



移动扫码阅读

王小令,王绍清,陈昊,等.不同镜惰比低阶煤燃烧特性及动力学分析[J].煤炭科学技术,2023,51(9):302-309.

WANG Xiaoling, WANG Shaoqing, CHEN Hao, *et al.* The combustion characteristics and kinetic analysis of low-rank coals with different vitrinite/inertinite ratio[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(9): 302-309.

不同镜惰比低阶煤燃烧特性及动力学分析

王小令,王绍清,陈昊,赵云刚,沙吉顿,邓金松
(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘要:为解释显微组分对低阶煤燃烧特性的影响,以一系列不同镜惰比低阶煤为研究对象,利用热重-质谱-差热(TG-MS-DTA)联用技术,研究了样品在空气气氛下的燃烧特性、热量变化过程以及气体逸出行为。结果表明:煤的显微组分含量对煤燃烧达到最大反应速率时的温度影响不大,但对反应最大速率的大小有影响,富惰质组煤燃烧的反应最大速率更大。同时,煤中较多矿物使得反应达到最大速率时温度更高。燃烧过程呈现出明显的两个阶段,第一阶段(400 °C 之前)缓慢放热,对应脱挥发分过程,第二阶段(400 °C 之后)快速放热,对应固定碳燃烧过程,燃烧放热特征呈现出缓慢到快速放热的转变。不同镜惰比煤在燃烧过程中主要释放 CO₂、CO、H₂O 等气体,但释放的相对含量不同,脱挥发分阶段,有较少的 CO₂、CO 气体释放, H₂O 的释放相对量较多。而在固定碳燃烧阶段, CO₂ 大量释放, CO 释放量略低, H₂O 最少。其中,富惰质组煤在燃烧过程中释放相对更多的 CO₂,在相同条件下,燃烧更加充分。此外,还借助 Coats-Redfern 积分法对煤燃烧过程进行动力学计算,得到随着镜惰比含量减小,反应活化能增加的趋势,但这并不影响富惰质组煤在固定碳燃烧阶段能快速燃烧的特性,这可能是由于惰质组中大量丝质体形成的细胞胞腔结构,增大了与 O₂ 的接触面积,燃烧反应充分。

关键词:低阶煤;燃烧行为;动力学;不同镜惰比;热重-质谱-差热

中图分类号: TQ533 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2023)09-0302-08

The combustion characteristics and kinetic analysis of low-rank coals with different vitrinite/inertinite ratio

WANG Xiaoling, WANG Shaoqing, CHEN Hao, ZHAO Yungang, SHA Jidun, DENG Jinsong

(School of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: To explain the effect of maceral composition on the combustion characteristics of coal, a series of low-rank coals with different vitrinite/inertinite ratio were collected as the research object, and the combustion characteristics, heat change process and gas escape behavior of the samples under air atmosphere were investigated using thermoanalytical methods (TG-MS-DTA). The results show that the maceral content has little effect on the temperature of the maximum reaction rate. However, it has an effect on the value of the maximum reaction rate, and the maximum reaction rate of the inertinite-rich coal is larger. Meanwhile, higher minerals in coal allow the reaction to reach its maximum rate at a higher temperature. The combustion process shows two obvious stages. The first stage (before 400 °C) is exothermic slowly, corresponding to the devolatilization process, and the second stage (after 400 °C) is exothermic rapidly, corresponding to the fixed-carbon combustion process. The exothermic characteristics of coal combustion show a slow to fast exothermic transition. Coal with different vitrinite/inertinite ratio mainly release CO₂, CO, H₂O during the combustion process, however, the relative content of the released gas is different. In the devolatilization stage, there is less CO₂ and CO released, while more H₂O release. In the fixed-carbon combustion stage, a large amount of CO₂ is released, the amount of CO released is slightly lower, and H₂O is the lowest. Among them, the inertinite-rich coal releases relatively more CO₂ during the combustion process and burns more completely under the same conditions. In ad-

收稿日期: 2022-05-28 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.12438/cst.2021-1477

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42030807); 山西省重点研发计划资助项目(201903D321084)

作者简介: 王小令(1994—), 男, 重庆梁平人, 博士研究生。E-mail: 1021736917@qq.com

通讯作者: 王绍清(1979—), 男, 辽宁朝阳人, 教授, 博士。E-mail: wangzq@cumtb.edu.cn

dition, the kinetic calculation of the coal combustion process is carried out with the Coats-Redfern method, and the trend of reaction activation energy increases as the vitrinite/inertinite ratio decreases. However, it does not affect the inertinite-rich coal in the fixed-carbon combustion stage. The ability to burn rapidly may be due to the cell lumen structure formed by a large number of fusinites, which enlarges the contact area between the surface of coal particles and O_2 , and the combustion reaction is sufficient.

Key words: low-rank coal; combustion behavior; kinetics; different Vitrinite/Inertinite ratio; TG-MS-DTA

0 引言

煤是世界上最丰富的化石燃料资源,特别是针对我国富煤、贫油、少气的基本国情,煤炭资源发挥了举足轻重的作用。其中,煤最广泛的用途为燃煤发电,尤其是低阶煤的燃烧。目前各地方“拉闸限电”的背后,无一不体现燃煤发电的重要性^[1]。在煤燃烧过程中,外在操作条件如压力、温度、升温速率、氧气浓度和粒径对煤的燃烧特性及其动力学参数有显著影响^[2-3];同时,内在因素诸如不同显微组分在煤中的分布,矿物与煤大分子结合的方式,以及煤的变质程度的变化,在很大程度上控制着煤的性质,从而影响煤的燃烧行为^[4-5]。然而,基于煤本身的复杂性及其非均质性的特点^[6],使得从单一变量考虑煤燃烧的控制因素充满挑战。

热重分析(TGA)是一种广泛用于表征煤在燃烧过程中热分解的技术^[7-11]。通过控制燃烧所需的外界条件以及样品选择能进行针对性研究,同时,热重分析方法还能联用红外光谱、质谱、差热分析仪等。据此,借助热重分析方法国内外学者对煤燃烧展开了大量的研究工作;YONG等^[12]利用热重分析技术对不同煤阶煤燃烧特性研究,表明无烟煤的着火温度较高。何翔等^[13]通过热重红外联用技术同样对比了不同变质程度煤的燃烧特性,发现褐煤的各方面燃烧特性指数最好。LIU等^[14]借助热重-红外联用技术研究了低氧浓度下烟煤的燃烧行为,结果表明降低氧浓度导致煤的表观反应速率下降。文虎等^[15]通过控制氧气体积分数和升温速率两个变量对弱黏煤燃烧特性进行研究,结果表明,改变氧气体积分数和升温速率对煤的着火温度影响不大,主要对煤的燃烧阶段产生影响,但氧气体积分数对于燃烧的影响

更大。赵云鹏等^[16]基于热重分析仪研究内在矿物质对不同还原程度煤显微组分半焦燃烧反应性的影响,表明内在矿物质降低了镜质组半焦的起燃温度,但对惰质组半焦燃烧有明显抑制作用。然而,煤显微组分燃烧的研究被较少关注,类脂组由于其较高的挥发分与氢含量,在煤燃烧过程能起到稳定火焰的作用^[17]。与煤热解行为不同,煤中镜质组与惰质组对于燃烧行为的影响存在争议,如CAI等^[18]研究表明煤燃烧的反应活性随惰质组含量的增大而增加,在碳含量相近的情况下,惰质组比镜质组反应性更强。CHOUDHURY等^[19]利用富惰质组分的半焦形态数据进一步证实了惰质组的反应活性,具有良好的燃烧性能。这与ROBERTS等^[20]得到的镜质组反应性高于惰质组的结论相悖。

据此,为厘清煤显微组分的燃烧行为,本文从选取的3个不同镜质比低阶煤入手,利用TG-MS-DTA联用方法,研究一系列不同镜质比煤的燃烧特性、热量变化及其气体释放行为。此外,还借助Coats-Redfern积分法对煤燃烧过程进行动力学计算,对比反应活化能,深入探讨显微组分对煤燃烧过程的热行为特征,同时还考虑了矿物对燃烧的影响。

1 试验与方法

1.1 样品及煤质分析

煤样分别采自山西省宝德县赵家庄、马蹄罕、豆塔村散装块煤,以村庄名分别编号为ZJZ、MTH和DT。煤质分析包括工业分析、元素分析和煤灰成分分析,以及最大镜质组反射率测定、煤岩显微组分定量信息见表1^[21]。在500倍油浸反射光下对显微组分进行识别与采集,可观察到ZJZ煤中大量的丝质体组分,其中含有不同形态的细胞胞腔结构(图1)。

表1 煤样煤岩组分分析、工业分析、元素分析^[21]

Table 1 Petrological, proximate and ultimate analysis of coal samples^[21]

样品	煤岩分析(体积分数)/%				V/I	工业分析/%			R_o /%	元素分析/%				
	镜质组	惰质组	类脂组	矿物		M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}		C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}^*	N_{daf}	$S_{1,d}$
ZJZ	8.8	88.8	0.4	2	0.10	8.7	7.34	28.69	0.55	82.08	3.78	13.00	1.02	0.12
MTH	40.0	51.6	3.6	4.8	0.76	2.72	12.18	34.95	0.68	83.57	4.72	9.39	1.53	0.69
DT	62.0	35.2	0.4	2.4	1.76	7.3	2.85	38.43	0.47	79.68	4.72	14.12	1.25	0.22

注: R_o 为样品最大镜质组反射率; *为差减法计算。

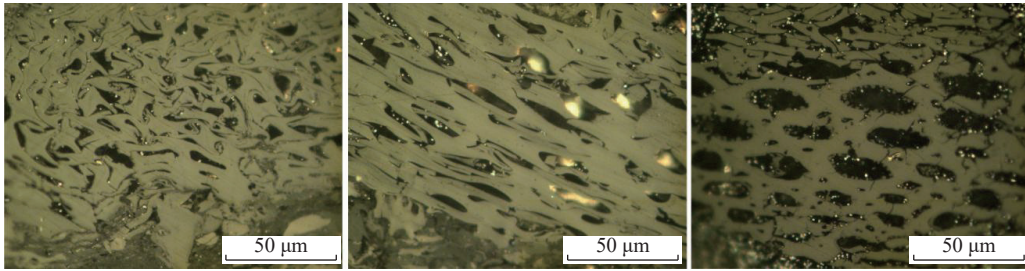


图1 赵家庄煤中丝质体光学显微镜照片

Fig.1 Optical microscope image of fusinite in ZJZ coal

ZJZ, MTH 和 DT 煤中镜质组与惰质组含量之比(V/I)由 0.1 增加到 1.76, 最大镜质组反射率在 0.47% ~ 0.68%, 为低煤阶烟煤^[21]。

1.2 X 射线衍射试验

采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪, Cu 靶, 波长为 0.154 06 nm, $K\alpha$ 辐射, 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 发射狭缝 1 mm, 接受狭缝 0.16 mm, 扫描角度范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$, 重点关注原煤矿物的种类。

1.3 热重-质谱-差热试验

采用 STA 449 F5/F3 Jupiter 型热重分析仪, 测试温度范围在 $30 \sim 1000^\circ\text{C}$, 升温速率 $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试气氛为空气, 通气流量为 $300 \text{ mL}/\text{min}$ 。热重逸出气体联用质谱在线监测, 热量变化联用差热分析仪同步记录下样品的吸放热损失量数据。

2 结果与讨论

2.1 样品 XRD 矿物鉴定

样品的有机结构在此前的研究中已报道, MTH 煤的 XRD 谱图显示较多的尖锐峰表明该样品中矿物含量丰富, 这也在之前 FTIR 结果中得到了证明^[21]。利用 MDI Jade 6 软件对不同镜质比煤的 XRD 图谱进行矿物 pdf 卡片比对, 结果如图 2 所示。其中, DT 煤中矿物以方解石、斜绿泥石、石英为主, MTH 煤以高岭石、勃姆石、方解石为主, ZJZ 煤以高岭石与石英为主。与其灰成分分析得到的数据吻合, 其中 DT 煤灰中 CaO 含量大于 15%, 可归于高钙煤^[21]。

2.2 样品的燃烧特性参数分析

图 3 为不同镜质比煤燃烧的 TG-DTG 曲线, 通过热重曲线计算的主要燃烧特性参数来表征煤样的热行为, 计算方法与文献^[10-11, 22]相同, 其中, 着火温度(T_i)表示样品开始燃烧的最低温度; 最大燃烧速率温度(T_p)表示燃烧过程中反应最激烈时的温度, 即最大质量损失温度; 燃尽温度(T_f)表示反应完成时的温度, 其剩余质量与灰分有关。图 3a 为不同镜质比煤

的 TG 曲线, 可以看到, 样品的失重量 ZJZ 煤最多, DT 煤其次, MTH 煤最少。其中, MTH 煤失重量最少可归因于其最高的灰分产率。然而, DT 煤中灰分最小, 其燃烧失重量却少于 ZJZ 煤, 可能原因在于 DT 煤矿物中含有相对较多的 CaCO_3 , 热分解吸热

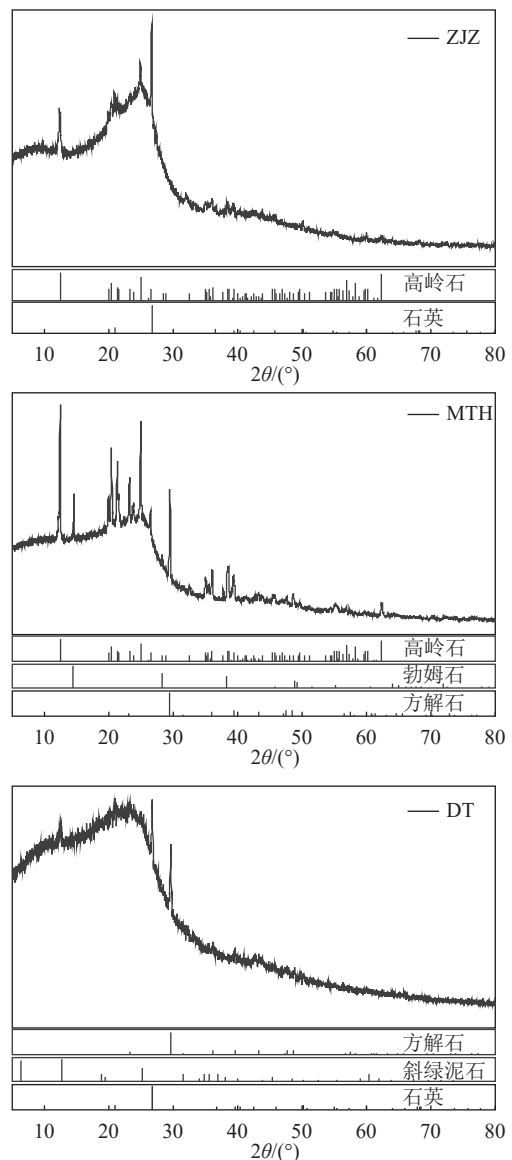


图2 XRD 图谱分析

Fig.2 XRD spectra analysis

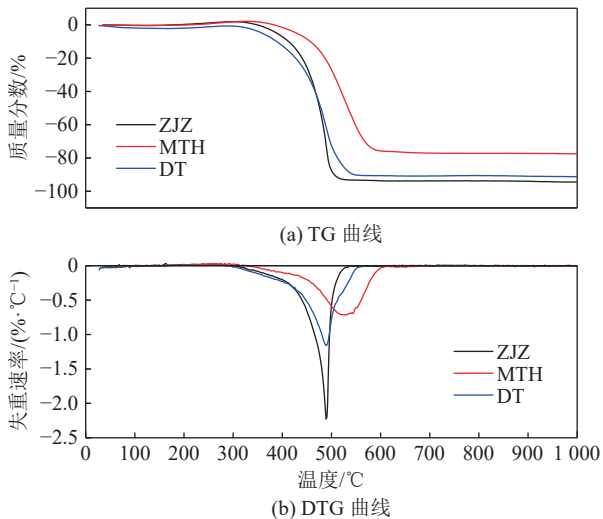


图3 不同镜惰比煤燃烧 TG 与 DTG 曲线

Fig.3 TG and DTG curves of coal combustion with different vitrinite/inertinite ratio

不利于煤的燃烧,能抑制煤粉的燃烧过程^[23]。图3b为不同镜惰比煤的DTG曲线,可以看到,所有样品均在300℃左右开始反应,脱挥发分阶段开始。随着温度进一步升高,反应速率也快速增加,这可归因于高温下,特别是在400~600℃时,煤中会出现大量渗流孔裂隙,使得氧气能快速与煤表面反应^[24]。在489.4、490.0、526.2℃时,ZJZ、DT与MTH煤分别达到最大反应速率。其中,ZJZ与DT煤的最大反应速率温度几乎一致,而MTH煤的最大反应速率温度明显向高温移动,且在最大反应速率温度时,MTH煤的最大反应速率明显最低,表明矿物对煤燃烧产生了明显抑制作用,使得需要更高的温度来达到反应峰值。值得注意的是,尽管ZJZ与DT煤有着几乎接近的最大反应速率温度,然而在此时的速率却大有差异,表2为计算得到的样品燃烧特征参数,ZJZ煤的最大燃烧速率 R_{max} 几乎为DT煤的2倍,表明富惰质组煤较强的燃烧反应性。此外,富惰质组ZJZ煤有较高的着火温度,反应温度区间窄,最大燃烧速率高,燃尽温度较低。而与之不同的是,富镜质组DT煤有较低的着火温度,这与其挥发分含量较高有关。最大燃烧速率低于富惰质组ZJZ煤,而燃尽温度略高于ZJZ煤。MTH煤中镜质组与惰质组含量之比介于ZJZ煤与DT煤之间,但其热失重特征变化明显不是介于二者之间的。MTH煤在燃烧过程中,其着火温度后移,达到最大燃烧速率时的温度后移,最大燃烧速率减小。因此,矿物对煤燃烧的影响大于其本身显微组分的差异。此外,MTH煤燃尽温度远大于ZJZ煤、DT煤,其原因可能与灰分产率较高有关,实际上,较高含量的灰分会导致煤表面

孔隙堵塞,或者煤颗粒被煤灰包裹,从而使燃尽温度升高。

表2 不同镜惰比煤的燃烧特征参数

Table 2 Characteristic parameters of coal combustion with different vitrinite/inertinite ratio

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$R_{max}/(\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
ZJZ	457.3	489.4	499.2	2.23
MTH	461	526.4	572.3	0.71
DT	437	490	514.9	1.16

2.3 样品差热分析

图4为不同镜惰比煤燃烧过程的DTA曲线,对于所给出的样品,都包含一个肩峰与一个主峰。前者归属为脱挥发分过程产生的放热峰,挥发性物质开始着火,为反应第一阶段。在400℃以后,随着温度进一步增加,热量大量释放,为反应第二阶段。在486℃时,ZJZ、DT煤达到峰值,而MTH煤在523℃达到峰值,这与最大释放速率温度的规律一致。在峰值温度时,煤颗粒表面与空气中氧气剧烈反应,此前由于初始阶段挥发性物质的释放,导致煤基质中出现大量孔隙,因此空气中的氧气得以到达内部颗粒表面^[24]。根据DTA曲线特征,可确定煤样着火机理类型^[12],所有样品均发生不均匀着火。尤其是在第二阶段,与煤在其他惰性气体的加热过程不同,煤在空气中分解更快,主要为大分子骨架中C与O₂的反应,大量挥发性气体如CO、CO₂在此释放。第一阶段(400℃之前)时,DT、MTH、ZJZ煤的放热相对含量大小依次减少,表明挥发分在此阶段起主导作用,矿物含量影响不大。而在第二阶段(400℃之后),由于MTH煤含有较多的矿物(图2),含有结晶水的矿物在脱水过程中往往会吸收热量,抑制煤燃烧过程,例如勃姆石一般在500℃左右失去结晶水

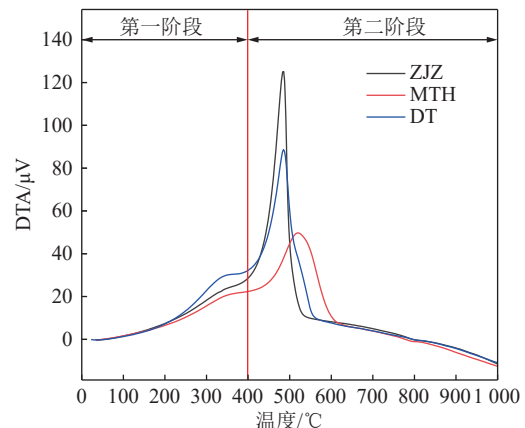


图4 不同镜惰比煤燃烧过程的DTA曲线

Fig.4 DTA curves of coal combustion with different vitrinite/inertinite ratio

转化成不同形式的氧化铝^[25]。MTH煤镜质组、惰质组含量虽然在DT与ZJZ煤之间,其最大放热温度峰值滞后于DT煤、ZJZ煤,而DT煤与ZJZ煤的最大放热温度峰值同样一致,显微组分同样与煤燃烧中最大放热温度无关。差热实验结果,进一步吻合了之前TG/DTG得到的结论。随着进一步升温,MTH煤在800℃左右处观察到微弱的吸热峰,可能原因是由于方解石受热分解成CaO和CO₂吸热导致。

2.4 样品燃烧小分子物质释放特征

图5为不同镜惰比煤燃烧过程中检测到的质谱(m/z : 1~60)数据,检测到的主要气体有CO₂、CO、H₂O等,还有极少量含N、S气体,此处未做讨论。对所有样品而言,CO₂的释放量最大,其次为CO、H₂O。对比不同镜惰比煤样的3种气体释放量(图6),在第一阶段(小于400℃之前),CO₂、CO释放的相对含量较少,而H₂O释放量较多。与之相反的是,第二阶段(400℃之后)释放大量的CO₂、CO,脱挥发分之后,大量O₂进入到煤基质表面参与反应。对比3个煤样气体总释放量与释放温度区间可以看出,富镜质组DT煤释放CO₂、CO量略多于富惰质组ZJZ煤,释放温度区间大,但MTH煤的释放终温大于DT、ZJZ煤,同样反映出矿物对其燃烧反应性的影响。与CO₂和CO的释放规律不同,H₂O的释放行为呈现出明显的双峰分布的特征。具有明显的阶段性,在脱挥发分阶段,H₂O的释放量呈现出随着镜惰比增加而增加,而在固定碳燃烧阶段,DT煤与ZJZ煤几乎一致,且释放量多于MTH煤,终温小于MTH煤。

为了进一步探明不同镜惰比煤燃烧的气体释放规律,在固定碳燃烧阶段选择最大释放速率温度下,利用质谱信号强度来反映气体逸出含量。图7显示了不同镜惰比煤在最大释放速率温度下质谱信号强度,即在反应最剧烈时,可计算CO₂与CO信号强度的比来反映煤颗粒基质与O₂燃烧反应情况。ZJZ、

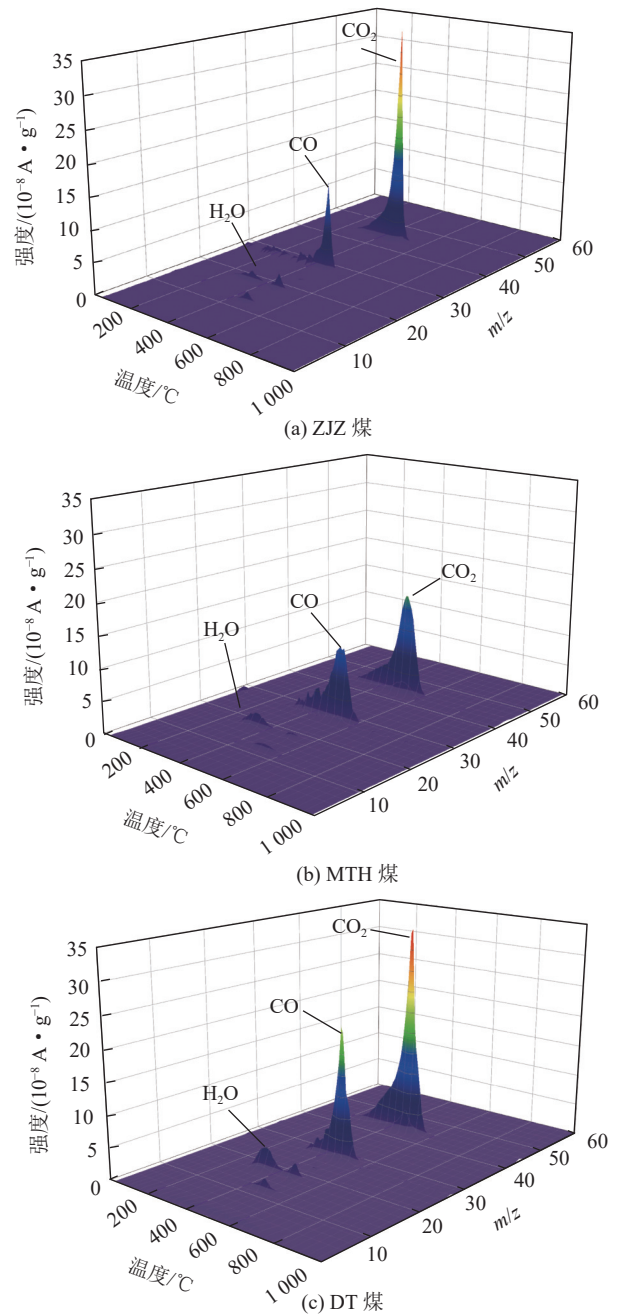


图5 不同镜惰比煤燃烧过程中气体释放质谱
Fig.5 Mass spectrometry of coal combustion with different vitrinite/inertinite ratio

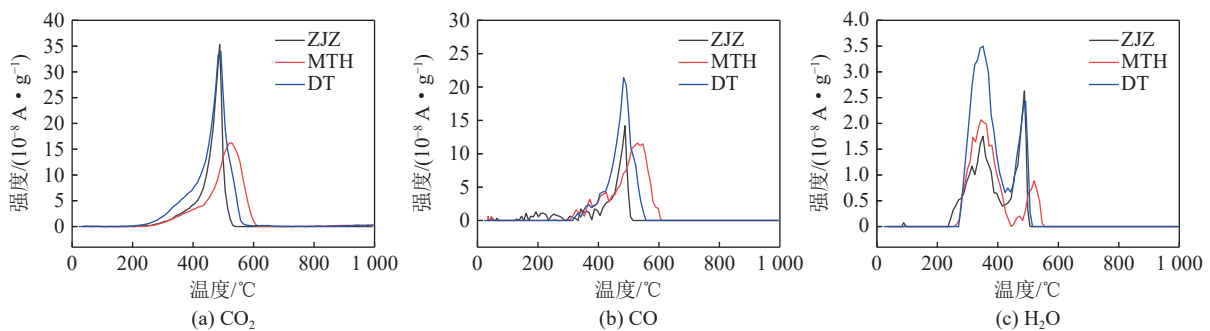


图6 不同镜惰比煤燃烧释放的3种主要气体

Fig.6 Three main released gases of coal combustion with different vitrinite/inertinite ratio

MTH 与 DT 煤在最大释放速率温度下, 得到的 CO₂ 与 CO 强度的比分别为 3.02、1.40、1.67。由此看出尽管 ZJZ 煤在燃烧过程中释放 CO₂ 的含量低于 DT 煤, 但 ZJZ 释放更低的 CO 量。可能的因素在于脱挥发分后, 富惰质组 ZJZ 煤中大量丝质体形成的细胞腔结构, 使得煤颗粒表面与 O₂ 的接触面积扩大, 燃烧反应充分。这也能进一步解释富惰质组 ZJZ 煤较强的燃烧反应性, 与 TG-DTA 曲线得到的结果一致。MTH 煤生成的 CO 含量相对最多, 表明随着温度的升高, 在脱挥发分之后, 煤中较多的矿物充填了煤基质中微小孔隙, 阻碍了 O₂ 进一步与煤基质表面接触进而充分燃烧。同时, 较多的矿物也会增加煤颗粒的平均密度, 降低煤颗粒的总孔隙率和比表面积^[26]。

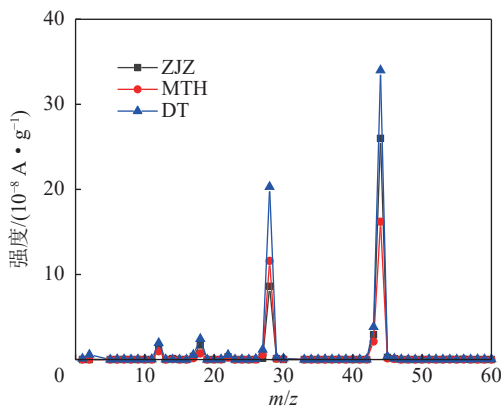


图 7 不同镜惰比煤在最大反应速率温度下质谱信号强度
Fig.7 Mass spectrum signal intensity of coal with different vitrinite/inertinite ratio at maximum reaction rate temperature

2.5 燃烧动力学分析

由于热重实验采用的是程序升温法(非等温), 可假定分解速率等同于挥发物释放速率, 式(1)为动力学基本方程。

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

式中: α 为转化率; $f(\alpha)$ 为动力学反应机理函数; k 为反应速率常数, 式(2)为 Arrhenius 方程。

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

式中: A 为指前因子; E 为表观活化能, kJ/mol; R 为气体常数, 取 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度。其中表观活化能是发生化学反应所需要的最小能量, 是反应的固有属性, 即活化能越小反应越容易发生。根据 Arrhenius 的观点, 在热作用下, 不是所有分子间的碰撞都会发生化学反应, 只有满足“活化分子”之间的有效碰撞, 从而达到破坏分子间作用力, 其中有效碰撞次数用指前因子 A 表示, A 越大, 分子间发

生有效碰撞的频率越高, 反应速率越大。

根据 TG 曲线可求得转化率 α , 即:

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (3)$$

式中: W_0 为样品起始质量; W_∞ 为样品反应结束质量。这里考虑用不同温度下样品质量损失百分比与最终反应结束时样品质量损失比的比值来计算不同温度下的转化率。

对于非等温单速率体系, 本文采用 Coats-Redfern 积分法对 TG 曲线进行动力学分析, 设

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

$$T = T_0 + \beta t, \quad \beta = dT/dt \quad (5)$$

式中: β 为升温速率。

将式(2)、式(4)、式(5)代入式(1)积分得:

$$\ln \left| \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right| = \ln \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (n = 1) \quad (6)$$

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n)T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1) \quad (7)$$

这里使用式(6), 假设为一级反应, 即 $n=1$, 由于 E 值很大, 故 $2RT/E$ 项可近似于取 0, 因此可简化为

$$\ln \left| \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right| = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

以 $\ln \left| \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right| - 1/T$ 作图, 然后进行线性拟合, 可近似得到样品的反应活化能 E 。为了保证样品的对比性, 均取转化率 10% 与 90% 所对应的温度区间来分析样品燃烧的反应动力学。图 8 为不同煤样得到的燃烧 Arrhenius 图, 线性拟合度均在 0.97 以上, 表明符合一级反应动力学方程。

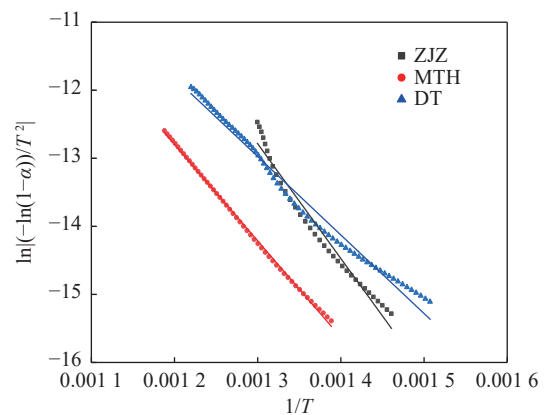


图 8 基于 Coats-Redfern 积分法得到的煤燃烧 Arrhenius 图
Fig.8 Arrhenius diagram of coal combustion based on Coats-Redfern

表 3 为计算得到的煤燃烧动力学参数, 转化率由 10% ~ 90% 所对应的温度区间上看, 与 DT 煤相

比, ZJZ 煤的温度范围(411.4 ~ 496.3 °C)更窄, 反应更快, MTH 煤有着更高的反应温度及更宽的区间范围。表观活化能随着镜惰比增加而减少, 表明富镜质组煤 DT 煤更容易燃烧, 这与得到的着火性能趋势大体一致, 表观活化能、着火性能与煤中镜质组含量有关。同时, ZJZ 煤在燃烧反应过程中, 指前因子相

对更大, 表明富惰质组煤在燃烧过程中分子间发生有效碰撞的频率较高, 反应速率较快。值得探究的是, 表观活化能较大的 ZJZ 煤, 在燃烧过程中却有着最大的燃烧速率, 这似乎与活化能越大, 反应性越差这一基本认识相悖。反应活化能越大, 温度对反应的过程影响更大, 显著地加快了反应速率^[27]。

表3 不同镜惰比煤燃烧动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of coal combustion with different vitrinite/inertinite ratio

样品	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	方程	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	R^2
ZJZ	411.4	496.3	$y=-16870x+9.1452$	140.3	2.37×10^9	0.9707
MTH	447.0	568.7	$y=-14179x+4.2197$	117.9	1.45×10^7	0.9988
DT	385.4	517.0	$y=-11535x+2.0218$	95.9	1.31×10^6	0.9844

3 结 论

1)富镜质组 DT 煤有较低的着火温度以及活化能, 表明着火燃烧特性较好。煤的显微组分含量不影响煤燃烧达到最大反应速率时的温度, 但富惰质组 ZJZ 煤的最大反应速率更大。此外, MTH 煤中较多矿物使得反应达到最大速率时温度更高, 表明矿物对燃烧有抑制作用。

2)不同镜惰比煤 DTA 曲线均显示 2 个放热峰, 对应燃烧过程的脱挥发分与固定碳燃烧阶段, 放热特征呈现出缓慢放热到快速放热的转变。燃烧过程中主要释放 CO_2 、 CO 、 H_2O 等气体, 但释放的相对含量不同, 脱挥发分阶段, 有较少的 CO_2 、 CO 气体释放, H_2O 的释放相对量较多。而在固定碳燃烧阶段, CO_2 大量释放, CO 释放量略低, H_2O 最少。

3)富惰质组 ZJZ 煤尽管有着较高的着火点以及较大的活化能, 但在固定碳燃烧阶段能快速燃烧, 归因于组分中大量丝质体形成的细胞胞腔结构, 使得煤颗粒表面与 O_2 的接触面积扩大。此外, 煤样燃烧效果还体现在 CO_2 与 CO 的释放量上, 富惰质组 ZJZ 煤在燃烧过程中释放相对更多的 CO_2 , 在相同条件下, 燃烧更加充分。

参考文献(References):

[1] 李富兵, 樊大磊, 王宗礼, 等. “双碳”目标下“拉闸限电”引发的中国能源供给的思考[J]. 中国矿业, 2021, 30(10): 1-6.
LI Fubing, FAN Dalei, WANG Zongli, *et al.* Thoughts on China's energy supply caused by “power rationing” under the goal of “carbon peak and neutrality” [J]. China Mining Magazine, 2021, 30(10): 1-6.

[2] 雷 鸣, 黄星智, 王春波. O_2/CO_2 气氛下 CO_2 和 H_2O 气化反应对煤及煤焦燃烧特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(12): 1420-1426.

LEI Ming, HUANG Xingzhi, WANG Chunbo. Effect of CO_2 and H_2O gasification on the combustion characteristics of coal and char under O_2/CO_2 atmosphere [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(12): 1420-1426.

[3] 胡海华, 段伦博, 陈晓平, 等. 增压 O_2/CO_2 气氛下煤燃烧特性实验研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(4): 408-413.
HU Haihua, DUAN Lunbo, CHEN Xiaoping, *et al.* Experimental investigation on pressurized coal combustion characteristics under O_2/CO_2 atmosphere [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(4): 408-413.

[4] SU S, POHL J H, HOLCOMBE D. A proposed maceral index to predict combustion behavior of coal [J]. Fuel, 2001, 80(5): 699-706.

[5] QIU J R, LI F, ZHANG C G, *et al.* Mineral transformation during combustion of coal blends [J]. International Journal of Energy Research, 1999, 23(5): 453-463.

[6] 王小令, 李 霞, 曾凡桂, 等. 基于HRTEM的煤中不同聚集态结构表征[J]. 煤炭学报, 2020, 45(2): 749-756.
WANG Xiaoling, LI Xia, ZENG Fangui, *et al.* Characterization of different aggregate structures in coal based on HRTEM [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(2): 749-756.

[7] NIU S L, LU C M, HAN K H, *et al.* Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetic parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2009, 98(1): 267-274.

[8] OTERO M, GOMEZ X, GARCÍA A I, *et al.* Non-isothermal thermogravimetric analysis of the combustion of two different carbonaceous materials [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2008, 93(2): 619-626.

[9] 鲜晓红, 杜云贵, 张光辉. TG-DTG/DTA研究混煤的燃烧特性[J]. 煤炭转化, 2011, 34(3): 67-70.
XIAN Xiaohong, DU Yungui, ZHANG Guanghui. Combustion characteristics of coal blending by TG-DTG/DTA [J]. Coal Conversion, 2011, 34(3): 67-70.

[10] 聂其红, 孙绍增, 李争起, 等. 褐煤混煤燃烧特性的热重分析法研究[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(1): 72-76.
NIE Qihong, SUN Shaozeng, LI Zhengqi, *et al.* Thermogravimet-

- ric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2001, 7(1): 72–76.
- [11] 刘 倩, 钟文琪, 苏 伟, 等. 基于热重-质谱联用的煤粉富氧燃烧动力学及污染物生成特性[J]. *化工学报*, 2018, 69(1): 523–530.
LIU Qian, ZHONG Wenqi, SU Wei, *et al.* Oxy-coal combustion kinetics and formation characteristics of pollutants based on TG-MS analysis[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(1): 523–530.
- [12] YONG C, MORI S, PAN W P. Studying the mechanisms of ignition of coal particles by TG-DTA[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 275(1): 149–158.
- [13] 何 翔, 刘建忠, 杨雨濛, 等. 基于热重红外联用技术的不同煤种燃烧特性研究[J]. *热力发电*, 2016, 45(11): 29–35.
HE Xiang, LIU Jianzhong, YANG Yumeng, *et al.* Combustion characteristics of different coals based on TG-DSC-FTIR coupled technology[J]. *Thermal Power Generation*, 2016, 45(11): 29–35.
- [14] LIU L, WANG Z, CHE K, *et al.* Research on the release of gases during the bituminous coal combustion under low oxygen atmosphere by TG-FTIR[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2018, 91(3): 323–330.
- [15] 文 虎, 黄 遥, 张玉涛, 等. 氧气体积分数与升温速率对弱黏煤燃烧特性的影响[J]. *煤炭学报*, 2017, 42(9): 2362–2368.
WEN Hu, HUANG Yao, ZHANG Yutao, *et al.* Effects of oxygen concentration and heating rate on the characteristics of bituminous coal combustion[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(9): 2362–2368.
- [16] 赵云鹏, 胡浩权, 靳立军, 等. 矿物质对不同还原程度煤显微组分半焦燃烧特性影响[J]. *化工学报*, 2019, 70(8): 2946–2953.
ZHAO Yunpeng, HU Haoquan, JIN Lijun, *et al.* Effect of minerals on semi-coke combustion characteristics of maceral with different reducibility[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(8): 2946–2953.
- [17] VALENTIM B. Petrography of coal combustion char: A review[J]. *Fuel*, 2020, 277: 118271.
- [18] CAI H Y, MEGARITIS A, MESSENBLOCK R, *et al.* Pyrolysis of coal maceral concentrates under pf-combustion conditions (I): changes in volatile release and char combustibility as a function of rank[J]. *Fuel*, 1998, 77(12): 1273–1282.
- [19] CHOUDHURY N, BISWAS S, SARKAR P, *et al.* Influence of rank and macerals on the burnout behaviour of pulverized Indian coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 74(2): 145–153.
- [20] ROBERTS M J, EVERSON R C, NEOMAGUS H, *et al.* Influence of maceral composition on the structure, properties and behaviour of chars derived from South African coals[J]. *Fuel*, 2015, 142: 9–20.
- [21] 王小令, 王绍清, 陈 昊, 等. 不同镜惰比低阶煤的结构特征及其热解行为[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(5): 294–301.
WANG Xiaoling, WANG Shaoqing, CHEN Hao, *et al.* The structural characteristics and pyrolysis behavior of low-rank coal with different Vitrinite/Inertinite ratio[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(5): 294–301.
- [22] LI Q, ZHAO C, CHEN X, *et al.* Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1/2): 521–528.
- [23] 孔德文, 张建良, 林祥海, 等. 天然矿物添加剂对高炉喷吹煤粉燃烧特性的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(9): 1160–1165.
KONG Dewen, ZHANG Jianliang, LIN Xianghai, *et al.* Effects of the natural minerals on pulverized coal combustion characteristics[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011, 33(9): 1160–1165.
- [24] CAI Y D, LIU D M, LIU Z H, *et al.* Evolution of pore structure, submaceral composition and produced gases of two Chinese coals during thermal treatment[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 156: 298–309.
- [25] YEN F S, LO H S, WEN H L, *et al.* θ - to α -phase transformation subsystem induced by α -Al₂O₃-seeding in boehmite-derived nano-sized alumina powders[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 249(1/2): 283–293.
- [26] LU G Q, DO D D. A kinetic study of coal reject-derived char activation with CO₂, H₂O, and air[J]. *Carbon*, 1992, 30(1): 21–29.
- [27] 胡 英. 物理化学, 第6版[M]. 高等教育出版社, 2014.