

文章编号: 0253-2409(2006)04-0408-04

## 凝结热对低阶煤低温氧化过程的影响

李永昕<sup>1</sup>, 薛冰<sup>1</sup>, 李再峰<sup>2</sup>, 陈兴权<sup>1</sup>, Pradeep K Agarwal<sup>3</sup>

(1. 江苏工业学院 化工系, 江苏 常州 213016; 2. 湛江师范学院 科技开发中心, 广东 湛江 524048;  
3. 美国怀俄明大学 化工系, 美国 怀俄明 82071-3295)

**摘要:** 选用 Pulse Calorimeter 仪器, 研究了低阶煤在干燥氧气下低温氧化过程的反应热和相对湿度为 80% 的氮气下凝结热与温度的变化, 以研究凝结热对低阶煤低温氧化过程的影响。结果表明, 随着温度的上升体系的反应热增加, 而凝结热减少。在 26 °C ~ 60 °C 的低温下, 体系的凝结热明显高于反应热。因此, 低温下凝结热是影响低阶煤的低温氧化过程的重要因素。研究还得到了低阶煤在干燥氧气下低温氧化过程的动力学方程及活化能。

**关键词:** 低阶煤; 凝结热; 低温氧化

**中图分类号:** TQ534 **文献标识码:** A

## Effect of condensation heat on low temperature oxidation of a low rank coal

LI Yong-xin<sup>1</sup>, XUE Bing<sup>1</sup>, LI Zai-feng<sup>2</sup>, CHEN Xing-quan<sup>1</sup>, Pradeep K Agarwal<sup>3</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China;  
2. Scientific and Technological Center, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China;  
3. Department of Chemical Engineering, University of Wyoming, Wyoming 82071-3295, USA)

**Abstract:** The heat of oxygen reaction of low rank coals during low temperature oxidation under dry oxygen is measured using pulse calorimeter. The relation between the condensation heat and temperature at low temperature is investigated under wet nitrogen with relative humidity of 80% in order to study the effect of condensation heat on the low temperature oxidation of low rank coal. The results indicate that the heat of oxygen reaction increase with temperature under dry oxygen, but condensation heat decrease with temperature under wet nitrogen. Both kinetic equation of Arrhenius and activation energy are obtained under dry oxygen. It is also found that the condensation heat is much higher than the heat of oxygen reaction when the range of temperature is from 26 °C to 60 °C. Therefore, the condensation heat is a key factor affecting the reaction of oxidation of low rank coal at low temperature.

**Key words:** low rank coals; low temperature oxidation; condensation heat

煤的低温氧化是煤化学领域的重要研究课题。煤的氧化反应是放热过程, 其结果使得煤的发热量显著减少、煤块强度变低等, 当煤氧化反应产生的热大于放出的热, 最终导致煤的自燃。低阶煤由于其具有高挥发分和较多的高活性组分, 因此, 低阶煤具有较高的反应活性。煤的低温氧化是一个非常复杂的过程, 其过程包括物理吸附、化学吸附以及氧化反应等。由于实验手段等的限制, 迄今为止中国关于煤的低温氧化研究的文献报道很少, 其他国家主要集中对煤在干燥氧气下低温氧化过程的热力学以及动力学规律的研究<sup>[1~11]</sup>, 而煤在运输、堆放等过程空气湿度对煤的低温氧化过程也有显著的影响, 有关湿度以及凝结热对煤低温氧化过程的影响报道较少<sup>[12~16]</sup>。

本研究选用 Pulse Calorimeter 仪器, 分别研究了低阶煤在干燥氧气下和在湿的氮气下低温氧化过程的热力学及动力学规律, 系统地研究了凝结热对低阶煤低温氧化过程的影响。

### 1 实验部分

**1.1 煤样的选择** 选择低阶煤进行低温氧化的研究, 采集的煤样充氮气封存, 煤质分析见表 1。

表 1 煤质分析

Table 1 Analyses of coal properties

Proximate analysis $w / \%$			Ultimate analysis $w_{ad} / \%$				
$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{daf}$	C	H	O	N	S
18.51	2.83	49.1	79.22	2.33	16.76	0.77	0.92

收稿日期: 2005-11-21; 修回日期: 2006-03-06。

基金项目: 国家自然科学基金(重点项目, 90410010)。

作者简介: 李永昕(1957-), 男, 河南安阳人, 博士, 教授, 研究方向为物理化学。E-mail: liyx@em.jpu.edu.cn。

**1.2 低阶煤低温氧化测定方法及实验仪器** 选用 Pulse Calorimeter 仪器测定煤在低温氧化过程中释放的热,测量精度 0.1 J/mg。干燥氧气下低阶煤低温氧化过程的测定方法为,将 1.400 0 g 煤样装入样品容器中,通入干燥氮气,以 0.6 °C/min 的速率升温,体系由室温升至 130 °C,再以 0.2 °C/min 的速率将温度降到实验温度,并恒温 240 min,然后关闭氮气阀门,同时通入干燥的氧气,待曲线回到基线关闭氧气阀门,同时开通氮气,再恒温 240 min,完成实验。湿的氮气下凝结热对低阶煤低温氧化过程的测定方法为,与在干燥氧气条件下相同的煤样量、相同的升温速率升到 130 °C、相同的降温速率降至实验温度,恒温 240 min,然后通入相对湿度为 80% 的氮气,待曲线回到基线关闭湿的氮气阀门,同时开启干燥的氮气,再恒温 240 min,完成实验。以上程序均由仪器操作软件自动控制。实验的气体流量均为 30 mL/min,煤粒的粒度为 60 目~80 目。相对湿度由自制的湿度发生器控制,由湿度仪测定相对湿度。

**2 结果与讨论**

**2.1 干燥氧气下低阶煤低温氧化过程的热力学规律** 图 1 为 299.15 K 及干燥氧气气氛下低阶煤氧化反应过程体系的热释放速率随反应时间的变化。从图 1 可以看出,当体系通入干燥氧气时,起始的煤粒覆盖度为 0,随着氧气在煤粒表面吸附,并与煤发生氧化反应生成二氧化碳或一氧化碳并放出热,随着氧在煤粒表面吸附的增加,煤粒的覆盖度迅速增大,相应的热释放速率快速增加并达到最大值,此时煤粒的覆盖度为 1,随后热释放速率又迅速减少,由此可以推测,氧在煤粒表面的吸附为单分子层吸附,这与报道中的化学吸附常为单分子层吸附是一致的<sup>[17]</sup>,尔后热释放速率逐渐缓慢减少,直到曲线回到基线,对曲线积分可得到在该温度下的放热值(Q)。分别对不同温度下低阶煤在干燥氧气气氛下的氧化反应进行实验,结果见表 2。

以温度对反应热作图,结果见图 2。图 2 表明,随着温度的增加低阶煤与氧发生氧化反应的反应速率增加,因此氧化反应热随之增加。其中在 300 K~350 K,随着温度的增加反应热逐渐增加,约 350 K 以后反应热快速上升,表明温度对低阶煤在干燥氧气气氛下的氧化过程有显著的影响作用。以 lnQ 对 1/T 作图,结果见图 3。

在图 3 的结果中,直线方程为  $\ln Q = 17.171 - 4.723/T$ ,与  $\ln Q = \ln A - E/RT$  式相比,可得在干燥氧

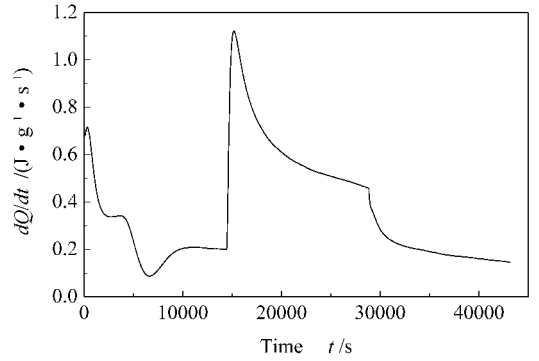


图 1 在 299.15 K 干燥氧气下热释放变化曲线  
Figure 1 Changes in the trend of thermograms at 299.15 K under dry oxygen

表 2 温度对氧化反应热的影响

Table 2 Effect of temperature on the heat of oxygen reaction

Temperature T/K	Enthalpy Q	ln Q
299.15	-4.59	1.525
308.15	-6.78	1.915
323.15	-11.94	2.48
333.15	-19.87	2.989
348.15	-30.78	3.427
363.15	-51.29	3.938
373.15	-88.86	4.487
393.15	-192.38	5.259
403.15	-283.18	5.646

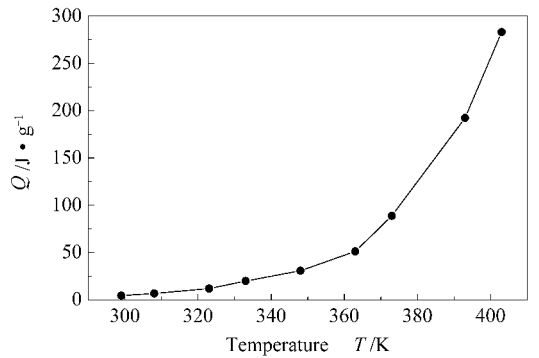


图 2 氧化反应热与温度的关系

Figure 2 Heat of oxygen reaction against temperature

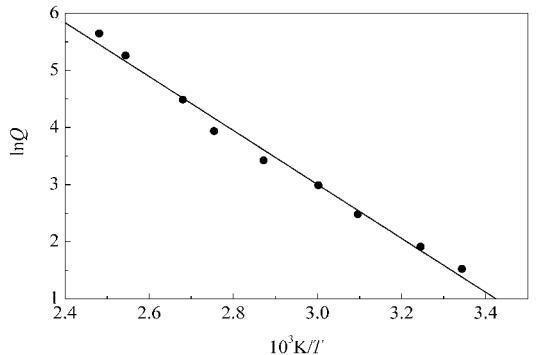


图 3 氧化反应热与温度关系曲线

Figure 3 Plot of lnQ against 1/T

气下低阶煤低温氧化过程的表观活化能(  $E$  )为 39.3 kJ/mol。由实验结果可知,在干燥氧气下低阶煤低温氧化过程的动力学方程符合阿累尼乌斯公式。

**2.2 凝结热随温度的变化规律** 采用相对湿度为 80% 的氮气,考察低温下凝结热与温度的关系。图 4 为 299.15 K 及相对湿度为 80% 的氮气气氛下低阶煤氧化反应过程体系的热释放速率随反应时间的变化。从图 4 可以看出,当体系通入湿的氮气时,湿的氮气在煤粒表面吸附并凝结,并放出热(凝结热)。起始时,煤粒的覆盖度为 0,随着湿的氮气在煤粒表面吸附并凝结,煤粒的覆盖度迅速增大,响应的热释放速率迅速增加,当接近最大值时,煤粒的覆盖度为 1,随后体系的热释放速率缓慢增加到最大值,随后热释放速率缓慢减少,直到曲线回到基线,对曲线积分可得到该温度下的放热值(  $Q$  )。与干燥的氧气气氛下的热释放速率不同(图 1),煤在干燥的氧气下,反应热迅速达到最大值,说明氧在煤粒表面为单分子层吸附,而在湿氮气下,体系的热释放速率接近最大值时,在煤粒表面可能发生多层吸附,随后体系的热释放速率缓慢增加到最大值。分别对不同温度下低阶煤在湿氮气气氛下的凝结热进行测定,结果见表 3。

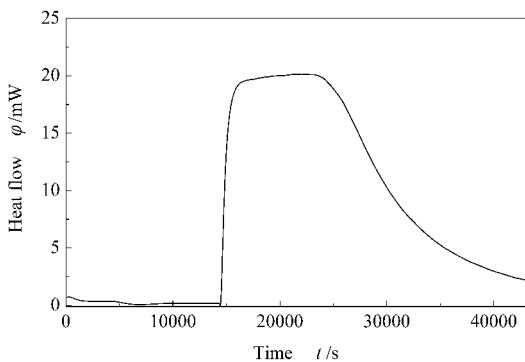


图 4 在 299.15 K 湿氮气下热释放变化曲线

Figure 4 Changes in the trend of thermograms at 299.15 K under wet nitrogen

以温度对凝结热作图,实验结果见图 5。图 5 表明,随着温度的增加体系的凝结热减少,其中在 300 K ~ 350 K 随着温度的增加反应热迅速减少,约为 350 K 以后凝结热缓慢减少,在达到 373.15 K、 $1.01325 \times 10^5$  Pa 随温度的增加,凝结热增加很小,主要是因为在该条件下体系达到汽液相平衡状态。该过程与在干燥氧气气氛下温度对低阶煤的氧化过程的影响结果恰恰相反(见图 2)。

表 3 湿氮气气氛下温度对凝结热的影响

Table 3 Effect of temperature on the condensation heat

Temperature $T/K$	Enthalpy $Q/J \cdot g^{-1}$
299.15	-212.96
308.15	-145.67
323.15	-79.49
333.15	-60.22
348.15	-41.79
363.15	-28.01
373.15	-23.77
393.15	-21.64
403.15	-20.61

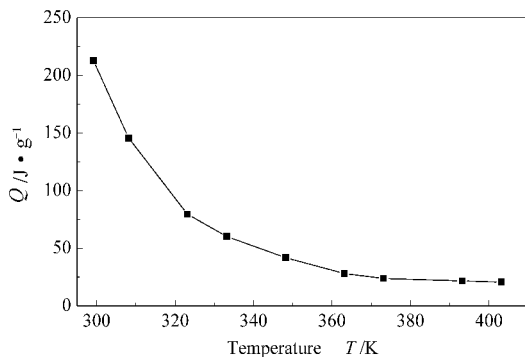


图 5 凝结热与温度的关系

Figure 5 The condensation heat against temperature

温度与凝结热关系的实验结果可以用化学热力学来解释。设任一纯物质  $A$  的相变焓  $\Delta_{\text{phase change}} H_A$  可归结为温度的单变量函数,即  $\Delta_{\text{phase change}} H_A = f(T)$  若物质  $A$  在  $T_1$  及平衡压力  $p_1$  下的凝结焓为  $\Delta_{liq} H_m(T_1)$ ,在另一平衡条件  $T_2, p_2$  下的凝结焓为  $\Delta_{liq} H_m(T_2)$ ,设计以下过程:  
 则:  $\Delta_1 H_m(g) + \Delta_{liq} H_m(T_2) = \Delta_2 H_m(l) + \Delta_{liq} H_m(T_1)$   
 设气相为理想气体,并忽略液相的焓随压力的微小变化,可得:

$$\Delta_1 H_m(g) = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(g) dT$$

$$\Delta_2 H_m(l) = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(l) dT$$

所以:  $\Delta_{liq} H_m(T_2) = \Delta_{liq} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_{p,m}(l) - C_{p,m}(g)] dT$

式中  $\Delta_{liq} H_m(T_1)$  为负值,而  $C_{p,m}(l)$  的值大于  $C_{p,m}(g)$ ,因此  $T_2$  与  $T_1$  的差值越大  $\Delta_{liq} H_m(T_2)$  的负值越小,即随着温度的上升,体系的凝结热降低。

比较干燥空气下反应热与温度的关系(图 2)和湿的氮气下凝结热与温度的关系(图 5)可知,随着温度的增加,干燥空气下低阶煤氧化反应热增加,而

在湿的氮气下凝结热减小。其中,在低温时体系的凝结热较大,例如,在26℃时干燥氧气下低阶煤的氧化反应热仅为4.59 J/g,而湿氮气下的凝结热却高达212.96 J/g,明显高于同温度下的氧化反应热,

与在120℃干燥氧气下低阶煤的氧化反应热(192 J/g)相近。因此,在低温情况下空气的湿度是影响低阶煤氧化反应及其自燃过程的最重要因素。

#### 参考文献:

- [1] JONES J C. A critique of the crossing point temperature approach to interpreting oven heating experiments[J]. Fuel, 2000, **79**(7):851-853.
- [2] JONES J C. A means of obtaining a full kinetic rate expression for the oxidation of a solid substrate from a single criticality data point[J]. Fuel, 1998, **77**(14):1677-1678.
- [3] JONES J C. Calculation of the Frank-Kamenetskii critical parameter for a cubic reactant shape from experimental results on bituminous coals[J]. Fuel, 1999, **78**(1):89-91.
- [4] JONES J C, CHIZ P S, KOH R, MATTHEW J. Continuity of kinetics between sub- and supercritical regimes in the oxidation of a high-volatile solid substrate[J]. Fuel, 1996, **75**(15):1733-1736.
- [5] JONES J C. Evidence from microcalorimetry for irreversible chemisorption of oxygen in a low-rank coal[J]. Fuel, 1997, **76**(12):1169-1172.
- [6] JONES J C, HENDERSON K P, LITTLEFAIR J, RENNIE S. Kinetic parameters of oxidation of coals by heat-release measurement and their relevance to self-heating test[J]. Fuel, 1998, **77**(1-2):19-22.
- [7] JONES J C, LITTLEFAIR J. Novel behaviour in the self-heating of coal filter cake[J]. Fuel, 1997, **76**(12):1165-1167.
- [8] JONES J C. Temperature uncertainties in oven heating tests for propensity to spontaneous combustion[J]. Fuel, 1998, **77**(13):1517-1519.
- [9] SWANN P D, ALLARDICE D J, EVANS D G. Low-temperature oxidation of brown coal: 1 Changes in internal surface due to oxidation[J]. Fuel, 1974, **53**(11):85-87.
- [10] KARSNER G G, PERLMUTTER D D. Model for coal oxidation kinetics: 1 Reaction under chemical control[J]. Fuel, 1982, **61**(1):29-34.
- [11] KARSNER G G, PERLMUTTER D D. Model for coal oxidation kinetics: 2 An effectiveness factor interpretation[J]. Fuel, 1982, **61**(1):35-43.
- [12] CLEMENS A H, MATHESON T M. The role of moisture in the self-heating of low-rank coals[J]. Fuel, 1996, **75**(7):891-895.
- [13] CHEN X D, STOTT J B. Oxidation rates of coals as measured from one-dimensional spontaneous heating[J]. Combust Flame, 1997, **109**(4):578-586.
- [14] HUGGINS F E, HUFFMAN G P, LIN M C. Observations on low-temperature oxidation of minerals in bituminous coals[J]. Int J Coal Geol, 1983, **3**(2):157-182.
- [15] 石婷, 邓军, 王小芳, 文振翼. 煤自燃初期的反应机理研究[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(6):652-657.  
(SHI Ting, DENG Jun, WANG Xiao-fang, WEN Zhen-yi. Mechanism of spontaneous combustion of coal at initial stage[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(6):652-657.)
- [16] 邓军, 徐精彩, 徐通模, 张辛亥. 煤自燃性参数的测试与应用[J]. 燃料化学学报, 2001, **29**(6):553-556.  
(DENG Jun, XU Jing-cai, XU Tong-mo, ZHANG Xing-hai. Test and application of the spontaneous combustibility parameters of coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, **29**(6):553-556.)
- [17] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京:化学工业出版社, 1997. 172-180.  
(SHEN Zhong, WANG Guo-ting. Colloid and surface chemistry[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 1997. 172-180.)