

1 煤及其转化利用

1.1 煤炭资源

能源是经济发展的基础和关键，所以世界能源形势影响着各国政治经济动向。二次世界大战之后石油消耗剧增。1973年石油涨价之后，人们开始注意到，石油储量少，而煤炭储量约有 $11 \times 10^{12} \text{t}$ ，远比石油储量大，石油几十年将耗尽，而煤炭能够用几百年。因此，近十多年来世界有关煤转化利用技术的研究与开发有了很大发展。

中国煤炭资源丰富，探明储量约8600亿t。1987年中国能源构成如下：

	换算成标准煤，亿t	%
煤炭	6.54	76.1
原油	1.44	16.8
天然气	0.22	2.6
水电	0.39	4.5
合计	8.59	100.0

中国能源构成中年产标准煤6.54亿t，占全部能源的76.1%。其他能源所占比率较小。随着国民经济的发展，原煤产量如下：

	1987年	1988年	2000年（预计）
亿t	9.2	9.6	14

虽然年产量如此之大，但由于能源与其他工业建设比例失调，能源浪费，我国能源供应仍很紧张。煤炭利用多是直接燃烧，不仅利用效率低，而且严重污染环境。有效、经济和合理利用煤炭，是一项基本国策。因此，煤转化利用技术在中国是重要的。

世界煤炭储量见表1-1^[1]。自1970年以后，世界煤炭产量增加，增加产量的国家有中国、南非、澳大利亚、加拿大和波兰。1983年世界硬煤产量达到29亿t。世界褐煤产量自1966年以来连

续增加, 1983年达到11亿t, 其热值相当于7.5亿t硬煤^[1]。

表 1-1 世界煤炭储量(1984)(10⁶t)

地 区	硬 煤	褐 煤
西欧	430365	85314
加拿大和美国	1385335	2688734
拉丁美洲	20085	35607
非 洲	216057	2426
东欧(含苏联)	2767388	3410593
亚洲(苏联亚洲部分除外)	1567990	86035
澳大利亚	548800	231100
合 计	6936020	6539809

1.2 煤的性质

1.2.1 煤的生成和岩相

煤是由高等植物转化而形成的。成煤植物残体堆积在沼泽中, 经过物理、化学和生物化学的作用, 即泥炭化作用生成泥炭。当泥炭被其他沉积物覆盖并成岩层, 泥炭化作用停止, 在以温度和压力为主的物理化学的成岩作用下, 泥炭被压实、脱水、增碳、孔隙度减少, 转变为褐煤。

褐煤进一步变质, 转变成烟煤: 长焰煤、气煤、肥煤、焦煤和瘦煤等。由烟煤最后转变到无烟煤。

植物成煤的煤化序列经历泥炭、褐煤、烟煤、无烟煤阶段。

煤的有机质是不均一的有机矿物的混合物, 具有复杂的物理和化学构造。宏观用眼来观察煤的岩相, 可分成镜煤、亮煤、丝炭和暗煤四种类型。用显微镜观察岩相, 煤的微成分可分成镜质组、稳定组、惰质组或称丝质组。从物理和化学性质来看, 稳定组的含氢、挥发分和热值都最高。惰质组的密度最大, 芳香度也最高, 而稳定组的密度和芳香度都最低。镜质组性质一般介于稳定组和惰质组之间。煤的显微组分中一般以镜质组为主, 在煤化过程中变化较均匀, 所以不同煤化度煤的镜质组分具有代表性,

是研究的主要对象。

由于煤的微组分性质的差异，在热解时的性状和产物性质不同。挥发分的大小序列为：稳定组>镜质组>惰质组。稳定组热解得到的液体主要是中性油，而镜质组得到的液体更轻些，含酚类更多些。

1.2.2 煤的化学性质^[1]

煤是复杂化合物的混合物，是由于煤生成条件造成的，煤是多种多样的，性质是复杂的。

成煤植物的所有组分参与了煤的形成，其中主要是纤维素和木质素。所有的煤主要是由碳、氢和氧元素构成的，其中也有少量的氮和硫。碳含量随煤化度增高而增大，年轻褐煤碳含量约为70%左右，而无烟煤则大于92%；与此相应的氧含量降低，由30%左右降至2%左右，氢含量由8%左右降至4%左右。氮及硫含量与煤化度关系不大。氮含量为0.5~2%，硫含量为0.5~3%（基准为干燥无灰基）。

任何产地的煤，总含有水分和或多或少的矿物质，此矿物质包括在成煤过程中与有机质互相作用的内在矿物质和在采煤过程中混杂的外来矿物质。

表1-2列出了煤的元素组成数据和原子比。H/C和O/C原子

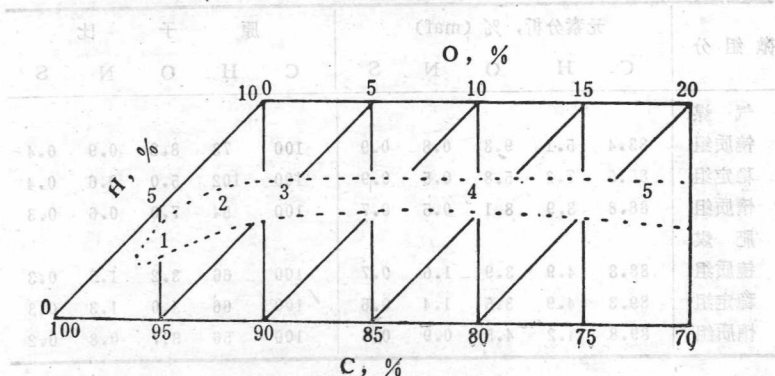


图 1-1 煤元素组成三轴图

1—无烟煤；2—半烟煤；3—烟煤；4—次烟煤；5—褐煤

比都随煤化度增高而降低。表1-3是岩相微组分的元素组成,同一种煤的不同岩相显微组分的元素组成差别较大。

图1-1是煤类的元素组成图,由图可以看出各煤类的元素组成以及煤类之间的过渡关系。

表 1-2 不同煤化度煤分析数据^[1]

参 数	泥 炭	软褐煤	褐 煤	次烟煤	烟 煤	无烟煤
水分, %	>75	56.7	38.7	31.2	3.7	1.0
元素分析, % (daf)						
C	58.20	70.30	71.40	73.40	82.60	92.20
H	5.63	4.85	4.79	4.86	4.97	3.30
N	1.94	0.74	1.34	1.16	1.55	0.15
S	0.21	0.27	0.60	0.31	1.50	0.98
O (差值)	34.02	23.84	21.87	20.27	9.38	3.37
原子比						
H/C	1.15	0.82	0.80	0.79	0.72	0.43
O/C	0.44	0.25	0.23	0.21	0.09	0.03
热值 (daf)						
MJ/kg	23.50	27.50	28.50	29.40	30.60	35.70

表 1-3 两种煤岩微组分元素分析和原子比^[2]

微 组 分	元素分析, % (maf)					原 子 比				
	C	H	O	N	S	C	H	O	N	S
气 煤										
镜质组	83.4	5.1	9.8	0.8	0.9	100	73	8.8	0.9	0.4
稳定组	85.5	7.3	5.8	0.5	0.9	100	102	5.0	0.6	0.4
惰质组	86.8	3.9	8.1	0.5	0.7	100	54	7.0	0.6	0.3
肥 煤										
镜质组	88.8	4.9	3.9	1.6	0.7	100	66	3.2	1.5	0.3
稳定组	89.3	4.9	3.5	1.4	0.6	100	66	3.0	1.3	0.3
惰质组	89.8	4.2	4.5	0.9	0.5	100	56	3.7	0.8	0.2

1.2.3 煤的结构

煤的有机质不均一,例如褐煤是由沥青质、腐植酸以及其他

物质构成的。所谓沥青质是指可以用溶剂从煤中萃取的物质。褐煤低温干馏的焦油产率很大程度上决定于沥青质含量。腐植酸是褐煤中的组分，可用碱溶出，其他类煤则不溶于碱中。

煤的有机质主要是高分子化合物。褐煤是含有芳香结构和较多脂肪烃结构的大分子，烟煤与其相反，主要是芳香结构形成的大分子。烟煤中芳碳率随煤化度提高而增大，由长焰煤的80%增到无烟煤的100%。H/C原子比由烟煤的1:1（如同苯和甲基萘）到无烟煤降至1:2（如低分子烃 $C_{24}H_{12}$ ）。

用烟煤可以进行萃取，萃取物中含有少量低分子化合物，但主要的是高分子化合物。关于这些复杂分子结构有一些统计说明，虽然对于煤分子结构说明得还不够，但给出了有用结构特性和化学基础知识。

1.2.4 煤结构近代概念^[3~6]

煤大分子由若干结构相似，又不完全相同的基本结构单元通过桥键联接而成。

基本结构单元主体为缩合的芳香核。单元中非芳香碳部分为氢化芳环、环烷环、烷基侧链，含氧官能团和氮、硫杂原子。

年轻煤缩合芳环数小，侧链长，有较多的脂肪烃结构和含氧官能团。褐煤中有较多的一OH、 $-C=O$ 、 $-COOH$ 和 $-OCH_3$ 基，烟煤中只有较少的一OH、 $-C=O$ 基。图1-2是Blom的数据^[6]。煤中硫以噻吩、 $-SH$ 、 $-S-$ 醚键形式存在。氮以胺基、吡啶和杂环形式存在。

联系基本结构单元之间的桥键是以 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 以及芳香碳-碳键等存在。基本结构单元通过这些桥键形成分子量大小不一的大分子化合物。

煤大分子之间由交联键联接形成空间结构。交联键可以是 $-C-C-$ 、 $-O-$ 化学键和范德华力和氢键力。在煤大分子空间结构中许多内表面积大的微孔。在大分子中分散着低分子化合物，年轻煤含量多。

上述结构特征。适用于煤镜质组分。丝质组结构与无烟煤相

近。在褐煤和烟煤阶段，稳定组与镜质组相比，前者芳核小，分子量低。在无烟煤阶段，三种显微组分结构趋于一致。

由于煤的化学和物理构造如此复杂，所以煤的转化反应也是

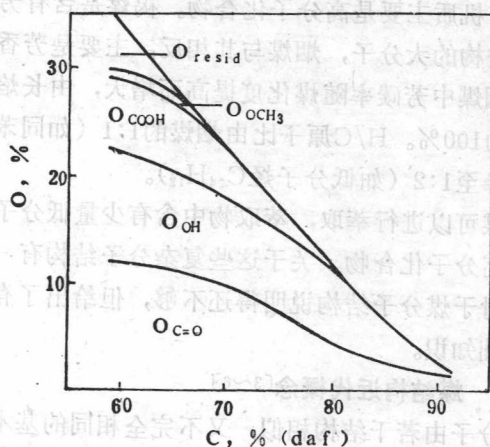


图 1-2 煤中含氧官能团分布

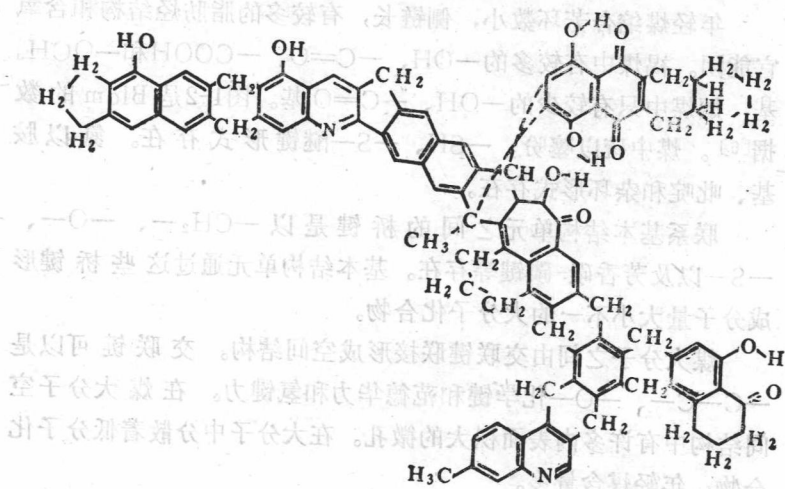


图 1-3 煤大分子模型 (C约82%)

复杂的。在现有水平上，为了进行理论研究，往往进行一些假定的简化处理，得到一些宏观的概括性的结论，深化了煤化学的认识，促进了煤化学的发展。当然，关于煤化学的认识还需要进行大量的研究工作。图1-3是Given给出的煤分子模型，是较好的一个[6]。

1.3 煤的分类

1.3.1 褐煤国际分类

褐煤国际分类 (ISO2950-1974-E) 如表1-4所示，分成六类，采用水分含量作为区分六类指标，按焦油产率 (daf) 分成五组，这样把褐煤分成了30个牌号煤。

表 1-4 褐煤国际分类(ISO2950-1974E)

分组参数焦油 产率, % (daf)	组 号	分 类 标 号					
>25	4	14	24	34	44	54	64
20~25	3	13	23	33	43	53	63
15~20	2	12	22	32	42	52	62
10~15	1	11	21	31	41	51	61
≤10	0	10	20	30	40	50	60
类 号	1	2	3	4	5	6	
分类参数 采出煤样总水分含量, % (df) a	≤20	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70	

1.3.2 烟煤国际分类

烟煤国际分类现在还没有进行。现在一般提的国际分类是1956年由ECE完成的分类，如表1-5所示。ECE (ECONOMIC COMMISSION for EUROPE) 是联合国欧洲经济委员会的简称。此分类方案是欧美国家煤分类的产物，采用多指标，包括煤的挥发分、粘结性、结焦性以及发热量等。

表 1-5 硬煤国际分类表 (于1959年3月日内瓦国际煤炭分类会议中修订)

组别 (根据粘结性确定的)		类		型		代		号		亚组别 (根据结焦性确定的) 确定亚组别的指数 (任选一种)	
组别 号数	自由膨胀序数	第一个数字表示根据挥发分 (煤中挥发分 $\leq 33\%$) 或发热量 (煤中挥发分 $> 33\%$) 确定煤的类别		第二个数字表示根据煤的粘结性确定煤的组别		第三个数字表示根据煤的结焦性确定煤的亚组别		膨胀性试验		膨 胀 性试验	
		罗加指数	罗加指数	罗加指数	罗加指数	罗加指数	罗加指数	罗加指数	罗加指数	罗加指数	罗加指数
3	> 4	> 45									
2	$2 \frac{1}{2} \sim 4$	$20 \sim 45$									
1	$1 \sim 2$	$5 \sim 20$									
0	$0 \sim 1/2$	$0 \sim 5$									
类 别 号 数		类 别 号 数		类 别 号 数		类 别 号 数		类 别 号 数		类 别 号 数	
挥发分 (无水无灰基) %		挥发分 (无水无灰基) %		挥发分 (无水无灰基) %		挥发分 (无水无灰基) %		挥发分 (无水无灰基) %		挥发分 (无水无灰基) %	
发热量 (恒湿无灰基) kcal/kg (30°C 湿度 96%)		发热量 (恒湿无灰基) kcal/kg (30°C 湿度 96%)		发热量 (恒湿无灰基) kcal/kg (30°C 湿度 96%)		发热量 (恒湿无灰基) kcal/kg (30°C 湿度 96%)		发热量 (恒湿无灰基) kcal/kg (30°C 湿度 96%)		发热量 (恒湿无灰基) kcal/kg (30°C 湿度 96%)	
以挥发分指数 (煤中挥发分 $\leq 33\%$) 或发热量指数 (煤中挥发分 $> 33\%$) 确定		以挥发分指数 (煤中挥发分 $\leq 33\%$) 或发热量指数 (煤中挥发分 $> 33\%$) 确定		以挥发分指数 (煤中挥发分 $\leq 33\%$) 或发热量指数 (煤中挥发分 $> 33\%$) 确定		以挥发分指数 (煤中挥发分 $\leq 33\%$) 或发热量指数 (煤中挥发分 $> 33\%$) 确定		以挥发分指数 (煤中挥发分 $\leq 33\%$) 或发热量指数 (煤中挥发分 $> 33\%$) 确定		以挥发分指数 (煤中挥发分 $\leq 33\%$) 或发热量指数 (煤中挥发分 $> 33\%$) 确定	
注: 1. 如果煤中灰分过高, 为了便分类更好, 在实验前应用比重液方法 (或用其他方法) 进行减灰, 比重液的选择应能够得到最		注: 1. 如果煤中灰分过高, 为了便分类更好, 在实验前应用比重液方法 (或用其他方法) 进行减灰, 比重液的选择应能够得到最		注: 1. 如果煤中灰分过高, 为了便分类更好, 在实验前应用比重液方法 (或用其他方法) 进行减灰, 比重液的选择应能够得到最		注: 1. 如果煤中灰分过高, 为了便分类更好, 在实验前应用比重液方法 (或用其他方法) 进行减灰, 比重液的选择应能够得到最		注: 1. 如果煤中灰分过高, 为了便分类更好, 在实验前应用比重液方法 (或用其他方法) 进行减灰, 比重液的选择应能够得到最		注: 1. 如果煤中灰分过高, 为了便分类更好, 在实验前应用比重液方法 (或用其他方法) 进行减灰, 比重液的选择应能够得到最	

注: 1. 如果煤中灰分过高, 为了便分类更好, 在实验前应用比重液方法 (或用其他方法) 进行减灰, 比重液的选择应能够得到最

1.3.3 中国煤分类

中国煤分类方案是在1954年制定的旧方案的基础上发展而成的，于1986年开始试行，命名为GB5751—86中国煤分类标准，见表1-6。

表 1-6 中国煤分类

			16	26	36	46		
			—(b=150)—	肥煤FM	—(b=20)—	气肥煤QF		
Y=25.0mm			15	25	35	45	指标转换线	
85			焦煤JM		1/3焦煤 1/3JM			
65			14	24	34	44	气煤QM	
50			瘦					
粘 结 指 数 G	35		13	23	33	43		
	30		煤	1/2中粘煤 1/2 ZN				
	20		SM	22	32	42		
	5		12	弱粘煤 RN		长焰煤CY		
H, % (daf)			贫瘦煤PS					
0	2.0	3.0	0	11	21	31	41	24
			贫煤PM	不粘煤 BN		QGW	MJ/kg	
01	02	03				52	50	
WY ₁	WY ₂	WY ₃				HM ₂		
无烟煤一号	无烟煤二号	无烟煤三号				褐煤二号	30	
						51	P _M %	
						褐煤一号		
						HM ₁	0	
0	3.5	6.5	10.0	20.0	28.0	37.0		
可燃基挥发分 V, % (daf)								

中国煤分类指标为：干燥无灰基挥发分 V^{daf} 为煤化程度的分类指标；粘结指数 G 作为烟煤阶段中、强和弱粘结煤的分类指标，在强粘和特强粘部分采用胶质层最大厚度 Y 和奥亚膨胀度 b 并列作为分类指标。无烟煤的煤化程度参数采用干燥无灰基挥发分和干燥无灰基氢含量作为划分无烟煤小类的指标。褐煤的煤化程度参数，采用透光率作为指标，用以区分褐煤和烟煤，以划分褐煤中的小类。

美国的煤分类ASTM-D388把煤分成四类：褐煤、次烟煤、烟煤和无烟煤。烟煤与次烟煤的区分是根据煤的热值。次烟煤是不粘结性高挥发分煤^[7]。

德国烟煤分为气焰煤、肥煤、瘦煤和贫煤。

1.4 煤的转化利用概述

石油和天然气资源不可能永不枯竭。目前，酸雨和烟雾已经要求改变电站设计。随着时间的推移，煤转化将变得愈来愈重要。到那时，世界上大部分工程建设都将基于用煤类型的工艺。这就是煤转化的推动力。

在中国能源构成中，现在和将来都是以煤为主，为此，煤的转化技术，是一个重大课题。在煤的转化技术中，如气化、液化、干馏和直接燃烧有了很大发展，见图1-4。

煤的转化方法中的焦化（干馏），气化和液化，是煤转化历史发展形成的，各有其特点，各有其作用。在现在技术条件下，还不能相互取代，都还在继续发展着。

煤液化是把煤转化成液态产物，在天然石油日渐减少和若干年后必将枯竭时，煤液化工业将填补此项空缺。因此，为了人类文明，将来有油可用，现今进行人造石油研究开发工作是十分必要的。世界煤液化技术水平已达到大工业生产高度，在二次世界大战期间德国采用了煤液化工艺生产燃料油。在70年代初的石油冲击之后，煤液化研究和开发工作又有了较大进展。但是，由于煤液化技术复杂，生产消耗高，现在经济上还不能与天然石油竞

争。所以现在煤液化研究工作是属于长远性、技术储备性质的工作，短时期内还看不到较大的工业应用。但应指出，在特定的条件下，例如南非进行煤液化生产是现实的，也是合理的。

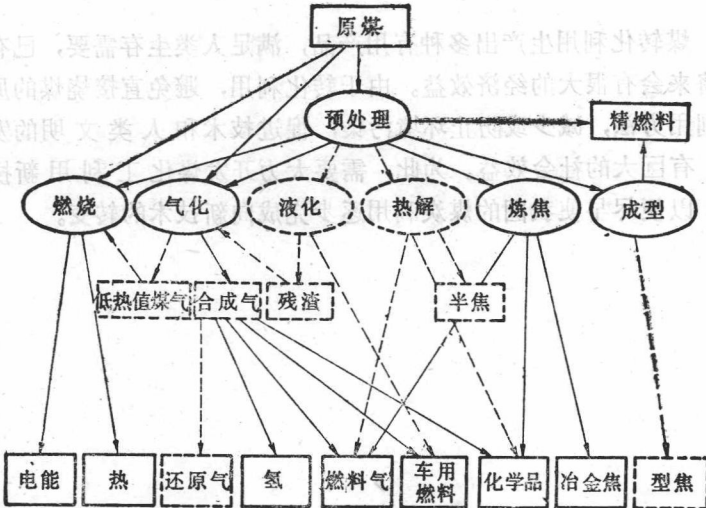


图 1-4 煤的转化利用途径

煤气化是煤可燃物完全转化成气体产物，它可作为燃料气、合成化学产品的原料气。由于生产目的产品不同，以及原料性质不同，有不同的气化方法。煤气化作燃料气生产广泛用于多种工业，合成气用于化学工业。

煤经过干馏可获得固体焦炭、液体焦油和煤气等，所以也可以把煤干馏看作是部分液化和部分气化过程，并兼得主要产品焦炭。干馏与气化和液化相比有其特点，焦炭是冶金工业的重要原料和燃料，短期内还找不到代替它的工艺；焦油是多环芳烃的来源，用途很广；干馏煤气热值较高，是优质燃料；炼焦生产技术成熟，投资少，成本低。其缺点是生产条件差，设备庞大，单元设备生产能力小。固体焦炭是主要产品，焦炭销路是煤干馏生产

的前提条件。

煤干馏技术，无论在中国或外国，在煤转化技术中都占有主导地位。因此关于煤干馏的理论和技术的的重要性，是不言而喻的。

煤转化利用生产出多种有用产品，满足人类生存需要，已有或将来会有很大的经济效益。由于转化利用，避免直接烧煤的原始利用方法，减少或防止环境污染，促进技术和人类文明的发展，有巨大的社会效益。为此，需要大力开发煤化工利用新技术，以便尽早使我国的煤炭利用逐步完成向新技术的转变。

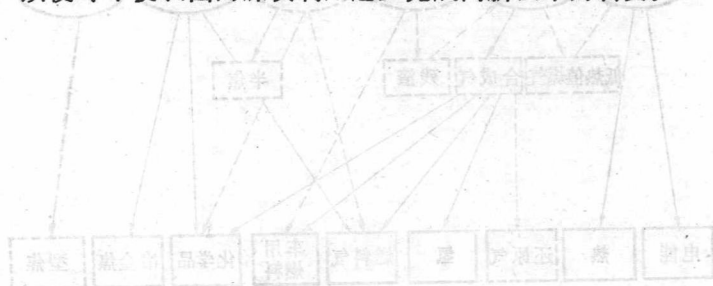


图 1-1 煤干馏流程图

煤干馏技术，无论在中国或外国，在煤转化技术中都占有主导地位。因此关于煤干馏的理论和技术的的重要性，是不言而喻的。煤转化利用生产出多种有用产品，满足人类生存需要，已有或将来会有很大的经济效益。由于转化利用，避免直接烧煤的原始利用方法，减少或防止环境污染，促进技术和人类文明的发展，有巨大的社会效益。为此，需要大力开发煤化工利用新技术，以便尽早使我国的煤炭利用逐步完成向新技术的转变。

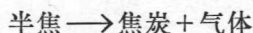
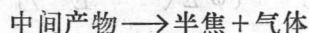
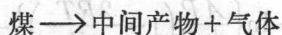
2 煤的热解动力学

2.1 煤的热解

煤转化方法多涉及加热过程，煤受热发生热解，所以热解是煤热加工的基础。干馏是煤的热解过程，根据产品要求加热的终温不同，高温炼焦加热终温高于900℃；低温干馏加热终温低于700℃。煤在进行气化和燃烧反应之前，煤粒由常温受热升高温度，达到350~450℃时，开始发生煤的热解反应，有挥发物析出，其中含焦油，在块煤固定床气化时此过程是很明显的；在粉煤流化气化时，也有此过程，只是析出的挥发物即与气化剂发生反应了。煤直接液化过程也包括了煤预热到450℃左右，煤大分子发生热解，产生的较小的热解产物在溶剂和加氢条件下进行液化反应。可见，煤干馏、气化和液化过程，都存在煤的热解，煤干馏的全过程都是热解。所以有关煤热解进行了大量研究工作。

煤受热分解，首先是煤分子的侧链和活泼基因解离，生成挥发物，挥发物由焦油和煤气等物质组成。由于挥发物的析出，煤样热解失重。析出挥发物残余部分有自由基形成，产生缩聚反应，这两种解离和缩聚反应在同时进行，形成煤干馏产物焦炭、化学产品和煤气。

复杂的煤分子进行这样复杂多样的热解反应，其动力学处理只能采用简化的反应模型和宏观动力学。一般假定煤热解反应如下：



上述模型中气体是以挥发物形态离开反应系统的，所以利用反应失重可以进行煤热解失重动力学研究。可用热天平测定煤热

解失重。

2.2 煤热解反应动力学

煤热解失重动力学可以写成下式:

$$\frac{dx}{d\tau} = A e^{-E/RT} \cdot (1-x)^n \quad (1)$$

许多学者都把这个热解过程当作一级反应处理, 即反应级数 $n=1$ 。式中 E 是表观活化能, 其值介于 $8.4 \sim 250 \text{ kJ/mol}$ ($2 \sim 60 \text{ kcal/mol}$), 这是因为煤样的煤化度不同, 测试仪器实验方法不同以及数据处理方法不同造成的。 A 是指前因子。

有的学者认为用单一的一级反应来描述煤热解过程不合适, 有的提出煤热解脱挥发分是一系列的一级反应; 有的描写成是 n 级反应, Wiser^[1]发现 $n=2$ 时可以得到拟合良好的结果; 而 Skylar^[2]发现 $n=2 \sim 8$ 时才能拟合不同煤的非等温过程热解脱挥发物数据。Pitt^[3]认为煤热解为一系列的平行反应, 而且都是一级反应。Anthony^[4]于1975年进一步发展了这一方法。

Coats-Redfern方法^[5]比较简明, 介绍如下。

对于非等温过程, 温度 T 与时间 τ 有线性关系:

$$T = T_0 + \phi \tau$$

式中 ϕ 为升温速率, 代入 (1) 式并整理之则得:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{A}{\phi} \exp[-E/RT] \cdot (1-x)^n \quad (2)$$

Coats-Redfern求得近似解如下:

上式积分, 当 $n=1$ 时,

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left\{ \frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right\} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

当 $n \neq 1$ 时,

$$\ln \left[\frac{1 - (1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left\{ \frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right\} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

由于 E 值很大,故 $2RT/E$ 项可近似于取零。如果反应级数取得正确,(3)或(4)式等号左端项对温度倒数 $\frac{1}{T}$ 作图,当为直线,由此直线的斜率和截距可以分别求得活化能 E 和指前因子 A 。

(1)~(3)中 x 是转化率,煤热解转化率用失重法实验测定时,可按下式计算。

$$x = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f} = \frac{\Delta W}{\Delta W_f} \quad (5)$$

式中 W_0 ——试样原始重量;

W ——试样在某一时刻的重量;

W_f ——试样热解规定终点时残余重量;

ΔW ——试样在某一时刻的失重;

ΔW_f ——试样在规定热解终点的失重。

2.3 动力学参数

在热天平上可以测定煤热解失重,即脱挥发分数量。图2-1是一种长焰煤热解失重曲线(TG)。图2-2为依兰煤失重速率曲线(DTG)。图2-3为不同变质程度煤的失重速率曲线,可见失重速率曲线的峰温 t_p 随变质程度的增高而增高,峰高随变质程度增高而降低。主要热解过程的结束温度 t_f 按下式从原始记录曲线上求出:

$$t_f = 2t_p - t_0$$

如图2-2所示。由于初始失重温度 t_0 极易受实验条件的影响,为了比较试样的热稳定性,定义转化率 x 达5%的点 A 与50%的点 B 的 AB 连线与温度坐标的交点 C 所对应的温度为初始热解温度 t_0 。图2-4是依兰长焰煤转化率曲线和初始温度求解图, $t_0 = 363^\circ\text{C}$ 。

转化率 x 值按(5)式求得。

将热重实验得到的 x 、 T 值代入Coats-Redfern方程,(3)、

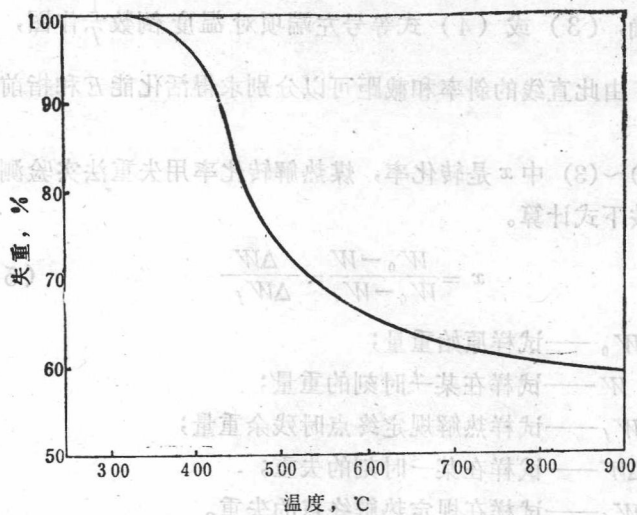


图 2-1 依兰长焰煤TG曲线(干基)

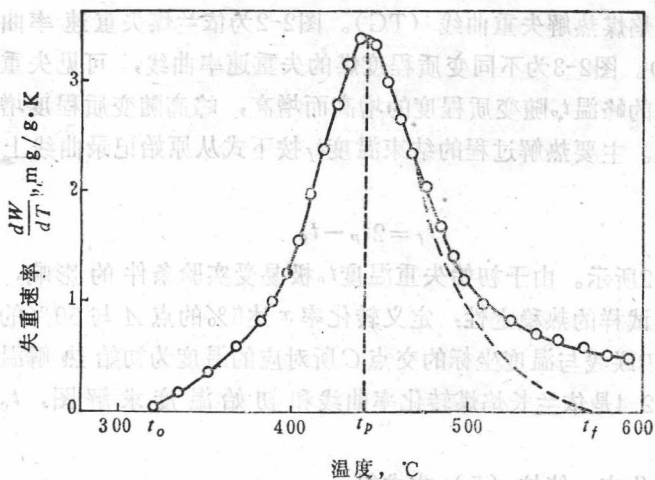


图 2-2 依兰长焰煤DTG曲线

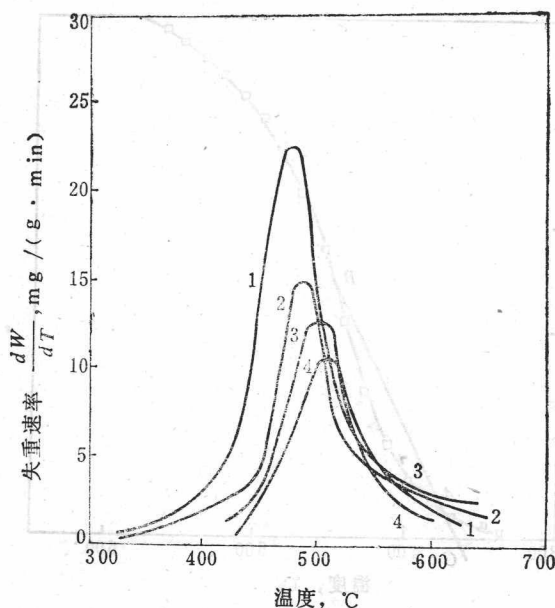


图 2-3 部分煤的DTG曲线

1—陶庄气肥煤；2—王风瘦肥煤；3—西曲焦煤；4—张大庄焦煤

(4) 式，即下式：

当 $n=1$ 时，

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

当 $n \neq 1$ 时，

$$\ln \left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

如果反应级数 n 值取值正确，利用 (3) 或 (4) 式和实验数据 (表2-1) 作图，可以求解反应活化能 E 值和指前因子 A 值。