



不同气氛下富油煤受热裂隙演化及热解动力学参数变化

王双明 孙强 胡鑫 葛振龙 耿济世 薛圣泽 师庆民

引用本文:

王双明, 孙强, 胡鑫, 等. 不同气氛下富油煤受热裂隙演化及热解动力学参数变化[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(1): 15–24.
WANG Shuangming, SUN Qiang, HU Xin. Fissure evolution and variation of pyrolysis kinetics parameters of tar-rich coal during heat treatment under different atmosphere[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(1): 15–24.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1688>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低阶煤热解关键技术问题分析及研究进展

Analysis of key issues and research progress in pyrolysis of low rank coal

煤炭科学技术. 2018(1) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/e7022ead-5351-4093-b88a-9f2f8f19410b>

Fe₂O₃/CaO复合催化剂对低阶煤催化热解行为的影响

Effect of hybrid catalyst Fe₂O₃/CaO on pyrolysis behaviours of low rank coals

煤炭科学技术. 2017(4) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/0d6f0eb0-4668-452c-bd2d-b8a2ffc048ad>

煤热解提高焦油产率及品质关键技术与研究进展

Research progress and key technology of improving coal tar yield and quality by coal pyrolysis

煤炭科学技术. 2019(3) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/77127341-9c6e-47fa-81b8-e7f290c968d7>

煤加氢热解及热解焦气化特性试验研究

Experimental study of coal pyrolysis in hydrogen atmosphere and coal char gasification characters

煤炭科学技术. 2017(1) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/2a83b5b1-3615-4905-b116-a4cee889804e>

低阶煤微波辅助催化热解焦油特性研究

Study on characteristics of tar from low-rank coal via microwave-assisted catalytic pyrolysis

煤炭科学技术. 2019(8) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/2a281551-854f-41a7-902f-e5de8f3ad2bc>

无灰煤的热解行为及其在配煤中的添加效果

Pyrolysis behavior of hypercoal and its adding effect in blending coal

煤炭科学技术. 2017(3) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/5b4aaef5-fb50-4e06-ae6a-f6e87989e399>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

王双明, 孙 强, 胡 鑫, 等. 不同气氛下富油煤受热裂隙演化及热解动力学参数变化[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(1): 15–24.

WANG Shuangming, SUN Qiang, HU Xin, *et al.* Fissure evolution and variation of pyrolysis kinetics parameters of tar-rich coal during heat treatment under different atmosphere[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(1): 15–24.

不同气氛下富油煤受热裂隙演化及热解动力学参数变化

王双明^{1,2,3}, 孙 强^{1,2,3}, 胡 鑫^{1,2,3}, 葛振龙⁴, 耿济世^{1,2,3}, 薛圣泽^{1,2,3}, 师庆民^{1,2,3}

(1. 陕西省煤炭绿色开发地质保障重点实验室, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 煤炭绿色开采地质研究院, 陕西 西安 710054; 3. 西安科技大学 地质与环境学院, 陕西 西安 710054; 4. 山西大同大学 建筑与测绘工程学院, 山西 大同 037003)

摘 要: 富油煤的清洁高效开发有助于保障我国的能源安全。选择柠条塔矿富油煤, 开展了 N_2 和欠氧气氛条件下的加热试验, 利用体视显微镜获取不同温度处理后富油煤的表观形貌, 在氩气气氛中, 对富油煤在 0~600 °C 下热重(TG)、微商热重(DTG)、差示扫描量热(DSC)进行测试, 基于激光闪射法监测富油煤热导率变化, 并分析了不同升温速率下活化能、频率因子等热解动力学参数的变化规律, 探讨富油煤热处理后裂隙演化和热解动力学参数变化。研究表明: 随着加热温度的升高, 富油煤表面裂隙数目明显增多, 逐渐贯通, 且镜煤裂隙发育程度更高。相比 N_2 气氛, 同温度下欠氧气氛中煤样裂隙率更高。质量损失率变化趋势与裂隙率相似, 由于欠氧环境中煤样发生氧化反应, 导致其增速更快。 N_2 气氛中富油煤质量损失率与裂隙率迅速提升的温度点明显滞后于欠氧气氛。室温至 350 °C 范围内, 由于热膨胀影响, 富油煤热导率随着温度升高有所增加。根据热重分析, 富油煤随温度变化可分为室温至 300 °C、300~500 °C 和 500~600 °C 3 个阶段, 在阶段 I 和 II 分别由于吸附水析出和有机质的分解吸热, 频率因子和活化能逐渐增大; 在阶段 III 由于无机矿物的分解放热, 频率因子和活化能降低。研究结果有助于理解富油煤高温开发过程中的结构演化机制和传热机理。

关键词: 富油煤; 高温; 裂隙; 热分析; 热解动力学

中图分类号: TQ530

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2024)01-0015-10

Fissure evolution and variation of pyrolysis kinetics parameters of tar-rich coal during heat treatment under different atmosphere

WANG Shuangming^{1,2,3}, SUN Qiang^{1,2,3}, HU Xin^{1,2,3}, GE Zhenlong⁴, GENG Jishi^{1,2,3},
XUE Shengze^{1,2,3}, SHI Qingmin^{1,2,3}

(1. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Geological Support for Coal Green Exploitation, Xi'an 710054, China; 2. Geological Research Institute for Coal Green Mining, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 4. College of Architecture and Geomatics Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037003, China)

Abstract: The clean and efficient development of tar-rich coal is helpful in ensuring China's energy security. The tar-rich coal from Ning-tiaota Mine was selected and heated under N_2 and hypoxia atmosphere. Using a stereomicroscope to obtain the apparent morphology of tar-rich coal treated at different temperatures, the thermal gravimetric (TG), differential scanning calorimetry (DSC), and differential scanning calorimetry (DTG) of tar-rich coal were tested at 0-600 °C in an argon atmosphere. Based on the laser flash method, the thermal conductivity changes of tar-rich coal were monitored, and the changes in pyrolysis kinetics parameters such as activation energy and frequency factor under different heating rates were analyzed. The crack evolution and pyrolysis kinetics parameter variation of tar-rich coal after heat treatment were explored. The results show that with the increase of heating temperature, the number of cracks on the surface of the tar-rich coal sample increases significantly and gradually. Additionally, the degree of fracture development in vitrain is higher. Compared with the N_2 atmosphere, the crack rate of coal samples in the hypoxia atmosphere at the same temperature is higher. The changing trend of mass

收稿日期: 2023-11-14

责任编辑: 黄小雨

DOI: 10.12438/cst.2023-1688

基金项目: 陕西省“两链”融合重点专项资助项目 (2023-LL-QY-05); 国家自然科学基金资助项目 (42330808, 42272209)

作者简介: 王双明(1955—)男, 陕西岐山人, 中国工程院院士。E-mail: sxmtwsm@163.com

loss ratio is similar to the trend of fracture rate, and the growth rate is faster due to the oxidation reaction of coal samples in the hypoxia environment. The temperature at which the mass loss rate and fracture rate of tar-rich coal rapidly increase in the N_2 atmosphere is clearly lagging behind that in the hypoxia atmosphere. In the range of room temperature to 350 $^{\circ}C$, due to the effect of thermal expansion, the thermal conductivity of tar-rich coal increases with the increase of temperature. According to TG analysis, the tar-rich coal can be divided into three stages with temperature changes: 25-300 $^{\circ}C$, 300-500 $^{\circ}C$ and 500-600 $^{\circ}C$. In stages I and II, due to the precipitation of adsorbed water and the heat absorption of organic matter decomposition, the frequency factor and activation energy gradually increase; In stage III, due to the exothermic decomposition of inorganic minerals, the frequency factor and activation energy decrease. The results are help understand the structural evolution mechanism and heat transfer mechanism of tar-rich coal in the process of high temperature development.

Key words: tar-rich coal; high temperature; cracks; thermal analysis; pyrolysis kinetics

0 引 言

受“缺油、少气、相对富煤”的能源资源禀赋特征制约^[1],我国油气长期保持着较高的对外依存。为弥补油气能源不足的现状,煤制油有望成为实现油气补给的一种有效途径。由于我国富油煤资源储量丰富^[2],焦油产率高($T_{ar,d}>7\%$),这一特殊煤炭资源为煤制油制气提供了先天优势^[3]。富油煤是集煤、油、气属性于一体的煤基油气资源,但直接作为燃料的传统方式未能使其高效利用,造成了能源浪费^[4]。为响应煤炭低碳、清洁、高效开发转型的国家要求,探索富油煤新的开发利用方式具有现实意义。

热解可以通过升高温度和压力的方式将富油煤转化为更有价值的产品,如煤焦油、煤气和焦炭,从而实现资源的多元化与最大化利用^[5]。其次,热解可以有效地分解并去除富油煤中的有害物质,降低对环境的污染,因此热解成为了适合富油煤的高效利用方法。富油煤主要赋存于中低阶煤类中,具有水分高、挥发分高、氧含量高的特点。但相较于传统低阶煤,富油煤具有较大的孔比表面积与孔体积^[6]。其含有大量的富氢结构,热解后可生成较多的 CH_4 、 H_2 、 CO 和烃类气体与煤焦油^[2]。而热解的温度阶段与气体产率等特征与煤化程度、热解温度、煤粒径等因素相关。且在热解高温影响下富油煤的结构、成分、性质等也会发生变化,影响热解的进程和产物分布^[7-8]。为推进富油煤热解制油制气的开展,解决热解过程中富油煤的高温响应成为了重要的科学问题^[9]。

富油煤原生裂隙较少,作为煤热解油气的运移

通道^[10],裂隙越丰富,富油煤提油效率越高^[11-12]。通过改造富油煤裂隙,能够提高富油煤的渗透性^[13-14]。而热解的高温可以促进富油煤裂隙的扩展与发育^[15],李利峰^[16]、李海琪^[17]等对褐煤、长焰煤等热解条件下裂隙的演化作了探索,但缺少不同气氛条件下的对比研究。富油煤地下原位热解过程中存在低氧与无氧高温区域,不同的气氛条件会对煤体裂隙的发育产生影响。另一方面,热解过程中富油煤的动力学特征也是一个亟待探索的关键科学问题。毛崎森等^[18]、董光顺等^[19]、陈美静等^[20]利用数值模拟技术对富油煤原位热解过程中温度场分布、传热效率、余热利用效率等进行了研究,但关于热解过程中热导率、热失重、活化能等参数的变化规律有待深入探究。

笔者从探索高温作用下富油煤裂隙演化与热解动力学参数响应角度入手,选取柠条塔矿富油煤,利用体视显微镜和 Matlab 研究富油煤表面裂隙变化规律,并利用激光闪射法监测富油煤加热过程中的实时热导率变化,分析富油煤热解失重(TG)、微商热重分析(DTG)、差示扫描量热(DSC)曲线以及转化率 α 随温度的变化特征,基于热解动力学分析富油煤热解特征与规律。研究结果将为富油煤热解提供重要的理论和实践指导意义。

1 试验样品与方法

1.1 试验样品

采样点位于陕西省神木县柠条塔煤矿,取 2-2 煤层进行研究,对煤样进行工业分析和元素分析等测试,结果见表 1。

表 1 富油煤分析测试结果
Table 1 Characterization of tar-rich coal sample

工业分析/%				元素分析/%					发热量 $Q_{gr,ad}/(MJ \cdot kg^{-1})$	焦渣特征
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	$S_{t,d}$		
3.70	6.15	40.71	59.29	81.35	5.00	12.14	1.00	0.49	29.80	2

1.2 试验方法

将采回的原煤切割制成药 20 mm×20 mm×20 mm 的块状煤样并分为 2 组, 一组样品置于欠氧气氛的 BLMT-1400 ℃ 高温节能箱式炉(图 1a), 另一组样品置于 N₂ 气氛的 OTF-1200X 石英管式马弗炉中(图 1b), 均以 5 ℃/min 的升温速率进行加热, 达到预设温度后炉内恒温 2 h, 恒温完成后炉内降温至室温。焦油蒸汽与脂肪烃在炉内冷凝(图 1c), 煤样经过不同温度热处理后产生不同程度破裂(图 1d)。

煤样冷却至室温后, 利用体视显微镜(图 1e)对比了不同温度处理后的表面微观图, 并利用数字图像处理(Matlab)技术对显微图像进行分析。数字图

像处理通过计算机对图像进行去除噪声、增强、复原、分割、提取特征等方法, 将图像信号转换成数字信号并对其进行处理, 提取图像中所包含的特征与信息, 将图片信息可视化, 并量化这些特征与信息^[21-23]。

将煤样磨成直径小于 0.5 mm 的粉末(图 1f), 取用 10 mg 的粉末煤样装入热重仪的小坩埚, 放入 TGA/DSC1/1 600 型热重及同步热分析仪中(图 1g), 设定加温速率为 10 ℃/min, 最高温度为 1 200 ℃。测试环境为氩气气氛, 流量 60 mL/min, 进行热稳定性测试。单盘配有 2 对 Pt-Pt/Rh 热电偶用于实时测试温度。可以输出 TG, DSC 曲线以及 DTG 曲线, 可同时测量热流以及重量变化。

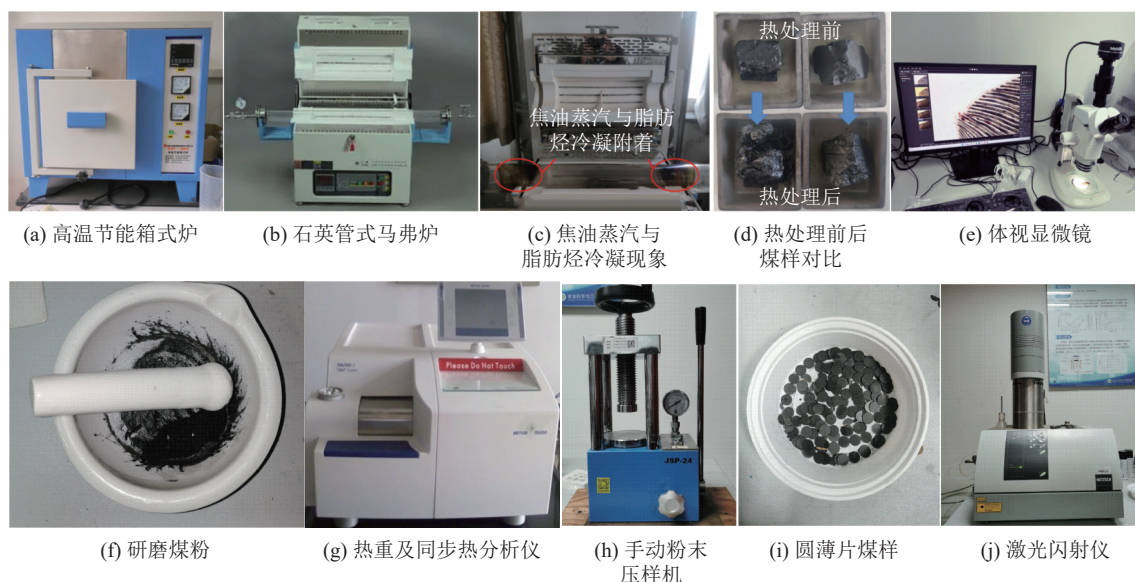


图 1 试验仪器与过程

Fig.1 Experimental instrument and process

取部分原煤和热处理后的煤样进行粉碎、研磨和筛分, 并将得到的不同条件下的煤粉($d < 0.075$ mm)压制成 $\phi 12.7$ mm×1 mm 的圆薄片样品(图 1h, 图 1i)。利用 LFA457 激光闪射仪(图 1j)进行热导率测试, 试验过程中以 100 mL/min 速率的氮气吹拂样品。

2 试验结果与分析

2.1 煤样裂隙特征

使用 Matlab 数字图像技术, 将体视显微镜获取的煤样表面显微图处理为灰度等级只有 0 和 1 的二值矩阵图像, 黑色裂隙部分用 0 来表示, 其余部分用 1 表示^[24]。因此, 可以定量分析煤岩表面裂隙随温度的发育过程与程度, 见表 2 与表 3。

在室温至 150 ℃ 之间, 脱吸附水与吸附气阶段煤体裂隙变化不明显, 而在 150 ~ 325 ℃, 随着温度上升, CO、CO₂、CH₄ 等挥发分热解气体快速逸出^[25]。在欠氧气氛中, 煤样表面与氧气发生氧化反应, 产生压力梯度, 突破孔隙, 致使裂隙数目明显增多, 并逐渐贯通^[26]。逸出的挥发分在煤块附近燃烧, 进一步提高了煤表面的温度。300 ℃ 后煤样表面受高温影响产生琉璃色斑, 至 325 ℃ 时部分煤体棱角或表面粗糙处发生燃烧(图 2)。

在 N₂ 气氛中, 煤样在 200 ~ 350 ℃ 已完成脱水, 并开始析出少量热解气, 但热解程度较低, 煤样表面仅产生少量细小裂纹。从 400 ℃ 开始热解气逸散加剧, 煤样表面裂隙数量和裂隙宽度明显增加, 煤体掉渣。随着加热温度的进一步提高, 煤体

表 2 欠氧气氛热处理后煤样表面裂隙发育
Table 2 Development of surface cracks in coal samples after heat treatment under air atmosphere

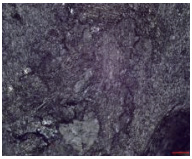
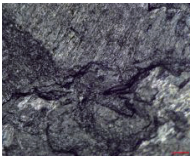
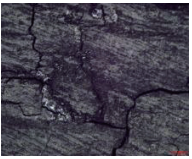
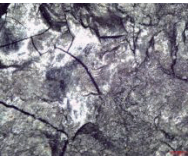
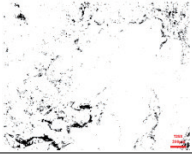
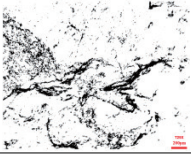
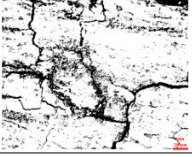


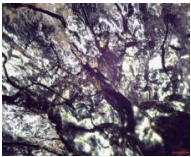
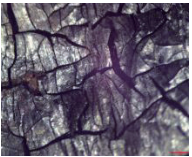
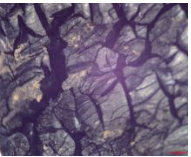

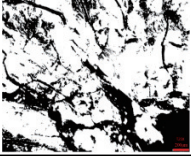

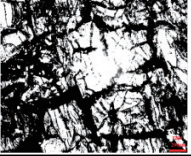

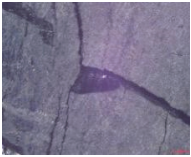

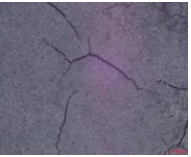


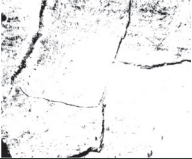
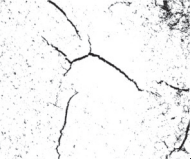
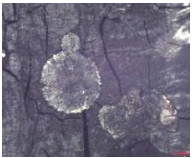
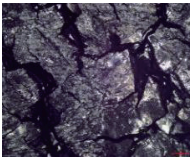

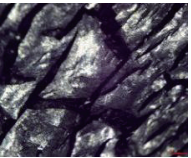

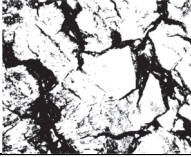
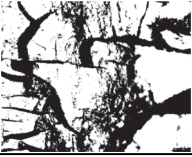
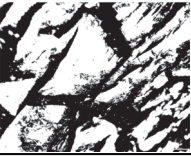
温度	100 ℃	150 ℃	200 ℃	225 ℃
显微图				
二值化				
温度	250 ℃	275 ℃	300 ℃	325 ℃
显微图				
二值化				

表 3 N₂ 气氛热处理后煤样表面裂隙发育
Table 3 Development of surface cracks in coal samples after heat treatment under N₂ atmosphere

温度	200 ℃	250 ℃	300 ℃	350 ℃
显微图				
二值化				
温度	400 ℃	500 ℃	550 ℃	600 ℃
显微图				
二值化				

裂隙继续增加并相互贯通，部分裂隙加深至内部，煤块破碎分裂严重，且镜煤的裂隙发育更强烈（图 3）。

Matlab 获取的灰度值可以量化煤样表面裂隙率（图 4），在欠氧气氛下 150 ℃ 以下煤裂隙率增加缓

慢，而在 N₂ 气氛下，400 ℃ 以下煤裂隙率增加幅度均较低，且同一温度下的裂隙率明显低于欠氧气氛，因此 N₂ 环境提高了裂隙率的拐点温度，降低了裂隙的增加程度。但随着加热温度超过拐点，2 种气氛下煤的裂隙率均进入快速增长阶段。

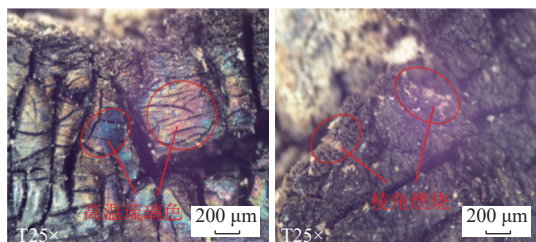


图2 高温处理后煤样表面现象

Fig.2 Surface morphology of coal samples after high-temperature treatment

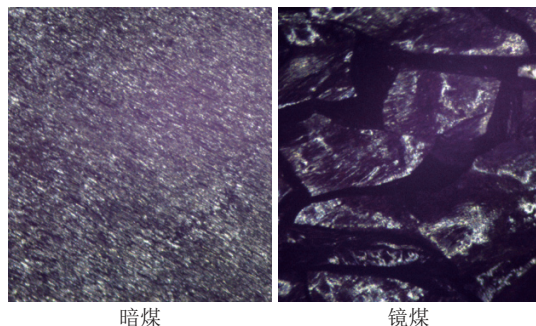
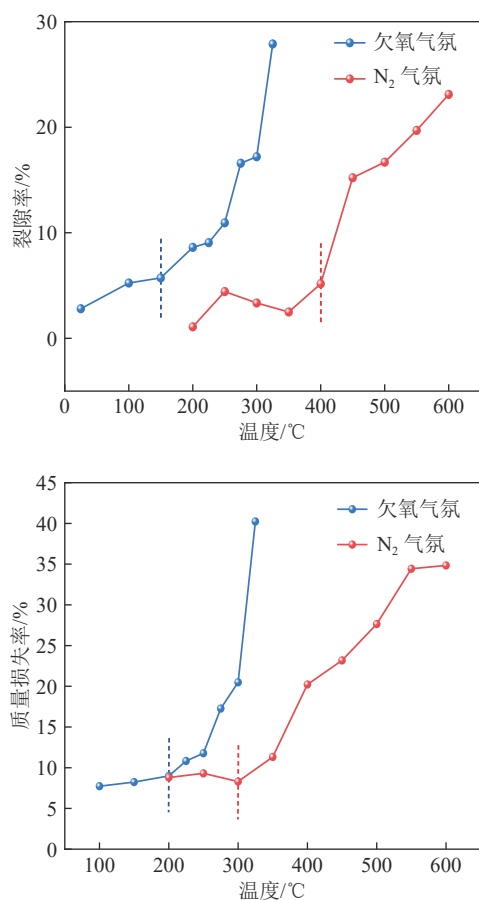
图3 N_2 气氛 500 °C 下暗煤与镜煤高温处理后裂隙发育状况Fig.3 Development of cracks in dark coal and specular coal after heat treatment at 500 °C under N_2 atmosphere

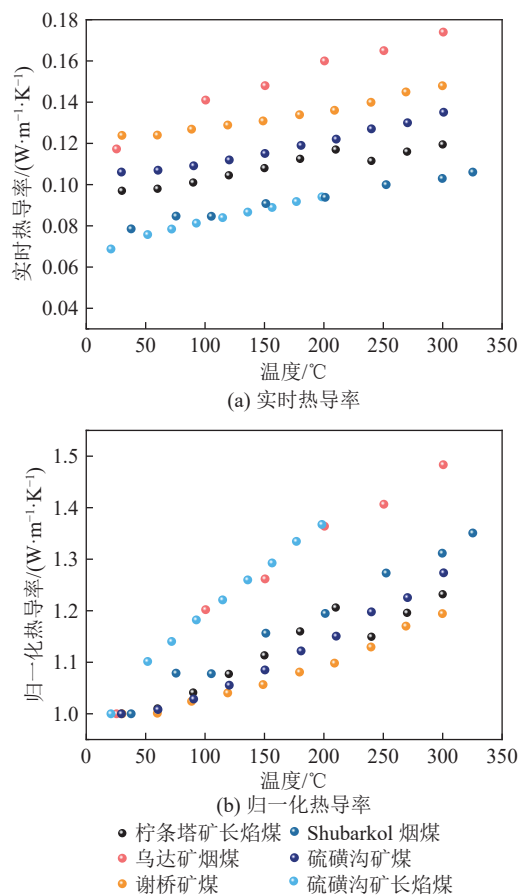
图4 不同温度处理后煤样表面裂隙率与质量损失率

Fig.4 Surface crack rate and quality loss rate of coal samples treated at different temperatures

质量损失率规律与裂隙率相似(图4),同一温度下欠氧气氛的质量损失率明显高于 N_2 气氛,拐点温度为200 °C,而 N_2 气氛拐点温度为300 °C。超过拐点温度后欠氧气氛的质量损失率的增长速率明显高于 N_2 气氛。

2.2 煤样热导率

激光闪射法在以往的研究中被广泛用于不同煤样实时热导率的测试^[27]。图5展示了笔者及其他研究中不同类型煤利用激光闪射法得到的实时热导率 λ 。由于种类和开采矿区不同,煤样在持续升温过程中的实时热导率也存在显著区别,如图5a所示。对各煤样实时热导率根据最低温度值进行归一化分析(图5b),结果表明,在室温至350 °C范围内的持续升温过程中,热导率与温度成正相关。

图5 不同煤样的实时热导率曲线^[26-30]Fig.5 Real time thermal conductivity curves of different coal samples^[26-30]

将经过不同温度热解后的煤样热导率和原煤在实时热导率测试中的数据进行对比(图6),发现热解后煤样与实时测试数据随温度的变化规律相反。这是由于在实时热导率测试的持续升温过程中,煤样体积不断膨胀,导致热导率不断升高^[28]。而对于热

解后的煤样,煤样膨胀造成的热导率升高现象在热解后的冷却阶段逐步消失,热解温度的升高造成了声子振动幅度增大,声子平均自由程减小,导致煤样热导率降低^[29]。

图7展示了经过不同温度氧化和热解处理后煤样热导率的变化。随温度的升高,氧化煤样的热导率在100℃和275℃时分别达到最大值0.1085 W/(m·K)和最小值0.083 W/(m·K),热解煤样的热导率始终随温度升高而减小,从常温下的0.097 W/(m·K)降至350℃下的0.084 W/(m·K)。

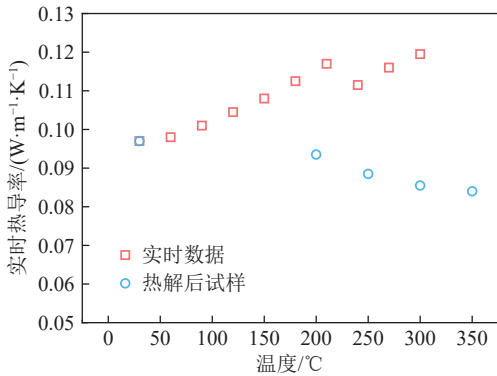


图6 不同温度热解后煤样热导率与原煤实时热导率变化
Fig.6 Variation in thermal conductivity of coal samples and real-time thermal conductivity of pyrolyzed coal at different temperatures

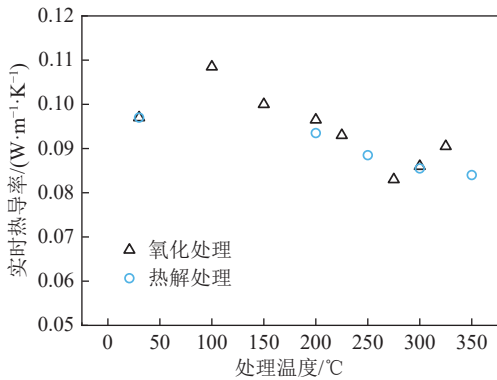


图7 氧化和热解后煤样的热导率

Fig.7 Thermal conductivity of coal samples after oxidation and pyrolysis

利用激光闪射法测定热导率的过程中,煤样经过研磨并重新压制成样,煤样孔隙率远小于原煤,其热导率数据(图7)可近似视为固相煤热导率 λ_s 。煤高温处理中(后)存在大量孔隙和裂隙^[30-31]。应用式(1)所示的多孔介质热导率模型更为符合实际情况^[32]:

$$\lambda_p = \lambda_s(1 - \varphi_c) + \lambda_a \varphi_c \quad (1)$$

式中: λ_p 为煤的有效热导率; φ_c 为沿孔隙流管截面的孔隙体积比; λ_a 为孔隙流管部分有效热导率。

考虑煤样孔隙中空气对热导率的影响,利用固-流二相模型计算了煤中各相物质在串联分布下的最小有效热导率 λ_{\min} 和并联分布下的最大有效热导率 λ_{\max} 2种极限分布模式下的热导率公式^[33](如式(2)和式(3)所示)。

$$\lambda_{\min} = \frac{\lambda_s \lambda_f}{\varphi \lambda_s + (1 - \varphi) \lambda_f} \quad (2)$$

$$\lambda_{\max} = \varphi \lambda_f + (1 - \varphi) \lambda_s \quad (3)$$

式中, λ_f 为空气的热导率。而煤样在实际中的固-流相分布模式总是介于2种极限模式之间,利用式(4)计算得到氧化和热解处理后煤样的有效热导率,并利用式(5)计算出热导率变化率 τ ,结果如图8所示。煤样的有效热导率小于激光闪射法测得的值,热导率变化率在氧化条件下随氧化温度的升高显著增大,在热解条件下变化较小。

$$\lambda_p = \lambda_f \lambda_s^{(1-\varphi)} \quad (4)$$

$$\tau = \frac{\lambda_p - \lambda_s}{\lambda_s} \times 100\% \quad (5)$$

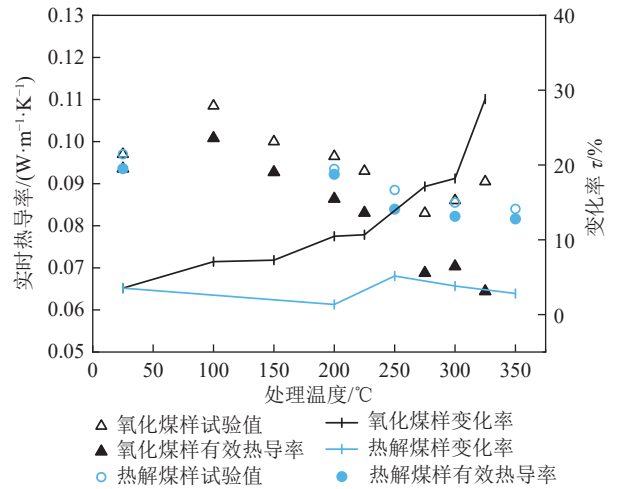


图8 考虑孔隙中气氛影响的煤样有效热导率

Fig.8 Effective thermal conductivity of coal samples considering influence of atmosphere in pores

2.3 氩气环境中煤样热分析特征

图9为煤样的TG、DTG、DSC曲线以及转化率 α 的变化。在25~600℃的热解温度区间,可分为25~300℃、300~500℃和500~600℃3个阶段。在阶段I,主要是吸附水析出,升温速率对TG曲线无明显影响,发生吸热反应,DSC曲线呈下降趋势。阶段II中,有机质开始分解,同时部分矿物析出结构水,发生脱羟基的吸热反应^[34-36];DTG曲线表明煤样在热解过程最大失重速率位于435℃左右;随着升温速率的增大,DTG曲线波谷逐渐向高温区移

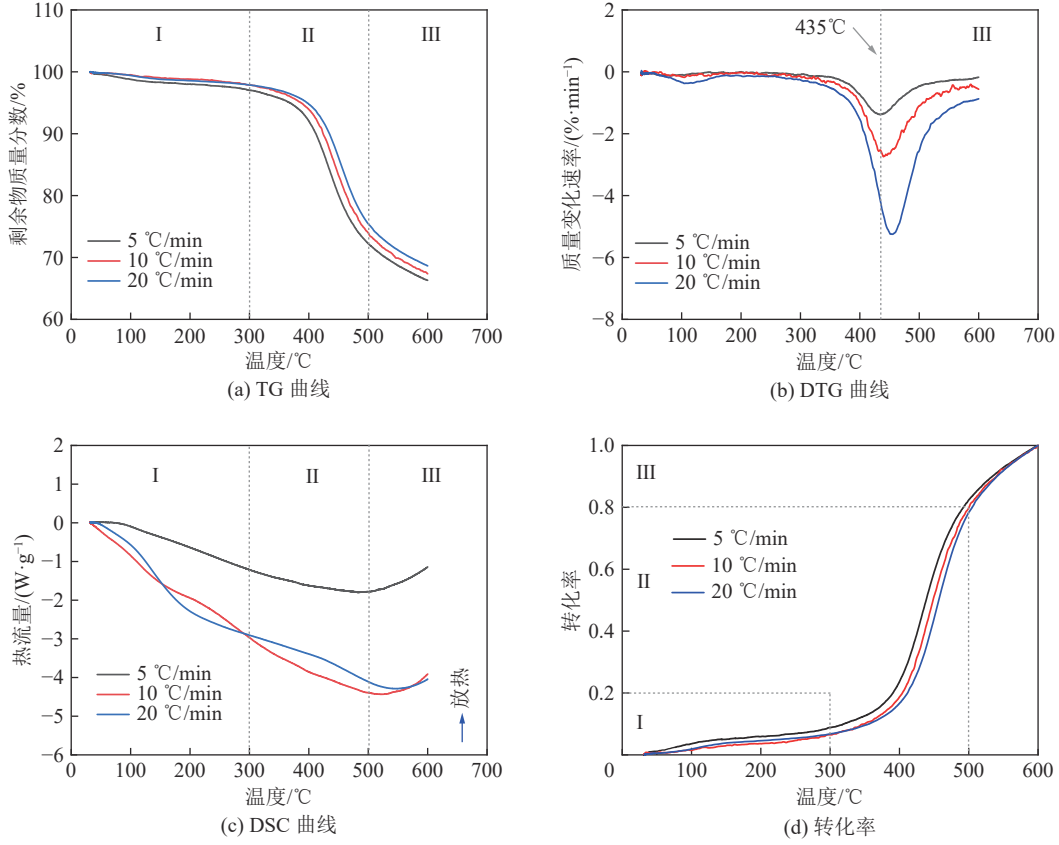


图 9 升温速率对 TG、DTG 和 DSC 和转化率的影响

Fig.9 Effect of heating rate on TG, DTG, DSC and conversion rate

动。阶段Ⅲ，煤样中有机物已基本分解完毕，无机矿物开始分解并放热^[37-38]，DSC 曲线上升。图 9d 表明：转化率随温度的升高而增大；阶段Ⅰ ($\alpha < 0.2$)，随温度的升高，转化率呈缓慢上升趋势；阶段Ⅱ ($0.2 < \alpha < 0.8$) 转化率迅速上升；阶段Ⅲ ($0.8 < \alpha < 1.0$) 转化率呈现缓慢上升。

2.4 煤样热解动力学特征

在热反应过程中， t 时刻的质量转化率 α 为

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (6)$$

式中： m_0 为样品的初始质量； m_t 为 t 时刻样品的质量； m_∞ 为样品的最终质量。

采用 Coats-Redfern 积分法^[39]，进行热解动力学分析^[40]，可得式(7)：

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

式中： A 为频率因子， min^{-1} ； E 为活化能， kJ/mol ； R 为摩尔气体常数， $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ， T 为绝对温度， K ； β 为升温速率， K/min 。

热反应机理函数 $G(\alpha)$ 可取 $-\ln(1-\alpha)$ ^[41]，由于 $\frac{RT}{E} \ll 1$ ，式(7)可化简为式(8)，各温度段 $\ln[G(\alpha)/T^2]$

与 $1/T$ 关系如图 10 所示。

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

定义参数 b 为式(9)，根据式(10)和式(11)计算活化能 E 和频率因子 A ^[42]。

$$b = \ln \frac{AR}{\beta E} \quad (9)$$

$$E = -\alpha R \quad (10)$$

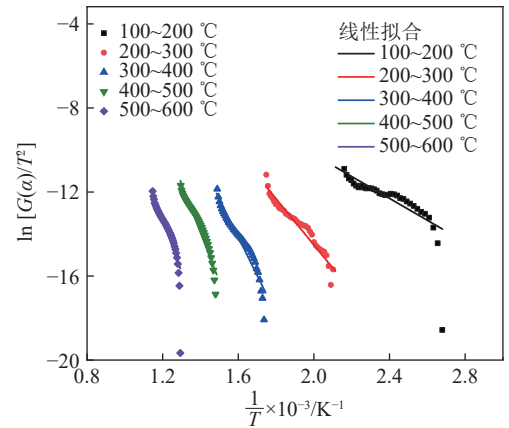


图 10 各温度段 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 的线性拟合结果汇总
Fig.10 Linear fitting of $\ln[G(\alpha)/T^2]$ with $1/T$ in different temperature ranges

$$A = \frac{e^{\beta E}}{R} \quad (11)$$

不同加热速率下 E 和 A 随温度的变化如图 11 所示,在阶段 I,随着温度的升高, E 和 A 逐渐增大;阶段 II,随着有机质开始热解, E 和 A 继续增加,在 450 °C 左右达到峰值;阶段 III,有机质基本被分解, E 和 A 降低。

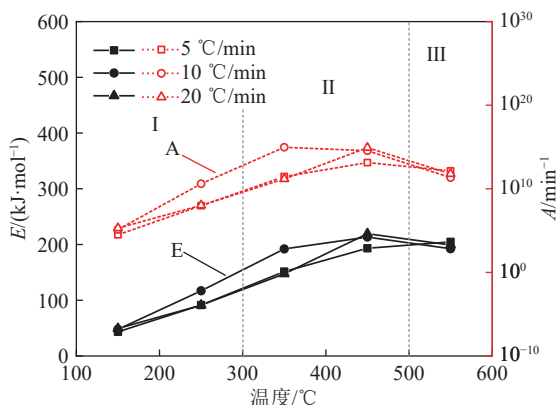


图 11 活化能和频率因子随温度的变化

Fig.11 Variation of activation energy and frequency factor with temperature

3 结 论

1)随着加热温度的升高,富油煤样表面裂隙数目明显增多,并逐渐贯通。相比 N_2 气氛,同温度下欠氧环境中煤样裂隙率更高。高温下热解水与热解气体逐步脱离煤体逸散,使富油煤样质量变化率持续增加,欠氧环境中增幅更显著。

2)室温至 350 °C 范围内的持续升温过程中,热导率与温度成正相关,热解后煤样与实时测试数据随温度的变化规律相反。富油煤样氧化后的热导率在 100 °C 和 275 °C 时分别达到最大值和最小值。

3)根据富油煤样的 TG、DTG、DSC 曲线以及 α 可将热解温度分为区间 25 ~ 300 °C、300 ~ 500 °C 和 500 ~ 600 °C 3 个阶段。热解动力学表明热解阶段 I 和阶段 II 中, E 和 A 随温度的升高逐渐增大,在 450 °C 左右达到峰值,但在阶段 III 中呈降低趋势。

致谢 感谢西安科技大学侯恩科教授和王生全教授对本文给予的大力支持和帮助,感谢博士研究生袁士豪和张鹤对本文图表的编辑工作。

参考文献(References):

[1] 王双明,孙 强,乔军伟,等.论煤炭绿色开采的地质保障[J].煤炭学报,2020,45(1):8-15.

WANG Shuangming, SUN Qiang, QIAO Junwei, *et al.* Geological guarantee of coal green mining[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 8-15.

[2] 王双明,师庆民,王生全,等.富油煤的油气资源属性与绿色低碳开发[J].煤炭学报,2021,46(5):1365-1377.

WANG Shuangming, SHI Qingmin, WANG Shengquan, *et al.* Resource property and exploitation concepts with green and low-carbon of tar-rich coal as coal-based oil and gas[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(5): 1365-1377.

[3] 薛香玉,王长安,邓 磊,等.基于全生命周期的富油煤原位热解碳排放[J].煤炭学报,2023,48(4):1773-1781.

XUE Xiangyu, WANG Changan, DENG Lei, *et al.* Carbon emissions from in-situ pyrolysis of tar-rich coal based on full life cycle analysis method[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(4): 1773-1781.

[4] 于海洋,许永彬,陈智明,等.双碳目标下煤炭深部流态化开采及前景[J].洁净煤技术,2023,29(1):15-32.

YU Haiyang, XU Yongbin, CHEN Zhiming, *et al.* Deep fluidized coal mining and its prospect under the target of carbon peak and carbon neutralization[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(1): 15-32.

[5] 王双明,王 虹,任世华,等.西部地区富油煤开发利用潜力分析和技术体系构想[J].中国工程科学,2022,24(3):49-57.

WANG Shuangming, WANG Hong, REN Shihua, *et al.* Potential analysis and technical conception of exploitation and utilization of tar-rich coal in western China[J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(3): 49-57.

[6] 申艳军,王 旭,师庆民,等.榆神府矿区富油煤煤相及孔隙结构特征试验研究[J].煤矿安全,2021,52(10):30-37,44.

SHEN Yanjun, WANG Xu, SHI Qingmin, *et al.* Coal facies characteristics and pore structure response of oil-rich coal in Yushenfu Mining Area[J]. Safety in Coal Mines, 2021, 52(10): 30-37, 44.

[7] 张 旭,王利斌,裴贤丰,等.煤热解提高焦油产率及品质关键技术与研究进展[J].煤炭科学技术,2019,47(3):227-233.

ZHANG Xu, WANG Libin, PEI Xianfeng, *et al.* Research progress and key technology of improving coal tar yield and quality by coal pyrolysis[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(3): 227-233.

[8] HAN Lei, SHEN Jian, WANG Jinyue, *et al.* Characteristics of pore evolution and its maceral contributions in the huolinhe lignite during coal pyrolysis[J]. Natural Resources Research, 2021, 30: 2195-2210.

[9] MENG Dexi, YUE Chengyan, WANG Tian, *et al.* Evolution of carbon structure and functional group during Shenmu lump coal pyrolysis[J]. Fuel, 2021, 287: 119538.

[10] 胡 鑫,王超勇,孙 强,等.核磁共振技术对热解煤孔隙结构分形特征研究[J].矿业研究与开发,2021,41(11):67-75.

HU Xin, WANG Chaoyong, SUN Qiang, *et al.* Study on fractal characteristics of pore structure of pyrolysis coal by nuclear magnetic resonance technology[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(11): 67-75.

[11] 张 蕾,韩智坤,舒 浩,等.陕北富油煤低温热解提油基础特性[J].煤炭工程,2022,54(9):124-128.

- ZHANG Lei, HAN Zhikun, SHU Hao, *et al.* Basic characteristics of tar extraction in low temperature pyrolysis of tar-rich coal from Northern Shaanxi[J]. *Coal Engineering*, 2022, 54(9): 124–128.
- [12] JU Yang, ZHU Yan, ZHOU Hongwei, *et al.* Microwave pyrolysis and its applications to the in situ recovery and conversion of oil from tar-rich coal: an overview on fundamentals, methods, and challenges[J]. *Energy Reports*, 2021, 7: 523–536.
- [13] 单鹏飞, 杨攀, 来兴平, 等. 微波-水交互作用下富油煤岩渐进性破坏规律[J]. 中国: CN202211277067.0, 2023-03-28.
- [14] JU Yang, ZHU Yan, ZHANG Yuwei, *et al.* Effects of high-power microwave irradiation on tar-rich coal for realising in situ pyrolysis, fragmentation, and low-carbon utilisation of tar-rich coal[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2022, 157: 105165.
- [15] 王双明, 石智军, 王生全, 等. 一种过热水蒸汽原位热解富油煤高效提油方法[P]. 中国: CN110541695A, 2019–12–06.
- [16] 李利峰. 褐煤热损伤过程中的孔裂隙微观特性研究[J]. *煤矿安全*, 2020, 51(3): 12–15.
- LI Lifeng. Study on mesoscopic characteristics of pores and cracks during thermal damage of lignite[J]. *Safety in Coal Mines*, 2020, 51(3): 12–15.
- [17] 李海琪. 过热水蒸汽热解长焰煤的孔裂隙结构演化规律研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- LI Haiqi. Study on the evolution law of pore and fissure structure of long flame coal after superheated steam pyrolysis[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.
- [18] 毛崎森, 王长安, 侯育杰, 等. 富油煤原位热解对流加热过程传热规律数值模拟[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(8): 48–58.
- MAO Qisen, WANG Changan, HOU Yujie, *et al.* Numerical simulation of waste heat utilization process after in-situ pyrolysis of tar-rich coal[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(8): 48–58.
- [19] 董光顺, 朱超凡, 厉家宗, 等. 黄陵矿区富油煤对流加热原位转化开发效果数值模拟[J]. *煤田地质与勘探*, 2023, 51(4): 57–67.
- DONG Guangshun, ZHU Chaofan, LI Jiazong, *et al.* Numerical simulation on development effect of tar-rich coal through in-situ conversion by convective heating in Huangling Mining Area[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(4): 57–67.
- [20] 陈美静, 漆博文, 王长安, 等. 富油煤地下原位热解余热利用过程数值模拟[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(1): 48–58.
- CHEN Meijing, QI Bowen, WANG Changan, *et al.* Numerical simulation of waste heat utilization process after in-situ pyrolysis of tar-rich coal[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(1): 48–58.
- [21] JIU Bo, HUANG Wenhui, HE Mingqian, *et al.* Quantitative analysis of micron-scale and nano-scale pore throat characteristics of tight sandstone using matlab[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(8): 1272.
- [22] YANG Xiaohan, REN Ting, TAN Lihai. Size distribution measurement of coal fragments using digital imaging processing[J]. *Measurement*, 2020, 160: 107867.
- [23] 王登科, 魏强, 魏建平, 等. 煤的裂隙结构分形特征与分形渗流模型研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2020, 49(1): 103–109, 122.
- WANG Dengke, WEI Qiang, WEI Jianping, *et al.* Fractal characteristics of fracture structure and fractal seepage model of coal[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2020, 49(1): 103–109, 122.
- [24] HU Xin, SUN Qiang, SHI Qingmin, *et al.* Radon exhalation characteristics after pyrolysis of long flame coal[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 904: 167228.
- [25] 刘芸, 张源, 郭娅男, 等. 不同煤阶煤热解气化特性及机理研究[J]. *科学技术与工程*, 2021, 21(18): 7672–7677.
- LIU Yun, ZHANG Yuan, GUO Yanan, *et al.* Pyrolysis and gasification of coal with different ranks: characteristics and mechanism[J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, 21(18): 7672–7677.
- [26] 尹振勇, 许浩, 汤达祯, 等. 不同煤阶煤热解过程中孔隙结构变化规律研究[J]. *煤炭科学技术*, 2019, 47(9): 74–79.
- YIN Zhenyong, XU Hao, TANG Dazhen, *et al.* Study on pore structure change during different coal grade pyrolysis[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(9): 74–79.
- [27] WEN Hu, LU Junhui, XIAO Yang, *et al.* Temperature dependence of thermal conductivity, diffusion and specific heat capacity for coal and rocks from coalfield[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 619: 41–47.
- [28] DENG Jun, LI Qingwei, XIAO Yang, *et al.* Predictive models for thermal diffusivity and specific heat capacity of coals in huainan mining area, China[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 656: 101–111.
- [29] 邓军, 任帅京, 肖旸, 等. 煤低温氧化与热解过程的传热特性对比研究[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(S1): 171–177.
- DENG Jun, REN Shuaijing, XIAO Yang, *et al.* Comparative study on heat transfer characteristics of coal during low temperature oxidation and pyrolysis[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(S1): 171–177.
- [30] ZHUMAGULOV M G. Experimental study of thermophysical properties of Shubarkol coal[J]. *Chemistry and Technology Fuels Oils*, 2013, 49: 100–108.
- [31] 肖旸, 尹岚, 马砺, 等. 不同预氧化温度下煤样热物性参数的实验研究[J]. *西安科技大学学报*, 2018, 38(3): 383–388.
- XIAO Yang, YIN Lan, MA Li, *et al.* Experimental study on coal thermo-physical parameters under the different peroxidation temperature[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2018, 38(3): 383–388.
- [32] BERRYMAN J G. Thermal conductivity of porous media[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(3): 143.
- [33] YIN Lan, XIAO Yang, LI Qingwei W, *et al.* Temperature effect on thermal conductivity of oxidised coal associated with its predictive model during coal pyrolysis[J]. *Energy*, 2023, 274: 127417.
- [34] SOLOMON P R, FLETCHER T H, PUGMIRE R J. Progress in coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 1993, 72(5): 587–597.
- [35] LIU Quanrun, HU Haoquan, ZHOU Qiang, *et al.* Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 2004, 83(6): 713–718.
- [36] SERIO M A, HAMBLIN D G, MARKHAM J R, *et al.* Kinetics

- of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory[J]. *Energy & Fuels*, 1987, 1(2): 138–152.
- [37] 温昶, 徐明厚, 何兰兰, 等. 褐煤热解与燃烧时矿物转化和细灰形成的 CCSEM 研究[J]. *工程热物理学报*, 2012, 33(4): 703–706.
- WEN Chang, XU Minghou, HE Lanlan, *et al.* CCSEM Investigation on the mineral transformation and fine ash formation during lignite pyrolysis and combustion[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2012, 33(4): 703–706.
- [38] 赵世永, 刘美美, 徐捷, 等. 神府煤热解前后矿物质变化的研究[J]. *煤炭技术*, 2016, 35(3): 278–280.
- ZHAO Shiyong, LIU Meimei, XU Jie, *et al.* Study on changes of minerals before and after pyrolysis of Shenfu coal. *Coal Technology*, 2016, 35(3): 278–280.
- [39] COATS A W, REDFERN J. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201: 68–69.
- [40] 楚希杰, 赵丽红, 李文, 等. 神华煤及其直接液化残渣热解动力学试验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2010, 38(5): 121–124.
- CHU Xijie, ZHAO Lihong, LI Wen, *et al.* Research on thermolysis kinetics test of Shenhua coal and residue from direct liquefaction[J]. *Coal Science and Technology*, 2010, 38(5): 121–124.
- [41] 董志浩. 煤炭地下气化覆岩高温损伤与评估研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- DONNG Zhihao. Study on thermal damage and evaluation of overburden rock in underground coal gasification[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [42] 畅志兵, 初莱, 孙任晖, 等. 煤直接液化残渣与褐煤共热解动力学研究[J]. *煤炭科学技术*, 2015, 43(3): 138–141, 39.
- CHANG Zhibing, CHU Mo, SUN Renhui, *et al.* Study on co-pyrolysis kinetics of coal direct liquefaction residue and lignite[J]. *Coal Science and Technology*, 2015, 43(3): 138–141, 39.