

文章编号:0253-9993(2010)04-0666-04

# 非等温热重法对潞安煤焦-H<sub>2</sub>O 气化反应 动力学的研究

丁 华<sup>1</sup>,姜 英<sup>1</sup>,陈亚飞<sup>1</sup>,李文华<sup>2</sup>

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院,北京 100013;2. 中国煤炭学会 煤化学专业委员会,北京 100013)

**摘 要:**用非等温热重法考察了潞安煤焦的水蒸气气化反应,分析了升温速率及水蒸气分压改变对煤焦气化反应性的影响。动力学计算结果表明:潞安煤焦气化行为可用体积反应模型来描述;通过求取的动力学参数可以发现,活化能与指前因子存在明显的动力学补偿效应,补偿效应可由过渡态理论给予解释。

**关键词:**非等温热重法;煤焦;水蒸气;气化;动力学

**中图分类号:**TQ546 **文献标志码:**A

## Experimental study on gasification kinetics of Lu'an coal char with steam by non-isothermal thermogravimetry

DING Hua<sup>1</sup>,JIANG Ying<sup>1</sup>,CHEN Ya-fei<sup>1</sup>,Li Wen-hua<sup>2</sup>

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;2. Coal Chemistry Committee, China Coal Society, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Steam gasification of Lu'an coal char was studied by non-isothermal thermogravimetry. The effect of various heating rates and steam differential pressures on char gasification was analyzed. Kinetics results show that Lu'an char gasification behavior can be described by volume reaction model. It is found by kinetics parameters that there is obvious compensation effect between activation energy and pre-exponential factor. The compensation effect can be explained by transition state theory.

**Key words:** non-isothermal thermogravimetry; coal char; steam; gasification; kinetics

对气化有重要意义的煤与水蒸气反应是气化过程中重要的反应之一。由于煤与水蒸气反应是复杂的多相反应,相对 CO<sub>2</sub> 气氛来讲,状态控制性较差。受诸多因素的影响,以往人们多把研究的重点放在 CO<sub>2</sub> 气氛上,作为与煤气化各种利用途径密切相关的煤与水蒸气气化反应性的研究相对比较薄弱。煤的气化反应性主要依赖于煤脱除挥发分后生成焦的气化反应性。近些年来,借助热重法研究煤焦气化反应的领域十分活跃<sup>[1-4]</sup>,但在水蒸气气氛下的研究多用等温热重法<sup>[5-6]</sup>,非等温热重法相对较少,然而在实际的生产过程中,温度往往不是一成不变的。

鉴于此,本文以储量丰富、性质优良的潞安煤焦为研究对象,采用非等温热重法研究其水蒸气气化反应特性,考察升温速率、水蒸气分压变化对气化反应

性的影响,并应用体积反应模型求取动力学参数,以期为进一步的基础理论研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的准备与分析

为排除矿物质对气化反应性的影响<sup>[7]</sup>,实验前参照文献[8]对样品进行脱灰处理。脱灰前样品的煤质分析结果见表1,脱灰后样品的工业分析数据为  $M_{\text{ad}}=0.93\%$ ,  $A_{\text{d}}=1.62\%$ ,  $V_{\text{daf}}=10.63\%$ ,  $w(\text{O}_{\text{daf}})$  由差减法得到。脱灰后样品焦样的制备条件:热解终温为 900 °C,升温速率为 10 K/min,惰性气体氩气流量为 60 mL/min。

### 1.2 热重实验

实验采用德国 STA-409PG 型综合热分析仪进行

表1 脱灰前样品的煤质分析

Table 1 Coal quality analysis of sample before deashing

工业分析			元素分析					反射率 $R_{\max}^a$	
$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{d}}$	$V_{\text{daf}}$	$w(S_{\text{T,d}})$	$w(C_{\text{daf}})$	$w(H_{\text{daf}})$	$w(O_{\text{daf}})$	$w(N_{\text{daf}})$		
0.68	10.26	11.52	0.31	91.05	4.04	3.36	1.26	2.12	
灰成分分析									
$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$
42.75	33.41	4.06	2.30	7.74	1.19	6.12	0.13	1.44	

热重分析,实验条件:样品质量为5~10 mg,粒径<0.074 mm,气化温度为900~1 200 ℃,水蒸气分压为50%时升温速率为10、20、30 K/min,水蒸气分压为20%、50%、70%时升温速度为10 K/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 升温速率及水蒸气分压改变对样品气化反应性的影响

样品在升温速率及水蒸气分压改变条件下的热重曲线(TG)和微商热重曲线(DTG)如图1所示。

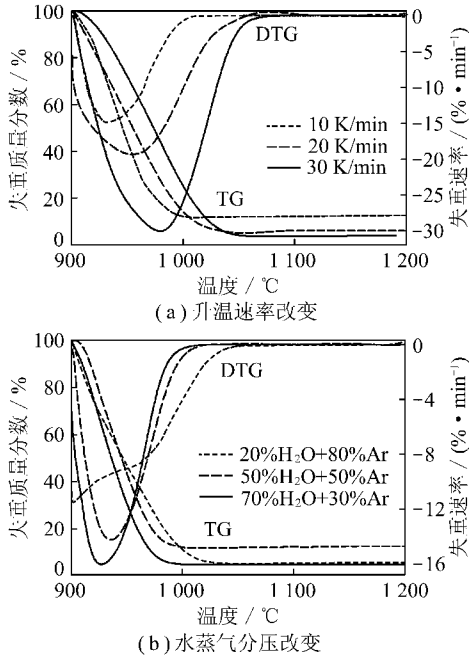


图1 潞安煤焦在不同升温速率和水蒸气分压条件下的TG/DTG曲线

Fig. 1 The TG/DTG curves of Lu'an coal char under different heating rate and steam pressure

由图1(a)可以看出,升温速率改变对样品的热重曲线有较大影响,随着升温速率的提高,TG曲线总体移向高温区;DTG曲线也基本呈山峰状变化,且最高峰的位置随升温速率的增大向高温侧移动,峰高增

加,最大失重速率相应提高。煤焦水蒸气气化反应普遍在反应开始4~5 min内反应速率达到最大。同时随着升温速率的提高,气化各阶段的温度范围也呈现出一定的后移。由图1(b)可知,在同一反应温度下,随水蒸气分压的增加,煤焦的碳转化率增大,反应速率加快。分析原因主要是水蒸气分压增大,气化剂浓度相应增加,H<sub>2</sub>O分子与颗粒表面的碰撞几率增大,从而使H<sub>2</sub>O与表面发生气化反应的推动力增加,扩散、吸附在焦粒活性表面上的水蒸气分子增多,加快了水蒸气与煤焦的反应,因而反应速率增加。

### 2.2 气化动力学参数的计算

#### 2.2.1 模型的选择

煤气化过程是不可逆的气-固反应,很多模型可以描述这一气固反应<sup>[9-10]</sup>,模型优化的结果显示体积反应模型对本试验气化数据的拟合程度较高,因此选用体积反应模型进行动力学参数的求取。此模型假设反应在整个颗粒内,当反应进行时固体颗粒的尺寸不变,密度均匀变化。根据此假设,当反应为一级时,可推得反应速率表达式为 $d\alpha/dt = k(1 - \alpha)$ ,其中, $\alpha$ 为某一时刻固定碳转化率,%; $k$ 为反应速率常数。

#### 2.2.2 动力学参数的计算方法

本实验是程序升温气化过程,因此采用微分法求取煤的气化反应动力学参数。反应速率方程为

$$\frac{d\alpha}{dT} = kf(\alpha)P_{\text{H}_2\text{O}}^m/\beta$$

其中, $k = k_0 \exp[-E_a/(RT)]$ ; $\beta$ 为升温速率; $f(\alpha)$ 取决于反应模型; $P_{\text{H}_2\text{O}}^m$ 为常量。微分形式为

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

选择一系列的温度作变温曲线,求出各温度下不同时刻样品的转化率 $\alpha$ ,选用合适的反应模型代入式(1)中计算,即可求出各温度点下对应的反应速率 $k$ ,最后利用阿仑尼乌斯公式求出活化能 $E_a$ 和指前因子 $k_0$ 。

#### 2.2.3 气化反应动力学参数的求取

升温速率和水蒸气分压变化下求取的潞安煤焦

的动力学参数结果见表2。

表2 不同升温速率和水蒸气分压下求取的动力学参数

Table 2 Kinetic parameter values of sample under different heating rates and steam pressures

水蒸气 分压/%	$\beta/$ (K·min <sup>-1</sup> )	ln $k_0$	$E_a/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
	10	17.95	218.61	0.997 0
	20	18.75	231.23	0.994 6
	30	20.80	256.13	0.996 4
20		25.25	296.91	0.993 0
50		17.95	218.61	0.997 0
70		25.15	288.54	0.994 6

由表2可知,升温速率越大,求取的活化能和指前因子增加的幅度也越大。理论上分析,由于实验在升温速率固定变化且常压的条件下进行,对动力学参数的求取应无太大影响。升温速率改变带来的动力学参数改变可能是因为升温速率升高,传热速率不同步,导致粒子内部温度的升温速率小于过程控制升温速率,粒子平均温度略低于控制温度,使得反应速率达不到控制温度下的反应速率,致使计算活化能较控制温度下的有所提高。由于实验样品的粒度较小,差距不是很大,传热影响不是太严重,所以出现了表2的结果。在升温速率10 K/min固定的前提下,水蒸气分压改变时,所求取的活化能与指前因子并无规律性的变化。究其原因,在气化温度、水蒸气分压共同改变的条件下,样品对温度的敏感性发生变化,外围条件对气化反应性的影响将更为复杂。

### 2.3 化学反应中的补偿效应

非均相气固催化反应中的补偿效应自从 Constable 在乙醇脱氢上首次发现以来,已被上百例催化反应动力学的研究所证实,在非催化煤气化反应中也陆续发现存在补偿效应的实例。该效应的主要观点是活化能包含于表征速率常数的指数项和指前因子,两者随活化能的升降有不同的变化,相互之间起到了补偿作用<sup>[10-12]</sup>。用数学公式可表述为  $k = k_0 e^{-E_a/(RT)}$ 。

#### 2.3.1 气化动力学参数间的补偿关系

由表2可知,活化能越大其指前因子也越大,说明实验中两者存在明显的动力学补偿效应,这一对参数之间线性互补的结果使得活化能和指前因子对反应速率的影响复杂化。动力学补偿关系数学表达式为  $\ln k_0 = 0.10E_a - 3.74$ , 相关系数  $R^2 = 0.9855$ 。

#### 2.3.2 补偿效应的理论分析

在反应速率理论中,碰撞理论和过渡态理论对阿

仑尼乌斯方程中的指前因子  $k_0$  和活化能  $E_a$  都给予了定量的解释<sup>[13-15]</sup>。2种理论的反应速率表达式为

$$k_{\text{SCT}} = \pi d^2 L \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right) \quad (2)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^0)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^0(c^0)}{R}\right) \times \exp\left(\frac{-\Delta_r^\ddagger H_m^0(c^0)}{RT}\right) \quad (3)$$

其中,  $L$  为阿伏加德罗常数;  $k_{\text{SCT}}$  为简单碰撞理论的速率常数;  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $\mu$  为摩尔折合质量, kg/mol;  $\varepsilon_c$  为化学反应临界能, J/mol;  $h$  为 Planck 常数;  $\Delta_r^\ddagger H_m^0(c^0)$ 、 $\Delta_r^\ddagger S_m^0(c^0)$  为气化过程中形成的不稳定碳氧复合物的活化焓和活化熵。对式(2)、(3)变形取自然对数可得

$$\ln \frac{k}{\sqrt{T}} = -\frac{\varepsilon_c}{k_B T} + \text{常数} \quad (4)$$

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta_r^\ddagger H_m^0}{RT} + \text{常数} \quad (5)$$

式(4)、(5)的左边对  $1/T$  作图应是1条直线。

提取样品在升温速率为10 K/min、水蒸气分压为50%、温度点在920、940、960 °C 气化条件下的实验过程数据,利用等温气化数据处理方法,得出一组反应速率常数数据,依照式(4)和式(5)对  $1/T$  作图,线性回归得出两种理论的相关性,如图2所示。

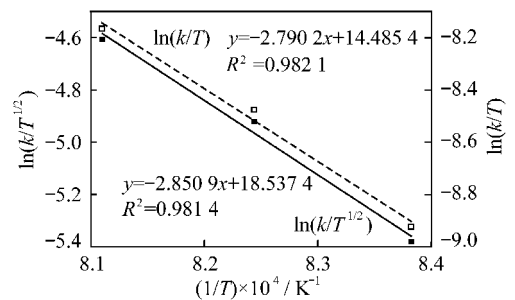


图2 潞安煤焦气化的两种理论验证

Fig. 2 Testing of two theories for coal char

由图2的相关系数可知,过渡态理论的线性关系好于碰撞理论,过渡态理论活化能和活化焓的关系可表示为  $E_a = \Delta_r^\ddagger H^0(c^0) + nRT$ , 按定义,活化焓为反应物的位能达到活化络合状态所需的能量,此项位能来源于反应分子对的碰撞动能。活化络合物的活化焓越大,说明反应中形成活化络合物需越过的能垒较大,活化络合物不易形成;活化焓较小说明形成活化络合物所需的能垒较小,反应中容易形成活化络合物且C—O复合物结合比较紧密。对煤焦与H<sub>2</sub>O的气化反应,  $E_a \gg RT$ , 所以认为活化能与活化焓相等不会产生很大误差,即有  $E_a \approx \Delta_r^\ddagger H^0(c^0)$ 。故得到

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^0)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^0(c^0)}{R}\right) \times \exp\left(\frac{-\Delta_r^\ddagger H_m^0(c^0)}{RT}\right) \quad (6)$$

由式(6)可知,反应速率不仅决定于活化能,还与活化熵有关,两者对速率常数的影响刚好相反,活化熵是正影响,即活化熵越大,指前因子越大。过渡态理论认为,反应首先形成一个不稳定的活化络合物状态,在这个活化络合物状态下原子间的距离比正常化学键大,活化络合物的键比正常键弱,但仍能像正常分子一样进行平动、转动和有限地振动。由煤焦与水蒸气反应的氧传递机理也可知,煤焦的气化过程经历了一个不稳定的中间过渡状态,即第一步要先形成一个碳氧化合物,它的性质决定了补偿效应的成立,煤焦表面的活性位易与 H<sub>2</sub>O 结合形成碳氧复合物,形成碳氧复合物所需的活化能较小;与此同时, H<sub>2</sub>O 分子与焦表面的结合也比较紧密,形成碳氧化合物的运动自由度减小,结果表现出来的活化熵也较小,因此活化能的降低伴随着指前因子的减小。

### 3 结 论

(1)微分法体积反应模型求取潞安煤焦非等温水蒸气气化反应动力学参数可行。

(2)升温速率及水蒸气分压改变对动力学参数的求取值略有影响,通过理论分析可归结为模型选择过于简单,或者涉及到升温过程热惯性影响所致。

(3)在对潞安煤焦水蒸气气化反应动力学参数的求取过程中,发现活化能与指前因子间存在动力学补偿效应,其补偿效应关系式为  $\ln k_0 = 0.10E_a - 3.74$ , 相关系数  $R^2 = 0.9855$ 。

(4)活化能与指前因子补偿效应的关系可通过过渡态理论给予解释。

### 参考文献:

[1] 杨 帆,周志杰,王辅臣,等. 神府煤焦与水蒸气、CO<sub>2</sub> 气化反应特性研究[J]. 燃料化学学报,2007,35(6):660-666.  
Yang Fan, Zhou Zhijie, Wang Fuchen, et al. Characteristic of the Shenfu coal char gasification with steam and carbon dioxide[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(6): 660-666.

[2] 王 婧,张忠孝,金 晶,等. 中国典型煤种煤焦-水蒸气气化反应特性研究[J]. 上海理工大学学报,2009,31(2):139-143.  
Wang Jing, Zhang Zhongxiao, Jin Jing, et al. Experimental study on gasification characteristics of Chinese typical high ash fusion temperature coal with steam [J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2009, 31(2): 139-143.

[3] Alejandro Molina, Fanor Mondragon. Reactivity of coal gasification with steam and CO<sub>2</sub>[J]. Fuel, 1998, 77(15): 1 831-1 839.

[4] 闵凡飞,张明旭. 热分析在煤燃烧和热解及气化动力学研究中的应用[J]. 煤炭转化,2004,27(1):9-12.  
Min Fanfei, Zhang Mingxu. Combustion pyrolysis and gasification kinetics of coal using thermal analysis method [J]. Coal Conversion, 2004, 27(1): 9-12.

[5] 徐春霞,徐振刚,步学朋,等. 煤焦与水蒸气及 CO<sub>2</sub> 共气化反应性研究[J]. 煤炭学报,2009,34(7):952-956.  
Xu Chunxia, Xu Zhengang, Bu Xuepeng, et al. Characteristic study on the co-gasification of coal chars with CO<sub>2</sub> and steam [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(7): 952-956.

[6] 文 芳. 热重法研究煤焦 H<sub>2</sub>O 气化反应动力学[J]. 煤炭学报, 2004, 29(3): 350-353.  
Wen Fang. Study on reaction kinetic of steam-coal chars gasification with TGA [J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29(3): 350-353.

[7] 赵新法,杨黎燕,石振海. 煤中矿物质在气化反应中的催化作用分析[J]. 煤炭技术,2005,24(1):103-106.  
Zhao Xinfa, Yang Liyan, Shi Zhenhai. Analysis on catalysis of mineral in coal gasification [J]. Coal Technology, 2005, 24(1): 103-106.

[8] Tekely P, Nicole D, Delpuech J J, et al. Chemical structure changes in coals after low-temper oxidation and demineralization by acid treatment as revealed by high resolution solid state <sup>13</sup>C NMR [J]. Fuel Processing Technology, 1987, 15: 225-231.

[9] 陈 忠,袁 帅,王增莹,等. 煤的模型化合物混合燃料气流床气化过程中 NH<sub>3</sub> 的生成率[J]. 煤炭学报,2008,33(9):1 053-1 057.  
Chen Zhong, Yuan Shuai, Wang Zengying, et al. The formation of ammonia in entrained-flow gasifier by using model compound fuel combination [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(9): 1 053-1 057.

[10] 王宝俊,凌丽霞,章日光,等. 煤热化学性质的量子化学研究 [J]. 煤炭学报,2009,34(9):1 239-1 243.  
Wang Baojun, Ling Lixia, Zhang Riguang, et al. Quantum chemistry calculation on thermochemical properties of coal [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(9): 1 239-1 243.

[11] 林 驹,张济宇,钟雪晴. 黏胶废液对福建无烟煤水蒸气催化气化的动力学和补偿效应[J]. 燃料化学学报,2009,37(4):398-404.  
Lin Ju, Zhang Jiyu, Zhong Xueqing. Kinetics and compensation effects during steam gasification of Fujian anthracite using viscose liquor as catalys [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(4): 398-404.

[12] 向银花,李海滨,黄戒介,等. 气氛对神木煤部分气化煤焦再气化动力学参数的影响[J]. 燃料化学学报,2004,32(2):151-154.  
Xiang Yinhu, Li Haibin, Huang Jiejie, et al. Effect of atmosphere on the regasification kinetic parameters of char partially gasified from Shenmu coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(2): 151-154.

[13] 郭汉贤. 应用化工动力学[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[14] 曾凡桂,谢克昌. 煤结构化学的理论体系与方法论[J]. 煤炭学报,2004,29(4):443-447.  
Zeng Fangui, Xie Kechang. Theoretical system and methodology of coal structural chemistry [J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29(4): 443-447.

[15] 忻仕河. 煤岩显微组分与 CO<sub>2</sub> 的气化反应特性研究 [D]. 北京:煤炭科学研究总院,2004.