和Char-S的 d_{002} 值分别是0.372、0.409 nm,远高于石墨的 d_{002} 晶面间距(0.335 nm),表明半焦没有达到石墨的结晶程度,只是其结构趋向于石墨并具备了与石墨晶格对应的主要网面。Char-S的堆垛高度 L_c 与直径 L_a 也比Char-Q大,晶层数目 N_c 远多于Char-Q,说明Char-S的石墨化程度更高,活性降低。

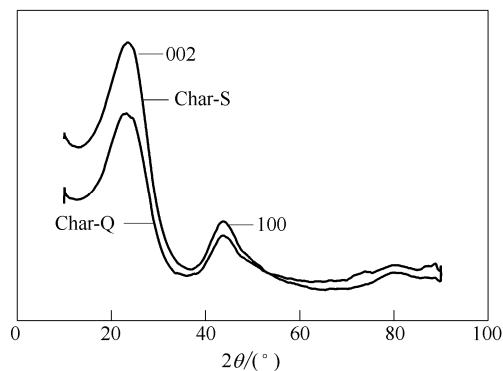


图4 两种冷却方式制得的府谷煤焦的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of tested two chars

表2 两种冷却方式制得的府谷煤焦的形态参数

Table 2 Morphological parameters of tested two chars

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}}/\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	D_a/nm
Char-Q	6.769	3.675	0.008287	1.197
Char-S	5.013	3.073	0.007303	4.578

Note: D_a —average diameter of pores.

表3 两种冷却方式制得的府谷煤焦的晶体结构参数

Table 3 Crystalline structure parameters of tested chars

Sample	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm	N_c/nm
Char-Q	0.372	3.27	38.09	8.79
Char-S	0.409	34.72	91.42	84.80

图 5 给出了半焦在 $800\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱分析结果。由图可以看出, $900\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 处的酚类 O—H、 $1500\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 处的芳香环 C=C 和 $3250\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处的醇类 O—H 的伸缩振动吸收峰强度上, Char-Q 均强于 Char-S。结合 XRD 计算

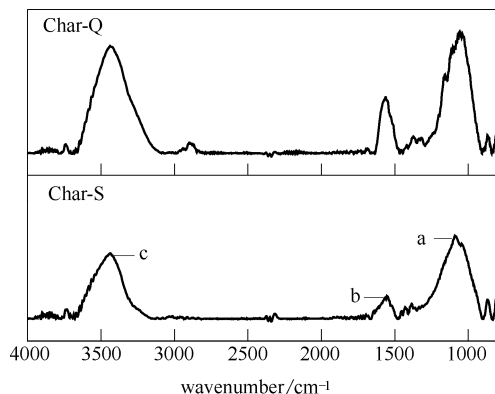


图 5 两种冷却方式制得的府谷煤焦的 FTIR 图谱

Fig.5 FTIR spectra of chars made with different cooling methods

a—phenols O—H, $900\sim 1300\text{ cm}^{-1}$; b—aromatic ring, $1500\sim 1670\text{ cm}^{-1}$; c—alcohol O—H, $3250\sim 3500\text{ cm}^{-1}$

出的晶体结构参数可以看出, Char-S 芳香层片的堆垛高度 L_c 与芳香层片直径 L_a 高于 Char-Q, 表明 Char-S 在冷却过程中, 芳香环结构出现了更多的缩合, 半焦的基本晶格单元同时进行了纵向的结合缩聚与内部增长, 导致失去边缘活性位, 降低了半焦的活性。

2.2 半焦水蒸气气化特性

图 6 为不同冷却方式的两种半焦与水蒸气在 850°C 的气化生成气体(H_2 、 CO 、 CO_2)的相对生成率和碳转化率随时间的变化。气化温度 850°C 时, 同一时刻 Char-Q 的 3 种气体(H_2 、 CO 、 CO_2)的相对生成率均大于 Char-S 的气体相对生成率; 从碳转化率来看, 达到同一碳转化率 Char-Q 所需反应时间更短。

图 7 为两种半焦与水蒸气在 850°C 的气化生成气体(H_2 、 CO 、 CO_2)和碳的反应速率随相对生成率的变化。气化温度 850°C 时, 从 3 种生成气体(H_2 、 CO 、 CO_2)看, 同一气体相对生成率下 Char-Q 的主要生成气体的反应速率均大于 Char-S 的主要生成气体的反应速率; 从碳转化率来看, 同一碳转化

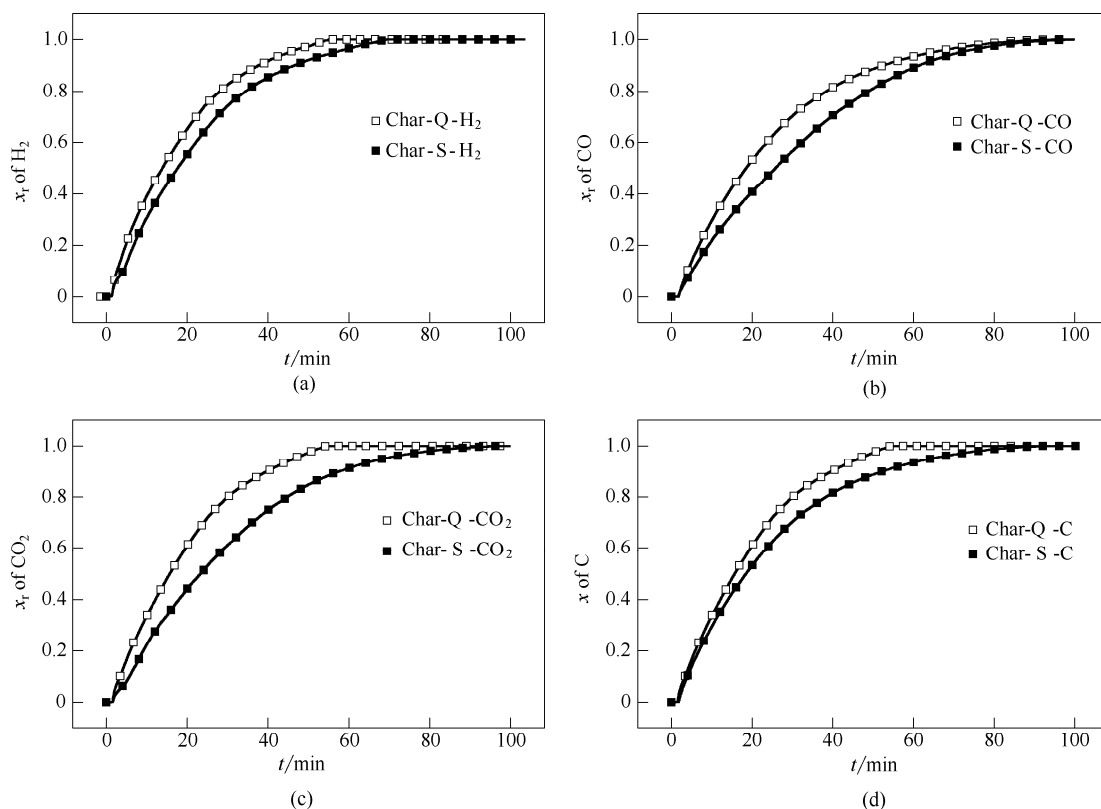


图 6 半焦水蒸气气化生成气体(H_2 、 CO 、 CO_2)的相对生成率和总 C 转化率随时间的变化 (850°C)

Fig.6 Relative yields of product gases (H_2 , CO and CO_2) and overall carbon conversion varying with reaction time for char-steam gasification at 850°C

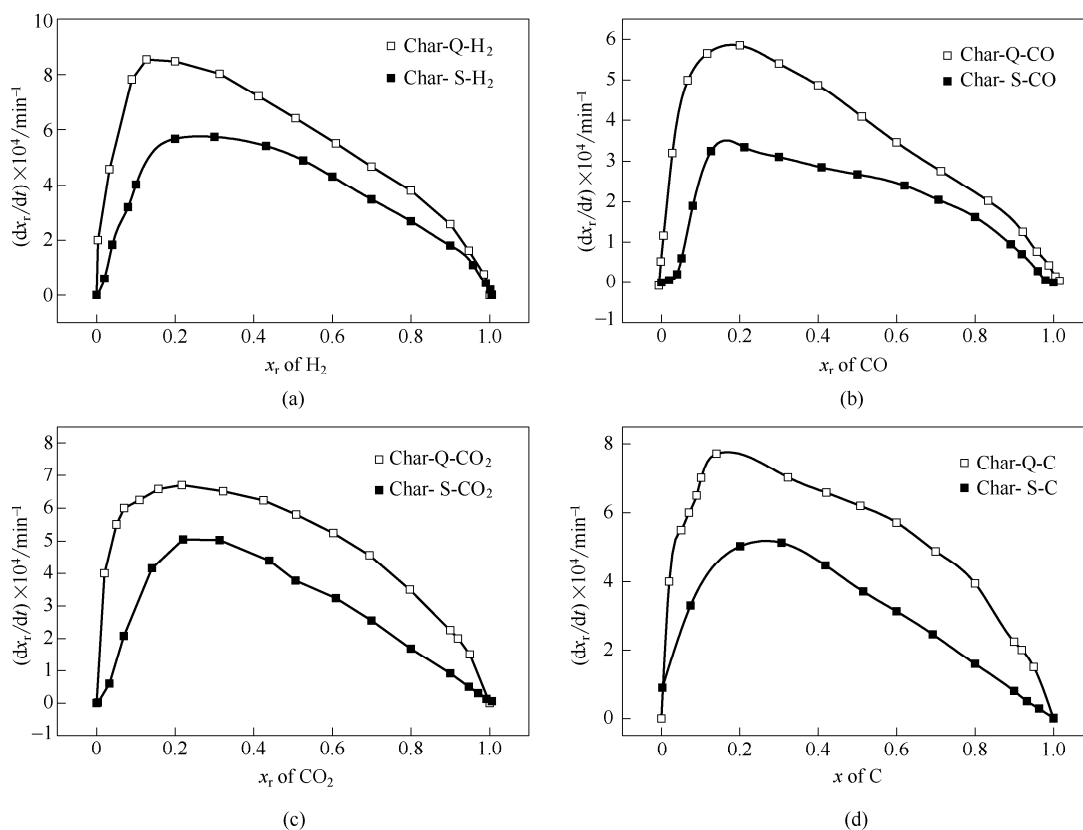


图7 半焦水蒸气气化(850℃)主要生成气(H₂、CO、CO₂)及总C的相对反应速率随相对转化率的变化

Fig.7 Reaction rate based on relative conversion for product gases H₂, CO and CO₂ and overall carbon formation varying with their relative conversions for char-steam gasification at 850℃

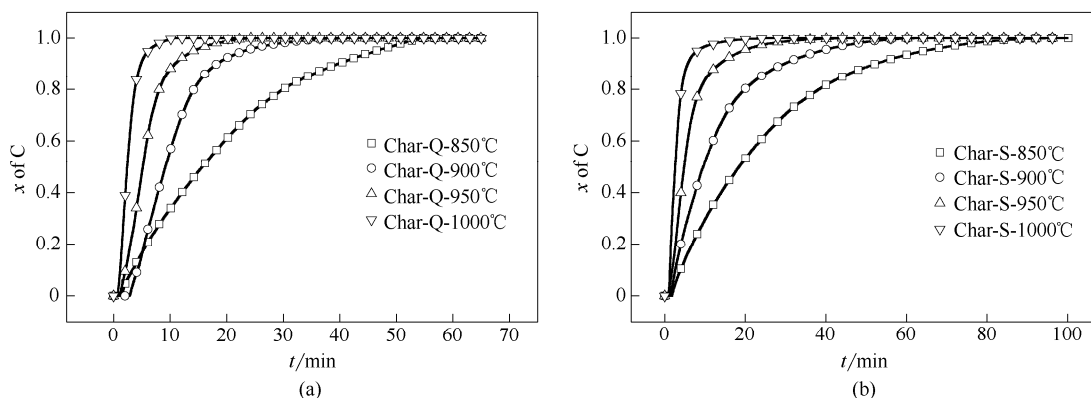


图8 不同温度下 Char-Q 和 Char-S 水蒸气气化的转化率随时间的变化

Fig.8 Total C conversion for both Char-Q and Char-S in steam gasification at different temperatures

率下 Char-Q 的反应速率明显高于 Char-S。综合图6、图7可以看出, Char-Q 的水蒸气气化反应性优于 Char-S。

其他气化温度(900、950、1000℃)下, Char-Q 和 Char-S 的气化反应性也具有相似的规律。以碳转化率为例,由式(15)、式(16)计算得到半焦在 MFBRA 中与水蒸气反应气化时的碳转化率和反应速率。图

8、图9分别给出了 Char-Q 和 Char-S 水蒸气气化过程中碳的转化率-时间、反应速率-碳的转化率曲线。以 Char-Q 为例,在反应温度范围内,气化温度越高,反应速率越快。而对比 Char-Q 和 Char-S,从碳转化率-时间的曲线上看,Char-Q 反应时间明显少于 Char-S,如 1000℃时 Char-Q 的反应时间约为 10 min,Char-S 的反应时间为 20 min。反应速率-碳转

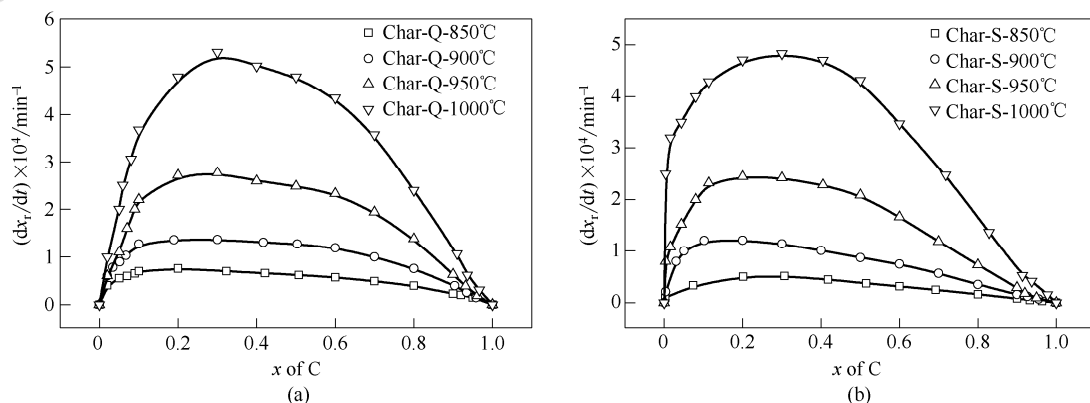


图9 不同温度下 Char-Q 和 Char-S 的水蒸气气化反应速率随转化率的变化

Fig.9 Variation of reaction rate with carbon conversion for steam gasification at different temperatures

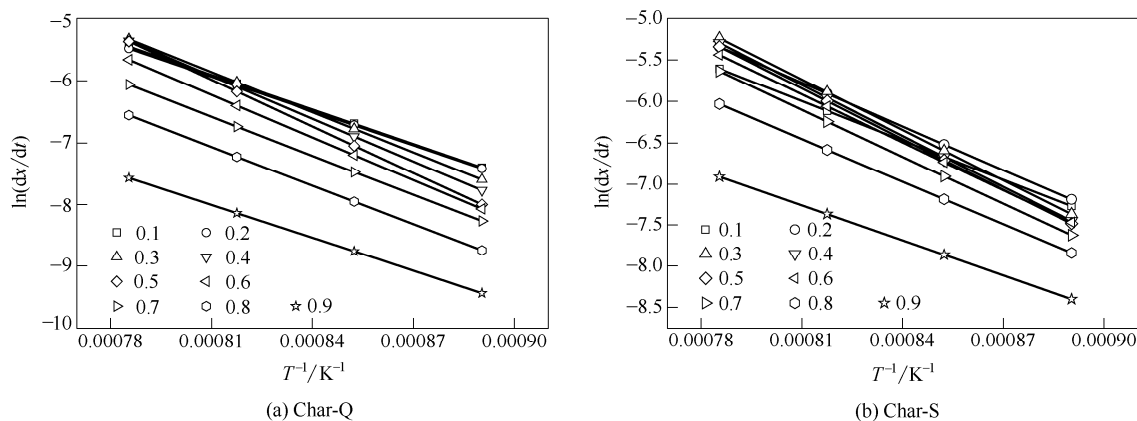
图10 MFBRA 中不同转化率下 $\ln(dx/dt)$ 与 $1/T$ 的变化关系

Fig.10 Arrhenius plot for char steam gasification in MFBRA at different conversions

化率曲线的规律也保持一致, 随气化温度的升高, 两种半焦的气化反应性均有提升, Char-Q 的气化反应性优于 Char-S。

2.3 半焦水蒸气气化反应动力学

本文采用等转化率法进行动力学参数求算, 不依赖反应机理模型函数, 根据 $\ln(dx/dt)-1/T$ 的线性关系求算反应活化能。根据图 10 中的数据, 计算出两种半焦的动力学参数, 如表 4 所示, 包括主要气体产物组分的生成反应 (实际上为多个反应形成的反应途径) 活化能和总体 C 转化 (产物 $\text{CO}+\text{CO}_2$) 活化能。从两种半焦的主要生成气组分活化能来看, H_2 和 CO 的活化能数据接近, 如 Char-Q 生成 H_2 和 CO 的活化能分别为 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $148 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Char-S 的对应值为 $158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $161 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在考察的 3 种生成气组分中, 生成 CO_2 的活化能数据最大 (Char-Q: $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Char-S: $177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。半焦水蒸气气化涉及多个化学反应, 包括半焦和水蒸气直接反应[式(1)]生成初级产物一氧化碳和氢气, CO_2 则是通过 CO 的水气变换反应

生成。因此, 不同的气体产物具有不同的生成反应途径, 导致它们生成 (反应) 活化能存在差异。表 4 还表明, Char-Q 和 Char-S 的总 C 转化的活化能均介于其相对应的 CO_2 和 CO 生成的活化能之间, 反映了总 C 转化是加合 CO_2 和 CO 生成而计算的本质。

综上所述, 不论是主要产物组分气体的生成活化能数据还是总 C 转化的活化能数据, Char-Q 的数值均比 Char-S 小。该结果与前述 BET、XRD 和 FTIR 表征得到的半焦特性差异相符合, 再次证明通过液氮冷却制得的半焦与水蒸气的气化反应性优于自然冷却得到的半焦, 前者更接近实际气化过程中高温半焦的气化动力学特性。

表 4 两种冷却方式制得的府谷煤焦水蒸气气化反应活化能数据

Table 4 Determined activation energy of steam gasification for tested two types of chars/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Char-Q				Char-S			
H_2	CO	CO_2	C conversion	H_2	CO	CO_2	C conversion
150	148	160	157	158	161	177	172

为了验证 MFBRA 对半焦水蒸气气化的适用性和可靠性,表 5 分别列举了利用 MFBRA 和热重方法测得自然冷却半焦(Char-S)在相同气化条件下的水蒸气活化能数据及文献中利用热重测得的与本文煤样类似(挥发分、灰分)、制备方法接近的烟煤半焦-水蒸气活化能。对比发现,表 5 所示的自然冷却半焦(Char-S)的总 C 转化的活化能与热重分析法获得的活化能相接近,同时也与文献报道的热重分析法获得的活化能相对应,证明了 MFBRA 对半焦水蒸气气化的适用性和可靠性。同时相对于热重分析等总体分析方法,利用 MFBRA 可以获得各生成气组分的动力学参数,为研究反应动力学补充了一种新型的分析方法。

表 5 实验室热重测定的 Char-S 及文献中利用热重测定的类似煤种的半焦水蒸气活化能数据

Table 5 Comparison of activation energy for steam gasification

Method	Source	Sample	$T/^{\circ}\text{C}$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
MFBRA	this study	Char-S	850—1000	172
PTGA	this study	Char-S	850—1000	178
TGA	Ref. [31]	XYCC	900—990	179
TGA	Ref. [32]	DI	800—1000	178

3 结 论

本文通过变化热解后半焦的冷却方式制备了两种不同类型的半焦:在液氮中急速冷却得到的 Char-Q 和在氩气中自然冷却得到的 Char-S。系统考察并比较了两种半焦的结构,利用新型微型流化床反应分析仪(MFBRA)求取了半焦-水蒸气活化能动力学并与热重测试煤试样的半焦水蒸气活化能动力学数据进行了比较,得到如下结论。

(1) BET 分析揭示 Char-Q 具有更大的比表面积和更小的平均孔径,XRD 测试表明 Char-S 的石墨化程度更高;在 MFBRA 中测试的气化反应结果表明:Char-Q 具有更快的反应速率,且通过等转化率法算出的活化能数据比 Char-S 的活化能更小。

(2) 相对于热重分析方法,利用 MFBRA 不仅求得了半焦水蒸气气化的总 C 转化的反应活化能(总体动力学),而且获得了生成各气体组分的活化能,实现了半焦水蒸气活化能反应分析。

因此,选择急冷半焦 Char-Q 作为分析试样更能反映真实热态半焦的气化行为,而 MFBRA 可为深入研究涉及水蒸气参与的微分反应提供有效的仪器与方法。

References

- [1] Wen Fang (文芳). Study on reaction kinetic of steam-coal chars gasification with TGA [J]. *Journal of China Coal Society* (煤炭学报), 2004, **29** (3): 350-353
- [2] Wang Peng (王鹏), Wen Fang (文芳), Bu Xuepeng (步学朋). Study on gasification reaction of coal char with CO_2 and water vapour [J]. *Gas & Heat* (煤气与热力), 2005, **25** (3): 1-6
- [3] Xu Zhengang (徐振刚), Bu Xuepeng (步学朋). Coal Gasification (煤炭气化) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 24-26
- [4] Zeng Xi (曾玺), Wang Fang (王芳), Han Jiangze (韩江则). Micro fluidized bed reaction analysis and its application to coal char gasification kinetics [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2013, **64** (1): 289-296
- [5] Everson R C, Neomagus H W J P, Kasaini H, et al. Reaction kinetics of pulverized coal-chars derived from inertinite-rich coal discards: gasification with carbon dioxide and steam [J]. *Fuel*, 2006, **85** (7): 1076-1082
- [6] 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
- [7] Messenböck R C, Dugwell D R, Kandiyoti R. Coal gasification in CO_2 and steam: development of a steam injection facility for high-pressure wire-mesh reactors [J]. *Energy & Fuels*, 1999, **13** (1): 122-129
- [8] Nakamura M, Toyoda M, Uemiya S, et al. Influence of heating rate during pyrolysis on gasification reactivity of coal chars at high temperatures [J]. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 2000, **79** (11): 1078-1087
- [9] Senneca O, Salatino P, Masi S. Heat treatment-induced loss of combustion reactivity of a coal char: the effect of exposure to oxygen [J]. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2004, **28** (7): 735-741
- [10] Lü Xuezheng (吕学珍), Huang Yinghua (黄瀛华). Technological properties of flash pyrolyzed chars [J]. *Journal of East China University of Science and Technology* (华东理工大学学报: 自然科学版), 1996, **22** (2): 136-141
- [11] Xiang Yinhua (向银花), Wang Yang (王洋), Zhang Jianmin (张建民), Zhang Shouyu (张守玉), Fang Yitian (房倚天), Dong Zhongbing (董众兵). Kinetic on steam gasification of partially gasified char [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (3): 368-373
- [12] Yang Xiaofeng (杨小凤), Zhou Jing (周静), Gong Xin (龚欣), Yu Zunhong (于遵宏). Kinetic and characteristic study of char- H_2O gasification by isothermal thermogravimetry [J]. *Coal Conversion* (煤炭转化), 2003, **26** (4): 46-50
- [13] Zhang Linxian (张林仙), Huang Jiejie (黄戒介), Fang Yitian (房倚天), Wang Yang (王洋). Study on reactivity of Chinese anthracite chars gasification: comparison of reactivity between steam and CO_2 gasification [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2006, **34** (3): 265-269
- [14] Yu Jian (余剑), Zhu Jianhong (朱剑虹), Yue Junrong (岳君容), Sun Lixin (孙立鑫), Liu Xinhua (刘新华), Xu Guangwen (许光文). Development and application of micro kinetic analyzer for fluidized bed gas-solid reactions [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2009, **60**: 2669-2674
- [15] Liu Xinhua (刘新华), Xu Guangwen (许光文), Gao Shiqiu (高士秋). Parameter analyzer of gas-solid reaction kinetics [P]. CN,

- 200610171515.3. 2006-12-30
- [16] Yu Jian, Yue Junrong, Xu Guangwen, Sun Lixin. Kinetics and mechanism of solid reactions in a micro fluidized bed reactor [J]. *AIChE J.*, 2010, **56** (11): 2905-2912
- [17] Sheng C. Char structure characterised by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity [J]. *Fuel*, 2007, **86** (15): 2316-2324
- [18] Scotto M V, Bassham E A, Wendt J O L, *et al.* Quench-induced nucleation of ash constituents during combustion of pulverized coal in a laboratory furnace//Symposium (International) on Combustion [C]. Elsevier, 1989: 239-247
- [19] Molina A, Murphy J J, Winter F, *et al.* Pathways for conversion of char nitrogen to nitric oxide during pulverized coal combustion [J]. *Combustion and Flame*, 2009, **156** (3): 574-587
- [20] Wang J, Lu X, Yao J, *et al.* Experimental study of coal topping process in a downer reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44** (3): 463-470
- [21] Cui L, Lin W, Yao J. Influences of temperature and coal particle size on the flash pyrolysis of coal in a fast-entrained bed [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2006, **22** (1): 103-110
- [22] Liu Shuyuan (刘殊远), Wang Yin (汪印), Wu Rongcheng (武荣成). Research on coal tar catalytic cracking over hot *in-situ* chars [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2013, **41** (9): 1041-1049
- [23] Sonibare O O, Haeger T, Foley S F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy [J]. *Energy*, 2010, **35** (12): 5347-5353
- [24] van Niekerk D, Pugmire R J, Solum M S, Painter P C, Mathews J P. Structural characterization of vitrinite-rich and inertinite-rich Permian-aged South African bituminous coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, **76** (4): 290-300
- [25] Takagi H, Maruyama K, Yoshizawa N, Yamada Y, Sato Y. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment [J]. *Fuel*, 2004, **83** (17/18): 2427-2433
- [26] Yu Jian (余剑), Li Qiang (李强), Duan Zhengkang (段正康), Zhu Jianhong (朱剑虹), Yue Junrong (岳君容), Li Aoming (李黎明), Xu Guangwen (许光文). Isothermal differential characteristics of the reaction in micro fluidized bed [J]. *Science China* (中国科学), 2011, **41** (1): 152-160
- [27] Yu Jian (余剑), Zhu Jianhong (朱剑虹), Guo Feng (郭凤), Duan Zhengkang (段正康), Liu Yunyi (刘云义), Xu Guangwen (许光文). Reaction kinetics and mechanism of biomass pyrolysis in a micro fluidized bed reactor [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2010, **38** (6): 666-672
- [28] Wang Yin (汪印), Cui Xin (崔鑫), Zhou Qi (周琦), *et al.* A fast heating method to pressurized thermogravimetric analyzer (PTGA) [J]. *Journal of Basic Science and Engineering* (应用基础与工程科学学报), 2012, **19** (6): 938-946
- [29] Burnham A, Robert L. Global kinetic analysis of complex materials [J]. *Energy Fuels*, 1999, **13** (1): 1-22
- [30] Alonso M, Alvarez D, Borrego A, Menéndez R, Marban G. Systematic effects of coal rank and type on the kinetic of coal pyrolysis [J]. *Energy Fuels*, 2001, **15** (2): 413-428
- [31] Jing Xuliang (景旭亮), Wang Zhiqing (王志青), Fang Yitian (房倚天). Steam re-gasification properties and kinetics of coal char fines derived from fluidized bed gasifier [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2013, **41** (4): 400-406
- [32] Feroso J, Gil M V, García S, *et al.* Kinetic parameters and reactivity for the steam gasification of coal chars obtained under different pyrolysis temperatures and pressures [J]. *Energy & Fuels*, 2011, **25** (8): 3574-3580