

徐永亮,王兰云,宋志鹏,等.基于交叉点法的煤自燃低温氧化阶段特性和关键参数[J].煤炭学报,2017,42(4):935-941. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.0042

Xu Yongliang, Wang Lanyun, Song Zhipeng, et al. Characteristics and critical parameters of coal spontaneous combustion at low temperature stage based on CPT method[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(4): 935-941. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.0042

## 基于交叉点法的煤自燃低温氧化阶段特性和关键参数

徐永亮<sup>1,2,3</sup>,王兰云<sup>1,2</sup>,宋志鹏<sup>1</sup>,余明高<sup>1,3</sup>,荆国松<sup>1</sup>

(1. 河南理工大学 安全科学与工程学院,河南 焦作 454003; 2. 河南理工大学 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地,河南 焦作 454003; 3. 煤炭安全生产河南省协同创新中心,河南 焦作 454003)

**摘要:**煤炭开采过程中,由煤自燃引起的矿井火灾是煤矿主要灾害之一。交叉点温度法(CPT)是测试煤自燃倾向性指标及温升特性参数的一种实验方法。基于交叉点温度法,通过程序升温测试系统对0.45~0.60 mm粒径的烟煤在氧体积分数分别为20.65%,17.80%,13.62%,10.49%,5.00%和3.00%的贫氧环境中分别进行了升温测试。通过媒体温升速率、炉温与煤温温差特性以及耗氧规律进行分析,结合程序升温过程煤样产热速率特性曲线,将煤自燃低温氧化过程划分为4个阶段:阶段I-无反应阶段,阶段II-吸热阶段,阶段III-快速放热阶段,阶段IV-稳定放热阶段。同时通过对煤自燃升温过程能量守恒公式进行归一化处理,加热炉体与媒体温差在阶段I和阶段IV分别为由 $\alpha\tau$ 和 $(B-1)\alpha\tau$ 决定,而在阶段III出现交叉点温度必须满足 $B>1$ 这一条件,经对比实验数据契合理论推导结论。

**关键词:**交叉点温度法;贫氧环境;无量纲化;产热特性;无量纲最大放热速率

中图分类号:TD752.2

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2017)04-0935-07

## Characteristics and critical parameters of coal spontaneous combustion at low temperature stage based on CPT method

XU Yong-liang<sup>1,2,3</sup>, WANG Lan-yun<sup>1,2</sup>, SONG Zhi-peng<sup>1</sup>, YU Ming-gao<sup>1,3</sup>, JING Guo-song<sup>1</sup>

(1. College of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. State Key Laboratory Cultivation Base for Gas Geology and Gas Control, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 3. Collaborative Innovation Center of Coal Safety Production of Henan Province, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract:** Coalmine fire caused by coal spontaneous combustion is one of the main disasters in coalmines. The cross-point temperature (CPT) method is an experimental technique to test the propensity of coal to spontaneous combustion and the characteristic parameters of temperature increase. A Temperature-Programmed System (TPS) was used to develop the oxidation tests of the bituminous coal under various flow and oxidation conditions for temperatures at low temperatures (such as the volume fraction of oxygen in air at inlet are 20.65%, 17.80%, 13.62%, 10.49%, 5.00% and 3.00% respectively). Based on the present analysis of temperature increase rate of coal, the temperature differences between oven and coal, and the characteristics of oxygen consumption, furthermore, considering the heat generation rate of coal during the procedure of the Temperature-Programmed tests, the four stages of coal oxidation at low temperature were identified: (I) initial heating with no reaction, (II) an endothermic period, (III) an unsteady exothermic period and (IV) a steady period. Moreover, according to the normalization of the energy conservation equa-

收稿日期:2017-01-09 修回日期:2017-02-20 责任编辑:毕永华

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51304073,51304071,U1361205)

作者简介:徐永亮(1983—),男,河南上蔡人,讲师。Tel:0391-3986252, E-mail: xylcumt@gmail.com. 通讯作者:王兰云(1983—),女,江苏泰州人,讲师。Tel:0391-3986252, E-mail: lanyun.wang@gmail.com

tion of the coal spontaneous combustion during the tests, the temperature differences of the oven and the coal samples were dominated by the parameters of  $\alpha\tau$  and  $(B-1)\alpha\tau$  separately at the stages I & IV. Also, there must be parameter  $B$  larger than 1 as the CPTs occur at stage III. The theoretical results remains the same as the experimental ones.

**Key words:** crossing-point temperature (CPT) method; oxygen-lean ambience; normalization; characteristic of heat generation; normalized maximum heat release rate

我国是典型的煤炭生产与消费大国。据统计, 2015 年我国原煤生产总量为 37.5 亿 t<sup>[1]</sup>, 而煤炭消耗量占能源消费总量的 64.0%。在煤炭开采过程中, 由煤自燃而引起的矿井火灾是煤矿主要灾害之一<sup>[2]</sup>。为消除或减少煤矿自燃火灾的发生, 国内外相关研究机构均对煤自燃机理和特性等方面进行了深入系统地研究。

交叉点温度法<sup>[3-4]</sup>是一种有效用来测试煤自燃倾向性指标及温升特性参数的一种实验方法。仲晓星等<sup>[5]</sup>利用金属网篮交叉点法对 3 种煤样在不同温度下进行了煤自燃临界堆积厚度测试, 并对 3 起现场实例进行了分析; 刘伟等<sup>[6]</sup>利用交叉点程序升温实验分析推导了标准耗氧速率与 CO 生成速率计算式, 认为煤低温氧化阶段耗氧过程可视为基元反应; 王寅等<sup>[7]</sup>则认为 CPT 能够间接表征样品走向显著氧化和自加热的起始(临界)温度, 反映样品发生氧化自加热的难易程度, 可以作为评定材料自加热和自燃倾向性的主要指标。

此外, 目前对于煤低温阶段氧化动力学相关参数的研究主要是实验模拟方法。Jones<sup>[8-9]</sup>和 Dlugogorski<sup>[10]</sup>提出了氧化动力学参数( $A_0$  和  $E_a$ )的计算方法, 并结合计算结果分析了煤堆中氧气输送及气体分布特征。文献[11]则论述了有关煤低温氧化阶段耗氧、氧化产物、反应机理及动力学模型等, 系统全面地分析了煤自燃过程宏观机理及特性。Zarrouk 等<sup>[12]</sup>通过建立 TOUGH2 模型对煤绝热氧化过程进行了模拟分析, 提出了利用双 Arrhenius 参数来预测煤自燃放热特性方法。此外, 一些学者<sup>[13-15]</sup>也研究了贫氧环境下煤自燃低温氧化阶段氧化特性及升温规律。在煤自燃低温氧化阶段特征上, 文献[16]中给出了缓慢氧化阶段( $< 70\text{ }^\circ\text{C}$ )、加速氧化阶段( $> 140\text{ }^\circ\text{C}$ )以及其两者之间的中间过渡阶段。王德明等<sup>[17]</sup>构建了

煤自燃中的活性结构单元, 建立了煤自燃过程中的 13 个基元反应及其反应顺序和继发性关系, 阐明了煤自燃产热产物的反应机理。

综上所述, 为测试煤自燃过程的氧化动力学特性, 交叉点法是一种极为简便易操作的方法。但是目前的研究对于煤自燃过程的一些氧化动力学参数表述不清, 如交叉点温度的产生条件, 以及煤自燃低温氧化过程各阶段特性等。本文拟利用交叉点温度法测试煤自燃程序升温氧化过程, 利用升温特性分析其关键参数及阶段特征。

## 1 实验方法和步骤

通过实验室已有的煤自燃氧化动力学测定系统(简称 TPS, 如图 1 所示), 采用程序升温交叉点方法对煤自燃低温氧化过程进行测试分析。该实验系统<sup>[18-20]</sup>包括氧化动力学程序升温装置、温度采集系统和气相色谱分析系统 3 部分。



图 1 程序升温氧化动力学测定系统

Fig. 1 Testing system of oxidation dynamics within temperature-programmed

实验选取神东矿区补连塔煤矿烟煤煤样进行测试。其工业分析及元素分析数据见表 1。将煤样破碎后, 筛分出粒径为 0.45 ~ 0.60 mm (30 ~ 40 目) 的煤粒 250 g, 并在真空干燥箱内 25  $^\circ\text{C}$  的条件下制成干燥样品作为程序升温实验煤样。按要求将筛分好的样品分成 6 份, 每份 40 g 待用。

表 1 实验煤样工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses for the experimental coal

工业分析				元素分析					%
$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$FC_{daf}$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$S_{t,ad}$	$O_{daf}$	
9.38	5.33	31.26	54.03	68.15	5.89	0.78	0.91	9.56	

依次称取原煤样( $40 \pm 0.1$ ) g, 分别装入煤样罐中, 将设备各气路和温度传感器连接好后, 首先对煤样罐通入干空气, 检测各气路气密性。炉内温度设定为  $40\text{ }^\circ\text{C}$  并恒温运行  $30\text{ min}$ , 等煤样罐内温度稳定在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  约  $10\text{ min}$  左右时再启动程序升温开关。按实验先后顺序依次通入含氧体积分数分别为  $20.65\%$ ,  $17.80\%$ ,  $13.62\%$ ,  $10.49\%$ ,  $5.00\%$  和  $3.00\%$  的干空气。通入干空气的气流速度设定为  $80\text{ mL/min}$ , 程序升温箱以  $1.0\text{ }^\circ\text{C/min}$  的升温速率对程序升温箱内的温度进行跟踪控制。同时启动气相色谱仪, 每间隔  $12\text{ min}$  对不同温度点下出口气体(包括  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  等气体)进行色谱分析。

## 2 实验结果与分析

本实验所用煤样可看作一种典型的多孔介质, 其较细的粒径及其连通的内部通道使得气体能够通畅地流经其表面及内部, 同时也是热量传递和物理化学反应的场所。该实验采用煤样的孔隙率可利用公式  $\varphi = (\rho_p - \rho_b) / \rho_p$  来表示, 其中,  $\rho_p$  为煤的真密度,  $\rho_b$  为散密度。

将粒径为  $0.45 \sim 0.60\text{ mm}$  的煤样在贫氧环境下进行程序升温测试, 可得到煤样温度及出口氧气体积分数随时间变化曲线, 如图 2 和 3 所示。根据煤体传热规律, 在此将程序升温箱体温度与煤样测试温度进行相关, 即  $(T_{\text{ov}} - T)$ , 可得其温差随时间变化特征, 如图 4 所示; 同时, 对实验结果煤体温度(图 2)对时间进行求导, 即可得到煤体本身程序升温过程的升温速率变化特征图, 如图 5 所示。

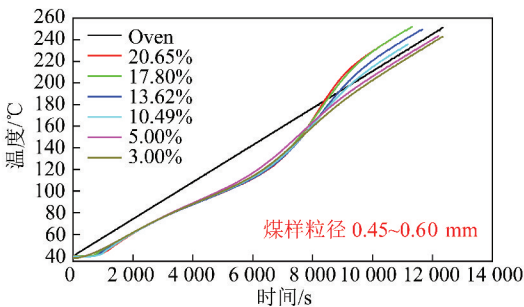


图 2 程序升温烟煤温度随时间变化

Fig. 2 Coal temperature versus time within TPS

由图 2 和图 3 可知, 煤样在升温初期有一个明显的延滞期, 这是由于煤体作为热的不良导体传热形成的。随后随程序升温炉体温度线性上升, 因煤体吸附氧气而吸热使得煤体温度逐渐偏离炉体温度, 在  $7000\text{ s}$  左右时其温差达到一个最大值; 此时煤体温度逐渐上升至  $120\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 此时煤体本身开始发生煤氧化反应放热过程, 因此, 其温度上升幅度增大, 炉

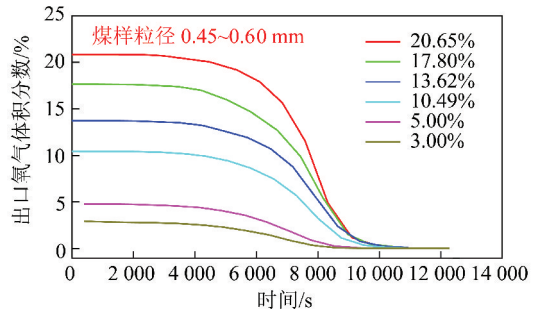


图 3 程序升温烟煤出口氧气体积分数随时间变化

Fig. 3 Oxygen volume fraction at outlet versus time with TPS

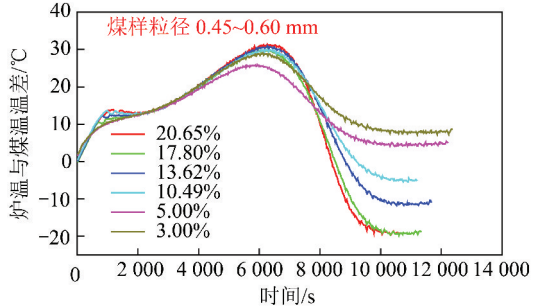


图 4 程序升温炉体与煤体温差变化

Fig. 4 Temperatures differences of oven and coal versus time with TPS

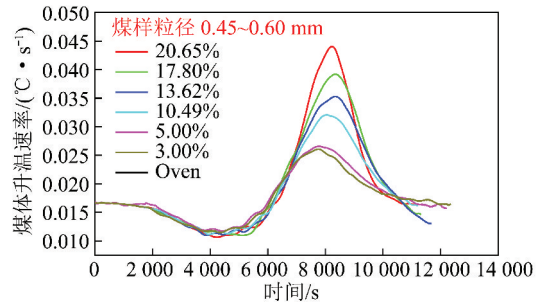


图 5 程序升温煤体升温速率随时间变化

Fig. 5 Temperatures rising rate of coal versus time with TPS

体与煤体温差逐渐缩小, 最终分别在  $175.1$ ,  $177.4$ ,  $186.4$ ,  $188.7\text{ }^\circ\text{C}$  温度下出现交叉点温度; 而  $5.00\%$  和  $3.00\%$  氧浓度下的温度没有出现交叉点(图 2)。

通过对程序升温氧化过程温度及耗氧特性分析, 可得如下结论:

(1) 阶段 I ( $0 \sim 3000\text{ s}$ ): 初始加热阶段(程序升温开始不久, 由于煤体本身有传热特性以及初始阶段煤体本身吸氧的特性, 此时箱体温度与煤体的温差将基本保持恒定, 如图 3 所示。其升温速率在该阶段略低于程序升温速率。

(2) 阶段 II ( $3000 \sim 8000\text{ s}$ ): 由于温度的升高, 使得煤体内在水分蒸发, 同时由于化学反应吸氧阶段, 此阶段温差逐渐拉大, 而此时升温速率也逐渐下降。此阶段属于吸热过程。

(3) 阶段 III (8 000 ~ 10 000 s): 随着温度的升高, 氧气被大量消耗, 出口氧浓度急剧下降, 煤氧结合进入到强烈的氧化反应阶段, 升温速率急剧上升, 呈现出典型的放热特征。此阶段如果氧供应充足, 则箱体温度与煤体温度会出现一个交叉温度点, 即交叉点温度。此试验过程采用的 0.45 ~ 0.60 mm 粒径的煤样在氧气体积分数分别为 20.65%, 17.80%, 13.62% 和 10.49% 的干空气流 (流量为 80 mL/min) 下出现交叉点温度: 175.1, 177.4, 186.4 和 188.7 °C; 而同样流量下 5.00% 和 3.00% 氧体积分数的煤样则没有出现交叉点温度。

(4) 阶段 IV (10 000 s ~): 此阶段为该实验的末尾阶段, 此时出口氧气体积分数几乎接近于 0, 氧气消耗殆尽; 而入口端供气流量稳定, 因此, 此时放热趋于稳定, 温度上升恒定, 温差值也趋向于定值。

### 3 数学模型和分析

#### 3.1 能量守恒及放热特性

该实验过程中使用的煤样孔隙率利用公式可得  $\varphi = (\rho_p - \rho_b) / \rho_p = 0.504$ 。在程序升温低温氧化阶段, 煤氧发生一系列的物理化学反应, 生成气体、固体产物并伴随有热量的变化 (包括吸热反应和放热反应阶段)。煤体程序升温氧化过程的能量守恒方程可写成以下形式:

$$MC_p \frac{dT}{dt} = Ah_c(T_{ov} - T) + \dot{m}C_p(T_{ov} - T) + \dot{Q}_r \quad (1)$$

式中,  $M$  为测试煤样质量, kg (该实验取值为 0.04 kg);  $C_p$  为烟煤定压比热系数, J/(kg · K);  $T$  为煤体温度, K;  $t$  为煤样程序升温时间, s;  $A$  为煤样罐体的外表面积 (取值为 0.008 8 m<sup>2</sup>);  $h_c$  为测试烟煤样导热系数, W/(m<sup>2</sup> · K);  $T_{ov}$  为程序升温实验加热炉体温度, K;  $\dot{m}$  为煤样罐入口空气质量流量 (取值为 1.61 × 10<sup>-6</sup> kg/s);  $\dot{Q}_r$  为实验过程烟煤产热速率, J/s。为分析煤体在程序升温过程的产热特性, 对式 (11) 进行变形为

$$\dot{Q}_r = MC_p \frac{dT}{dt} - (Ah_c + \dot{m}C_p)(T_{ov} - T) \quad (2)$$

通过式 (2) 即可得到程序升温过程煤体随时间变化的产热速率特征, 如图 6 所示。式 (2) 中  $\frac{dT}{dt}$  即为煤样升温速率 (图 5)。

根据图 6 所示结果, 结合上节中温度数据, 贫氧环境下程序升温实验煤体低温氧化过程以煤体温度

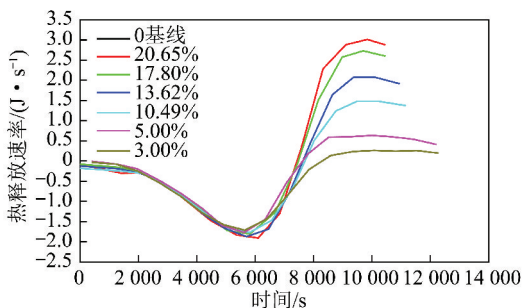


图 6 程序升温煤体产热速率特性

Fig. 6 Heat generation rate of coal versus time within TPS

可以划分为 4 个阶段:

(1) 阶段 I (初始阶段 40 ~ 60 °C): 该阶段无氧化反应发生, 反应过程的产热速率几近于 0。

(2) 阶段 II (吸热阶段 60 ~ 140 °C): 该过程由于煤体本身对氧分子进行物理化学吸附需要从外部吸热, 同时该阶段也由于煤体自身特性决定, 而不是供氧流量。

(3) 阶段 III (快速放热阶段 140 ~ 220 °C): 该过程由于煤氧快速发生反应, 受供氧能力影响, 其放热速率也不尽相同; 初始供氧越多, 其放热速率越快。

(4) 阶段 IV (稳定放热阶段 220 ~ 250 °C): 由于此阶段煤体几乎消耗掉所有入口氧气, 入口供氧保持恒定, 因此其放热速率趋于稳定。

#### 3.2 动力学参数求解

假设程序升温过程煤样罐中氧气质量分数 ( $Y(O_2)$ , kg/kg) 与出口氧气质量分数 ( $Y(O_2, out)$ , kg/kg) 相同。则有

$$Y(O_2) = Y(O_2, out) \quad (3)$$

根据文献 [11-12, 21-22], 单位体积煤的耗氧速率  $r(O_2)$  (kg/(m<sup>3</sup> · s)) 可写成以下形式:

$$r(O_2) = -\varphi\rho_g Y(O_2) A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

此外, 根据氧化反应特征并简化计算过程, 可认为实验过程煤样罐进出口氧气质量变化值即为耗氧量, 则有以下形式:

$$-r(O_2)V = \dot{m}(Y(O_2) - Y(O_2)^0) \quad (5)$$

式中,  $V$  为实验煤样罐体积, m<sup>3</sup>;  $Y(O_2)^0$  为测试煤样入口氧质量分数, kg/kg。

因此, 结合式 (3) ~ (5), 可得到

$$\varphi\rho_g Y(O_2) A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{\dot{m}(Y(O_2)^0 - Y(O_2))}{V} \quad (6)$$

经转换即有

$$\ln \frac{Y(O_2)^0 - Y(O_2)}{Y(O_2)} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \left( \frac{V}{\dot{m}} \varphi\rho_g A_0 \right) \quad (7)$$

因此,我们可通过实验过程中  $\ln \frac{Y(O_2)^0 - Y(O_2)}{Y(O_2)}$

和  $\frac{1}{T}$  的关系即和两者之间的斜率截距即可得到程序升温过程煤体本身的表现活化能  $E_a$  (kJ/mol) 和指前因子  $A_0$  ( $s^{-1}$ )。图7为结合实验数据基于式(7)得到不同供氧速率下的动力学参数值  $E_a$  和  $A_0$ ,由图7结果可知,随供氧速率变化,其值波动较小,因此,为计算方便,在此取其平均值,则  $E_a$  值和  $A_0$  平均值分别为 77.68 kJ/mol 和  $6.52 \times 10^8 s^{-1}$ 。

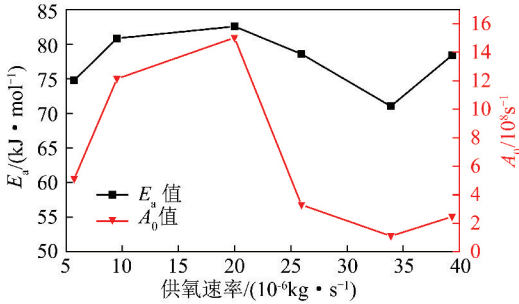


图7 实验煤样  $E_a, A_0$  值随供氧速率变化

Fig. 7 Values of  $E_a, A_0$  of the coal versus oxygen flux

### 3.3 单位质量氧气的反应焓

结合文献[12],同时根据公式(5),可以得到程序升温过程煤样氧化产热释放速率表达式:

$$\dot{Q}_r = \dot{m}(Y(O_2)^0 - Y(O_2))\Delta H(O_2) = \varphi\rho_g Y(O_2) V \Delta H(O_2) A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

式中,  $\Delta H(O_2)$  为程序升温实验过程单位质量氧气反应焓, J/kg。

在阶段 IV, 进入到罐体内的氧气被完全消耗掉, 煤中水分此时已完全蒸发掉, 因此有  $\dot{Q}_r = \dot{m} Y^0(O_2) \times \Delta H(O_2)$ , 结合式(2)和式(8), 氧气反应焓可用下式表示:

$$\Delta H(O_2) = \frac{MC_p \frac{dT}{dt} - (Ah_c + \dot{m}C_p)(T_{ov} - T)}{\dot{m}Y(O_2)^0} \quad (9)$$

根据低温氧化阶段煤样耗氧速率和图6,7得到的产热速率和动力学参数,以及阶段IV的温度数据,即可得到该程序升温实验过程低温氧化阶段单位质量氧气反应焓为 7 640 kJ/kg。

### 3.4 程序升温过程交叉点温度条件及阶段特征

根据式(8)可得到实验过程氧气的质量流量表达式:

$$Y(O_2) = \frac{\dot{m}Y(O_2)^0}{\dot{m} + \varphi\rho_g Y(O_2) V \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (10)$$

将上式代入到公式(2),可将其转换为以下形式:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(Ah_c + \dot{m}C_p)(T_{ov} - T)}{MC_p} + \frac{1}{MC_p} \frac{\dot{m}Y(O_2)^0 \Delta H(O_2)}{\varphi\rho_g V A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} + 1 \quad (11)$$

为分析程序升温过程特性,并简化式(11),可定义以下无量纲参数:

(1) 热传递迟滞时间  $\tau = \frac{MC_p}{(h_c A + \dot{m}C_p)}$ , 无量纲;

(2) 无量纲煤样温度  $X = \frac{T - T_0}{\alpha\tau}$ , 其中  $\alpha$  为加热炉体的升温速率 (K/s), 即有  $T_{ov} - T_0 = \alpha\tau$ ;

(3) 程序升温过程无量纲时间  $\tilde{t} = \frac{t}{\tau}$ ;

(4) 无量纲最大放热速率为

$$B = \frac{\dot{m}Y(O_2)^0 \Delta H(O_2)}{\alpha MC_p}$$

(5) Damkohle 数<sup>[23-24]</sup>  $Da = \frac{\varphi\rho_g V A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{\dot{m}}$

$\frac{\tau_f}{\tau_{ch}} = \frac{\text{flowtime}}{\text{chemicaltime}}$ , 其中无量纲供氧时间  $\tau_f = \frac{\varphi\rho_g V}{\dot{m}}$  和无

量纲氧化反应时间  $\tau_{ch} = \frac{1}{A_0} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ 。

将以上定义无量纲参数依次代入式(11),可得到

$$\frac{dX}{d\tilde{t}} = (\tilde{t} - X) + \frac{B}{\frac{1}{Da} + 1} \quad (12)$$

结合实验条件,给出边界条件:在  $\tilde{t} = 0$  时,有  $X = 0$ 。同时有  $T = T_0 + \alpha\tau X$ ,那么对上式进行积分即可得到:

$$X = e^{-\tilde{t}} + \tilde{t} - 1 + B \int_0^{\tilde{t}} \frac{Da}{1 + Da} e^{t-\tilde{t}} dt \quad (13)$$

在阶段 I, 煤氧反应速率接近于 0, 即有  $Da \approx 0$ , 因此,式(13)可转化为

$$X = e^{-\tilde{t}} + \tilde{t} - 1 \quad (14)$$

而在阶段 IV, 由于  $Da$  值比较大则有  $\frac{Da}{1+Da} \approx 1$ ,

那么式(13)则可转换为

$$X = e^{-\tilde{t}} + \tilde{t} - 1 + B(1 - e^{-\tilde{t}}) \quad (15)$$

在初始阶段(阶段 I),无量纲时间  $\tilde{t}$  较小接近于零,因此,则有  $e^{-\tilde{t}}$  的值近于 1;因此,式(13)变形为  $X = \tilde{t}$ ;经转换即为

$$(T_{ov} - T)_I = \alpha\tau \quad (16)$$

同时,在实验的后期即阶段 IV,此时的时间  $t$  值超过 10 000 s,则  $e^{-\tilde{t}}$  值接近于为 0,因此,式(16)则变为

$$(T_{ov} - T)_{IV} = \alpha\tau(1 - B) \quad (17)$$

根据以上理论分析,可知在程序升温过程的初始阶段 I 及阶段 IV 的温度值与炉体本身有温差值将会是一定值,两阶段温差  $(T_{ov} - T)$  分别为  $\alpha\tau$  和  $\alpha\tau(1 - B)$ 。结合图 2,4 所示结果,经分析发现加热炉体温度与煤体温度之间的差值如图 8 所示。实验结果与理论分析结果有较好的契合度。本实验过程涉及参数  $\alpha$  和  $\tau$  分别为 0.016 67 °C/s 和 620 s。

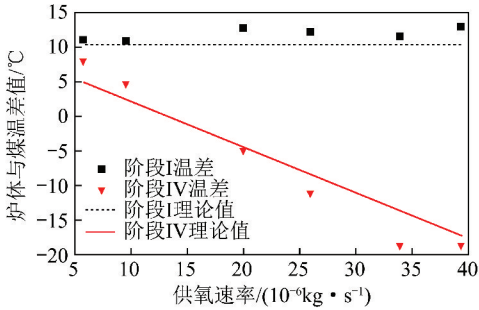


图 8 阶段 I 与阶段 IV 炉体与煤体温差随供氧速率变化  
Fig. 8 Temperature differences of oven & coal at stages I & IV versus oxygen flux

此外,如该程序升温过程加热炉体与煤体温度曲线出现交叉点,即存在有交叉点温度,则有  $T_{ov} > T$ ,因此,在阶段 IV 则必有:

$$(T_{ov} - T)_{IV} = \alpha\tau(1 - B) < 0 \quad \text{即} \quad B > 1 \quad (18)$$

表 2 为在贫氧环境下低温氧化过程无量纲最大放热速率  $B$  及实验过程交叉点温度。结合式(18)结论与表 2 中实验过程数据发现, $B > 1$  时存在交叉点温度;而当  $B < 1$  时,交叉点温度则不存在,理论分析结论与实验结果相吻合。

根据公式(18)结论,交叉点温度法加热炉体温度与煤体温度曲线出现交叉点温度(即煤样能够自发进行氧化放热反应并导致热量逐渐积聚,温度持续

上升)受综合关键参数  $B = \frac{\dot{m} Y(O_2)^0 \Delta H(O_2)}{\alpha M C_p}$  影响,

其中外部因素包括空气质量流量  $\dot{m}$ 、初始氧浓度  $Y(O_2)^0$  和外部加热速率  $\alpha$  等;其余影响因素由煤质本身特性决定。

表 2 交叉点法煤样氧化关键参数

Table 2 Critical parameters of coal oxidation with CPT method

入口氧气体积分数/%	无量纲最大放热速率 $B$	实验 CPT/°C
20.65	2.985	182.900 0
17.80	2.572	184.900 0
13.62	1.969	190.000 0
10.49	1.516	197.017 7
5.00	0.723	—
3.00	0.434	—

### 4 结 论

(1)根据实验过程进出口氧气浓度变化特征,提出了交叉点法动力学参数计算新方法,通过计算得出了贫氧环境下烟煤低温氧化阶段的表观活化能  $E_a$  及指前因子  $A_0$ 。

(2)对煤自燃过程能量守恒方程进行无量纲处理,提出了煤自燃低温氧化阶段归一化最大放热速率

无量纲参数  $B \left( B = \frac{\dot{m} Y(O_2)^0 \Delta H(O_2)}{\alpha M C_p} \right)$  和 Damkohler

数  $Da = \frac{\varphi \rho_g V A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{\dot{m}}$ 。此外,通过氧化阶段实

验过程煤样的升温速率,利用实验数据计算得到了氧气的平均放热焓值为 7 640 kJ/kg。

(3)结合交叉点法烟煤低温氧化升温特性、耗氧规律以及放热特征,在该实验条件下特将煤自燃低温氧化过程被划分为 4 个阶段:阶段 I (<60 °C):无反应或放热极小阶段;阶段 II (60 ~ 140 °C):以放热反应为主(包括脱水过程),该阶段受煤中水分影响较大;阶段 III (140 ~ 220 °C):受供氧条件影响,为剧烈放热过程;阶段 IV (220 ~ 250 °C):受供氧条件影响,通入氧气几乎被全部消耗,煤自燃过程进入到稳定放热阶段。

(4)通过无量纲归一化处理能量守恒方程,经理论分析发现,在阶段 I 和阶段 IV,煤自燃交叉点法程序升温过程加热炉体与煤体温差分别为  $\alpha\tau$  和  $(B-1)\alpha\tau$ ;该结论与实验结果基本保持一致。同时理论分析与实验结果发现,交叉点法煤自燃程序升温过程煤低温氧化阶段出现温度交叉点必须满足  $B = \frac{\dot{m} Y(O_2)^0 \Delta H(O_2)}{\alpha M C_p} > 1$  这一条件(表 2)。

### 参考文献 (References):

[1] 中华人民共和国国家统计局. 中华人民共和国 2015 年国民经济

- 和社会发展统计公报[EB/OL]. [http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/201602/t20160229\\_1323991.html](http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/201602/t20160229_1323991.html). 2016-02-29.
- [2] 周福宝. 瓦斯与煤自燃共存研究(1):致灾机理[J]. 煤炭学报, 2012, 37(5):843-849.  
Zhou Fubao. Study on the coexistence of gas and coal spontaneous combustion (1): Disaster mechanism [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(5):843-849.
- [3] 王海晖. 煤自燃倾向性测试方法综述[J]. 安全与环境学报, 2009, 9(2):132-137.  
Wang Haihui. Test methods for assessing susceptibility of coals to spontaneous combustion: A literature review [J]. Journal of Safety and Environment, 2009, 9(2):132-137.
- [4] 王寅, 王海晖. 基于交叉点温度法煤自燃倾向性评定指标的物理内涵[J]. 煤炭学报, 2015, 40(2):377-382.  
Wang Yin, Wang Haihui. Physical nature of the indexes for ranking self-heating tendency of coal based on the conventional crossing-point temperature technique [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(2):377-382.
- [5] 仲晓星, 王德明, 周福宝, 等. 金属网篮交叉点法预测煤自燃临界堆积厚度[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(6):718-721.  
Zhong Xiaoxing, Wang Deming, Zhou Fubao, et al. Critical accumulative thickness prediction of coal spontaneous combustion with a wire-mesh basket crossing point method [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 35(6):718-721.
- [6] 刘伟, 秦跃平, 乔琰, 等. 煤耗氧速率与CO生成速率的计算及实验论证[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(6):1141-1147.  
Liu Wei, Qin Yueping, Qiao Ting, et al. Experimental demonstration on calculation of oxygen consumption rate and CO generation rate in coal spontaneous combustion [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2016, 45(6):1141-1147.
- [7] 王寅, 王海晖. 基于交叉点温度法煤自燃倾向性评定指标的物理内涵[J]. 煤炭学报, 2015, 40(2):377-382.  
Wang Yin, Wang Haihui. Physical nature of the indexes for ranking self-heating tendency of coal based on the conventional crossing-point temperature technique [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(2):377-382.
- [8] Jones J C, Henderson K P, Littlefair J, et al. Kinetic parameters of oxidation of coals by heat-release measurement and their relevance to self-heating tests [J]. Fuel, 1998, 77(1-2):19-22.
- [9] 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.
- [10] Wang H, Dlugogorski B Z, Kennedy E M. Low-temperature oxidation of coal at elevated pressures [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 1998, 11(6):373-381.
- [11] Wang H, Dlugogorski B Z, Kennedy E M. Coal oxidation at low temperatures: Oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29(6):487-513.
- [12] Zarrouk S J, O'Sullivan M J, St George J D. Modelling the spontaneous combustion of coal: the adiabatic testing procedure [J]. Combustion Theory and Modelling, 2006, 10(6):907-926.
- [13] Zhu J, He N, Li D, et al. The relationship between oxygen consumption rate and temperature during coal spontaneous combustion [J]. Safety Science, 2012, 50(4):842-845.
- [14] Sujanti W, Zhang D K, Chen X D. Low-temperature oxidation of coal studied using wire-mesh reactors with both steady-state and transient methods [J]. Combustion & Flame, 1999, 117(3):646-651.
- [15] Zhan J, Wang H, Zhu F, et al. Analysis on the governing reactions in coal oxidation at temperatures up to 400 °C [J]. International Journal of Clean Coal & Energy, 2014, 3(2):19-28.
- [16] Wang D M, Qi X Y, Zhong X X, et al. Test method for the propensity of coal to spontaneous combustion [J]. Procedia Earth & Planetary Science, 2009, 1(1):20-26.
- [17] 王德明, 辛海会, 戚绪尧, 等. 煤自燃中的各种基元反应及相互关系: 煤氧化动力学理论及应用 [J]. 煤炭学报, 2014, 39(8):1667-1674.  
Wang Deming, Xin Haihui, Qi Xuyao, et al. Mechanism and relationships of elementary reactions in spontaneous combustion of coal: The coal oxidation kinetics theory and application [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8):1667-1674.
- [18] 仲晓星, 王德明, 尹晓丹. 基于程序升温的煤自燃临界温度测试方法 [J]. 煤炭学报, 2010, 35(S1):128-131.  
Zhong Xiaoxing, Wang Deming, Yin Xiaodan. Test method of critical temperature of coal spontaneous combustion based on the temperature programmed experiment [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(S1):128-131.
- [19] 王德明, 亢冠圣, 戚绪尧, 等. 煤实验最短自然发火期的快速测试 [J]. 煤炭学报, 2014, 39(11):2239-2243.  
Wang Deming, Qi Guansheng, Qi Xuyao, et al. Quick test method for the experimental period minimum of coal to spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(11):2239-2243.
- [20] Xu Y L, Wang D M, Wang L Y, et al. Experimental research on inhibition performances of the sand-suspended colloid for coal spontaneous combustion [J]. Safety Science, 2012, 50(4):822-827.
- [21] Brooks K, Svanas N, Glasser D. Evaluating the risk of spontaneous combustion in coal stockpiles [J]. Fuel, 1988, 67(5):651-656.
- [22] Rose Gong, John Burnell, Graeme Wake. Modelling spontaneous combustion in wet lignite [J]. Combustion Theory and Modelling, 1999, 3(2):215-232.
- [23] Bidabadi M, Haghiri A, Rahbari A. The effect of Lewis and Damköhler numbers on the flame propagation through micro-organic dust particles [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2010, 49(3):534-542.
- [24] Dai J, Delichatsios M A, Yang L, et al. Piloted ignition and extinction for solid fuels [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(2):2487-2495.