

庆华烟煤有机显微组分化学链气化反应特性及动力学分析

万慧凝, 王强, 姚奇, 陆有朋, 吴建波, 吴玉花, 张慧, 白红存

(宁夏大学 化学化工学院 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏银川 750021)

摘要:煤化学链气化是实现煤炭资源清洁利用与高效转化的关键技术, 是具备新质生产力特色的过程方法, 对于可持续发展十分重要。煤化学链气化过程主要涉及煤中不同显微组分在载氧体作用下与气化剂的反应, 但不同显微组分转化行为和机制的区别仍不明确。研究采用热重分析法探究庆华烟煤显微镜质组和惰质组的化学链气化特性, 基于气固反应模型对化学链气化反应的动力学进行分析。结果显示, 显微镜质组和惰质组的化学链气化反应均对应 3 个反应阶段, 相同温度下镜质组反应活性高于惰质组。由于惰质组结构较镜质组更稳定, 镍基载氧体对镜质组的催化作用更显著。不同气化温度下, 显微组分的碳转化率均随着气化反应时间增加而呈现增加趋势。基于 3 种气固反应动力学模型拟合结果, 球对称收缩核模型能够较好反映庆华烟煤显微组分的化学链气化反应过程, 该模型为最佳机理函数。选择该模型对化学链气化反应动力学参数开展了计算。镜质组和惰质组化学链气化反应的活化能值分别为 169.78 和 176.46 kJ/mol。惰质组化学链气化反应的活化能较高, 说明相较于镜质组而言惰质组的化学链气化反应性较差, 需要在反应中重点强化。

关键词: 化学链; 载氧体; 烟煤; 显微组分; 镜质组

中图分类号: TQ546 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)02-0093-10

Reactive characteristics and kinetic analysis of organic macerals in Qinghua bituminous coal via chemical looping gasification

WAN Huining, WANG Qiang, YAO Qi, LU Youpeng, WU Jianbo, WU Yuhua, ZHANG Hui, BAI Hongcun

(State Key Laboratory of High-Efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Coal chemical looping gasification (CLG) is a pivotal technology for the clean utilization and efficient transformation of coal resources. It represents a novel and high-quality approach with distinctive innovative productivity and holds significant importance for sustainability. Coal CLG process mainly involves the reaction of different organic macerals in coal with gasification agents under the action of oxygen carriers (OCs). However, the differences in the transformation behavior and mechanism of these macerals remain unclear. In this study, we used thermo-gravimetric analysis (TGA) to investigate the CLG characteristics of the vitrinite and inertinite components of Qinghua bituminous coal. We also analyzed the kinetics of CLG reaction based on gas-solid reaction models. The results showed that the chemical looping gasification reactions of vitrinite and inertinite correspond to three distinct reaction stages. The reactivity of vitrinite was higher than that of inertinite at the same temperature. This is attributed to the greater structural stability of the inertinite compared to the vitrinite. Additionally, nickel-based OCs exhibited a more pronounced catalytic effect upon the vitrinite. At different gasification temperatures, the carbon conversion rate of organic macerals increased with the gasification reaction time. Based on the fitting results of three gas-solid reaction kinetic models, the spherical shrinking core model effectively represented the CLG process of the microcomponents in Qinghua bituminous coal. It emerged as the optimal mechanistic function. This model was selected to calculate the

收稿日期: 2024-12-31; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.YS24123101

基金项目: 宁夏自然科学基金优青资助项目(项目编号 2024AAC05001); 国家自然科学基金资助项目(22478206)

作者简介: 万慧凝(2001—), 女, 江西南昌人, 硕士研究生。E-mail: nhwhn4260@163.com

通讯作者: 白红存(1985—), 男, 宁夏中卫人, 研究员。E-mail: hongcinbai@nxu.edu.cn

引用格式: 万慧凝, 王强, 姚奇, 等. 庆华烟煤有机显微组分化学链气化反应特性及动力学分析 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 93-102.

WAN Huining, WANG Qiang, YAO Qi, et al. Reactive characteristics and kinetic analysis of organic macerals in Qinghua bituminous coal via chemical looping gasification [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 93-102.



kinetic parameters of the CLG reaction. The activation energies for the vitrinite and inertinite were 169.78 kJ/mol and 176.46 kJ/mol, respectively. The higher activation energy of the inertinite indicates that it has poorer chemical looping gasification reactivity compared to vitrinite. This difference needs to be emphasized in the reaction process.

Key words: Chemical Looping Technology; oxygen carrier; Bituminous coal; macerals; vitrinite

0 引言

化学链技术作为一种新型能源转换利用方式,对于能源利用与环境可持续具有重要意义。能源作为人类社会生存与发展的关键物质基础,其开发与利用在人类文明的演进历程中扮演着至关重要的角色。能源技术革新与替代,均与人类社会的重大进步紧密相连,极大地推动了全球经济的发展和人类社会的全面进步^[1-3]。固体燃料,尤其煤炭依然在全球能源结构中占据着主导地位^[4]。化学链气化(Chemical Looping Gasification, CLG)技术借助载氧体晶格氧参与的燃料-气化剂之间的特定化学反应,可将煤等固态燃料气化的复杂反应分解为多个子反应进行^[5]。CLG技术可通过控制晶格氧与燃料的比值,以及气化剂的种类和反应工艺条件在气化反应器中获得CO和H₂为主要组分的合成气。在空气反应器中,载氧体还原后低价氧化物可被空气氧化进而恢复晶格氧,实现化学链过程^[6]。CLG技术不仅能够提高能源转化效率,还有助于降低环境污染。由此可见,化学链技术是具备新质生产力特色的过程方法,对于可持续发展十分重要。深入研究煤化学链气化的反应性和动力学特性,对掌握影响化学链气化反应的关键因素、提升气化效率、优化反应器设计具有重要意义。

目前针对煤的化学链气化反应行为和工艺已经开展了若干研究。ALONSO等^[7]采用钙基载氧体的化学链燃烧和气化混合技术,通过改变载氧体和煤样的比例以调控反应生成的产物。当载氧体的量足够多时,煤可被氧化生成CO₂和H₂O,反之会反应生成以CO和H₂为主的合成气。LIU等^[8]研究了不同气化剂对煤化学链气化的影响。结果表明,水蒸气和CO₂的引入能够降低气化反应的温度,并使得合成气产量达到最大值。上述工作重点探究了煤化学链气化过程中气体产物的生成和分布。闫景春等^[9]在小型流化床上对4种不同处理程度的准东煤焦进行了等温气化反应研究并进行动力学分析。结果表明,水洗准东煤焦与水蒸气的气化反应具有最小的活化能,而稀盐酸洗准东煤焦的气化反应活化能最大。XU等^[10]研究了维多利亚褐煤焦在低温下的气化反应。结果显示,在较高的温度和CO₂体积分数下,碳转化率和合成气产量增加;在1 000℃时随

着保留时间的增加,碳转化率和合成气的产量接近100%。这些工作重点针对煤化学链气化过程中耗时最多的煤焦气化过程开展研究。胡修德^[11]研究了烟煤、褐煤(北宿煤)与无烟煤(阳泉煤)的平均碳转化速率及冷煤气效率。结果发现,温度由750℃升高到950℃,烟煤、褐煤(北宿煤)与无烟煤(阳泉煤)的平均碳转化速率及冷煤气效率也随之升高。程煜等^[12]研究了2种铁基复合载氧体的煤化学链气化反应,发现修正随机孔模型能较好地揭示了Fe₄Al₆K₁复合载氧体与神木煤焦气化的反应动力学行为。上述工作主要聚焦于不同煤种的化学链气化反应行为和动力学过程。需要重点指出的是,煤化学链气化反应受到众多因素影响,包括煤阶、矿物质,粒径大小、反应温度、灰分含量以及反应器设计等^[13-15]。由于不同煤的来源和组成具有差异性,故其化学链气化反应性上也表现出显著差异^[16]。煤化学链气化过程的核心有效反应主要涉及不同显微组分在载氧体作用下与气化剂的反应。煤自身的结构和赋存特性可能与煤化学链气化反应具有决定性作用。

鉴于煤自身的赋存特性尤其分子结构可能对于煤化学链气化反应具有决定性作用,对其开展重点研究无疑是重要的。目前学术界一般认为,煤是由有机显微组分和无机物组成的混合型天然岩石类物质。煤的不同热化学转化过程主要涉及煤中有机显微组分在热场中自身反应或与其他反应介质的作用。因此,煤中不同显微组分在化学链气化过程中的反应是煤化学链气化的最核心反应,对其开展研究具有重要意义。煤的有机显微组分按照显微镜下可区分和辨别的基本成分,主要划分为镜质组、壳质组和惰质组。他们一般被认为是由植物有机质转化而成^[17]。包括我们的研究在内,前期已有研究构建了不同煤的显微组分的分子结构模型,研究了煤显微组分的化学链燃烧反应特性^[18]。孙庆雷等研究了神木煤显微组分半焦在不同温度和压力下的气化行为,结果发现显微组分半焦气化的活化能随反应的进行逐渐升高,镜质组半焦的气化速率高于丝质组半焦,气化活化能较低^[19]。然而,目前关于煤中不同显微组分的化学链气化反应性及其动力学特性的研究仍然相对匮乏。而该研究对于理解煤化学链气化反应机制和发展高效煤化学链气化技术十分必要。

宁夏宁东煤田的煤炭资源明确勘探储量高达273亿t,在全国大型煤炭基地中占据一席之地。鉴于该地区煤炭资源丰富,其清洁利用与高效转化显得尤为关键。这不仅关系到区域能源结构的优化,也是实现可持续发展的重要途径。本研究通过热重分析法考察宁夏庆华烟煤显微组分在化学链气化中的失重行为及反应温度区间。进一步基于数学模型分析不同显微组分的化学链气化反应的气固反应模型,借助机理函数揭示煤显微组分在化学链气化反应过程中动力学的差异。本研究可为揭示煤化学链气化提供关键反应性能参数,助力我国西部地区煤炭清洁高效利用。

1 试验

1.1 试验样品

试验所用煤样由宁夏庆华煤化集团有限公司提供。已有研究指出,煤热转化研究中试验样品的粒径会在一定程度上影响试验结果。煤颗粒粒径小于1mm时不同颗粒尺寸煤样热转化过程中活化能具有一定波动,但失重曲线非常接近^[20]。在煤质分析领域,粒径75 μm 的煤样是常用的粒径范围,也便于与其他研究进行对比。因此开展研究前,对原始煤块样品首先实施破碎操作,然后使用罐式球磨机进行粉末化处理,并过筛确保最终样品粒径约75 μm 。样品通过浓盐酸浸提以去除无机矿物质,接着用去离子水多次洗涤直至溶液的pH值达到中性。洗涤后的样品在100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行干燥处理,直至样品质量不再发生变化,表明干燥完成。干燥后的样品被储存于密封的棕色广口瓶中,并标记为QH-C。QH-C煤样的有机显微组分采用密度梯度离心技术进行富集分离^[21],具体步骤参见本课题组前期发表的相关工作^[22]。将试验分离得到的镜质组富集物标记为QH-V,惰质组富集物标记为QH-I。

载氧体在化学链气化过程中扮演着至关重要的角色。鉴于镍基载氧体展现出较高的反应活性^[23]且在技术实现上更为便捷^[24-26]。因此,本研究选择NiO作为试验用载氧体,采用共沉淀法进行制备^[27]。获得的NiO载氧体XRD分析是在德国布鲁克公司(Bruker)的D8 ADVANCE X射线衍射仪上进行的测试。该X射线衍射仪使用的靶材为铜靶,入射线波长为0.15418nm,扫描范围为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。制备的NiO载氧体的XRD谱图如图1所示。由图可知,制备的NiO载氧体在衍射角(2θ) 37° 、 43° 、 62.5° 、 75° 、 80° 处的衍射峰与标准NiO的衍射峰在峰型和峰强度上均显示出良好的一致性。此外,XRD谱图上未观察到其他额外的衍射峰,这表明所

制备的NiO载氧体具有较高的纯度,晶型完整,且未检测到其他杂相的存在。

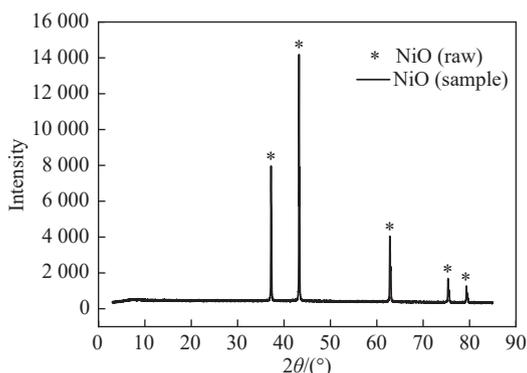


图1 制备获得的NiO载氧体的XRD谱

Fig.1 XRD spectrum of prepared NiO oxygen carriers

1.2 化学链气化试验

化学链气化试验在德国NETZSCH公司生产的STA 449 F3型热重分析仪上进行。前期已有使用镍基载氧体进行煤化学链气化反应的相关研究报告^[28]。研究指出,经反应条件测试和优化,载氧体与煤样质量比为0.8、水蒸气体积分数为50%时,化学链气化反应效果最好。基于此,进行QH-V或QH-I与镍基载氧体的化学链气化反应时,设定其质量比为0.8。试验前,将研磨后显微组分煤样与载氧体按照上述比例均匀混合后置于干燥箱中120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥24h,以去除样品吸附的水分。开启热重分析仪器,检查并确保仪器处于正常工作状态。使用高精度电子分析天平精确称量200mg样品,投入干净的5mm微型氧化铝坩埚。将坩埚放置于样品支架,在仪器控制软件中进行参数设置,具体如下。升温过程:试验载气为氮气,流量60mL/min,升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,初始温度室温,预定反应温度分别为800、850、900和950 $^{\circ}\text{C}$,达到预定反应温度后保温5min。反应过程:保温结束后,将载气更换为水蒸气以启动气化过程,持续150min。水蒸气流量 8.33×10^{-7} kg/s,氮气为保护气体,流量20mL/min。气化结束后,关闭水蒸气气源,将载气切换回氮气,流量保持在60mL/min。试验过程中,系统自动实时记录样品质量变化。

2 结果与讨论

2.1 热重分析的失重区间及反应行为

利用热重分析(TGA)对庆华烟煤显微组分QH-V和QH-I两种样品进行化学链气化反应。众所周知,诸多煤转化过程中煤热解均为初试反应的摘要步骤。因此,为对比2种样品在化学链气化反应中热解过程的贡献和影响^[29],以900 $^{\circ}\text{C}$ 下QH-V和

QH-I样品进行热解反应及化学链气化反应的TG/DTG结果绘制在图2中,相关反应的特征温度参数温度列在表1中。在TGA试验中,最大失重速率 $(dw/dt)_{\max}$ 能更准确地反映样品的热分解行为和热稳定性,且指出最大失重峰温 T_{\max} 。观察图2(c、d)可得,QH-V和QH-I的最大失重速率大小顺序为QH-V>QH-I。结果表明,QH-V较

QH-I反应更剧烈,且其热化学反应活性比QH-I略高。此外,QH-V和QH-I的最大失重率 ΔW_{\max} 均在25%以下,且最大失重率大小顺序为QH-V>QH-I。分析起反应活性差异的主要原因在于QH-V具有低芳碳、高氢等特点,而QH-I具有较高芳碳、低氢、较高氧等特性^[20]。故上述现象与2种样品分子结构特性相符。

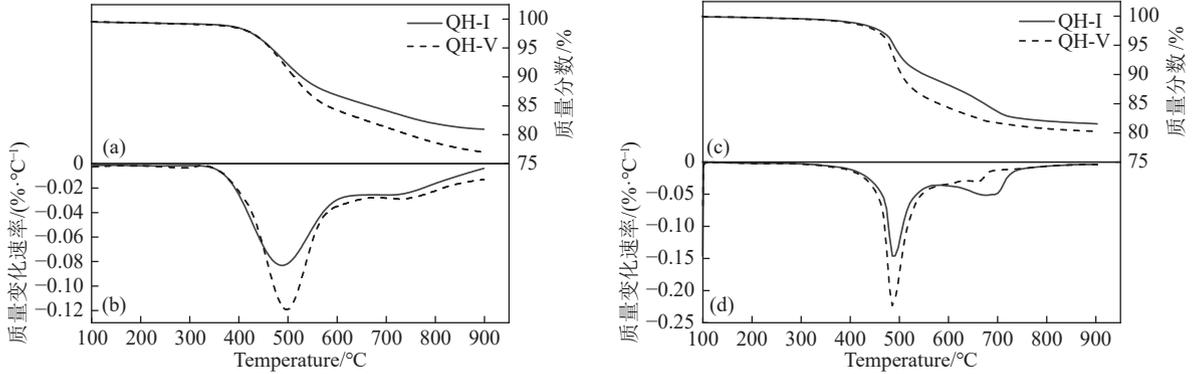


图2 900 °C下QH-V与QH-I分别在热解反应中的TG/DTG与化学链气化反应中的TG/DTG

Fig. 2 TG and DTG of QH-V and QH-I during the pyrolysis reaction (TG and DTG) and the chemical looping gasification reaction (TG and DTG) at 900 °C

表1 QH-I和QH-V不同反应的特征参数

Table 1 Characteristic parameters of different reactions for QH-I and QH-V.

项目	反应类型	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$(dw/dt)_{\max}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$\Delta W_{\max}/\%$
QH-V	热解	498.17	0.122 6	23.01
	化学链气化	485.52	0.223 1	19.75
QH-I	热解	497.29	0.106 1	19.05
	化学链气化	485.54	0.146 2	18.44

对比图2及表1可知,QH-V和QH-I化学链气化反应的 T_{\max} 均小于其热解反应数值。其主要原因在于化学链气化反应中加入了载氧体。这里使用的NiO载氧体具备一定的催化功能。此外,QH-V和QH-I化学链气化反应的 $(dw/dt)_{\max}$ 均大于其热解反应数值。这表明2种样品的化学链气化反应均比热解反应更剧烈,这也是载氧体催化作用的重要体现。具体进行了定量分析,将QH-V的化学链气化反应与热解反应的 $(dw/dt)_{\max}$ 进行相减,其绝对值为0.100 5%/°C。由此可得,QH-I两种反应的最大失重速率差值为0.040 1%/°C。该结果表明,NiO对QH-V的催化作用更显著,而由于QH-I结构更稳定故催化效果不如QH-V显著。对两种样品的 ΔW_{\max} 进行上述分析,发现QH-V和QH-I的化学链气化反应的 ΔW_{\max} 均大于其热解反应,且其差值分

别为3.26%和0.61%,该规律与 $(dw/dt)_{\max}$ 基本一致,更加证实了上述结论。

为定量分析化学链气化反应失重峰的数量与发生反应的对应关系,利用去卷积技术对QH-V与QH-I的化学链气化反应进行分峰拟合,结果如图3及表2所示。由图和表中结果可知,QH-V与QH-I的化学链气化反应可大致分为3个反应阶段。具体来说,第1反应阶段为Peak 1~Peak 3,QH-V和QH-I在该阶段的温度区间分别为300~600 °C与250~700 °C。煤显微组分主要发生以下反应:结合水的完全释放、载氧体NiO已部分释氧、脂肪族羧基等热稳定性较差官能团与水蒸气的还原反应等。上述反应会生成以CO和H₂为主的气体,造成较大的失重率。值得注意的是,QH-V和QH-I在该阶段的占比分别为60.47%与47.15%。QH-V在此阶段占比较QH-I高13.32%是由于其脂肪族碳结构丰富,即QH-I煤化程度高,分子结构较QH-V更稳定。第二反应阶段为Peak 4,QH-V和QH-I在该阶段的温度区间均为450~750 °C,占比分别为12.05%与22.97%,相差10.92%。在该阶段主要发生极少残余脂肪族碳和芳碳结构与水蒸气的还原反应,同时产生焦炭等副产物。因此占比含量相差较大的原因在于,QH-V中脂肪族碳结构丰富,但芳碳结构数目少;而QH-I中芳碳结构数量最大,脂肪族碳结构数目少。第三反应阶段为Peak 5。QH-V和

QH-I 在该阶段的温度区间均为 550 ~ 800 °C, 占比分别为 27.48% 与 29.88%, 相差 2.4%。此阶段占比较大的原因是前期反应阶段会持续产生焦炭等物质, 故不断累积直至高温时开始分解, 即在 NiO 催化作用下发生焦炭与水蒸气的气化反应。镍基载氧体在反应过程中与水煤气化产物 (CO、H₂) 和焦炭颗粒的还原反应速度随反应器温度升高而逐渐递增。煤化学链气化涉及气化剂介导下煤与载氧体的相互作用。这里 NiO 在反应过程中不仅起到催化作用, 而且作为载氧体失去晶格氧。第 3 阶段占比较大, 不仅涉及煤气化反应中煤颗粒的解离, 也与载

氧体释氧紧密相关。这之前报道的相关研究结果吻合^[23]。QH-I 较 QH-V 占比高些是由于 QH-I 的芳碳结构数目多, 产生的副产物也较 QH-V 多, 而其相差仅 2.4% 是由于反应物总质量一致。根据分峰拟合的定量结果, QH-V 与 QH-I 的子峰占比大小顺序分别为 Peak 3> Peak 5> Peak 1> Peak 4> Peak 2 与 Peak 5> Peak 4> Peak 1> Peak 2> Peak 3。值得一提的是, 煤的化学链气化反应是一个复杂的过程, 涉及到多个步骤和反应机理。众多反应会近乎同时发生, 因此上述 3 个反应阶段存在温度区间部分重叠, 且上述描述的反应为对应阶段的主反应。

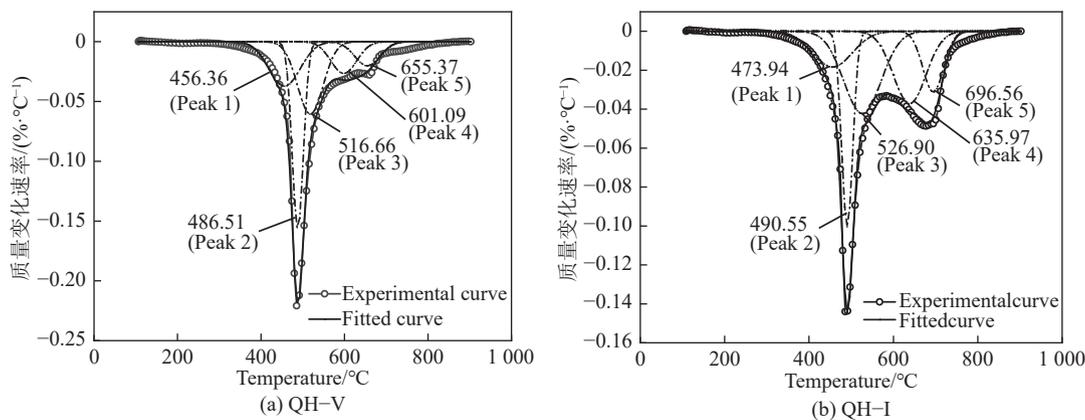


图 3 900 °C 下 QH-V 与 QH-I 化学链气化反应的 DTG 拟合

Fig. 3 DTG Fitting of Chemical Looping Gasification Reaction for QH-V and QH-I at 900 °C

表 2 QH-V 和 QH-I 化学链气化反应中 DTG 各子峰的信息归属

Table 2 Attribution for each sub-peak in DTG of QH-V and QH-I during chemical looping gasification

Peak	QH-V 对应峰 占比/%	QH-V 对应峰的 温度区间/°C	QH-I 对应峰 占比/%	QH-I 对应峰的 温度区间/°C
1	20.55	308.73 ~ 606.01	21.14	266.36 ~ 648.09
2	9.00	432.49 ~ 544.14	13.72	436.02 ~ 545.08
3	30.92	395.22 ~ 636.84	12.29	351.01 ~ 706.47
4	12.05	475.05 ~ 722.60	22.97	480.04 ~ 786.50
5	27.48	539.42 ~ 789.33	29.88	589.73 ~ 797.72

前期工作^[29]发现, 庆华烟煤中镜质组与惰质组的热解试验可分为 5 个反应阶段, 即干燥脱水阶段、缓慢热解阶段、快速热解阶段、快速缩聚阶段及缓慢缩聚阶段。对比发现, 由于 NiO 的催化作用与水蒸气的还原作用, 化学链气化试验较热解试验复杂很多。具体来说, 化学链气化试验的第 1 阶段主要对应于热解反应的缓慢热解阶段、快速热解阶段及部分缩聚阶段, 同时存在脂肪族羧基等热稳

定性较差官能团与水蒸气的还原反应。热解反应的快速缩聚阶段及缓慢缩聚阶段应主要存在于化学链气化反应的第 2、3 阶段。

2.2 化学链气化反应动力学分析

煤化学链气化是一个复杂的多相反应过程。动力学特性研究是预测和优化煤化学链气化过程, 提高过程的可控性和效率的关键^[30-31]。为定量描述 QH-V 和 QH-I 化学链气化反应的过程, 首先进行转化率的计算。这里定义煤化学链气化过程中碳转化率 α 为 t 时刻反应掉样品的质量比反应结束后反应掉样品的总质量:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为样品初始质量, mg; m_t 为气化反应过程中 t 时刻样品的质量, mg; m_f 为气化反应完全结束后样品的质量 (灰分和残余载氧体的质量), mg; t 为气化反应时间, min。

庆华烟煤显微组分 QH-V 和 QH-I 在 800、850、900、950 °C 的气化温度下, 碳转化率随气化反应时间的变化曲线如图 4 所示。由图可知, QH-V 和 QH-I 样品的碳转化率均随气化反应时间的延长而呈现上升趋势。以反应温度在 950 °C 时为例。具体而

言, QH-V 和 QH-I 的碳转化率在 40 min 内迅速上升, 之后趋于稳定。该温度下 QH-V 达到最大碳转化率所需时间少于 QH-I。这一结果的原因在于, 惰质组煤化程度较高, 故其热化学反应性相对较低, 这导致 QH-I 达到最大碳转化率耗时较多。而相应的, 镜质组因煤化程度略低而具有较高的反应性, 故气化反应耗时更短。当化学链气化反应温度为 900 °C 时, QH-V 和 QH-I 样品样品的碳转化率在 110 min 内快速上升, 之后趋于稳定。与 950 °C 相

比, 虽然变化趋势相似, 但在 900 °C 下达到稳定状态的时间延长了 70 min, 且碳转化速率和最大碳转化率均有所下降。当化学链气化反应温度进一步降低至 850 和 800 °C 时, 碳转化速率明显减缓, 且在 150 min 内碳转化率未能达到最大值。基于此可知, 反应温度对庆华烟煤及其显微组分的气化反应性具有显著影响。高温条件下, 气化反应速率和碳转化率均较高, 而低温条件下则反应速率和碳转化率较低。

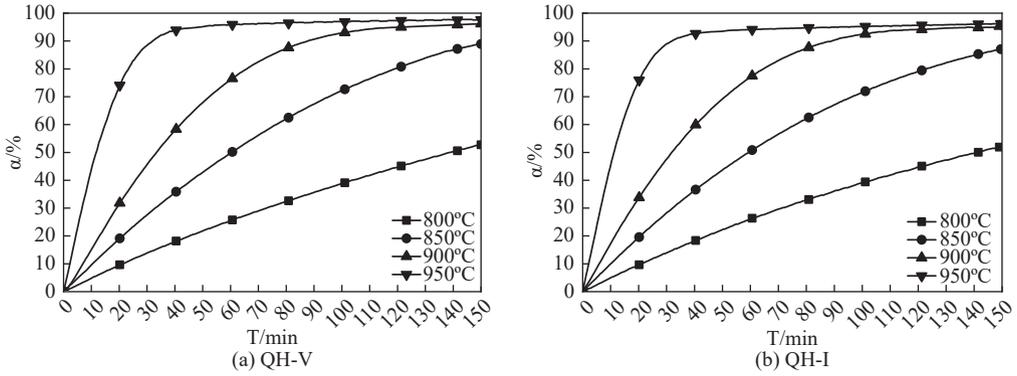


图4 QH-V (a) 及 QH-I (b) 不同温度下转化率随反应时间的变化

Fig. 4 Conversion rates of QH-V (a) and QH-I (b) as functions of reaction time at different temperatures

以下根据化学链气化反应的转化率进行气化反应动力学机理函数分析。在煤气化反应过程中, 气化反应速率由式(2)计算:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

其中, $k(T)$ 为反应速率常数; T 为反应温度, K; $f(\alpha)$ 为机理函数微分形式。通过对气化反应速率进行变换, 即对式(2)两边积分得机理函数的积分形式与气化反应时间的关系, 如下:

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \int_0^t k(T) dt = k(T)t \quad (3)$$

根据机理函数 $G(\alpha)$ 和 气化反应时间 t 的线性关系拟合直线, 由直线斜率可得反应速率常数 $k(T)$, $k(T)$ 由阿伦尼乌斯 Arrhenius 公式计算如下: -

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: A 为指前因子, min; E 为活化能, kJ/mol; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

对 Arrhenius 公式式(4)两边取对数得到式(5), 以 $\ln k(T)$ 为纵坐标, $\frac{1}{T}$ 为横坐标绘制一条直线, 根据直线斜率和截距计算出活化能和指前因子。

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

在煤气化化学动力学分析中, 通常采用不同的尝试机理函数进行数据拟合和分析, 以便更好地理

解和描述煤在气化过程中的反应特性。由于煤在化学链气化过程中煤颗粒通常呈现出颗粒缩小的现象, 这表明煤的反应表面在不断减少。因此, 本研究采用收缩核模型 (Shrinking Core Model, SCM) 机理函数进行计算。这里的具体数学模型选择收缩核模型 ($n=2/3$)、收缩核模型 (球) 和收缩核模型 (柱)。在数学表达上, 上述 3 种收缩核模型通常采用以下形式的积分方程来描述反应速率:

$$G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (6)$$

$$G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$$

$$G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$$

图5展示了采用3种收缩核模型不同机理函数积分形式 $G(\alpha)$ 与 气化反应时间 t 之间的线性关系。需要指出的是, 微分式通常用于表示反应的局部行为。积分式通常用于表示反应的整体行为。这是两者的区别, 其联系为两者互为逆运算, 且在反应动力学中是互补的。这里由于在 900、950 °C 反应温度下碳转化率在反应后期随时间的变化趋于稳定, 因此选择从气化反应开始至气化反应趋于结束的时间区间进行动力学分析。结果显示, 在不同样品 QH-V 和 QH-I 以及不同反应温度 800、850、900、950 °C 的条件下, 不同的反应动力学模型中, 收缩核模型 ($n=2/3$) 和收缩核模型 (柱) 给出的平均线性相关系数 R^2 对于 QH-V 和 QH-I 均大于 0.929 1, 显

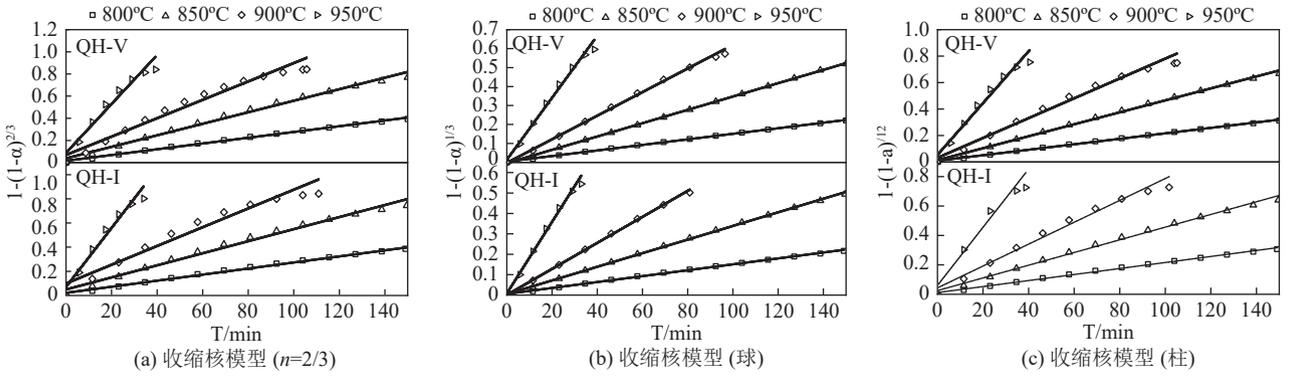


图5 (a) 收缩核模型 ($n=2/3$)、(b) 收缩核模型 (球) 及 (c) 收缩核模型 (柱) 与气化反应时间的线性关系

Fig. 5 Shrinkage core model ($n=2/3$), spherical shrinkage core model, and cylindrical shrinkage core model and their linear relationships with gasification reaction time.

示出较高的线性相关。而球对称收缩核模型的拟合效果更佳，其平均相关系数 R^2 对于 QH-V 和 QH-I 均大于 0.971 3，显示出高度的线性相关。因此，由数值计算和函数拟合的角度分析，球对称收缩核模型对于 QH-V 和 QH-I 的化学链气化过程的描述可以给出最佳拟合度。该发现与闫景春等^[9]对煤焦气化反应动力学研究的结果相致，该研究中球对称收缩核模型也能够较好地模拟 4 种煤焦的气化反应过程，并被认定为最佳机理函数。

收缩核模型是描述固体颗粒在气固反应中溶解或反应过程的一种模型^[32]。该模型假设固体反应物内部存在一个未反应的核心，该核心会随着反应的进行而逐渐缩小。同时，缩核模型考虑了固体颗粒的几何变化，可更准确地描述反应过程中固体颗粒的物理变化和反应动力学。气体与固体的反应仅发生在固体表面，随着反应的进行，固体内部未反应的核心逐渐缩小，而固体产物层逐渐增加。这种模型适用于描述那些反应过程中固体颗粒内部结构发生变化的反应，如煤在气化过程中的碳转化。需要指出的是，本研究所采用的收缩核模型，其前体假设是反应物颗粒始终保持一定形状且反应界面清晰、稳定。这种假设过于理想化，可能会对分析产生一定影响。本文使用的模型中，柱对称收缩核模型和球对称收缩核模型分别假设固体颗粒为圆柱形和球形。QH-V 和 QH-I 不同反应温度下收缩核模型 (球) 和收缩核模型 (柱) 给出的线性相关系数 R^2 对于 QH-V 和 QH-I 均大于 0.971 3，显示出较高的线性相关。而收缩核模型 ($n=2/3$) 给出的不同反应条件下线性相关系数 R^2 仅为 0.929 1。这里值得注意的是，较为特殊的收缩核模型 ($n=2/3$) 中的参数 n 通常用于描述反应界面面积随反应进程的变化关系。 n 是一个特定的指数，其物理意义为反应过程中固体颗粒的表面积与未反应核心的体积成比例

地减少。因此，QH-V 和 QH-I 颗粒在化学链气化反应过程中固体颗粒的表面积与未反应核心并非严格按照比例减少，而是呈现一定程度的非线性特征。相应地，QH-V 和 QH-I 颗粒在化学链气化反应过程中固体颗粒大体呈现球对称方式的收缩。上述分析对于准确地描述煤显微组分固体颗粒在反应过程中气体在颗粒内部的扩散行为和反应动力学是有帮助的。

由于 3 种模型中，球对称收缩核模型的相关系数 R^2 最大，故采用球对称收缩核模型，依据 Arrhenius 方程 (式 5)，对 $\ln k(T)$ 和 $1/T$ 进行了线性化处理，以确定活化能和指前因子。图 6 为球对称收缩核模型拟合所得气化反应速率常数与倒数温度 ($1/T$) 之间的拟合情况。

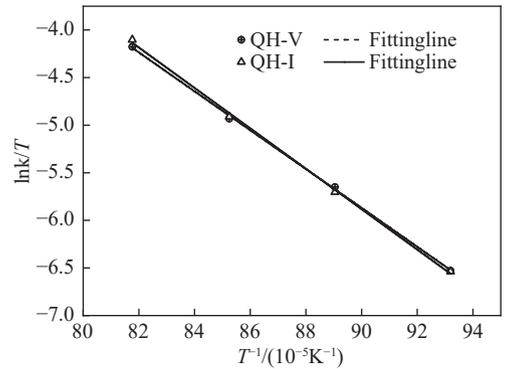


图6 气化反应速率常数与温度的拟合关系

Fig. 6 Fitting relationship between gasification reaction rate constant and temperature

图 6 清晰地揭示了 $\ln k(T)$ 和 $1/T$ 之间存在显著的线性相关性。表 3 为球对称收缩核模型拟合所得的气化反应动力学参数。由表可知，QH-V 和 QH-I 三种样品与气化剂 H_2O 反应的活化能分别为 169.78 和 176.46 kJ/mol，即发生化学链气化反应的活化能大小顺序为 QH-V < QH-I。该结果表明，庆华煤的惰质组显微组分在化学链气化过程中表现出

更高的反应表观活化能,这暗示惰质组相较于镜质组在煤化学链气化中反应性相对较低。这与镜质组和惰质组的分子结构是密切相关的。根据前期对于庆华煤显微组分的分子结构分析,惰质组中芳碳结构数量较多而脂肪碳结构数量较少,不饱和度较大,显示出较高的煤化程度。相反,庆华煤镜质组的芳碳结构数量较少,脂肪碳结构较为丰富,不饱和度较小,显示出较高的还原度,故其化学链气化的表观活化能相对较低,因而表现出较高的气化反应性。由表3还可知,QH-V及QH-I的指前因子A分别为0.002 683、0.005 404 min^{-1} ,QH-I的结果大于QH-V,其差值的绝对值为0.002 721 min^{-1} 。在煤化学链气化反应实践应用过程中,一般并不进行煤的显微组分的分离。烟煤化学链气化反应主要受其中镜质组、惰质组和壳质组等有机显微组分影响。庆华烟煤的镜质组在原煤中含量较高,是原煤的主要显微成分,其反应性较高。此外庆华原煤中也含有一定量显微惰质组。在化学链气化反应阶段,惰质组与镜质组之间存在一定的协同效应^[31]。因此,从动力学角度分析不同显微组分样品间化学链气化反应性的差异,可为理解煤的化学链气化反应机制提供动力学依据。

表3 气化反应的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of gasification reaction

样品	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$A \times 10^4 / \text{min}^{-1}$	R^2
QH-V	169.78	26.83	0.999 1
QH-I	176.46	54.04	0.998 4

需要指出的是,对内扩散、外扩散和表面反应分析对于理解煤化学链气化反应过程是重要的,尤其是复杂反应的速率控制步骤。一般而言,内扩散和外扩散主要取决于反应物或产物气体在煤颗粒内部孔隙中的扩散过程。由于该过程是物理作用,一般呈现较低的表观活化能。而本研究计算获得的烟煤显微组分的表观活化能分别达到169.78和176.46 kJ/mol 。该结果明显大于常规扩散过程的活化能数值范围。由此可见,本研究中煤有机显微组分化学链气化过程的速控步骤很大程度上是表面反应,而不太可能是内扩散和外扩散。当然,直接的验证还需要通过改变试验条件(如温度、气流速度、颗粒大小)并结合动力学分析进一步确定。

3 结 论

1) 采用热重法研究镜质组和惰质组的化学链气化反应特性。结果显示,相同气化温度下2种样品

反应性的大小顺序为:QH-V>QH-I。2种显微组分样品的化学链气化反应均对应3个反应阶段。NiO对QH-V的催化作用较显著,而QH-I的结构较QH-V更稳定。此外,3种样品在800~950 $^{\circ}\text{C}$ 气化温度下,碳转化率均随着化学链气化反应时间的增加而呈现增加的趋势,即反应温度对庆华烟煤及其显微组分的气化反应性具有显著影响。

2) 基于3种常见的气固反应动力学模型揭示了气化反应进行动力学,确定了最佳机理函数。从拟合结果可知,球对称收缩核模型的线性相关系数 R^2 值最高,表明该模型能较好地模拟庆华烟煤及其显微组分的化学链气化反应过程,因此被认定为最佳机理函数。

3) 利用球对称收缩核模型计算并分析了气化反应动力学参数。结果显示,QH-V和QH-I的活化能分别为169.78和176.46 kJ/mol ,且活化能的大小顺序为QH-V<QH-I。该活化能大小顺序与不同煤样中分子结构的差异性相关,反映了庆华烟煤不同显微组分在化学链气化反应中的反应性差异。

4) 研究局限与未来研究方向分析。本论文主要聚焦于煤中有机质组分在化学链气化中的反应表现和动力学机制,而煤是天然的复杂无机有机复合岩石类矿物质,除有机显微组分外还包括灰渣等无机组分。这些无机组分对化学链气化的影响在本工作中并没有进行考察。此外,煤化学链气化涉及气化剂介导下煤与载氧体的相互作用,尤其煤中有机质燃料交互作用下载氧体循环性能、释氧机理等也值得系统研究。

参考文献 (References):

- [1] YAN J B, WANG S, HU B, et al. Review of chemical looping technology for energy conservation and utilization; CO₂ capture and energy cascade utilization[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112602.
- [2] GÜLEÇ F, OKOLIE J A. Chemical looping combustion of low-volatile semi-anthracite coal with co-based metal oxide; Performances, kinetics, and mechanisms[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2025, 119: 101993.
- [3] LI H Y, SUN Z, CAO Y. Experimental and process simulation on solid fuel chemical looping cascade utilization conversion technology aiming hydrogen generation[J]. *Renewable Energy*, 2024, 235: 121291.
- [4] YAN X S, LIU H L, LUO M, et al. Performance of hydrogen and power co-generation system based on chemical looping hydrogen generation of coal[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(30): 11180-11190.
- [5] 史晓斐, 杨思宇, 钱宇. 化学链技术在煤炭清洁高效利用中的研究进展[J]. *化工学报*, 2018, 69(12): 4931-4946.

- SHI Xiaofei, YANG Siyu, QIAN Yu. Chemical looping technology for clean and highly efficient coal processes[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(12): 4931–4946.
- [6] 孙国震, 安泽文, 陈岩明, 等. 基于铁基载氧体的污泥/生物质化学链气化及其灰分-水分影响特性研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(9): 1–13.
- SUN Guozhen, AN Zewen, CHEN Yanming, et al. Research progress on sludge/biomass chemical looping gasification and ash-moisture influence on gasification characteristics[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(9): 1–13.
- [7] ALONSO M, RODRÍGUEZ N, GONZÁLEZ B, et al. Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(2): 167–173.
- [8] LIU Y Z, JIA W H, GUO Q J, et al. Effect of gasifying medium on the coal chemical looping gasification with CaSO_4 as oxygen carrier[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, 22(11-12): 1208–1214.
- [9] 闫景春, 沈来宏, 蒋守席, 等. 高钠煤化学链燃烧特性及煤焦气化反应动力学研究 [J]. *化工学报*, 2019, 70(5): 1913–1922.
- YAN Jingchun, SHEN Laihong, JIANG Shouxi, et al. Chemical looping combustion of high-sodium coal and gasification kinetics of coal char[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(5): 1913–1922.
- [10] XU T, BHATTACHARYA S. Entrained flow gasification behaviour of Victorian brown coal char at low temperature[J]. *Fuel*, 2018, 234: 549–557.
- [11] 胡修德. 钙基复合载氧体/煤化学链气化反应性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- HU Xiude. Study on gasification reaction performance of calcium-based composite oxygen carrier/coal chemical chain[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2014.
- [12] 程煜, 刘永卓, 田红景, 等. 铁基复合载氧体煤化学链气化反应特性及机理 [J]. *化工学报*, 2013, 64(7): 2587–2595.
- CHENG Yu, LIU Yongzhuo, TIAN Hongjing, et al. Chemical-looping gasification reaction characteristics and mechanism of coal and Fe-based composite oxygen carriers[J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(7): 2587–2595.
- [13] 雷鸣, 田溪, 洪迪坤, 等. CO_2 和 H_2O 气化反应对富氧气氛煤热解和焦炭燃烧影响进展 [J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(6): 105–113.
- LEI Ming, TIAN Xi, HONG Dikun, et al. Research progress on the effects of CO_2 and H_2O gasification reactions on coal pyrolysis and char combustion in oxygen-rich atmosphere[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(6): 105–113.
- [14] 王旭栋, 刘敦禹, 许开龙, 等. CeO_2 载氧体对煤化学链燃烧中汞迁移影响机制 [J]. *化工进展*, 2024, 43(4): 2191–2200.
- WANG Xudong, LIU Dunyu, XU Kailong, et al. Impacts of CeO_2 oxygen carriers on the conversion of mercury in chemical looping combustion of coal[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(4): 2191–2200.
- [15] 朱杰, 金晶, 丁正浩, 等. 化学链气化中准东煤灰对 CaSO_4 载氧体改性及其作用机理 [J]. *化工进展*, 2023, 42(9): 4628–4635.
- ZHU Jie, JIN Jing, DING Zhenghao, et al. Modification of CaSO_4 oxygen carrier by Zhundong coal ash in chemical looping gasification and its mechanism[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(9): 4628–4635.
- [16] 任媛, 莫文龙, 马亚亚, 等. 俾路支褐煤有机结构特征及大分子模型构建 [J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(6): 75–84.
- REN Yuan, MO Wenlong, MA Yaya, et al. Organic structure characteristics and macromolecular model construction of Balochistan lignite[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(6): 75–84.
- [17] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 88.
- [18] 李慧宁, 王倩倩, 代春旺, 等. 灵武与庆华烟煤显微惰质组富集物的分子结构模型化及对比分析 [J]. *煤炭学报*, 2022, 47(S1): 171–183.
- LI Huining, WANG Qianqian, DAI Chunwang, et al. Molecular structure modeling and comparative analysis of macerals inertinite concentrates from Lingwu and Qinghua bituminous coals[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(S1): 171–183.
- [19] 孙庆雷, 李文, 李保庆. 神木煤显微组分半焦的气化特性和气化动力学研究 [J]. *煤炭学报*, 2002, 27(1): 92–96.
- SUN Qinglei, LI Wen, LI Baoqing. Gasification and kinetics analysis of maceral chars from Shenmu coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2002, 27(1): 92–96.
- [20] 彭扬凡, 陈姗姗, 孙粉锦, 等. 基于热重法的大颗粒煤热解反应动力学 [J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(6): 128–133.
- PENG Yangfan, CHEN Shanshan, SUN Fenjin, et al. Investigation on the kinetics of pyrolysis reaction of large coal particles based on TGA[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(6): 128–133.
- [21] 周安宁, 张怀青, 李振, 等. 低阶烟煤煤岩显微组分分选及其分质利用研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(7): 1–22.
- ZHOU Anning, ZHANG Huaqing, LI Zhen, et al. Advances in coal macerals separation and quality-based utilization of low-rank bituminous coal[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(7): 1–22.
- [22] 王强, 毛宁, 杨妍, 等. 宁夏庆华煤镜质组和惰质组显微组分的分子结构及对比分析 [J]. *化工进展*, 2020, 39(S2): 142–151.
- WANG Qiang, MAO Ning, YANG Yan, et al. Molecular structures and comparative analysis of macerals of vitrinite and inertinite for Qinghua coal, Ningxia[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(S2): 142–151.
- [23] SAHA C, ROY B, BHATTACHARYA S. Chemical looping combustion of Victorian brown coal using NiO oxygen carrier[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(4): 3253–3259.
- [24] 高正平, 沈来宏, 肖军. 基于 NiO 载氧体的煤化学链燃烧实验 [J]. *化工学报*, 2008, 59(5): 1242–1250.
- GAO Zhengping, SHEN Laihong, XIAO Jun. Chemical looping combustion of coal based on NiO oxygen carrier[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2008, 59(5): 1242–1250.
- [25] WOLF J, ANHEDEN M, YAN J Y. Comparison of nickel- and iron-based oxygen carriers in chemical looping combustion for CO_2 capture in power generation[J]. *Fuel*, 2005, 84(7-8): 993–1006.
- [26] ADÁNEZ J, GARCÍA-LABIANO F, DE DIEGO L F, et al. Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H_2 emissions

- in chemical-looping combustion[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(8): 2617–2625.
- [27] YUAN N N, BAI H C, AN M, et al. Modulation of Fe-based oxygen carriers by low concentration doping of Cu in chemical looping process: Reactivity and mechanism based on experiments combined with DFT calculations[J]. *Powder Technology*, 2021, 388: 474–484.
- [28] 王旭锋, 刘晶, 刘丰, 等. 基于 CoFe_2O_4 载氧体的生物质化学链气化反应特性 [J]. *化工学报*, 2019, 70(4): 1583–1590.
WANG Xufeng, LIU Jing, LIU Feng, et al. Characteristics of biomass chemical looping gasification with CoFe_2O_4 as oxygen carrier[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(4): 1583–1590.
- [29] 毛宁, 王强, 杨妍, 等. 基于显微组分化学键特征的宁夏庆华煤热解特性及动力学分析 [J]. *化工学报*, 2020, 71(2): 811–820, 封3. MAO Ning, WANG Qiang, YANG Yan, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics analysis of Qinghua coal, Ningxia based on chemical bonding characteristics of macerals[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(2): 811–820, 封3.
- [30] 徐敏, 雷俊伟, 高瑞通, 等. 聚氯乙烯热解动力学及热解产物组成研究 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2024, 40(2): 462–471.
XU Min, LEI Junwei, GAO Ruitong, et al. Study on the pyrolysis kinetics and pyrolysis products composition of polyvinyl chloride[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2024, 40(2): 462–471.
- [31] 段继鑫, 周金铎, 苟湘. 油泥与木屑共气化协同效应研究 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2024, 40(3): 735–743.
DUAN Jixin, ZHOU Jinduo, GOU Xiang. Study on synergistic effect in co-gasification of oil sludge and sawdust[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2024, 40(3): 735–743.
- [32] 郝文俊, 张晋玲, 李嘉, 等. 生物质炭与神木煤 CO_2 气化反应性及动力学研究 [J]. *应用化工*, 2024, 53(10): 2272–2276, 2283.
HAO Wenjun, ZHANG Jinling, LI Jia, et al. Study on gasification reactivity and kinetics of biomass charcoal and Shenmu coal CO_2 [J]. *China Industrial Economics*, 2024, 53(10): 2272–2276, 2283.