DOI: 10.16452/j. cnki. sdkjzk. 2023.04.006

文章编号:1672-3767(2023)04-0052-08

# CO。对煤贫氧燃烧特性及动力学的影响研究

## 黄子君,苏贺涛,石景冬

(中国地质大学(北京)工程技术学院,北京100083)

摘 要:地下煤火通常处于多气共存条件下,CO2因其理化性质对煤贫氧燃烧特性有着重要的影响。本研究在 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下分别对补连塔煤和余吾煤进行了同步热分析,讨论了煤的特征参数和特性指数,利用 Coats-Redfern 积分法分析了 CO。体积分数对煤燃烧动力学的影响规律。结果表明,15% O。能够满足煤燃烧所需氧含 量,CO2的较高比热容使煤体燃烧蓄热能力提升,着火和燃烧更加稳定,综合燃烧性能显著提高。在整个热分解和燃 烧阶段,煤局部燃烧反应性升高,5% CO。和15% CO。分别对补连塔煤和余吾煤表面分子活化产生明显的抑制作用。 关键词:煤;贫氧燃烧;同步热分析;CO2;表观活化能 中图分类号:TD752 文献标志码:A

#### Study on effect of CO<sub>2</sub> on characteristics and kinetics of coal oxygen-lean combustion

HUANG Zijun, SU Hetao, SHI Jingdong

(College of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Underground coal fires are usually under the condition of multi-gas coexistence. CO2 has an important influence on oxygen-lean coal combustion characteristics due to its physical and chemical properties. In this paper, the simultaneous thermal analyses of Bulianta coal and Yuwu coal were carried out in the  $O_2/N_2/CO_2$  atmosphere respectively. The characteristic parameters and characteristic indexs of coal combustion were discussed. Coats-Redfern integral method was used to analyze the effect of CO<sub>2</sub> volume fraction on the combustion kinetics of coal. The results showed that, 15% O<sub>2</sub> could meet the oxygen content required for coal combustion, and the high specific heat of CO2 improved the heat storage capacity of coal combustion. The ignition and combustion of coal were more stable, and the comprehensive combustion performance was significantly improved. Throughout the thermal decomposition and combustion stages, the apparent activation energy required for coal oxygen-lean combustion increased, and 5% CO2 and 15% CO2 had the most obvious inhibitory effect on the surface molecular activation of Bulianta coal and Yuwu coal respectively.

Key words: coal; oxygen-lean combustion; simultaneous thermal analysis; CO<sub>2</sub>; apparent activation energy

地下煤火是指地下煤层或煤层露头在自然条件下或受人类活动影响与氧气接触后,从氧化自燃到剧烈 燃烧,形成一定规模并产生系列环境、生态影响的煤层燃烧现象[1]。地下煤火的空间演化实质上是一个传热 传质过程,地下煤层或煤层露头通过自然裂隙或采动裂隙形成的供氧通道与氧气接触后,发生氧化自燃产生 热量,并向周围煤层传递,形成产热-传热-产热循环,推进地下煤火在空间上的扩展和蔓延<sup>22</sup>,其蔓延规律受 燃烧过程中的化学反应及气体供给情况的影响。煤燃烧环境中通常存在多种气体,包括 CO。、O。和 N。等, 反应条件较复杂[3-4]。受大体量可燃物、供氧通道狭小和供氧不足的影响,大部分煤火在氧气浓度低于空气

收稿日期:2022-04-23

**基金项目:**国家自然科学基金项目(52004257)

作者简介:黄子君(1998-),女,贵州兴义人,硕士研究生,主要从事煤火防治与防灭火材料的研究.

苏贺涛(1991-),男,安徽濉溪人,副教授,博士,主要从事煤火防治与热能利用研究,本文通信作者.

E-mail: h. su@cugb. edu. cn

的贫氧环境下进行<sup>[5]</sup>,CO2因其理化性质会对煤的燃烧特性及动力学过程造成一定影响<sup>[6-7]</sup>。

国内外学者针对 CO<sub>2</sub> 对煤常规燃烧和富氧燃烧的影响进行了大量研究。Cahyadi 等<sup>[8]</sup>发现在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 环境中,煤贫氧燃烧存在"着火延迟"现象。Bu 等<sup>[9]</sup>利用流化床在 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 气氛中研究了单个煤 颗粒着火行为,发现当 O<sub>2</sub> 体积分数为 10%时,CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 气氛下的着火延迟时间远远大于 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 气氛。 Deng 等<sup>[10]</sup>利用煤自燃氧化和傅里叶变换红外光谱实验研究了石炭-二叠纪煤样品在 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 贫 氧气氛中的氧化特性和表观活化能变化,结果表明,O<sub>2</sub> 体积分数降低或在相同 O<sub>2</sub> 体积分数下 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气 氛转变为 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛,均会使 CO 产出和耗氧速率降低。

部分学者对  $N_2/CO_2/O_2$  和  $CO_2/O_2/H_2O$  混合气氛下的煤贫氧燃烧进行了研究。朱成成等<sup>[11]</sup>研究了  $O_2/N_2/CO_2$  气氛下煤粉和玉米秸秆的燃烧动力学特性,与空气气氛相比固定碳的燃烧峰分化条件更明显, 表观活化能的波动更大。Su 等<sup>[12]</sup>研究了干空气和  $O_2/N_2/CO_2$  两种气氛条件下煤贫氧燃烧特性及动力学 特征,与干空气相比, $O_2/N_2/CO_2$  气氛下的燃烧特性指数减小,燃尽率和活化能降低。Tolvanen 等<sup>[7]</sup>设计 了不同  $N_2/CO_2$  浓度比例的  $N_2/CO_2/O_2$  多气体贫氧环境,测试了  $CO_2$  对两种煤焦炭燃烧行为的影响,结果 表明,与  $N_2/O_2$  气氛相比, $CO_2/O_2$  气氛导致煤质量损失率和颗粒表面温度降低,同时  $CO_2$  与 C 之间的气 化反应和其自身分压也对煤燃烧产生影响。

由于地下受限空间内参与燃烧的氧气浓度低于正常大气,且普遍存在 CO<sub>2</sub> 和其他气体,因此,煤火通常 处于多气共存的贫氧燃烧状态。目前多数研究仍以常规燃烧和富氧燃烧下的燃烧特征参数及动力学特性为 主,多气体共存条件下 CO<sub>2</sub> 对煤贫氧燃烧特性和动力学特征的影响有待深入研究。本研究在不同 CO<sub>2</sub> 体 积分数的 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下分别对补连塔煤和余吾煤进行了同步热分析,研究了燃烧演化过程中的失重 速率、反应速率及放热量等燃烧特性参数的变化行为,探讨了两种煤的动力学参数分段特征。

### 1 实验部分

#### 1.1 煤样及实验设计

1.1.1 煤样

2种煤样分别来自补连塔煤矿和余吾煤矿,经研磨后筛选出粒径为 0.25~0.38 mm 的样品,在真空干燥箱中 30 ℃干燥 24 h。煤样元素分析及工业分析结果见表 1。

		Table 1	Proximate	analysis and	l ultimate ana	alysis of coal	samples		%
मेम उद्		工业	分析				元素分析		
) 10	$M_{ m ad}$	$A_{\rm ad}$	$V_{ m daf}$	$\mathrm{FC}_{\mathrm{ad}}$	C <sub>daf</sub>	$H_{\mathrm{daf}}$	$N_{\mathrm{daf}}$	$\mathbf{S}_{\mathrm{daf}}$	$O_{daf}$
补连塔	8.88	16.16	31.66	43.30	63.44	5.08	0.94	0.28	15.03
余吾	0.71	9.40	9.90	79.99	83.48	4.05	1.30	0.24	3.72

表1 煤的元素分析及工业分析

## 1.1.2 实验装置

实验系统由于空气瓶、氧气瓶、CO<sub>2</sub>瓶储存和供给煤贫氧燃烧的气氛气体,通过减压阀、稳压阀、稳流阀、压力表、流量传感器等与同步热分析仪相连,同步分析仪与计算机相连,借助数据采集器将测试数据储存于计算机。同步热分析仪型号为STA 449 F 5 Jupiter,仪器使用温度范围为−150~2 000 C,升降温速率可达 0.001~50 C/min,高速升温炉的最大线性升温速率为 1 000 C/min,仪器量程为 5 g,最大样品容量为 5 mL,热重分辨率在全量程内为 0.025 μg。

1.1.3 实验过程

将补连塔煤样和余吾煤样分别置于4种 CO<sub>2</sub>体积分数的气氛条件下进行数据采集。为确保煤样受气 均匀,气氛气体从2个入口通入容器,分别以20和50 mL/min 气体流量从容器中部、底部通入。实验条件 设置见表2。

Table 2Experimental conditions								
编号	气氛条件	煤样	质量/mg	加热速率/(℃/min)	加热范围/℃			
1	$15\%~\mathrm{O_2}$ , $85\%~\mathrm{N_2}$	补连塔煤	12.8					
2	$15\%~\mathrm{O_2}$ , 5% $\mathrm{CO_2}$ , 80% $\mathrm{N_2}$	补连塔煤	11.9					
3	$15\%~\mathrm{O_2}$ , $15\%~\mathrm{CO_2}$ , $70\%~\mathrm{N_2}$	补连塔煤	10.4	10				
4	$15\%$ $\mathrm{O}_2$ , $25\%$ $\mathrm{CO}_2$ , $60\%$ $\mathrm{N}_2$	补连塔煤	10.4		30~1 100			
5	$15\%~\mathrm{O_2}$ ,85 $\%~\mathrm{N_2}$	余吾煤	19.0	10				
6	$15\%~\mathrm{O_2}$ , 5% $\mathrm{CO_2}$ , 80% $\mathrm{N_2}$	余吾煤	12.4					
7	$15\%~\mathrm{O_2}$ , $15\%~\mathrm{CO_2}$ , $70\%~\mathrm{N_2}$	余吾煤	10.6					
8	15% O <sub>2</sub> ,25% CO <sub>2</sub> ,60% N <sub>2</sub>	余吾煤	10.1					

表 2 实验条件

#### 1.2 理论方法

1.2.1 动力学参数计算

煤的反应速率常数一般遵循 Arrhenius 定律<sup>[13]</sup>,对于非等温实验,基本动力学方程为:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta} \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad . \tag{1}$$

式中: $\alpha$ 为反应转化率, $\alpha = \frac{\omega_0 - \omega_t}{\omega_0 - \omega_\infty}$ ; $\omega_0, \omega_\infty, \omega_t$ 分别为样品初始质量、反应结束后最终固体质量、反应 t 时 刻样品质量,mg;T 为温度, $\mathbb{C}$ ;A 为指前因子,min<sup>-1</sup>; $\beta$  为升温速率,本研究升温速率固定为 10 K/min;E 为表观活化能,kJ/mol;R 为通用气体常数,8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; $f(\alpha)$ 为固体物质反应速率与转化率( $\alpha$ ) 之间所遵循的函数关系。

根据 Frank-Kameneskii 近似式,令

$$y = \frac{E}{RT}, P(y) = \frac{e^{-y}}{y^2}$$
 (2)

结合反应机理函数  $f(\alpha)$ 积分关系式,转化后得到:

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE}{\beta R} \int_{\infty}^{y} \frac{-\mathrm{e}^{-y}}{y^{2}} \mathrm{d}y = \frac{AE}{\beta R} \cdot P(y) \quad . \tag{3}$$

将式(2)代入式(3)中,导出 Coats-Redfern 积分法求解方程:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad . \tag{4}$$

将反应机理积分形式和实验数据代入式(4),以  $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 为因变量,以 1/T 为自变量,对  $\ln[g(\alpha)/T^2]\sim 1/T$  的图像进行一次线性拟合,采用最小二乘法获得拟合直线的斜率和截距,进而得到表观活化能 *E* 和指前因子A。

1.2.2 最概然机理函数判定

Su 等<sup>[12]</sup>采用 Málek 法研究了补连塔煤和余吾煤的贫氧燃烧机理函数,得出混合气体供给下补连塔煤的燃烧机理函数  $f(\alpha)$ 为 $\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$ [1- $(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$ ]<sup>-1</sup>;以最大失重速率点温度为分割点,余吾煤的燃烧机理函数  $f(\alpha)$ 分别为 $(1-\alpha)^{3}$ 和 $\frac{1}{3}(1-\alpha)$ [ $-\ln(1-\alpha)$ ]<sup>-2</sup>。本研究实验的升温速率均为 10 °C/min,因此拟采用 Coats-Redfern 积分法来进行动力学参数计算。

#### 2 煤贫氧燃烧特征

#### 2.1 特征参数和特性指数

分析煤贫氧燃烧的特征参数和特性指数包括:吸氧增重起始温度(T<sub>a</sub>)、吸氧增重最大点温度(T<sub>1</sub>)、可燃

性指数( $C_b$ )、稳燃性指数(G)、综合燃烧特性指数(S);着火温度( $T_i$ )、燃尽温度( $T_f$ )、着火温度时间( $t_i$ )、燃 尽温度时间( $t_f$ )、燃烧时间( $t_c$ )、最大失重速率( $v_p$ )、最大失重速率点温度( $T_p$ )。

1)可燃性指数。反映煤燃烧的难易程度和煤着火前期的反应能力,其数值的大小与燃料着火性能呈正 相关,计算公式:

$$C_{\rm b} = \frac{\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}\right)_{\rm max}}{T_{\rm i}^{\ 2}} = \frac{v_{\rm p}}{T_{\rm i}^{\ 2}} \,. \tag{5}$$

2) 稳燃性指数。用于评价煤贫氧燃烧稳定性,指数越小煤的燃烧稳定性越好,计算公式:

$$G = \frac{\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{max}}}{T_{\mathrm{i}}T_{\mathrm{p}}} = \frac{v_{\mathrm{p}}}{T_{\mathrm{i}}T_{\mathrm{p}}} \,. \tag{6}$$

3)综合燃烧特性指数。用于评价煤的综合燃烧性能,值越大表示煤的综合燃烧性能越好,计算公式:

$$S = \frac{\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{max}} \left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{mean}}}{T_{\mathrm{i}}^{2} T_{\mathrm{f}}} \,\,. \tag{7}$$

补连塔煤、余吾煤的燃烧特征参数及特性指数见表 3。当氧气体积分数恒定为 15%时,随着 CO<sub>2</sub> 体积 分数升高,补连塔和余吾煤的最大失重速率分别升高了 1.24 和 1.23 % • min<sup>-1</sup>。原因在于 15% O<sub>2</sub> 基本满 足煤燃烧所需氧含量,煤燃烧基本受控于煤中活性结构数量和 CO<sub>2</sub> 较高的比热容<sup>[14]</sup>,高比热容相对提高了 煤体燃烧蓄热能力,加剧了煤的燃烧。着火温度 T<sub>i</sub>表现为补连塔煤逐渐升高并趋于稳定,余吾煤无明显变 化,造成差异的原因在于着火温度受煤质的影响,余吾煤的固定碳含量高于补连塔煤,挥发分含量低于补连 塔煤,燃烧性质更稳定,因此着火温度变化不明显。补连塔煤燃尽温度 T<sub>f</sub> 随着 CO<sub>2</sub> 体积分数增加而增加, 余吾煤燃尽温度 T<sub>f</sub>则呈现递减的趋势,一方面是由于两种煤含碳量的差异所致,另一面是因为 CO<sub>2</sub> 的高比 热容提升了余吾煤的燃烧蓄热能力,使燃烧更加稳定,燃烧时间延长,因此燃尽温度降低。这也说明,CO<sub>2</sub> 对于煤燃尽的影响首先取决于煤的种类,其次取决于 CO<sub>2</sub> 的理化性质。补连塔煤、余吾煤的可燃性指数、稳 燃性指数和综合特性指数均随着 CO<sub>2</sub> 体积分数增加而增大,且在 25% CO<sub>2</sub> 气氛下取得最大值。由此说明

<i>全</i> 粉	补连塔煤				余吾煤				
多奴 -	1	2	3	4	5	6	7	8	
$T_{a}$ /°C	140.38	163.28	196.21	159.40	44.89	182.80	139.02	185.58	
$T_1/^{\circ}\mathbb{C}$	292.15	287.15	238.98	288.65	388.68	365.13	377.68	370.28	
$T_i/^{\circ}\mathbb{C}$	413.68	431.16	424.33	431.44	530.69	530.42	537.53	533.42	
$T_{\rm f}/{ m ^{\circ}C}$	530.16	539.82	540.26	544.09	681.89	675.60	663.02	664.39	
$T_{\rm p}/{}^{\circ}\!{ m C}$	503.83	511.42	505.18	510.36	605.51	599.30	596.88	596.88	
$v_{\rm p}/(\% \cdot {\rm min}^{-1})$	6.03	6.92	6.94	7.27	5.31	6.16	6.32	6.54	
t <sub>i</sub>	39.64	40.00	39.92	40.89	48.75	49.70	49.64	49.35	
t <sub>f</sub>	54.00	54.75	55.64	54.64	73.50	73.38	72.64	71.14	
$t_{\rm c}/{\rm min}$	11.65	10.87	11.59	11.26	15.12	14.52	12.55	13.10	
$C_{\rm b} \cdot 10^{-6}$	35.24	37.23	38.54	39.06	18.85	21.90	21.87	22.98	
$G \cdot 10^{-6}$	28.93	31.38	32.38	33.02	16.52	19.38	19.70	20.54	
$S \cdot 10^{-9}$	29.09	39.61	45.66	46.80	13.84	21.62	20.42	22.25	

表 3 补连塔煤及余吾煤贫氧燃烧特征参数及特性指数

Table 3 Characteristic parameters and characteristic indexes of oxygen-lean combustion of Bulianta coal and Yuwu coal

当 O<sub>2</sub> 体积分数为 15%时,加入 CO<sub>2</sub> 能够显著促进煤的着火和燃烧蓄热,并使得煤的燃烧趋于稳定,综合燃 烧性能显著提高到 50%以上。

### 2.2 煤贫氧燃烧分段特征

选取吸氧增重起始温度、吸氧增重最大点温度、着火温度及燃尽温度作为划分依据把两种煤的燃烧过程 划分为5个阶段,如图1~2所示。除图1(b)、1(c)和1(d)的质量损失速率曲线出现两个失重速率峰以外, 其余所有质量损失速率曲线有且仅有一个失重峰。部分学者认为造成质量损失速率曲线失重速率峰数量差 异的原因在于煤质及其挥发分含量。潘冠福<sup>[15]</sup>认为着火点受煤质的影响,煤质会影响挥发分,煤的碳化程 度越高,挥发分析出的温度越高,着火温度也就越高。补连塔煤的挥发分含量相比固定碳含量所占比例更 大,余吾煤的挥发分含量较固定碳所占比例更小,对煤的燃烧过程的影响较小,因此推断补连塔煤的两个质 量损失速率峰值分别对应于挥发分着火的失重速率和二次着火的失重速率,高温失重速率温度峰值的绝对 值比低温失重峰的峰值绝对值大,这说明煤样种类、挥发分含量决定煤燃烧过程。两种煤着火后的燃烧区间 基本未发生移动,这也表明15% O<sub>2</sub> 基本满足煤燃烧所需氧含量,煤燃烧较为稳定。



图 1 补连塔煤在不同 CO2 浓度下的残余质量-质量损失速率曲线及阶段划分



在阶段 I,碳表面吸附微量气体分子,属于物理吸附。随着气体物理解吸增加,程序升温破坏了原有吸 附平衡,外部水分开始蒸发,煤逐渐失重,失重速率缓慢增加。随 CO<sub>2</sub>体积分数的升高,补连塔煤、余吾煤的 吸氧增重起始温度均呈现先增大后减小的趋势,并分别于 15% CO<sub>2</sub>、25% CO<sub>2</sub>时取得最大值。煤的失水失 重结束温度并不随着 CO<sub>2</sub>体积分数的增加而增加,CO<sub>2</sub>对煤失水失重产生明显的延迟作用,存在失水失重 最大温度点。



图 2 余吾煤在不同 CO<sub>2</sub> 浓度下的残余质量-质量损失速率曲线及阶段划分

Fig. 2 Residual mass fraction-mass loss rate curve and stage division of Yuwu coal at different CO<sub>2</sub> concentrations

在阶段II,煤对氧气的物理吸附作用增强,大量气体迅速附着在煤的表面,弥补了水分蒸发和气体脱附 引起的质量降低。煤层表面部分活性官能团达到活化态而开始参与氧化反应,整个过程逐渐转变为氧的化 学吸附和化学反应为主,失重速率略有降低,煤样质量有所增加。随 CO<sub>2</sub>体积分数的增加,补连塔煤的吸氧 增重最大点温度先减小后增大并于 15% CO<sub>2</sub>时取得最小值,而余吾煤的吸氧增重最大点温度基本不变。 因此,15% CO<sub>2</sub>明显加快补连塔煤吸氧氧化,余吾煤挥发分含量较低使其性质更加稳定,在吸氧增重过程中 受 CO<sub>2</sub>影响较小。

在阶段Ⅲ,煤层表面越来越多的活性官能团被激活,煤样质量剧烈降低,失重速率迅速增大,煤样逐渐以 热分解为主。当 CO₂ 体积分数增加时,补连塔煤的着火温度略微升高然后下降,于5% CO₂ 时取得最大值, 余吾煤的着火温度变化不明显。因此,CO₂ 对补连塔煤热分解延迟作用在其体积分数为5%时最为明显,但 对余吾煤无明显影响。

在阶段 IV,煤样起火燃烧,煤表面析出的挥发分和固定碳参与燃烧反应,失重明显增加,失重速率显著加快。当达到最大失重速率温度后,因煤的残余质量与气体含量的减少、可燃性物质与助燃性气体被消耗,失重速率逐渐降低,直至燃烧结束。当 CO<sub>2</sub> 体积分数增加时,补连塔煤和余吾煤的最大失重温度变化幅度较小,最大失重速率的变化与煤的稳定性变化保持一致,这说明 15% O<sub>2</sub> 条件下,CO<sub>2</sub> 较高的比热容对煤的剧烈燃烧基本无延迟或提前作用<sup>[13]</sup>。

在阶段 V,剩余碳较少,加上燃烧后的灰分覆盖在煤体表面,阻碍了煤的燃烧,失重速率迅速下降,趋近于0时煤样燃烧基本结束。当 CO<sub>2</sub>体积分数增加时,补连塔煤的燃尽温度逐渐升高,余吾煤的燃尽温度逐

渐下降。差异首先在于两种煤含碳量不同,其次,由于 CO<sub>2</sub> 较高的比热容导致余吾煤的燃烧蓄热能力增强, 燃烧更加稳定,燃烧时间更长,因此燃尽温度降低。说明 CO<sub>2</sub> 对于煤燃尽的影响首先取决于煤种,其次取决 于 CO<sub>2</sub> 的理化性质。

#### 3 动力学分析

为了研究煤燃烧时的反应速率与温度、转化率的关系、煤反应机理与煤内部结构的关系及使煤达到最佳 反应状态的条件等,在不同 CO<sub>2</sub>体积分数条件下采用 Coats-Redfern 积分法对煤样燃烧进行动力学分析,经 计算得到反应活化能等,拟合后经进一步计算得到 5 个阶段的表观活化能 E。图 3~4 分别为补连塔煤和余 吾煤在不同 CO<sub>2</sub> 气氛条件下的计算分析结果。



图 3 补连塔煤在不同 CO<sub>2</sub> 气氛条件下不同燃烧阶段活化能 Fig. 3 Activation energy at different combustion stages of Bulianta coal at different CO<sub>2</sub> atmosphere conditions



 图 4 余吾煤在不同 CO<sub>2</sub> 气氛条件下不同燃烧阶段活化能
 Fig. 4 Activation energy at different combustion stages of Yuwu coal at different CO<sub>2</sub> atmosphere conditions

随着 CO<sub>2</sub> 体积分数增加,在阶段I,补连塔煤的表观活化能略有增大,余吾煤的表观活化略微减小;在阶段 II,补连塔煤的表观活化能在 5% CO<sub>2</sub> 时取得最小值、然后逐渐增大,余吾煤的表观活化能变化不明显、在 15% CO<sub>2</sub> 时取得最小值;在阶段III,补连塔煤的表观活化能先在 5% CO<sub>2</sub> 时取得最大值然后减小,余吾煤的表观活 化能缓慢增大;在阶段IV-I和阶段IV-II,补连塔煤的表观活化能先在 5% CO<sub>2</sub> 时取得最大值后减小,余吾煤的表 观活化能随 CO<sub>2</sub> 体积分数增加呈现先减小后增大的趋势,并在 15% CO<sub>2</sub> 时取得最大值。

由上可知,在贫氧多气体环境下,CO2 加入对于煤在低温氧化阶段的失水失重和吸氧增重影响较小。 这是因为煤表面的水蒸发主要受程序升温控制,且与煤自身的水分含量密切相关。虽然煤体会因优先吸附 小部分 CO2 而抑制煤与 O2 的复合,但随着温度升高,煤体表面吸附的 CO2 解吸,煤与 O2 的复合氧化不再 受 CO2(吸附性)影响。进入热分解和燃烧阶段以后,煤与 O2 的复合加剧,CO2 较高的比热导致煤样蓄热能 力增强,煤表面活性分子活化所需的活化能升高。其中,5% CO2 对补连塔煤的热分解和整个燃烧过程的抑 制作用最为明显,15% CO2 对余吾煤的热分解和整个燃烧过程的抑制作用最为明显。补连塔煤的煤阶低于 余吾煤,性质更为活泼,少量 CO2 加入足以对其热分解和燃烧传热过程产生明显的抑制作用。

#### 4 结论

1) 煤的失水失重结束温度并不随着 CO<sub>2</sub> 体积分数的增加而增加,CO<sub>2</sub> 对煤失水失重产生明显的延迟 作用。

2) 15% O<sub>2</sub> 满足煤燃烧所需氧含量,CO<sub>2</sub> 较高比热容提升了煤体燃烧蓄热能力,使着火和燃烧更加稳定,综合燃烧性能显著提高,燃烧时间更长,煤燃烧加剧。

3) 动力学分析表明,煤表面的水蒸发和吸氧增重主要与程序升温及煤自身水分含量、煤氧复合速率有关,并不受 CO<sub>2</sub>(吸附性)影响。

4) 在热分解和燃烧阶段,煤氧复合反应加剧,表观活化能升高。5% CO<sub>2</sub> 和 15% CO<sub>2</sub> 对于补连塔煤和 余吾煤的热分解及整个燃烧过程的抑制作用最为明显。

## 参考文献:

- [1] 武建军,刘晓晨,蒋卫国,等. 新疆地下煤火风险分布格局探析[J]. 煤炭学报,2010,35(7):1147-1154.
   WU Jianjun,LIU Xiaochen,JIANG Weiguo, et al. Spatial analysis of risk for underground coal fire in Xinjiang, China[J].
   Journal of China Coal Society,2010,35(7):1147-1154.
- [2] 汪云甲,田丰,黄翌,等.大同矿区煤火多源遥感监测[J].中国有色金属学报(英文版),2015,25(10):3421-3428.
   WANG YunJia,TIAN Feng,HUANG Yi, et al. Monitoring coal fires in Datong coalfield using multi-source remote sensing data[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2015,25(10):3421-3428.
- [3] 苏賀涛. 基于重力热管换热的地下煤火治理与应用研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2018.
   SU Hetao. Study on underground coal fire control and application based on heat transfer using a gravity assisted heat pipe
   [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [4] 赵文彬,刘晴,蔡海伦,等.济宁矿区埋深影响下粒径对煤自燃倾向性的影响[J].山东科技大学学报(自然科学版),2019, 38(6):54-60.

ZHAO Wenbin,LIU Qing,CAI Hailun, et al. Effect of particle size on spontaneous combustion of coal under influence of buried depth in Jining mining area[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science),2019, 38(6):54-60.

- [5] 宋泽阳,朱红青,徐纪元,等. 地下煤火高温阶段贫氧不完全燃烧耗氧速率的计算[J]. 煤炭学报,2014,39(12):2438-2445. SONG Zeyang, ZHU Hongqing, XU Jiyuan, et al. An approach to calculate oxygen consumption rate of underground coal fires with lean oxygen concentration and incomplete combustion at high temperature[J]. Journal of China Coal Society, 2014,39(12):2438-2445.
- [6] BRIX J,JENSEN P,JENSEN A. Coal devolatilization and char conversion under suspension fired conditions in  $O_2/N_2$  and  $O_2/CO_2$  atmospheres[J]. Fuel,2010,89(11):3373-3380.
- [7] TOLVANEN H,RAIKO R. An experimental study and numerical modeling of combusting two coal chars in a drop-tube reactor: A comparison between N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmospheres[J]. Fuel, 2014, 124:190-201.
- [8] CAHYADI A S, NUFROHO Y S. Predicting behavior of coal ignition in oxy-fuel combustion[J]. Energy Procedia, 2013, 37 (1):1423-1434.
- [9] BU C S,LIU D Y,CHEN X P, et al. Ignition behavior of single coal particle in a fluidized bed under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmospheres: A combination of visual image and particle temperature[J]. Applied Energy, 2014, 115:201-308.
- [10] DENG J,REN L F,LI M,et al. Low-temperature oxidation and reactivity of coal in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmospheres, a case of carboniferous-permian coal in Shaanxi, China[J/OL]. Environmental Earth Sciences, 2019, 78(6). DOI: 10. 1007/s12665-019-8244-x.
- [11] 朱成成,那献军,陈泽宇,等. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛下玉米秸秆混煤燃烧特性及动力学分析[J]. 太阳能学报,2021,42(1):385-391.
   ZHU Chengcheng, XING Xianjun, CHEN Zeyu, et al. Combustion characteristics and kinetic analysis of corn straw and coal co-combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere [J]. Acta Energiae Solaris Sinica,2021,42(1):385-391.
- [12] SU H T,KANG N,SHI B B,et al. Simultaneous thermal analysis on the dynamical oxygen-lean combustion behaviors of coal in a O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere[J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 96:128-139.
- [13] JONES J C, CHIZ P S, KOH R, et al. Kinetic parameters of oxidation of bituminous coals from heat-release rate measurements[J]. Fuel, 1996, 75(15): 1755-1757.
- [14] BARZEGAR R, AHMET Y, AYSEL A. Combustion characteristics of Turkish lignites at oxygen-enriched and oxy-fuel combustion conditions[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(5):1440-1450.
- [15] 潘冠福. 补连塔煤燃烧特性综合分析[J]. 当代化工,2019,48(7):1384-1387.
   PAN Guanfu. Comprehensive analysis on combustion characteristics of Bulianta coal[J]. Contemporary Chemical Industry,2019,48(7):1384-1387.

(责任编辑:吕海亮)