煤炭加工与利用

热分析获取锅炉内煤着火特性——Part II: 本征反应动力学

刘 洋¹,石泽正¹,陈朝帅¹,苟皓语¹,陶继业^{1,2},徐世明^{1,3},余 波¹,赵培涛¹,傅培舫⁴,周怀春¹ (1.中国矿业大学低碳能源与动力工程学院,江苏徐州 221116;2.中国华能集团有限公司,北京 100031;3.华能营口热电有限责任公司,辽宁营 口 115003;4.华中科技大学能源与动力工程学院,湖北武汉 430074)

摘 要:煤焦的本征反应动力学模型是计算流体力学 (CFD) 模拟锅炉内煤着火燃烧速率所需的关键 子模型,通常可由热分析获得。热分析反应动力学的研究虽然已发展了数十年,但仍然存在3个 问题:①非等温和等温动力学参数的不统一;②定值动力学参数和变动力学参数均值的不统一; ③缺乏不含不确定参数的通用动力学模型,如常用的n级动力学模型、随机孔模型和自催化模型 分别含有不确定性参数,如反应级数 n、结构参数 y、反应指数 a 和 c。为解决上述问题,提出了 通用表面活化函数模型 GSAFM,其反应机理函数 f(X) = 1 - X(X) 转化率),且活化能 E_X 和指前 因子 Ax 是随转化率变化的。采用 4 种等转化率法 (变动力学参数模型) 包括等温 (ISO)GSAFM、非 等温 (NON)GSAFM、Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 和 Kissinger-Akahira-Sunose(KAS),以及一种定值 动力学模型 ISAFM, 对将军庙 (JJM) 和红沙泉 (HSQ) 煤焦的非等温和等温燃烧的本征反应速率进 行了预测。结果表明, ISO GSAFM 具有最好的预测效果; FWO 和 KAS 的预测效果很差, 主要由 于这2种模型涉及的温度积分近似处理给 Ex 的求取带来了一定的误差,该误差在求取 Ax 时呈指 数级放大。ISO GSAFM 获取的煤焦等温燃烧的 E_X 均值为 141 kJ/mol,与 ISAFM 获取的 146 kJ/mol 接近,从而解决了问题②;其获取的动力学参数可以很好地预测煤焦非等温燃烧的本征 反应速率, 表明非等温和等温试验可以共用 ISO GSAFM 获取的动力学参数, 即解决了问题①; 其 f(X) = 1 - X,具有不含不确定参数的通用性,即解决了问题③。ISO GSAFM 得到的煤焦的 E_x 在着火区间达到最大值,这一现象表明,煤在锅炉内的着火过程是其燃烧过程中最困难的环节; 随后,Ex由于煤焦燃烧进入稳定阶段而逐渐减小,但在反应后期会转变为快速增大的趋势,这符 合煤焦在反应后期存在失活现象的事实。因此, ISO GSAFM 在解决问题①~③的同时还能解释 试验现象,有望为以基于定值动力学模型的 CFD 模拟提供新的本征反应动力学子模型。同种煤阶 的 JJM 和 HSQ 煤焦存在理化结构上的差异,但两者的 E_x 随转化率变化的趋势相似且大小差异小 于5%,采用各自变动力学参数的算数平均可对其本征反应速率进行准确预测,表明同种煤阶的不 同煤焦的本征反应速率可以用基于 GSAFM 的均值动力学参数进行预测,即有望实现同一种煤阶 的煤焦反应速率采用同一种变动力学参数(多样本的均值)进行预测。此外, GSAFM 表明煤焦 的 E_x 只与其化学结构相关,利用变活化能的特征值可精细化地研究煤焦的化学结构对其本征反 应性影响的内在机理,如前述的着火困难和失活机理等;用煤焦的化学结构预测出 Ex 后,可通 过 GSAFM 直接预测出煤焦的本征反应速率;上述关联方法为煤焦结构与反应性的研究提供了新 的思路。

收稿日期: 2024-02-05 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 刘雅清 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0147
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51706081); 国家重点研发计划资助项目 (2018YFB0604102); 国家自然科学 基金重大科研仪器研制资助项目 (51827808)
作者简介: 刘 洋 (1987—), 男, 湖北天门人, 副教授, 博士。E-mail: yangliusfs@cumt.edu.cn





LIU Yang, SHI Zezheng, CHEN Zhaoshuai, et al. Thermal analysis for obtaining coal ignition characteristics in boilers—Part 2: Intrinsic reaction kinetics[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(4): 2246–2261.

关键词:热分析;通用表面活化函数模型;等转化率法;本征反应动力学;变活化能;着火特性;化学结构 中图分类号:TQ534 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2025)04-2246-16

Thermal analysis for obtaining coal ignition characteristics in boilers—Part 2: Intrinsic reaction kinetics

LIU Yang¹, SHI Zezheng¹, CHEN Zhaoshuai¹, GOU Haoyu¹, TAO Jiye^{1, 2}, XU Shiming^{1, 3}, YU Bo¹, ZHAO Peitao¹, FU Peifang⁴, ZHOU Huaichun¹

(1. School of Low-Carbon Energy and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. China Huaneng Group Co., Ltd., Beijing 100031, China; 3. Huaneng Yingkou Thermal Power Co., Ltd., Yingkou 115003, China; 4. School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The intrinsic reaction kinetic model of coal char is a key submodel required for computational fluid mechanics (CFD) simulation of coal ignition combustion rates in boilers, typically obtainable from thermal analysis. Although the study of thermal analysis reaction kinetics has been developed for decades, three main issues persist: 1 Inconsistency between nonisothermal and isothermal kinetic parameters; 2 Inconsistency between fixed kinetic parameters and mean variable kinetic parameters; (3) Lack of a universal kinetic model without uncertain parameters, such as the commonly used *n*th-order kinetic model, random pore model, and autocatalytic model, each containing uncertain parameters like reaction order n, structural parameter ψ , and reaction index a and c. To address these issues, a general surface activation function model (GSAFM) was proposed. Its reaction mechanism function f(X) = 1 - X (where X is the conversion ratio), with activation energy E_{χ} and pre-exponential factor A_{χ} varying with conversion ratio. Four isoconversional methods (variable kinetic parameter models) were employed, including isothermal (ISO) GSAFM, nonisothermal (NON) GSAFM, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), alongside a fixed kinetic parameter model (ISAFM) to predict the intrinsic reaction rates of nonisothermal and isothermal combustion of Jiangjunmiao (JJM) and Hongshaquan (HSQ) coal chars. Results indicated that ISO GSAFM had the best predictive performance; FWO and KAS had poor predictive performance, primarily due to the approximation error introduced in E_X determination by temperature integration in these models, which exponentially amplified when determining A_X . The mean E_X of coal char for isothermal combustion obtained by ISO GSAFM was 141 kJ/mol, close to the 146 kJ/mol obtained by ISAFM, thus resolving issue 2; its kinetic parameters could effectively predict the intrinsic reaction rates of coal char for nonisothermal combustion, indicating that ISO GSAFM parameters could be shared between nonisothermal and isothermal experiments, resolving issue ①; its f(X) =1 - X demonstrated generality without uncertain parameters, addressing issue ③. The E_X of coal char reached its maximum value in the ignition zone, explaining the fact that coal ignition in the boiler is the most difficult segment in the combustion process; subsequent E_{χ} gradually decreased as coal char combustion entered a stable combustion stage but showed a rapid increase in the late reaction stage, consistent with the deactivation phenomenon in the later stages of coal char combustion. Therefore, ISO GSAFM simultaneously solves issues 1-3 while explaining experimental phenomena, potentially providing new intrinsic reaction kinetics submodels for CFD simulation based on fixed kinetic models. Although JJM and HSQ coal chars of the same rank exhibit differences in physicochemical structure, the trend of E_X variation with conversion ratio is similar, with differences of values less than 5%. Accurate prediction of their intrinsic reaction rates can be achieved by arithmetically averaging their respective variable kinetic parameters, indicating that the intrinsic reaction rates of different coal chars of the same rank can be predicted using mean kinetic parameters based on GSAFM, thus potentially realizing the use of the same variable kinetic parameters (mean of multiple samples) for predicting the reaction rates of coal chars of the same rank. Furthermore, GSAFM indicates that the E_X of coal char is only related to its chemical structure; the use of characteristic values of variable activation energy can provide insight into the underlying mechanism of the influence of coal char chemical structure on its intrinsic reactivity, such as ignition difficulty and deactivation mechanism. Once E_X of coal char is predicted based on its chemical structure, its intrinsic reaction rates can be directly predicted using GSAFM. This correlation method provides a new perspective for studying the relationship between coal char structure and reactivity.

Key words: thermal analysis; general surface activation function model; isoconversional methods; intrinsic reaction kinetics; variable activation energy; ignition characteristics; chemical structure

0 引 言

全面准确地了解煤着火燃烧的反应速率对锅炉 的运行与设计至关重要。煤的燃烧过程可分为2个 主要步骤:一是煤的热解形成挥发分和煤焦,二是煤 焦的着火燃烧。上述2步往往也会交叉进行,例如, 均相着火中煤的挥发分率先着火,非均相着火则是煤 焦的着火,上述两者同时进行则为均相--非均相联合 着火^[1]。煤的热解速率比煤焦着火燃烧快几个数量级, 因此煤焦着火燃烧是整个煤燃烧过程的限速步骤^[2]。 煤焦氧化过程根据反应温度可划分为3个区域:化学 反应动力学控制区 (Regime I)、动力学扩散控制区 (Regime II)和扩散控制区 (Regime III)^[3]。在 Regime I中获取的煤焦着火燃烧反应动力学参数称为本征反 应动力学参数(活化能 E 和指前因子 A),结合相关的 反应机理函数 f(X)(X 为转化率) 和扩散机理模型可实 现对 Regime II~III(煤在锅炉内燃烧的反应区间)中 煤焦的燃烧反应速率的预测^[4]。因此,正确获取煤焦 着火燃烧的本征反应动力学参数是实现锅炉内煤着 火燃烧速率预测的关键所在。

热分析技术是获取煤焦本征反应动力学参数的 最常用方法^[5-8],在进行相关研究时首先应当按照 Part I^[9]中介绍的方法降低内外扩散的影响,使反应尽可能 地处于 Regime I 中。根据热分析的试验条件可分为 2 种主要研究方法:①等温法,为了确保反应处于 Regime I,样品通常以不高于 600 ℃ 的恒定温度加热直 至反应完成^[5,10-11];②非等温法,即样品以恒定速率从 室温加热到反应完成(终温通常低于 1 000 ℃)^[12-14]。 虽然采用热分析获取本征反应动力学参数的研究已 经发展了数十年,但仍然存在 3 个问题待解决:① 非 等温和等温动力学参数的不统一;② 定值动力学参数 和变动力学参数均值的不统一;③ 缺乏不含不确定参 数的通用动力学模型。

问题①的由来:非等温法可分为模型拟合法(直接拟合非等温试验数据获取f(X))、无模型拟合法(又称等转化率法)^[15-18];模型拟合法常采用的反应机理函数 模型有 n 级动力学模型(又称混合模型, MM)^[19-20]、随 机孔模型(RPM)^[21-22]和自催化模型(ACM)^[5,23]。目前 的研究发现,模型拟合法获取的不同f(X)都能较好地 拟合试验数据(决定系数 R²接近 1),但所得的本征反

应动力学参数相差甚远[24-26],这样造成动力学参数选 择上的困难。这主要是由于非等温法倾向于产生高 度不确定的动力学参数值:在非等温试验中,温度和 转化率同时变化,模型拟合方法通常不能实现 exp(-E/RT) 与 f(X) 之间的有效分离;因此,几乎任何f(X)都可以得到较好的拟合结果,但代价是动力学参 数变化剧烈^[5,27]。由于非等温法获取的动力学参数差 异巨大,导致其结果很难与等温法得到的相匹配[27-28], 但如果煤焦的反应动力学参数是本征的,上述2种方 法得到的动力学参数结果应该差异不大。为了解决 上述问题,笔者之前已提出了一种等温表面活化函数 法 ISAFM: 利用等温试验得到的 f(X)(等温试验的 T 是定值,相当于实现了 exp(-E/RT) 与 f(X) 的分离计 算) 拟合非等温试验数据, 从而得到由非等温试验获 取的动力学参数,所得结果与等温结果一致^[5-6]。但该 方法仅利用了煤焦转化率为 50% 时的等温试验的本 征反应速率求取动力学参数,并未考虑其他研究者常 采用转化率为 0(初始反应速率)[29]或 10%[30]时的反应 速率求取本征动力学参数带来的差异。等温反应动 力学求取的过程也可以按照等转化率法的思路进行, 故本文求取转化率为 0~100% 范围内煤焦燃烧的等 温变动力学参数,并与非等温试验结果做进一步对比, 在解决问题①的同时验证 ISAFM 的合理性。

问题②的由来:同一种样品在同一气氛下反应的 动力学参数通常被当作定值处理[6-7],这也是目前计算 流体力学 (CFD) 模拟中动力学子模型采用的主流方 法,如 HURT 等^[10,31]的焦炭燃尽动力学 (CBK) 模型、 SMITH^[32]的本征模型和 NIU 等^[33]的灰渗透本征动力 学模型;但在转化的进程中,煤焦的物理化学结构 是不断变化的[34-35],将动力学参数作为变动的处理方 式更符合实际。典型的变动力模型为非等温法中 常用的等转化率法,最常用的有 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)^[36-37]和Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)^[38-39]2种 方法。研究表明,2种方法得到的活化能 E 的变化趋 势相似,然而采用 FWO 法得到的 E 值通常比采用 KAS 法计算得到的 E 值高 4%~7%^[40-41],这种差异是 不容忽视的。现有的研究通常根据活化能的线性拟 合决定系数 R^2 的大小来判断上述 2 种方法的优劣, 但实际上多数情况下二者拟合的 R² 都在 0.99 以

上^[42-44], 拟合精度已经足够高, 在此情况下仅通过比 较 *R*² 判断模型的准确度是值得商榷的; 更科学的判 断方法应该是将两者获取的动力学参数去预测反应 速率, 与试验数据进行对比判断, 但相关的研究十分 缺乏; 本文将按照这个思路去对比 FWO 和 KAS 的优 劣。此外, 还可以通过对比 FWO、KAS 获取的 *E* 与 等温等转化率法获取的 *E* 来进行判断, 目前的研究表 明, 两者趋势大致相同, 但是获得的结果差异较 大^[27, 45]。因此, 等转化率法得到的动力学参数是难以 统一的, 叠加问题①, 导致定值动力学参数和变动力 学参数均值的不统一。为了解决上述问题, 本文提出 一种通用表面活化函数模型 (GSAFM) 以获取变动力 学参数, 并预测了煤焦燃烧的非等温和等温试验结果, 通过与 FWO 和 KAS 的预测结果进行对比, 探讨产生 问题②的本质原因和解决方案。

问题③的由来:n级动力学模型^[19-20]、RPM^[22, 46-47] 和 ACM^[5,23]这 3 种常用的动力学模型,分别含有不确 定性参数,如反应级数n、结构参数w,以及反应指数 a、c,这些参数对于不同样品、不同热解气氛或温度下 产生的焦样甚至同一种焦样在不同气氛下的反应都 不相同^[5, 46, 48-49],即通用性不强。以 RPM 为例, GIL 等^[49]获取了4种不同煤焦的富氧燃烧动力学参数,发 现在 N₂气氛下制取的 HVN、UM、SAB 和 BA 煤焦 的 w 值分别为 15.90、6.7、0.7 和 0.9, 而在 CO, 气氛 下制取的分别为 29.4、16.4、0.2 和 1.0; LIN 等^[48]获取 了3种生物质焦的气化动力学参数,发现在800℃下 热解制取的木材、芒草和秸秆焦的 y 值分别为 10、 450 和 2.8, 而在 600 ℃ 下热解制取的分别为 11、8 和 1.8; UMEMOTO 等^[50]获取了 3 种不同煤焦的气化 动力学参数,发现 SF、MN 和 DT 煤焦 CO₂气化的 ψ 值分别为 6、1 和 27, 而 H₂O 气化的分别为 0.5、4 和 3。以上结果表明 f(X) 对于不同焦样存在不同的形式, 特别是在非等温直接模型拟合时, f(X)的不同还会影 响活化能的大小^[5, 27],这给通用动力学模型的构建带 来了困难。造成上述现象的主要原因在于焦样在反 应过程中的理化结构是实时变化的,不同焦样的变化 过程也存在差异^[51-52],如果按照常规定值动力学处理 方法,由于理化差异引起的动力学参数差异需要通过 改变 f(X) 中的不确定性参数弥补。为解决上述问题, 本文基于前期已提出的比表面活化速率(SSAR)^[19]和 对等转化率法的全新理解^[53]提出 GSAFM, 该模型的 f(X) = 1 - X 且 E、A 是随 X 变化的,由于 f(X) 不含不 确定的参数, E 只与焦样的化学结构和反应气氛有关 (无模型法的本质), 而 A 可以由 E 得到, 那么在获取焦 样的化学结构与 E 的关联特性后, 就可实现对焦样转 化的本征反应速率的预测。

为了解决上述问题①~③,本文首先基于 SSAR 获取了煤焦非等温和等温燃烧的本征反应速率,随后 对 GSAFM 的构建原理进行介绍并将其用于获取煤 焦的非等温和等温动力学参数,通过将其预测的试验 结果,与变动力学参数模型 FWO、KAS 及定值活化 能模型 ISAFM 预测的结果进行对比,在验证 GSAFM 的准确性和通用性的同时解决问题①~③。

1 试验和方法

1.1 热分析试验

本部分的试验样品以及煤焦的非等温 TG-DSC 试验与 Part I 中的一致^[9]。TG-DSC 同步热分析仪 (NETZSCH STA 449F3) 内煤焦的等温试验具体步骤 为:每次试验,大约 5 mg 的焦样以 20 K/min 的升温速 率在 100 mL/min 的 N₂ 中加热至最终温度 (500、550 或 600 °C),然后将惰性气体切换为 100 mL/min 的反 应 气体 (10% O₂/90% N₂、21% O₂/79% N₂或 30% O₂/70% N₂) 直至反应完成。所选择的燃烧温度低于 600 °C,以确保燃烧反应发生在 Regime I^[10-11]。在每 次等温试验中,样品温度被视为一个常数,并等于设 定温度^[5]。所有热分析试验均进行 2~3 次,以确保试 验数据的重现性。

1.2 动力学分析方法

1.2.1 通用表面活化函数模型

煤焦的着火燃烧通常发生在内、外表面,因而其 反应性与煤焦的表面活化机理高度相关。许多学者 在此方向进行了尝试,先后发展出了总比表面积^[54-55]、 氧气可达比表面积^[56-57]、活性表面积^[58-59]和反应表面 积(活性位点)^[55,60]等多种关联方法。以上只有反应 表面积才能正确地描述煤焦的反应速率变化规律,基 于此,根据笔者提出的一种采用热重试验获取反应表 面积的方法即比表面活化速率(SSAR)^[19,61],经过简 单变换后可描述煤焦燃烧的反应速率 *R*(*X*)^[5],即

$$R(X) = \frac{\mathrm{d}X}{(1-X)\mathrm{d}t} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)F(X)P_{\mathrm{O}_2}^m \qquad (1)$$

式中: $X = (W_0 - W)/(W_0 - W_{ash})$ 为煤焦反应的转化率; W_0 为初始质量, mg; W 为瞬时质量, mg; W_{ash} 为灰分 质量, mg; t 为反应时间, s; A 为定值指前因子, s⁻¹ · (101.325 kPa)^{-m}; E 为定值活化能, kJ/mol; R 为通 用气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为反应温度, K; P_{O_2} 为氧分压, 101.325 kPa; m 为反应阶数; F(X) 为表面活 化函数 (SAF), 可描述反应比表面积 S 随煤焦转化率 的变化, 取决于反应机理。可见式 (1) 中 f(X) = (1 - 1)

报

X)*F*(*X*),这也是前期的研究将动力学参数当作定值时 对反应机理函数的处理方法^[5-6]。对于变动力学参数 处理方法,可将式(1)表示为

$$R(X) = \frac{\mathrm{d}X}{(1-X)\mathrm{d}t} = A_X F(X) \exp\left(-\frac{E_X}{RT}\right) P_{\mathrm{O}_2}^m \qquad (2)$$

式中: *A_X、E_X*分别为随 *X*变化的指前因子和活化能。 对式 (2) 取对数, 可得

$$\ln[R(X)] = \ln[A_X F(X)] - \frac{E_X}{RT} + m \ln P_{O_2}$$
(3)

因此,当*T*一定时,通过对不同 O₂分压下的 ln *R*(*X*)与ln *P*₀₂进行线性拟合,由斜率可求得 *m*。当 *P*₀₂一定时,在相同 *X*下,通过对不同温度 (等温试验) 或升温速率 (非等温试验)下的 ln *R*(*X*)与 1/*T* 进行线 性拟合,可得一条直线,根据其斜率可计算得到 *E*_{*X*}。 设置不同的 *F*(*X*)后,根据截距及已求得的 *E*_{*X*} 可得到 指前因子 *A*_{*X*}。以 JJM 煤焦的等温试验为例,将 *F*(*X*) 设置为 3 种常用模型,如一级动力学模型的 *F*(*X*) = 1、 RPM 的 *F*(*X*) = $[1 - \ln(1 - X)]^{0.5}$ 和 ACM 的 *F*(*X*) = $X^{0.44}(1 - X)^{-0.48}$,按照上述方法可得到 *E*_{*X*}和 *A*_{*X*}如图 1 所示。可见, *R*²在整个反应区间几乎接近 1,表明拟 合效果很好,而且 *E*_{*X*}的大小和变化趋势均不受物理





Fig.1 Variable kinetic parameters of JJM coal char combustion at 500–600 $^\circ\!\mathrm{C}$

结构 (*F*(*X*)) 变化的影响, 即只与化学结构相关, 这是符合活化能的本质意义的; 也进一步证实了常用非等温直接模型拟合法所得活化能会受 *f*(*X*) 影响的不合理性; 可见 GSAFM 本质上是一种微分无模型法。另一方面, *A_X*则受 *F*(*X*) 的影响, 虽然 *F*(*X*) 的值可以间接通过 ISAFM 获取, 但所获取的模型通常会含有不确定参数, 这给 *R*(*X*) 的预测带来了不确定性。故为了获得通用的结果, 令 *F*(*X*) = 1, 则式 (2) 可转变为通用表面活化函数模型 GSAFM:

$$R(X) = \frac{\mathrm{d}X}{(1-X)\mathrm{d}t} = A_X \exp\left(-\frac{E_X}{RT}\right) P_{\mathrm{O}_2}^m \tag{4}$$

由式 (4) 可知, GSAFM 的 f(X) = 1 - X, 不存在不确定参数, 且由于 A_X 是随转化率变化的, 其内在地体现了煤焦物理结构的变化规律, 加上 A_X 可由 E_X 计算出来, 故 A_X 可代表已反应的煤焦物理结构的变化即活性位点; 求取动力学参数的方法与式 (3) 相同, 通过等温试验数据获取动力学参数的方法记为 ISO GSAFM, 通过非等温试验数据获取动力学参数的方法记为 SO GSAFM, 通过非等温试验数据获取动力学参数的方法记为 NON GSAFM。这里值得指出的是, 虽然在试验部分已经尽可能地减少了反应气在煤焦表面、孔隙和颗粒间内外扩散的影响, 但是如果反应终温高于煤焦处于 Regime I 中所需的最低临界温度 T_{cr} 与煤种和气氛相关, 大多数的煤焦燃烧试验研究表明其为600 ℃ 左右^[10-11]), 则所求得的动力学参数为表观动力学参数, 对应的 GSAFM 方法为非本征方法。GSAFM 求取变动力学参数的流程如图 2 所示。

1.2.2 非等温等转化率拟合方法

1.2.2.1 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法

FWO^[36-37, 62]是最常用的获取非等温条件下样品的活化能参数的方法,该方法主要通过对温度积分近似得到^[41],故可称为积分等转化率法。结合式(4)中的f(X) = 1 - X,FWO的表达式可表述为

$$\ln \beta = \ln \frac{A_{X,\text{NON}} E_{X,\text{NON}}}{Rg(X)} - 5.331 - 1.052 \frac{E_{X,\text{NON}}}{RT_{\text{NON}}}$$
(5)

其中,g(X)为f(X)的积分形式,即

$$g(X) = \int_0^X \frac{\mathrm{d}X}{1-X} = \frac{A_{X,\mathrm{NON}}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_{X,\mathrm{NON}}}{RT}\right) \mathrm{d}T$$
$$= \frac{A_{X,\mathrm{NON}}E_{X,\mathrm{NON}}}{\beta R} \int_y^\infty \frac{\exp\left(-y\right)}{y^2} \mathrm{d}y \tag{6}$$

式中: β 为升温速率, k/min; $y = E_{X,NON}/RT$, $\int_{y}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy$ 通常被称为温度积分 p(y), 即

$$p(y) = \int_{y}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy, \quad y = \frac{E_{X,\text{NON}}}{RT}$$
 (7)



图 2 GSAFM 计算变动力学参数的流程

Fig.2 Flow chart for calculating variable kinetic parameters using GSAFM

由于温度积分的近似范围很大^[41],因此存在多种 积分等转化率法,如 FWO 和 KAS 等。

对于式 (5), 在同一转化率 X下, ln β 在不同 β 下 与 1/T 进行线性拟合, 该拟合方程的斜率可用于确定 *E_{XNON}*, 结合截距可获得 *A_{XNON}*。

1.2.2.2 Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)法

KAS^[38-39]是另一种常见的积分等转化率法,其线 性变换方程为

$$\ln \frac{\beta}{T_{\text{NON}}^2} = \ln \frac{A_{X,\text{NON}}R}{E_{X,\text{NON}}g(X)} - \frac{E_{X,\text{NON}}}{RT_{\text{NON}}}$$
(8)

在同一转化率 X下,
$$\ln \frac{\beta}{T_{NON}^2}$$
与 1/T 的线性拟合方

程中的斜率可用于计算 E_{X5NON},结合截距可获得 A_{X5NON}。

1.2.3 等温表面活化函数法

上述方法均为变动力学参数方法,这里引用近 期提出的 ISAFM 获取的同样试验条件下的定值动 力学参数^[6]进行对比研究。ISAFM 是基于式 (1) 通 过等温试验数据获得 JJM、HSQ 煤焦的 $F(X)_{ISO} = X^{0.44}(1 - X)^{-0.48}, P_{O_2} = 0.78; 2 种煤焦的 <math>E_{ISO}$ 分别为 145.84、146.03 kJ/mol, A_{ISO} 分别为 3.60×10⁶、3.73× 10⁶ s⁻¹ · (101.325 kPa)^{-0.78}。

以上模型的对比见表 1, 可见 GSAFM 具有不含不确定参数及对 *R*(*X*) 预测效果最佳的优势。

			Table 1 Comparison of kinetic models	
模型		方法	特征描述	优缺点
GSAFM	ISO GSAFM	式(4)	变动力学参数, $F(X) = 1$, A_X 代表已反应的煤焦	不存在不确定参数,对R(X)的预测效果最佳
		等温法	物理结构变化即活性位点	
	NON GSAFM	式(4)	变动力学参数, $F(X) = 1$, A_X 代表已反应的煤焦	不存在不确定参数,对R(X)的预测效果最佳
		非等温法	物理结构变化即活性位点	
	FWO	式(5)	变动力学参数, $F(X)$ 通常为MM、RPM或ACM,	F(X)存在不确定参数,温度积分的近似导致对
FWO		非等温法	且各模型的R ² 通常接近1而难以确定	R(X)的预测效果差
	KAS	式(8)	变动力学参数, $F(X)$ 通常为MM、RPM或ACM,	F(X)存在不确定参数,温度积分的近似导致对
		非等温法	且各模型的R ² 通常接近1而难以确定	R(X)的预测效果差
]	ISAFM	式(1)	定值动力学参数,F(X)通常为RPM或ACM	F(X)存在不确定参数,对R(X)的预测效果较好
		等温法		

表1 动力学模型对比

2 结果及讨论

2.1 等温试验动力学分析

采用 ISO GSAFM 获得了 2 种煤焦等温燃烧的变 动力学参数,如图3所示,决定系数 R^2 在整个反应区 间接近1,表明拟合效果非常好。JJM、HSQ 煤焦的变 活化能均值分别为 141.38、140.52 kJ/mol, 与定值活 化能方法 ISAFM 获得的十分接近, 表明 ISO GSAFM 和 ISAFM 在等温试验上实现了两者获取的活化能的 统一,即解决了问题②。为了获取更丰富的有关煤焦 着火的动力学信息,图3标出了根据 Part I^[9]里确定 的 T_i(传统的 TG-DTG 切线法) 和 T_{ig}(基于 Semenov 热爆炸理论的 DSC 拐点法) 所对应的不同 β 下的 转化率。在 β 为 2.5~20 K/min 时, T_{ig} 所在的转化率 范围(蓝色区间)比T;明显滞后,而且基本位于整个反 应过程中 Exiso 最大的区域,这点符合锅炉内煤着火 是其整个燃烧过程中最难进行的环节的事实,也符合 T_{ig}的定义,即达到该温度后绝对能着火。而T_i确定 的着火区间则无法解释上述现象。此外,当β= 40 K/min 时,2 种煤焦的着火温度所对应的转化率均

大幅提前,其所对应的 Exiso 也大幅降低,表明此时煤 焦着火机理已从 Regime I 转变至 Regime II, 在后续 的非等温试验动力学分析中将只采用 2.5~20.0 K/min 范围内的数据。2种煤焦的 E_{X,ISO} 在经历由 T_{ig} 确定 的着火区间后逐渐降低,这是由于煤焦燃烧进入稳定 阶段而引起的。值得注意的是, Exiso 在末期的燃尽 阶段 (X≥ 0.95) 从下降趋势转变为上升趋势,即存在 明显的失活现象。HURT 等^[31]认为煤焦在锅炉内升 温至反应后期的失活主要是由于其石墨化程度逐渐 增加造成的,并假设活性位的降低引起的失活活化能 Ed 服从正态分布且共用一个指前因子 Ad; NIU 等^[33] 认为上述现象主要是由灰膜和灰渗透的对煤焦反应 性的抑制作用引起的。本文的结果更符合 NIU 等^[32] 的解释(600℃下的等温试验对煤焦的石墨化影响较 小),因为在 X ≥ 0.95 时,煤焦中灰分的质量相对于焦 炭的含量占主导地位 (JJM 和 HSQ 的灰分质量分数 分别为 6.87% 和 5.59%), 灰膜和灰渗透的联合抑制作 用导致 EXISO 增大。因此, EXISO 能较好地呈现煤焦在 反应后期反应性下降的事实,有望作为 CFD 模拟锅 炉内煤燃烧所需的新本征反应动力学参数。



图 3 2 种煤焦等温燃烧的动力学参数随转化率的变化 (ISO GSAFM)

Fig.3 Changes in kinetic parameters of isothermal combustion of two coal chars with conversion ratio (ISO GSAFM)

图 4显示了 ISAFM 和 ISO GSAFM 预测的 2 种 煤焦等温燃烧的 R(X)_{ISO},可见 ISO GSAFM 能在整个 反应区间很好地对试验数据进行预测,而 ISAFM 在 反应后期预测数据偏大。现有的研究也表明,定值活





Fig.4 Comparison of reaction rates predicted by ISAFM and ISO GSAFM for isothermal combustion of two coal chars with the

experimental data

化能模型很难对煤焦转化反应后期的结果进行准确 预测,如有些学者^[63-67]发现当转化率大于 70% 以后, RPM 模型的拟合值与试验值偏差较大,为了得到更好 的拟合结果通常需要对结构参数 y 做进一步修正,从 而使 *f*(*X*) 含有更多不确定参数,即通用性进一步降低。 ISO GSAFM 则不存在上述问题,后续将对非等温试 验数据进行分析以做进一步验证。

2.2 非等温试验动力学分析

采用 FWO、KAS 和 NON GSAFM 获得了 2 种煤 焦非等温燃烧的变动力学参数,如图 5 所示。FWO 和 KAS 的 R^2 的变化规律和大小基本一致:在 X < 12%前均小于 0.95,表明这两种方法在反应前期 对 $E_{X,NON}$ 的拟合效果不好;而在 $X \ge 12\%$ 后的 R^2 均 接近 1,表明拟合效果很好,而且所得活化能的变化趋 势与 ISO GSAFM 得到的基本一致。FWO 和 KAS 的 $E_{X,NON}$ 变化趋势一样,但大小存在差异:FWO 得到 的 JJM 和 HSQ 煤 焦 的 $E_{X,NON}$ 均值分别为 143.08 kJ/mol 和 131.66 kJ/mol, KAS 得到的则分别为 135.60 kJ/mol 和 123.49 kJ/mol; 可见 FWO 得到的 $E_{X,NON}$ 比 KAS 的高约 6%, 这与其他文献得到的规律一致^[40-41]; 而两者的 R^2 大小在整个反应区间内的变化几乎一致, 故很难从 R^2 上区分两者的优劣。与 KAS 相比, FWO 得到的 $E_{X,NON}$ 均值和变化趋势与 ISO GSAFM 得到 的 $E_{X,ISO}$ 更接近, 从非等温和等温动力学参数统一的 角度, FWO 比 KAS 更适合描述煤焦的燃烧反应。 NON GSAFM 得到的 $E_{X,NON}$ 变化趋势与 FWO 得到的 差异较大, 而且均值要低 10 kJ/mol 左右, 表明该方法 得到的活化能可能是表观的而不是本征的。

采用 NON GSAFM、FWO 和 KAS 预测的 2 种煤 焦非等温燃烧的 R(X)_{NON}, 如图 6 所示, 可见只有 NON GSAFM 能在整个反应区间内较好地对试验数 据进行预测。FWO 预测的效果虽然比 KAS 好, 但只 能在一定转化率范围内实现对 R(X)_{NON} 的预测, 两者 在X<6%前预测效果均很差,这主要是由于p(y)在 反应前期难以实现较好的近似引起的: STARINK^[41]指 出 p(y) 只有在 9 < y < 100 时才具有实际意义, 而 FWO/KAS 在X<6% 范围内y<9。以JJM 的 2.5 K/min 试验数据的 FWO 分析为例, 在 0 < X < 6% 内, 0 < $E_{XNON} < 51.81 \text{ kJ/mol}, 315.28 \text{ K} < T < 743.48 \text{ K}, 0 < v < 1000 \text{ km}^{-1}$ 8.38, 0 < R² < 0.48。值得指出的是, 虽然 FWO 和 KAS 在 $X \ge 40\%$ 时的 R^2 均接近 1, 而 NON GSAFM 在此反应区间内的 R^2 要相对更小, 但是 NON GSAFM 对 $R(X)_{NON}$ 预测的效果明显比前两者更好, 表明现有大部分变动力学参数的研究[41-44]只根据拟 合活化能时 R² 的大小来判断等转化率方法的优劣是 值得商榷的。研究表明,更合理的判断标准应该是对 比不同等转化率方法预测的反应速率的效果,然而目 前相关的研究十分缺乏,有部分原因是大多数研究只 求取了活化能,而由于 f(X) 难以确定就没有求取指前 因子。FWO和 KAS 作为典型的积分等转化率法,在 求取活化能时对 p(y) 进行了不同的近似, 虽然这种近 似引起的误差在数据处理上是可以忽略不计的,但其 影响了 E_{XNON} 值, 而通过 E_{XNON} 求 A_{XNON} 时需要进行 指数变换使误差呈指数级增长;如图 5 所示, FWO 和 KAS 获取的 AXNON 的差异性相比 EXNON 有明显的放 大。因此, p(y) 的近似处理, 是导致图 6 中所示的预测 结果与试验值偏离很大的主要原因。另外,微分等转 化率法 NON GSAFM 由于在求取动力学参数的过程 中没有涉及任何数学假设,故在整体上对试验值的预 测效果更好。

R(*X*)_{NON} 随 *X* 的增大首先呈指数增长,但是在反应后期达到最大值后逐渐降低,表明此时反应机理发







生了变化; 如果是本征反应, 对应的反应速率应该是 像 $R(X)_{ISO}$ 那样在整个反应区间均指数增长。 $R(X)_{NON}$ 最大值对应的特征值温度 T_{max} 如图 7 所示, 在 2.5~20 K/min下均大于 600 ℃, 该温度是等温试验 时煤焦从 Regime I 转变至 Regime II 的临界温度^[10-11], 这也进一步佐证了上述关于反应机理转变的分析。 因此, NON GSAFM 得到的 $E_{X,NON}$ 由于反应后期扩散 作用的影响并不是本征的, 导致其变化趋势和大小与 ISO GSAFM 得到的本征 $E_{X,ISO}$ 差异较大, 这也是产生 问题①的一个主要原因。

2.3 非等温试验和等温试验动力学的统一

采用 ISO GSAFM 和 ISAFM 获得的动力学参数 结合非等温试验的温度变化根据式 (4) 可以得到等温 法 预测的 $R(X)_{NON}$,如图 8 所示。 ISO GSAFM 比 ISAFM 预测的结果更好,但均只能在一定的转化率范 围内实现对 $R(X)_{NON}$ 的预测。将 ISO GSAFM 预测结 果与 $R(X)_{NON}$ 偏离时的转化率定义为 X_{dv} ,对应的偏离 温度为 T_{dv} ,如图 9 所示。可见,2 种煤焦在不同 β 下 的 T_{dv} 值介于 598~661 ℃,接近或高于煤焦从 Regime I 转变至 Regime II 的临界温度 600 ℃^[10-11]。因 此, ISO GSAFM 预测结果的偏差可能是由于在温度 高于 T_{dv}后,扩散作用影响了随后的煤焦反应,使其偏离了化学反应动力学控制区导致反应不是本征的;对于在 Regime I 中的 *R*(*X*)_{NON}, ISO GSAFM 可以得到很好的预测结果,即解决了问题①。

另一方面,可以尝试通过采用非等温动力学分析 预测 R(X)_{ISO}以解决问题①。采用 FWO、KAS 和 NON GSAFM 获得的动力学参数结合等温试验的温 度根据式 (4) 可以得到非等温法预测的 R(X)150, 如 图 10 所示, 3 种方法中 NON GSAFM 预测效果最好, 但是只能在一定转化率范围内进行预测,这进一步表 明 NON GSAFM 得到的动力学参数不是本征的。因 此,只利用煤焦在 Regime I 中的非等温试验数据进行 动力学分析有望得到更好的预测结果。如图 9 所示, 随着 β 的增大, JJM 和 HSQ 的 X_{dv} 分别从 87.17% 降 低到 43.07% 和从 73.33% 降低到 23.26%, 表明煤焦 的非等温燃烧在高 β 下更容易进入Regime II。可见, 可以通过降低 β 使煤焦尽可能在 T_{dv} 之前完成反应从 而保证煤焦的非等温燃烧处于 Regime I。因此, 选取 了 2.5~10 K/min 且 X ≤ X_{dv} 的非等温试验数据做进 一步分析,该分析方法记为本征 NON GSAFM,所得 动力学参数如图 11 所示。可见本征 NON GSAFM 得











图 7 2 种煤焦在不同升温速率下的最大反应速率对应的特征 值温度

Fig.7 Characteristic temperatures corresponding to the maximum reaction rates of two coal chars at different heating rates.

到的 *E*_{X,NON} 比 NON GSAFM 得到的更大,符合消除 扩散后煤焦反应活化能会上升的事实;但其均值比 ISO GSAFM 得到的要更大,即采用本征 NON



图 8 ISO GSAFM 和 ISAFM 预测的 2 种煤焦非等温燃烧的 反应速率与试验数据对比

Fig.8 Comparison of reaction rates predicted by ISO GSAFM and ISAFM for nonisothermal combustion of two coal chars with the experimental data



图 9 2 种煤焦在不同升温速率下的偏离临界温度 Fig.9 Deviation critical temperatures of two chars at different heating rates

GSAFM 未能解决问题①。

如图 12a、图 12b 所示,本征 NON GSAFM 与 NON GSAFM 相比,能更好地预测煤焦在 Regime I 中 的 *R*(*X*)_{NON},这主要是因为 NON GSAFM 选取的试验



图 10 非等温动力学分析预测的 2 种煤焦等温燃烧的反应速率与试验数据的对比

Fig.10 Comparison between reaction rates of isothermal combustion of two coal chars predicted by non-isothermal kinetic analysis and experimental data



Fig.11 Comparison of activation energies obtained by isothermal and nonisothermal kinetic analysis

数据包含反应后期特别是高 β 下的受扩散作用影响的数据,这导致在等转化率算法下,当选取同一转化率时,对于低 β 反应处于 Regime I 而对于高 β 反应则处于 Regime II,后者参与计算会影响前者计算时活化

能的大小。以 JJM 为例, 如图 8 所示, 当 X = 50% 时, 对于 β 为 2.5~10 K/min 的试验, X_{dv} > X 即反应处于 Regime I; 对于 β 为 15~20 K/min 的试验, X_{dv} < X 即 反应处于 Regime II。本征 NON GSAFM 预测的 *R*(*X*)_{ISO} 在 *X* < 6% 左右与试验值偏差很大, NON GSAFM、FWO和KAS也是如此(图 10),表明无论采 用何种动力学分析方法,直接利用非等温试验数据获 取的动力学参数无法预测反应前期的 R(X)_{ISO}。本征 NON GSAFM 预测的 R(X)ISO 在 6% < X < Xdv 范围内 与试验值较接近,但预测效果仍然没有 ISO GSAFM 的好。因此, NON GSAFM 和本征 NON GSAFM 均 很难精准预测 R(X)_{ISO},特别是对反应前期 (X < 6%) 的 R(X)_{ISO} 预测偏差很大,这可能是由于非等温动力 学分析中X始终受T变化的影响,从而影响动力学参 数求取的准确性; 而 ISO GSAFM 则能对 Regime I 中 的 R(X)_{ISO} 和 R(X)_{NON} 准确预测,且其均值与定值动力 学相近 (见 2.1节), 同时其 f(X) = 1 - X, 故 ISO GSAFM 是解决问题①~③的最好方法。

2.4 通用表面活化函数模型的应用展望

GSAFM 的应用前景主要表现在如下3个方面。

1) 更新 CFD 模拟子模型。现有 CFD 模拟锅炉 内煤着火燃烧涉及的本征反应动力学模型均是建立 在定值动力学模型基础上的,而且涉及的 f(X) 含有不 确定参数,无法同时解决问题①~③,导致上述动力 学模型很难同时实现对煤焦在 Regime I 中的非等温 和等温燃烧本征反应速率的预测,即 CFD 模拟的子 模型需要进一步改进。GSAFM 则可解决上述问题, 有望为 CFD 模拟提供新的本征反应动力学子模型。

2) 煤/焦的煤阶与其本征反应性的关联。JJM 和 HSQ 均属于高挥发分的低阶烟煤,其化学成分及灰成 160

120

80

10

 $R(X)_{\rm NON}/10^{-4} {\rm s}^{-1}$

2.5 K/min

O 5 K/min

10 K/min

0.02 0.04

0.06

NON GSAFM

本征NON GSAFM







分具有一定的差异 (见 Part I^[9]中的表 1), 这种化学结 构差异导致两者的活化能随转化率的变化趋势和大 小存在差异,如图 13a 所示;但是两者的活化能的差 异比较小,如图 13b 所示。图中, $\delta = |$ JJM 的动力学 参数 – HSQ 的动力学参数 | /JJM 的动力学参数 × 100%。δ在几乎整个反应区间小于5%。两者的指前 因子差异则比较大,如图 13c、图 13d 所示,这体现了 煤焦的活性位点变化对其反应性的影响比其化学结 构的影响更大。对 JJM 和 HSQ 的活化能和指前因子 分别求均值后,利用式(4)对其R(X)ISO进行预测,如 图 14 所示, 预测结果与试验数据吻合。可见同种煤 阶的煤样在理化结构上虽然有差异,但部分煤样的变 活化能差异可能较小,导致其本征反应速率差异不大, 从而可以用 ISO GSAFM 获取的均值动力学参数进行 较好地预测,这使得通过煤阶来关联煤焦的本征反应 性成为可能。

3) 煤/焦的化学结构与其本征反应性的关联。由 式(4)可知煤/焦的本征反应速率是受Ex、Ax和Po,的 级数 m 共同控制的; Po2的级数 m 是易于确定的, 而 A_X 可由 E_X 计算出来, E_X 只与煤/焦的化学结构相关, 那么只要建立 Ex 与煤/焦的化学结构的关系, 就能对 煤/焦的本征反应速率进行预测。此关联方法是不同 于以往研究的:常用的方法是将煤/焦的反应性与其物 理结构[54-55]或化学结构[68-70]单独关联,然而煤焦的反 应性是受其理化结构共同作用影响的,将理化结构分 离去关联反应性是无法得到通用的关联机理的。此 外,变活化能可以提供更精确的化学结构关联信息: Ex在随转化率变化的过程中存在一些特征点,其可反 映煤/焦的反应性变化特征,如通过分析 Ex 最大时对 应的煤/焦的化学结构信息,可清晰地了解煤/焦转化 过程中反应最困难环节的内在化学机理;分析 Ex 在 反应后期变为增加趋势的临界点对应的煤/焦的化学











Fig.14 Comparison between predicted reaction rates of isothermal combustion of two coal chars using the average kinetic parameters of ISO GSAFM and the experimental data

结构信息,有助于研究其在反应后期的失活机理。

3 结 论

 1)提出了基于表面活化速率的通用表面活化函 数模型 GSAFM,其 f(X) = 1 - X 且动力学参数 E_X和 A_X 是随转化率变化的。该模型能实现非等温和等温 动力学参数、定值和变动力学参数的统一,同时反应 机理函数由于不含不确定的参数,具有较强的通用性; 该模型有望为基于定值动力学模型的 CFD 模拟提供 新的本征反应动力学子模型。

2)采用4种变动力学参数模型ISO GSAFM、 NON GSAFM、FWO和KAS以及1种定值动力学模型ISAFM对煤焦的非等温和等温燃烧的本征反应速 率进行了预测,结果表明ISO GSAFM具有最好的预 测效果;FWO和KAS由于温度积分的近似处理导致 其预测效果最差。

3) ISO GSAFM 得到的煤焦的 *E_x* 在 Part I^[9]中确 定的着火区间达到最大值,符合锅炉内煤着火是其燃 烧过程中最难进行环节的事实;*E_x* 在煤焦反应后期从 逐渐下降趋势转变为快速增加,符合煤焦在反应后期 存在失活现象的事实。

4) 2 种煤焦存在化学成分和灰成分上的差异, 但 由于均属于低阶高挥发分烟煤, 采用 ISO GSAFM 获 得其 *E_x* 随转化率变化的趋势和大小差异不大; 采用 各自变动力学参数的算数平均可准确预测其本征反 应速率。因此, ISO GSAFM 为通过煤阶来关联煤焦 的本征反应性提供了参考方法。

5) 基于 GSAFM 的研究表明, 煤焦的 E_X 只与其

供新的思路。

化学结构相关,获取 E_x后就能得到 A_x 从而实现对煤 焦本征反应速率的预测;关联煤焦的变活化能与其化 学结构的内在机理可为煤焦结构与反应性的研究提

参考文献(References):

- JÜNTGEN H, VAN HEEK K H. An update of German non-isothermal coal pyrolysis work[J]. Fuel Processing Technology, 1979, 2(4): 261–293.
- [2] TREMEL A, SPLIETHOFF H. Gasification kinetics during entrained flow gasification–Part II: Intrinsic char reaction rate and surface area development[J]. Fuel, 2013, 107: 653–661.
- [3] WALL T, LIU Y H, SPERO C, et al. An overview on oxyfuel coal combustion: State of the art research and technology development[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2009, 87(8): 1003–1016.
- [4] MULARSKI J, PAWLAK-KRUCZEK H, MODLINSKI N. A review of recent studies of the CFD modelling of coal gasification in entrained flow gasifiers, covering devolatilization, gas-phase reactions, surface reactions, models and kinetics[J]. Fuel, 2020, 271: 117620.
- [5] LIU Y, FU P F, YUE F, et al. A surface activation function method to determine the intrinsic reactivity of coal char oxyfuel conversion[J]. Fuel, 2019, 239: 1061–1071.
- [6] LIU Y, FU P F, YU B, et al. Intrinsic combustion kinetics of rapidpyrolysis Zhundong coal char[J]. Energy, 2023, 262: 125548.
- [7] HU F, XIONG B, LIU X H, et al. Optimized TGA-based experimental method for studying intrinsic kinetics of coal char oxidation under moderate or intense low-oxygen dilution oxy-fuel conditions[J]. Energy, 2023, 265: 126318.
- [8] SENNECA O, CERCIELLO F. Kinetics of combustion of lignocellulosic biomass: Recent research and critical issues[J]. Fuel, 2023, 347: 128310.
- [9] 刘洋,石泽正,陈朝帅,等. 热分析获取锅炉内煤着火特性-Part I; 比热容、着火温度和着火热[J]. 煤炭学报, 2025, 50(2): 1303-1314. LIU Yang, SHI Zezheng, CHEN Zhaoshuai, et al. Thermal analysis for obtaining coal ignition characteristics in boilers-Part 1: Specific heat capacity, ignition temperature, and ignition heat[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(2): 1303-1314.
- [10] HURT R H, CALO J M. Semi-global intrinsic kinetics for char combustion modeling[J]. Combustion and Flame, 2001, 125(3): 1138–1149.
- [11] LIU H. A comparison of combustion of coal chars in O₂/CO₂ and O₂/N₂ mixtures - isothermal TGA studies[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2009, 7(1): A74
- [12] HU F, XIONG B, HUANG X H, et al. Theoretical analysis and experimental verification of diminishing the diffusion influence on determination of char oxidation kinetics by thermo-gravimetric analysis[J]. Energy, 2023, 275: 127460.
- [13] APRIANTI N, FAIZAL M, SAID M, et al. Gasification kinetic and thermodynamic parameters of fine coal using thermogravimetric analysis[J]. Energy, 2023, 268: 126666.

- [14] ZHANG Y B, ZHANG Y T, LI Y Q, et al. Determination of ignition temperature and kinetics and thermodynamics analysis of highvolatile coal based on differential derivative thermogravimetry[J]. Energy, 2022, 240: 122493.
- [15] JAYARAMAN K, KÖK M V, GÖKALP I. Combustion mechanism and model free kinetics of different origin coal samples: Thermal analysis approach[J]. Energy, 2020, 204: 117905.
- [16] HSUAN C Y, HOU S S. Co-combustion characteristics and kinetics of sludge/coal blends in 21%–50% oxygen-enriched O₂/CO₂ atmospheres[J]. Fuel, 2024, 362: 130821.
- [17] WU M Q, LI H T, WANG L, et al. Investigation on coal/coal gangue mixtures co-combustion via TG-DSC tests, multicomponent reaction model, and artificial neural network[J]. Fuel, 2024, 359: 130443.
- [18] 张肖阳,周滨选,安东海,等. 升温速率对准东褐煤热解特性及煤 焦孔隙结构的影响[J]. 煤炭学报, 2019, 44(2): 604-610. ZHANG Xiaoyang, ZHOU Binxuan, AN Donghai, et al. Effect of heating rate on pyrolysis characteristics and char structure of Zhundong lignite coal[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(2): 604-610.
- [19] LIU Y, FU P F, ZHANG B, et al. Study on the surface active reactivity of coal char conversion in O₂/CO₂ and O₂/N₂ atmospheres[J]. Fuel, 2016, 181: 1244–1256.
- [20] WANG C A, ZHANG X M, LIU Y H, et al. Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion[J]. Applied Energy, 2012, 97: 264–273.
- [21] GIL M V, RIAZA J, L Á, et al. Kinetic models for the oxy-fuel combustion of coal and coal/biomass blend chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres[J]. Energy, 2012, 48(1): 510–518.
- [22] ISSAC M, DAI B Q, ZHANG L. Kinetics underpinning the C-CO₂ gasification of waste tyre char and its interaction with coal char upon co-gasification[J]. Fuel, 2019, 256: 115991.
- [23] CHEN Q, HE R, XU X C, et al. Experimental study on pore structure and apparent kinetic parameters of char combustion in kineticscontrolled regime[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(5): 1562–1568.
- [24] BHUNIA S, SADHUKHAN A K, SINGH R K, et al. Reaction kinetics of coal char in oxy-fuel combustion environment and characterization of reacted char[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2021; 1–23.
- [25] WANG G W, ZHANG J L, SHAO J G, et al. Investigation of nonisothermal and isothermal gasification process of coal char using different kinetic model[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2015, 25(1): 15–21.
- [26] FERMOSO J, GIL M V, PEVIDA C, et al. Kinetic models comparison for non-isothermal steam gasification of coal-biomass blend chars[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161(1-2): 276-284.
- [27] VYAZOVKIN S, WIGHT C A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data[J]. Thermochimica Acta, 1999, 340: 53–68.
- [28] WANG G W, ZHANG J L, SHAO J G, et al. Thermogravimetric analysis of coal char combustion kinetics[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2014, 21(10): 897–904.
- [29] KAJITANI S, SUZUKI N, ASHIZAWA M, et al. CO2 gasification

- [30] ROBERTS D G, HARRIS D J. Char gasification with O₂, CO₂, and H₂O: Effects of pressure on intrinsic reaction kinetics[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(2): 483–489.
- [31] HURT R, SUN J K, LUNDEN M. A kinetic model of carbon burnout in pulverized coal combustion[J]. Combustion and Flame, 1998, 113(1-2): 181–197.
- [32] SMITH I W. The combustion rates of coal chars: A review[J]. Symposium (International) on Combustion, 1982, 19(1): 1045–1065.
- [33] NIU Y Q, LIU S Q, SHADDIX C R, et al. An intrinsic kinetics model to predict complex ash effects (ash film, dilution, and vaporization) on pulverized coal char burnout in air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) atmospheres[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(3): 2781–2790.
- [34] HONG D K, LIU L, WANG C B, et al. Construction of a coal char model and its combustion and gasification characteristics: Molecular dynamic simulations based on ReaxFF[J]. Fuel, 2021, 300: 120972.
- [35] XU T, WANG C B, HONG D K, et al. The synergistic effect during co-combustion of municipal sludge and coal: Experimental and ReaxFF molecular dynamic study[J]. Energy, 2023, 262: 125553.
- [36] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [37] FLYNN J H, WALL L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1966, 4(5): 323–328.
- [38] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [39] AKAHIRA T, SUNOSE T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials[J]. Research Report of Chiba Institute of Technology, 1971, 16(1971): 22–31.
- [40] LIU H. Combustion of coal chars in O₂/CO₂ and O₂/N₂ mixtures: A comparative study with non-isothermal thermogravimetric analyzer (TGA) tests[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(9): 4278–4285.
- [41] STARINK M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods[J]. Thermochimica Acta, 2003, 404(1-2): 163-176.
- [42] KANDELBAUER A, WUZELLA G, MAHENDRAN A, et al. Model-free kinetic analysis of melamine–formaldehyde resin cure[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2–3): 556–565.
- [43] HU J W, YAN Y P, EVRENDILEK F, et al. Combustion behaviors of three bamboo residues: Gas emission, kinetic, reaction mechanism and optimization patterns[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 235: 549–561.
- [44] JAIN A A, MEHRA A, RANADE V V. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods[J]. Fuel, 2016, 165: 490–498.
- [45] WILLIAMS M L, DICKMANN J S, MCCORKILL M E, et al. The kinetics of thermal decomposition of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids under isothermal and non-isothermal condi-

tions[J]. Thermochimica Acta, 2020, 685: 178509.

- [46] GRASA G, MARTÍNEZ I, MURILLO R. Gasification kinetics of chars from diverse residues under suitable conditions for the Sorption Enhanced Gasification process[J]. Biomass and Bioenergy, 2024, 180: 107000.
- [47] 李绍锋, 吴诗勇. 高温下神府煤焦/CO₂ 气化反应动力学[J]. 煤炭 学报, 2010, 35(4): 670-675.
 LI Shaofeng, WU Shiyong. CO₂ gasification reaction kinetics of Shenfu coal chars at elevated temperatures[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(4): 670-675.
- [48] LIN L T, STRAND M. Investigation of the intrinsic CO₂ gasification kinetics of biomass char at medium to high temperatures[J]. Applied Energy, 2013, 109: 220–228.
- [49] GIL M V, RIAZA J, L Á, et al. Oxy-fuel combustion kinetics and morphology of coal chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres in an entrained flow reactor[J]. Applied Energy, 2012, 91(1): 67–74.
- [50] UMEMOTO S, KAJITANI S, HARA S. Modeling of coal char gasification in coexistence of CO₂ and H₂O considering sharing of active sites[J]. Fuel, 2013, 103: 14–21.
- [51] ZHANG N, WANG G W, YU C M, et al. Physicochemical structure characteristics and combustion kinetics of low-rank coal by hydrothermal carbonization[J]. Energy, 2022, 238: 121682.
- [52] YU J Q, GUO Q H, DING L, et al. Studying effects of solid structure evolution on gasification reactivity of coal chars by in situ Raman spectroscopy[J]. Fuel, 2020, 270: 117603.
- [53] LIU Y, SHI Z Z, CHEN Z S, et al. General surface activation function model for intrinsic reaction kinetics of char conversion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2024, 40(1-4): 105654.
- [54] LIZZIO A A, JIANG H, RADOVIC L R. On the kinetics of carbon (char) gasification: Reconciling models with experiments[J]. Carbon, 1990, 28(1): 7–19.
- [55] RADOVIC L R, JIANG H, LIZZIO A A. A transient kinetics study of char gasification in carbon dioxide and oxygen[J]. Energy & Fuels, 1991, 5(1): 68–74.
- [56] 傅培舫,方庆艳,周怀春.基于简单碰撞理论煤粉燃烧动力学模型的研究:PART II:颗粒表面的氧气浓度分布模型[J].工程热物理学报,2005,26(4):701-704.

FU Peifang, FANG Qingyan, ZHOU Huaichun. Study on the reaction kinetics model of pulverized coal combustion based on sct-part ii: Oxygen concentration distribution on particle surface[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2005, 26(4): 701–704.

[57] 傅培舫,方庆艳,周怀春.基于简单碰撞理论煤粉燃烧动力学模型的研究: PART Ⅲ:氧气可达比表面积[J]. 工程热物理学报,2006, 27(1):171-173.

FU Peifang, FANG Qingyan, ZHOU Huaichun. Study on reaction kinetics model of pulverized coal combustion based on sct: Part iii: Oxygen accessible specific surface area[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2006, 27(1): 171–173.

- [58] LAINE N R, VASTOLA F J, WALKER P L Jr. The importance of active surface area in the carbon-oxygen REACTION^{1, 2}[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1963, 67(10): 2030–2034.
- [59] RADOVIĆ L R, WALKER P L, JENKINS R G. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars[J]. Fuel, 1983, 62(7):

849-856.

- [60] KLOSE W, WÖLKI M. On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam[J]. Fuel, 2005, 84(7-8): 885-892.
- [61] 刘洋. 煤焦反应动力学控制区富氧燃烧机理研究[D]. 武汉: 华中 科技大学; 2019.

LIU Yang. Study on the mechanism of coal char oxyfuel combustion in reaction kinetics-controlled regime[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.

- [62] BOUBACAR LAOUGÉ Z, MERDUN H. Kinetic analysis of Pearl Millet (Penissetum glaucum (L.) R. Br.) under pyrolysis and combustion to investigate its bioenergy potential[J]. Fuel, 2020, 267: 117172.
- [63] BHATIA S K, VARTAK B J. Reaction of microporous solids: The discrete random pore model[J]. Carbon, 1996, 34(11): 1383–1391.
- [64] GUPTA J S, BHATIA S K. A modified discrete random pore model allowing for different initial surface reactivity[J]. Carbon, 2000, 38(1): 47–58.
- [65] LIU H, LUO C H, KANEKO M, et al. Unification of gasification kinetics of char in CO₂ at elevated temperatures with a modified ran-

dom pore model[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(4): 961–970.

- [66] STRUIS R P W J, VON SCALA C, STUCKI S, et al. Gasification reactivity of charcoal with CO₂. part I: Conversion and structural phenomena[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(17): 3581–3592.
- [67] FEI H, HU S, XIANG J, et al. Study on coal chars combustion under O₂/CO₂ atmosphere with fractal random pore model[J]. Fuel, 2011, 90(2): 441–448.
- [68] XU J, TANG H, SU S, et al. A study of the relationships between coal structures and combustion characteristics: The insights from micro-Raman spectroscopy based on 32 kinds of Chinese coals[J]. Applied Energy, 2018, 212: 46–56.
- [69] LIU M J, BAI J, KONG L X, et al. The correlation between coal char structure and reactivity at rapid heating condition in TGA and heating stage microscope[J]. Fuel, 2020, 260: 116318.
- [70] 邱朋华, 杜昌帅, 刘栗. 热解酸洗煤焦结构特性以及与其反应性关系研究[J]. 煤炭学报, 2017, 42(S1): 233-239.
 QIU Penghua, DU Changshuai, LIU Li. Study on structural characteristics of pyrolytic acid-washed coal char and its relationship with reactivity[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(S1): 233-239.