

变质煤化与提质煤化热动力学雏议

张学梅¹, 李 东¹, 马青华¹, 郝静远^{1,2}

¹西安思源学院能源及化工大数据应用教学研究中心, 陕西 西安

²西安交通大学化工学院, 陕西 西安

Email: 476333285@qq.com

收稿日期: 2021年4月15日; 录用日期: 2021年5月5日; 发布日期: 2021年5月12日

摘 要

东胜长焰煤在实验室低温干馏炉经过恒速升温提质和恒温提质制备17个提质煤样。所有提质煤样按国标进行镜质体反射率的煤岩分析。定义以镜质体反射率表征的提质转化率。通过恒速升温提质和恒温提质的动力学方程分别计算各自方法的指前因子和活化能。为解决提质煤化的T-t-R₀热动力学关系提出新的分析思路和方法。提质煤化T-t-R₀热动力学的成功应用取决于变质煤化与提质煤化的相互借鉴和相互校验。

关键词

煤变质, 煤提质, 热动力学, 镜质体反射率, T-t-R₀关系

Preliminary Study on the Coalification Thermodynamics of Nature Metamorphism and Artificial Pyrolysis

Xuemei Zhang¹, Dong Li¹, Qinghua Ma¹, Jingyuan Hao^{1,2}

¹Energy & Chemical Engineering Research Center, Xi'an Siyuan University, Xi'an Shaanxi

²School of Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shaanxi

Email: 476333285@qq.com

Received: Apr. 15th, 2021; accepted: May 5th, 2021; published: May 12th, 2021

Abstract

Artificial pyrolysis of Dongsheng long flame coal has been conducted in the laboratory's retort

through constant heating speed or isothermal conditions. Total 17 upgraded coal samples are prepared and tested for vitrinite reflectance. A conversion rate characterized by vitrinite reflectance has been defined. The pre-exponential factors and activation energy of both constant heating speed and isothermal conditions are calculated in order to solve T-t-R₀ coalification thermodynamic relationship of artificial pyrolysis. The successful application of T-t-R₀ coalification thermodynamics depends on the mutual reference and mutual verification of nature metamorphism and artificial pyrolysis.

Keywords

Coal Metamorphism, Coal Quality Improvement, Thermal Dynamics, Vitrinite Reflectance, T-t-R₀ Relationship

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

从植物死亡、堆积到转变为煤经历成岩、变质两个阶段。在前期成岩(泥炭化)作用时微生物参与了分解、化合、聚积成泥炭而被称之为“生物化学煤化作用”。在温度压力及千万年到几亿年时间等自然条件下,变质(煤化)作用是泥炭经过褐煤、烟煤到无烟煤的受多种因素综合影响的化学反应转变过程[1] [2] [3]。吴冲龙等根据地热学与化学动力学的一般原理,引入煤变质作用热动力学[4],并以闽粤叠合盆地永安煤经受深成变质和叠加岩浆热变质的煤级为例[5],探讨盆地古地热场及煤变质作用热动力学分析的理论和方法。煤变质作用热动力学主要贡献有以下三点:

首先,根据 Bostick 等的曲线[6],表示古地温-岩层绝对年龄-镜质组平均反射率交叉耦合图和我国热史较单一的松辽、鄂尔多斯、二连等盆地的中、新生界实测数据,采用双重回归的方法来建立 T-t-R₀ 经验公式:

$$\ln(T - 273) = \frac{646.32}{\ln t + 111.85} - \frac{0.492t^{0.093}}{R_0} \quad (1)$$

式中: T 为古地温, K; t 为岩层绝对年龄(有效受热时间), 百万年; R_0 为镜质组平均反射率, %。

方程(1)既是对 Bostick 曲线图表的一种简化,更是 Arrhenius 方程在煤变质作用方面的一种统计表达式。

其次,详细划分盆地热传递的热动力学演化模型,如分段、突发性破裂和岩浆岩体热演化等。并提出分阶段分层段分事件地求解后,逐阶段将所得到的结果代入 T-t-R₀ 经验公式中,用叠加变质作用模拟总进程。

最后,提议在已知镜质组平均反射率和有效受热时间的条件下,相互校验用方程(1)的古地温计算值与分析值;同样,在已知古地温和有效受热时间的条件下,相互校验煤化变质程度 R_0 用方程(1)的计算值与实测值。

为了解自然变质煤化机理及其成烃含气的影响,采用在短时间范围内人工加温加压的方式,在实验室里模拟从褐煤、烟煤到无烟煤的人工提质煤化过程。例如人工提质煤化山东褐煤和云南褐煤样品[7]、内蒙古海拉尔盆地褐煤[8]、还有用更早期的腐植煤和藻煤[9]、以及泥炭到次烟煤[10]。这些实验虽都是

提质煤化,但因没有按化学动力学的数据处理要求来进行设计,所以无法进行提质煤化热动力学推导和计算。为此,本文将长焰煤低温干馏提质煤化为例从实验设计到数据处理全过程来解决以上问题。

2. 提质煤化实验与数据

低阶煤低温干馏提质也是这类采用人工加温加压方式模拟从低阶煤到高阶煤转化过程的成熟人工提质煤化工艺。神府-东胜煤田出产的长焰煤低温干馏工艺设计为先恒速升温加热热解,再恒温热解。采用 HYLZ-2 型铝甑低温干馏炉制备一系列有不同提质煤化程度的提质煤样品。整个实验过程如图 1 所示。

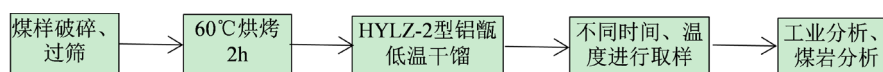


Figure 1. Block diagram of experimental design

图 1. 实验设计方框图

2.1. 起始样

将 3 kg 产于鄂尔多斯盆地神府-东胜煤田的长焰煤在粉碎机中破碎到 1 mm 过筛,然后放入 60°C 烘箱中烘烤两小时取出,在空气中冷却装入塑封袋并放入干燥皿中作为起始样备用。

2.2. 干燥脱水样

将 70.0 g 起始样按 5°C/min 恒速升温 45 min,从 20°C 升至 245°C 后终止反应取样称重作为干燥脱水阶段样,编号“00”。

2.3. 轻微热解样

将 70.0 g 起始样经过干燥脱水阶段和在 245°C 停留 5 min 后,再以 5°C/min 恒速升温,从 245°C 升至三个不同温度(460°C、485°C 和 510°C,编号分别为:“1-1”、“2-1”和“3-1”)后终止反应取样称重为轻微热解阶段样。

2.4. 强烈热解样

强烈热解样是在三个不同温度下 5 个不同恒温时间(0 min、20 min、60 min、120 min、200 min 和 320 min)取的样。编号“1-1”至“1-6”、编号“2-2”至“2-6”和编号“3-2”至“3-6”5 个样分别是在 460°C、485°C 和 510°C 时恒温不同时间的强烈热解样。

低温干馏全过程共取到 20 个提质煤样。所有提质煤样都按国标[11]做三个煤岩分析,镜质体反射率是这三组镜质体反射率的平均值。因为在 510°C 恒温热解 60 min、120 min 和 320 min 的三个提质煤样的煤岩分析没能达到国标要求,所以对这三个提质煤样标示为“未测得”。表 1 列出 19 个提质煤的重量、失重量和镜质体反射率。起始量均为 70.0 g。起始样的镜质体反射率是 0.576%。

3. 热、动力学计算

气固多相化学反应的反应机理很复杂,通常用于表示反应速率和转化率之间关系如式(2)所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (2)$$

式中: k 为速度常数,量纲与反应级数有关; n 为反应级数; α 为转化率, %。如果用镜质体最大反射率的变化来代替转化率(式(3)),则有

Table 1. Weight, weight loss and vitrinite reflectance of upgraded coal
表 1. 提质煤的重量、失重量、和镜质体反射率

温度	编号	产物的量/g	重量差/g	R ₀
245℃	00	64.3	5.7	0.633
	1-1	54.5	15.5	1.471
	1-2	54.0	16.0	1.437
	1-3	53.0	17.0	1.514
	1-4	52.4	17.6	1.663
	1-5	51.9	18.1	1.669
	1-6	51.4	18.6	1.730
460℃	2-1	57.5	12.5	1.052
	2-2	53.7	16.3	1.539
	2-3	53.0	17.0	1.601
	2-4	51.6	18.4	1.600
	2-5	51.6	18.4	1.636
	2-6	51.2	18.8	1.838
	485℃	3-1	54.6	15.4
3-2		52.8	17.2	1.545
3-3		51.6	18.4	1.728
3-4		50.6	19.4	未测得
3-5		49.7	20.3	未测得
3-6		48.9	21.1	未测得
510℃				

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f} \quad (3)$$

式中： w_0 为起始样的镜质体最大反射率，0.576%； w 为某一时刻提质煤样的镜质体最大反射率，%； w_f 为根据中华人民共和国“镜质体反射率的煤化程度分级”的煤炭行业标准[12]，将中煤级煤 VII 的上限，即镜质体最大反射率为 2.5%。

以镜质体反射率表征的转化率 α 是个分式，定义域在 0 到 1 之间。分子是提质开始时的镜质体反射率与某一时刻提质煤样的镜质体反射率之差；分母是提质终止时的镜质体反射率与某一时刻提质煤样的镜质体反射率之差。

Arrhenius equation (式(4))是适用于基元和非基元化学反应的速度常数与温度之间的经验关系式。

$$\ln k_i = \ln A - \frac{E}{RT_i} \quad (4)$$

式中： E 为活化能，kJ/mol； T 为绝对温度，K； A 为指前因子， min^{-1} ； R 为气体常数，8.314 J/mol·K。

本实验在设计上仅采用恒速升温提质和恒温提质两种提质方式，现分别说明对它们的热动力学的处理。

3.1. 恒速升温提质

恒速升温动力学所用的方程在一些参考文献[13][14][15]中都有详细说明, 本文就不做赘述。因为需要, 就引用一些必要的结果。

恒速升温热解表示温度和时间都是变量, 但温度是以恒定速率上升, 升温速率见式(5):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

当温度变化不大时 E 可视为定值。由式(2)、式(4)和式(5)可得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A(1-\alpha)^n}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

当 $n = 1$ 时, 设定初始条件为 $\alpha = 0$ 时 $T = T_0$, 对方程(6)进行积分得:

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

假设 $n = 1$ 时, 并引用 Doyle 近似积分, 方程(7)成为:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5.33 - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

以方程(8)左边对 $1/T$ 作图, 应得一直线。因为方程中的 β 和 R 是常数并已知, 所以该直线的斜率和截距可求指前因子 A 和活化能 E 。表 2 列出 5 个样品的取样温度以及按方程(8)左边的双自然对数函数的计算值。

Table 2. Double natural logarithm function of conversion characterized by sampling temperature and corresponding vitrinite reflectance

表 2. 取样温度以及相应镜质组反射率表征的转化率的的双自然对数函数

编号	温度/°C	$1/T$	$\ln[-\ln(1-\alpha)]$
起始样	20	0.003413	-3.255
干燥脱水样	245	0.001931	-2.674
1-1	460	0.001364	-0.409
起始样	20	0.003413	-3.255
干燥脱水样	245	0.001931	-2.674
2-1	485	0.001319	-0.412
起始样	20	0.003413	-3.255
干燥脱水样	245	0.001931	-2.674
3-1	510	0.001277	-1.130

将表 2 中的 3 个一组的数据, 按方程(8)作恒速升温镜质组反射率表征的转化率与温度关系图得图 2。

按方程(8)求得相应的恒速升温以镜质组反射率表征的转化率指前因子 A 和活化能 E 列于表 3。

3.2. 恒温热解提质

当 $n = 1$, 恒温热解时, 失重率只与恒温的时间有关, 即

$$-\ln(1-\alpha) = kt + C \tag{9}$$

根据方程(9), 在某一特定温度下恒温热解时, $-\ln(1-\alpha)$ 与时间 t 成直线关系。该直线的斜率为速度常数 k , 截距为积分常数 C 。

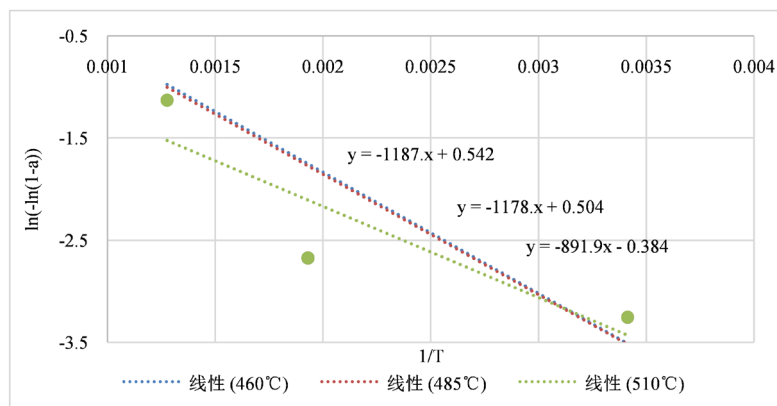


Figure 2. The relationship between the conversion and temperature characterized by vitrinite reflectance at constant heating rate

图 2. 恒速升温时, 以镜质组反射率表征的转化率与温度关系

Table 3. Conversion activation energy E and pre exponential factor A characterized by vitrinite reflectance at constant heating rate

表 3. 恒速升温以镜质组反射率表征的转化率活化能 E 和指前因子 A

阶段	活化能 E/KJmol^{-1}	A
恒速升温至 460°C	9.877	1.932
恒速升温至 485°C	9.794	1.883
恒速升温至 510°C	7.416	0.937

因为 Arrhenius equation 是速度常数与温度之间的经验关系式, 根据方程(4)用三个温度下的实测三个速度常数 k , 求活化能 E 和指前因子 A 。恒温时, 以镜质组反射率表征的转化率与时间关系如图 3 所示。

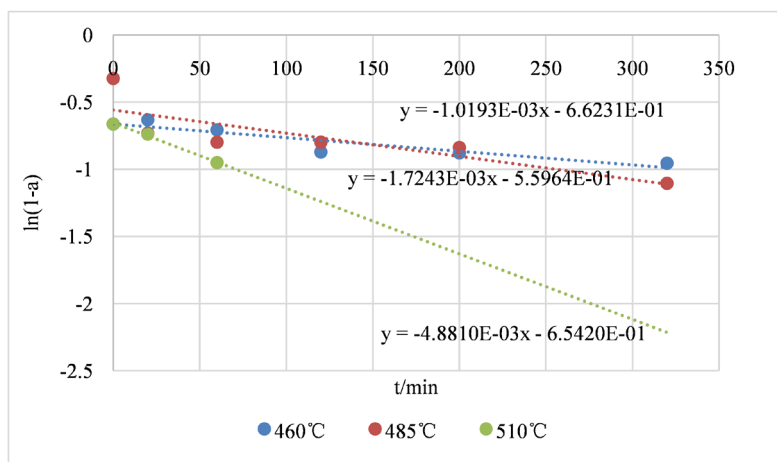


Figure 3. The relationship between conversion rate and time characterized by vitrinite reflectance at constant temperature

图 3. 恒温时, 以镜质组反射率表征的转化率与时间关系

表 4 列出三个温度下的速度常数 k 和按方程(4)计算得到的 $\ln k$ 和 $1/T$ 。

Table 4. Rate constants k , $\ln k$ and $1/T$ at three temperatures

表 4. 三个温度下速率常数 k 、 $\ln k$ 和 $1/T$

温度/°C	速度常数 k	积分常数 C	$1/T$	$\ln k$
460	0.001019	6.623	0.001319	-6.889
485	0.001724	5.596	0.001364	-6.363
510	0.004881	6.542	0.001277	-5.322

根据表 4 的数据，以 $\ln k$ 和 $1/T$ 作图得图 4。

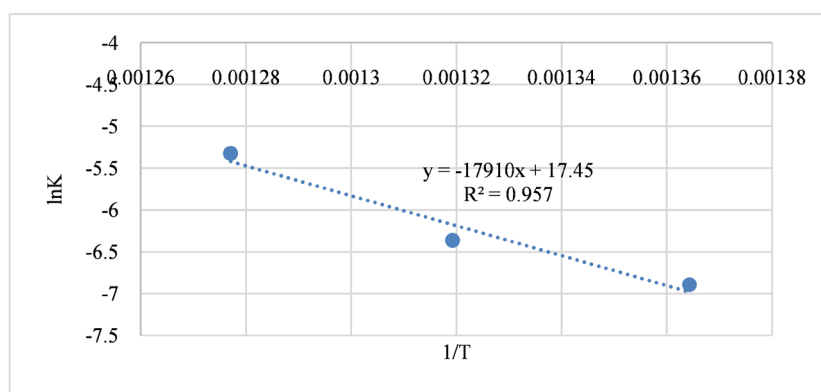


Figure 4. Relationship between $\ln k$ and $1/T$

图 4. $\ln k$ 和 $1/T$ 关系图

通过图 4 中直线的斜率，计算出在恒温热解提质活化能 E 为 148.903 kJ/mol 和指前因子的自然对数值 $\ln A = 17.454$ 。

4. 讨论

4.1. 提质煤化的 T-t-R₀ 计算

上述讨论显示如何分三步解决提质煤化的 T-t-R₀ 热动力学关系问题。首先，用恒速升温提质或恒温提质的实测数据求以镜质组反射率表征的转化率的活化能和指前因子。其次，用 Arrhenius 方程，用活化能和指前因子求算在确定温度下的提质反应速度常数。最后，用提质反应速度常数和恒温提质时间，计算镜质体反射率表征的转化率；用提质反应速度常数和转化率计算恒温提质时间。但是，因为中国煤变质具有多阶段演化与多热源叠加变质的特点，所以变质煤化的 T-t-R₀ 热动力学经验公式的成功应用取决于大量积累不同大地构造条件下的现代地壳热结构数据，和合理分析煤变质作用的初始状态、递进变质、沉积环境、沉积物埋藏速度、和地温梯度等动态耦合问题。同样，提质煤化 T-t-R₀ 热动力学的成功应用取决于变质煤化与提质煤化的相互借鉴和相互校验。

4.2. 镜质体反射率表征转化率的计算

例如如何处理以镜质体反射率表征的转化率这个分式，方程(3)。该分式的分子是提质开始时的镜质体反射率与某一时刻提质煤样的镜质体反射率之差。本文采用的是 0.576%，属于长焰煤。但是煤变质煤

化是从褐煤开始。如果从褐煤开始,可以得到不同的分子值。该分式的分母是提质终止时的镜质体反射率与提质开始时的镜质体反射率之差。本文采用镜质体最大反射率为 2.5%,属于贫煤。但是煤变质是到无烟煤而终止。如果到无烟煤终止,可以得到不同的分母值。那么不管是分子或/和分母的变化,都会造成镜质体反射率表征的转化率这个分式值变化,从而导致以镜质组反射率表征的转化率的活化能和指前因子的变化。需要地质学家和地球化学家提出确定镜质体反射率表征的转化率分式的相关建议并进行校验。

4.3. 其它考量

例如地热流的基本运动状态有温度分布不随时间而变化的平衡状态,和温度分布随时间而变化的不平衡状态。如何选择恒速升温提质或恒温提质的活化能和指前因子去对应这两种状态?当地壳中的热事件发生时,如深部地幔热柱的形成、莫霍面的上隆、地壳的裂隙、岩浆的侵入和断裂的生成等,造成不同的温度梯度。本实验仅做了 5°C/min 恒速升温提质,是否还需要增加其它升温速度的提质煤化实验?那么如何进行也需要地质学家和地球化学家提出相关的建议并进行校验。

5. 结论

1) 东胜长焰煤在实验室的低温干馏炉经过恒速升温提质和恒温提质制备 17 个提质煤样。所有提质煤样按国标进行镜质体反射率的煤岩分析。定义以镜质体反射率表征的提质转化率。

2) 通过恒温提质的动力学方程计算三个温度下速率常数,以及恒温提质的指前因子和活化能。通过恒速升温提质的动力学方程计算恒速升温提质的指前因子和活化能。这为解决提质煤化的 T-t-R₀ 热动力学关系提出新的分析思路和方法。

3) 提质煤化 T-t-R₀ 热动力学的成功应用取决于变质煤化与提质煤化的相互借鉴和相互校验。例如镜质体反射率表征转化率的计算以及其它考量则需要地质学家和地球化学家提出相关的建议并进行校验。

基金项目

陕西省教育厅 2020 年度一般专项科学研究计划(20JK0858)。

参考文献

- [1] 杨起. 中国煤变质研究[J]. 地球科学, 1989(4): 341-345.
- [2] 曹代勇, 李小明, 邓尧梅. 煤化作用与构造-热事件的耦合效应研究——盆地动力学过程的地质记录[J]. 地学前缘, 2009, 16(4): 52-60.
- [3] 杨起. 中国煤的叠加变质作用[J]. 地学前缘, 1999(S1): 1-8.
- [4] 吴冲龙, 杨起, 刘刚, 周江羽, 梁雄兵. 煤变质作用热动力学分析的原理与方法[J]. 煤炭学报, 1997(3): 3-7.
- [5] 杨起, 吴冲龙, 汤达祯, 康西栋, 刘大锰. 中国煤变质作用[J]. 地球科学, 1996(3): 79-87.
- [6] Bostick, N.H., Cashman, S.M., McCulloh, T.H., et al. (1979) Gradients of Vitrinite Reflectance and Present Temperature in the Los Angeles and Ventura Basins, California. In: Oltz, D.F., Ed., *Low Temperature Metamorphism of Kerogen and Clay Minerals*, Pacific Section, SEPM (Society for Sedimentary Geology), Los Angeles, 65-96.
- [7] 赵锡珉, 刘晓艳, 党长涛, 董佐强, 陈崇安. 褐煤煤化作用模拟实验产物特征及其地化意义[J]. 大庆石油学院学报, 1992(3): 1-5.
- [8] 霍秋立, 杜洪文, 周平. 褐煤煤化作用模拟实验[J]. 新疆石油地质, 1998(4): 13-15+81.
- [9] Han, Z., Yang, Q. and Pang, Z. (2001) Artificial Maturation Study of a Humic Coal and a Torbanite. *International Journal of Coal Geology*, **46**, 133-143. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(01\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(01)00018-0)
- [10] Yao, S.P., Xue, C.Y. and Hu, W.X. (2006) A Comparative Study of Experimental Maturation of Peat, Brown Coal and Subbituminous Coal: Implications for Coalification. *International Journal of Coal Geology*, **66**, 108-118.

<https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.07.007>

- [11] 煤炭科学研究总院西安研究院. GB/T 6948-2008 煤的镜质体反射率显微镜测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [12] 煤炭科学研究总院西安研究院. MT/T 1158-2011 镜质体反射率的煤化程度分级[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [13] 周志杰, 范晓雷, 张薇, 王辅臣, 于遵宏. 非等温热重分析研究煤焦气化动力学[J]. 煤炭学报, 2006(2): 219-222.
- [14] 李爱蓉, 吴道洪, 王其成, 张锴. 非等温热重分析长焰煤热解过程与动力学特征[J]. 燃料与化工, 2013, 44(6): 7-11.
- [15] 郭延红, 程帆. 混煤热解动力学模型适应性分析[J]. 燃烧科学与技术, 2019, 25(6): 509-518.