

中文引用格式:马砺,冯锦博,赵青山,等. 升温速率对不粘煤煤氧复合过程放热量的影响研究[J]. 中国安全科学学报, 2025, 35(12):26-35.

英文引用格式:MA Li, FENG Jinbo, ZHAO Qingshan, et al. Study on effect of heating rate on heat release of coal-oxygen composite process of non-coking coal [J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(12):26-35.

升温速率对不粘煤煤氧复合过程 放热量的影响研究*

马砺¹教授, 冯锦博¹, 赵青山²高级工程师, 张德灿²工程师,
卢育³工程师, 娄芳⁴正高级工程师

(1 西安科技大学 安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2 兖矿能源集团
股份有限公司, 山东 邹城 273500; 3 山东能源西北矿业有限公司,
陕西 西安 710018; 4 新疆煤炭科学研究所, 新疆 乌鲁木齐 830091)

中图分类号:X936

文献标志码:A

DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2025.12.1812

基金项目:国家自然科学基金资助(51574193);新疆维吾尔自治区重点研发项目(2022B01034-2)。

【摘要】 为明确升温速率对不粘煤煤氧复合过程放热量的影响,采用同步热分析仪测试不粘煤在不同升温速率下(10、20、30、40 °C/min)升温至1 000 °C的热释放过程,分析煤氧复合过程放热量及着火热变化;采用Starink法求解表观活化能,明确表观活化能对放热量的影响;采用灰色关联法分析受升温速率影响最大的煤氧复合阶段。结果表明:不粘煤的热流变化可以划分为蒸发吸热、氧化放热、分解蓄热、燃烧放热和燃尽5个阶段。随着升温速率的增大,热流密度逐渐向高温区偏移并出现能量再分配现象,单位质量不粘煤放热量增加19.2%。燃烧放热阶段放热量占比由70.6%升高至75.1%,着火热为360~380 J/g。表观活化能在转化率为0~0.90之间逐渐减小,转化率为0.95时突增,峰值为143.44 kJ/mol。燃烧放热阶段和燃尽阶段受升温速率影响最大,蒸发吸热阶段受升温速率的影响最小。

【关键词】 不粘煤; 升温速率; 煤氧复合; 放热量; 表观活化能

Study on effect of heating rate on heat release of coal-oxygen composite process of non-coking coal

MA Li¹, FENG Jinbo¹, ZHAO Qingshan², ZHANG Decan², LU Yu³, LOU Fang⁴

(1 College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an Shaanxi 710054, China; 2 Yankuang Energy Group Co., Ltd., Zoucheng Shandong 273500, China;
3 Shandong Energy Group Xibei Mining Co., Ltd., Xi'an Shaanxi 710018, China;
4 Xinjiang Coal Science Research Institute, Urumqi Xinjiang 830091, China)

Abstract: Non-caking coal was often used as gasification and power generation coal, and the heat generation was low due to the coal formation stage, and the heating rate had a greater influence on the heat release of coal-oxygen composite at different stages. The heat release process of Non-caking coal at different heating rates (10, 20, 30, 40 °C/min) up to 1 000 °C was tested by synchronous thermal

analyzer, and the changes of heat release and ignition heat in the coal-oxygen composite process were analyzed. The apparent activation energy was solved by the Starink method, and the effect of apparent activation energy on the heat release was clarified. The coal-oxygen composite stage with the greatest influence of heating rate was analyzed by the gray correlation method. The gray correlation method was used to analyze the coal-oxygen composite stage that was most affected by the heating rate. The results show that the heat flow changes of Non-caking coal can be divided into five stages: evaporation heat absorption, oxidation exothermic, decomposition heat storage, combustion exothermic and combustion exhaustion. With the increase of heating rate, the heat flow density gradually shifts to the high temperature area and the energy redistribution phenomenon occurs, and the heat release per unit mass of Non-caking coal increases by 19.2%. The percentage of exothermic heat in the exothermic stage of combustion increases from 70.6% to 75.1%, and the heat of ignition is 360~380 J/g. The apparent activation energy decreases gradually from 0 to 0.90, and increased abruptly at 0.95, with a peak value of 143.44 kJ/mol. The exothermic stage of combustion and exhaustion stage were most affected by the warming rate, and the evaporation and heat absorption stage was least affected by the warming rate.

Keywords: non-caking coal; rate of warming; coal-oxygen complex; heat release; apparent activation energy

0 引 言

我国西北地区主要产出不粘煤,属于变质程度较低的烟煤,是新疆准东、陕西榆林等国家级能源基地的主力煤种,常用于气化、发电用煤以及民用燃料^[1],相较于其他煤种,不粘煤具有内水高、含氧量高、挥发分高、碳含量低、发热量低以及易氧化自燃等特点,难以储存、转化和高效利用^[2]。升温速率对不粘煤放热量具有显著的影响^[3],明确煤氧复合不同阶段升温速率对不粘煤放热量的影响,对不粘煤工业应用中增加利用效率、减少能耗以及煤自燃防治均具有一定意义。

目前,在煤氧复合过程放热阶段划分的研究中,贾海林等^[4]采用差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)将煤氧复合过程分为4个阶段,并证明DSC划分法的可行性和正确性。在升温速率对煤的热解放热影响研究中,张嫵妮等^[5]分析不同升温速率下的长焰煤和气煤的放热特性,发现随着升温速率的增大,放热量呈现减小的趋势。王成博等^[6]分析升温速率对焦煤热解和燃烧特性的影响,发现随着升温速率增大,煤粉可燃性和稳定性增加,但煤氧复合反应充分程度下降。邓军等^[7]发现,随着升温速率的增大,无烟煤的放热峰值、峰值温度及放热量均逐渐增加。在煤的活化能演变方面,张玉涛等^[8]采用相关系数法分析煤质指标值与表观活化能之间的关联性,建立用于计算煤样表观活化能的多元线性回归模型。姜峰等^[9]拟合不粘煤的活化能结果,得出不粘煤煤粉在不同

阶段所符合的最概然机理函数。江国栋等^[10]分析小泽-弗林-沃尔分析法(Flynn-Wall-Ozawa, FWO)、基辛格-阿卡希拉-苏诺塞分析法(Kissinger-Akahira-Sunose, KAS)法和费里德曼等转换率法(Friedman)下活化能和指前因子之间的差异,发现FWO模型可以较好地描述准东煤的热解过程。马东等^[11]采用同步热分析仪测试高地温处理后煤样的氧化动力学参数,发现处理后煤样的活化能及指前因子均高于原煤。

前人对煤氧复合过程及热动力学参数的变化进行了详尽的研究,对提升煤炭的工业化利用效率提供了理论依据,以往升温速率对煤放热量的影响研究倾向于分析放热量的整体变化趋势,而煤氧复合不同阶段中升温速率对放热量的影响研究尚不明确。因此,笔者拟通过分析不粘煤在不同升温速率下的煤氧复合过程及热动力学参数变化,明确不粘煤的特征温度、放热量和活化能等参数的演变特征,探究升温速率对不粘煤煤氧复合不同阶段放热量的影响,以期在不粘煤高效利用及煤自燃防治提供理论指导。

1 不粘煤不同升温速率放热量试验

1.1 不粘煤煤样制备及工业分析

西北矿业亭南煤业4号煤层开采煤种为不粘煤,采样完成后煤样采用保鲜膜密封隔氧送至实验室,人工破碎粒径至0.1~0.15 mm的均匀煤粉。煤样的工业分析见表1。

表 1 煤样的工业分析

Table 1 Industrial analysis of coal samples

煤样	质量分数/%			
	水分	灰分	挥发分	固定碳
不粘煤	4.303	8.174	27.408	35.910

1.2 煤放热量试验方法

采用同步热分析仪非等温热分析煤样。通过改变样品的粒径、质量和供气流速可以消除内外扩散的影响,使得试验条件处于化学反应动力学控制区(Regime I),且升温速率对处于 Regime I 中煤的着火特性的影响是有限的^[12]。因此选择试验条件为:单次试验使用煤样质量为 (10 ± 0.5) mg;设定升温速率为 10、20、30 和 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温范围为 30~1 000 $^{\circ}\text{C}$;气体成分为 21%的 O_2 和 79%的 N_2 ,输入流量为 100 mL/min。

2 煤氧复合过程及放热量变化特性

2.1 煤氧复合阶段划分及热流变化特征

2.1.1 不同升温速率下煤的热失重特性

煤样在不同升温速率下的热重(Thermal Gravity, TG)和微商热重曲线(Derivative of Thermal Gravity, DTG)曲线如图 1、图 2 所示。煤样的 TG、DTG 曲线变化趋势可以将热解过程分为 5 个阶段(图中以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 为例):①脱水失重阶段,温度范围在 30~105 $^{\circ}\text{C}$ 之间,此阶段煤中的游离水分逐渐蒸发, TG 曲线下降约 3%。②煤的吸氧增重阶段,煤样质量缓慢上升,伴随着部分气体解吸和高脂肪性弱键断裂形成小分子气体, TG 和 DTG 曲线呈现缓慢上升趋势。③温度范围在 370~800 $^{\circ}\text{C}$,煤的燃烧热解,生成大量挥发气体和焦油等产物, TG 曲线迅速下降, DTG 曲线呈现出随升温速率加快而增大的失重峰,在此阶段由于煤的导热性能差,传热需要一定的时间,失重峰峰值点逐渐向高温区移动^[13],表明升温速率的增大引发热滞后现象。④煤的高温再失重阶段,由 DTG 曲线可知:随着温度的升高, DTG 曲线出现 2 个失重峰,第 2 个失重峰峰值较低,面积较小,温度范围在 650~800 $^{\circ}\text{C}$ 之间;此阶段中残存的可燃物燃烧需要更高反应温度,随着升温速率的增大,反应温度到达更高的温度区间,第 2 个失重峰也逐渐变缓。⑤煤氧反应的终止阶段,对应的温度范围在 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上,此时 TG 和 DTG 曲线趋于平缓,表明煤中可燃物基本消耗殆尽,煤样不再失重。

根据试验煤样的 TG-DTG 曲线可知:随着升温速率的增大,煤样的 1 次失重速率峰值点和 2 次失重速率峰值点均逐渐后移,煤中可燃物的热解最迅速的过程在更高的温度区间进行,进一步增大燃烧速率和燃烧效率。由 DTG 曲线可知:升温速率的增大导致 2 次失重峰逐渐减小,与 1 次失重峰逐渐结合。这是由于较高的升温速率导致温度提升速度更快, 2 次失重过程中的反应物在更高的温度区间迅速消耗,曲线表现为逐渐平滑。

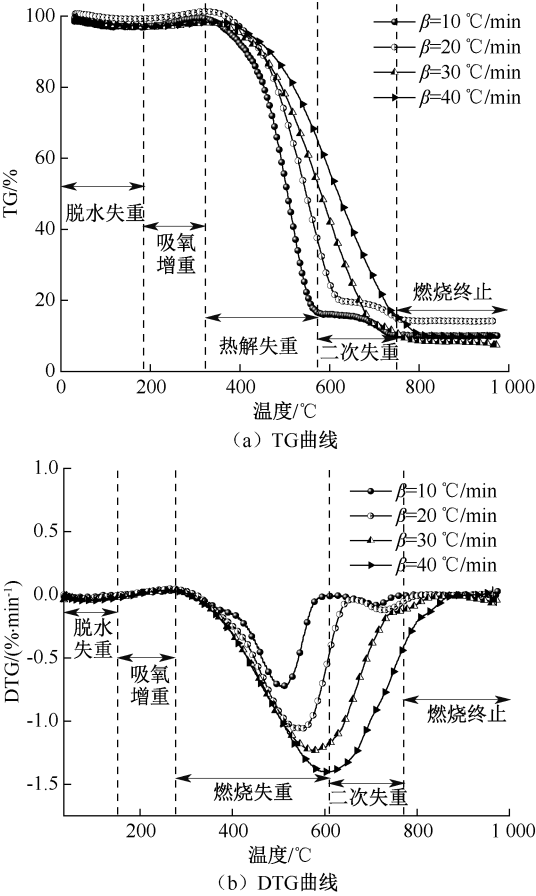


图 1 不同升温速率下的 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves at different heating rates

2.1.2 不同升温速率下不粘煤热流变化特征

煤在供氧环境下的放热量受到升温速率的影响^[14],为研究在不同升温速率下不粘煤的吸放热特征,测试不粘煤的 DSC 曲线和衍生的 DSC 曲线(Derivative of DSC, DDSC),结果如图 2、图 3 所示(阶段划分以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 为例)。

由图 2 可知:当温度小于 θ_1 时,热流曲线出现微弱的吸热峰,热流曲线的值小于 0,处于不粘煤的蒸发吸热阶段($0\sim\theta_1$)。此时煤中游离的水分蒸发吸收部分热量,同时煤中气体开始脱附^[15]。随着升温速率的增大,煤中水分的蒸发速度也逐渐增加,进

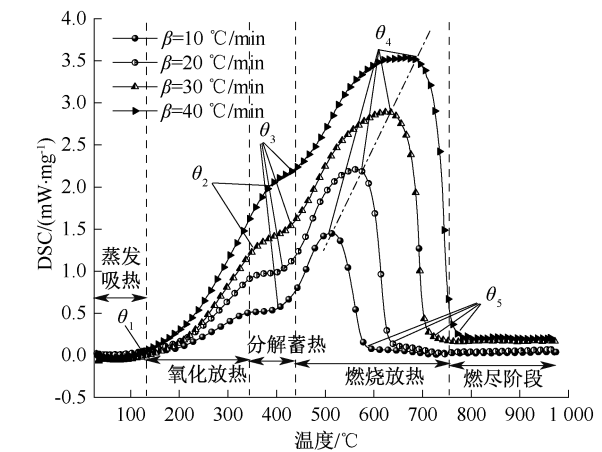


图 2 不同升温速率下不粘煤的热流曲线

Fig. 2 Heat flux curves of non-caking coal at different heating rates

入氧化放热阶段时的温度 θ_1 基本一致。

在氧化放热阶段 ($\theta_1 \sim \theta_2$), 煤中水分基本蒸发完毕, 随着热流密度和升温速率的增大, 热流曲线的上升速度随之加快。 θ_2 温度点出现后移现象, 在 10、20 °C/min 的升温速率下后移现象不显著, 在 30、40 °C/min 的升温速率下后移程度明显。这表明: 随着升温速率的增大, 氧化放热阶段 ($\theta_1 \sim \theta_2$) 和分解蓄热阶段 ($\theta_2 \sim \theta_3$) 联系更加紧密。在更高的温度区间, 煤在氧化放热的同时, 苯环等大分子结构也逐渐裂解, 使得裂解煤中大分子结构的时间逐渐减少^[16], 分解蓄热过程逐渐被弱。煤中部分可燃物的氧化放热、燃烧放热与分解蓄热过程逐渐结合, 分解蓄热过程的 DSC 曲线由平稳变成逐渐上升。

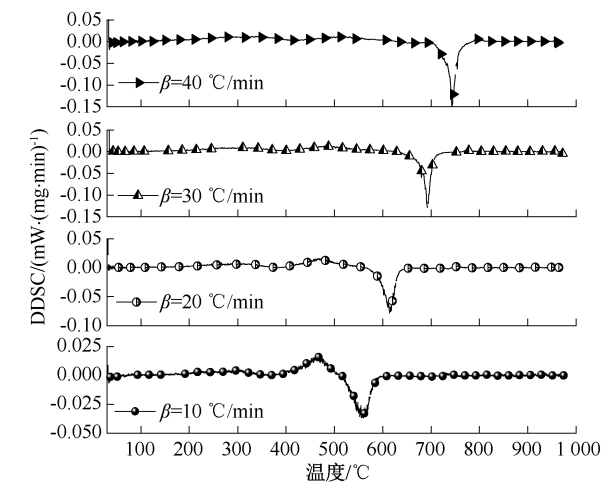


图 3 不同升温速率下不粘煤的微商热流曲线

Fig. 3 Micro-quotient heat flux curves of non-caking coal at different heating rates

当温度超过 θ_3 后, 煤中的大分子结构基本裂解

完成, 此时不粘煤进入燃烧放热阶段 ($\theta_3 \sim \theta_5$), 热流曲线继续升高。根据图 3 可知: 这 1 阶段中热流曲线的上升速率随着升温速率的增大而逐渐减小, 热流曲线的下降速率随着升温速率的增大而逐渐增大。这是因为分解蓄热阶段裂解芳香环的时间基本不受到升温速率的影响, 逐渐增大的升温速率使得该阶段用于裂解芳香环生成碳氧基团的时间缩短, 裂解效率降低, 生成的产物减少。此时还未裂解的芳香环和部分碳氧基团共同进入燃烧放热阶段, 降低燃烧放热阶段的反应速率。

随着升温速率的增大, θ_4 温度点逐渐后移, 到达更高的温度区间, 更高的反应温度使得单位质量的反应物在单位时间的放热量增加, 反应时间缩短。在图 2 中表现为峰面积随着升温速率的增加而增加。燃尽阶段 10、20 °C/min 的升温速率下的燃尽热流较低, 表明升温速率的增加提高燃尽阶段煤的热流释放能力。

2.2 煤氧复合不同阶段放热量变化特征

2.2.1 特征温度点变化

煤氧反应中的特征温度往往能够反应煤的放热特性, 图 4 通过对比不同升温速率下的特征温度 ($\theta_1 \sim \theta_5$) 的变化情况, 发现随着升温速率的增加, θ_3 、 θ_4 和 θ_5 逐渐升高。

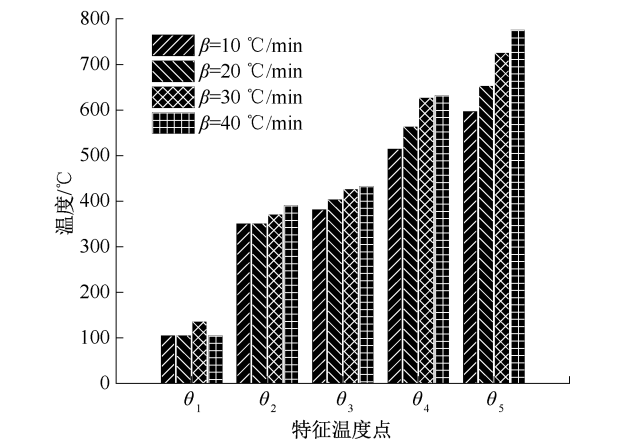


图 4 特征温度点变化

Fig. 4 Characteristic temperature point variation

煤样的特征温度点会随升温速率的增大而产生热滞后现象, 为明确升温速率对煤样热解的影响程度, 排除热滞后的影响。通过计算实际温度差和理论温度差之间的差值来表征煤样热解受升温速率的影响程度。实际温度差是指第 $i-1$ 个特征温度点 θ_{i-1} 所对应的温度与第 i 个特征温度点 θ_i 所对应的温度之间的差值; 理论温度差的计算方法是, 计算煤

样升温至特征温度点 θ_{i-1} 所需要的时间 (t_{i-1}) 与升温至特征温度点 θ_i 所需要的时间 (t_i) 之间的时间差 ($t_i - t_{i-1}$), 将此差值 ($t_i - t_{i-1}$) 与升温速率相乘即可得到理论温度差。燃烧放热阶段的实际温度差和理论温度差见表 2 和表 3。

表 2 $\theta_3 \sim \theta_4$ 实际温度差和理论温度差

Table 2 Actual and theoretical temperature difference from $\theta_3 \sim \theta_4$				
升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	10	20	30	40
时间差/min	12.75	7.35	5.69	4.24
实际温度差/ $^{\circ}\text{C}$	133.4	160.2	200.45	199.29
理论温度差/ $^{\circ}\text{C}$	127.5	147.0	170.7	169.6
差值/ $^{\circ}\text{C}$	5.90	13.20	29.75	29.69

通过表 2 可知:升温速率小于 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,实际温度差和理论温度差的差值随着升温速率的升高由 5.90°C 增加至 29.75°C , θ_4 特征温度点受到升温速率的影响向高温区偏移,出现热滞后现象。升温速率为 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, θ_4 特征温度点向高温区的偏移幅度不再增加 (29.69°C), 热滞后程度。随着升温速率的增大,理论温度差的增长幅度明显低于实际温度差的增长幅度,表明升温速率的提升不仅会产生热滞后现象,还会加快燃烧阶段中的可燃物消耗速度。

表 3 $\theta_4 \sim \theta_5$ 实际温度差和理论温度差

Table 3 Actual and theoretical temperature difference from $\theta_4 \sim \theta_5$				
升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	10	20	30	40
时间差/min	8.42	4.58	3.48	3.55
实际温度差/ $^{\circ}\text{C}$	82.09	89.50	98.35	143.21
理论温度差/ $^{\circ}\text{C}$	84.20	91.60	104.40	142.00
差值/ $^{\circ}\text{C}$	-2.11	-2.10	-6.05	1.21

由表 3 可知: $\theta_4 \sim \theta_5$ 阶段实际温度差和理论温度差基本接近,表明 θ_5 温度点的后移是升温速率的增加引发的热滞后导致的,并没有增加这 1 阶段煤样的热解能力。

2.2.2 煤氧化放热能量变化

为明确不同升温速率下,煤样的能量释放情况,通过 DSC 曲线对时间的积分得到煤氧复合不同阶段中热量的变化情况。

煤的吸热量计算公式如下:

$$q_1 = \int_{t_0}^{t_1} q_{\text{DSC}} dt \tag{1}$$

式中: q_1 为煤吸收的热量, J/g , t_1 为 DSC 曲线进入放热阶段的时间起点, s ; t_0 为初始温度对应的时间, s ; q_{DSC} 为被积分的 DSC 曲线。

煤的放热量计算公式如下:

$$q_2 = \int_{t_1}^{t_2} q_{\text{DSC}} dt \tag{2}$$

式中: q_2 为煤放出的热量, J/g , t_2 为达到设定温度时对应的时间, s 。

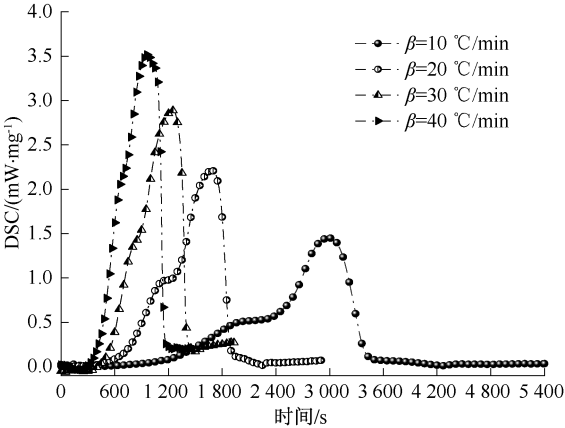


图 5 DSC 曲线随时间变化

Fig. 5 DSC curve over time

DSC 曲线随时间的变化如图 5 所示。根据特征温度点 $\theta_i (i=1 \sim 5)$ 积分不同的煤氧反应阶段,得到不粘煤在不同升温速率下单位质量的能量释放量以及能量增加比例见表 4。

表 4 不同升温速率下单位质量煤样能量释放量

Table 4 Energy release per unit mass of coal sample at different heating rates				
升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	10	20	30	40
能量/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	1 453.2	1 480.1	1 648.8	1 733.4
能量增加比例/%	0	1.8	13.5	19.2

注:能量增加比例为基于 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的变化率。

根据表 4 可知:随着升温速率的增大,煤样的能量释放量也逐渐增加,相较于 $10、20、30$ 和 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的能量释放量分别增加 $1.8\%、13.5\%、19.2\%$ 。

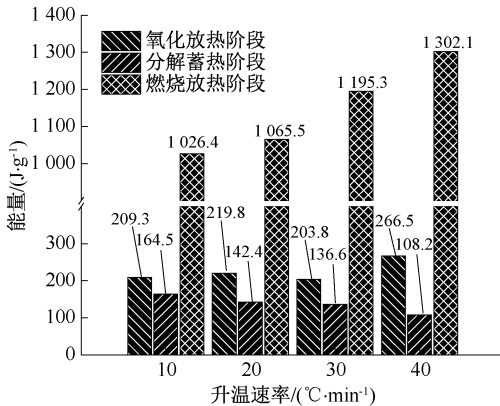


图 6 不同放热阶段能量变化

Fig. 6 Energy changes in different exothermic stages

氧化放热、分解蓄热和燃烧放热 3 个阶段的能量变化如图 6 所示。随着升温速率的增大,分解蓄热阶段的能量释放量由 164.5 J/g 减小至 108.2 J/g,燃烧放热阶段的能量释放量由 1026.4 J/g 增大至 1 302.1 J/g。这是由于煤导热性能较差,内部传热速率慢,在高升温速率作用下,煤中可燃物在更高的温度区间内进行反应,导致煤发生氧化反应更为剧烈,煤中可燃物的燃烧效率更高,热释放量增加。在分解蓄热阶段裂解的大分子可燃物在高温作

用下出现裂解与燃烧并行的现象,能量释放阶段从分解蓄热阶段向燃烧放热阶段移动,这也是造成分解蓄热阶段的 DSC 曲线从平缓变为逐渐上升的原因。

图 7 为 4 个主要放热阶段的能量在总放热量中的占比情况。随着升温速率的增大,燃烧放热阶段的能量释放占比由 70.6% 增大至 75.1%。这表明:煤在燃烧阶段的能量释放效率得到提升,随着升温速率增大引起的延时加热作用导致煤中可燃物的能量释放阶段向燃烧放热阶段移动。

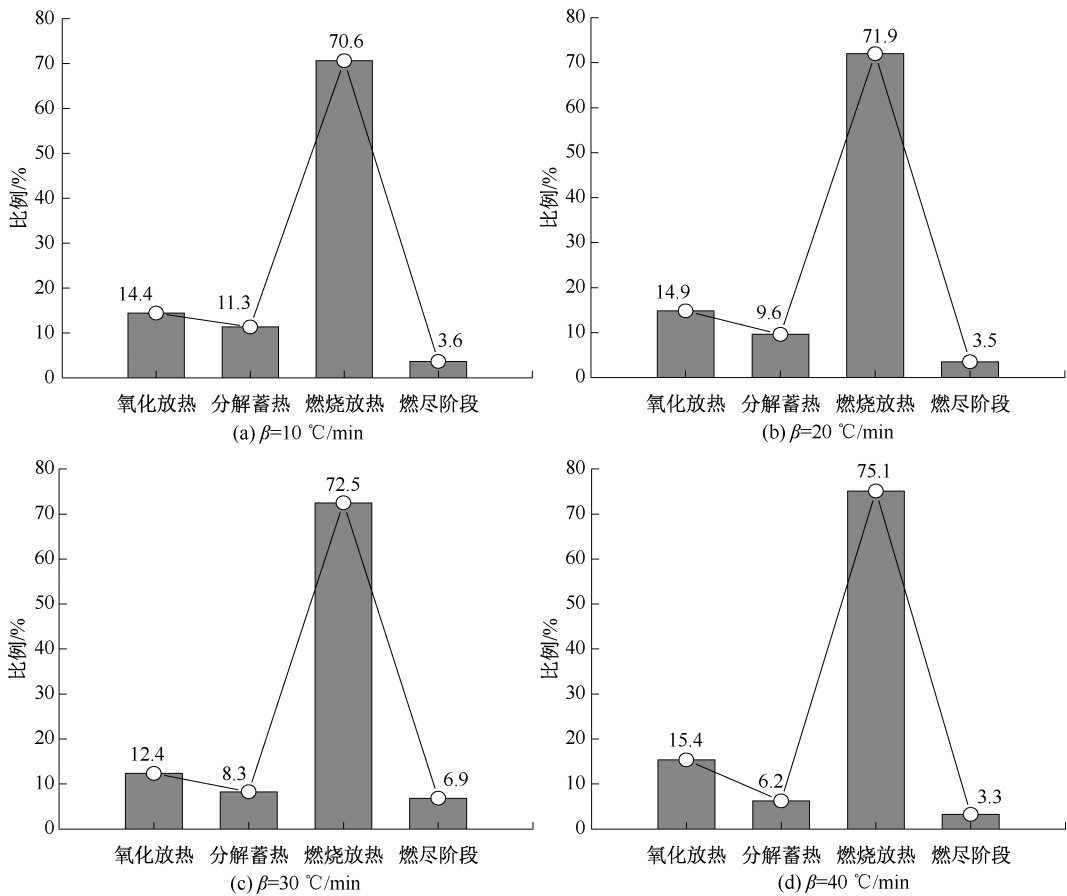


图 7 不同放热阶段的能量占比
Fig. 7 Energy proportions in different exothermic phases

2. 2. 3 煤着火热的变化

为进一步表征不同升温速率下煤在不同阶段的燃烧放热特征,分析煤的着火热变化特征。在煤燃烧放热的过程中,越低的着火热表示煤越容易起火燃烧^[12]。因此,对比不同升温速率下对煤着火热的影响是有必要的。

着火热是指到达着火温度前煤自身放热量和吸热量之和:

$$q_z = |q_1| + q_3 \tag{3}$$

$$q_3 = \int_{t_1}^{t_z} q_{\text{DSC}} dt \tag{4}$$

式中: q_z 为煤的着火热, J/g; q_3 为到达理论着火温度时的放热量, J/g; t_z 为到达理论着火温度时的时间, s。

表 5 为不同升温速率下的理论着火温度 θ_3 和着火热的变化情况。煤中大部分可燃物在达到理论着火温度前几乎不受升温速率的影响,随着升温速率的增大,理论着火温度随之升高但变化幅度较小,处于 380~420 °C 之间。煤样的着火热随升温速率呈现先降低后上升的趋势,在 30 °C/min 的升温速率下,着火热最低,需要提供的能量较少。

表 5 不同升温速率下不粘煤的理论着火温度和着火热
Table 5 Theoretical ignition temperature and heat of ignition of non-caking coal at different heating rates

升温速率/ (℃·min)	10	20	30	40
理论着火温度/℃	380.7	402.4	425.6	432.2
着火热/(J·g ⁻¹)	382.3	365.9	359.5	378.6

3 不粘煤热动力学参数特征

3.1 表观活化能计算理论

煤的表观活化能反映煤参与氧化反应的难易程度,直接影响煤样的放热能力。因此,采用非等温法计算煤样的表观活化能。非等温法是反应热动力学研究过程中广泛应用的 1 种分析方法,主要包括 FWO、KAS 法、Friedman 以及 Starink 求解法^[17-20]。其中,Starink 求解法是在总结 KAS 和 FWO 这 2 种方法的基础上提出的一种精确度更高的近似解的求解方法,采用 Starink 法求解不粘煤的表观活化能^[21]。

煤的燃烧是煤与氧气进行的气固反应,通常反应速率与速率常数和反应机理函数相关,因此,采用非等温法计算煤样在等转化率下的活化能,遵循非等温反应动力学方程^[22]。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{1}{\beta}\right) \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

式中: α 为转化率,%; T 为温度,K; A 为频率因子, s^{-1} ; β 为升温速率,℃/s; E 为反应活化能,J/mol; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); $f(\alpha)$ 为反应机理函数。

将升温速率 $\beta=dT/dt$ 代入对式(5)合并同类项后,对等号两侧分别在 $0\sim\alpha$ 和 $\theta_1\sim\theta_2$ 的积分后可以得到^[23]:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

将 Starink 近似解代入式(5)可以得到:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.92}}\right) = -1.0008\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right) + \ln\left(\frac{A_\alpha R^{0.92}}{g(\alpha)_\alpha E_\alpha^{0.92}} - 0.312\right) \quad (7)$$

式中: $T_{\alpha,i}$ 为与升温速率 β_i 相对应的不同转化率下的温度,K; E_α 为不同转化率下的反应活化能,J/mol; A_α 为不同转化率下的频率因子, s^{-1} ; $g(\alpha)_\alpha$ 为不同转化率下的最概然函数; $g(\alpha)$ 为 $f(\alpha)$ 的积分形式。

$$E_\alpha = -\frac{K_\alpha R}{1.0008} \quad (8)$$

$$A_\alpha = \exp(C_\alpha + 0.312) \frac{g(\alpha)_\alpha E_\alpha^{0.92}}{R^{0.92}} \quad (9)$$

在转化率确定时,用 $\ln(\beta_i/T_{\alpha,i}^{1.92})$ 对 $1/T_{\alpha,i}$ 作散点图并拟合曲线得到斜率 K_α 和截距 C_α ,通过式(8)和式(9)可以得到确定转化率下的表观活化能和指前因子。

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_1} \quad (10)$$

式中: α 为转化率,%; m_0 为样品初始质量,g; m 为样品瞬时质量,g; m_1 为样品最终质量,g。

3.2 表观活化能变化特征

选择转化率范围为 0.05~0.95,转化率步长为 0.05,再由式(8)得到不同转化率下煤样的表观活化能,如图 8 和图 9 所示。

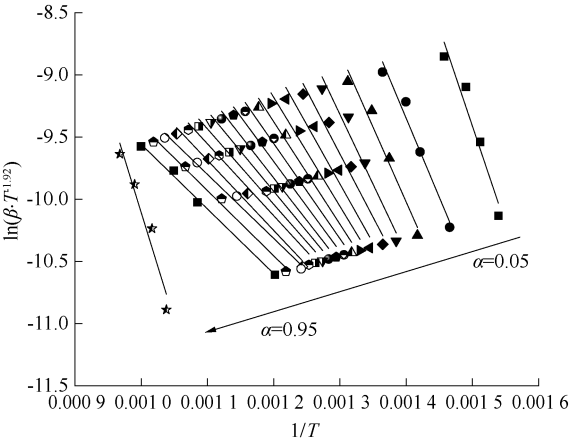


图 8 不同转化率下的 $\ln(\beta/T^{1.92})$ 曲线
Fig. 8 $\ln(\beta/T^{1.92})$ curves at different conversion rates

由图 9 可知:随着转化率的增加,煤样的表观活化能呈现先降低后升高的趋势。表观活化能最大值为 143.44 kJ/mol,最小值为 42.73 kJ/mol,均值为 69.33 kJ/mol。当转化率在 5%~90%时,随着燃烧阶段消耗大量的活性分子,后续参与煤氧反应的活性分子逐渐减少,所需要的能量也逐渐减少,表观活化能降低。当转化率达到 80%~90%时,表观活化能趋于稳定,此时煤样处于燃烧放热阶段,较低的表观活化能使得煤燃烧放热更加容易。当转化率达到 95%时,煤样中可燃物基本消耗殆尽,残余的可燃物参与反应的难度增大,表观活化能突增。在不粘煤工业应用过程中,如果采用 40℃/min 的升温速率,将温度升至 750℃即可释放不粘煤 90%的热量,较

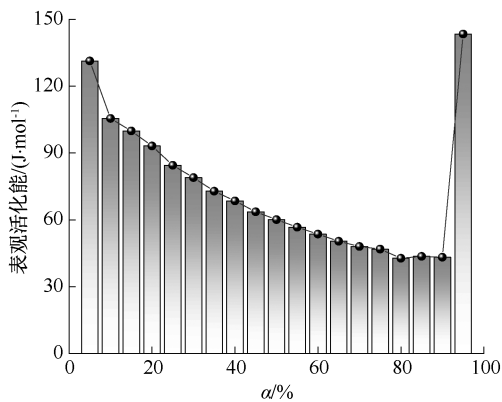


图 9 不同转化率下的表现活化能

Fig. 9 Apparent activation energy at different conversion rates

高的升温速率使煤中可燃物更快达到高温区间,降低活化难度,促进煤样进一步放热。

4 升温速率对各阶段放热量的影响

由于升温速率与煤氧复合各阶段的放热量存在明显的非线性关系,具有显著的灰色性。因此,采用灰色关联理论分析升温速率与煤氧复合不同阶段放热量之间的关联性。

选取试验煤样的升温速率、5 个阶段的放热量、着火热、总放热量作为影响因素进行分析。选取升温速率作为系统序列 X_0 , 相关因素序列分别为蒸发吸热阶段放热量 X_1 、氧化放热阶段放热量 X_2 、分解蓄热阶段放热量 X_3 、燃烧放热阶段放热量 X_4 、燃尽阶段放热量 X_5 、着火热 X_6 、总放热量 X_7 。采用初值无量纲化处理各参数,后将数据代入式(11)、式(12)、式(13)计算得到关联系数:

$$\varepsilon_i(k) = \frac{\Delta_i(k) \min + \eta \Delta_i(k) \max}{\Delta_i(k) + \eta \Delta_i(k) \max} \quad (11)$$

$$\Delta_i(k) = |x_0(k) - x_i(k)| \quad (12)$$

$$p_i = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \varepsilon_i(k), (i = 1, 2, \dots, n) \quad (13)$$

式中: $\varepsilon_i(k)$ 为第 i 个相关因素序列在第 k 个指标下的局部灰色关联度; $\Delta_i(k)$ 为第 i 个相关因素序列与

系统序列在第 k 个指标的绝对差值; $x_0(k)$ 为系统序列; $x_i(k)$ 为第 i 个相关因素序列; η 为分辨率,通常取 $\eta = 0.5$; p_i 为第 i 个相关因素序列与系统序列的灰色关联系数。

计算得到关联系数分别为 $P_1 = 0.583$ 、 $P_2 = 0.698$ 、 $P_3 = 0.672$ 、 $P_4 = 0.737$ 、 $P_5 = 0.703$ 、 $P_6 = 0.686$ 、 $P_7 = 0.699$ 。升温速率与燃烧放热阶段和燃尽阶段的放热量关联度最大,这表明:燃烧放热阶段和燃尽阶段的放热量受升温速率的影响最大,蒸发吸热阶段放热量受升温速率的影响最小。在气工业应用中,建议以较高的升温速率(30~40 °C/min)将煤样升温至进入燃烧放热阶段,在不粘煤的燃尽阶段则尽量采用较低的升温速率(10 °C/min)。不仅可以提高不粘煤整体放热量,还能降低能耗,增加资源利用效率。

5 结 论

1) 煤样热解过程中的热流变化主要分为 5 个阶段,随着升温速率的增大,燃烧阶段和燃尽阶段的特征温度点往高温区偏移,且峰值和峰面积逐渐增大。较高的温度区间使得煤的热解速度和效率得到提升。

2) 随着升温速率的增加,煤样整体放热量出现能量再分配效应,能量释放效率呈现增大的趋势,煤中大分子基团裂解的能量释放过程出现滞后并与燃烧放热阶段逐渐结合。燃烧放热阶段的放热量占比由 70.6% 增大至 75.1%,相较于 10 °C/min, 40 °C/min 下单位质量的不粘煤的放热量增加了 19.2%。工业应用中在 10~40 °C/min 范围中适当提升升温速率,可以增强不粘煤的放热能力。

3) 升温速率对煤样的燃烧放热和燃尽阶段影响程度较大,蒸发吸热阶段影响程度最小。以较高升温速率(30~40 °C/min)将煤样温度从分解蓄热阶段过度至燃烧放热阶段,可以显著提高放热量;在蒸发吸热阶段和燃尽阶段则尽量采用较低的升温速率(10 °C/min)进行过渡,可以降低能耗,增加资源利用效率。

参 考 文 献

[1] 邱立军, 宋德文, 高翠玲, 等. 西北地区不粘煤、长焰煤煤岩特征及某些工艺性质[J]. 洁净煤技术, 2001, 7(4): 49-51.
QIU Lijun, SONG Dewen, GAO Cuiling, et al. Anthracology character and process property of non-caking coal and long flame coal in northeast region[J]. Clean Coal Technology, 2001, 7(4): 49-51.

- [2] 刘壮, 田宜水, 胡二峰, 等. 低阶煤热解影响因素及其工艺技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 50-59.
LIU Zhuang, TIAN Yishui, HU Erfeng, et al. Research progress on influencing factors and technology of low-rank coal pyrolysis[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 50-59.
- [3] 王秋红, 靳松灵, 罗振敏, 等. 煤变质程度对煤燃烧动力学参数的影响[J]. 安全与环境工程, 2022, 29(3): 62-70.
WANG QiuHong, JIN Songling, LUO Zhenmin, et al. Influence of metamorphism degree on kinetic parameters of coal combustion[J]. Safety and Environmental Engineering, 2022, 29(3): 62-70.
- [4] 贾海林, 崔博, 焦振营, 等. 基于 TG/DSC/MS 技术的煤氧复合全过程及气体产物研究[J]. 煤炭学报, 2022, 47(10): 3 704-3 715.
JIA Hailin, CUI Bo, JIAO Zhenying, et al. Study on the whole process and gas products of coal-oxygen complex re-action based on TG/DSC/MS technology[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(10): 3 704-3 715.
- [5] 张姣妮, 王安鹏, 侯云超, 等. 不同升温速率下烟煤的低温氧化放热特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(9): 104-113.
ZHANG Yanni, WANG Anpeng, HOU Yunchao, et al. Study on low temperature oxidation heat release characteristics of bituminous coal at different heating rates[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(9): 104-113.
- [6] 王成博, 雷昌奎, 邓存宝. 焦煤氧化燃烧特性参数与热动力学特征[J]. 西安科技大学学报, 2024, 44(4): 709-719.
WANG Chengbo, LEI Changkui, DENG Cunbao. Oxidation combustion characteristic parameters and thermodynamic of coking coal[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2024, 44(4): 709-719.
- [7] 邓军, 周廷斌, 游先中, 等. 贵州龙凤煤矿无烟煤自燃特性及动力学参数[J]. 西安科技大学学报, 2024, 44(3): 409-417.
DENG Jun, ZHOU Tingbin, YOU Xianzhong, et al. Spontaneous combustion characteristics and kinetic parameters of anthracite in Guizhou Longfeng coal mine[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2024, 44(3): 409-417.
- [8] 张玉涛, 郭强, 张园勃, 等. 基于相关系数法的煤自燃危险性关联分析及预测[J]. 中国安全科学学报, 2024, 34(1): 125-132.
ZHANG Yutao, GUO Qiang, ZHANG Yuanbo, et al. Corelation analysis and prediction of coal spontaneous combustion riskbased on correlation coeicient method[J]. China Safety Science Journal, 2024, 34(1): 125-132.
- [9] 姜峰, 尚芳兰, 李珍宝, 等. 热重-FTIR 法分析不粘煤氧化特性参数[J]. 燃烧科学与技术, 2021, 27(1): 35-42.
JIANG Feng, SHANG Fanglan, LI Zhenbao, et al. Oxidation characteristic parameters of non-caking coal by TG and FTIR[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2021, 27(1): 35-42.
- [10] 江国栋, 魏利平, 滕海鹏, 等. 基于热重法的准东煤等转化率热解动力学模型[J]. 化工学报, 2017, 68(4): 1 415-1 422.
JIANG Guodong, WEI Liping, TENG Haipeng, et al. A kinetic model based on TGA data for pyrolysis of Zhundong coal[J]. CIESC Journal, 2017, 68(4): 1 415-1 422.
- [11] 马东, 解庆典, 赵志强, 等. 孟巴矿高地温环境煤孔隙及氧化动力学特征[J]. 中国安全科学学报, 2024, 34(8): 162-169.
MA Dong, XIE Qingdian, ZHAO Zhiqiang, et al. Characteristics of high temperature environment on coal pore structure andoxidation dynamics of Barapukuria coal mine in Bangladesh[J]. China Safety Science Journal, 2024, 34(8): 162-169.
- [12] 刘洋, 石泽正, 陈朝帅, 等. 热分析获取锅炉内煤着火特性-Part I: 比热容、着火温度和着火热[J]. 煤炭学报, 2025, 50(2): 1 303-1 314.
LIU Yang, SHI Zezheng, CHEN Zhaoshuai, et al. Thermal analysis for obtaining coal ignition characteristics in boilers-Part 1: specific heat capacity, ignition temperature, and ignition heat[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(2): 1 303-1 314.
- [13] 臧立彬, 崔虎锋, 李庆春. 弱氧化气氛下烟煤热解特性及热解产物组成[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(5):

34-39.

ZANG Libin, CUI Hufeng, LI Qingchun. Pyrolysis characteristics and pyrolysis product composition of bituminous coal under weak oxidizing atmosphere[J]. Coal Geology & Exploration, 2020, 48(5): 34-39.

- [14] 张玉涛, 杨杰, 李亚清, 等. 氧气浓度和升温速率对煤自燃特性影响[J]. 安全与环境学报, 2023, 23(1): 43-48.

ZHANG Yutao, YANG Jie, LI Yaqing, et al. Effects of oxygen concentration and heating rate on the characteristics of coal spontaneous combustion[J]. Journal of Safety and Environment, 2023, 23(1): 43-48.

- [15] 张嫵妮, 刘春辉, 舒盼, 等. 弱粘煤低温氧化活性基团与热效应的研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2021, 17(11): 98-104.

ZHANG Yanni, LIU Chunhui, SHU Pan, et al. Study on low-temperature oxygen active groups and thermal effect of weakly caking coal[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2021, 17(11): 98-104.

- [16] 李伍, 杨文斌, 杜仲华. 淮北煤田石台矿烟煤生烃结构演化研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(6): 152-160.

LI Wu, YANG Wenbin, DU Zhonghua. Study on hydrocarbon generation structure evolution of bituminous coal in Shitai mine, Huaibei coafield[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(6): 152-160.

- [17] FLYNN J H, WALL L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part C Polymer Letters, 1966, 4(5): 323-328.

- [18] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.

- [19] FRIEDMAN H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. application to a phenolic plastic[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 2010, 6(1): 183-195.

- [20] STARINK M J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate[J]. Thermochimica Acta, 1996, 288(1/2): 97-104.

- [21] 候飞, 曹威虎, 王艺, 等. 煤低温氧化动力学参数测试方法对比研究[J]. 工矿自动化, 2021, 47(9): 58-64.

HOU Fei, CAO Weihu, WANG Yi, et al. Comparative study on test methods of coal low temperature oxidation kinetic parameters[J]. Industry and Mine Automation, 2021, 47(9): 58-64.

- [22] 白斌, 周卫红, 丁毅飞, 等. 纤维素热解动力学分析方法研究[J]. 生物质化学工程, 2017, 51(4): 8-16.

BAI Bin, ZHOU Weihong, DING Yifei, et al. Analysis method of cellulose pyrolysis dynamics[J]. Biomass Chemical Engineering, 2017, 51(4): 8-16.

- [23] 白刚, 周西华, 宋东平, 等. 不同变质程度煤燃烧特性及动力学参数研究[J]. 中国安全科学学报, 2017, 27(9): 63-68.

BAI Gang, ZHOU Xihua, SONG Dongping, et al. Research on coal's combustion characteristics and kinetics parameters as a function of its metamorphic degree[J]. China Safety Science Journal, 2017, 27(9): 63-68.



作者简介: 马 砺 (1978—),男,四川隆昌人,博士,教授,主要从事煤炭自燃和消防科学与技术方面的研究。E-mail: mal@ xust. edu. cn。