公式章 1 节 1DOI：10.19666/j.rlfd.编辑部填写

基于通用表面活化函数模型的煤焦CaO催化气化反应动力学研究

陶继业[1,2]，贾永孝[1]，赵同乐[1]，夏同强[1]，石泽正[1]，王志[1]，王鑫雨[1]，陈玉民[1]，余波[1]，许世森[2]，许冬亮[3]，王相平[3]，崔丕桓[3]，傅培舫[4]，刘洋[1*]

（1.中国矿业大学低碳能源与动力工程学院，江苏省智慧能源技术及装备工程研究中心，徐州 221116；2.中国华能集团有限公司，北京 100031；3.华能（天津）煤气化发电有限公司，天津 300452；4.华中科技大学能源与动力工程学院，煤燃烧与低碳利用全国重点实验室，武汉 430074

[摘 要]能源低碳转型背景下，催化气化是实现煤炭温和高效转化、降低能耗与碳排放的关键路径，揭示煤焦催化气化反应性演化与动力学调控机制，对煤炭高效清洁利用具有重要科学与工程价值。本研究选取无烟煤（YN）和烟煤（TJ）为研究对象，为贴近工业真实环境，在管式炉中以1500 °C高温热解制备煤焦。采用直接添加法和浸渍法制备CaO负载煤焦，通过等温热重实验、通用表面活化函数模型（GSAFM）获取变动力学参数，结合FSEM和Raman表征结构演化。结果表明：浸渍法催化效果优于物理混合的直接添加法，说明CaO与煤焦基体的紧密接触是发挥催化作用的关键前提。GSAFM能在全转化区间较好地描述煤焦催化气化行为；CaO主要通过降低平均活化能提升煤焦反应性，但基于变动力学的阶段性作用机制受气氛显著调控。O_2气氛下，反应前期由变活化能E_X主导，后期转为变指前因子A_X控制；CO_2气氛下，前期A_X主导反应性差异，中期E_X下降起主要作用，后期A_X影响再次增强；H_2O气氛下，前期A_X更高、中后期E_X持续降低，使催化煤焦速率始终更高。FSEM显示CaO显著加剧煤焦表面重构；Raman表明催化煤焦I_{D1}/I_G降低、石墨化程度提高，但反应速率仍显著提升，说明反应强化主要源于活性位点重构与表面反应路径改变。本研究阐明了CaO催化的阶段性动力学机制，可为高效煤气化催化剂设计与建模提供理论依据。

[关 键 词]煤焦气化动力学；CaO催化气化；通用表面活化函数模型；变动力学

[引用本文格式]（本段作者勿动）作者姓名. 中文标题[J]. 热力发电，年，卷(期)：起始页码-终止页码. 作者姓名. 英文标题[J]. Thermal Power Generation，年，卷(期)：起始页码-终止页码.

Kinetic Study on CaO-Catalyzed Coal Char Gasification Based on a General Surface Activation Function Model

Jiye Tao[ab], Yongxiao Jia[a], Tongle Zhao[a], Tongqiang Xia[a], Zezheng Shi[a], Zhi Wang[a], Xinyu Wang[a], Yumin Chen[a], Bo Yu[a], Shisen Xu[b], Dongliang Xu[c], Xiangping Wang[c], Pihuan Cui[c], Peifang Fu[d], Yang Liu[a,*]

[a]Jiangsu Smart Energy Technology and Equipment Engineering Research Center, School of Low-Carbon Energy and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China 1

收 稿 日 期：XXXX-XX-XX 网络首发日期：XXXX-XX-XX
基 金 项 目：国家自然科学基金（51706081）；华能集团科技项目“两段式干煤粉气化炉运行稳定性研究”（HNKJ24-H119）；煤燃烧与低碳利用全国重点实验室开放基金资助（FSKLCCA2503）
Supported by：The National Natural Science Foundation of China(Nos.51706081);The scientific research project of Huaneng Group: "Study on the Operational Stability of Two-Stage Dry Coal Powder Gasifier"(HNKJ24-H119); The Foundation of State Key Laboratory of Coal Combustion (FSKLCCA2503)
第一作者简介：陶继业（1978），男，博士，正高级工程师，主要研究方向为清洁能源技术，E-mail：jiye_t@mail.chng.com.cn
通信作者简介：刘洋（1987）男，博士，副教授，主要研究方向为固体燃料自燃、着火机理，E-mail：yangliusfs@cumt.edu.cn

[b]China Huaneng Group Co., Ltd., Beijing 100031, China 2
[c]Huaneng Tianjin IGCC Co., Ltd., Tianjin 300452, China 3
[d]State Key Laboratory of Coal Combustion, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, WuHan 430074, China 4

Abstract: Against the backdrop of the low-carbon energy transition, catalytic gasification is a crucial approach for achieving a gentle and efficient conversion of coal, as well as reducing energy consumption and carbon emissions. elucidating the evolution of coal char gasification reactivity and the mechanisms governing its kinetic regulation is of significant scientific and engineering value for the highly efficient and clean utilization of coal. In this study, anthracite (YN) and bituminous coal (TJ) were selected as the research objects. To closely simulate the real industrial environment, the coal char was prepared by pyrolysis at a high temperature of 1500 °C in a tube furnace. CaO-loaded coal chars were prepared using direct addition and impregnation methods. Variable kinetic parameters were obtained through isothermal thermogravimetric experiments and the General Surface Activation Function Model (GSAFM), while structural evolution was characterized using FSEM and Raman spectroscopy. The results demonstrate that the catalytic effect of the impregnation method is superior to the physical mixing of the direct addition method, it is pointed out that the close contact between CaO and the coal char matrix is a crucial prerequisite for the catalytic effect to take place. GSAFM can well describe the catalytic gasification behavior of coal char in the entire conversion range. CaO primarily enhances char reactivity by reducing the mean activation energy; however, the stage-dependent mechanism based on variable kinetics is significantly regulated by the reaction atmosphere. Under an O_2 atmosphere, the early reaction stage is dominated by the variable activation energy (E_X), while the later stage shifts to being controlled by the variable pre-exponential factor (A_X). Under a CO_2 atmosphere, A_X governs the initial reactivity difference, the decrease in E_X plays the primary role in the middle stage, and the influence of A_X strengthens again in the later stage. Under a H_2O atmosphere, the initial A_X is higher, and E_X continuously decreases throughout the middle and later stages, ensuring the reaction rate of the catalyzed char remains consistently higher. Furthermore, FSEM reveals that CaO significantly intensifies the surface reconstruction of coal char. Raman spectroscopy indicates a decrease in the I_{D1}/I_G ratio and an increased degree of graphitization in the catalyzed char; nevertheless, the reaction rate still significantly improves. This suggests that the reaction enhancement primarily originates from the reconstruction of active sites and the alteration of surface reaction pathways. This study clarifies the stage-dependent kinetic mechanism of CaO catalysis, providing a theoretical basis for the design and modeling of highly efficient coal gasification catalysts.
Key words: Coal gasification kinetics; CaO catalytic gasification; General surface activation function model; Variable kinetics

在全球能源需求稳步增长、能源行业低碳化改造加速推进的背景下，煤炭作为基础能源在较时间内仍将被长期使用[1, 2]。相较于传统煤直接燃烧，煤气化能够将煤炭转化为以 CO、H_2 为主的合成气，在提升能量利用水平、降低污染物排放等方面具有显著优势[3, 4]。已有研究表明，煤焦气化反应通常是整个煤气化过程中的限速步骤[5]，煤焦反应性不足直接制约碳转化效率，而催化气化通过碱金属、碱土金属催化作用，可显著降低煤焦气化反应能垒、促进活性位点生成并提升气化速率，从而为低温高效气化、富氢合成气制备及低碳煤转化系统开发提供关键支撑[6-8]。因此，煤焦催化气化研究兼具重要的基础科学价值与工程应用意义。

目前用于煤气化的催化剂主要包括碱金属（K、Na 等）、碱土金属（Ca、Mg 等）及过渡金属（Fe 等）体系[9-11]。围绕各类催化剂的动力学调控机制，国内外学者已开展大量研究。定值动力学模型是分析催化气化规律的常用手段，Kopyscinski 等[12]和 Qiu 等[13]通过随机孔模型获取了催化剂 K_2CO_3 和 KCl 添加前后煤焦气化的动力学参数，结果表明 K_2CO_3 催化剂的引入显著减少了煤焦气化反应的活化能，从而提高了气化反应速率。Geng 等[14]研究了褐煤焦的 CO_2 气化动力学，CaO 可显著提升气化反应性，但在高压下其易碳酸化而失活，进而改变表观反应级数并影响动力学拟合可靠性。尽管通过定值动力学研究气化过程的相关机理与规律已得到较为充分的揭示，但其反应机理函数 $f(X)$通常含有不确定参数，这些参数受样品种类、反应气氛甚至转化率范围选取的不同而剧烈波动，导致模型泛化能力不足[15]。

传统定值动力学方法难以体现煤焦气化全过程的动态催化效应，而气化过程中煤焦结构、活性位点及催化剂赋存状态持续演化，使动力学参数呈现显著阶段性特征，因此采用变动力学模型研究催化剂对煤焦气化反应性的影响更为合理。已有研究尝试借助等转化率方法，从变动力学角度揭示催化

剂对煤/煤焦气化反应性的影响。Aprianti 等[16]采用 Friedman、FWO、KAS 和 Starink 等方法研究了膨润土催化煤气化过程，结果表明催化作用能够显著降低表观活化能，同时改变指前因子的取值区间，说明催化剂不仅削弱了反应能垒，而且会影响反应过程中活性位点的演化特征。Lan 等[17]采用动力学分析研究了 CaO 对气化反应的影响，结果表明随着 CaO 添加量增加，反应活化能整体下降，说明 CaO 能显著促进气化反应进行。但现有等转化率模型所得变动力学参数和反应机理函数差异巨大，特别是积分等转化率法如 FWO[18, 19]和 KAS[20, 21]等，对温度积分的近似处理会导致动力学参数计算的偏差，对反应速率预测精度不足。针对这些问题，本研究团队[22, 23]提出了 $f(X) = 1 - X$（反应机理函数不含不确定参数）的通用表面活化函数模型（GSAFM），该模型在非催化煤焦气化中已表现出良好适用性，本研究首次将其拓展应用于催化煤焦气化体系。

在煤焦气化常用催化剂中，碱金属催化剂虽催化活性较高，但存在高温易流失、成本偏高及潜在设备腐蚀等问题[24, 25]；而碱土金属基催化剂 CaO 来源广泛、成本低廉、热稳定性好、环境友好等优势，能显著提升煤焦反应性，具备良好工业化应用潜力[26]。基于此，本研究选取 CaO 作为催化剂，采用 GSAFM 结合等温热重实验获取变动力学参数，并结合 FSEM 与 Raman 表征煤焦微观结构与碳质有序度演变，从动力学参数变化与结构演化的耦合关系出发，揭示 CaO 对煤焦气化反应的催化调控机制，为深入理解催化气化机理提供理论支撑。

1 实验与方法

研究对象为无烟煤（YN）和烟煤（TJ），煤气化技术为保证碳转化率，实际运行温度就在 1300 °C 到 1600 °C 之间[27]，因此本文选择 1500 °C 作为煤焦制备温度，以贴近真实的工业环境。在管式炉中以 N_2 氛围热解制备 1500 °C 高温焦，具体流程为：将管式炉升温至 1500 °C（气化炉炉温范围内），以 100 mL/min 高纯 N_2 为保护气，将干燥煤样推入恒温区快速热解 20 min，实测升温速率达 55 K/s，实现快速升温。热解后在 N_2 气氛下冷却至室温，所得煤焦研磨至粒径 < 74 μm 以削弱后续气化实验中煤焦内扩散影响，充氮密封备用。

煤/煤焦的煤质参数见表 1。后续小节中采用 YNC、TJC 代指对应焦样。

表 1 煤/煤焦的煤质数据

Tab.1 Proximate and ultimate analyses of coal /coal char

煤样	工业分析（空气干燥基）/%				元素分析（干燥无灰基）/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}
YN	0.88	19.95	10.05	69.12	73.06	2.97	19.88	0.4	3.69
TJ	1.79	14.31	29.41	54.49	69.28	4.53	25.23	0.44	0.52
YNC	0.30	18.70	1.18	79.82	84.44	0.035	12.70	1.18	1.65
TJC	1.07	18.97	2.43	77.53	81.76	0.07	16.57	1.06	0.55

1.1 催化剂负载

本研究选取常用的 10%CaO 掺混比例，分别采用直接添加法与浸渍法对煤焦进行 CaO 负载改性。直接添加法具体操作流程为：在煤焦制备完成后，取一定量的高温热解焦与分析纯 CaO 粉末，将煤焦样品与 CaO 粉末置于洁净的玛瑙研钵中，使用玛瑙研磨杵进行充分研磨 30 分钟，以确保宏观均匀混合。

浸渍法：首先明确原料配比基准，以原煤经预处理测得挥发分含量后，扣除该挥发分质量的剩余原煤质量为计算基准，按此基准比例精确称取一定质量的原煤与分析纯 CaO 粉末。通过液相浸渍 CaO 均匀负载于原煤表面，然后再制备高温热解焦。

1.2 气化实验方案

采用等温热重法进行气化实验：大约 5 mg 左右（避免内外扩散反应对燃烧/气化过程的影响[5]）的煤焦/CaO 催化煤焦在 N_2 气氛（100 mL/min）中以 20 K/min 的升温速率加热至恒定温度：O_2 气氛下恒定反应温度为 475 °C、500 °C、525 °C、550 °C、575 °C 或 600 °C，CO_2 气氛和 H_2O 气氛下的恒定反应温度为 950 °C、975 °C、1000 °C。不同温度区间选择是为了使煤焦反应过程处于化学反应动力学控制区，从而获取煤焦的本征反应动力学参数[5, 15, 28]。随后将惰性气体切换为 100 mL/min 的反应气 O_2、CO_2 或 H_2O，反应在恒温下进行直到完成。

直接添加法热重结果如图 1 所示，失重曲线与未添加催化剂的样品相比存在反应滞后（TG 曲线向右移动），说明直接将 CaO 添加到煤焦中只是简单的物理混合，CaO 颗粒与煤焦表面并没有形成紧密的化学结合，因此无法有效激活煤焦的活性位点，导致催化无效果。

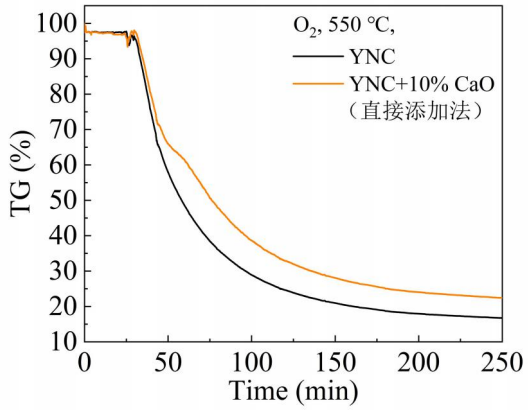


图 1 YNC 及直接添加 CaO 催化焦的 O_2 燃烧失重曲线

Fig.1 O_2 combustion weight loss curves of YNC and char with CaO added by direct mixing

浸渍法掺混 10%CaO 热重实验结果如图 2 所示，掺混 CaO 的 YNC 样品热重曲线整体向低转化率区域偏移，反应速率得到提升。因此，浸渍法相比直接掺混法更适合 CaO 催化气化研究。

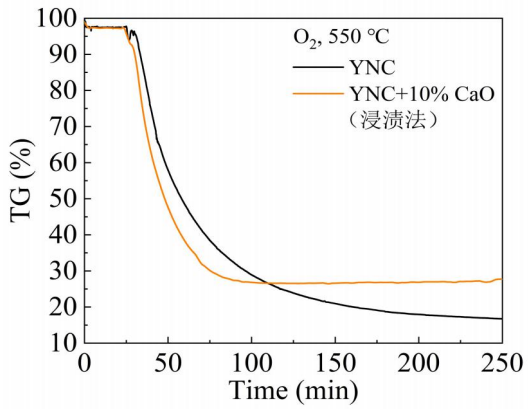


图 2 YNC 及浸渍法添加 CaO 催化焦的 O_2 燃烧失重曲线

Fig.2 O_2 combustion weight loss curves of YNC and char with CaO added by impregnation

1.3 动力学分析方法

研究团队前期提出了一种采用热重实验获取反应表面积的方法即比表面活化速率（SSAR），其可更本征地描述煤焦燃烧的反应速率 $R(X)$：

$$R(X)=\frac{\mathrm{d}X}{(1-X)\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)F(X) \tag{1}$$

式中，$X=(W_0-W)/(W_0-W_{ash})$为煤焦反应的转化率，其中 W_0 为初始质量，W 为瞬时质量，W_{ash} 为灰分质量，mg；t 为反应时间，s；A 为定值指前因子，s^{-1}；E 为定值活化能，kJ/mol；R 为通用气体常数，8.314 J/(mol·K)；T 为反应温度，K；$F(X)$为表面活化函数（SAF），可描述反应比表面积（S）随煤焦转化率的变化，其取决于反应机理函数 $f(X)=F(X)\cdot(1-X)$。对于通用表面活化函数模型（GSAFM），其 $f(X)=(1-X)$，不存在不确定参数。GSAFM 的反应速率 $R(X)$可表示为：

$$R(X)=\frac{\mathrm{d}X}{(1-X)\mathrm{d}t}=A_X\exp\left(-\frac{E_X}{RT}\right) \tag{2}$$

式中 A_X为变指前因子，可表示煤焦活性位点的变化；E_X为变活化能，与煤焦的化学结构演变相关。对上式两边取对数可得：

$$\ln\left(R(X)\right)=\ln\left(A_X\right)-E_X/RT \tag{3}$$

因此，在同一 X 下，通过不同温度下 $\ln(R(X))$ 对 $1/T$ 作图，可得一条直线，根据其斜率可计算得到 E_X，根据截距可得到 A_X。

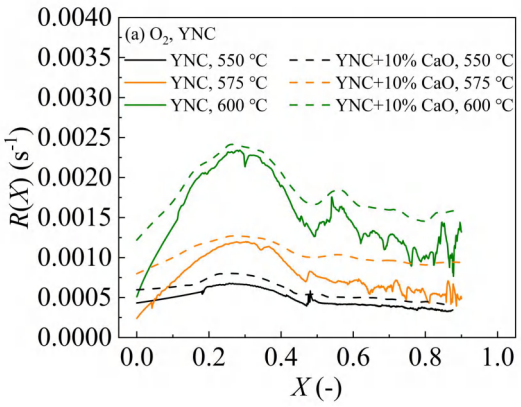
1.4 理化结构测试

采用场发射扫描电子显微镜（FSEM，Tescan MAIA3LMH，捷克）对煤焦表面微观结构进行分析：放大倍数为 40 至 80,000 倍。使用共聚焦激光拉曼显微镜（BRUKER SENTERRA II，德国）对高温热解煤焦的固体粉末颗粒进行拉曼光谱分析。测量时使用波长为 532 nm、功率为 5 mW 的激光，每次扫描的累积时间为 20 次，每次扫描的积分时间为 5 秒。光谱分辨率范围为 9 至 18 cm^{-1}。激光束通过 50 倍物镜聚焦在样品上，形成约 1 μm 的光斑直径。

2 催化煤焦气化反应动力学分析

2.1 O_2 催化气化反应动力学

从图 3 可以看出，添加 CaO 后煤焦在 O_2 等温燃烧条件下的反应速率整体均高于未添加 CaO 的煤焦，说明 CaO 对煤焦氧化燃烧具有一定的促进作用。由图 4 可知，GSAFM 对催化煤焦在整个反应区间内的 $R(X)$拟合度都很高，验证了该模型在描述煤焦催化氧化反应的适用性和准确性。



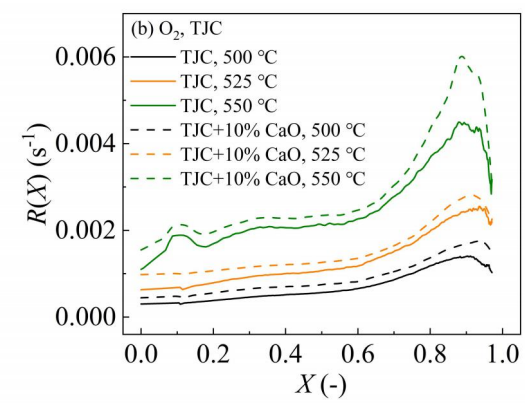


图 3 O_2 气氛下原始焦样与添加 CaO 的焦样反应速率对比

Fig.3 Comparison of the reaction rates between the original coal char and the coal char with added CaO under O_2 atmosphere

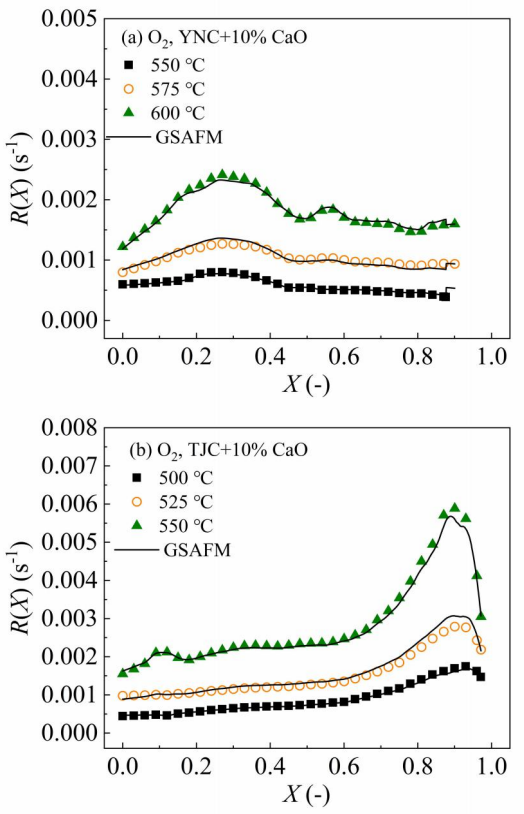


图 4 GSAFM 对 O_2 气氛中 10% CaO 催化下两种煤焦本征反应速率的预测与实验数据对比

Fig.4 The prediction of GSAFM for the intrinsic reaction rates of two types of coal char under 10% CaO catalysis in an O_2 atmosphere, compared with the experimental data

图 5 为添加 CaO 前后 E_X 的对比结果，YNC 的活化能均值由 144.01 kJ/mol 降至 135.92 kJ/mol，下降 8.09 kJ/mol；TJC 由 141.59 kJ/mol 降至 126.90 kJ/mol，下降 14.69 kJ/mol。从整体上看以活化能降低为主导，但是变动的数据不一样。可以看到在反应前中期，催化后煤焦 E_X 相较于未催化煤焦出现下降，此时反应性差异主要受 E_X 降低主导。随着反应进行，煤焦中活性位点被消耗，残余碳结构逐渐向更稳定、更致密的芳香层结构演化[29]，不同样品之间的化学结构差异随之减小，E_X 趋于一致。催化反应性增加逐步转变为 A_X 的增加控制作用占主导，如图 6 所示，催化后煤焦 A_X 在反应后期出现上升高于未催化煤焦。

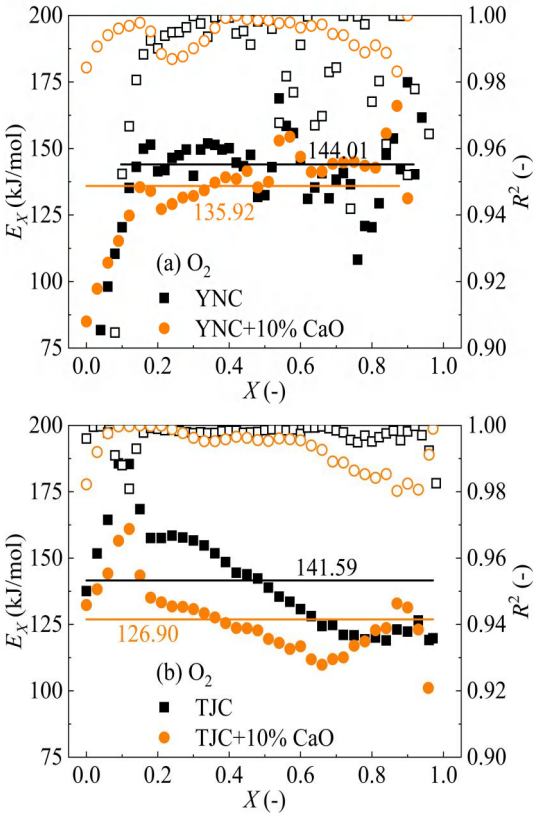
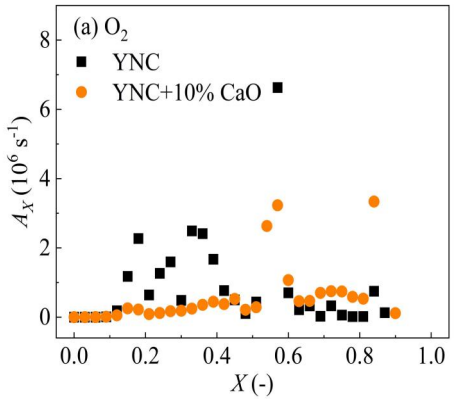


图 5 O_2 气氛下原始焦样与添加 CaO 的焦样 E_X 对比（图中实心点为煤/煤焦的活化能，空心点点代表 E_X 的 R^2，下文相同）

Fig.5 Comparison of E_X between the original coal char and the coal char with added CaO under O_2 atmosphere(The solid dots in the figure represent the activation energy of coal/char, hollow points represent the coefficient of determination R^2 for the linear fitting of E_X, the same below)



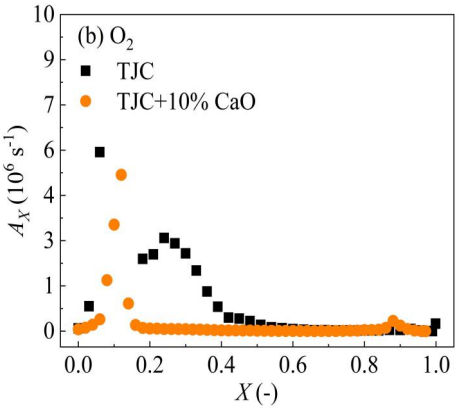


图 6 O_2 气氛下原始焦样与添加 CaO 的焦样 A_X 对比

Fig.6 Comparison of A_X between the original coal char and the coal char with added CaO under O_2 atmosphere

2.2 CO_2 催化气化反应动力学

由图 7 可知，添加 CaO 前后的反应速率对比表明，煤焦添加 10% CaO 后，等温反应速率在全转化区间内均显著提升，反应速率曲线整体上移，说明 CaO 可有效强化煤焦气化反应活性。CaO 不仅促进初始阶段活性位点生成，还能在高转化阶段持续推动碳结构反应，整体提升煤焦气化性能。Lan 等[17]指出 CaO 在碳基体表面的吸附会改变活性碳键结构，提高其反应活性，有利于 CO_2 分子的吸附与反应进行。

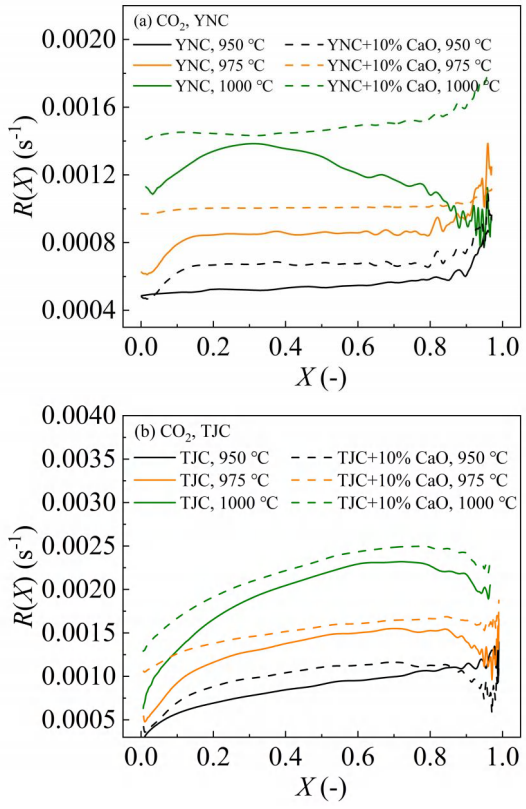


图 7 CO_2 气氛下原始焦样与添加 CaO 的焦样反应速率对比

Fig.7 Comparison of the reaction rates between the original coal char and the coal char with added CaO under CO_2 atmosphere

如图 8 所示，GSAFM 实现了对 CO_2 气氛下催化煤焦气化的反应速率预测，表明其通用性很好。其得到的变动力学参数如图 9~10 所示，可见 YNC、TJC 在添加 10% CaO 后，其平均活化能分别为 207.66 kJ/mol、204.68 kJ/mol；与未添加 CaO 的煤焦相比，平均活化能分别降低了 8.59 kJ/mol、11.11 kJ/mol。这表明 CaO 能够在不同程度上降低煤焦 CO_2 气化反应的能垒，提高煤焦反应活性。结合 E_X 与 A_X 随转化率的变化规律可知，反应前期，催化煤焦的 E_X 整体高于未催化煤焦，但其反应速率并未降低，说明此阶段速率差异主要来源于 A_X 的变化，CaO 对表面活性位形成及有效碰撞特征的促进作用更为突出；反应中期，催化煤焦的 E_X 明显低于未催化煤焦，表明此时 CaO 对反应能垒的削弱作用成为反应性增强的主要原因；反应后期，随着 E_X 的区分作用减弱，A_X 的波动特征对反应速率的影响重新增强，催化煤焦与未催化煤焦之间的反应性差异再次主要体现为 A_X 的差别。整体来看，CO_2 气氛下 CaO 对煤焦反应性的促进并非由单一动力学参数持续控制，而是表现为前期 A_X 作用更为突出、中期 E_X 影响更为显著、后期 A_X 作用再次增强的变动力学特征。

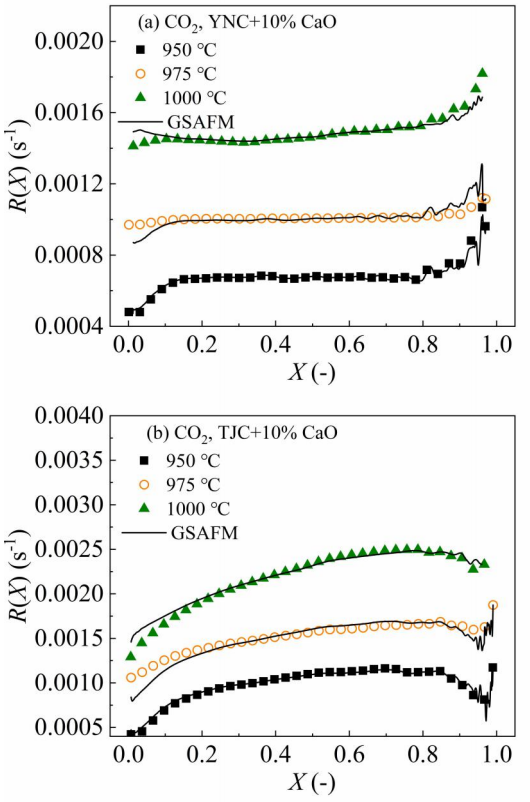


图 8 GSAFM 对 CO_2 气氛中 10% CaO 催化下两种煤焦本征反应速率的预测与实验数据对比

Fig.8 The prediction of GSAFM for the intrinsic reaction rates of two types of coal char under 10% CaO catalysis in an CO_2 atmosphere, compared with the experimental data

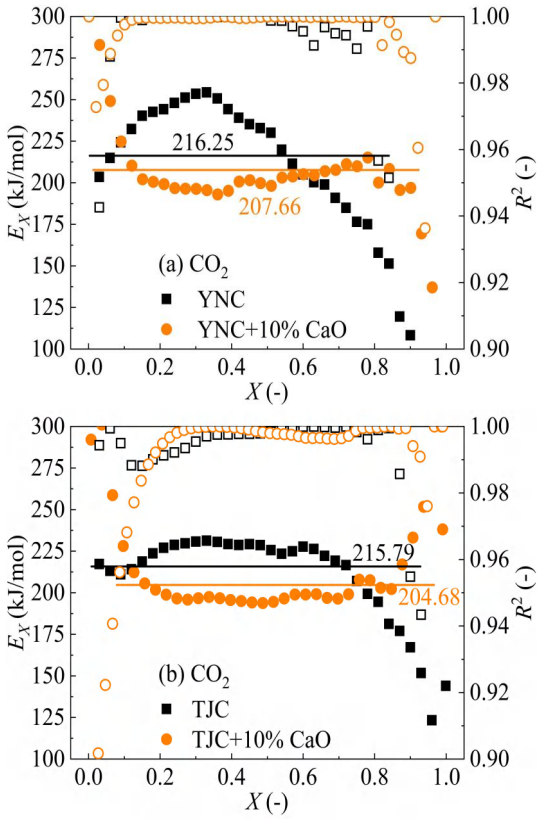
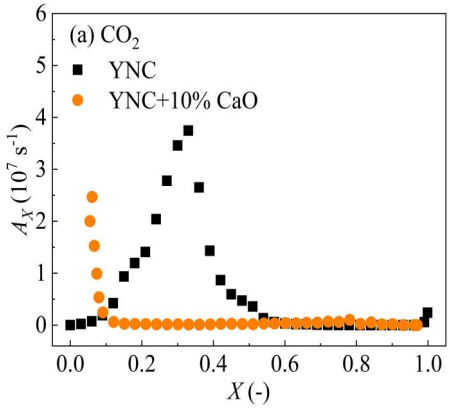


图 9 CO_2 气氛下原始焦样与添加 CaO 的焦样 E_X 对比

Fig.9 Comparison of E_X between the original coal char and the coal char with added CaO under CO_2 atmosphere



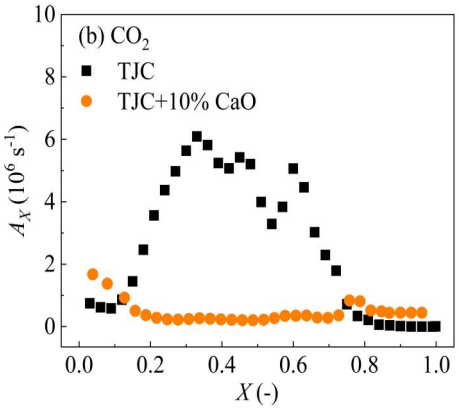


图 10 CO_2 气氛下原始焦样与添加 CaO 的焦样 A_X 对比

Fig.10 Comparison of A_X between the original coal char and the coal char with added CaO under CO_2 atmosphere

2.3 H_2O 催化气化反应动力学

图 11 可以看到添加 CaO 后煤焦在 H_2O 气氛下的反应速率均出现不同幅度的提高，煤焦添加 10% CaO 后的反应速率整体均高于未添加 CaO 的对应样品，说明 CaO 对煤焦蒸汽气化反应具有明显促进作用。CaO 在 H_2O 气氛下提高煤焦反应速率是因为其在热解—气化过程中诱导煤焦形成更活跃的含钙中间结构，并促进煤焦表面缺陷和活性位点的生成[30]。

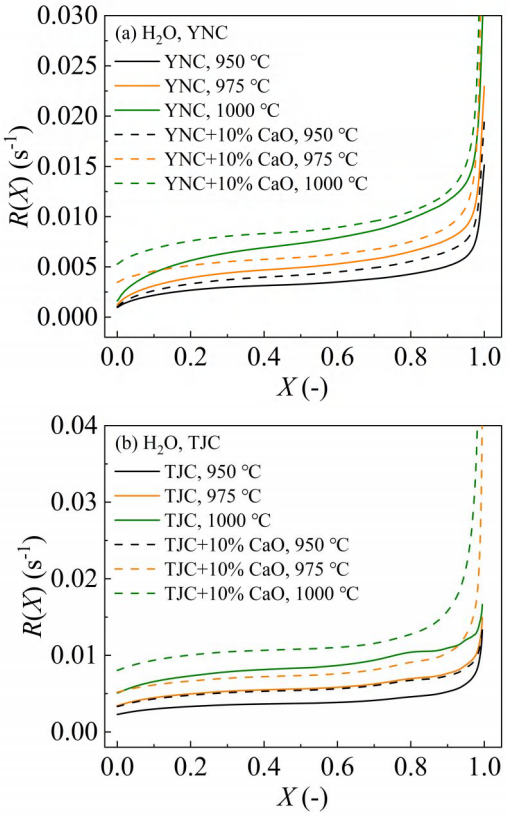


图 11 H_2O 气氛下原始焦样与添加 CaO 的焦样反应速率对比

Fig.11 Comparison of the reaction rates between the original coal char and the coal char with added CaO under H_2O atmosphere

如图 12 所示，GSAFM 对 H_2O 气氛下两种催化煤焦本征反应速率的预测结果与实验数据总体吻合较好。其所得的变动力学参数见图 13~14，可见未添加 CaO 时，YNC 和 TJC 的平均活化能分别为 204.34 kJ/mol 和 205.27 kJ/mol；添加 10%CaO 后分别降至 196.97 kJ/mol 和 190.40 kJ/mol，降幅分别为 7.37 kJ/mol 和 14.87 kJ/mol，说明 CaO 能够有效降低煤焦 H_2O 气化反应的能垒，且对中阶煤焦 TJC 的促进作用更为显著。结合 E_X 与 A_X 随转化率的变化规律可见，反应前期催化后煤焦的 E_X 整体处于较高水平，反应性差异主要体现为 A_X 的变化；在反应后期，添加 CaO 的煤焦 E_X 明显低于未催化样，反应性差异主要受 E_X 降低主导。

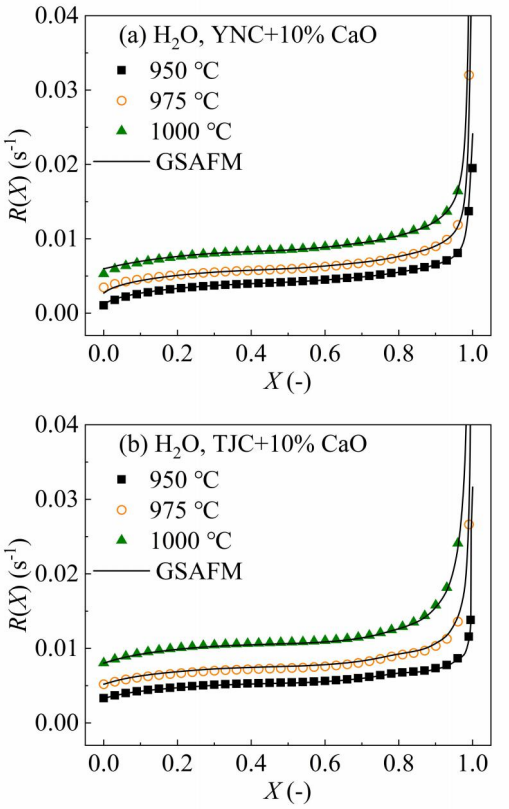


图 12 GSAFM 对 H_2O 气氛中 10% CaO 催化下两种煤焦本征反应速率的预测与实验数据对比

Fig.12 The prediction of GSAFM for the intrinsic reaction rates of two types of coal char under 10% CaO catalysis in an H_2O atmosphere, compared with the experimental data

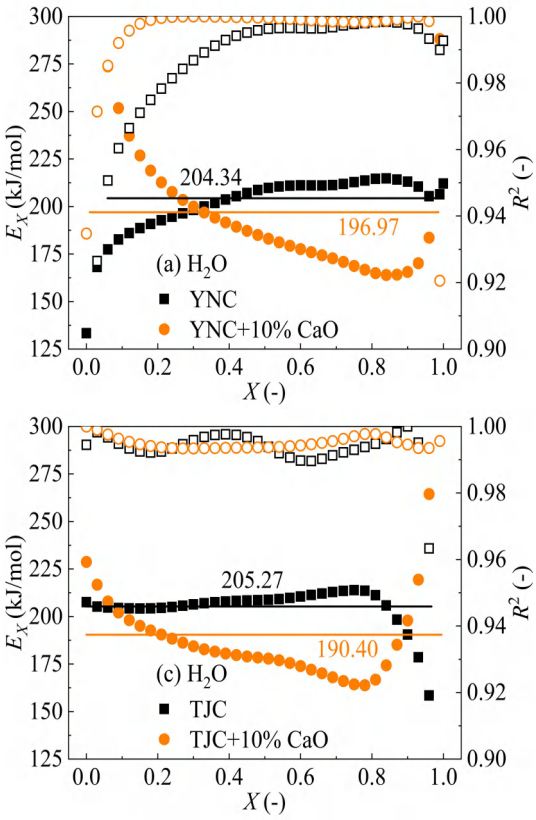


图 13 H_2O 气氛下原始焦样与添加 CaO 的焦样 E_X 对比

Fig.13 Comparison of E_X between the original coal char and the coal char with added CaO under H_2O atmosphere

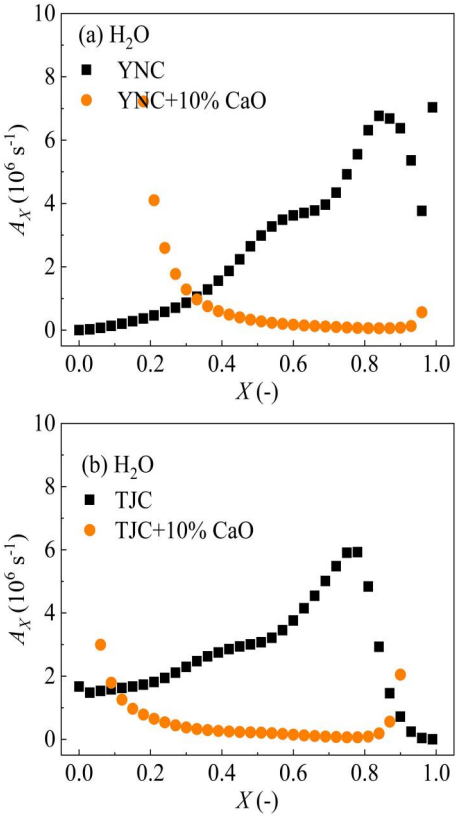


图 14 H_2O 气氛下原始焦样与添加 CaO 的焦样 A_X 对比

Fig.14 Comparison of A_X between the original coal char and the coal char with added CaO under H_2O atmosphere

3 煤焦理化结构分析

3.1 催化煤焦表面微观结构演化

对比催化前后煤焦的 FSEM 图像可以看出，加入 10%CaO 后，两种煤焦的微观结构均发生了不同程度的表面重构，但改变方式明显受煤阶控制。中阶煤焦 TJC 表面粗糙化更明显，炭基体上分布大量球状或半球状细小凸起，并伴随沟槽和不规则裂隙，说明其表面非均一性和外表面接触界面显著增强。已有研究指出[31]，Ca 在气化过程中会与煤中含氧结构形成稳定的 C–O–Ca–C 中间体，该中间体能够改变气化反应历程并降低反应活化能。因此，TJC 添加 CaO 后表现出比高阶煤 YNC 更显著的动力学变化，本质上是由于其更有利于表面活化位点生成及反应路径重构。

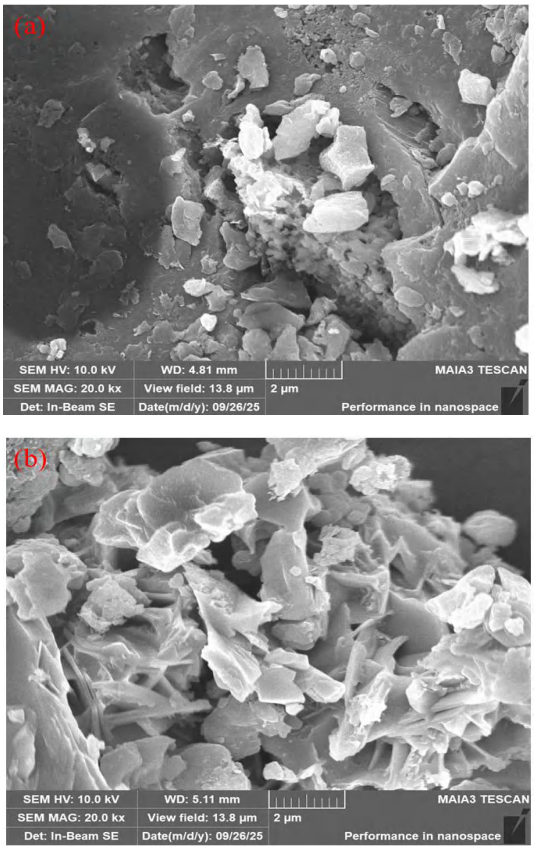


图 15 煤焦的 FSEM 图像（2 μm，(a) YNC，(b) TJC）
Fig.15 FSEM images of coal char (2 μm, (a) YNC, (b) TJC)

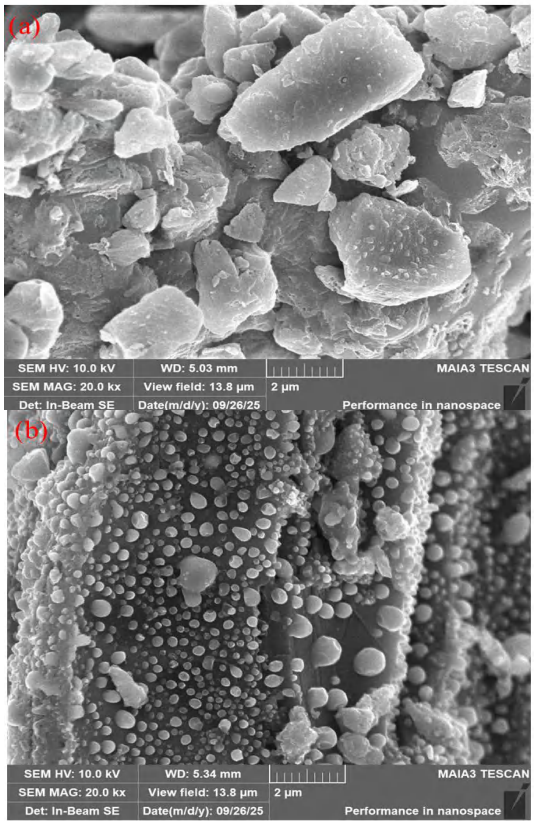


图 16 催化煤焦的 FSEM 图像（2 μm，(a) YNC + 10%CaO，(b) TJC + 10%CaO）
Fig.16 FSEM images of catalyzed coal char (2 μm, (a) YNC + 10%CaO, (b) TJC + 10%CaO）

3.2 1催化煤焦炭质结构演化

图 17~18 为催化前后 Raman 拟合光谱图，两种催化煤焦均具有明显的 D 峰（≈1350 cm^{-1}）和 G 峰（≈1600 cm^{-1}），表明煤焦在高温和 CaO 作用下均形成了芳香 sp^2 碳骨架，同时保留一定缺陷结构。结合表 2 可知，CaO 加入后，YNC 和 TJC 的 I_{D1}/I_G 均明显下降，即催化后煤焦的石墨化程度升高。仅从微晶结构有序化增加的角度考虑，催化后煤焦的反应速率应该下降[31]，但实验结果表明，两种煤焦催化后反应速率均出现上升，证明 CaO 并非归因于石墨化程度，而是通过改变表面反应路径来实现对煤焦气化效率的提高[32]。因此，CaO 对煤焦气化效率的提升并非主要来源于对碳结构石墨化程度的简单调控，而是源于其通过活性位重构和中间体诱导作用改变了煤焦的气化反应路径，从而实现了反应速率的提高。

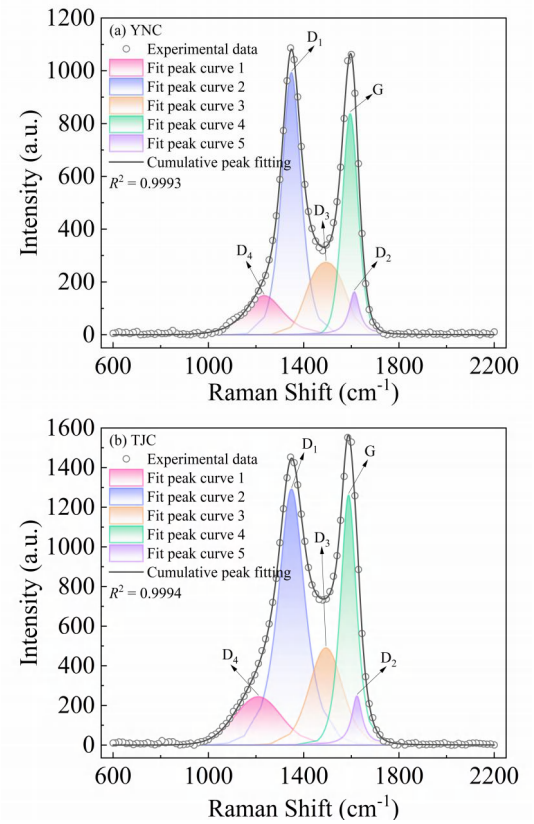


图 17 煤焦 Raman 分峰拟合曲线

Fig.17 Fitted curve of Raman spectral peaks of coal char

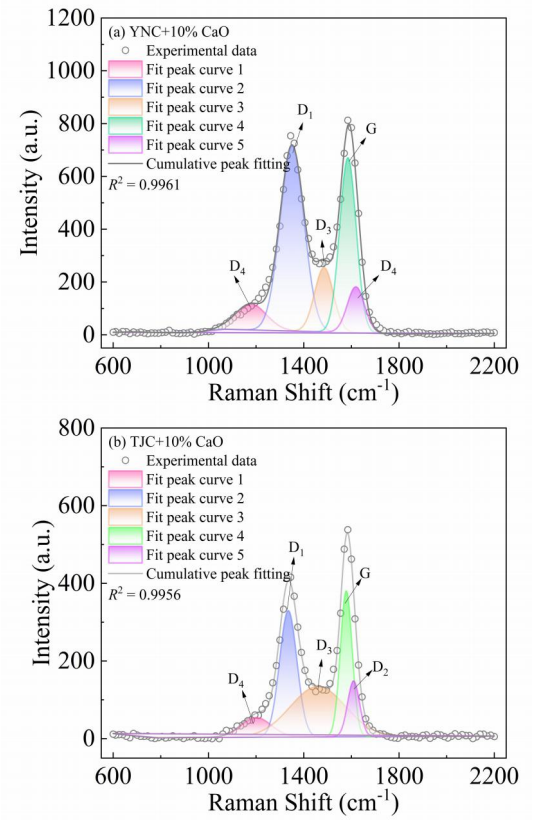


图 18 催化煤焦 Raman 分峰拟合曲线

Fig.18 Fitted curve of Raman spectral peaks of catalyzed coal char

表 2 Raman 拟合谱图参数

Tab.2 Parameters of the Raman fitting spectrum

样品	D1 Center (cm^{-1})	G Center (cm^{-1})	I_{D1}/I_G	A_{D1}/A_G	G-D1 (cm^{-1})
YNC	1348	1595	1.186	1.497	247
TJC	1349	1588	1.024	1.730	239
YNC+10% CaO	1339.96	1614.56	0.830	1.488	274.6
TJC+10% CaO	1338.48	1582.13	0.846	1.280	243.65

4 结论

本文以高温热解煤焦为研究对象，对不同气氛（O_2、CO_2 或 H_2O）下添加 10%CaO 的煤焦燃烧/气化过程中动力学进行分析，得出结论如下：

（1）直接添加法下，CaO 仅与煤焦形成简单物理混合，整体失重曲线向高转化率区域偏移，未表现出明显催化效果；浸渍法使掺 CaO 样品起始失重点提前，整体失重曲线向低转化率区域偏移，表明浸渍法较直接添加法更能有效提升煤焦反应性，因此，浸渍法是更优的 CaO 负载方式。

（2）在 O_2、CO_2 和 H_2O 气氛下，CaO 的加入显著提高了两种煤焦的氧化燃烧反应速率。GSAFM 能对催化煤焦在整个反应区间内的反应速率实现准确的预测。动力学参数分析表明，CaO 对煤焦反应性的促进作用主要源于降低煤焦的均值活化能。

（3）GSAFM 获取的变动力学参数分析表明，CaO 对煤焦的催化作用不仅关联单一动力学参数且受气氛影响控制：在 O_2 气氛下，反应前期催化反应性的提高主要源于变活化能 E_X 降低，后期 E_X 趋同，变指前因子 A_X 主导反应性差异；CO_2 气氛下，反应前期，催化煤焦 E_X 整体偏高，但反应速率仍高于未催化煤焦，此时反应性差异主要由 A_X 主导；反应中期，催化煤焦 E_X 明显降低，反应性提升主要与能垒下降有关；反应后期，E_X 的作用减弱，A_X 上升对反应速率的影响再次增强；H_2O 气氛下，反应前期催化煤焦 A_X 大于原煤焦，中后期催化煤焦 E_X 下降，使得反应速率始终高于未催化煤焦。

（4）FSEM 显示 CaO 加剧了煤焦表面重构与结构重整，且中阶煤焦 TJC 粗糙化程度相对高阶煤焦 YNC 更高，出现大量球/半球状凸起，改变气化反应历程并降低反应活化能，因此其 E_X 降低幅度大于 YNC。Raman 分析显示，催化后两种煤焦 I_{D1}/I_G 均有所下降，石墨化程度增加，与反应速率增加现象相悖，因此，CaO 主要通过重构煤焦活性位点与改变反应路径来提高煤焦反应性。

[参 考 文 献]

[1] 李杨, 张帆, 姜大霖, 等. “双碳”目标下我国煤基能源产业挑战及优化发展策略研究[J]. 中国煤炭, 2024, 50: 33-39.
LI Yang, ZHANG Fan, JIANG Dalin, et al. Research on the challenges and optimized development strategies of China's coal-based energy industry under the goals of carbon peak and carbon neutrality [J]. China Coal, 2024 , 50(12):33-39.

[2] Davis Steven J., Lewis Nathan S., Shaner Matthew, et al. Net-zero emissions energy systems[J]. Science, 2018, 360(6396): 9793.

[3] Jiang Peng, Meng Yang, Lu Ziyao, et al. Kinetic and thermodynamic investigations of CO_2 gasification of coal chars prepared via conventional and microwave pyrolysis[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2020, 7(3): 422-432.

[4] Zou Xun, Guo Li, Liu Guannan, et al. Advanced design, parameter optimization, and thermodynamic analysis of integrated air-blown IGCC power plants[J]. Fuel, 2024, 357: 130016.

[5] Tao Jiye, Shi Zezheng, Liu Yang, et al. Study on intrinsic reaction kinetics of coal char gasification based on general surface activation function model[J]. Fuel, 2025, 395: 135188.

[6] Li Weiwei, Yu Zhongliang, Guan Guoqing. Catalytic coal gasification for methane production: A review[J]. Carbon Resources Conversion, 2021, 4: 89-99.

[7] Yu Ge, Yu Dunxi, Liu Fangqi, et al. Different catalytic action of ion-exchanged calcium in steam and CO_2 gasification and its effects on the evolution of char structure and reactivity[J]. Fuel, 2019, 254: 115609.

[8] Liu Guicai, Liao Yanfen, Wu Yuting, et al. Synthesis gas production from microalgae gasification in the presence of Fe_2O_3 oxygen carrier and CaO additive[J]. Applied Energy, 2018, 212: 955-965.

[9] Matamba Tawanda, Iglauer Stefan, Keshavarz Alireza. A progress insight of the formation of hydrogen rich syngas from coal gasification[J]. Journal of the Energy Institute, 2022, 105: 81-102.

[10] Śpiewak Katarzyna, Czerski Grzegorz, Porada Stanisław. Effect of K, Na and Ca-based catalysts on the steam gasification reactions of coal. Part I: Type and amount of one-component catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 229: 116024.

[11] Zhang Xinsha, Song Xudong, Wang Jiaofei, et al. CO2 gasification of Yangchangwan coal catalyzed by iron-based waste catalyst from indirect coal-liquefaction plant[J]. Fuel, 2021, 285: 119228.

[12] Kopyscinski Jan, Habibi Rozita, Mims Charles A., et al. K_2CO_3-Catalyzed CO_2 Gasification of Ash-Free Coal: Kinetic Study[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(8): 4875-4883.

[13] Qiu Qili, Pan Danping, Zhang Wendi, et al. Catalytic Kinetics and Mechanisms of KCl with Different Concentrations on Gasification of Coal Char. Processes [Internet]. 2022; 10(7):[1357 p.].

[14] Geng Ping, Zhang Yan. Calcium deactivation during the char-CO_2 gasification and its influence on determining the apparent reaction order[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 124955.

[15] 刘洋, 石泽正, 陈朝帅, 等. 热分析获取锅炉内煤着火特性——Part II：本征反应动力学[J]. 煤炭学报, 2025, 50: 2246-2261.
LIU Yang, SHI Zezheng, CHEN Zhaoshuai, et al. Thermal analysis for obtaining coal ignition characteristics in boilers——Part 2: Intrinsic reaction kinetics[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(4): 2246-2261.

[16] Aprianti Nabila, Faizal Muhammad, Said Muhammad, et al. Gasification kinetic and thermodynamic parameters of fine coal using thermogravimetric analysis[J]. Energy, 2023, 268: 126666.

[17] Lan Chenchen, Liu Ran, Zhang Shuhui, et al. Influence mechanism of CaO on gasification characteristics and kinetic behaviors of carbon-CO_2 reaction[J]. Fuel, 2022, 311: 122583.

[18] Ozawa Takeo. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881-1886.

[19] Flynn Joseph H., Wall Leo A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1966, 4(5): 323-328.

[20] Kissinger H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.

[21] Akahira TJRRCIT, Sunose T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials[J]. Res Rep Chiba Inst Technol (Sci Technol), 1971, 16(1971): 22-31.

[22] Liu Yang, Shi Zezheng, Li Kuangyu, et al. Study on intrinsic reaction kinetics of coal char oxy-fuel combustion based on general surface activation function model[J]. Combustion and Flame, 2025, 273: 113952.

[23] Liu Yang, Shi Zezheng, Chen Zhaoshuai, et al. General surface activation function model for intrinsic reaction kinetics of char conversion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2024, 40(1): 105654.

[24] Li Weiwei, Wang Chen, Yu Zhongliang, et al. Catalytic coal gasification: mechanism, kinetics, and reactor model[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2024, 11(1): 67.

[25] Cao Zhaoran, Zhang Jiakai, Pan Weiguo. A review on release and transformation behavior of alkali metals during high-alkali coal combustion[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2024, 70: 103966.

[26] Song Wen J., Tang Li H., Zhu Xue D., et al. Effect of Coal Ash Composition on Ash Fusion Temperatures[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1): 182-189.

[27] Wu Shiyong, Gu Jing, Zhang Xiao, et al. Variation of Carbon Crystalline Structures and CO_2 Gasification Reactivity of Shenfu Coal Chars at Elevated Temperatures[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(1): 199-206.
[28] Liu Hao. A Comparison of Combustion of Coal Chars in O_2/CO_2 and O_2/N_2 Mixtures - Isothermal TGA Studies[J]. 7(1).
[29] Cope Richard F., McDonald Kent M., Arrington Cammon B., et al. Effects of High-Temperature Burnout Level and Devolatilization/Oxidation Conditions on Char Properties for Low Rank Coal Chars: Correlation of CaO Surface Area with Intrinsic Char Oxidation Rates[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(21): 17490-17498.
[30] Zhao Bin, Liu Lufeng, Liu Quansheng, et al. Novel insight into calcium-catalyzed steam gasification behaviors of lignite[J]. Fuel, 2024, 377: 132773.
[31] Bai Ruzhan, Liu Lufeng, Li Na, et al. Insight into coal catalytic gasification mechanism of Na or Ca using experiments combined with DFT calculations with carbon black as a novel coal model[J]. Fuel, 2023, 349: 128654.
[32] Chen Liangzhou, Lu Wei, Li Jinliang, et al. Enhanced Gasification of Oxidized Coal Residues from Coalfield Fires by Staged Catalysts: A Kinetic and Catalytic Analysis[J]. Combustion Science and Technology, 2025, 197(10): 2482-2502.

（责任编辑 XXX）