

平朔井工三矿煤氧化燃烧全过程动力学特性研究

刘刚¹, 张国强¹, 刘光义², 张飞¹, 苏贺涛³, 高中泉³

(1. 中煤平朔集团有限公司, 山西朔州 036006; 2. 中国安全生产科学研究院, 北京 100012;

3. 中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083)

摘要:针对山西平朔井工三矿厚煤层采空区遗煤自燃问题,采用同步热分析(STA)与程序升温实验,分析煤样在不同气体流量(90和150 mL/min)和升温速率(10、15、20 °C/min)下的燃烧动力学特性。通过热重-微商热重-差示扫描量热法(TG-DTG-DSC)多模态数据融合,结合Coats-Redfern积分法、Achar微分法及灰色关联度法,定量解析了气体流量与升温速率对煤自燃阶段演化及动力学参数的影响。研究表明,煤自燃过程可分为蒸发脱附、吸氧增重及贫氧燃烧三个阶段,燃烧阶段表观活化能随升温速率升高显著降低,表明快速升温加速自由基链式反应。低温氧化阶段,气体流量对耗氧速率具有显著影响,低流量环境更利于局部热量积聚;DSC分析显示,升温速率越大,放热峰值越高,且放热速率与反应速率的灰色关联度均高于90%,表明二者具有良好的相关性。最概然机理函数筛选表明,燃烧前期符合三级化学反应模型,后期转为随机成核和随后生长模型,表明高温阶段煤燃烧过程中煤样在破裂点或表面区域发生分解反应,生成新聚合产物并与原粒子发生界面反应。

关键词:同步热分析;燃烧动力学;表观活化能;最概然机理函数;低温氧化

中图分类号:TD75;TQ534

文献标志码:A

Study on kinetic characteristics of the whole process of coal oxidation and combustion in Pingshuo Underground Mine No. 3

LIU Gang¹, ZHANG Guoqiang¹, LIU Guangyi², ZHANG Fei¹, SU Hetao³, GAO Zhongquan³

(1. China Coal Pingshuo Group Co., Ltd., Shuozhou 036006, China;

2. China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China;

3. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: To address the spontaneous combustion problem of residual coal in thick coal seam subsidence areas of Pingshuo Underground Mine No. 3 in Shanxi Province, this study used simultaneous thermal analysis (STA) and programmed heating experiments to analyze the combustion kinetic characteristics of coal samples with different gas flow rates (90 and 150 mL/min) and heating rates (10, 15, and 20 °C/min). The effects of gas flow rate and heating rate on the evolution of coal spontaneous combustion stages and kinetic parameters were quantitatively analyzed by employing thermogravimetry-derivative thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DTG-DSC) multimodal data fusion, combined with Coats-Redfern integration, Achar differentiation and gray correlation method. The study shows that the process of coal spontaneous combustion can be divided into three stages: evaporation desorption, oxygen absorption weight gain, and oxygen-poor combustion. In the combustion stage, the apparent activation energy decreases significantly with the increase of heating rate, indicating that rapid heating accelerates the free radical chain reaction. In the low-temperature oxidation stage, the gas flow rate has a significant impact on the oxygen consumption rate, and a low-flow environment is more conducive to the

收稿日期:2025-03-28

基金项目:国家自然科学基金项目(52004257,52474255)

作者简介:刘刚(1986—),男,湖北荆州人,高级工程师,主要从事煤炭开采与安全生产管理研究。

刘光义(1986—),男,河北隆尧人,工程师,主要从事煤炭开采与安全生产管理研究,本文通信作者。

E-mail:liu_guang_yi@163.com

accumulation of local heat. The DSC analysis shows that the higher the heating rate is, the higher the heat release peak becomes, and the grey correlation degree between the heat release rate and the reaction rate is higher than 90%, indicating a good correlation between them. The most probable mechanism function screening indicates that the combustion in the early stage conforms to the three-level chemical reaction model, and in the later stage, it transitions to the random nucleation and subsequent growth model, indicating that during the coal combustion process at high temperatures, the coal samples undergo decomposition reactions at the fracture point or surface area, generating new polymer products and undergoing interface reactions with the original particles.

Key words: synchronous thermal analysis; combustion kinetics; apparent activation energy; most probable mechanism function; low-temperature oxidation

煤炭作为我国能源结构的基石,其安全高效开采面临严峻挑战。煤自燃引发的矿井火灾是煤矿安全生产的重大威胁,不仅造成巨额经济损失和资源浪费,更直接危及矿工生命安全与生态环境^[1-2]。煤自燃本质上是煤体在环境条件作用下发生的低温氧化至剧烈燃烧的复杂链式反应过程,该过程跨越低温氧化、加速氧化和燃烧等多个阶段,涉及复杂的物理化学变化与热量传递。程序升温 and 同步热分析技术是实时监测煤样质量、分析耗氧量和热量释放的核心手段,被广泛应用于煤燃烧特性研究^[3-4]。学者们对不同混合比例和变质程度的煤样进行了燃烧特性分析^[5-8],肖翠微^[8]研究了空气环境下煤的燃烧特性,探讨了挥发分含量对燃烧特征温度、着火特性、综合燃烧特性及燃尽特性的影响,揭示了中等挥发分烟煤的燃烧规律。有学者还分析了不同气体成分和氧浓度对煤燃烧特性的影响,黄子君等^[9]利用同步热分析技术对煤的特征参数和特性指数进行了研究,结果表明 CO 对煤表面分子活化产生明显的抑制作用。Deng 等^[10]通过煤自燃氧化实验发现当环境中 O₂ 含量下降或混合气体由 O₂/CO₂ 改为 O₂/N₂ 时,CO 的产生量和 O₂ 消耗速度均会下降。朱成成等^[11-12]对不同气氛条件下煤的贫氧燃烧行为进行了系统分析,结果表明在含有 N₂ 和 CO₂ 的混合气体中,煤的燃烧性能指标下降,同时燃烧效率和反应活化能也相应降低。陈晨等^[13]通过数值模拟发现,氧浓度增加促进了氧原子和羟基自由基的生成,阐明了氧化剂侧 O₂ 浓度对碳氢产物生成机制的作用。

升温速率作为煤燃烧研究中的关键参数,直接影响燃烧过程及特征温度的变化^[14]。研究^[15-17]表明,升温速率的增加会显著提升煤的特征温度、燃烧失重率和放热量,加剧燃烧反应。张玉涛等^[18]研究了氧气浓度和升温速率对煤自燃特性的影响,分析了不同变质程度煤样的特征温度、热效应及标志性气体生成规律。Wang 等^[19]通过不同升温速率实验,确定了煤样的氧化反应速率和表观活化能变化。邓军等^[20]结合 Coats-Redfern 法分析了煤的燃烧活化能,揭示了其速率依赖性。尽管已有研究对煤燃烧特性及动力学参数进行了广泛探讨,但大多集中在特定条件下的宏观特性分析,对于气体流量和升温速率等关键因素对煤氧化燃烧过程的调控作用,尤其是其阶段性差异和动力学机制转换的研究仍显不足。因此,亟需深入探究气体流量和升温速率对煤氧化燃烧过程的影响机制,为构建基于灾害机制的综放工作面低氧防控技术体系提供理论支持。

本研究以山西平朔井工三矿为背景,采用低温耗氧实验与同步热分析技术相结合的方法,系统分析了长焰煤在不同条件下的氧化燃烧特性及其动力学行为。低温耗氧实验揭示气体流量对煤样低温氧化过程的影响,而同步热分析实验则进一步探讨升温速率对高温燃烧阶段的调控作用。二者相互补充,量化不同阶段的动力学参数变化,并揭示阶段性差异和动力学机制。研究结果不仅为解析煤自燃机理及制定防治技术方案提供了理论依据,还为平朔井工三矿及同类矿井的安全生产提供了重要的实践指导,具有重要的理论和实践意义。

1 实验材料与理论模型

1.1 实验材料与方法

平朔井工三矿位于山西省朔州市,其 34205、39205 综采工作面采用斜井开拓方式开采 4、9 煤层(煤种为长焰煤),平均厚度 10.3 m,地质构造简单、煤层稳定,煤质优良。厚煤层采空区遗煤多、漏风大,易自燃。用地质采样器在 4 号煤层采空区典型区域分层采样,确保样品代表性。采集后,煤样经破碎、筛分至

粒度为 0.20~0.45 mm 后密封保存,并选用上海博珍 SX2-4-10A 型一体式智能马弗炉对煤样进行工业分析,煤质分析结果(空气干燥基)见表 1。

实验借助煤氧化自燃升温系统,通过程序升温法研究煤样的低温氧化特性。该系统由可编程温控箱、气相色谱仪和氧气供应瓶等设备组成。在干空气气氛(氧气体积分数为 20.9%)、牵引温

表 1 煤样的工业分析

Table 1 Proximate analysis of coal samples %			
水分	灰分	挥发分	固定碳
0.892 9	20.321 6	25.024 7	53.760 8

度(牵引煤样温度升高的环境温度)150 ℃和不同气体流量(90、150 mL/min)条件下,称取 25 g 粒度为 0.20~0.45 mm 的煤样放入煤样罐中,设定起始温度为 30 ℃,终止温度为 195 ℃,升温速率为 0.8 ℃/min。通过气相色谱仪与便携式红外气体分析仪在线监测出口气体中 CO、CO₂ 及 O₂ 浓度。

煤样燃烧动力学特性通过德国耐驰公司生产的 STA 449 F3 型同步热分析仪测定。实验采用双气路设计:50 mL/min 的干空气从煤样罐底部注入,20 mL/min 同样气体从中部注入,模拟采空区多向漏风环境。将约 13 mg 的煤样放入煤样罐,分别以 10、15、20 ℃/min 的升温速率从室温加热至 1 100 ℃,气体流量保持恒定。

1.2 理论模型

1.2.1 低温氧化

煤样罐内氧气浓度分布受强制对流、煤氧复合反应及多组分扩散等多物理场耦合作用的影响。根据气体一维稳态平衡方程以及煤的耗氧速率与通入煤样罐的氧气浓度的正比关系,可以推导出煤的耗氧速率公式:

$$V_{O_2} = \frac{Q \cdot C_{O_2}^0}{S \cdot L} \cdot \ln \frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^L} \quad (1)$$

式中: V_{O_2} 为温度 T (℃)时煤的耗氧速率, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; Q 为供风量, $\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$; $C_{O_2}^0$ 为温度 T 时进气口的氧浓度(体积分数),%; $C_{O_2}^L$ 为温度 T 时出气口的氧浓度,%; S 为煤样罐横截面面积, cm^2 ; L 为煤样厚度, cm 。

煤氧复合反应速率服从一级阿伦尼乌斯方程^[21],与气体一维稳态平衡方程相结合,得表观活化能关系方程:

$$R \cdot \ln \left[\ln \left(\frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^L} \right) \right] = -\frac{E}{T} + R \ln \left(\frac{ASL}{Q} \right) \quad (2)$$

式中: R 为摩尔气体常数,取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; A 为指前因子; E 为表观活化能, kJ/mol 。

1.2.2 同步热分析

1) 燃烧特性指数

可燃性指数 C_b 用于衡量煤样燃烧的可燃性,而稳燃性指数 G 则反映煤样着火的难易程度及燃烧稳定性,计算式分别为式(3)和式(4)。

$$C_b = \frac{v_p}{T_i^2} \quad (3)$$

$$G = \frac{v_p}{T_i T_p} \quad (4)$$

其中: v_p 为最大燃烧速率,即质量损失速率曲线上峰值的绝对值, $\% \cdot \text{℃}^{-1}$; T_i 为燃烧温度,℃; T_p 为最大燃烧速率温度,即最大燃烧速率 v_p 对应的温度,℃。

2) 燃烧动力学

燃烧反应速率及反应机理函数表达式为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (5)$$

$$g(\alpha) = kt \quad (6)$$

式中: k 为反应速率常数; t 为反应时间, min; α 为反应转化率, $\alpha = \frac{\omega_0 - \omega_i}{\omega_0 - \omega_\infty}$, ω_0 、 ω_i 、 ω_∞ 分别为样品初始质量、反应 i 时刻样品质量, mg; $f(\alpha)$ 为反应机理函数微分形式, $g(\alpha)$ 为反应机理函数积分形式, 指固体物质反应速率与 α 之间所遵循的函数关系。

Su 等^[12] 计算得到基本动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (7)$$

式中: β 为升温速率, °C/min。

结合反应机理函数的微分形式和积分形式的关系可得:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (8)$$

利用 Coats-Redfern 积分法和 Achar 微分法, 将式(7)和式(8)转换为式(9)和式(10)。

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{f(\alpha) \cdot dt} \right) = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (10)$$

假设燃烧动力学模式为反应级数模式, 反应级数为 n , 将反应级数模式的积分形式机理函数代入式(7), 得到如下关系式:

$$\begin{cases} \ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT}, & n \neq 1; \\ \ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT}, & n = 1. \end{cases} \quad (11)$$

分别对 $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} \sim 1/T$ 和 $\ln \left[\frac{d\alpha}{f(\alpha) \cdot dt} \right] \sim 1/T$ 关系曲线进行线性拟合, 采用最小二乘法获得直线的

斜率和截距, 即可求得表观活化能 E 和指前因子 A 。

3) 最概然机理函数

最概然机理函数的推断需借助动力学参数求解方法, 固态燃烧常用的动力学机理函数^[12] 如表 2 所示。研究中先用 Málek 法筛选常用固态燃烧动力学机理函数, 再用 Bagchi 法求解并验证混合气体和干空气供给煤燃烧的动力学参数。

Málek 法比较基于实验数据的计算值和基于机理函数的理论值, 若某一反应机理的理论曲线 $z(\alpha)$ 与计算曲线 $y(\alpha)$ 相近, 则可以实现最概然机理函数的筛选。其中, 计算曲线 $y(\alpha)$ 基于实验数据获得, 理论曲线 $z(\alpha)$ 基于 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 获得, 计算式分别为式(12)和式(13):

$$y(\alpha) = \left(\frac{T}{T_{a=0.5}} \right)^{0.5} \cdot \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{a=0.5}} \quad (12)$$

$$z(\alpha) = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0.5)g(0.5)} \quad (13)$$

定义理论值和计算值的差值 D :

$$D = \sum_a |z(\alpha) - y(\alpha)| \quad (14)$$

灰色关联度法的计算式为:

$$\begin{cases} \zeta = \frac{\Delta_{\min} + \rho \Delta_{\max}}{\Delta_a + \rho \Delta_{\max}}, \\ \Delta_a = \left| \frac{z(\alpha)}{z(\alpha_0)} - \frac{y(\alpha)}{y(\alpha_0)} \right|. \end{cases} \quad (15)$$

式中: ζ 为灰色关联度; $\Delta_{\min}$ 为所有绝对差的最小值; $\Delta_{\max}$ 为所有绝对差的最大值; Δ_a 为曲线转化率 α 的绝对差; ρ 为分辨率系数, 取值为 0.5。

表 2 固态燃烧常用的动力学机理函数

Table 2 Commonly used kinetic mechanism functions of solid-state combustion

序号	反应模式	函数名称	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	化学反应(F0)	0 级反应	1	α
2	化学反应(F1)	1 级反应	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
3	化学反应(F2)	2 级反应	$(1-\alpha)^2$	$[1-(1-\alpha)^{-1}]/(-1)$
4	化学反应(F3)	3 级反应	$(1-\alpha)^3$	$[1-(1-\alpha)^{-2}]/(-2)$
5	一维扩散(1D)	Parabola 方程	$1/(2\alpha)$	α^2
6	二维扩散(2D)	Valensi 方程	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
7	三维扩散(3D)	Jander 方程	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
8	三维扩散(3D)	Ginstling-Brounshtein 方程	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
9	相界面反应(R2)	PowerLawer 方程	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
10	相界面反应(R3)	PowerLawer 方程	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
11	随机成核和随后生长(AE3)	Avrami-Erofeev 方程	$1/3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^3$
12	随机成核和随后生长(AE4)	Avrami-Erofeev 方程	$1/4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^4$

2 结果与讨论

2.1 低温氧化

2.1.1 气体浓度与耗氧速率

图 1(a)展示了在氧气浓度 20.9%、牵引温度 150 °C 时,不同气体流量(90、150 mL/min)中 O_2 浓度的动态变化。实验初期(30~80 °C), O_2 浓度随温度缓慢下降,表明氧化速率较小,耗氧量较少;80 °C 以上, O_2 浓度下降加快,说明煤样进入加速氧化阶段。90 mL/min 时 O_2 降幅最大,150 mL/min 时最小,证实了高流量对反应热的稀释作用。180 °C 后,氧浓度显著上升,表明气流散热抑制了煤氧化反应。图 1(b)展示了相同条件下不同气体流量下 CO 浓度的变化。CO 浓度在 60~80 °C 区间内快速上升,且低流量(90 mL/min)下 CO 生成量更高。80 °C 以上,CO 浓度随流量降低显著增加,与煤样氧化强度的空间异质性一致,这一规律为井下低氧环境调控提供了关键数据支持。

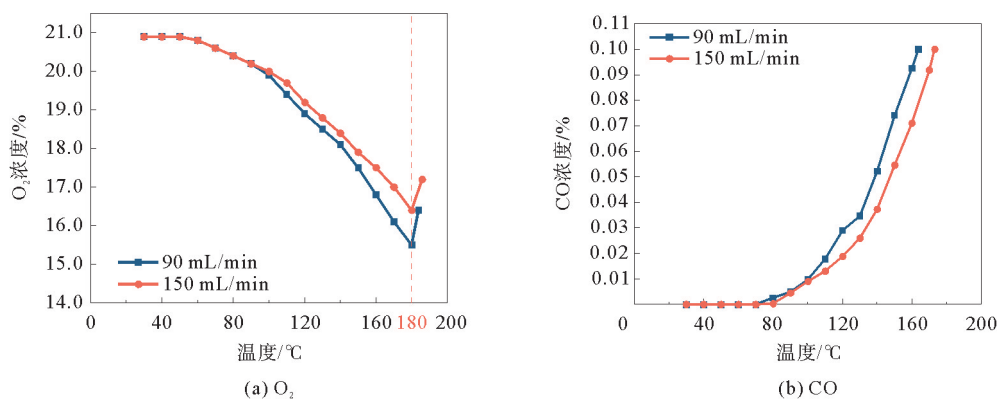
图 1 进气口 O_2 浓度为 20.9%、牵引温度 150 °C 时不同流量下 O_2 、CO 浓度变化Fig. 1 Variation of O_2 and CO concentrations at different flow rates when the inlet oxygen concentration is 20.9% and traction temperature is 150 °C

图 2 所示为氧气浓度 20.9%、牵引温度 150 ℃时,流量为 90 和 150 mL/min 的耗氧速率随温度变化。氧化过程中,耗氧速率随温度升高呈指数上升。与 90 mL/min 相比,150 mL/min 条件下耗氧速率明显更高,原因是气体流量越大,参与反应的氧分子数越多。煤样氧化耗氧速率在 180 ℃出现拐点,表明反应动力学特性发生显著转变,这与氧气浓度变化情况一致。这一现象揭示了流量对低温氧化具有双重调控作用:氧气供给不足导致煤氧复合反应受扩散控制,局部氧气浓度梯度抑制氧化速率;过大气流则加速热量散失,削弱放热累积,延缓反应进程。

2.1.2 低温氧化动力学特性

图 3 展示了氧气浓度为 20.9%,气体流量分别为 90 和 150 mL/min 时 T^{-1} 与 $R \cdot \ln \left[\ln \left(\frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^L} \right) \right]$ 的关系曲线。通过曲线拟合可得到不同气体流量下的表观活化能及指前因子,所有曲线拟合度均大于 99%,拟合效果良好。将拟合方程中的截距及斜率代入式(2),得到煤样在临界温度前后的动力学参数。如表 3 所示,气体流量与牵引温度对煤低温氧化蓄热阶段具有显著影响。当气体流量从 90 mL/min 升至 150 mL/min 时,拐点温度从 110 ℃升至 120 ℃,表明低流量下煤体热量积累效果更好,导致局部氧化速率升高,缩短了煤缓慢氧化蓄热阶段。可见,气体流量是影响煤低温氧化蓄热行为的主导因素,为优化采空区通风参数提供了依据。

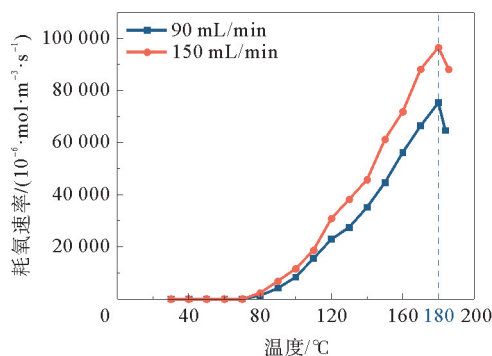


图 2 进气口 O_2 浓度为 20.9% 时不同流量下耗氧速率随温度变化

Fig. 2 Variation of oxygen consumption rate at different flow rates when the inlet oxygen concentration is 20.9%

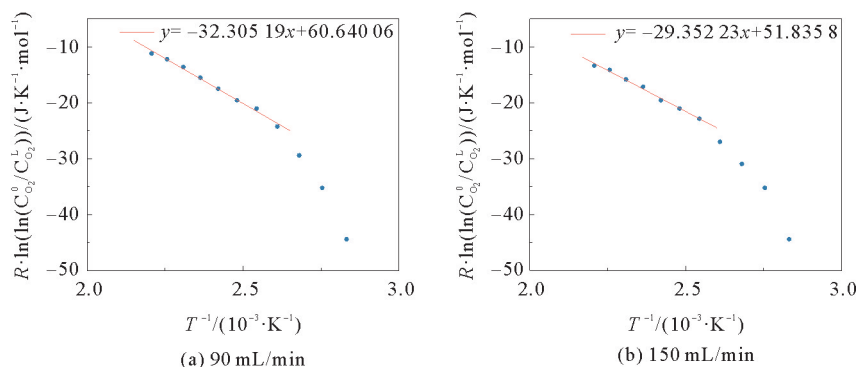


图 3 进气口 O_2 浓度为 20.9% 时不同气体流量下 $R \cdot \ln \left[\ln \left(\frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^L} \right) \right]$ 随 T^{-1} 变化的关系曲线

Fig. 3 Relationship curve of $R \cdot \ln \left[\ln \left(\frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^L} \right) \right]$ with T^{-1} at different gas flow rates when the inlet oxygen concentration is 20.9%

煤低温氧化进入快速氧化阶段后,表观活化能随气体流量变化微小,表明气体流量调控作用较弱。

2.2 同步热分析

2.2.1 失重特性

煤样自燃过程中,残余质量和质量损失速率曲线在不同阶段变化特点差异明显,质量损失速率负值表示煤样质量减小,其峰值绝对值为失重速率峰值。通过同步热分析仪测得不同升温速率下的残余

表 3 不同流量下动力学参数

Table 3 Kinetic parameters at different flow rates

气体流量/(mL/min)	90	150
拐点温度/℃	110	120
表观活化能/(kJ·mol ⁻¹)	32.305	29.352
指前因子/s ⁻¹	45.520	26.311

质量和质量损失速率曲线(见图 4)。质量损失速率曲线呈非单调变化,存在相似拐点和零值点。基于此,结合煤自燃原理,将煤样自燃过程划分为 3 个阶段(见表 4): I-蒸发脱附阶段($T_0 \sim T_3$), II-增重阶段($T_3 \sim T_i$), III-燃烧阶段($T_i \sim T_f$)。 T_0 为初始温度, T_3 为活性温度, T_i 为燃烧温度, T_f 为燃尽温度。蒸发脱附阶段可细分为 I-1($T_0 \sim T_1$)、I-2($T_1 \sim T_2$)、I-3($T_2 \sim T_3$) 3 个子阶段,燃烧阶段可细分 III-1($T_i \sim T_p$)、III-2($T_p \sim T_f$) 两个子阶段, T_1 为临界温度, T_2 为干裂温度。

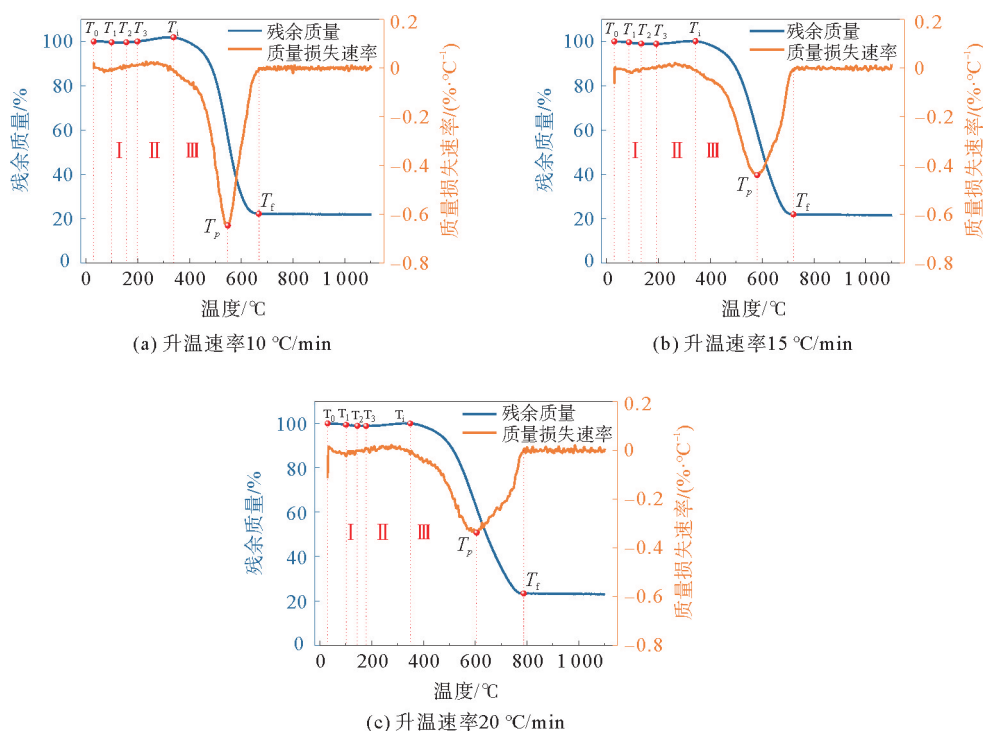


图 4 不同升温速率下煤样残余质量及质量损失速率曲线

Fig. 4 Residual mass fraction and mass loss rate curves of coal samples at different heating rates

表 4 自燃阶段划分

Table 4 Staging criteria of spontaneous combustion stages

升温速率/($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	阶段 I 温域($T_0 \sim T_3$)/ $^{\circ}\text{C}$	阶段 II 温域($T_3 \sim T_i$)/ $^{\circ}\text{C}$	阶段 III 温域($T_i \sim T_f$)/ $^{\circ}\text{C}$
10	30.000~198.767	198.767~337.967	337.967~667.367
15	30.000~191.552	191.552~342.952	342.952~721.352
20	30.000~178.984	178.984~348.984	348.984~786.984

划分自燃阶段是为了系统分析煤样自燃过程中的失重规律和放热行为特征,其中蒸发脱附阶段和增重阶段的重量变化与升温速率的关系尤为重要。如图 5 所示,升温速率对煤自燃过程的质量变化具有明显的差异化影响:在蒸发脱附阶段,升温速率越高,煤样的失重量越大,表明快速升温加速了水分和挥发分的脱附;而在增重阶段,升温速率越高,煤样的增重量越小,这与快速升温缩短了增重阶段的持续时间、且高温下氧吸附平衡向脱附方向移动有关。

2.2.2 放热特性

将不同升温速率下煤样的 DSC 曲线,按照升温速率逐渐增大的变化进行排布,如图 6 所示。分析煤样的 DSC 放热曲线,3 个不同升温速率下煤样呈现两种放热规律。放热峰值分别为 14.559 51、12.834 2 0 和 15.871 91 mW/mg,对应放热峰温为 553.367、613.152 和 722.784 $^{\circ}\text{C}$ 。升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,煤样先短暂吸热,随后进入持续放热阶段;升温速率 15 和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,煤样前期先吸热后放热,后期因燃烧阶段温度升高激活活性基团,煤样再次发生吸热反应。

不同升温速率下,煤样自燃各阶段吸、放热量对比如表 5 所示。蒸发脱附阶段放热量显著低于增重阶段和燃烧阶段。这是因为该阶段放热量由水分蒸发吸热和煤体氧化放热共同决定,而蒸发脱附阶段为初始反应阶段,煤样氧化速率较低,导致其放热量较小。

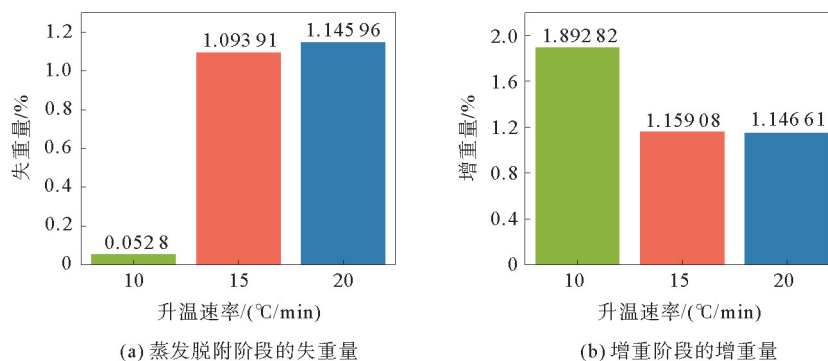


图 5 不同升温速率条件下重量变化

Fig. 5 Weight variation at different heating rates

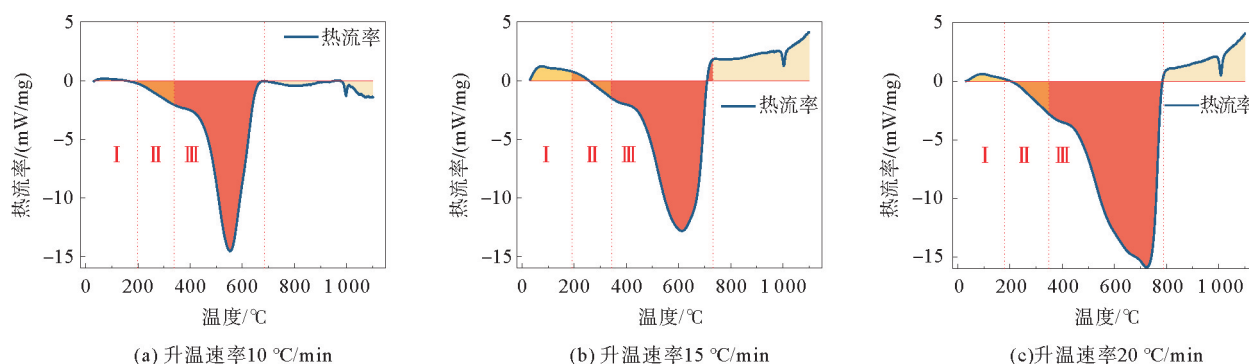


图 6 不同升温速率下煤样 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of coal samples at different heating rates

表 5 不同升温速率下煤样各阶段的吸、放热量

Table 5 Heat absorption and release quantities of coal samples in different stages at various heating rates

升温速率/(°C/min)	蒸发脱附阶段(I)/(J·g ⁻¹)	增重阶段(II)/(J·g ⁻¹)	燃烧阶段(III)/(J·g ⁻¹)
10	8.253 94	-147.459 27	-2 199.110 69
15	155.054 19	119.903 13	-2 340.722 85
20	59.286 89	-124.109 91	-4 170.328 28

2.3 同步热分析燃烧动力学特性

2.3.1 燃烧特性指数

根据热重曲线分析得到的最大燃烧速率、燃烧温度、最大燃烧速率温度代入式(3)~(4)中,计算可得不同升温速率下煤样燃烧的可燃性指数 C_b 和稳燃特性指数 G ,见表 6。

随着升温速率由 10 °C/min 增加到 20 °C/min,煤样燃烧的可燃性指数 C_b 和稳燃性指数 G 逐渐减小,可燃性指数和稳燃性指数分别下降了 50.80% 和 54.00%,表明煤样的可燃性和燃烧稳定性随升温速率增大而降低。

表 6 煤样贫氧燃烧的可燃性指数和稳燃特性指数

Table 6 Flammability index and steady combustion characteristic index of coal samples burned poorly with oxygen

升温速率/(°C/min)	$C_b/10^{-7}$	$G/10^{-7}$
10	56.547	34.889
15	37.342	22.006
20	27.816	16.030

2.3.2 燃烧动力学参数

1) 反应速率与放热速率

煤燃烧过程中,反应速率与放热速率密切相关。图 7 展示了不同升温速率下煤样燃烧反应速率与放热速率的变化曲线,两者均呈现先上升后下降的动态特征,且变化趋势相似。不同升温速率下,反应速率与放热速率的相关系数分别为 0.98、0.95、0.91,表明两者在煤样燃烧过程中具有高度相关性。

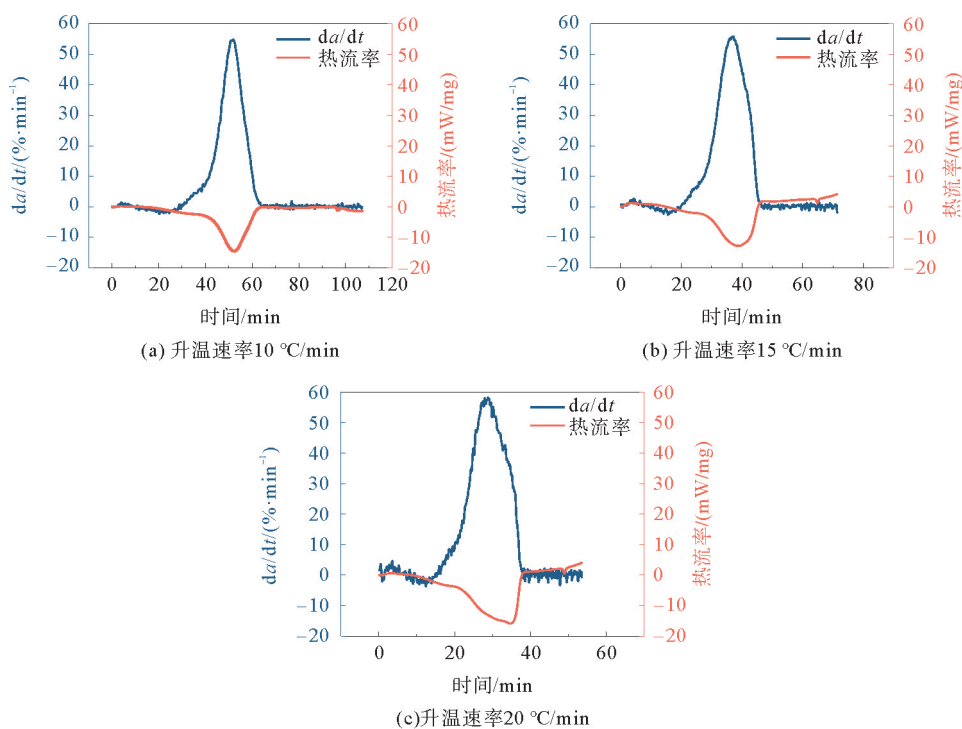


图 7 煤样燃烧反应速率与放热速率变化

Fig. 7 Variation of combustion reaction rate and heat release rate of coal samples

2) 最概然机理函数

图 8 展示了不同升温速率下煤样燃烧的最概然机理函数筛选结果(编号 7 和 10 的曲线存在重叠,编号 2、11 和 12 的曲线存在重叠)。在不同转化率(α)范围内,煤样计算曲线 $y(\alpha)$ 与机理函数的重叠情况存在差异。当 α 在 $[0, 0.5]$ 区间内,升温速率 10 °C/min 下煤样的机理函数为 3 号机理函数,15 °C/min 下为 3、4 号机理函数,20 °C/min 下为 4 号机理函数。当 α 在 $[0.5, 1.0]$ 区间内,3 种升温速率下的最概然机理函数均可由 2、7、10、11、12 号函数描述。 $\alpha = 0.50$ 处于燃烧阶段,表明不同升温速率下煤样燃烧阶段的动力学特征无法用单一机理函数表征,这可能与煤样燃烧过程中反应性的显著转变有关。

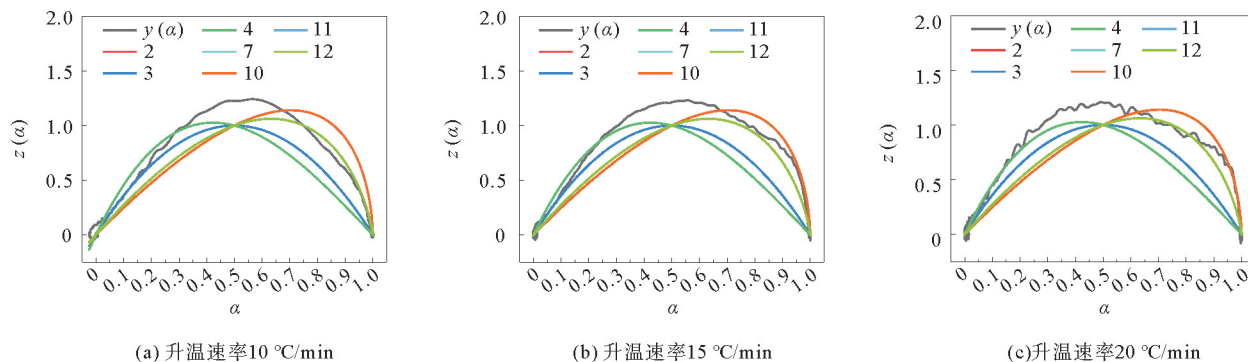


图 8 煤样最概然机理函数筛选结果

Fig. 8 Screening results of the most probable mechanism function for coal samples

实验曲线转折点 Q 与最大燃烧速率点 P 参数对比见表 7。两点质量损失速率值接近,表明两燃烧速率相似,但是煤样在燃烧阶段(Ⅲ)的燃烧状态在最大燃烧速率点 P 前后存在明显差异,即以点 P 为界,分为Ⅲ-1 和Ⅲ-2 两个阶段。理论曲线变化趋势表明,Ⅰ、Ⅱ阶段的最概然机理函数与Ⅲ-1 阶段一致。

表 7 最大燃烧速率点与实验曲线转折点参数对比

Table 7 Comparison between maximum combustion rate point and experimental curve inflection point parameters

升温速率/ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	最大燃烧速率点 P				实验曲线转折点 Q			
	$T_P/^{\circ}\text{C}$	残余质量/%	质量损失速率/ ($\%/^{\circ}\text{C}$)	α_P	$T_Q/^{\circ}\text{C}$	残余质量/%	质量损失速率/ ($\%/^{\circ}\text{C}$)	α_Q
10	547.77	56.93	-0.65	0.55	541.57	60.88	-0.64	0.50
15	581.95	58.73	-0.44	0.53	577.35	60.72	-0.43	0.50
20	605.58	61.87	-0.34	0.49	606.78	61.44	-0.33	0.50

基于灰色关联度法,综合考虑 D 值和 ζ 值(计算式见式(14)、式(15)),确定煤样不同发展阶段的最概然机理函数:Ⅰ~Ⅲ-1 阶段为三级化学反应模型 $[1-(1-\alpha)-2]/(-2)$,Ⅲ-2 阶段为随机成核和随后生长模型 $[-\ln(1-\alpha)]^4$ 。这表明煤样燃烧过程各阶段的最概然机理函数从三级化学反应模型转变为随机成核和随后生长模型。

3) 燃烧动力学阶段性差异

图 9 表明,煤样燃烧的表观活化能随温度上升和氧气浓度下降而增加,并呈现出阶段性变化。随着燃烧温度升高、氧气浓度降低,燃烧表观活化能整体呈上升趋势。不同升温速率下,阶段Ⅰ和Ⅱ表观活化能相近,而燃烧阶段(Ⅲ),升温速率慢时的表观活化能高于升温速率快时的值。

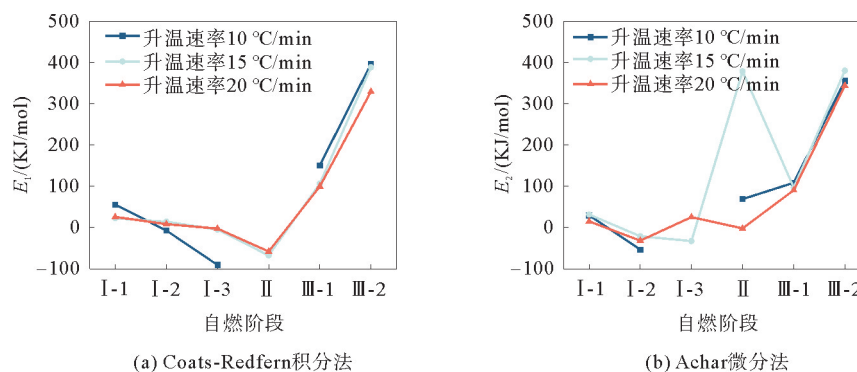


图 9 表观活化能阶段性差异

Fig. 9 Stage differences in apparent activation energy

3 结论

针对浅埋深采空区煤自燃防控需求,通过低温耗氧实验与同步热分析技术,揭示了平朔井工三矿长焰煤氧化燃烧的动力学特性及其阶段演化规律,为矿井低氧环境调控及自燃防控提供了理论支撑。主要结论如下:

1) 气体流量对耗氧速率和反应进程有显著影响,当气体流量从 90 mL/min 增加到 150 mL/min 时,耗氧速率提升约 20%,拐点温度从 110 $^{\circ}\text{C}$ 上升到 120 $^{\circ}\text{C}$,表明高流量气体能够有效抑制局部热量的积累。低流量气体有利于反应热积聚,降低表观活化能,增强煤氧复合反应的自加速特性,同时导致 CO 浓度升高,反映出扩散受限条件下氧化反应的空间异质性。

2) 升温速率(10~20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)对燃烧阶段具有差异化影响。随升温速率增大,蒸发脱附阶段失重能

力增强,增重阶段净增重能力减弱,燃烧阶段总放热量增加。动力学机理函数在 $\alpha=0.5$ 时由三级化学反应模型转变为随机成核生长模型,表明燃烧过程存在从表面反应控制到扩散控制的动力学机制跃迁。

研究成果量化阐明了煤自燃的耗氧-蓄热-燃烧阶段动力学特性,下一步拟构建采空区煤自燃物理模型,以揭示采空区煤自燃阶段性演化过程,支撑复杂条件下煤自燃风险的精准防控。

参考文献:

- [1] 邓军,张琦,陈伟乐,等. 矿井煤自燃灾害监测预警技术与发展趋势[J]. 煤矿安全,2024,55(3):99-110.
DENG Jun,ZHANG Qi,CHEN Weile,et al. Coal spontaneous combustion disaster monitoring and early warning technologies and development trend for coal mines[J]. Safety in Coal Mines,2024,55(3):99-110.
- [2] 于志金,邓云欣,陈晓坤,等. 矿用煤自燃阻化剂研究进展与展望[J]. 中国安全生产科学技术,2025,21(1):5-15.
YU Zhijin,DENG Yunxin,CHEN Xiaokun,et al. Research progress and prospect of inhibitors for coal spontaneous combustion used in mine[J]. Journal of Safety Science and Technology,2025,21(1):5-15.
- [3] 贾廷贵,姜和壮,刘剑,等. 不同水分含量煤自燃过程热特性实验研究[J]. 煤炭学报,2020,45(增1):346-352.
JIA Tinggui,LOU Hezhuang,LIU Jian,et al. Experimental study on thermal characteristics of spontaneous combustion process of coal with different moisture[J]. Journal of China Coal Society,2020,45(S1):346-352.
- [4] 白刚,王硕硕,兰天伟,等. 混合气体抑制煤自燃的实验研究[J]. 煤矿安全,2024,55(9):1-11.
BAI Gang,WANG Shuoshuo,LAN Tianwei,et al. Experimental study on inhibition of spontaneous combustion of coal by gas mixture[J]. Safety in Coal Mines,2024,55(9):1-11.
- [5] 贾廷贵,张智超,郝长胜. 不同变质程度烟煤的自燃特性研究[J]. 煤矿安全,2024,55(2):87-98.
JIA Tinggui,ZHANG Zhichao,HAO Changsheng. Study on spontaneous combustion characteristics of bituminous coal with different degrees of metamorphism[J]. Safety in Coal Mines,2024,55(2):87-98.
- [6] 成纳坤,魏星,周凌宇,等. 煤泥和原煤的燃烧动力学特性实验研究[J]. 热力发电,2021,50(2):55-61.
CHENG Ruishen,WEI Xing,ZHOU Lingyu,et al. Experimental research on combustion kinetic characteristics of coal slime and raw coal[J]. Thermal Power Generation,2021,50(2):55-61.
- [7] 任琼,邢献军,马培勇,等. 生物质热解炭与煤混合燃烧特性与动力学研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2022,45(7):886-893.
REN Qiong,XING Xianjun,MA Peiyong,et al. Co-combustion characteristics and kinetics analyses of biomass pyrolysis charcoal and pulverized coal[J]. Journal of Hefei University of Technology(Natural Science),2022,45(7):886-893.
- [8] 肖翠微. 中等挥发分烟煤燃烧特性研究[J]. 煤炭科学技术,2015,43(5):135-138.
XIAO Cuiwei. Research on combustion features of medium volatile matter bituminous coal[J]. Coal Science and Technology,2015,43(5):135-138.
- [9] 黄子君,贺苏涛,石景冬. CO_2 对煤贫氧燃烧特性及动力学的影响研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版),2023,42(4):52-59.
HUANG Zijun,SU Hetao,SHI Jingdong. Study on effect of CO_2 on characteristics and kinetics of coal oxygen-lean combustion[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science),2023,42(4):52-59.
- [10] DENG J,REN L F,MA L,et al. Low-temperature oxidation and reactivity of coal in O_2/N_2 and O_2/CO_2 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,邢献军,陈泽宇,等. $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ 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 $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ atmosphere[J]. Acta Energetica Sinica,2021,42(1):385-391.
- [12] SU H T,KANG N,SHI J D,et al. Simultaneous thermal analysis on the dynamical oxygen-lean combustion behaviors of coal in a $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$ atmosphere[J]. Journal of the Energy Institute,2021,96:128-139.
- [13] 陈晨,杨倩,陈云,等. 不同氧浓度下煤挥发分燃烧的化学动力学研究[J]. 化工学报,2022,73(9):4133-4146.
CHEN Chen,YANG Qian,CHEN Yun,et al. Chemical kinetic study on coal volatiles combustion for various oxygen concentrations[J]. CIESC Journal,2022,73(9):4133-4146.
- [14] 张燕妮,王安鹏,侯云超,等. 不同升温速率下烟煤的低溫氧化放热特性研究[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.
- [15] BARZEGAR R,YOZGATLIGIL A,ATIMTAY A T. Combustion characteristics of Turkish lignites at oxygen-enriched and oxy-fuel combustion conditions[J]. Journal of the Energy Institute,2019,92(5):1440-1450.
- [16] 赵吉玉. 不同通风速率下水浸煤燃烧特性及氧化动力学研究[J]. 煤矿安全,2024,55(5):131-139.
- ZHAO Jiyu. Study on combustion characteristics and oxidation kinetics of water-immersed coal under different ventilation rates[J]. Safety in Coal Mines,2024,55(5):131-139.
- [17] 文虎,黄逸,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.
- [18] 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.
- [19] WANG Y F,SONG Y M,ZHI K D,et al. Combustion kinetics of Chinese Shenhua raw coal and its pyrolysis carbocoal [J]. Journal of the Energy Institute,2016,90(4):624-633.
- [20] 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.
- [21] 苏贺涛,宋小林,史波波. 氧体积分数与煤低温氧化动力学参数的相关性研究[J]. 煤炭工程,2015,47(11):120-123.
- SU Hetao,SONG Xiaolin,SHI Bobo. Correlation between oxygen concentration and dynamic parameters of low temperature coal oxidation[J]. Coal Engineering,2015,47(11):120-123.

(责任编辑:吕海亮)