

预报煤自燃的气体指标优选试验研究

邓 军^{1,2,3},李 贝^{2,3},李珍宝^{2,3},张 莹⁴,关欣杰³

(1. 西安科技大学 西部煤矿安全教育部工程研究中心,陕西 西安 710054;2. 西安科技大学 西部矿井开采及灾害防治教育部重点实验室,陕西 西安 710054;3. 西安科技大学 能源学院,陕西 西安 710054;4. 西安科技大学 继续教育学院,陕西 西安 710054)

摘要:通过煤自燃程序升温试验对峁底煤矿预报煤自燃气体指标进行试验研究,利用试验得到煤氧化热解过程中各阶段的气体组分和浓度,通过格氏火灾系数和链烷比等方法对试验所得数据进行处理分析,依据指标气体优选原则,选取 CO 浓度、第二火灾系数 R_2 、链烷比 $\varphi(C_2H_6)/\varphi(CH_4)$ 作为判断峁底煤矿煤自燃的主要气体指标;以 CH₄ 浓度、C₂H₄ 浓度、C₂H₆ 浓度、第一火灾系数 R_1 和第三火灾系数 R_3 以及烯烷比作为辅助气体指标;峁底煤矿煤样的自燃临界温度为 60~70 ℃,干裂温度为 110~130 ℃。该方法对于快速有效判断煤炭自燃阶段和程度,预测预报煤层自然有一定的指导作用。

关键词:煤自燃;程序升温试验;格氏火灾系数;气体指标

中图分类号:TD75 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2014)01-0055-05

Experiment Study on Gas Indexes Optimization for Coal Spontaneous Combustion Prediction

DENG Jun^{1,2,3}, LI Bei^{2,3}, LI Zhen-bao^{2,3}, ZHANG Ying⁴, GUAN Xin-jie³

(1. Engineering Research Center of West China Coal Safety, Ministry of Education, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Ministry of Education Key Laboratory of Western Mine Exploration and Hazard Prevention, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. College of Energy, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

4. College of Continuation Education, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: An experiment study was conducted on the gas indexes for coal spontaneous combustion prediction in Maodi Mine with the programmed temperature rise experiment of coal spontaneous combustion. With the gas components and concentration obtained at each stage of the coal oxidation pyrolysis process, the data obtained from the experiments were treated and analyzed with the Grignard fire disaster coefficient, alkane ratio and other methods. According to the optimization principle of gas indexes, the CO concentration, second fire disaster coefficient R_2 and alkane ratio $\varphi(C_2H_6)/\varphi(CH_4)$ were selected as the main gas indexes to adjust coal spontaneous combustion in Maodi Mine. With the CH₄ concentration, C₂H₄ concentration, C₂H₆ concentration, the first fire disaster coefficient R_1 and the third fire disaster coefficient R_3 and alkene alkane ratio as the auxiliary gas indexes, the spontaneous combustion critical temperature range of the coal samples from Maodi Mine was 60~70 ℃ and dry cracking temperature was 110~130 ℃ were obtained. This method would have certain guide function to effectively adjust the firing stage and degree of the coal spontaneous combustion, as well as to predict and forecast the spontaneous combustion of the seam.

Key words: coal spontaneous combustion; programmed temperature rise experiment; Grignard fire disaster coefficient; gas indexes

0 引言

煤炭自燃火灾一直是我国煤矿的主要灾害之

一。据不完全统计,煤矿因自燃而引起的火灾占煤矿火灾总数的 80%以上,煤自燃严重威胁煤矿的安全生产。煤自燃是非常复杂的物理、化学变

收稿日期:2013-08-20;责任编辑:王晓珍 DOI:10.13199/j.cnki.cst.2014.01.014

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2011CB411902);教育部创新团队支持计划资助项目(IRT0856);国家自然基金重点项目资助项目(51134019)

作者简介:邓军(1970—),男,四川大竹人,博士生导师,教授,博士。Tel:18792879494,E-mail:49546909147@qq.com

引用格式:邓军,李贝,李珍宝,等.预报煤自燃的气体指标优选试验研究[J].煤炭科学技术,2014,42(1):55-59,79.

DENG Jun, LI Bei, LI Zhen-bao, et al. Experiment Study on Gas Indexes Optimization for Coal Spontaneous Combustion Prediction [J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(1): 55-59, 79.

化过程,是多变的自加速的放热过程,该过程主要是煤氧复合作用过程^[1]。煤自燃具有发火点隐蔽、难发现、难治理等特点,危害严重。目前,煤自燃早期预报的方法主要为标志气体分析法^[2-4]。研究表明,当煤质一定时,煤的热解生成物的种类以及浓度与温度等有一定的规律。因此,可以根据各矿井实际观测情况,通过分析释放在某温度段产生的气体浓度与热解温度之间的关系,找出符合一定规律的气体指标,用自燃指标气体浓度衡量该矿煤自燃的危险程度。该方法作为早期预测预报煤炭自燃火灾的有效途径在煤矿中得到广泛的应用^[4-12]。笔者对峁底煤矿13204综放工作面煤样进行加热升温,在不同温度下,测试煤样的CO、CO₂、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆等气体的产生量等,通过对比分析格氏火灾系数和烷烃、烯烃和炔烃等气体之间的比值,优化该煤样的气体指标选择,避免采用单一CO气体指标,从而提高煤自燃预报的可靠性,为掌握该矿的煤炭自燃规律,准确预报煤层自然发火提供依据。

1 煤自燃程序升温试验设计

1.1 试验流程及原理

煤自燃程序升温试验流程如图1所示,在1个直径为10 cm、长25 cm的特制钢管中,装入1 000 g煤样,为使通气均匀,试验时装煤钢管上下两端分别留有约2 cm高的自由空间,然后将其置于利用可控硅控制温度的程序升温箱内加热,并利用空气泵从底部送入预热空气,从顶部采集不同煤温条件对应的试验气体,用色谱仪分析其成分,可得该矿煤样热解生成物的种类以及浓度与温度之间的变化规律曲线。

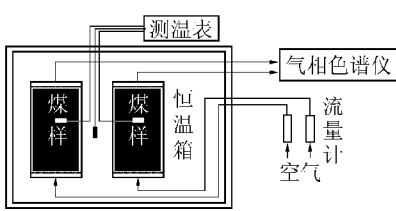


图1 煤自燃程序升温试验流程

1.2 试验步骤及条件

在13204综放工作面采集到煤样后,密封装入编织袋备用。然后用鄂式破碎机在空气中对该煤样进行破碎,后用标准筛分出足量0.9~3.0、3.0~5.0 mm两种粒径的煤样。取2种不同粒径的试验煤样各1 000 g,分别装到不同编号的试管进行升温

测试,煤样初始温度为19.23 °C,程序升温箱初始温度设为30 °C,调节空气流量为120 mL/min,试验试样每升高10 °C取一次热解气体,用SP-3430气相色谱仪对气样组分和浓度进行分析。峁底煤矿煤自燃程序升温试验条件见表1。

表1 煤自燃程序升温试验条件

| 煤样 | 粒径/mm | 装煤体积/cm ³ | 试管煤高/cm | 容重/(N·cm ⁻³) | 空隙率/% | 升温速率/(°C·min ⁻¹) | |
|----|---------|----------------------|---------|--------------------------|-------|------------------------------|-----|
| 1号 | 3.0~5.0 | 0.1 | 609.25 | 15 | 0.62 | 0.56 | 0.3 |
| 2号 | 0.9~3.0 | 0.1 | 562.15 | 21 | 0.64 | 0.54 | 0.3 |

2 煤自燃程序升温试验结果分析

2.1 气体指标结果分析

通过峁底煤矿2种粒径煤样的煤自燃程序升温试验,测得有O₂、N₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆气体,绘制了各气体组分浓度与温度的关系曲线,对比各温度条件下各气体成分变化规律。

1) CO浓度与温度的关系。CO浓度随温度的变化规律如图2所示。随着煤温的升高,试验过程中CO生成浓度总体呈上升趋势,整个试验过程CO浓度产生速率与温度基本成指数规律变化:①煤温从常温达到60 °C的阶段,便检测出CO,但浓度很小,且其随温度升高而增大的趋势不明显,说明该煤样在低温阶段就存在煤氧复合作用;②煤温在60~80 °C,CO浓度随温度升高和增大的趋势比较明显,煤氧复合作用加快,CO浓度急速增加;③当煤温超过80~100 °C,进入快速氧化阶段,CO浓度急剧增加,CO浓度产生速率也最大;④1号煤样和2号煤样从130 °C开始,CO浓度产生速率放缓,但总体上仍呈上升趋势。对于该煤样,若CO浓度大量产生并呈继续上升趋势,则说明煤炭已发生较强的氧化反应,开始进入自燃阶段,据此可预报煤的自燃状况。

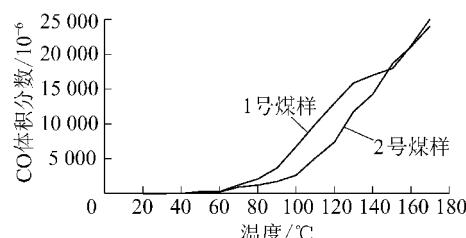
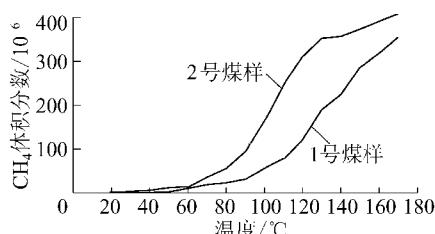


图2 CO浓度与温度关系曲线

2) CH₄浓度与温度的关系。CH₄浓度随温度的

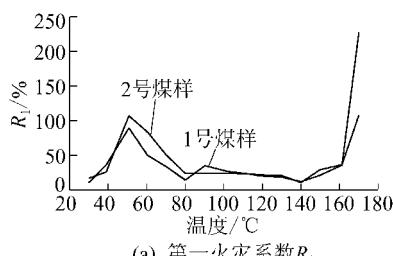
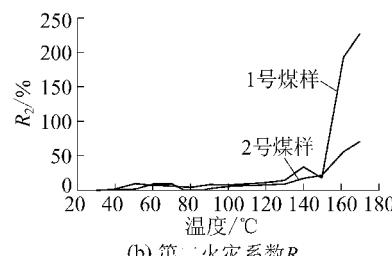
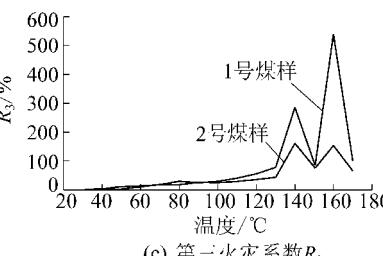
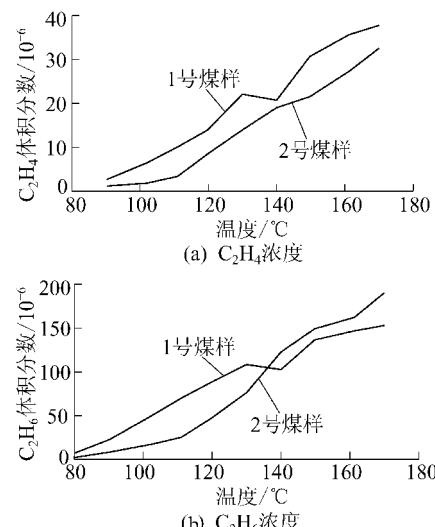
变化规律如图3所示,低于90℃时,就能检测到微量CH₄,这可能是煤体中赋存的原始CH₄随温度升高脱附产生。CH₄浓度产生速率不大,可能是其氧化程度还未达到使煤体内大分子支链断裂,从而产生大量CH₄的阶段;高于90℃,浓度开始持续增大,煤的化学反应开始加速,在90~130℃,CH₄的生成浓度与温度近似呈指数增长,主要是煤体内大分子支链裂解释放大量的CH₄气体。当煤温超过130℃,CH₄浓度产生速率放缓,但其生成量仍呈增长趋势。故可推断甲烷大量产生的阶段与煤的干裂温度有关。

图3 CH₄浓度与温度关系曲线

3) C₂H₄、C₂H₆浓度与温度的关系。C₂H₄、C₂H₆浓度随温度的变化规律如图4所示,温度小于100℃时,C₂H₄、C₂H₆气体含量极低,随着煤温的升高,C₂H₄、C₂H₆气体浓度开始增大。煤温超过110℃时,C₂H₄生成浓度呈指数上升,试验条件下检测到的C₂H₄体积分数始终在50×10⁻⁶以下,故其浓度值只作为参考。在100~130℃时,C₂H₆生成浓度增长较快,当煤温在130~150℃时,出现裂解的阶段性峰值,之后C₂H₆浓度产生速率随煤温增大而快速增加。对于该煤样,若检测到C₂H₆出现且其浓度呈增长趋势时,说明煤炭自燃已经达到剧烈反应阶段,应加强观测,排查可能自燃的部位,采取堵漏降氧降温等相关技术措施。

2.2 格氏火灾系数分析

英国学者格雷哈姆提出的格氏火灾系数(第一火灾系数R₁、第二火灾系数R₂、第三火灾系数R₃)是指由煤的氧化过程中CO₂浓度的增量(+ΔCO₂)、

(a) 第一火灾系数R₁(b) 第二火灾系数R₂(c) 第三火灾系数R₃图4 C₂H₄、C₂H₆浓度与温度关系曲线

CO浓度增量(+ΔCO)和O₂浓度的减少量(-ΔO₂)进行计算。从而可以避免单一指标易受风流、取气地点等影响^[1]。具体计算公式如下:

$$R_1 = +\Delta CO_2 / (-\Delta O_2) \times 100\% \quad (1)$$

$$R_2 = +\Delta CO / (-\Delta O_2) \times 100\% \quad (2)$$

$$R_3 = +\Delta CO / (+\Delta CO_2) \times 100\% \quad (3)$$

通过运用上述公式对试验所测数据进行处理分析,分别计算出峁底煤矿煤样的3个火灾系数,绘制其与温度的关系曲线,如图5所示。由图5a可以看出,从试验开始时起,R₁的值便一直上升,到50℃附近时,其值达到峰值。50℃后,由于煤氧复合作用加快,耗氧速率大于CO₂产生速率,故R₁值下降。从80℃开始维持在25左右,160℃附近时其值开始急速上升,其原因是煤温达到自燃临界温度,进入自燃阶段,CO₂浓度增速大于O₂浓度的减少速率。

由图5b看出,R₂值在60~130℃保持稳定并维持在10%附近。从130℃开始R₂值增长变快,并在140℃左右时超过25%,并达到峰值,之后随温度呈指数型增加,增长趋势明显。由试验数据可知,当R₂值超过10%,煤温已经达到或超过自燃临界温度,进入煤自燃阶段;当R₂值超过25%时,煤氧复

合作用强烈,进入干裂阶段;当 R_2 超过50%时,煤样发生剧烈的氧化反应,试验条件下相应煤温超过150℃,应及时采取相应措施。

由图5c可以看出,从常温到100℃的过程,随着煤温的上升, R_3 值逐渐增大,但数值较小;当煤温超过100~130℃以后,煤氧复合作用加大,煤进入干裂阶段, R_3 值大于50%,之后呈上升趋势,分别在140和160℃附近2次达到峰值,并且 R_3 值超过100%,最高达到500%。130℃之后, R_3 值总体呈明显上升趋势,但出现2次较大波动,规律性不太明显,故以 R_3 值作为辅助指标为宜。

2.3 链烷比、烯烷比分析

试验证明,链烷比受风流及自燃范围的影响较小。根据链烷比的变化,预报煤炭自燃的发展阶段,比单独根据CO进行预报更合理^[1]。煤在氧化升温过程中释放的CH₄、C₂H₄、C₂H₆等烷烃气体,主要有2个来源:①煤体中吸附的烷烃气体随着温度的升高而释放出来;②升温过程中煤干馏和裂解阶段大分子支链断裂产生^[13]。各种烷烃气体的产生及其浓度与温度之间有一定的联系,故分别计算了该煤样氧化升温过程中的乙烷与甲烷、乙烯和甲烷、乙烷和乙烷的浓度比值,并绘制了比值随温度变化曲线。

1) 链烷比分析。 $\varphi(C_2H_6)/\varphi(CH_4)$ 的值由C₂H₆和CH₄的浓度产生速率决定,如图6所示, $\varphi(C_2H_6)/\varphi(CH_4)$ 总体呈上升趋势。80℃之后,C₂H₆的浓度产生速率大于CH₄的浓度产生速率,比值上升较快,很快超过0.2。100~130℃,其比值增速较平稳,其值保持在0.3附近。130℃之后开始进入煤的加速氧化阶段,C₂H₆的浓度产生速率再次大于CH₄的浓度产生速率,其比值开始快速增长,并呈继续上升趋势。该煤样的 $\varphi(C_2H_6)/\varphi(CH_4)$ 超过0.2,则说明煤体已经发生较为强烈的煤氧复合作用,试验条件下煤温超过自燃临界温度范围;若比值在0.3上下浮动,试验条件下,煤温已接近或超过该煤样的干裂温度范围。

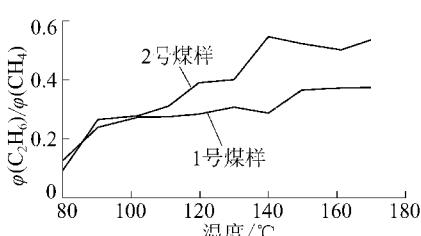


图6 $\varphi(C_2H_6)/\varphi(CH_4)$ 随温度变化曲线

2) 烯烷比分析。 $\varphi(C_2H_4)/\varphi(CH_4)$ 总体上随温度变化呈上升趋势,如图7a所示。90~110℃, $\varphi(C_2H_4)/\varphi(CH_4)$ 小于0.04,1号煤样在130℃时, $\varphi(C_2H_4)/\varphi(CH_4)$ 超过0.06达到峰值,随后略有下降,140℃开始随温度升高继续上升,说明C₂H₄的浓度产生速率大于CH₄的浓度产生速率,比值超过0.06;2号煤样在120℃时, $\varphi(C_2H_4)/\varphi(CH_4)$ 达到峰值,140℃时达到第2个峰值,煤温超过110℃之后, $\varphi(C_2H_4)/\varphi(CH_4)$ 大于0.04,并呈上升趋势。

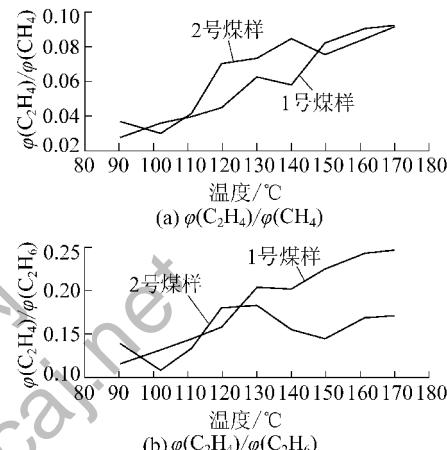


图7 烯烷比随温度变化曲线

$\varphi(C_2H_4)/\varphi(C_2H_6)$ 值随氧化反应的加深总体呈上升趋势,如图7b所示,1号煤样的 $\varphi(C_2H_4)/\varphi(C_2H_6)$ 整体增长较平稳,总体上说C₂H₄的产生速率稳定大于C₂H₆的浓度产生速率;2号煤样的 $\varphi(C_2H_4)/\varphi(C_2H_6)$ 波动较大,规律性不明显,但其比值在120~130℃时达到最大,说明该阶段产生的C₂H₄的浓度产生速率大于C₂H₆的浓度产生速率,煤氧化分解气体(烷烃、烯烃气体)产生机理目前还不太明确,但其氧化过程中烷烃、烯烃的析出具有较明显的分段特征,因此烯烷比 $\varphi(C_2H_4)/\varphi(C_2H_6)$ 可以用于作对比参考。

3 煤自燃气体指标优选

对于煤自然的早期预测预报气体指标的选择,应遵循以下原则:①易于检测:现有的检测设备可及时准确地检测出气体指标的组分和浓度;②灵敏度高:煤样复合作用过程中,当煤温上升到一定值时,气体指标一定出现,并随煤温升高稳定增大;③规律性好:气体指标浓度与煤温之间有良好的对应关系,同一煤层煤样在热解试验时重复性较好^[13~15]。基于上述原则,对峁底煤矿的煤样自燃预报气体指标

做出如下选择。

1) CO 浓度作为预报煤自燃的主要气体指标之一, CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 浓度作为辅助气体指标。因该矿煤样热解产生的 CO 浓度与煤温之间具有较好的规律性, 故以 CO 浓度作为衡量煤自燃阶段和程度的观测指标。当煤温超过自燃临界温度后, CO 产生量急速增加, CO 浓度增长速率加快(试验条件下 CO 体积分数超过 1000×10^{-6} 并呈继续上升趋势), 则说明煤炭已发生较强的氧化反应, 开始进入自燃阶段, 据此可预报煤的自燃状况。

地质资料表明, 崩底煤矿为低瓦斯矿井, 低温阶段检测出的微量 CH_4 应为煤中瓦斯脱附产物, 甲烷的大量产生应与煤的干裂温度有关, 当 CH_4 大量产生并呈上升趋势时表明煤自燃进入快速氧化反应阶段; C_2H_4 、 C_2H_6 在低温氧化阶段的析出不稳定, 当温度超过 110 ℃, 其浓度增大应为煤体内大分子支链裂解释放大量气体导致的, 试验条件下, 当 C_2H_6 体积分数超过 50×10^{-6} 且浓度仍呈增长趋势时, 煤自燃已经到快速反应阶段, 可预测煤温已超过干裂温度, 应按照相关程序尽快采取堵漏降氧或者降温的技术措施。因 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 浓度变化在一定程度上能反应煤自燃状态等, 将 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 浓度作为辅助气体指标。

2) 第二火灾系数 R_2 作为预报煤自燃的主要气体指标, 第一火灾系数 R_1 和第三火灾系数 R_3 作为辅助气体指标。当 R_2 值超过 10% 时, 说明该煤样已经达到自燃临界温度, 进入煤自燃阶段; 当 R_2 值超过 25% 时, 说明煤氧复合作用强烈, 煤已经进入干裂阶段; 当 R_2 超过 50% 并呈上升趋势时, 说明煤样已发生剧烈的氧化反应, 试验条件下煤温超过 150 ℃ 时, 应采取相应措施。

R_1 和 R_3 可辅助第二火灾系数判断煤自燃阶段以及自燃程度。当 R_1 超过 100% 且急速增加时, 说明煤炭已经进入剧烈反应阶段; 当 R_3 大于 50%, 煤氧复合作用加大, 煤进入干裂阶段, 煤温已达到或超过 100 ℃; 当 R_3 超过 100%, 说明煤已进入干裂阶段, 煤温已超过 130 ℃, 应及时采取相应措施。

3) 链烷比作为主要气体指标, 烯烷比作为辅助气体指标。 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CH}_4)$ 总体呈上升趋势, 规律较明显, 适合作为该矿的判断煤自燃的主要气体指标。对于该煤样, 若 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CH}_4)$ 超过 0.2, 则说明煤体已经发生较为强烈的煤氧复合作用, 试

验条件下煤温超过自燃临界温度范围; 若 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CH}_4)$ 在 0.3 上下浮动, 随温度而增长的趋势明显, 表明煤炭已进入干裂阶段, 试验条件下对应温度达到或超过 110 ℃。

烯烷比总体上随温度变化呈上升趋势, 其氧化过程中烷烃、烯烃的析出具有较明显的分段的特征。但是, 由于煤的氧化分解气体(烷烃、烯烃气体)的产生机理目前还不太明确, 且其低温氧化阶段气体的产生不稳定, 不能明确反应与煤温的关系, 故其可辅助判断煤自燃氧化状态和程度, 因而可作为辅助气体指标。

4 结 论

1) 结合试验测试结果, 选择合适的崩底煤矿预报煤自然发火气体指标。以 CO 浓度、第二火灾系数 R_2 , 链烷比 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CH}_4)$ 的值作为预测煤自燃的主要气体指标; 以 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 浓度、第一火灾系数 R_1 和第三火灾系数 R_3 以及烯烷比作为辅助气体指标。

2) 崩底煤矿煤样自燃临界温度在 60~70 ℃, 干裂温度在 110~130 ℃附近。

3) 应根据试验所测参数, 结合现场实测情况, 综合判断煤自燃情况, 并不断修正相关气体指标参数, 使其与实际煤层发火情况相匹配, 有效指导煤矿防灭火工作。

参考文献:

- [1] 徐精彩.煤自燃危险区域判定理论 [M].北京:煤炭工业出版社, 2001.
- [2] 刘高文,徐精彩,李莉.姚桥矿煤最短自然发火期实验和数值分析[J].辽宁工程技术大学学报:自然科学版, 2002, 21(3): 274~277.
- [3] 邬剑明,彭举,吴玉国.煤堆自燃过程的数值模拟[J].煤炭科学技术, 2012, 40(2): 67~70.
- [4] 余明高,贾海林,潘荣锟.乌达矿区煤自燃预测标志气体研究[J].河南理工大学学报, 2005, 24(2): 89~95.
- [5] 马威.西庞煤矿采区采空区浮煤自燃规律及防治技术研究[D].西安:西安科技大学, 2009.
- [6] 罗海珠,钱国胤.各煤种自然发火标志气体指标研究[J].煤矿安全, 2003, 34(S1): 86~89.
- [7] 肖旸,王振平,马砺,等.煤自燃指标气体与特征温度的对应关系研究[J].煤炭科学技术, 2008, 36(6): 47~51.
- [8] 郑兰芳,邓军.不同温度阶段煤自燃的实验研究[J].武警学院学报, 2010, 26(4): 16~18.

(下转第 79 页)