• 研究论文 •

煤氧化增重现象中的控制反应及其动力学解析

战 婧 王 寅 王海晖*

(中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室 合肥 230027)

摘要 以热重实验中的煤氧化增重现象为线索, 对 400 °C 前煤氧化的反应机理和动力学过程进行了理论研究. 借助于平行反应理论, 将煤低中温氧化过程简化为 3 个平行的竞争反应, 包括水分析出、氧吸附和固相氧化产物分解的反应以及直接的“burn-off”反应. 通过对不同氧体积浓度(10%, 21%和 40%)下的实验数据全过程上的非线性最小二乘法拟合, 确定出各反应的动力学参数以及相应的温度作用范围. 模拟的结果与实验数据高度贴近, 证明了反应模型和计算方法的可靠性. 煤低中温氧化过程中的质量变化, 主要是由氧吸附反应和固相氧化产物的分解反应所控制的; 由直接的“burn-off”反应所引起的质量变化则相对较小. 煤氧化增重现象对应的反应及动力学过程并不能由单一反应模型来近似. 氧浓度的提高导致氧吸附反应和固相氧化产物的分解反应加剧, 而“burn-off”反应受氧浓度的影响并不显著, 这是由用于解析动力学参数而选定的实验数据的温度范围和特征所决定的.

关键词 煤; 低中温氧化; 氧化增重现象; 反应模型; 动力学参数

A Study of the Phenomenon of Mass Increased by Coal Oxidation Prior to 400 °C: Governing Mechanism and the Associated Chemical Kinetics

Zhan, Jing Wang, Yin Wang, Haihui*

(State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027)

Abstract The reaction mechanism and kinetics of coal oxidation at temperatures prior to 400 °C were studied theoretically, with a focus on the phenomenon of mass increase observed by thermo-gravimetric analysis (TGA). In light of the existing understanding on coal oxidation, chemical reactions taking place at moderate temperatures were simplified into three parallel but competitive reaction sequences, including water release, oxygen adsorption and decomposition of the oxygenated compounds, as well as the direct “burn-off” reaction. Using the non-linear least-square fitting technique, the kinetic parameters of all the reactions occurring within the temperature range studied were determined by fitting the sets of TG and DTG data collected at the oxygen concentrations of 10%, 21% and 40% in volume, respectively. The modeling results are in excellent agreement with the experimental data, confirming the reliability of the model established. It is proved that the mass increase during coal oxidation at moderate temperatures is primarily contributed by the oxygen adsorption and the subsequent decomposition reactions, while influence of the direct “burn-off” reaction on this phenomenon is relatively trivial. Since the mass increase phenomenon is a compromised result of the principal reactions involved, and the kinetic parameters of the oxygen adsorption reaction cannot be determined with accuracy based upon this phenomenon with a utilization of a single-reaction assumption. Enrichment of O₂ in the reaction medium speeds up the rates of oxygen adsorption reaction and the decomposition reaction. However, we did not observe the significant effect of the oxygen concentration on the direct “burn-off” reaction, solely due to the nature of the experimental data selected

* E-mail: HHWang4@ustc.edu.cn

Received November 9, 2011; revised January 19, 2012; accepted February 6, 2012.

and the techniques utilized for retrieving the kinetic data for the reactions involved.

Keywords coal; oxidation at moderate temperatures; phenomenon of mass increase; reaction mechanism; kinetic data

煤炭因其化学活性,在开采、运输和加工过程中常发生自加热和自燃现象,并因此引发火灾^[1,2]。煤自燃现象不但浪费大量的资源,而且严重危害煤炭安全生产与利用;产生的大量有害气体对环境和生态构成严重威胁。煤的低中温氧化反应是引发煤自燃的根本原因。

约 150 年前,人们就已经开始探讨煤氧化过程中的热效应。此后,针对煤氧相互作用机理以及其对煤自加热和自燃现象的影响,科技工作者们开展了大量的研究工作,并由此建立起有一定深度的科学认识。煤氧化过程是极其复杂的现象,主要涉及两个相对独立的反应序列:一个是吸附反应序列^[1,3],包括氧气的化学吸附、不稳定氧化产物(中间体)的形成和热分解几个阶段;另一个是一种类似燃烧的反应,被称之为直接的“burn-off”反应^[1,3,4]。伴随着对煤低中温氧化反应认识的加深,相应的动力学研究亦逐渐发展起来。起初的研究工作主要是针对单一的吸氧量参数的模化^[5],后来发展成以活性点理论加两个平行反应序列为基础的动力学模化^[1,4,6~8]。

在特定实验条件下或测试系统中,煤体的活性结构在与氧气发生物理和化学吸附时,会引起体系的质量增加^[1,9~12]。该现象不但在接近常温时可以观察到,在较高温度下也能看到。其中最具代表性的结果是 20 世纪 70 年代研究者借助于热重分析仪(TGA)观测到煤氧化增重现象:在氧化条件下,当温度超过 130 °C 后,煤体质量呈缓慢增加的趋势,并在 ≈ 270 °C 或更高温度下达到最大值。这是煤氧化所形成的独特现象。热重分析仪因其可控的温度和实验氛围以及方便、快捷的操作方式,已成为研究煤等有机质热氧化特性、对应的反应及其动力学过程的重要手段^[9~12]。尽管如此,到目前为止对在接近中温段煤氧化增重现象的成因和规律的研究涉猎不多,在公开文献中也只有关于此现象的应用报道。

何启林和王德明^[10]用热分析手段研究了空气条件下烟煤、褐煤等不同煤化程度煤的氧化反应,将煤的整个热氧化过程(20~800 °C)分为水分蒸发、吸氧增重、受热分解、燃烧与燃尽五个阶段。通过假设每个阶段只对应一个反应,并采用传统的单步反应动力学提取方法确定了主要反应的动力学参数。他们认为“煤样在 100~200 °C 时的吸氧速率能较好地反映煤的自燃倾向性,是评判煤自燃倾向性较科学的指标,但有待于进一步检验”。陆卫东等^[11]基于 TGA 曲线特征将煤的燃烧

过程分为失水失重、增重氧化/着火和燃烧失重三个阶段,并提出了基于煤的“着火活化能”确定阻化剂作用效果的定量计算方法。

作者运用多种联用技术研究了煤由低温至 400 °C 氧化过程中的质量、热量以及气固相产物的变化规律,进一步证实随着温度的提高,煤氧化由氧吸附主导的阶段逐渐转向由热分解反应控制的阶段,并最终进入直接的“burn-off”反应主导的阶段^[12]。尽管几个平行反应随着温度的变化分别控制着煤氧化过程的不同阶段,但是忽略特定阶段中其它平行反应的贡献,分阶段来获取各个反应的动力学参数,这种近似不但会导致分析结果的偏差,而且会妨碍我们从整体上认识煤的热氧化反应机理以及各个反应之间的竞争关系。

目前,基于 TGA 技术对煤的热氧化动力学过程的研究还处于初步阶段。但是,针对一些其它的生物有机质,研究人员已运用最小二乘法对其热氧化现象中的平行反应进行了动力学模化,并取得了大量有价值的结果^[13~16]。例如, Barneto 等^[16]通过设定反应模型成功地拟合了木质纤维材料的 TG 数据,获取了材料在热氧化过程中各个组分(半纤维素、纤维素、木质素以及抽提物)所参与的主要反应的动力学参数,同时对各组分的含量进行较准确地鉴定。

本工作结合以往的研究成果,根据平行和竞争反应理论,对煤氧化热重实验数据进行非线性最小二乘法拟合,利用整个过程上的数据来确定各反应的动力学参数以及各自主要作用的温度范围。在此基础上,量化分析各个反应间的相互关系以及氧浓度的影响。对于煤氧化增重过程中的温度控制反应的准确认识和化学动力学参数的可靠提取,将成为把握和甄别不同煤体自加热和自燃现象的科学基础,有利于构建更加有效、快捷地检测煤自燃倾向性和阻化剂效能的方法。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验所用煤来自山东兖矿集团南屯煤矿。研磨粉碎后置于 0 °C 以下保存。由激光粒度分布测试仪(JL-1177)测试出煤样的体积平均粒径($D[v,0.5]$)为 1.61 μm 。煤样的工业和元素分析结果见表 1。

表1 煤样的工业和元素分析^a

Table 1 Proximate and ultimate analyses for the coal used in the current study

Proximate analysis (air dried basis)					Ultimate analysis (dry ash free basis)				
Moisture/%	Ash/%	Volatile matter/%	Fixed carbon/%	Total sulfur/%	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%
2.8	13.1	32.5	51.1	0.5	83.5	5.0	1.2	0.6	9.7

^a Calorific value on air dried basis: 18956 kJ/kg.

1.2 性能测试

采用岛津公司 DTG-60H 热重分析仪对样品进行低温氧化实验. 该分析仪的质量分辨率达 0.1 μg, 称重准确度为±1.0%. 样品测试量在 12 mg 左右. 实验时, 在 4 °C/min 升温速率下由常温升至 400 °C. 选择较低的升温速率主要是为了避免样品的热滞后现象. 氧化实验分别在 10%, 21%和 40%体积氧浓度下进行, 测试气氛流量控制在 50 cm³/min. 测试所用气体由南京特种气体厂有限公司提供.

2 结果与讨论

2.1 TGA 结果分析

不同氧浓度气氛下的 TG 曲线如图 1 所示. 在氧化氛围中, 随着温度的升高, 样品质量先是有所下降. 随后 TG 曲线经历了一个较缓慢的增加过程, 并分别在 270 至 290 °C 间质量达到最大值. 随着温度进一步升高, 样品质量开始迅速下降. 初始阶段样品质量的减少主要是由于水分的脱除引起的, 随后的样品质量增加应缘于水分脱除殆尽和氧吸附反应的明显加快^[1,9~12]. 温度继续升高, 煤样质量增加和接下来的快速减少则应归结为温度对氧化现象中平行反应综合作用的结果.

不同氧浓度下的 TG 曲线具有相似的变化规律, 最初阶段也基本重合. 随着氧浓度的增加, 曲线的最高峰值提高, 同时质量增加最大值对应的温度也随之降低. 在高温区段, 曲线斜率随着氧浓度的增加而不断提高,

图1 煤样在不同氧浓度下的 TG 曲线

Figure 1 TG curves collected for coal samples oxidized in the atmosphere containing different concentrations of O₂

即样品质量损失速率加快. 当体积氧浓度由 10%增加到 40%, 最终样品残余质量百分数降低了 9%左右. 由于在实验初始阶段样品主要经历水分的析出过程, 因此, 此阶段不同氧浓度下的 TG 曲线基本重合. 后续阶段的差异则反映这样的事实: 氧浓度的提高会加快氧吸附反应, 间接促进氧化产物的分解反应, 并同时加剧直接的“burn-off”反应^[1,4,12].

2.2 煤低中温氧化过程的模化

2.2.1 数学模型

作为非常复杂的化学现象, 煤低中温氧化涉及一系列不同类型的化学反应^[1,3,4]. 已有的研究表明, 在煤的低中温热氧化过程中, 主要存在以下三个平行反应: (1)水分析出, (2)氧吸附及其氧化产物分解的反应, (3)直接的“burn-off”反应. 这 3 个平行反应是在全温度段上的竞争反应, 即有下列反应方程.

水分析出

氧吸附及其氧化产物分解的反应

直接的“burn-off”反应

煤样本身发生的氧吸附及其氧化产物分解的反应和直接的“burn-off”反应可以简化为以下表达式:

其中, C_a 和 C_b 分别表示参加氧吸附反应和“burn-off”反应的煤活性结构组成, R 表示固相氧化产物中间体, R_d 表示分解反应剩余的固体物质, G_d, G_b 表示对应反应生

成的气相产物; 系数 r , r_d , g_d 和 g_b 分别为反应中的质量比例系数, 并由质量守恒可知 $r_d + g_d = 1$. 参数 k_a , k_d 和 k_b 则为各个反应的反应常数.

依照传统的活性点理论^[1,6~8], 设定煤活性结构组成中参与氧吸附反应的质量份额为 χ , 则平行反应模型中各个反应的反应速率表达式如下^[17].

$$\frac{dm_{C_a}}{dt} = -\frac{d(m_R/r)}{dt} = -k_a \chi m_C \quad (1)$$

$$\frac{dm_R}{dt} = -\frac{d(m_{R_d}/r_d)}{dt} = -\frac{d(m_{G_d}/g_d)}{dt} = -k_d m_R \quad (2)$$

$$\frac{dm_{C_b}}{dt} = -\frac{d(m_{G_b}/g_b)}{dt} = -k_b (1-\chi) m_C \quad (3)$$

式中, m_C , m_R 和 m_{R_d} 分别为可参与氧化反应的煤体活性结构组成、固相氧化产物中间体以及热分解反应剩余固体的质量, 而 m_{G_d} 和 m_{G_b} 则代表对应反应生成气体产物的质量. 为简化表达, 参数 χ 被合并进相关反应的反应常数中, 即分别用 k_a' 和 k_b' 表示 $k_a \chi$ 和 $k_b (1-\chi)$.

由于煤样及其氧化产物中间体都参与了多个反应, 其质量的变化应是几个反应的叠加. 由于直接求解剩余固体的质量变化相对困难, 这里则通过参与反应的气体的质量来确定固体质量的变化.

$$\frac{d\Omega_a}{dt} = \frac{dm_R}{dt} - \left(-\frac{dm_{C_a}}{dt}\right) = (r-1)k_a' m_C \quad (4)$$

$$\frac{d\Omega_d}{dt} = -\frac{dm_{G_d}}{dt} = -g_d k_d m_R \quad (5)$$

$$\frac{d\Omega_b}{dt} = \frac{dm_{C_b}}{dt} = -k_b' m_C \quad (6)$$

式中, Ω_a , Ω_d 和 Ω_b 分别表示氧吸附反应中的吸氧量、氧化产物中间体在分解反应中失去的质量以及直接的“burn-off”反应所导致的固体样品质量的减少.

根据质量守恒定律, 可知:

$$m_C = m_0 - \frac{\Omega_a}{r-1} + \Omega_b \quad (7)$$

$$m_R = \frac{r\Omega_a}{r-1} + \frac{\Omega_d}{g_d} \quad (8)$$

将 Eqs. 7 和 8 代入 Eqs. 4~6, 并整理得:

$$\frac{d\Omega_a}{dt} = (r-1)k_a' \left(m_0 - \frac{\Omega_a}{r-1} + \Omega_b\right) \quad (9)$$

$$\frac{d\Omega_d}{dt} = -g_d k_d \left(\frac{r\Omega_a}{r-1} + \frac{\Omega_d}{g_d}\right) \quad (10)$$

$$\frac{d\Omega_b}{dt} = -k_b' \left(m_0 - \frac{\Omega_a}{r-1} + \Omega_b\right) \quad (11)$$

水分析出的过程可用下式描述:

$$\frac{d\Omega_w}{dt} = -k_w (m_{w0} + \Omega_w) \quad (12)$$

式中, m_0 和 m_{w0} 分别为煤样的初始质量及其含水量, Ω_w 则表示水分析出反应所导致的体系固体质量的减少. 假定上述平行反应均遵循 Arrhenius 定律, 反应常数 k_i ($i=w, a, d, b$) 可表达成 $k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$. 将其分别代入上述方程组, 可转变成由反应频率因子和活化能等参数表示的方程组.

采用时间项向前差分的格式将反应动力学方程进行离散, 由此获得时间节点 $j+1$ 上对应质量的计算表达式. 相应地, 瞬时质量可表示成:

$$m_{cal}^{j+1} = m_0 + \Omega_w^{j+1} + \Omega_a^{j+1} + \Omega_d^{j+1} + \Omega_b^{j+1} \quad (13)$$

Eqs. 9~13 中的待定参数包括所涉反应对应的质量比例系数和动力学参数(A_i , E_i). 它们的确定可以在数学上通过设定初值并在全温度段上比较理论值 m_{cal}^{j+1} 相对于实验测量值 m_{exp}^{j+1} 的偏差:

$$S = \sum_{j=0}^{N-1} (m_{exp}^{j+1} - m_{cal}^{j+1})^2 \quad (14)$$

当偏差值达到最小时的一组参数值即为对应的解^[14,16]. 这里使用七维高科公司提供的非线性优化软件平台(1stOpt 4.0 版本)中的通用全局优化算法对实验数据进行拟合运算. 为保证计算的高效性和结果的可靠性, 同时对质量数据(TG 结果)及其对温度的一阶导数数据(DTG 结果)进行迭代和拟合运算. 相应地, 依照化学反应的一般原则并参照相关文献的结果^[1], 设定对应反应参数的初值及其变化范围. 由于实验中采用的升温速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$, 相应产生的数据文件过大. 为确保运算能在 PC 机上完成, 拟合计算中采用的时间步长为 2.5 s .

2.2.2 计算结果的可靠性论证

针对图 1 所示的煤样在空气条件下的氧化实验, 采用预测模型在全局上对实验结果进行最小二乘法拟合, 解析并还原出各个反应的贡献. 理论拟合曲线和实验曲线的结果对比见图 2. 拟合结果与实验结果符合得很好, 尤其是 TG 曲线拟合程度极高, 其相关系数达到 0.9999. DTG 曲线作为质量对时间的导数, 数据本身具有一定

的波动性, 所以曲线的拟合程度稍弱些, 但相关系数依然达到 0.9925 以上. 由此可见, 所提出的平行竞争反应模型较为准确地体现了煤低中温氧化过程中的特征变化, 很好地还原出热重实验的结果.

图 2 空气条件下煤样的 TG 和 DTG 实验曲线与拟合结果的对比

Figure 2 Comparisons of the modeling results with the experimental data for both TG and DTG curves collected for a coal sample heated to 400 °C in air

对不同氧浓度下的热重实验结果进行拟合, 获取的拟合参数以及拟合曲线与实验测试结果的相关系数见表 2. 由表 2 中的数据可知, 随着氧浓度的提高, r 和 g_d 的值逐渐提高, 表明单位质量煤样的吸氧量增加导致分解反应释放出气体量的相应增多. 氧浓度的改变对频率因子 A_i 本身无直接影响, 但在列出的相应项中因包含煤结构的质量份额参数, 其对应的值因而发生波动. 不同氧浓度条件下的 TG 和 DTG 曲线的相关系数均接近 1.0, 进一步说明拟合结果与实验测试结果符合得很好.

不同氧浓度条件下各个反应表观活化能的理论解析结果由图 3 给出. 不同氧浓度条件下同一反应的表观活化能表现出高度的一致性, 反映了不同氧浓度下煤样中所进行的各个平行反应的相似性. 在以往的文献中, 研究人员通过不同的分析方法所获得的水分析出对应的活化能在 11.5~45.1 kJ/mol 之间^[18-20], 本文计算的活

化能为 16.0~16.4 kJ/mol, 在合理的范围内. 对于氧吸附反应, 由于煤样种类、粒径分布以及实验和分析方法等方面的差异, 以往文献^[1,21-24]中给出的活化能范围比较宽. 例如, Kuchta 等^[21]基于氧吸附过程中热效应的测量确定的表观活化能范围为 21.3~74.8 kJ/mol, 而 Smith 和 Lazzara^[22]所报道的活化能范围为 52.7~102.4 kJ/mol. 本文求解出的活化能在 57.0 与 59.9 kJ/mol 间波动, 与以往大部分研究人员给出的数值接近^[1].

图 3 理论解析出的煤样热氧化过程中各个反应的表观活化能

Figure 3 Activation energies determined for different reactions involved in the oxidation process taking place in the atmosphere containing different concentrations of O₂

Kaji 等^[25]在单步反应机理的基础上确定出固相氧化产物发生分解反应生成 CO₂ 和 CO 的活化能在 51.5 与 59.4 kJ/mol 之间. Kelemen 和 Freund^[26]报道在氧化过程的初始阶段生成 CO₂ 的反应活化能为 61.0 kJ/mol. Wang 等^[27]运用等温流动反应器研究了煤颗粒中固相氧化产物的解吸附过程, 发现 60~110 °C 间 CO_x 的生成速率遵循 Elovich 方程, 并由此计算出生成 CO₂ 和 CO 的分解反应的活化能分别为 (52.1 ± 6.3) 和 (72.0 ± 5.8) kJ/mol. 本文求解出的固相氧化产物分解反应活化能在 58.6 和 60.0 kJ/mol 之间, 与文献中报道的结果均比较接近. 对于直接的 “burn-off” 反应, 本文获得的活化能值为 63.4~65.5 kJ/mol. 文献中, Krishnaswamy 等^[4]提出低

表 2 不同氧浓度条件下煤样 TG 和 DTG 曲线的拟合参数和相关系数^a

Table 2 Evaluation of the parameters and the correlation coefficients for the TG and DTG curves for the coal samples oxidized in the atmosphere containing different concentrations of O₂

Oxygen conc./%	m_0/mg	m_{w0}/mg	r	g_d	A_w/s^{-1}	$A_a\chi/\text{s}^{-1}$	A_d/s^{-1}	$A_b(1-\chi)/\text{s}^{-1}$	Correlation coefficient	
									TG	DTG
10	11.3157	0.3870	1.9693	0.4440	1.11	64.26	1175.53	48.43	0.9994	0.9925
21	12.8697	0.4539	2.2094	0.5098	1.00	56.49	1563.13	37.38	0.9999	0.9953
40	11.8345	0.4000	2.3050	0.5348	1.02	44.90	1415.89	39.59	0.9999	0.9952

^a 由于实验数据(质量信息)的单一性, 运用本解析技术无法确定出质量份额参数 χ 的数值; 质量比例系数 r_d 和 g_b 没有参与运算, 其中比例系数 r_d 可以由参数 g_d 的值给出.

温下(27~60 °C)“burn-off”反应的活化能为 57.5 kJ/mol, 而 Wang 等^[6]根据 60~90 °C 温度间氧化实验数据的理论分析值为 69.3 kJ/mol.

综上, 预测模型很好地还原了煤低中温氧化全过程: 不但 TG 和 DTG 曲线的拟合结果与实验结果的相关性程度高, 而且求解出的活化能也与前人研究结果接近. 用平行竞争反应模型来模拟煤低中温氧化过程是合理和可靠的.

2.2.3 不同平行反应的作用规律

确定出的模型参数值可以用来跟踪特定氧化氛围中平行反应对煤样质量变化的贡献. 图 4 展示出空气条件下各平行反应引起的质量变化率随温度的变化情况. 随着温度的变化, 最先观察到的是水分析出; 120 °C 左右时, 水分基本全部析出. 在此期间, 其它反应均被水分析出所掩盖. 温度继续提升, 因氧吸附造成的质量变化率逐渐增加. 在 200 °C 前后, 固相氧化产物分解反应的贡献则开始显现; 相应地, 直接的“burn-off”反应的贡献不断增强. 随着温度的继续升高, 对应的氧吸附反应和分解反应的速率值均显著增加, 并分别在 360 和 380 °C 前后达到最大值.

图 4 空气条件下平行反应对煤样 DTG 曲线的贡献

Figure 4 Contribution of individual reactions to the DTG curve for a coal sample heated to 400 °C in air

煤样氧化热重曲线的变化特征是所有平行反应综合作用的结果. 在温度提升的初始阶段, 煤样质量首先出现较快下降, 主要对应于水分析出过程. 温度继续升高, 氧吸附反应逐渐增强. 随后, 固相氧化产物的分解反应以及“burn-off”反应的作用开始显现. 在 280 °C 之前, 氧吸附反应对应的质量变化率要大于热分解反应以及“burn-off”反应造成的质量变化率之和, 即导致体系质量增加的氧吸附反应占据明显主导地位, 而能够引起体系质量下降的其它反应所占比率较小. 因此, 上述三个反应的综合作用引发了热重曲线上的缓慢增重现象, 并在 280 °C 前后, 煤体的质量达到最大值. 温度继

续升高, 分解反应速率快速增加, 而“burn-off”反应速率亦不断提高, 由此所损失的质量超过由氧吸附反应所增加的, 从而引起体系总质量的快速下降.

以往针对煤热氧化现象的研究中, 通常将其划分为几个阶段, 并假定每个阶段只对应一个化学反应, 从而采用传统的单步反应动力学提取方法来获取主要反应的动力学参数. 热重曲线的质量最高点所对应的温度值通常被看成是氧化增重阶段的终止温度^[10,11]. 就目前的认识来看, 以上这些考虑和做法均是值得商榷的.

假定反应级数为一级, 运用传统的 Coats-Redfern 积分法来提取氧化增重阶段的动力学参数值^[20]. 通过变换样品的实时质量来确定动态变量 α [即转化率, $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty)$], 将 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图, 选取线性较好的数据段(143~275 °C)并确定其斜率, 由此可求出煤样在氧化增重阶段的活化能值为 75.6 kJ/mol. 本文基于平行反应模型获得的氧吸附反应的表现活化能在 58.5 kJ/mol 左右, 相对偏差近 30%.

对于煤热氧化过程中的氧化增重阶段(120~280 °C)来说, 其热重曲线的最高点仅对应体系质量净增加的最大值, 是三个主要反应(R1~R3)贡献的折合. 因此, 不能将氧化增重过程简化为纯氧吸附反应的结果, 相应地用单步反应确定此阶段的活化能并作为评判煤自燃倾向性的指标也是不准确的.

2.2.4 氧浓度对平行反应的影响

图 5~8 分别展示了不同氧浓度下各平行反应引起的质量变化百分数随温度的变化情况. 由图 5 可见, 随着温度的升高, 煤中水分含量快速下降; 至 120 °C 左右, 水分基本被完全脱除. 因水分析出导致实验过程中样品最终质量变化的百分数见表 3. 由于氧气并不参与水分析出过程, 其浓度的变化对水分析出曲线基本无影响

图 5 不同氧浓度条件下水分析出过程所导致的样品质量变化百分数

Figure 5 Percentage of mass change led by water release during the oxidation of the coal samples in the atmosphere containing different concentrations of O₂

图 6 不同氧浓度条件下因氧吸附反应所导致的样品质量变化百分数

Figure 6 Percentage of mass change led by the adsorption reaction during the oxidation of the coal samples in the atmosphere containing different concentrations of O₂

图 7 不同氧浓度条件下固相氧化产物的分解反应所导致的样品质量变化百分数

Figure 7 Percentage of mass change led by the decomposition of the oxygenated compounds during the oxidation of the coal samples in the atmosphere containing different concentrations of O₂

图 8 不同氧浓度条件下直接的“burn-off”反应所导致的样品质量变化百分数

Figure 8 Percentage of mass change led by the direct “burn-off” reaction during the oxidation of the coal samples in the atmosphere containing different concentrations of O₂

响. 不同氧浓度下煤样的最终水分析出量的稍许差异, 可以归结为因样品的测试时间不同, 煤样本身的含水量发生了微小的变化.

图 6 以及表 3 中的结果表明, 随着氧浓度的提高, 由氧吸附反应所导致的体系质量变化量逐渐增加. 相同温度下体系吸氧量的增多, 意味着氧气浓度的增加促进了氧吸附反应的进行. 与此同时, 分解反应速率亦随着固相氧化产物含量的增多而逐渐加快, 并且分解反应显现的起始温度稍有提前(见图 7). 总的来说, 氧浓度的提高导致了氧吸附反应和固相氧化产物的分解反应加强.

表 3 不同氧浓度条件下各个反应在 400 °C 时所导致的样品质量变化百分数

Table 3 Contribution of the parallel reactions to the mass change of a coal sample at 400 °C

Oxygen conc./%	$\Omega_w/m_0/\%$	$\Omega_a/m_0/\%$	$\Omega_d/m_0/\%$	$\Omega_b/m_0/\%$
10	-3.4	60.1	-56.4	-15.7
21	-3.5	78.7	-78.4	-15.4
40	-3.4	87.4	-89.7	-16.5

值得注意的是, 在 10% 氧浓度条件下, 由氧吸附反应所引起的体系最终质量变化百分数为 60.1%, 相应的热分解反应的对应值稍低些, 为 56.4%; 当氧浓度升至 21% 时, 两者的值相当; 而在 40% 氧浓度条件下, 热分解反应的质量变化百分数高于氧吸附反应的(见表 3). 上述结果表明, 随着氧浓度的提高, 相同温度下更多的固相氧化产物参与了分解反应. 从化学反应的本质来说, 氧浓度的提高促进了煤结构内羧酸(COOH)等氧化产物的形成^[12,28,29], 相应的分解反应也因反应物的增多而加剧, 最终表现在固相氧化产物的热分解反应对体系质量变化贡献的份额明显提高. 这也与氧浓度提高引起的实验中氧化增重最大值的提升和对应温度的前移现象密切相关.

图 8 呈现的是不同氧浓度条件下, 由直接的“burn-off”反应所导致的体系质量变化百分数随温度的变化情况. 可见, 随着氧浓度的提高, 由“burn-off”反应所导致的质量变化量逐渐增加, 并且反应显现的起始温度亦有所降低^[12]. 但是, 与氧吸附和热分解反应相比, 因“burn-off”反应引起固体质量的变化受氧浓度的影响要弱些. 氧气作为“burn-off”反应的主要反应物, 其浓度的增加势必能够促进反应的进行. 然而, 由于体系中参与“burn-off”反应煤样的质量份额较少(见图 4), 氧浓度的影响也相应地被弱化了. 此外, 接近 400 °C 时, 10% 氧浓度条件下质量份额的变化幅度稍高于空气条件下的结果, 可归结为仪器的测量误差所导致的稍许偏离.

形成上述现象的另一个原因是运用本项技术进行动力学解析时所选定的质量对温度数据的范围. 现有的认识表明^[10-12], 在热重测试系统中, 随着温度的提升煤热氧化过程经历了水分析出、质量增加、煤体显著受热分解和以直接的“burn-off”反应主导的四个阶段. 400℃前样品的质量变化受直接的“burn-off”反应的影响较小, 这势必会反映在解析出的结果里. 可以推测, 如果拟合数据包括体系进入高温反应阶段(即煤燃烧阶段)时的测试结果, 相应的拟合结果会较大程度上显现出直接的“burn-off”反应的贡献, 氧浓度对该反应的影响也会更显著.

由图 3 可知, 拟合结果中除水分析出过程外, 其它各个反应的活化能随着氧浓度的增加均呈现微弱的下降趋势. 理论上讲, 反应的活化能是不受反应物浓度影响的. 上述现象的发生主要是由于煤的低中温氧化过程非常复杂, 涉及一系列不同类型的化学反应, 而所提出的平行竞争反应模型为简化了的模型, 并不能囊括所有的反应. 氧浓度的改变实际上会影响到煤热氧化过程中的某些中间反应, 从而引起简化了的反应模型中对应反应表观活化能的稍许变化.

综上, 氧浓度的变化对水分析出无明显影响. 随着氧浓度的提高, 主导煤低中温氧化过程的氧吸附反应和固相氧化产物分解的反应均被加强, 并由此引起氧化增重最大值所对应的温度前移. 由于直接的“burn-off”反应并非所涉温度段氧化过程中的控制反应, 相应的氧浓度的影响也并不显著. 这些认识在表 3 的结果中也有直观展示.

3 结论

提出了煤氧化反应模型, 将煤低中温氧化过程简化为 3 个平行的竞争反应, 即水分析出、氧吸附和形成固相氧化产物分解的反应以及直接的“burn-off”反应, 并根据该模型成功实现了对实验数据进行整个过程上的最小二乘法拟合. 拟合出的 TG 和 DTG 曲线高度贴近实验结果, 解析出的对应反应活化能结果合理, 证明了模型和解析技术的可靠性.

煤低中温氧化过程中的质量变化是多个主要反应综合作用的结果. 其中, 氧吸附以及固相氧化产物的分解反应扮演重要角色. 在所涉的温度范围里, 直接的“burn-off”反应对煤样质量变化的影响则相对较小.

解析结果进一步表明, 氧浓度的变化对水分析出过程无明显影响. 随着氧浓度的提高, 氧吸附反应被加强, 接下来的固相氧化产物分解反应也明显加强, 由此引起煤体到达其质量增加最大值的温度提前. 直接的

“burn-off”反应由于对煤氧化增重现象贡献较小, 相应地受氧浓度的影响并不显著.

References

- Wang, H.-H.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2003**, 29, 487.
- You, W.-S.; Qi, Z.-L. *Saf. Coal Mines* **2006**, 12, 16 (in Chinese).
(尤文顺, 亓中立, 煤矿安全, **2006**, 12, 16.)
- Clemens, A. H.; Matheson, T. W.; Rogers, D. E. *Fuel* **1991**, 70, 215.
- Krishnaswamy, S. K.; Gunn, R. D.; Agarwal, P. K. *Fuel* **1996**, 75, 344.
- Sondreal, E. A.; Ellman, R. C. RI 7887, *US Bureau of Mines*, **1974**.
- Wang, H.-H.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M. *Combust. Flame* **2002**, 131, 452.
- Kam, A. Y.; Hixson, A. N.; Perlmutter, D. D. *Chem. Eng. Sci.* **1976**, 31, 821.
- Kam, A. Y.; Hixson, A. N.; Perlmutter, D. D. *Chem. Eng. Sci.* **1976**, 31, 815.
- Crelling, J. C.; Hippo, E. J.; Woerner, B. A.; West, D. P. *Fuel* **1992**, 71, 151.
- He, Q.-L.; Wang, D.-M. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing* **2006**, 28, 1 (in Chinese).
(何启林, 王德明, 北京科技大学学报, **2006**, 28, 1.)
- Lu, W.-D.; Wang, J.-R.; Deng, C.-B.; Shan, Y.-F.; Hong, L.; Deng, H.-Z. *Expr. Inf. Min. Ind.* **2007**, 462, 45 (in Chinese).
(陆卫东, 王继仁, 邓存宝, 单亚飞, 洪林, 邓汉中, 矿业快报, **2007**, 462, 45.)
- Zhan, J. *Ph.D. Dissertation*, University of Science and Technology of China, Hefei, **2012** (in Chinese).
(战婧, 博士论文, 中国科学技术大学, 合肥, **2012**.)
- Wu, Y.-W.; Dollimore, D. *Thermochim. Acta* **1998**, 324, 49.
- Manyà, J. J.; Velo, E.; Puigjaner, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 434.
- Hu, S.; Jess, A.; Xu, M.-H. *Fuel* **2007**, 86, 2778.
- Barneto, A. G.; Carmona, J. A.; Alfonso, J. E.; Alcaide, L. *J. Bioresour. Technol.* **2009**, 100, 3963.
- Caballero, J. A.; Font, R.; Marcilla, A.; Conesa, J. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 806.
- Abhari, R.; Isaacs, L. L. *Energy Fuels* **1990**, 4, 448.
- Brady, M. E.; Burnett, M. G.; Galwey, A. K. *Fuel* **1994**, 73, 1343.
- Wang, H.-H. *Energy Fuels* **2007**, 21, 3070.
- Kuchta, J. M.; Rowe, V. R.; Burgess, D. S. RI 8474, *US Bureau of Mines*, **1980**.
- Smith, A. C.; Lazzara, C. P. RI 9079, *US Bureau of Mines*, **1987**.
- Martin, R. R.; MacPhee, A. J.; Workinton, M.; Lindsay, E. *Fuel* **1989**, 68, 1077.
- Jones, J. C. *Fuel* **1997**, 76, 1169.

-
25	Kaji, R.; Hishinuma, Y.; Nakamura, Y. <i>Fuel</i> 1985 , <i>64</i> , 297.	28	Petersen, H. I.; Rosenberg, P.; Nytoft, H. P. <i>Int. J. Coal Geol.</i> 2008 , <i>74</i> , 93.
26	Kelemen, S. R.; Freund, H. <i>Energy Fuels</i> 1990 , <i>4</i> , 165.		
27	Wang, H.-H.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M. <i>Fuel</i> 2002 , <i>81</i> , 1913.	29	Kidena, K.; Adachi, R.; Murata, S.; Nomura, M. <i>Fuel</i> 2008 , <i>87</i> , 388.

(A1111093 Zhao, C.)