

煤自燃过程中自由基变化规律特性研究

朱令起^{1,2}, 刘 聪¹, 王福生^{1,2}

(1. 华北理工大学 矿业工程学院 河北 唐山 063000; 2. 河北省矿业开发与安全技术实验室 河北 唐山 063000)

摘 要: 为了研究在煤低温氧化过程中自由基的变化特性, 选取了4种不同变质程度的煤样进行电子顺磁共振和升温氧化模拟试验。试验结果显示: 不同煤种的自由基数量和CO产量存在很大的差距, 褐煤CO产量最高, 自由基浓度最低, 贫煤反之。说明煤变质程度越低自由基数量越少, 氧化过程中CO产量越大, 临界温度越低, 越容易自燃。因此自由基浓度也可以作为判定煤变质程度和氧化进程的指标, 从微观反应揭示煤自燃氧化过程。

关键词: 低温氧化; CO; 自由基浓度; 临界温度

中图分类号: TD75

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2016)10-0044-04

Study on variation law and features of free radicals in coal spontaneous combustion process

Zhu Lingqi^{1,2}, Liu Cong¹, Wang Fusheng^{1,2}

(1. School of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063000, China;

2. Hebei Provincial Lab of Mining Development and Safety Technology, Tangshan 063000, China)

Abstract: In order to study the variation features of the free radical in the process of the coal low temperature oxidation, four different metamorphic degree coal samples were selected to the simulation experiments of the electron paramagnetic resonance and the risen temperature oxidation. The experiment results showed that there were big differences in the free radical quantity and CO production value of coal with different metamorphic. The CO production value of the lignite was maximum and the free radical concentration was minimum. The meager coal would be on the contrary. Thus the lower metamorphic degree of coal was, the less quantity of the free radicals would be. In the oxidation process, the higher CO production was, the lower of the critical temperature would be and the easier of the spontaneous combustion would be occurred. Thus free radical concentration was found to be the index to judge the coal metamorphic degree and the oxidation progress. And the coal spontaneous combustion oxidation process was revealed from the micro reaction.

Key words: low temperature oxidation; carbon monoxide; free radical concentration; critical temperature

0 引 言

据统计,我国有大量的煤矿都存在着自然发火的安全隐患,严重阻碍井下的安全开采。所以,能够掌握工作面煤层的自然氧化特性,及时采取合适的井下火灾防治手段具有重要意义。对于煤的低温氧化与自燃的研究,前人已取得了重要进展。王德明等^[1-2]建立并分析了引起煤自然发火的活性结构单

元,提出了煤自燃过程中的13个基元反应及相应的反应顺序和继发性关系,提出了煤氧化动力学理论。李增华等利用电子自旋共振测谱仪测试不同条件下的煤中自由基的浓度,确定影响自由基浓度的变化规律和因素^[3-7]。戴广龙^[8-9]使用煤低温氧化装置和电子顺磁共振仪,分析了4种变质程度不同的煤在氧化过程中气体产生规律与自由基浓度变化的对应关系。郑榕萍等^[10]用标准曲线法测定了

收稿日期: 2016-05-06; 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2016.10.009

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474086)

作者简介: 朱令起(1972—),男,山东莱阳人,副教授,博士。E-mail: tszhulq1972@126.com

引用格式: 朱令起,刘 聪,王福生.煤自燃过程中自由基变化规律特性研究[J].煤炭科学技术,2016,44(10):44-47.

Zhu Lingqi, Liu Cong, Wang Fusheng. Study on variation law and features of free radicals in coal spontaneous combustion process [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(10): 44-47.

煤在氧化过程中的自由基浓度。郑兰芳等^[11-12]对氧化过程中不同温度阶段的特性进行了大量研究。焦新明等^[13-14]通过氧化模拟试验,根据 CO 浓度与煤体温度之间的关系来求解临界温度,验证不同因素对试验结果的影响,最终确定最合适的试验参数为粒径 0.12~0.18 mm,干燥温度 50℃,气体流量 100 mL/min。成茂等^[15]总结了现阶段学者们对自由基研究的方法及取得的进展,结合遇到的困难提出了未来的发展方向。如前所述,众多学者对煤自燃过程中自由基变化和气体变化规律进行研究,CO 作为预测煤炭自然发火的重要指标之一,对于煤自燃有着非常重要的意义,

且学者们对 CO 的研究比较成熟。因此选择 CO 的浓度变化作为煤自燃的标志对自由基浓度进行研究。笔者重点对不同煤种在升温氧化过程中自由基数量与 CO 之间的关系进行研究,结论更具有广泛性,进一步从微观角度揭示了煤自燃氧化的过程。

1 试 验

1.1 煤样分析

将 4 种变质程度不同的煤样按照 GB/474—2008 要求,研制 0.075 mm 以下,进行煤样基础参数测试,见表 1。

表 1 煤样工业及元素分析结果

煤样	元素分析				工业分析		
	w(N)	w(C)	w(S)	w(H)	M_{ad}	A_d	V_d
内蒙古褐煤	0.76	57.69	0.169	4.804	25.34	34.89	2.65
张家口长焰煤	0.61	59.68	0	4.674	11.91	33.51	8.04
荆各庄气煤	0.91	69.42	0.354	4.257	2.72	31.44	16.26
范各庄肥煤	0.78	75.26	1.165	4.136	0.53	23.15	33.78

含碳量和挥发分含量是表征煤炭变质程度的主要指标,含碳量越高煤的变质程度越高,挥发分变化规律正好相反。煤中水分含量在一定程度上也可以表征煤的变质程度,变质程度低的煤质地松散,缝隙多,内在的水分含量大。综合几种判定指标可以看出,4 种煤样变质程度由高到低分别为肥煤>气煤>长焰煤>褐煤。

1.2 试验方案及过程

1) 自由基测试。自由基测试试验在中国矿业大学理学院实验室进行,仪器为 JES-FA200 型自旋共振光谱仪 X 波段(9 GHz),煤样粒径为 0.18~0.25 mm,质量为 5 mg。参数设定:微波频率 9 041.47 MHz,微波功率 1 mW,中心磁场 323.144 mT,扫描宽度 5 mT,调制频率 100 kHz,调制宽度 0.01 mT,时间

常数 0.03 s,扫描时间 30 s,放大 20 倍。

2) 氧化模拟试验测定 CO 浓度变化。试验仪器为程序升温和气相色谱连用装置,筛选粒度为 0.18~0.425 mm 的 80 g 煤样进行测试。升温速率设定为 1℃/min。在试验过程中温度每升高 10℃时取一次气体,对气样进行分析,并记录试验结果。

2 试验结果与分析

2.1 自由基浓度变化

由不同温度下的自由基浓度(表 2)可以看出,在低温氧化过程中自由基浓度由高到低分别为肥煤>气煤>长焰煤>褐煤,说明自由基浓度与煤变质程度有关,变质程度越低的煤结构越不稳定,侧链和连接的桥接数量比较多,在低温条件下就可以发生

表 2 不同温度下的自由基浓度

煤样	温度(℃) / 自由基浓度(10 ¹⁷ mg ⁻¹)					
褐煤	25/0.237 256	50/0.240 83	70/0.254 11	90/0.266 98	110/0.300 38	130/0.380 04
长焰煤	25/0.922 391	50/0.888 62	70/0.901 32	90/0.965 086	130/1.317 78	150/1.570 08
气煤	25/1.342 635	50/1.300 51	70/1.289 83	90/1.300 149	120/1.355 73	160/1.500 29
肥煤	25/1.919 867	50/1.863 21	70/1.821 58	90/1.778 177	140/1.790 21	170/1.850 51

反应产生自由电子,同时性质活泼的电子迅速与氧原子结合发生反应,因此低变质程度的煤在氧化过程中自由基浓度比较少,相反变质程度高的煤自由基浓度较大。

测试所得的 4 种煤样的自由基变化如图 1 所示。25~90℃ 褐煤自由基浓度缓慢增加,说明煤样处于缓慢氧化阶段。90℃ 以后自由基数量增加速率加快,标志着煤样从缓慢氧化阶段进入了

快速氧化阶段。在整个低温氧化过程中褐煤自由基浓度一直保持增加的趋势。原因为褐煤变质程度低,结构稳定性差,煤分子中连接的侧链比较多,在较低的温度下会发生侧链断裂、结构分解产生新的自由基的数量大于与氧反应消耗的自由基数量,因此褐煤的自由基浓度随着温度的升高逐渐增大,反应越深入自由基浓度增加速度越快。

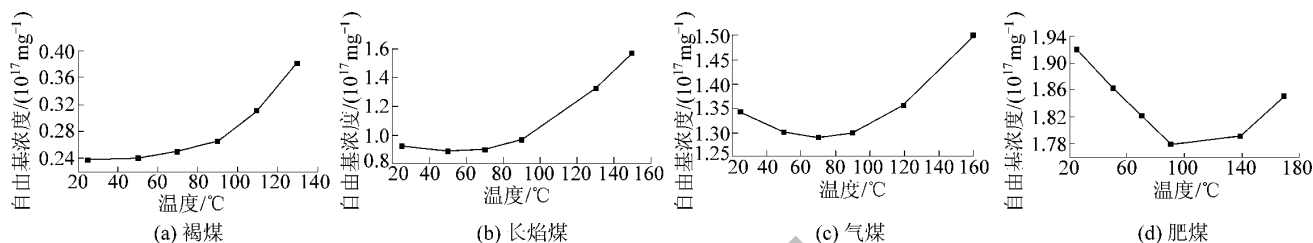


图 1 不同煤种自由基变化曲线

Fig. 1 Radical change curve of different coal rank

长焰煤、气煤、肥煤的自由基浓度总体趋势为先减少后增加,因为煤在破碎制样的过程中会产生大量的自由基,与氧气接触后快速发生反应,自由基被消耗。在升温过程中内部同时会发生侧链、键断裂等反应生成新的自由基。在缓慢氧化阶段煤主要进行的是物理和化学吸附,只有少量的自由基生成,原生的自由基不会被激发,导致自由基销毁速度大于生成速度。随着温度的升高,自由基浓度缓慢增加。到达某一临界温度以后煤分子受热分解产生新的自由基,原生自由基被激发导致自由基浓度迅速增加,标志着反应进入了快速氧化阶段。由图 1b—图 1d 可以看出长焰煤、气煤、肥煤的自由基反应由缓慢进入快速氧化的临界温度为 90、120、140℃。

2.2 CO 浓度变化规律分析

通过氧化模拟试验测得的不同温度下的 CO 浓度变化如图 2 所示。

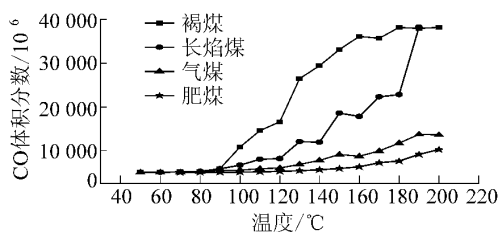


图 2 CO 产生规律

Fig. 2 Generation law of CO

由试验结果可以看出,不同煤种 CO 存在于煤自燃氧化的整个过程中,且增长曲线基本都符合指

数函数的增长趋势。不同变质程度的煤种结构差异较大,生成的 CO 量由大到小分别为褐煤、长焰煤、气煤、肥煤,说明变质程度越低,氧化过程生成的 CO 越多。缓慢氧化阶段 CO 的生成量比较少,但是当煤体温度达到临界温度以后反应进入了快速氧化阶段,CO 的生成量会迅速增加。

温度较低时褐煤和长焰煤的 CO 含量增长缓慢,90℃ 之后 CO 浓度迅速增长,且褐煤的增长速率大于长焰煤。气煤在 30~120℃ 时 CO 的浓度变化缓慢,120℃ 以后开始明显增加。肥煤的气体变化曲线比较平缓,140℃ 以后肥煤气体变化明显。4 种煤样临界温度是分别是 90、90、120、140℃。由此可以看出临界温度最低的是褐煤和长焰煤(这 2 种煤样的煤质比较接近),最高的是肥煤。

2.3 自由基反应对 CO 产生的作用

分析试验结果发现,自由基浓度与 CO 的产量存在一定的关系,而且 2 种反应的临界温度相同。煤是一种有机大分子物质,由于机械外力和受热等因素会造成煤分子的断裂,因此会生成大量自由基。性质活泼的基团在接触氧气后可以快速发生反应生成 CO 等气体,所以常在 30、40℃ 时就可以检测到 CO 的存在。在缓慢氧化阶段中,稳定性差的侧链和桥键等结构断裂产生自由基和煤中原生的性质活泼的基团与氧气发生反应,自由基被消耗的同时生成 CO 等气体,所以缓慢氧化阶段自由基浓度逐渐减少或者缓慢增加。但是在缓慢氧化阶段参与反应的自由基数量比较少,因此 CO 产量较少。进入快速氧

化阶段以后,温度升高加剧大分子结构分解产生新的自由基,煤中原生的自由基被激发,自由基数量迅速上升。同时大量的自由基参与氧化过程,CO开始大量快速生成。对于不同煤种来说,变质程度低的煤自由基浓度小,但是CO产量比较大。究其原因,变质程度低的煤内的侧链和桥键等结构数量比较大,结构稳定性差,在较低的温度下就可以断裂,产生未成对的自由电子。同时自由电子与氧气结合发生反应导致电子数量减少生成CO等气体,因此变质程度低的煤氧化时会生成大量的CO,而自由电子的数量较少。

3 结 论

1) 煤变质程度越低,自由基数量越多,反应会生成大量的CO,临界温度高,容易自燃。

2) 缓慢氧化阶段自由基浓度逐渐减少或者缓慢增加,CO的生成量较少且增长速度缓慢。快速氧化阶段两者迅速增加。

3) 自由基的浓度变化也可以作为判断煤自燃过程的指标之一。

参考文献(References):

- [1] 王德明,辛海会,戚绪尧,等.煤自燃中的各种基元反应及相互关系:煤氧化动力学理论及应用[J].煤炭学报,2014,39(8):1667-1674.
Wang Deming, Xin Haihui, Qi Xuyao, et al. Mechanism and relationships of elementary in spontaneous combustion of coal: the coal oxidation kinetics theory and application[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8): 1667-1674.
- [2] 李旭东,蒋曙光,刘松,等.煤自燃反应微观机理过程论[J].煤矿安全,2011,42(2):117-121.
Li Xudong, Jiang Shuguang, Liu Song, et al. Reaction mechanism of coal spontaneous combustion process[J]. Safety in Coal Mines, 2011, 42(2): 117-121.
- [3] 李增华,位爱竹,杨永良.煤炭自燃自由基反应的电子自旋共振试验研究[J].中国矿业大学学报,2006,35(5):576-578.
Li Zenghua, Wei Aizhu, Yang Yongliang. Research on free radical reactions in spontaneous combustion of coal using an electron spin resonance[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 36(5): 576-580.
- [4] 仲晓星,王德明,徐永亮,等.煤氧化过程中的自由基变化特性[J].煤炭学报,2010,35(6):960-963.
Zhong Xiaoxing, Wang Deming, Xu Yongliang, et al. The variation characteristics of free radicals in coal oxidation[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(6): 960-963.
- [5] 戴警株.褐煤低温氧化下表面活性基团变化的量子化学计算及自然发火期的预测[D].北京:中国矿业大学(北京),2015.
- [6] 位爱竹,李增华,潘尚昆,等.紫外线引发煤自由基反应的试验研究[J].中国矿业大学学报,2007,36(5):582-585.
Wei Aizhu, Li Zenghua, Pan Shangkun, et al. The experiment research on UV-induced free radical response in coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(5): 582-585.
- [7] 罗道成,刘俊峰.不同反应条件对煤中自由基的影响[J].煤炭学报,2008,33(7):807-811.
Luo Daocheng, Liu Junfeng. The impact of free radicals on different reaction conditions in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(7): 807-811.
- [8] 戴广龙.煤低温氧化过程中自由基浓度与气体产物之间的关系[J].煤炭学报,2012,37(1):122-126.
Dai Guanglong. Relation between free radicals concentration and gas products in process of coal low temperature oxidation[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(1): 122-126.
- [9] 戴广龙.煤低温氧化过程气体产物变化规律研究[J].煤矿安全,2007,38(1):1-4.
Dai Guanglong. The study on the variation of gas products of coal low temperature oxidation[J]. Safety in Coal Mines, 2007, 38(1): 1-4.
- [10] 郑榕萍,潘铁英,史新梅,等.标准曲线法测定煤中自由基含量[J].波谱学杂志,2011,28(2):259-264.
Zheng Rongping, Pan Tieying, Shi Xinmei, et al. Quantitative determination of free radical content in coal by standard curve method[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2011, 28(2): 259-264.
- [11] 郑兰芳,邓军.不同温度阶段煤自燃的试验研究[J].武警学院学报,2010,26(4):16-18.
Zheng Lanfang, Deng Jun. An experimental research on coal spontaneous combustion in different temperature stages[J]. Journal of Chinese People's Armed Police Force Academy, 2010, 26(4): 16-18.
- [12] 姜希印,王连涛,陶维国,等.济二矿9306工作面煤的低温氧化特性研究[J].中州煤炭,2015(9):7-9.
Jiang Xiyin, Wang Liantao, Tao Weiguo, et al. Research on oxidation features of coal sample in low temperature on 9306 Working Face in Jining No.2 Coal Mine[J]. Zhongzhou Coal, 2015(9): 7-9.
- [13] 焦新明,王德明,仲晓星,等.基于CO浓度求解煤自燃临界温度的影响因素分析[J].煤矿安全,2012,43(3):11-15.
Jiao Xinming, Wang Deming, Zhong Xiaoxing, et al. The analysis of influencing factors on coal spontaneous combustion calculate critical temperature based on CO concentration[J]. Safety in Coal Mines, 2012, 43(3): 11-15.
- [14] Sahay N, Varmad N K. Critical temperature—an approach to define proneness of coal towards spontaneous heating[J]. Journal of Mines Metals & Fuels, 2006, 54(1-2): 29-36.
- [15] 成茂,王胜春,张德祥.煤转化过程自由基研究进展[J].煤炭转化,2012,35(4):94-98.
Cheng Mao, Wang Shengchun, Zhang Dexiang. Research progress on free radicals in coal conversion process[J]. Coal Conversion, 2012, 35(4): 94-98.