



煤炭转化

Coal Conversion

ISSN 1004-4248, CN 14-1163/TQ



《煤炭转化》网络首发论文

题目： 基于加压热重-质谱分析的单颗粒煤气化特性及反应动力学研究
作者： 田永丰，柯希玮，温彬，刘雪敏，金燕，郑伟雄，刘梁，庄柯
收稿日期： 2025-05-20
网络首发日期： 2025-09-03
引用格式： 田永丰，柯希玮，温彬，刘雪敏，金燕，郑伟雄，刘梁，庄柯. 基于加压热重-质谱分析的单颗粒煤气化特性及反应动力学研究[J/OL]. 煤炭转化.
<https://link.cnki.net/urlid/14.1163.TQ.20250903.1326.002>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

基于加压热重-质谱分析的单颗粒煤气化特性及反应动力学研究*

田永丰^{1, 2, 3} 柯希玮⁵ 温彬³ 刘雪敏⁴ 金燕¹ 郑伟雄³ 刘梁^{1, 3} 庄柯²

(1. 太原理工大学电气与动力工程学院, 030024 太原; 2. 国家能源集团科学技术研究院有限公司低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室, 210023 南京; 3. 清华大学能源与动力工程系, 100084 北京; 4. 中国特种设备检测研究院, 101300 北京; 5. 怀柔实验室山西研究院, 030006 太原)

摘要 将煤炭经流化床气化生产的高热值煤气作为燃料用于氢氧化铝焙烧工艺, 具有燃料价格便宜、污染较小、来源稳定等优点, 近年来得到广泛关注。采用加压热重-质谱联用实验系统 (pTGA-MS) 探究了不同气化条件和燃料性质对准东煤、淄博煤、红河煤三种煤的单颗粒煤气化反应特性的影响, 并确定了三种煤焦在低氧和水蒸气气氛下的气化反应动力学。结果表明: 在 800 °C~1000 °C 温度区间内, 提高温度可以显著增加煤焦气化反应速率; 850 °C 时, 氧气浓度从 2% 增加到 10%, 煤焦气化反应速率得到有效提高; 压力从 0.1 MPa 增加到 2 MPa, 煤焦气化反应速率变化较小; 初始煤颗粒粒径分别为 2 mm, 3 mm 和 4 mm 时, 表观气化反应速率随初始煤颗粒粒径的减小而显著增快, 气化完全所需时间越短; 原煤变质程度越高, 气化效果越差。综合考虑碳核内部孔隙扩散、灰壳扩散和外边界层扩散三种气体传质阻力的影响, 构建了单颗粒焦炭反应模型, 并结合实验数据确定了不同煤焦氧/水蒸气气化反应动力学参数。该模型能够较好预测焦炭全反应周期内气化进程随时间的变化趋势。本文获得的不同煤焦气化反应特性及其动力学参数, 为进一步完善煤气化工艺、促进氢氧化铝焙烧向经济、清洁、高效转型提供了参考。

关键词 煤气化; 反应动力学; 煤种; 加压热重; 单颗粒模型

创新点 基于加压热重-质谱分析实验系统, 针对我国三种不同煤阶的典型煤种, 在宽工况范围内研究了单颗粒煤的气化特性, 深入分析了煤焦气化失重过程, 进一步构建单颗粒焦炭反应模型, 结合实验数据确定了不同煤焦氧/水蒸气气化反应动力学参数, 为煤气化过程的精准模拟和工艺参数的优化提供一定的参考价值。

0 引言

氢氧化铝焙烧是氧化铝生产工艺中的最后一步, 该过程的能耗约占氧化铝生产工艺总能耗的 10%^[1]。我国氢氧化铝焙烧炉通常采用重油、天然气、煤气等作为燃料。其中, 重油在燃烧时污染较为严重, 后续尾气净化工艺繁琐, 且重油作为国家战略能源存在“限供”风险, 而天然气的使用受到区域的限制, 价格昂贵, 燃料成本较高。相比之下, 我国煤炭资源丰富, 利用煤气化等技术生产的煤气价格低廉, 污染较小, 目前作为氢氧化铝焙烧燃料被广泛使用^[2]。煤气的品质直接影响氢氧化铝焙烧工艺的整体经济性, 深入研究煤焦气化反应动力学, 分析煤气化过程的影响因素, 对气化炉的设计及模拟, 提升气化技术的经济性和效率至关重要。

目前, 我国主要采用固定床气化炉和流化床气化炉制取工业燃气。固定床气化炉采用高成本的块煤作为原料, 并且制取的煤气中焦油和酚类物质含量高, 后续污水处理和煤气净化工艺成本较高^[3-4]。流化床气化炉工艺操作温度适中, 原料适应性广, 传热传质效率高, 环保性较好, 适用于制取工业燃气。

不同气化条件对煤炭气化的影响较大。Kouichi 等^[5]通过折算不同学者研究的 68 种煤的气化特性发现, 含碳量高于 80% 的煤种反应活性较低。不过, Takayuki 等^[6]认为, 低阶煤的气化反应活性不一定总是高于高阶煤, 还与煤内部的含氧基团和无机化合物的含量有关。Yu 等^[7]在对烟煤的气化实验中发现, 煤的粒径越小, 固定碳相对含量越低, 灰分含量先降低后升高, 煤颗粒反应活性也较高。宋维健^[8]和 Liu 等^[9]指出增加气化温度有利于提高不同煤种碳转化率。刘皓等^[10]在煤焦-CO₂ 气化反应的研究中发现, CO₂ 体积

*低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室开放课题项目 (D2024FK161) 和太原市揭榜挂帅项目 (2024TYJB0101)。

第一作者: 田永丰, 硕士, E-mail: 1878746387@qq.com; 通信作者: 庄柯, 博士、高级工程师, E-mail: 12083096@ceic.com

收稿日期: 2025-05-20; 修回日期: 2025-08-25

分数相同时，煤焦的气化反应速率随全压的升高而升高；CO₂体积分数和全压不同时，只要保持CO₂的分压相同，煤焦的气化反应速率基本一致。刘嘉鹏^[11]在流化床上研究了氧气浓度对煤气组分的影响规律，结果表明煤气中CO、H₂的体积分数和煤气热值随氧气浓度的增大而提高。Liang等^[12]在循环流化床锅炉中以CO₂和O₂作为气化剂进行了烟煤的气化实验，通过增大CO₂的浓度强化了CO₂的还原反应，提高了CO的产率和碳转化率。

总体来看，文献中围绕各操作参数对煤气化特性影响规律的研究比较充分，包括煤种、气氛、温度等，但对特定煤种在宽工况范围内的动力学模型研究还比较少，缺乏相关动力学参数，而这对气化炉运行特性的精准模拟及优化气化工序参数至关重要。目前，对于煤气化反应动力学模型的研究有很多，如均相模型、缩核模型、修正体积模型、随机孔模型等^[13-15]。针对本文单颗粒煤气化特性实验特点，选取贴合实际气化过程中单颗粒煤失重规律的单颗粒焦炭模型，该模型考虑碳核内部孔隙扩散、灰壳扩散和外界层扩散三种气体传质阻力的影响，能够较好预测煤气化反应速率随时间的变化趋势，拟合得到的煤气化反应动力学参数更准确^[16-19]。

本文采用加压热重-质谱联用实验系统（pressurized thermogravimetric analysis-mass spectrometry, pTGA-MS），选取我国三个典型煤种作为实验对象，研究了不同气化条件及燃料性质下单颗粒煤焦气化特性，进一步构建了单颗粒焦炭反应模型，拟合得到C+O₂和C+H₂O反应动力学参数，为煤气化技术制取经济高效的氢氧化铝焙烧燃料提供关键基础数据。

1 实验流程

1.1 样品分析

选取准东烟煤（次烟煤）、淄博无烟煤和红河褐煤三种不同煤阶的典型煤种作为研究对象，煤的工业和元素分析数据如表1所示。在固定床条件下分别制取煤焦和煤灰，其理化特性如表2所示。每个煤样品均用锉刀手动加工成特定粒径的单颗粒球体（球形度接近1），以备动力学实验使用。

表1 原煤工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of raw coal

煤种	工业分析/%				元素分析/%				
	Mar	Var	Aar	FCar	Car	Har	Oar	Nar	Sar
准东煤	5.09	25.74	20.91	48.26	61.11	3.78	13.34	0.35	0.51
淄博煤	6.01	9.15	31.73	53.11	62.47	2.75	0.92	0	2.13
红河煤	32.91	29.27	18.76	19.06	50.09	4.29	21.96	1.15	3.75

表2 实验煤焦/煤灰理化特性

Table 2 Physicochemical characteristics of experimental coal coke/coal ash

煤种	真密度/kg m ⁻³		颗粒密度/kg m ⁻³		比表面积/m ² g ⁻¹		孔隙率/%	
	煤焦	煤灰	煤焦	煤灰	煤焦	煤灰	煤焦	煤灰
准东	2216.6	2909.9	2119.6	2543.6	3.062	5.512	4.4	12.6
淄博	2082.3	2720.1	2003.6	2615.2	1.869	1.498	3.8	3.9
红河	2361.5	2913.5	1869.0	956.5	15.370	1.694	20.9	67.2

1.2 实验系统与操作流程

选用加压同步热分析系统（L81PT-STA型，德国LINSEIS公司生产）作为煤气化反应器，以获得煤焦气化过程中失重曲线。该实验系统最高许用温度1600℃、最高许用压力5MPa、单次样品量最大15g、最大加热速率为20℃/min、称量精度为0.5μg；配备HPLC Pump水蒸气发生系统，支持不同氧浓度及纯H₂O气氛实验。另外，为获得反应过程中尾气气体组成，在加压热重分析仪后连接了一台在线质谱仪（SRD型，英国TILON公司生产），其工作原理是通过测量离子的质荷比（m/z）分析样品，测量精度较

高，广泛应用于多组分气体浓度的检测，本研究用于同步测量 CO、CO₂、O₂、H₂ 等气体浓度。加压热重-质谱联用实验系统如图 1 所示。

单颗粒煤气化反应实验流程如下：

- (1) 将单颗粒原煤置于坩埚中，向反应体系通入流量为 450 ml/min 的纯氩气，设置反应腔升温速率为 10 °C/min，煤颗粒被加热并经历干燥和热解过程；
- (2) 升至指定气化反应实验温度后，保持该温度 20 min，以保证煤样品脱挥发分完全；
- (3) 将气氛切换为气化剂（不同浓度的 O₂ 或纯 H₂O 气氛），保持温度不变，进行煤焦的气化反应，该过程持续 40 min；
- (4) 到达预设气化反应时间后，实验结束，反应腔降温至常温，进行下一工况实验。

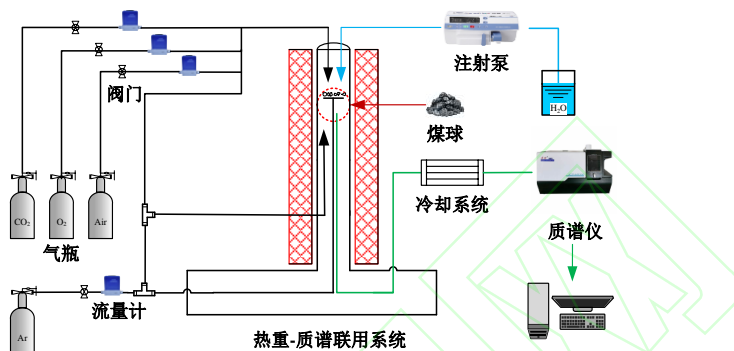
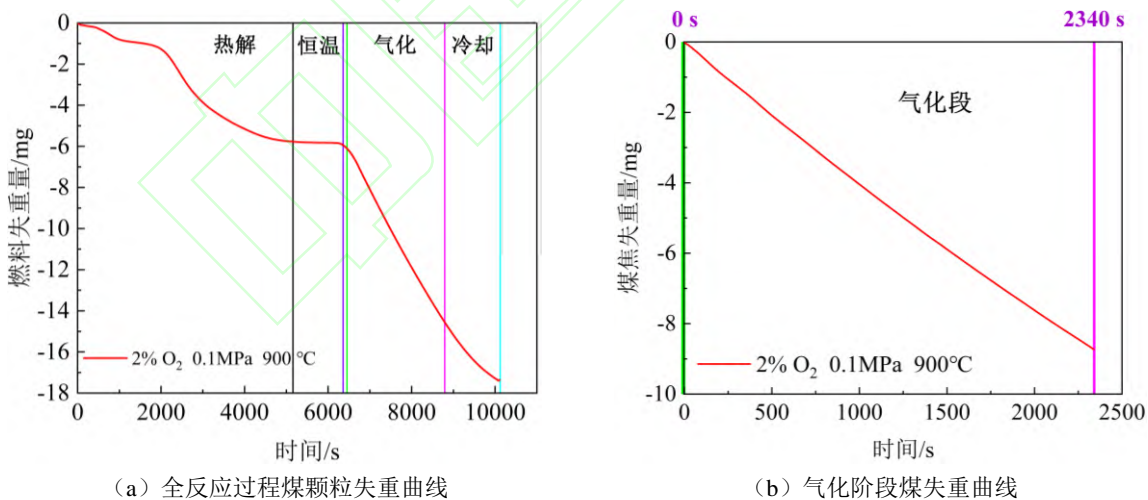


图 1 加压热重-质谱联用实验系统

Fig. 1 Experimental system diagram of pTGA-MS

每个工况均进行空白坩埚实验以消除升温及气氛切换时 TGA 质量测量误差。实验全过程中样品质量、反应腔体温度和尾气组成由仪器同步采集并保存。每个工况均进行 2~3 组重复实验并取平均值，以尽可能减小随机误差。图 2 (a) 所示为准东煤在某工况下全反应过程中样品颗粒失重曲线。选取气化开始（氩气切换为气化剂）后经 1 min 煤焦质量变化相对稳定时刻，到整个气化阶段（40 min）结束时（共计 39 min），该过程中测量数据用作后续气化反应特性分析，如图 2 (b) 所示。



(a) 全反应过程煤颗粒失重曲线

(b) 气化阶段煤失重曲线

图 2 单颗粒煤热重实验曲线（准东煤，3 mm）

Fig. 2 Mass variation of a single coal particle during reactions (Zhundong coal, 3 mm)

1.3 实验工况设计

本文拟探究煤种、温度、压力、气化剂种类及浓度、焦炭粒径等操作参数的对焦炭反应特性的影响，实验工况如表 3 和表 4 所示。对于氧气气氛下的实验，除变量外，其他实验条件均为基础工况（准东煤、3 mm、0.1 MPa、850 °C、2%O₂）。

表 3 实验工况（氧气气氛）

Table 3 Experimental conditions (oxygen atmosphere)

种类	燃料粒径/mm	气化压力/MPa	气化温度/°C	气化剂浓度/%
红河煤、准东煤、淄博煤	2, 3, 4	0.1, 0.2, 0.5, 2	800, 850, 900, 950, 1000	2, 5, 10

表 4 实验工况（水蒸气气氛）

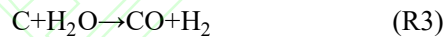
Table 4 Experimental conditions (steam atmosphere)

种类	燃料粒径/mm	气化压力/MPa	气化温度/°C	气化剂浓度/%
红河煤、准东煤、淄博煤	3	0.1	800, 850, 900, 950, 1000	100

2 单颗粒焦炭反应模型

2.1 化学方程与基本假设

在气化炉内焦炭可与 O_2 、 H_2O 和 CO_2 发生气化反应。但在流化床反应器内，由于气化温度较低，大部分煤种与 CO_2 反应性很弱，本文预实验也证明了这点。因此，这里仅考虑如下三个反应：



单颗粒焦炭反应过程如图 3 所示。假设主流中各气体组分浓度分布均匀且保持稳定，气化剂 O_2 和 H_2O 经焦炭周围一定厚度的传质边界层扩散到焦炭表面，再通过颗粒内部孔隙扩散到达各活性位点发生反应；同时， CO 、 CO_2 等产物气体经孔隙扩散和边界层输运逆向进入主流区域。

基于以上表述，该模型存在以下假设：

- (1) 焦炭颗粒为标准球形，各向同性；
- (2) 系统处于准稳态；
- (3) 颗粒温度始终均匀且等于环境温度，即忽略颗粒内外传热热阻，避免求解能量方程；
- (4) 焦炭燃烧过程中颗粒外直径保持不变，而碳核逐渐缩小且灰壳中不含可燃物质，气体可深入碳核内部反应；
- (5) 考虑碳核内部孔隙扩散、灰壳扩散和外边界层扩散三种气体传质阻力；
- (6) 不考虑颗粒外气体浓度空间分布。

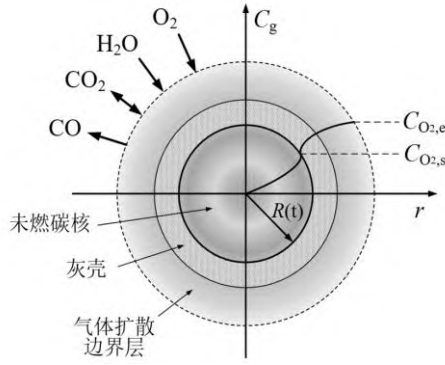


图3 单颗粒焦炭反应模型

Fig. 3 Schematic diagram of a single char particle reaction model

2.2 模型建立

假设碳与氧气和水蒸气的反应相互独立，反应速率方程如式(1)和(2)所示：

$$R_{C-O_2} = k_{C-O_2} S_C / Y_{C, \text{char}} MW_C C_{g, \infty, O_2} \quad (1)$$

$$R_{C-H_2O} = k_{C-H_2O} S_C / Y_{C, \text{char}} MW_C C_{g, \infty, H_2O} \quad (2)$$

式中， $R_{C-(m)}$ 为单位质量碳与各气体反应时的碳消耗率， $\text{kg}/(\text{kg} \cdot \text{s})$ ，下标 m 表示气化剂种类 (O_2 、 H_2O)； k_C 为总表观反应速率系数， m/s ； S 为焦炭颗粒比表面积， m^2/kg ，由于模型中对应的是纯碳质量，所以这里要除以焦炭中碳元素质量分数 $Y_{C, \text{char}}$ ； MW 为摩尔质量， kg/kmol ； $C_{g, \infty}$ 为主流中相应气体浓度， kmol/m^3 。

焦炭总反应速率受到气体在外边界层及灰壳内扩散阻力的制约，特别是对流化床气化炉密相区等物料浓度大的区域以及大粒径颗粒而言，其燃烧受气体外扩散影响更大。因此，焦炭总表观反应速率控制方程为：

$$\frac{1}{k_{C-(m)}} = \frac{1}{k_{\text{in}C-(m)}} + \frac{1}{K_{g(m)}} + \frac{1}{K_{g,A(m)}} \quad (3)$$

式中， $k_{\text{in}C}$ 为碳核表观反应速率系数， m/s ； K_g 为颗粒表面气体传质系数， m/s ，可与 Sherwood 数关联^[18]； $K_{g,A}$ 为气体在灰壳中的传质系数， m/s ，借鉴如下模型形式^[20]：

$$K_{g,A(m)} = \frac{D_{g,A(m)}}{\delta_A (1 - 2\delta_A / d_{C,0})} \quad (4)$$

式中， δ_A 为灰壳厚度（下标 A 表示灰壳）， m ； $d_{C,0}$ 为焦炭初始粒径， m ； $D_{g,A}$ 为灰层内气体有效扩散系数， m^2/s ，本模型采用如下公式计算^[21]：

$$D_{g,A(m)} = \frac{\theta_A}{\tau_A} \left(\frac{1}{D_{g(m)}} + \frac{1}{D_{k,A(m)}} \right)^{-1} \quad (5)$$

式中， θ 和 τ 分别表示颗粒的孔隙率和弯曲因子，后者近似取为孔隙率的倒数； D_g 为相应气体的分子扩散系数， m^2/s ； $D_{k,A}$ 表示气体在灰层中的 Knudsen 扩散系数， m^2/s ，有：

$$D_{k,A} = \frac{2}{3} \cdot \frac{2\theta_A}{S_A \rho_A} \sqrt{\frac{8RT_C}{\pi MW_{g(m)}}} \quad (6)$$

式中， ρ_A 表示灰颗粒密度， kg/m^3 ； T_C 为颗粒温度， K 。

根据分形孔隙焦炭燃烧模型^[22]，碳核表观反应速率表示为：

$$k_{\text{in}C-(m)} = 3k_{\text{intr}(m)} \left(\frac{\coth \zeta_{(m)}}{\zeta_{(m)}} - \frac{1}{\zeta_{(m)}^2} \right) \quad (7)$$

$$\zeta_{(m)} = \frac{1}{2} \left[\frac{d_{TC}^2 \rho_C S_C k_{\text{intr}(m)}}{D_{e(m)}} \right]^{1/2} \quad (8)$$

式中, k_{intr} 为碳核本征反应系数, m/s; d_{1C} 为碳核直径, m; D_e 为气体在颗粒内部的有效扩散系数, m^2/s , 有:

$$D_{e(m)} = \tau_C \left(\frac{T_C}{MW_{(m)}} \right)^{1/2} \frac{2\theta_C^{5/3}}{S_C \rho_C} \exp(-D_f) \quad (9)$$

式中, D_f 为表征焦炭孔隙结构的分形维数, 取为 1.3^[22]。

焦炭本征反应系数可用 Arrhenius 公式表达:

$$k_{\text{intr}(m)} = A_{C-(m)} \exp\left(-\frac{E_{C-(m)}}{RT_C}\right) \quad (10)$$

指前因子 $A_{C-(m)}$ 和活化能 $E_{C-(m)}$ 与焦炭种类有关, $C+O_2$ 和 $C+H_2O$ 气化反应动力学参数均通过本文动力学实验确定。

基于前述模型假设, 焦炭燃烧过程中可反应碳核尺寸 (d_{1C}) 不断减小, 灰壳增厚, 则有:

$$d_{1C} = d_{C,0}(1.0 - X_C)^{1/3} \quad (11)$$

式中, X_C 为碳转化率, 通过时间推进求得, 即 k 时刻的碳转化率为:

$$X_{C(m,k)} = X_{C(m,k-1)} - \Delta t \cdot (d_{1C(m,k-1)} / d_{C,0})^3 \cdot R_{C-(m,k)} \quad (12)$$

碳与氧气燃烧后产物中 CO/CO_2 比例, 即竞争反应 (R1) 与 (R2) 的相对大小, 其与氧浓度和温度有关, 采用如下关联式计算:

$$\eta_{C-O_2} = k_{\eta} \exp(-n_{O_2} C_{g,O_2}) + k_{\eta,0} \quad (13)$$

式中, k_{η} 和 $k_{\eta,0}$ 均利用 Arrhenius 公式与温度关联, n_{O_2} 为氧浓度系数, 这些动力学参数与煤种有关, 同样根据热重实验结果确定。

焦炭气化反应中 CO_2 、 CO 的生成速率分别为 ($\text{kmol}/\text{kg}/\text{s}$):

$$R_{CO} = \frac{R_{C-O_2}}{MW_C} \frac{\eta_{C-O_2}}{\eta_{C-O_2} + 1} + 2 \frac{R_{C-CO_2}}{MW_C} + \frac{R_{C-H_2O}}{MW_C} \quad (14)$$

$$R_{CO_2} = \frac{R_{C-O_2}}{MW_C} \frac{1}{\eta_{C-O_2} + 1} \quad (15)$$

3 结果与分析

3.1 $C+O_2$ 反应动力学

基于以上单颗粒焦炭模型对不同温度下的燃料与氧气反应过程进行模拟, 通过拟合得到三种燃料的碳表观气化反应速率 (k_{C-O_2}) 以及气化产物 CO/CO_2 分配相关动力学参数 (k_{η} , $k_{\eta,0}$ 和 n_{O_2}), 图 4 (a) 和图 4 (b) 分别表示不同温度和不同燃料 $C+O_2$ 反应性, 图 5 (a) 和图 5 (b) 分别表示同样条件下 $C+O_2$ 反应产物中 CO 比例的实验结果和模拟结果。实验过程中, 当 O_2 通入时间过长时, $C+O_2$ 反应产物中的 CO 在脱离煤焦表面进入主流气体后, 进一步与主流中过量 O_2 发生燃烧反应生成 CO_2 , 导致产物中 CO/CO_2 比例偏小。实际上, 气化炉中反应产物的停留时间有限, CO 无法与主流中过量 O_2 发生反应。为了更加接近实际情况, 结合实验质谱数据, 选取气化阶段进行的前 400 s 内 CO 和 CO_2 浓度分析 $C+O_2$ 反应性, 该时间段 $CO+O_2$ 反应可忽略不计。

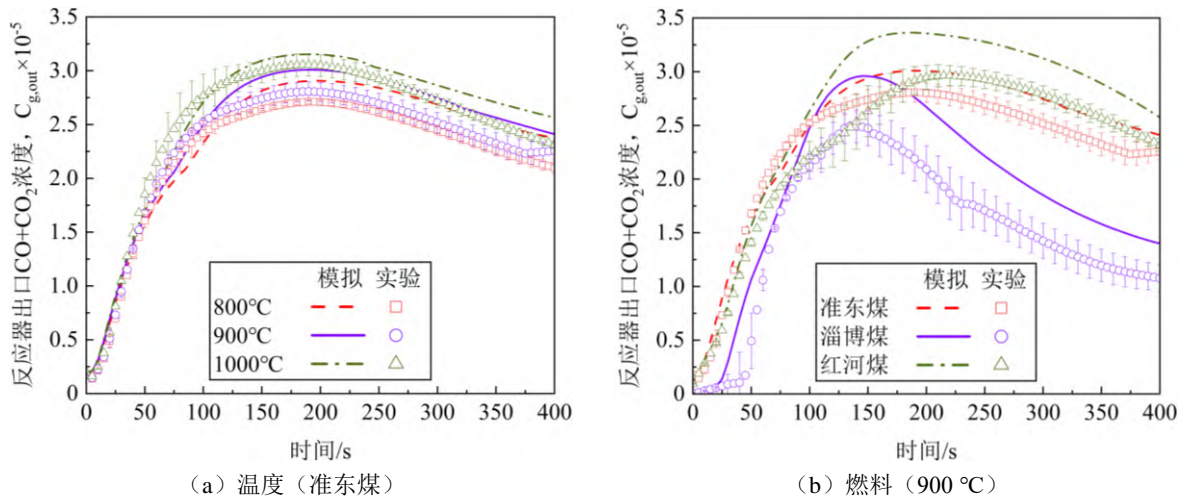


图 4 C+O₂ 反应性

Fig. 4 Reactivity of C+O₂

图 4 (a) 表明，实验燃料为准东煤时，随着气化温度的增加，C+O₂ 的反应性增加，而且模拟结果与实验结果吻合良好，表明单颗粒焦炭模型能够准确反映 C+O₂ 气化过程中碳的质量变化，包括对灰壳扩散、颗粒孔隙扩散等的影响。从图 4 (b) 可以看出，红河煤与氧气的反应性明显大于准东煤与淄博煤，根据表 2 中实验煤焦理化特性可知，红河煤焦的比表面积和孔隙率远高于准东煤焦和淄博煤焦，在与氧气发生反应时，红河煤焦与氧气的接触面积更大，氧气更容易渗透进入煤焦内部，气化产物离开煤焦进入主流气体的阻力更小，即反应物与反应产物的更迭速度更快，显著增强了红河煤焦的反应活性。三种燃料模拟结果与实验结果表现出相同的趋势，证明了焦炭模型的可靠性。

从图 5 (a) 和图 5 (b) 表示的燃烧产物看，气化温度越低，碳更倾向于反应生成 CO，CO 生成量越多。对该反应系统而言，气化产物的检测与实际气化过程存在时间差，反应初期从氩气切换为氧气，氧气浓度未达到稳定，表现为 CO/CO₂ 产物比例实验结果小于模拟结果；120 s 之后，由于气化产物的滞留时间较长，O₂ 与 CO 发生二次反应，同样表现为 CO/CO₂ 产物比例实验结果小于模拟结果。虽然 CO/CO₂ 产物比例的模拟结果与实验结果存在偏差，但是两者整体趋势一致，模拟结果在一定程度上可以反映实际的气化过程。

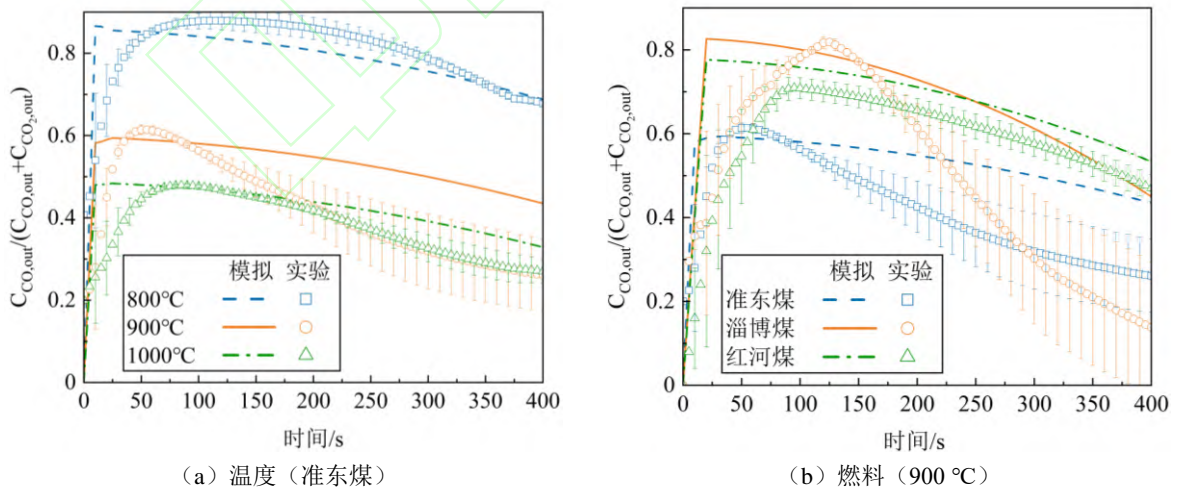


图 5 C+O₂ 反应产物中 CO 比例

Fig. 5 CO proportion in products of C+O₂ reaction

图 6 所示为三种燃料 C+O₂ 反应速率系数 ($k_{\text{intr}(O_2)}$) 的拟合结果。拟合结果表明，随着温度的升高，反应速率系数 ($k_{\text{intr}(O_2)}$) 呈单调递增趋势，与升温促进 C+O₂ 反应性的结论一致。

采用 Arrhenius 方程（式 10）对不同温度下的 $k_{\text{intr}(\text{O}_2)}$, k_η 和 $k_{\eta 0}$ 进行变换, 得到三种燃料 C+O₂ 反应的 动力学参数, 如表 5 所示。从表中可知, 动力学参数拟合关系式的相关系数 R^2 均大于 0.95, 说明 Arrhenius 方程（式 10）可以较好地关联 C+O₂ 气化反应过程中的温度与反应速率系数 ($k_{\text{intr}(\text{O}_2)}$) 以及气化产物 CO/CO₂ 分配相关动力学参数 (k_η , $k_{\eta 0}$ 和 n_{O_2})。

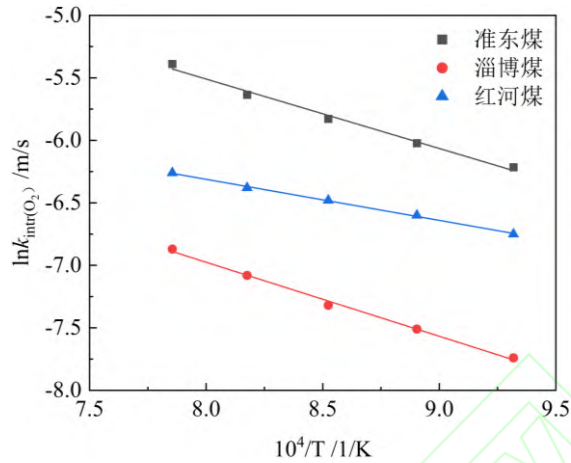


图 6 三种燃料 C+O₂ 反应动力学参数拟合

Fig.6 Kinetic parameter fitting of C+O₂ reaction for three fuels

表 5 三种燃料 C+O₂ 反应动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of C+O₂ reaction for three fuels

动力学参数	C+O ₂		CO/CO ₂ 产物分配($\eta_{\text{C-O}_2}$)	
	$k_{\text{intr}(\text{O}_2)}$	k_η	$k_{\eta,0}$	
准东	$Ac_{\text{-O}_2}$	3.44×10^{-1}	3.45×10^{-6}	8.70×10^{-3}
	$Ec_{\text{-O}_2}/R$ (K)	5557	-3.88×10^5	-1.39×10^4
	n_{O_2}	-	150000	
	R^2	0.993	0.979	0.962
淄博	$Ac_{\text{-O}_2}$	1.07×10^{-1}	1.27×10^{-4}	4.91×10^{-3}
	$Ec_{\text{-O}_2}/R$ (K)	5918	-3.57×10^5	1.43×10^6
	n_{O_2}	-	150000	
	R^2	0.997	0.965	0.972
红河	$Ac_{\text{-O}_2}$	2.51×10^{-2}	9.98×10^{-5}	6.50×10^{-3}
	$Ec_{\text{-O}_2}/R$ (K)	3284	-3.60×10^5	6.32×10^6
	n_{O_2}	-	150000	
	R^2	0.991	0.964	0.958

3.2 C+H₂O 反应动力学

应用上述单颗粒焦炭模型计算不同温度下三种燃料 C+H₂O 气化反应过程, 通过拟合得到 C+H₂O 气化 反应动力学参数 ($k_{\text{C-H}_2\text{O}}$), 实验结果和模拟结果如图 7 (a) 和图 7 (b) 所示。从图 7 (a) 中可以看出, 对于淄博煤, C+H₂O 反应性受温度的影响较大, 高温下碳转化率 X_{C} 显著增加, 而且模拟结果与实验结果 吻合良好, 表明单颗粒焦炭模型能够准确反映 C+H₂O 气化过程中碳的质量变化。从图 7 (b) 中可以看出, 相比于准东煤和淄博煤, 红河煤与水蒸气的反应性较大, 结合不同燃料 C+O₂ 反应性 (见图 5 (b)) 的结 果可知, 三种煤 C+O₂、C+H₂O 气化反应速率关系为红河褐煤最大, 准东烟煤次之, 淄博无烟煤最小, 因此原煤变质程度是影响热解后煤焦气化反应速率的重要因素。

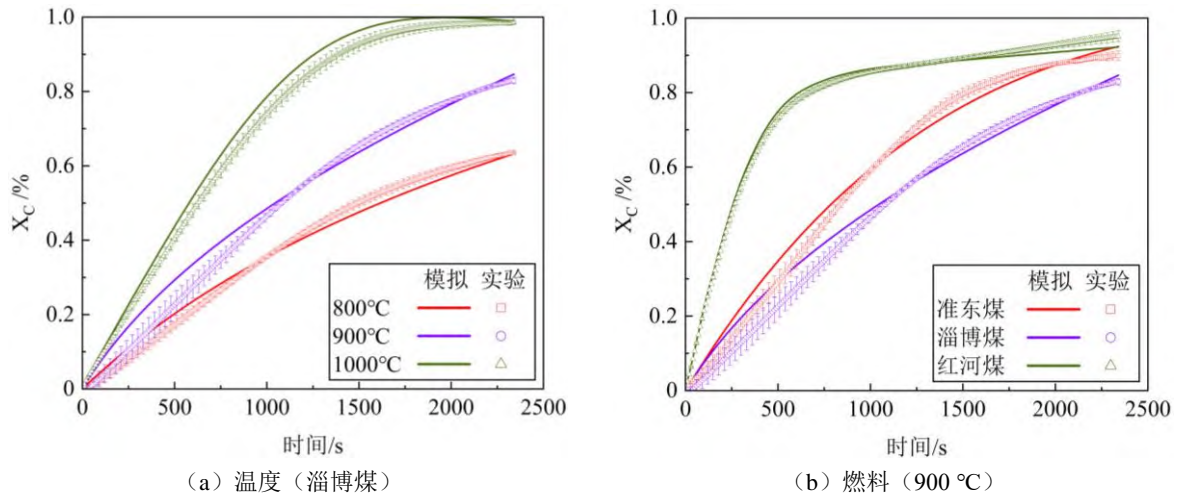


图 7 C+H₂O 反应性
Fig. 7 Reactivity of C+H₂O

采用 Arrhenius 方程 (式 10) 对不同温度下的反应速率系数进行变换, 得到反应 (R3-3) 的指前因子与活化能, 如图 8 所示。

三种燃料 C+H₂O 气化反应动力学参数如表 6 所示, 准东煤、淄博煤和红河煤的活化能分别为 88.1 kJ/mol、94.6 kJ/mol 和 71.5 kJ/mol, 指前因子分别为 4.82×10^{-1} m/s、 3.79×10^{-1} m/s 和 9.48×10^{-3} m/s, 动力学参数拟合关系式的相关系数 R^2 均大于 0.95, 说明 Arrhenius 方程 (式 10) 可以较好地关联 C+H₂O 气化反应过程中的温度与反应速率系数 ($k_{\text{intr}(H_2O)}$)。

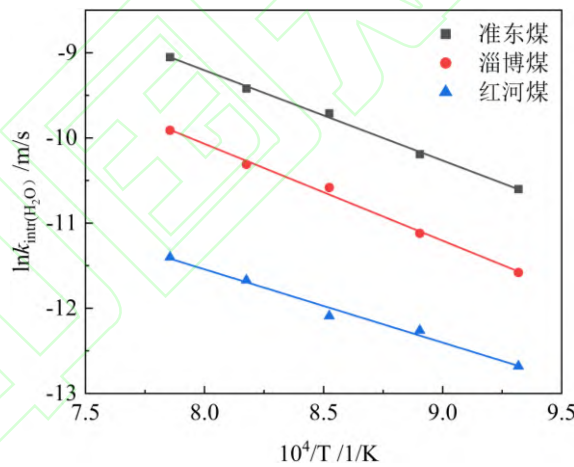


图 8 三种燃料 C+H₂O 反应动力学参数拟合
Fig. 8 Kinetic parameter fitting of C+H₂O reaction for three fuels

表 6 三种燃料 C+H₂O 气化反应动力学参数

Table 6 Kinetic parameters of C+H₂O gasification reaction for three fuels

燃料	指前因子/(m/s)	活化能/(kJ/mol)	相关系数 R^2
准东煤	4.82×10^{-1}	88.1	0.997
淄博煤	3.79×10^{-1}	94.6	0.995
红河煤	9.48×10^{-3}	71.5	0.986

3.3 压力和氧气浓度影响

为了研究压力对煤焦气化特性的影响, 在氧气气氛下, 选取两种气化剂浓度, 分别为 2%和 5%。气

化温度为 850 °C 时获得的压力对气化阶段失重曲线的影响如图 9 所示，实验燃料为 3 mm 的准东煤。

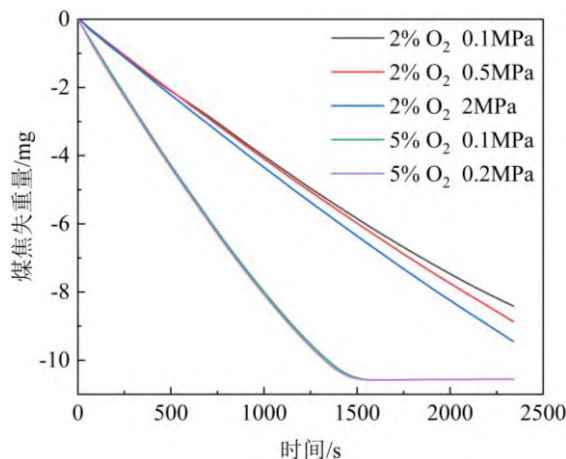


图 9 压力对气化阶段失重曲线的影响

Fig. 9 Effect of pressure on weight loss curves during the gasification stage

图 9 的实验结果表明，当气化剂浓度为 5% 时，压力从 0.1 MPa 升高到 0.2 MPa，在相同时刻的失重略有增加；当气化剂浓度为 2% 时，压力从 0.1 MPa 升至 0.5 MPa 和 2 MPa，由于升压幅度增大，失重在相同时间内随压力增大而增加的趋势更加明显。压力 0.1 MPa 的最大失重为 8.46 mg，2 MPa 时的最大失重升至 9.33 mg，这是因为高压下反应物氧气的浓度增加，氧气与燃料的碰撞频率提高，促进了氧气与燃料的接触，在一定程度上提升气化反应速率，提高 $C+O_2$ 反应的反应性。实际上，压力对失重曲线的影响较小，气化剂浓度为 2% 时的失重变化仅为 0.87 mg。

氧气气氛下研究气化剂浓度对气化特性的影响，需要改变氧气的浓度，或者保持反应体系总压相同，通过改变氧气分压改变氧气浓度，或者保持氧气分压相同，通过改变反应体系总压改变氧气浓度。图 10 (a) 和 (b) 所示分别为总压相同和分压相同时，气化剂浓度对气化阶段失重曲线的影响，实验结果对应的气化温度为 850 °C，实验燃料为准东煤，燃料粒径为 3 mm。

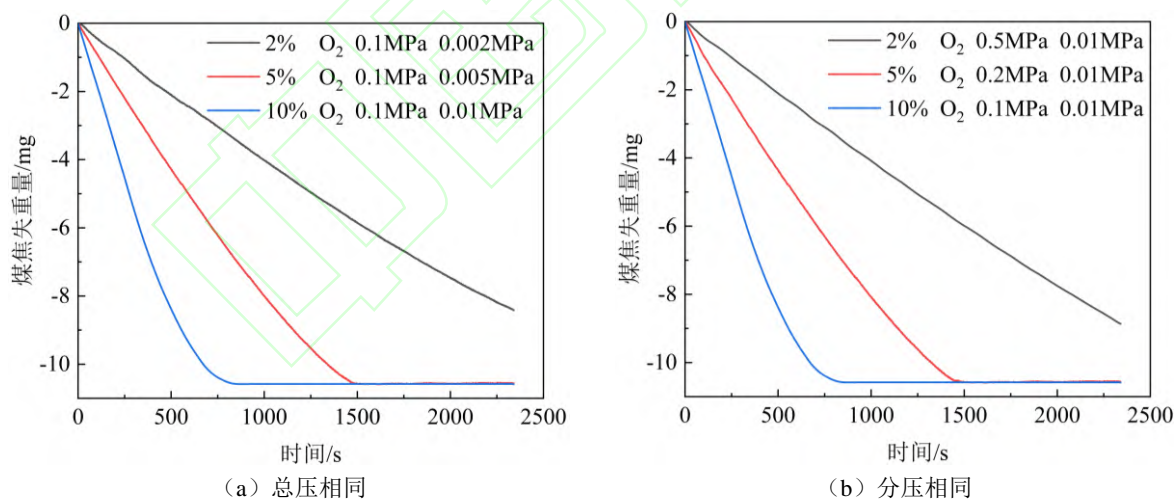


图 10 氧气浓度对气化阶段失重曲线的影响

Fig. 10 Effect of oxygen concentration on weight loss curves during the gasification stage

从图 10 可以看出，无论采用哪种方法，失重均随气化剂浓度的增加而显著增大，这是由于增大气化剂浓度，相同体积内氧气分子数量增加，与燃料碰撞发生反应的频率增大， $C+O_2$ 反应向正反应方向进行。当总压相同时，气化剂浓度从 2% 增加到 10%，对应的最大失重从 8.46 mg 增加到 10.68 mg；当分压相同时，气化剂浓度从 2% 增加到 10%，对应的最大失重从 8.89 mg 增加到 10.68 mg。

比较图 10 (a) 和图 10 (b) 可知，气化剂浓度相同时，反应体系总压虽然不同，但是失重曲线变化很小，说明反应体系总压对气化特性的影响远小于气化剂浓度的影响。图 10 (a) 表明，气化剂浓度分别

为 10%和 5%时,失重率均呈现缓慢减小趋势,直至失重率为零,说明气化反应达到平衡状态,前者达到平衡状态时间约为 760 s,后者在 1480 s 左右达到平衡状态。对于 2%的气化剂浓度,气化阶段失重率几乎不变,气化反应难以达到平衡状态。反应体系总压不同时也呈现相似的规律,如图 10 (b)。

3.4 燃料粒径的影响

气化阶段的失重与气化阶段初始质量之比即失重率,粒径对气化阶段失重率的影响如图 11 所示。对应的气化条件为气化温度为 850 °C,压力为 0.1 MPa,氧气气氛,气化剂浓度 2%。实验燃料为准东煤,粒径分别为 2 mm、3 mm 和 4 mm,对应的燃料初始质量分别为 10 mg、20 mg 和 40 mg。

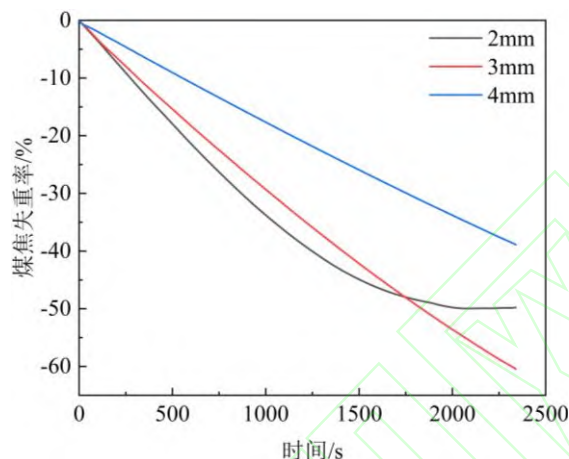


图 11 粒径对气化阶段失重率的影响

Fig. 11 Effect of particle sizes on weight loss rate during gasification stage

由图 11 可知,气化阶段的前 1810 s,相同时刻失重率随初始粒径的增加而减小;达到 1810 s 时,粒径 2 mm、3 mm 和 4 mm 对应的失重率分别为 47.77%、47.77%和 29.98%。粒径为 2 mm 时,失重率随时间的变化即曲线斜率逐渐变得平缓,在 2050 s 失重率几乎不再随时间发生变化,最大失重率为 49.33%,此时气化阶段结束。对于粒径为 3 mm 和 4 mm 时的燃料,在气化阶段失重率单调下降,但是失重率曲线的斜率未发生明显变化。由此可见,初始粒径越小,进入气化阶段时燃料的粒径越小,比表面积的增大有利于单位质量燃料与气化剂的接触,促进气化反应的进行。同时,粒径越小,随着气化反应的进行,外层灰壳厚度较薄,对气化剂通过扩散作用进入煤焦内部与内部碳发生反应的阻力较小。因此,粒径越小,表观气化反应速率越快,完成气化反应所需要的时间越短。

4 结 论

1) 温度是影响单颗粒煤焦失重速率的重要影响因素,在水蒸气和氧气气氛下,在 800 °C~1000 °C 温度区间内,随着温度的升高,煤焦失重速率均增快。红河褐煤与氧气以及水蒸气的反应性明显大于准东烟煤与淄博无烟煤,说明原煤变质程度是影响热解后煤焦气化反应速率的重要因素。

2) 单颗粒焦炭模型考虑了碳核内部孔隙扩散、灰壳扩散和外边界层扩散三种气体传质阻力的影响,能够较好预测煤气化反应速率随时间的变化趋势。

3) 压力对失重曲线的影响较小。保持总压相同时改变氧气分压或者保持氧气分压相同改变总压,失重均随气化剂浓度的增加而显著增大。气化阶段失重率随初始粒径的增加而减小,粒径越小,表观气化反应速率越快,完成气化反应所需要的时间越短。

参 考 文 献

- [1] 于村. 一种新型的氢氧化铝焙烧技术[J]. 山东化工, 2021, 50(5): 170-171.
YU Cun. A new technology of alumina hydroxide[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(5): 170-171.
- [2] 余伟奇, 吕铁, 陈伟, 等. 双碳目标下新型煤制气在氧化铝行业应用分析[J]. 轻金属, 2023 (7): 58-62.
YU Weiqi, Lv Tie, Chen Wei, et al. Application analysis of the new coal-to-industrial gases in the alumina

- industry under the double carbon target[J]. *Light Metals*, 2023 (7): 58-62.
- [3] 李伟, 王加明, 蒋明亮. 氢氧化铝焙烧炉燃料制取新技术的推广及应用[J]. *世界有色金属*, 2015 (10): 32-34.
LI Wei, WANG Jiaming, JIANG Mingliang. The popularization and application of new production technology of fuel of Gas Suspension Calciner for $\text{Al}(\text{OH})_3$ [J]. *World Nonferrous Metals*, 2015 (10): 32-34.
- [4] 高晨明, 张乾, 魏洋, 等. 分级条件及颗粒粒级对新疆煤气化渣水流分级提炭影响研究[J]. *煤炭转化*, 2024, 1-16.
GAO Chenming, ZHANG Qian, WEI Yang, et al. Investigation of the influence of classification conditions and particle size on the water-based classification and carbon recovery of gasification slag from Xinjiang coal[J]. *Coal Conversion*, 2024, 1-16.
- [5] KOUICHI M, KENJI H, PETER L S. Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification and indices representing reactivity[J]. *Fuel*, 1989, 68(11): 1461-1475.
- [6] TAKAYUKI T, YASUKATSU T, AKIRA T. Reactivities of 34 coals under steam gasification[J]. *Fuel*, 1985, 64(10): 1438-1442.
- [7] YU D, XU M, SUI J, et al. Effect of coal particle size on the proximate composition and combustion properties[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 439(01): 103-109.
- [8] 宋维健, 宋国良, 齐晓宾, 等. 准东高钠煤循环流化床煤气化特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2016, 22(6): 546-551.
SONG Weijian, SONG Guoliang, QI Xiaobin, et al. Gasification characteristics of high sodium Zhundong coal in circulating fluidized bed[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2016, 22(6): 546-551.
- [9] LIU T, FANG Y, WANG Y. An experimental investigation into the gasification reactivity of chars prepared at high temperatures[J]. *Fuel*, 2007, 87(4): 460-466.
- [10] 刘皓, 黄永俊, 杨落恢, 等. 高温快速加热条件下压力对煤气化反应特性的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2012, 18(1): 15-19.
LIU Hao, Huang Yongjun, Yang Huohui, et al. Gasification in a pressurized fluidized bed at high temperature[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2012, 18(1): 15-19.
- [11] 刘嘉鹏. 循环流化床双床煤气化及富氧煤气化试验研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所), 2014.
LIU Jiapeng. Experimental Study on Dual Circulating Fluidized Beds Gasification and Oxygen-enriched Gasification[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences), 2014.
- [12] LIANG C, ZHANG H, ZHU Z, et al. CO_2 - O_2 gasification of a bituminous coal in circulating fluidized bed[J]. *Fuel*, 2017, 200: 81-88.
- [13] LIU H, LUO C, MASAHIRO K, et al. Unification of gasification kinetics of char in CO_2 at elevated temperatures with a modified random pore model[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(4): 961-970.
- [14] 陈鸿伟, 穆兴龙, 王远鑫, 等. 准东煤气化动力学模型研究[J]. *动力工程学报*, 2016, 36(9): 690-696.
CHEN Hongwei, Mu Xinglong, Wang Yuanxin, et al. Study on kinetic models for Zhundong coal gasification[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2016, 36(9): 690-696.
- [15] ROBERTS D G, HARRIS D J. Char gasification in mixtures of CO_2 and H_2O : competition and inhibition[J]. *Fuel*, 2007, 86(17/18): 2672-2678.
- [16] SELCUK N, OZKAN M. Simulation of circulating fluidized bed combustors firing indigenous lignite[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2011, 50: 1109-1115.
- [17] XIE J, ZHONG W, SHAO Y, et al. Simulation of combustion of municipal solid waste and coal in an industrial-scale circulating fluidized bed boiler[J]. *Energy Fuels*, 2017, 31(12): 14248-14261.
- [18] GUNGOR A. Simulation of co-firing coal and biomass in circulating fluidized beds[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 65: 574-579.
- [19] 柯希玮. 循环流化床燃烧氮氧化物排放特性与数学建模[M]. 北京: 清华大学出版社, 2024.
KE Xiwei. Mathematical Modeling Study on nitrogen oxide emission characteristics of circulating fluidized bed combustion[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2024.
- [20] 旷戈, 张济宇, 林诚. 煤颗粒燃烧灰层厚度对燃烧过程的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2006, 12(2): 186-191.
KUANG Ge, Zhang Jiyu, Lin Cheng. Kinetics characteristics analysis of ash layer in coal particle combustion process[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2006, 12(2): 186-191.
- [21] ZHANG J, SUN S, HU X, et al. Modeling NO -char reaction at high temperature[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23: 2376-2382.
- [22] HE W, LIU Y, HE R, et al. Combustion rate for char with fractal pore characteristics[J]. *Combustion Science and Technology*, 2013, 185(11): 1624-1643.

Study on the Gasification Characteristics and Reaction Kinetics of Single Particles of Coal Based on Pressurized Thermogravimetry-Mass

Spectrometry Analysis

TIAN Yongfeng^{1,2,3} KE Xiwei⁵ WEN Bin³ LIU Xuemin⁴ JIN Yan¹
ZHENG Weixiong³ LIU Liang^{1,3} ZHUANG Ke²

(1. College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, 030024 Taiyuan, China; 2. National Energy Group Research Institute Co., Ltd. National Key Laboratory of Low-Carbon Intelligent Coal-Fired Power Generation and Ultra-Clean Emission., 210023 Nanjing, China; 3. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, 100084 Beijing, China; 4. China Special Equipment Inspection & Research Institute, 101300 Beijing, China; 5. Shanxi Research Institute of Huairou Laboratory, 030006 Taiyuan, China)

ABSTRACT The high-calorific-value coal gas produced from coal through fluidized bed gasification is used as fuel in the aluminum hydroxide calcination process, offering advantages such as low fuel costs, reduced pollution, and stable sourcing. This has garnered widespread attention in recent years. Using a pressurized thermogravimetric analysis-mass spectrometry (pTGA-MS) system, the gasification reactivity of single particles of three ranks of coal Zhundong coal, Zibo coal, and Honghe coal was investigated under varying gasification conditions and fuel properties. The oxidation and steam gasification kinetics of the resultant coal chars were then determined for these three coals under low oxygen and steam atmospheres. Results indicated that elevating the temperature within the range of 800 °C to 1000 °C significantly increased the coal char gasification rate. At 850 °C, increasing the oxygen concentration from 2% to 10% effectively enhanced the char gasification rate. The coal char gasification rate exhibited a minor change with increased pressure from 0.1 MPa to 2 MPa. Furthermore, with initial coal particle diameters of 2 mm, 3 mm, and 4 mm, the apparent gasification reaction rate increased noticeably with decreasing particle size, leading to a shorter time required for complete gasification. It was also observed that the higher the coal rank (degree of coalification), the worse the gasification performance. Incorporating the influence of three gas mass transfer resistances—pore diffusion within the carbon core, ash layer diffusion, and external boundary layer diffusion—a single-particle char reaction model was developed. Kinetic parameters for oxygen/steam gasification of the different coal chars were then determined using the experimental data. This model accurately predicted the time-dependent variation of the gasification process over the entire reaction cycle of the coal char. The gasification reactivity characteristics and kinetic parameters obtained in this study provide a valuable reference for further refining coal gasification processes and promoting the economic, clean, and efficient transformation of alumina calcination.

KEYWORDS coal gasification, reaction kinetics, coal types, pressurized thermogravimetry, single particle model

HIGHLIGHT Based on a pressurized thermogravimetric mass spectrometry experimental system, the gasification characteristics of single coal particles were studied within a broad range of operating conditions for three typical coal types with different maturities in China. The coal char gasification weight loss process was analyzed in depth. Furthermore, a reaction model for individual coal char particles was developed, and experimental data were used to determine the kinetic parameters of oxidation and steam gasification of the coal char. This provides valuable insights for the accurate simulation of the coal gasification process and the optimization of gasification process parameters.