

煤与城市污泥超临界水共气化的动力学研究

安广晨¹, 马苗苗^{1,2}, 肖峰¹, 陈渝楠^{1,3}, 陈斌¹

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安; 2. 航空工业陕西航空电气
有限责任公司, 710065, 西安; 3. 南海区鑫锦伟华洁净能源研究院, 528000, 广东佛山)

摘要: 针对当前煤与城市污泥超临界水共气化过程中中间产物的转化关系和气态产物来源等反应机理解析不充分的问题,提出了一种双中间体集总反应动力学模型。基于液态中间产物中易分解(苯胺类等)与较稳定(多环芳烃类等)的两类主要有机成分,构建动力学模型,通过模型分析气化过程中中间产物随时间的转化关系,结合反应速率常数解析各种气态产物的来源和产量,进一步阐明煤与城市污泥超临界水共气化的转化机理。研究表明:模型预测结果与实验数据相对误差仅为 7.13%,一致性较好;气态产物中, H_2 、 CO_2 、 CO 主要通过中间产物的蒸汽重整反应生成, CH_4 主要通过热解反应生成;共气化过程中,蒸汽重整反应和热解反应占据核心地位,当反应温度为 620 °C、煤与城市污泥混合物料质量分数为 5% 时,蒸汽重整反应的最大速率为 0.15 mol/(L·min),最大热解反应速率为 0.06 mol/(L·min)。该研究可为煤与城市污泥超临界水共气化技术的反应机理揭示与工艺优化提供理论参考。

关键词: 煤;城市污泥;超临界水;共气化;动力学模型

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202608002 **文章编号:** 0253-987X(2026)08-0022-10

Kinetic Study on Supercritical Water Co-Gasification of Coal and Sewage Sludge

AN Guangchen¹, MA Miaomiao^{1,2}, XIAO Feng¹, CHEN Yunan^{1,3}, CHEN Bin¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. AVIC Shaanxi Aero Electric Co., Ltd., Xi'an 710065, China; 3. Nanhai Xinjin Weihua Institute of
Clean Energy Research, Foshan, Guangdong 528000, China)

Abstract: In view of the insufficient analysis of the reaction mechanism concerning the transformation relationships of intermediate products and the sources of gaseous products in the current supercritical water co-gasification process of coal and sewage sludge, a two-intermediate lumped kinetics model was proposed. This model was established based on two main organic components in the liquid intermediate products, namely the easily decomposable components (e. g., aniline) and the stable components (e. g., polycyclic aromatic hydrocarbons). Using the model, the transformation relationships of intermediate products over time during the gasification process were analyzed, and the sources and yields of various gaseous products were further examined in combination with

the reaction rate constants. Consequently, the transformation mechanism of supercritical water co-gasification of coal and sewage sludge was further clarified. The research results show that the relative error between the model predictions and the experimental data is only 7.13%, indicating good consistency. Among the gaseous products, H_2 , CO_2 , and CO are mainly produced by steam reforming of intermediates, whereas CH_4 is dominantly formed through pyrolysis reactions. Steam reforming and pyrolysis dominate the entire co-gasification process. Under the conditions of 620 °C and a mixed solid mass fraction of 5%, the maximum reaction rate of steam reforming reaches 0.15 mol/(L · min), and the maximum pyrolysis reaction rate is 0.06 mol/(L · min). This study provides a theoretical basis for mechanism revelation and process parameter optimization of coal sewage sludge supercritical water co-gasification technology.

Keywords: coal; sewage sludge; supercritical water; co-gasification; kinetic model

我国有着丰富的煤炭资源,其储量约占世界煤炭资源总储量的 33.8%^[1]。2024 年,我国原煤产量达到 47.8 亿 t,同比增长了 1.2%^[2]。据预测,2030 年前,我国年煤炭消费量将保持在 35 亿 t,约占能源消费总量的 50%^[3]。预计到 2035 年和 2050 年,我国能源消费总量将分别达到 56 亿 t 和 60 亿 t 标准煤^[4]。尽管新能源技术在不断发展,但预计到 2030 年,化石燃料仍将占总能源消耗的 75% 以上,其中煤炭预计占化石能源消费的 40%~45%。这一比例表明:煤炭在短时间内仍在能源市场占据着主导地位^[5]。除此之外,煤炭作为一种调峰能源,可有效提高新能源持续运行的能力^[6]。然而,化石燃料燃烧带来的环境问题不容忽视,主要包括二氧化碳(CO_2)、氮氧化物(NO_x)、硫氧化物(SO_x)等污染物的排放,以及发电厂和动力发动机的低效利用问题^[7]。

随着我国城市人口的持续增长和城镇化水平发展,城市中污水的处理设施不断完善,污水的处理量也不断增加。城市污泥作为污水处理产物,其产量也随污水的增加而增加^[8]。城市污泥作为一种特殊的固体废弃物,其理化特性显著区别于煤和木质纤维素等传统固体材料,主要体现在其复杂的组成成分上^[9]。城市污泥的主要成分包括氮磷化合物、重金属(如汞、镉、镍、铅等)、黏土(二氧化硅、铝、镁、铁等氧化物)和致病微生物^[10]。这些有毒物质会随食物链逐渐富集,对人类和自然造成一定危害^[8]。目前,常见的污泥处理技术为堆肥、填埋和焚烧^[11]。虽然堆肥和填埋处理可将城市污泥中的营养物质(氮、磷、钾)有效回收利用,但两种处理方法往往会生成持久性有机污染物和重金属。对城市污泥进行焚烧处理可在短时间内减少污染物的体积并回收能量,但通常需要加入高热值的煤炭或其他生物质共

同燃烧,以弥补城市污泥低热值的特点^[12]。此外,燃烧掺有城市污泥的煤炭会释放二噁英、硫氧化物、氮氧化物、重金属(以炉渣和飞灰的形式)和烟尘等污染物^[13]。因此,需要一种高效、清洁的转化工艺对城市污泥和煤炭进行有效处理。

超临界水气化技术(SCWG)作为一种新兴的转化技术,能够将煤炭、生物质和有机废弃物高效转化为富氢气体^[14]。相较于传统污泥处理方法,超临界水气化技术借助超临界水(SCW)的高扩散性、低黏度和氢键减弱等特殊物化性质,能显著提升反应速率,且产物环境友好^[15]。此外,多种原料的共气化可通过调节原料配比,实现产物组成的灵活调控与协同优化^[16]。Chen 等^[17]研究了污水污泥和废香菇基质的共气化,发现当量比为 25% 时气化效果更佳。Urych 等^[10]证明了植物生物质和污水污泥的混合物能够生产出质量更好、转化效率略有提高的燃料。煤炭具有较低的灰分含量和较高的热值,可弥补城市污泥低热值、高灰分的化学性质^[4]。目前,已有部分研究聚焦于超临界水环境下煤与污泥的共气化特性,如 Ma 等^[4]系统考察了不同操作参数对气化过程和三相产物分布的影响。因此,煤与城市污泥的共气化过程具有重要研究价值。

当前,超临界水气化技术的研究主要围绕两方面展开:一是工艺参数(如温度、压力、浓度、停留时间和催化剂)对气化行为的影响;二是对反应机理的深入探索^[18]。其中,反应动力学研究对于揭示反应本质、指导参数优化和提升气化效率具有关键作用。文献[19-20]研究了多种生物质超临界水气化后单个气态产物的反应动力学,为动力学应用提供了更多的实用价值。Guo 等^[21]首次构建了甘油超临界水气化气态产物的定量动力学模型。Li 等^[22]建立了雪松树干非催化超临界水气化的动力学模型,该

模型的理论拟合值与实验值呈现出较高的吻合度。然而,从上述动力学模型构建角度来看,大多数动力学模型的建立聚焦于对气体产物的分析,采用一种典型中间体或聚合为一种中间体来代替液体中间产物,这种单一中间体模型忽略了反应过程中其余中间体的变化^[23],因此很难完全揭示实际完整的气化过程。相比之下,双中间体模型可将中间产物分为易于分解和较难分解两类中间体,相较于单一典型中间体准确度更高^[23]。Ma 等^[24]建立双中间体动力学模型来描述猪粪的超临界水气化,实现了对产物产率的准确预测并阐释了转化路径。Cao 等^[23]采用双中间体模型描述了鸡粪的超临界水气化,结果显示对气态产物较好的预测趋势。综合来看,双中间体模型的研究结果证实了该模型适合描述超临界水气化特性,并可对产物产率趋势进行较好预测。

本课题组前期研究^[4]主要集中于煤与城市污泥在超临界水中共气化的工艺参数影响及三相产物分析,初步揭示了共气化机理。然而,实验手段在煤与城市污泥超临界水共气化过程中存在解析深度局

限,难以全面阐明其转化机制。在此背景下,反应动力学研究作为关键理论工具,能够指导产物预测,定量分析反应速率并实现目标产物定向调控。聚焦反应动力学研究将深化对煤与城市污泥超临界水共气化反应机制的解析,为工艺优化提供理论支撑。

综上所述,本文在总结课题组前期关于煤与城市污泥共气化机理的基础上,重点弥补了其在动力学分析方面的不足。为深入探究煤与城市污泥共气化制氢过程的转化动力学机制,建立基于非线性最小二乘法的双中间体动力学模型,较 Ma 等^[24]的模型方程更为详细,旨在阐明气态产物的生成机理并实现产率预测。通过分析反应速率常数,进一步辨识了各气态产物的来源路径,从而为超临界水中共气化制氢的机理研究提供理论支撑。

1 实验材料与模型构建

1.1 材料与实验程序

前期实验中,使用的煤和城市污泥分别来自陕煤集团红柳林煤矿及西安北石桥污水处理厂^[4]。煤与城市污泥的相关性质如表 1 所示。

表 1 煤和城市污泥的性质^[4]

Table 1 Properties of coal and sewage sludge^[4]

原料	元素质量分数/%					工业成分质量分数/%				高位热值/ (MJ·kg ⁻¹)
	C	H	O	N	S	水分	灰分	挥发分	固定碳	
煤	70.11	3.51	14.84	1.57	0.92	7.13	9.06	29.89	53.93	23.33
城市污泥	22.90	4.26	12.76	4.37	0.73	3.32	55.00	36.98	4.70	8.44

煤和城市污泥的超临界水气化实验系统主要由 3 部分组成:加热反应装置、数据监测装置和排空检漏装置。该系统的具体操作步骤如下:在反应釜中加入适当的反应物后安装在加热炉中,采用氩气吹扫 3 次进行检漏,检漏过后将反应器通入一定初压并加热到合适温度进行预定时间的反应。实验结束后,通过先风冷后水冷的顺序冷却到室温,采用相应的仪器检测得到三相产物。具体的实验方法与所用仪器详见本课题组前期研究工作^[4]。

1.2 动力学模型构建

为进一步分析煤和城市污泥超临界水共气化的气化机理,建立气体(H₂、CO₂、CO 和 CH₄)反应路径动力学模型十分必要。超临界水气化过程中会产生一系列的产物且过程复杂,集总参数法可作为一种有效的方法来获取相关中间产物反应的细节^[25]。因此,动力学模型的建立需将气体和液体中间产物纳入其中,这就先要对中间产物进行评估分析。

基于前期对煤与污泥超临界水共气化的实验研究^[4],所提出的反应路径如图 1 所示。在反应初期,煤和城市污泥与超临界水充分接触后,首先发生水解反应,物料随之脱水、破碎,生成液态中间产物。这些中间产物进一步经脱氢、脱羧、脱甲基及脱碳等反应,逐步转化为气体产物。随着温度升高和停留时间延长,煤与城市污泥热解所产生的有机化合物将继续分解,推动气体产物生成。蒸汽重整反应是产生 CO、CO₂ 和 H₂ 等气体产物的主要途径,而甲烷化和水气变换反应则体现了气体内部的转化过程^[4]。

前期气化实验^[4]得到的液态中间产物的主要有机成分可分为 3 类:脂肪族化合物、单环芳香烃和多环芳香烃。其中,单环芳香烃的主要成分包括酚类化合物、苯及其衍生物,而多环芳香烃则主要由芳香杂环化合物、联苯及其衍生物组成,脂肪族化合物主要由两个以上碳原子桥联的烃类及脂肪族烃类构成^[4]。

因此,基于液体产物中的主要有机成分,建立两类中间产物动力学模型:一类是易于分解的有机物 Int1(苯胺类和酚类化合物),另一类是相对复杂且稳定的有机物 Int2(多环芳烃和杂环化合物)。Ma 等^[24]

和 Cao 等^[23]采用相似的双中间体模型构建思路,并取得了令人满意的结果。由于反应过程主要集中在产气路径上,两种有机物最终将会完全分解为气体产物。

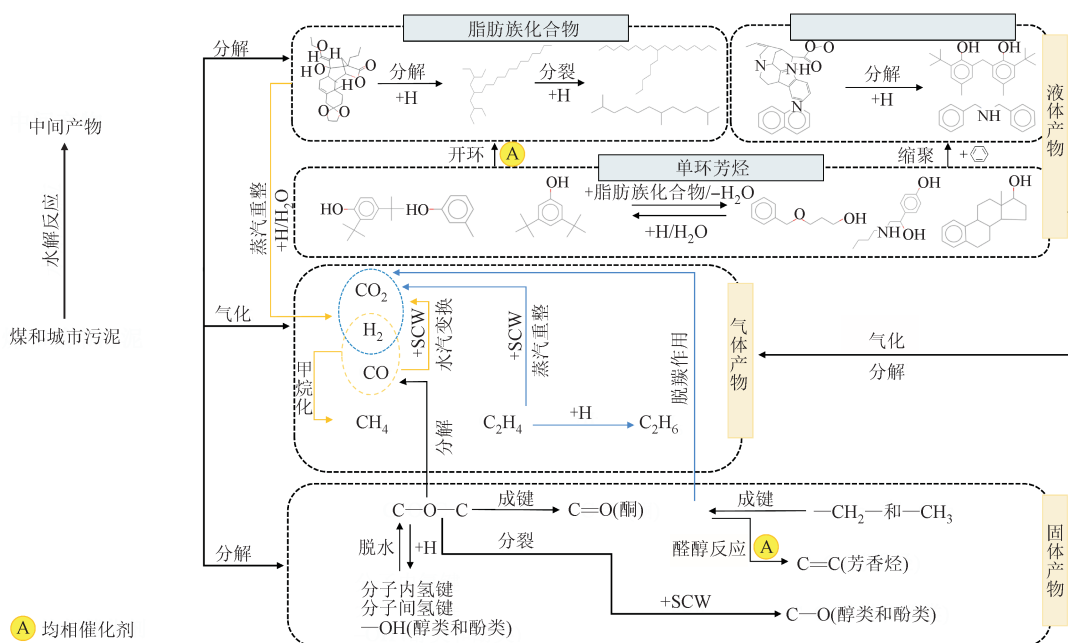
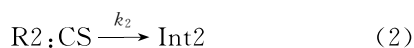
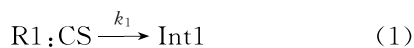


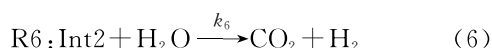
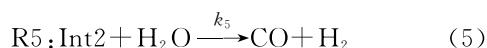
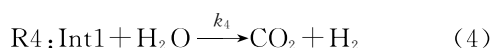
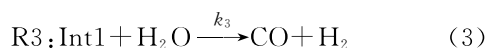
图 1 煤与城市污泥超临界水共气化机理示意图^[4]

Fig. 1 Schematic diagram of the co-gasification mechanism of coal and municipal sludge in supercritical water^[4]

水解反应主要发生在反应器加热过程中,以煤与城市污泥分解的生物质单体作为中间产物。采用 R1、R2 表示水解反应 1 和 2,将原料煤和城市污泥的混合物表示为 CS, k_i 表示对应的反应速率常数,反应式可分别写为

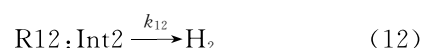
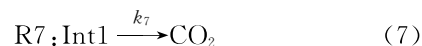


煤与城市污泥共气化反应中最关键的过程是蒸汽重整反应,其为水煤气转换反应提供了 H_2 、 CO_2 和 CO 。采用 R3~R6 表示蒸汽重整反应 3~6,反应式可分别写为

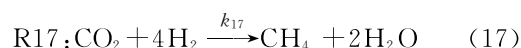
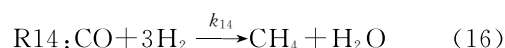
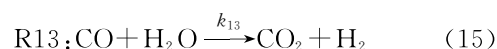


热解反应是将分解生成的生物质单体转化为一列气体。采用 R7~R12 和 R15、R16 分别表示热解反应 7~12 及反应 15、16。根据气体产物类型,

主要热解反应式如下



水汽变换反应(R13)和甲烷化反应(R14、R17)可分别表示为



产物浓度随时间变化的微分方程如下

$$dc_{CS}/dt = -(k_1 + k_2)c_{CS} \quad (18)$$

$$dc_{I1}/dt = k_1 c_{CS} - (k_3 + k_4) c_{I1} c(H_2O) - (k_7 + k_9 + k_{15} + k_{16}) c_{I1} \quad (19)$$

$$dc_{I2}/dt = k_2 c_{CS} - (k_5 + k_6) c_{I2} c(H_2O) - (k_8 + k_{10} + k_{11} + k_{12}) c_{I2} \quad (20)$$

$$dc(CO)/dt = k_3 c_{I1} c(H_2O) + k_5 c_{I1} c(H_2O) + k_{11} c_{I2} + k_{16} c_{I1} - k_{13} c(CO) c(H_2O) - k_{14} c(CO) c(H_2) \quad (21)$$

$$dc(CO_2)/dt = k_4 c_{I1} c(H_2O) + k_6 c_{I2} c(H_2O) + k_7 c_{I1} + k_{10} c_{I2} + k_{13} c(CO) c(H_2O) - k_{17} c(CO_2) c(H_2) \quad (22)$$

$$dc(CH_4)/dt = k_8 c_{I2} + k_{15} c_{I1} + k_{14} c(CO) c(H_2) + k_{17} c(CO_2) c(H_2) \quad (23)$$

$$dc(H_2)/dt = k_3 c_{I1} c(H_2O) + k_4 c_{I1} c(H_2O) + k_5 c_{I2} c(H_2O) + k_6 c_{I2} c(H_2O) + k_9 c_{I1} + k_{12} c_{I2} + k_{13} c(CO) c(H_2O) - 3k_{14} c(CO) c(H_2) - 4k_{17} c(CO_2) c(H_2) \quad (24)$$

$$dc(H_2O)/dt = -k_3 c_{I1} c(H_2O) - k_4 c_{I1} c(H_2O) - k_5 c_{I2} c(H_2O) - k_6 c_{I2} c(H_2O) - k_{13} c(CO) c(H_2O) + k_{14} c(CO) c(H_2) + 2k_{17} c(CO_2) c(H_2) \quad (25)$$

式中: c 为各物质的浓度; c_{CS} 为煤与城市污泥混合物的浓度; c_{I1} 、 c_{I2} 分别为中间产物 1 和中间产物 2 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 动力学研究结果分析

基于温度为 580~660 °C、煤和城市污泥混合物

料(煤与城市污泥按照前期实验^[4]得出的最佳质量比 6 : 4 进行配置)质量分数为 5%、停留时间为 1~40 min 的实验数据,采用 MATLAB 2022b 软件构建动力学模型,该模型通过将实验数据与模拟结果之间的绝对误差平方和最小化,来确定反应速率常数 $k_1 \sim k_{17}$ 。表 2 给出了计算结果。由表可知,随着反应温度升高,反应速率常数 $k_1 \sim k_{17}$ 呈现不断增大趋势。

表 2 煤与城市污泥超临界水共气化动力学参数的计算结果

Table 2 Calculation results of kinetic parameters for co-gasification of coal and sewage sludge in supercritical water

反应速率常数	580 °C	620 °C	660 °C
k_1/min^{-1}	0.19	0.20	0.52
k_2/min^{-1}	2.92	3.77	5.19
$k_3/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	2.47×10^{-3}	2.52×10^{-3}	4.55×10^{-3}
$k_4/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	1.80×10^{-2}	1.92×10^{-2}	3.36×10^{-2}
$k_5/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	3.54×10^{-6}	4.73×10^{-6}	8.83×10^{-6}
$k_6/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	4.62×10^{-6}	1.78×10^{-5}	4.40×10^{-5}
k_7/min^{-1}	4.15×10^{-4}	4.25×10^{-4}	1.26×10^{-3}
k_8/min^{-1}	1.69×10^{-4}	4.86×10^{-4}	7.04×10^{-4}
k_9/min^{-1}	2.20×10^{-3}	2.40×10^{-3}	2.50×10^{-2}
k_{10}/min^{-1}	2.45×10^{-14}	1.84×10^{-13}	2.29×10^{-13}
k_{11}/min^{-1}	2.05×10^{-5}	5.08×10^{-5}	5.52×10^{-4}
k_{12}/min^{-1}	1.92×10^{-4}	8.09×10^{-4}	1.05×10^{-3}
$k_{13}/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	9.08×10^{-6}	7.58×10^{-4}	8.05×10^{-4}
$k_{14}/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	7.62×10^{-9}	7.52×10^{-7}	1.60×10^{-3}
k_{15}/min^{-1}	3.17×10^{-2}	8.36×10^{-2}	1.58×10^{-1}
k_{16}/min^{-1}	1.80×10^{-6}	2.00×10^{-6}	2.00×10^{-4}
$k_{17}/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	7.83×10^{-7}	3.58×10^{-3}	1.98×10^{-2}

阿伦尼乌斯方程的表达式为

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (26)$$

式中: k 为反应速率常数; T 为绝对温度; E_a 为活化能; R 为摩尔气体常数; A 为指前因子。

将表 2 中得到的反应速率常数代入阿伦尼乌斯方程,拟合得到活化能和指前因子,结果如表 3 所示。

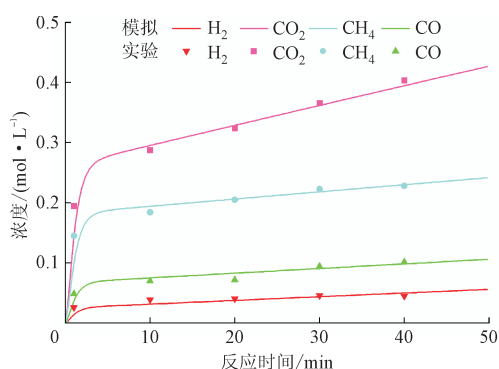
由表可知,活化能越高,反应发生所需的能量越大,相关反应 R1~R17 发生的可能性显著降低。总体而言,蒸汽重整反应的活化能较低,是超临界水共气化过程中生成 H_2 、 CO_2 和 CO 的主要反应;而热解反应和甲烷化反应的活化能普遍较高,其发生难度相对较大。尽管如此,在生成 CH_4 的反应路径中,热解反应的活化能相对较低,使其成为体系中 CH_4 形成的主要来源。

表 3 不同反应速率常数下由阿仑尼乌斯方程拟合得到的活化能与指前因子

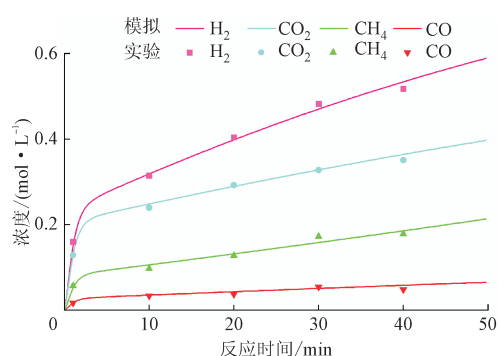
Table 3 Activation energy and pre-exponential factor obtained by fitting the Arrhenius equation under different reaction rate constants

反应速率常数	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A$	反应速率常数	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A$
k_1	8.23×10^1	9.78	k_{10}	1.87×10^2	4.67
k_2	5.65×10^1	9.01	k_{11}	8.29×10^1	1.02
k_3	4.99×10^1	0.93	k_{12}	1.42×10^2	1.16×10^1
k_4	5.10×10^1	3.08	k_{13}	3.76×10^2	4.21×10^1
k_5	7.53×10^1	1.99	k_{14}	1.01×10^3	1.23×10^2
k_6	1.87×10^2	1.41×10^1	k_{15}	1.33×10^2	1.53×10^1
k_7	9.04×10^1	4.78	k_{16}	3.84×10^2	4.02×10^1
k_8	1.19×10^2	8.17	k_{17}	8.47×10^2	1.06×10^2
k_9	1.98×10^2	2.15×10^1			

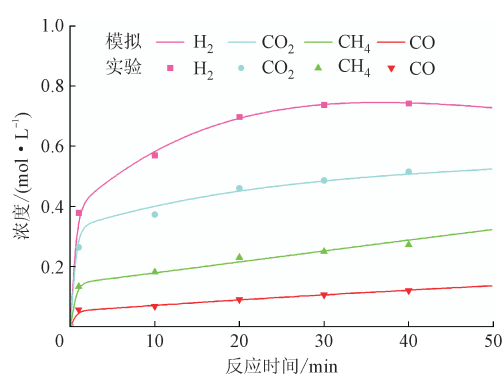
在温度为 580~660 ℃、煤和城市污泥混合物料的质量分数为 5%、停留时间为 1~40 min 的条件下,煤与城市污泥超临界水共气化实验动力学模型的预测结果如图 2 所示。由图可见,动力学模型的预测曲线与实际结果呈现出高度一致性,特别是在 10~40 min 关键反应区间内,拟合效果尤佳。这表明该模型不仅涵盖了主要气体产物的反应路径,还能够较为准确地刻画 H_2 、 CO_2 、 CO 和 CH_4 等气体产物随着停留时间的生成动力学特征,从而有效捕捉各气体组分随停留时间变化的动态规律。



(a) 580 ℃



(b) 620 ℃



(c) 660 ℃

图 2 不同温度下煤与城市污泥动力学模型的浓度预测结果
Fig. 2 Concentration prediction results of the kinetic model for coal and municipal sludge under different temperatures

由图 2 还可以看出,反应体系的产气特性呈现出明显的温度-时间耦合效应,受温度与时间因素的协同调控。当反应温度恒定时,气体的总产量随停留时间的延长持续上升,表明延长反应的停留时间对有机质气化转化过程有着促进作用。当停留时间相同时,提高反应温度同样能增强产气效率。值得注意的是,高温环境下产气量-时间曲线的斜率显著大于低温条件,这一特征表明温度的提升不仅加速了初级反应进程,提高了反应速率,还可能通过激发有机质的二次裂解反应进一步增加气体产量。

2.2 模拟与实验结果对比分析

动力学模型的准确性需要通过实验条件下的预测结果进行系统验证。选取温度为 580~660 ℃、煤和城市污泥混合物料的质量分数为 5%、停留时间

为 1~40 min 工况,对煤和城市污泥混合物料进行超临界水共气化实验,以全面检验动力学模型的预测能力。如图 3 所示,在温度为 580~660 ℃ 时,实验数据点与模型预测点基本分布在零误差线附近,表明动力学模型能够较为准确地预测煤与城市污泥在共气化过程中生成气体产物的浓度。此外,部分实验点与直线存在一定的偏差,例如 660 ℃ 时的实验点位于零误差线下方,这可能是由于生物质中碱金属盐类的存在催化促进了高温下的气化反应^[26];而位于零误差线上方的点(主要出现在停留时间较短时)则可能是由于物料与超临界水接触不充分,导致局部反应物浓度不足,影响了后续气化反应的进程^[27]。总的来说,实验结果与模型预测结果吻合度较高,相对误差为 7.13%,整体误差均控制在 10% 以内,表明模型的可靠性较高。

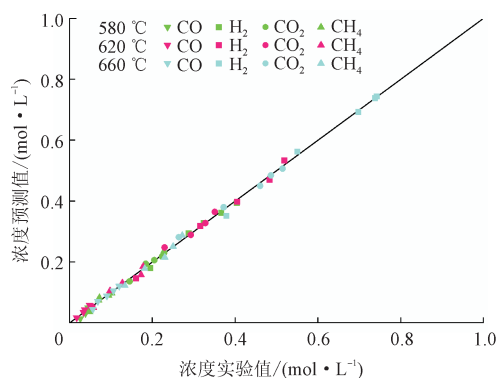
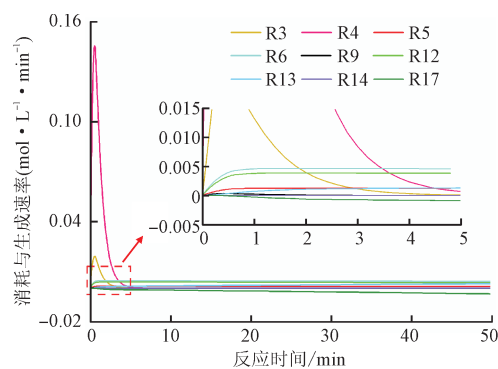


图 3 不同温度下煤与城市污泥动力学模型的浓度预测结果与实验结果对比

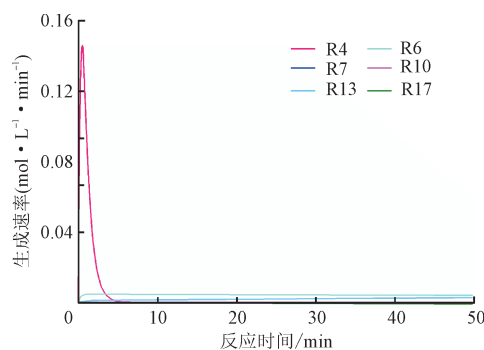
Fig. 3 Comparison of concentration prediction results and experimental results for coal and municipal sludge kinetic model under different temperatures

2.3 反应速率分析

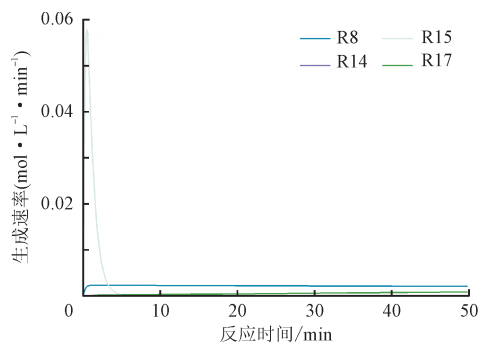
通过对动力学模型的反应速率常数进行分析,可准确评估各反应对气体产物产率的贡献程度。为深入揭示气体产物的生成机制,选取温度为 620 ℃ 条件下气体产物的生成和消耗速率进行分析,得到的相关数据如图 4 所示,其中纵坐标数值小于 0 为消耗速率,大于 0 为生成速率。由于实验温度在 580~660 ℃ 之间,因此将 620 ℃ 作为中间温度点,这样既避免了 580 ℃ 低温对吸热反应(如烃类蒸汽重整)的抑制,又避免了 660 ℃ 高温对放热反应(如水汽变换)的不利作用,能有效平衡温度对关键反应的影响^[24]。



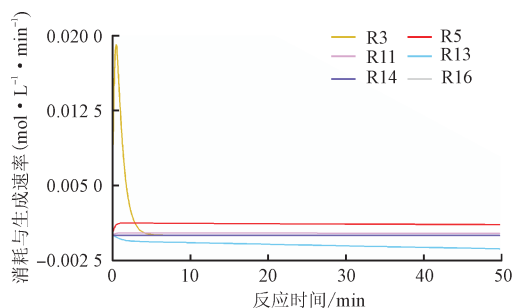
(a) H₂



(b) CO₂



(c) CH₄



(d) CO

图 4 不同反应下气体产物的生成和消耗速率(620 ℃)
Fig. 4 Generation and consumption rates of gaseous products under different reactions(620 ℃)

在超临界水气化过程中,氢气的生成主要来源于中间产物的蒸汽重整反应 R3~R6 和热解反应

R9、R12、R13,其中蒸汽重整反应的反应速率显著高于热解反应,因此氢气产量更多来源于蒸汽重整反应。相比之下,水汽变换反应 R13 的反应速率较低,产氢能力有限,并不是氢气产生的主要来源。与此同时,甲烷化反应 R14、R17 是总体反应中唯一消耗氢气的反应,但其反应速率维持在较低水平,使得系统中单位时间内氢气的消耗率较少。通过分析氢气动力学反应速率可知,整个反应中氢气的生成效率远高于消耗效率,呈现出明显的净产氢趋势。这一动力学特征与实验结果相吻合,充分体现了超临界水作为反应物参与到反应体系中能高效促进氢气产量,从而确保系统整体向高产氢方向推进。

二氧化碳的生成路径涉及到蒸汽重整反应 R4、R6、水汽变换反应 R13、热解反应 R7、R10 和甲烷化反应 R17。动力学分析表明:蒸汽重整反应的速率显著高于热解反应,可在单位时间内贡献更多的 CO_2 。与此同时,虽然水汽变换反应 R13 也可产生 CO_2 ,但其反应速率不仅低于蒸汽重整反应,甚至还不如热解反应,对生成 CO_2 的贡献占比最小。这表明在超临界水气化体系中, CO_2 的生成主要受蒸汽重整反应主导,其他反应的贡献相对有限。这种差异化的反应活性分布对于理解气化过程中碳元素的转化路径具有重要意义。

在超临界水气化过程中,甲烷的生成来源于热解反应 R8、R15 和甲烷化反应 R14、R17。其中,热解反应 R15 优势显著,其反应速率不仅明显高于热解反应 R8,还远高于甲烷化反应,在整个甲烷生成反应体系中占据主导地位,成为甲烷产出的主要贡献者。相比之下,由于反应动力学限制,甲烷化反应 R14、R17 在单位时间内产生的甲烷量始终低于热解反应。这种反应速率的显著差异使得热解反应 R15 在甲烷生成过程中起着决定性作用,而甲烷化反应 R14、R17 则是起着次要补充作用。反应动力学分析揭示了不同反应路径对甲烷生成的相对贡献,指出热解反应 R15 的高反应速率成为调控甲烷产量的关键。这一发现可为优化超临界水气化过程中甲烷选择性提供理论依据。

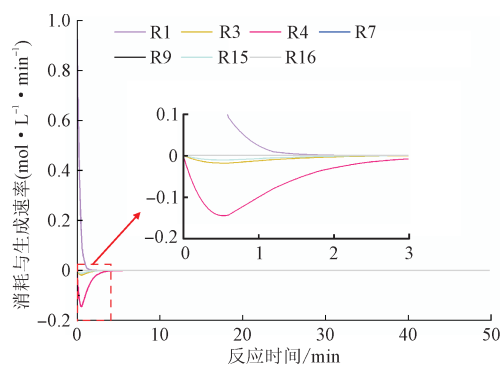
在超临界水气化过程中, CO 的生成与消耗路径表现出与 CO_2 相似的动力学特征,但其具体的反应机制明显不同。中间产物蒸汽重整反应 R3 的反应速率显著高于热解反应 R11、R16,成为 CO 的主要来源反应。值得注意的是,虽然水汽变换反应 R13 和甲烷化反应 R14、R17 均会消耗 CO ,但两者的反应速率均处于较低水平。R13 在消耗 CO 的同

时会产生氢气,整体反应效率较低;R14 和 R17 的反应速率同样有限,对 CO 的产出总量影响较小。这种动力学分布表明:在气化体系中, CO 的净产量主要取决于高反应速率的蒸汽重整反应与低反应速率的消耗反应之间的动态平衡,其中蒸汽重整反应的决定性作用促使系统整体呈现出趋向 CO 的净生产。

如图 5 所示,在煤与城市污泥的超临界水共气化过程中,反应体系的动力学行为呈现出明显的阶段性特征。由图可见,在 0~5 min 初始接触阶段,水解反应活性极高,反应 R1、R2 的峰值速率分别达到 1.00、18.85 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。这种快速的水解作用促使原料中的大分子有机物在超临界水环境中迅速分解和破裂为中间体 Int1 和 Int2,为后续气化反应奠定了物质基础。Int2 与 Int1 相比有着更低的消耗速率,这也体现出了有机物 Int2 更稳定,更不易分解发生反应。

随着反应进行至 5~10 min,系统中的反应重心逐渐转至中间体的深度转化。其中,蒸汽重整反应 R3~R6 的加速促进了 H_2 、 CO_2 和 CO 的生成。与此同时,同步增强的热解反应 R8、R12、R15 也推动中间体转化生成 CH_4 和 H_2 。

当反应进行到 10~30 min 阶段时,由于中间体 Int1 和 Int2 的持续消耗,主导性的蒸汽重整反应 R3~R6 和热解反应 R8、R9、R12 的速率均呈现出逐渐降低趋势。然而,部分反应如蒸汽重整反应 R6 和热解反应 R8 展现出持续性,即便在长达 50 min 的停留时间后,仍保持一定的反应活性。这一现象表明:在温度为 620 $^{\circ}\text{C}$ 、煤和城市污泥混合物的质量分数为 5% 的反应条件下,中间体的转化过程具有较长的持续时间窗口。因此,通过合理延长停留时间,可有效促进 H_2 、 CO_2 、 CO 和 CH_4 等目标气体的生成。



(a) 中间体 Int1

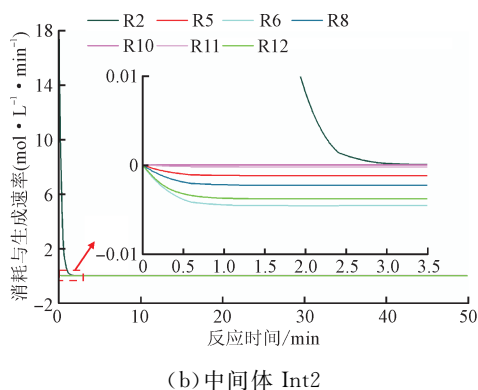


图5 不同反应下中间体的生成及消耗速率(620 °C)

Fig. 5 Generation and consumption rates of intermediates under different reactions(620 °C)

3 结 论

本文以煤和城市污泥为研究对象,研究了超临界水共气化转化产物的生成情况及反应路径。基于煤与城市污泥超临界水共气化实验温度为580~660 °C、煤和城市污泥混合物的质量分数为5%、停留时间为1~40 min的实验数据,利用非线性最小二乘法获得的动力学参数建立动力学模型,并采用相应的高压釜反应器实验数据验证了动力学模型的预测能力。研究得到以下主要结论。

(1)基于液体产物中主要有机组分构建的双中间体动力学模型(分别代表易降解有机物 Int1,如苯胺类与酚类化合物,以及结构稳定、难降解有机物 Int2,如多环芳烃和杂环化合物),采用非线性最小二乘法对实验结果与模拟结果之间的残差平方和进行全局优化,准确获取反应动力学参数。动力学拟合结果表明:反应速率常数随温度升高显著增大,进一步从定量角度验证了温度对反应动力学行为具有重要影响。

(2)超临界水共气化过程中气体产物的生成主要受两类关键反应控制:中间体的蒸汽重整反应主导着 H_2 、 CO_2 和 CO 的生成,而 CH_4 的生成则主要来源于热解反应路径。动力学数据表明:蒸汽重整反应的最大速率达到 $0.15 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$,最大热解反应速率为 $0.06 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$,凸显了蒸汽重整和热解反应在气化过程中的核心地位,可为工程实践中通过调控关键操作参数实现富氢合成气高效生产以及定向优化产物分布提供直接的理论基础。

(3)动力学模型预测结果与实验结果的相对误差为7.13%,表明该模型能够准确表征气体产物 H_2 、 CH_4 、 CO_2 和 CO 的生成动力学特征,验证了模

型在描述煤和城市污泥共气化过程中复杂反应路径的可靠性。

然而,由于模型准确性是基于参数拟合的特定实验范围,其对原料性质(如掺混比)、压力变化等变量的预测能力仍有待验证。此外,虽然本模型主要适用于阐明特定条件下的反应机理,但可为后续扩展研究(如参数范围拓宽、催化剂引入)提供可优化的动力学框架。

参考文献:

- [1] 赵珊. 中国煤炭资源现状及建议 [J]. 广州化工, 2014, 42(15): 52-53.
Zhao Shan. The status and suggestions of coal resources in China [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(15): 52-53.
- [2] 中国煤炭工业协会. 2024 煤炭行业发展年度报告 [EB/OL]. (2025-04-18) [2025-10-03]. <https://www.coalchina.org.cn/uploadfile/2025/0409/20250409031828339.pdf>.
- [3] 吕清刚, 李诗媛, 黄繁荣. 工业领域煤炭清洁高效燃烧利用技术现状与发展建议 [J]. 中国科学院院刊, 2019, 34(4): 392-400.
Lü Qinggang, Li Shiyuan, Huang Canran. Current situation and development suggestions of coal clean and efficient combustion technology in industry field [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2019, 34(4): 392-400.
- [4] Ma Miaomiao, Zhang Shuyuan, Chen Yunan, et al. Optimization of hydrogen-rich syngas from coal and sewage sludge co-gasification in supercritical water [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154792.
- [5] 谢和平, 任世华, 谢亚辰, 等. 碳中和目标下煤炭行业发展机遇 [J]. 煤炭学报, 2021, 46(7): 2197-2211.
Xie Heping, Ren Shihua, Xie Yachen, et al. Development opportunities of the coal industry towards the goal of carbon neutrality [J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(7): 2197-2211.
- [6] Yang Yongping, Li Chengzhou, Wang Ningling, et al. Progress and prospects of innovative coal-fired power plants within the energy internet [J]. Global Energy Interconnection, 2019, 2(2): 160-179.
- [7] 高天明, 周凤英, 闫强, 等. 煤炭不同利用方式主要大气污染物排放比较 [J]. 中国矿业, 2017, 26(7): 74-80.
Gao Tianming, Zhou Fengying, Yan Qiang, et al. Comparison of main air pollutant emission in different ways of coal utilization [J]. China Mining Magazine,

- 2017, 26(7): 74-80.
- [8] 邹正康, 郭晓, 梁莎, 等. 市政污泥热化学转化技术研究进展 [J]. 能源环境保护, 2023, 37(5): 110-120.
Zou Zhengkang, Guo Xiao, Liang Sha, et al. Research progress on thermochemical conversion technology of sewage sludge [J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(5): 110-120.
- [9] Syed-Hassan S S A, Wang Yi, Hu Song, et al. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: fundamentals, challenges and considerations [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 80: 888-913.
- [10] Urych B, Smoliński A. Sewage sludge and phytomass co-pyrolysis and the gasification of its chars: a kinetics and reaction mechanism study [J]. Fuel, 2021, 285: 119186.
- [11] 冯爱欣, 王林露, 王梦奇, 等. 城市污泥超临界水气化处理研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41(S1): 42-47.
Feng Aixin, Wang Linlu, Wang Mengqi, et al. Research process on supercritical water gasification treatment of sewage sludge to hydrogen [J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(S1): 42-47.
- [12] Sun Yunan, Chen Guanyi, Yan Beibei, et al. Behaviour of mercury during co-incineration of sewage sludge and municipal solid waste [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 253: 119969.
- [13] 黄伟, 林英红, 罗子丰, 等. 燃煤电厂污泥掺烧技术及其研究进展 [J]. 上海电力大学学报, 2021, 37(1): 1-4.
Huang Wei, Lin Yinghong, Luo Zifeng, et al. Progress on research and technology of sludge blending combustion in coal-fired power plants [J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2021, 37(1): 1-4.
- [14] Chen Jingwei, Fu Liangyu, Tian Ming, et al. Comparison and synergistic effect analysis on supercritical water gasification of waste thermoplastic plastics based on orthogonal experiments [J]. Energy, 2022, 261 (Part A): 125104.
- [15] 王玉龙, 王树众, 蒋华义, 等. 市政污泥超临界水气化制氢技术研究进展 [J]. 石油学报(石油加工), 2023, 39(4): 931-940.
Wang Yulong, Wang Shuzhong, Jiang Huayi, et al. Research progress of hydrogen production from municipal sludge gasification in supercritical water [J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2023, 39(4): 931-940.
- [16] Kern S, Pfeifer C, Hofbauer H. Co-gasification of wood and lignite in a dual fluidized bed gasifier [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(2): 919-931.
- [17] Chen Guanbang, Wu F H, Lin Shengpin, et al. A study of sewage sludge co-gasification with waste shiitake substrate [J]. Energy, 2022, 259: 124991.
- [18] 徐功迅, 陈伟, 方真. 生物质超临界水制氢研究进展 [J]. 农业工程学报, 2023, 39(7): 24-35.
Xu Gongxun, Chen Wei, Fang Zhen. Research progress of supercritical water hydrogen production from biomass [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2023, 39(7): 24-35.
- [19] Resende F L P, Savage P E. Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin [J]. AIChE Journal, 2010, 56(9): 2412-2420.
- [20] Guan Qingqing, Wei Chaohai, Savage P E. Kinetic model for supercritical water gasification of algae [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(9): 3140-3147.
- [21] Guo Simao, Guo Liejin, Yin Jiarong, et al. Supercritical water gasification of glycerol: intermediates and kinetics [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 78: 95-102.
- [22] Li Guoliang, Tian Ke, Wei Wenwen, et al. Non-catalytic supercritical water gasification of cedar tree trunk: influencing factors and kinetics [J]. Renewable Energy, 2026, 256(Part A): 123866.
- [23] Cao Wen, Wei Wenwen, Jin Hui, et al. Optimize hydrogen production from chicken manure gasification in supercritical water by experimental and kinetics study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107591.
- [24] Ma Miaomiao, Du Mingming, Zhang Shuyuan, et al. Synthesis of kinetic analysis and regression optimization for highly efficient conversion of pig manure in supercritical water [J]. Energy, 2025, 326: 136105.
- [25] Peng Zhiyong, Rong Siqi, Xu Jialing, et al. Reaction pathways and kinetics for hydrogen production by oil-field wastewater gasification in supercritical water [J]. Fuel, 2022, 314: 123135.
- [26] Wang Miao, Zhang Shuai, Liu Xiangjun, et al. Catalytic co-pyrolysis of cellulose over alkali and alkaline earth metal salts for levoglucosan production [J]. Industrial Crops and Products, 2023, 201: 116925.
- [27] Yan Mi, Liu Yu, Song Yucai, et al. Comprehensive experimental study on energy conversion of household kitchen waste via integrated hydrothermal carbonization and supercritical water gasification [J]. Energy, 2022, 242: 123054.

(编辑 李慧敏)