

安全技术及工程

低变质程度煤二次氧化自燃特性试验

邓 军^{1,2} 赵婧昱^{1,2} 张 嫣 妮^{1,2} 王 彩 莹^{1,2} 王 凯^{1,2}

(1. 西部矿山开采与灾害防治教育部重点实验室 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 能源学院 陕西 西安 710054)

摘要:为了控制复采工作面的自然发火,遏制二次氧化灾害的发生和发展,采用煤自燃程序升温试验系统对选取的榆树井褐煤、玉华长焰煤、安山不黏煤和黄陵1号弱黏煤4种低变质程度煤样进行二次氧化自燃特性试验研究。结果表明:煤自燃氧化反应前期,二次氧化煤样产生的CO浓度、耗氧速率和放热强度等自燃特性参数均高于一次氧化煤样产生的量;而煤自燃氧化反应后期,二次氧化煤样的自燃特性参数低于一次氧化煤样。反应后期裂解产生C₂H₄,且二次氧化煤样产生的气体浓度小于一次氧化煤样。二次氧化煤样的特征温度点均向前移动,低于一次氧化煤样,说明二次氧化煤样氧化性增强,自然发火的危险性增大。

关键词:煤二次氧化;自然发火;气体产物;耗氧速率;放热强度

中图分类号: TD75 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2016)03-0049-06

Experiment on secondary oxidation spontaneous combustion characteristics of low metamorphic degree coal

Deng Jun^{1,2} Zhao Jingyu^{1,2} Zhang Yanni^{1,2} Wang Caiping^{1,2} Wang Kai^{1,2}

(1. MOE Key Lab of Mining and Disaster Prevention and Control in Western Mine, Xi'an 710054, China;

2. School of Energy, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to control spontaneous combustion of the second coal mining face and to contain the secondary oxidation disaster occurred and developed, a temperature rising test with the coal spontaneous combustion program was applied to the experiment study of the secondary oxidation spontaneous combustion features on the four low metamorphic degree coal samples, including the selected lignite from Yushu Mine, Yuhua long flame coal, Anshan non caking coal and Huangling No.1 weakly caking coal. The results showed that, before the coal spontaneous combustion and oxidation reaction, the CO concentration occurred from the secondary oxidized coal samples, oxygen consumption rate, heat releasing intensity and other spontaneous combustion feature indexes would be all higher than the volumes occurred from the first oxidized coal samples. After the coal spontaneous combustion and oxidation reaction, the spontaneous combustion feature indexes of the secondary oxidized coal samples would be lower than the first oxidized coal samples. In the late period of the reaction, the pyrolysis would produce C₂H₄ and the gas concentration occurred from the secondary oxidized coal samples would be lower than the first oxidized coal samples. The feature temperature point of the secondary oxidized coal samples would be all moved forward and would be less than the first oxidized coal samples, which illustrated that the oxidation of the second oxidized coal samples was enhanced and the danger of the spontaneous combustion was increased.

Key words: secondary oxidation of coal; spontaneous combustion; gas products; oxygen consumption rate; heat releasing intensity

收稿日期: 2015-10-11; 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2016.03.010

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(51134019); 陕西省重点科技创新团队计划资助项目(2012KCT-09); 陕西省自然基础研究计划资助项目(2014JM7276)

作者简介: 邓 军(1970—) 男 四川大竹人 教授 博士生导师。Tel: 029-85587413 E-mail: ada2324@sohu.com

引用格式: 邓 军 赵婧昱 张嫣妮 等. 低变质程度煤二次氧化自燃特性试验[J]. 煤炭科学技术 2016, 44(3): 49-54.

Deng Jun Zhao Jingyu Zhang Yanni et al. Experiment on secondary oxidation spontaneous combustion characteristics of low metamorphic degree coal [J]. Coal Science and Technology 2016, 44(3): 49-54.

0 引言

我国煤自燃现象十分严重,采空区遗煤易发生二次或多次氧化,自燃火灾危险性更大^[1]。煤的二次氧化是指原始煤样发生氧化升温,温度超过临界温度后,降温恢复到常温,再次发生氧化升温的过程。

许多学者对复采工作面开采的自然发火防治和预测预报开展了大量研究。倪喜明^[2]对煤层复采的可行性进行了判断。王同合^[3]提出以人工监测与束管监测相结合的监测手段,并采用均压防灭火与胶体防灭火相结合的防火措施,确保了复采工作面的安全回采,提高了煤矿资源采出率。陶明印等^[4]对复采巷道帮顶壳体进行注浆充填堵漏、复采空区灌浆打防火墙、注氮防灭火和均压措施,有效完成了复采巷道的开采工作。史金华等^[5]分析某矿复采工作多次发生火灾的原因,并采取了复喷复灌堵漏、预插管火区预测预报和爆破弱化区域采前预灌等措施。石芳等^[6]对煤二次氧化过程中产生的CO变化规律做了分析,得出在二次氧化反应初期,CO浓度先增大后减小的规律,为火区启封时人身安全的保障提供了理论依据。王萌^[7]对产生的气体浓度以及耗氧速率进行研究,发现二次氧化煤的特征温度点提前,放热速率加快,初期产生的气体浓度增大。张辛亥等^[8]对预氧化煤样进行试验研究,发现预氧化程度越高,煤样越容易发生自然发火。邓军等^[9]选取了4种阻化剂对二次氧化煤样进行阻化试验,确定了阻化剂起作用的时间和促燃时间,且发现CaCl₂和MgCl₂在一次氧化时的效果好于二次氧化的阻化效果,NH₄Cl和NH₄H₂PO₄在二次氧化的阻化效果优于一次氧化。

综上,前人对二次氧化煤的自燃特性研究较少,自燃特性是指由特定的参数,如气体浓度、气体产生率、耗氧速率和放热强度等,表征煤自燃的宏观变化过程^[10]。所以,笔者采用程序升温试验测试4种低变质程度煤二次氧化自然特性参数,研究自燃过程中特性参数的变化规律,为二次氧化煤自燃的预测预报与防治奠定基础。

1 试验

1.1 试验装置及条件

试验采用西安科技大学自主研发的程序升温试验系统进行试验^[11],试验装置如图1所示,在一个

直径10 cm、长25 cm的钢管中装入煤1 kg,为使通气均匀,上下两端分别留有2 cm左右自由空间(采用铜丝网托住煤样),然后置于利用可控硅控制温度的程序升温箱内加热,其炉膛空间为50 cm×40 cm×30 cm,然后送入预热空气,测定分析不同煤温时的气体成分,当温度达到要求后,停止加热,打开炉门,进行自然对流降温,并通过气相色谱仪分析不同煤温时的气体成分^[11]。设置钢管内空气流量为120 mL/min,升温箱的升温速率为0.3 °C/min。

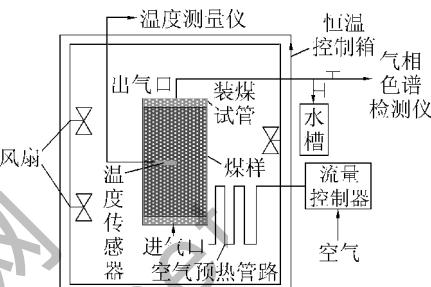


图1 程序升温试验装置

Fig. 1 Temperature-programmed experiment device

选取榆树井褐煤、玉华长焰煤、安山不黏煤和黄陵1号弱黏煤作为试验煤样,煤样工业分析见表1。试验前,分别在空气中破碎并筛分出粒度为0~0.9、0.9~3、3~5、5~7、7~10五种煤样各200 g组成混合煤样1 000 g,制备结束后进行程序升温试验。

表1 煤样的工业分析结果

Table 1 Proximate analysis result of coal samples %

样品	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}
褐煤	9.44	34.28	39.32	16.96
长焰煤	7.79	15.72	36.03	39.54
不黏煤	10.50	6.36	26.22	56.92
弱黏煤	3.00	8.78	36.35	40.84

1.2 试验过程

设计煤的二次氧化试验经过2次程序升温,具体步骤如下:

第1步:检查装置气密性。按照图1所示将试验煤样装入炉体,连接好装置,利用空气发生器作为气源。将气源流量调节为120 mL/min,关闭取气管路的节流阀,打开通入水槽中的管路节流阀,观察水槽中是否有连续均匀的气泡产生,同时在进出气管路的每个接口处刷上测漏液体,当没有气泡出现时,证明试验装置的气密性良好。

第2步:一次氧化。记录煤的初始温度,并采集气样分析。然后开始以0.3 °C/min的速率进行程

序升温,每隔10℃采集气样分析,从30℃一直取到170℃。

第3步:绝氧降温。当煤温升到170℃时,停止程序升温。将气源换成氮气瓶,流量同样是120mL/min,同时打开箱门,使得煤样在绝氧条件下迅速降温。

第4步:二次氧化。当煤温降到与一次氧化的初始温度相同时,关闭箱门,将气源重新换成空气发生器,调节好流量后再次程序升温,每隔10℃采集气样分析,从30℃一直升温至170℃。

测定一次氧化和二次氧化过程中产生的气体浓度、耗氧速率、放热强度和特征温度点等,得到二次氧化煤的自燃特性参数变化规律。

2 试验结果分析

2.1 气体浓度分析

不同变质程度的煤氧化产生的气体种类随温度的变化而不同^[12]。煤在低温氧化过程中,与氧复合作用包括物理吸附、化学吸附和氧化反应^[13],每个阶段气体产生的种类及浓度有所不同。从程序升温试验得知,气体产物主要有CO、CO₂、CH₄、C₂H₄和C₂H₆等。CO是煤低温氧化的产物,4种低变质程度煤的CO与温度关系曲线如图2所示。

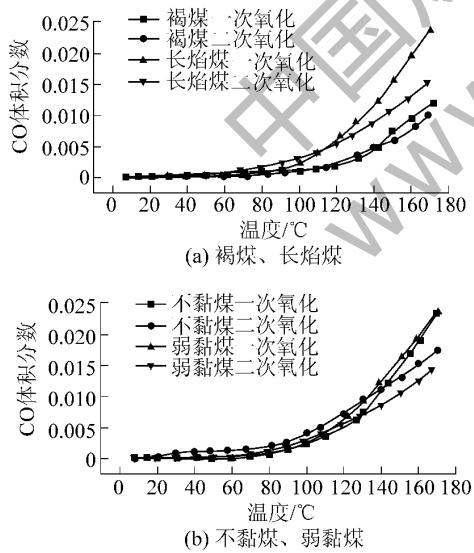


图2 CO浓度与温度关系曲线

Fig. 2 Curves of CO concentration and temperature

从图2中可以看出,一次氧化过程中,不同变质程度的煤样产生的CO浓度均随着温度的升高而增大,且随着变质程度的升高,产生的CO浓度下降。二次氧化产生的CO浓度与一次氧化具有相同变化

规律。

总体上看,煤样在二次氧化初始温度释放的CO浓度大于一次氧化释放的CO浓度,反应后期,二次氧化释放的CO浓度降低,并小于一次氧化的浓度,说明反应初期二次氧化产生的CO浓度大于一次氧化,后期小于一次氧化,这时,在曲线上就出现了一个交叉点,并且可以发现,随着变质程度的加深,交叉点的位置越向横坐标的左边偏移。在不同变质程度的煤样中,褐煤在140℃左右出现交叉点,之后二次氧化的CO浓度小于一次氧化的浓度,长焰煤、不黏煤和弱黏煤分别是在110、130、120℃左右出现交叉点,之后CO浓度降低。说明低变质程度二次氧化煤较易被氧化,且在反应初期二次氧化煤样的氧化性大于一次氧化。

C₂H₄是氧化还原反应的高温裂解产物,4种低变质程度煤在低温氧化过程中C₂H₄浓度与温度关系曲线如图3所示。

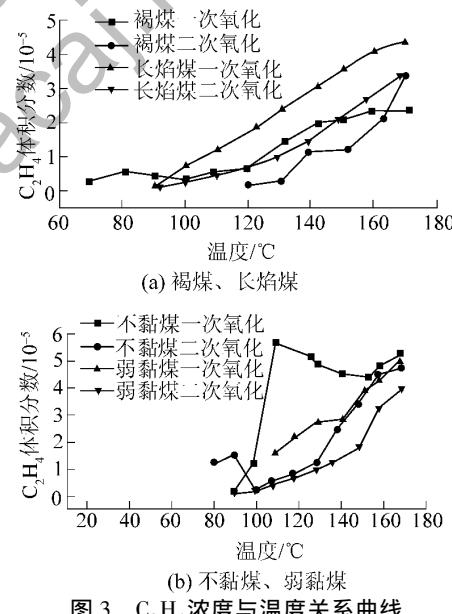


图3 C₂H₄浓度与温度关系曲线

Fig. 3 Curves of C₂H₄ concentration and temperature

通过图3可知,所选用的4种不同变质程度的煤样在反应后期才检测到C₂H₄,且氧化产生的气体浓度都很小。二次氧化产生C₂H₄的规律和一次氧化一致。4种低变质程度的2次氧化的煤样裂解产生的C₂H₄浓度差别不大,且均较多,说明低变质程度煤较易被氧化。4种不同变质程度二次氧化煤样产生的C₂H₄浓度低于一次氧化,这是由于一次氧化过程中氧化生成了大量的C₂H₄,二次氧化过程中,产生C₂H₄的官能团减少,导致气体浓度降低。

2.2 耗氧速率分析

耗氧速率是一种能够表征煤的氧化性强弱的特征参数^[14]。低变质程度一次氧化煤样的耗氧速率随着温度的升高而不断增大,且曲线呈指数形式上升(图4)。这是由于随着温度的升高,煤体内部发生了物理化学反应,裂解产生了大量耗氧官能团和活性基团,耗氧量增大,使得耗氧速率不断增大。低变质程度二次氧化过程中煤样的耗氧速率与一次氧化有相同的变化规律。由于一次氧化消耗了大量活性官能团,使得活性官能团数量减少,所以二次氧化后期耗氧速率小于一次氧化。但是由于一次氧化后煤质变得疏松,与氧接触的比表面积增大,使得在二次氧化初期所消耗氧气的速率大于一次氧化,造成耗氧速率二次氧化过程的曲线有交叉点出现,并且交叉点偏向横坐标的右边。

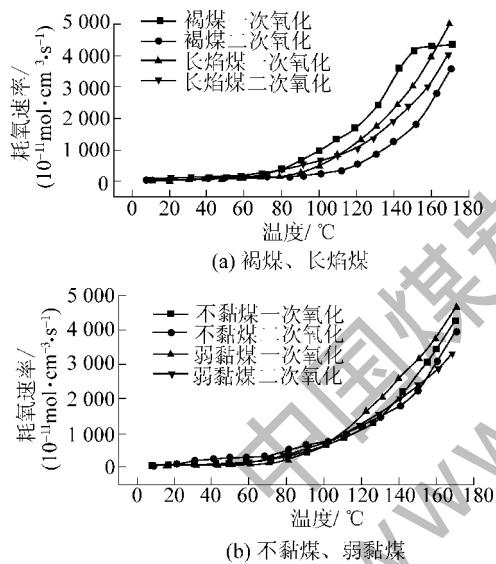


图4 耗氧速率与温度关系曲线

Fig. 4 Curves of consumption rate of oxygen and temperature

2.3 放热强度分析

煤的放热强度是指单位质量煤单位时间内总的放热量^[15]。对于煤的放热强度测定根据试验方法不同有热平衡法和键能守恒估算法2种^[16]。4种不同变质程度煤在2次低温氧化过程中最大和最小放热强度与温度关系曲线如图5所示。由图5可以看出,一次氧化和二次氧化过程中,各煤样放热强度均随着温度的升高而增大,在达到一定温度后放热强度剧增,也就是煤进入快速氧化阶段。低变质程度的煤样最大放热强度和最小放热强度都具有相同的变化规律。

二次氧化的最大和最小放热强度在反应前期大

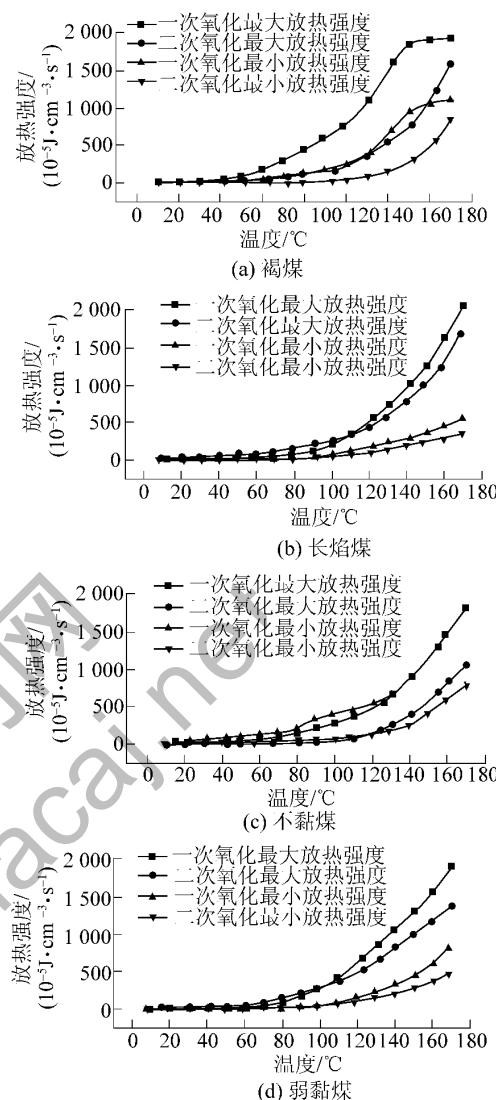


图5 放热强度与温度关系曲线

Fig. 5 Curves of heat liberation intensity and temperature

于一次氧化,而反应后期小于一次氧化。这是由于一次氧化破坏了煤体结构,使得煤体变得疏松,比表面积增大、与氧气接触面增大,从而导致二次氧化初期放热强度增大。而又由于一次氧化消耗了大量煤体内活性官能团,放出大量反应热,使得反应后期放热强度降低。交叉点体现这种放热强度的变化规律。交叉点之前,二次氧化强度大于一次氧化,交叉点之后小于一次氧化。

2.4 特征温度点分析

在一些特定的温度下,煤分子中的不同活性基团与结构会发生剧烈变化,与氧发生物理化学吸附及化学反应,宏观的表现是在这些特定温度下产生的气体浓度的变化情况,该温度即煤自燃过程的特征温度点。温度是物质分子动能的宏观集中表现。

物质分子动能会随着温度的升高而增大,且分子活性与反应的难易程度有直接关系,活性越大越易反应。由此可知,特征温度点的变化反映了煤低温氧化难易的程度。采用指标气体的增长率分析法^[17],选取CO作为指标气进行特征温度点分析。试验测得煤特征温度见表2。

表2 煤自然特征温度

Table 2 Characteristics temperature of coal spontaneous combustion

煤样	临界温度/℃		干裂温度/℃	
	一次氧化	二次氧化	一次氧化	二次氧化
褐煤	50	40	70	60
长焰煤	80	70	100	90
不黏煤	70	60	100	95
弱黏煤	70	50	100	90

由表2可知一次氧化和二次氧化过程中,低变质程度煤样的特征温度点均较低,并且二次氧化煤样的特征温度点均低于一次氧化煤样。由此也说明低变质程度煤样活性较大,容易发生反应,其中褐煤最易发生氧化反应。

3 结 论

1) 低变质程度煤样在一次氧化和二次氧化过程中产生的自然特性参数具有相同的变化规律,产生气体的种类没有变化,但产生的气体浓度有较大变化。

2) 低变质程度煤样在一次氧化和二次氧化过程中产生的CO浓度随着温度的升高而增大。总体上看,二次氧化煤样在反应初期释放的CO浓度大于一次氧化释放的CO浓度,反应后期,二次氧化产生的CO浓度降低,并小于一次氧化。随着变质程度的升高,二次氧化煤样的易氧化性减弱。 C_2H_4 是氧化还原反应的高温裂解产物,从反应后期才检测到,并且变质程度越高,发生裂解反应的难易程度越难。且二次氧化煤样释放的 C_2H_4 浓度小于一次氧化释放的浓度。

3) 一次氧化和二次氧化过程中的耗氧速率和放热强度随着温度的升高而不断增大,且曲线呈指数形式上升。4种低变质程度煤之间的耗氧速率和放热强度变化不大,且最大放热强度和最小放热强度都具有相同的变化规律。在二次氧化初期耗氧速率和放热强度大于一次氧化,反应后期耗氧速率和放热强度小于一次氧化气体浓度。

4) 在一次氧化和二次氧化过程中,均选用CO作为指标气体,利用指标气体的增长率分析法测试各煤样的特征温度。低变质程度二次氧化煤样自然的特征温度均低于一次氧化,向偏低的位置移动,使得煤体氧化升温速率更快,更易于氧化,达到自燃。

参考文献(References):

- [1] 马砾,任立峰,韩力等.粒度对采空区煤自然极限参数的影响试验研究[J].煤炭科学技术,2015,43(6):59-64,53.
Ma Li, Ren Lifeng, Han Li et al. Experiment study on particle size affected to coal spontaneous combustion limit parameters in goaf [J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(6): 59-64, 53.
- [2] 倪喜明.新安煤矿9层煤复采的尝试[J].煤炭技术,2000,19(5):25-27.
Ni Ximing. Test on compound mining in Xinan Coal Mine No. 9 Coal Seam [J]. Coal Technology, 2000, 19(5): 25-27.
- [3] 王同合.采空区松散煤体复采综合防火技术[J].河北煤炭,2011(1):23-24.
Wang Tonghe. The comprehensive fire prevention technology of the loose coal repeated mining in the goaf [J]. Coal of Hebei, 2011(1): 23-24.
- [4] 陶明印,胡庆国.复采条件下防灭火实践与探索[J].煤矿安全,2008,39(2):59-61.
Tao Mingyin, Hu Qingguo. Mining under the condition of fire prevention practice and exploration [J]. Safety in Coal Mine, 2008, 39(2): 59-61.
- [5] 史金华,冉戈峰,马宗斌.复采综放工作面火灾原因分析及防火措施[J].煤炭科学技术,2012,40(3):74-77.
Shi Jinhua, Ran Gefeng, Ma Zongbin. Fire prevention and control measures as well as fire cause analysis for fully mechanized top coal caving [J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(3): 74-77.
- [6] 石芳,周金固.煤样二次氧化过程中CO气体变化规律研究[J].内蒙古煤炭经济,2014(1):119-121.
Shi Fang, Zhou Jingu. Study on the change law of CO gas in coal samples during the second oxidation [J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2014(1): 119-121.
- [7] 王萌.煤样二次氧化过程中自然特性规律研究[J].中州煤炭,2014(1):51-53.
Wang Meng. Study on the characteristics of spontaneous combustion in coal samples during two oxidation processes [J]. Coal of Zhongzhou, 2014(1): 51-53.
- [8] 张辛亥,李青蔚.预氧化煤自然特性试验研究[J].煤炭科学技术,2014,41(11):37-40.
Zhang Xinhai, Li Qingwei. Experiment study on spontaneous combustion characteristics of pre-oxidized coal [J]. Coal Science and Technology, 2014, 41(11): 37-40.
- [9] 邓军,艾绍武,马砾等.阻化剂对采空区遗煤初次和二次氧化特性的影响[J].煤炭科学技术,2015,43(1):59-61,65.
Deng Jun, Ai Shaowu, Ma Li et al. Influence of inhibitor to primary

and secondary oxidation features of residual coal in goaf [J]. Coal Science and Technology 2015 A3(1): 59-61, 65.

[10] 金永飞, 郭军, 文虎, 等. 煤自燃高温贫氧氧化燃烧特性参数的实验研究 [J]. 煤炭学报 2015 A0(3): 596-602.
Jin Yongfei, Guo Jun, Wen Hu, et al. Experimental study on the high temperature lean oxygen oxidation combustion characteristic parameters of coal spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society 2015 A0(3): 596-602.

[11] 文虎. 煤自燃过程的实验及数值模拟研究 [D]. 西安: 西安科技大学 2003.

[12] 何萍, 王飞宇, 唐修义, 等. 煤氧化过程中气体的形成特征与煤自燃指标气体选择 [J]. 煤炭学报, 1994, 19(6): 632-643.
He Ping, Wang Feiyu, Tang Xiuyi, et al. Characteristics of gases produced in process of coal oxidation and their relations with selection of gas markers for prediction of spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society, 1994, 19(6): 632-643.

[13] 于水军, 谢锋承, 路长, 等. 不同还原程度煤的氧化与阻化特性 [J]. 煤炭学报 2010, 35(S1): 136-140.
Yu Shuijun, Xie Fengcheng, Lu Chang, et al. Oxidation and inhibition characteristic of coal with different deoxidation degree [J]. Journal of China Coal Society 2010, 35(S1): 136-140.

[14] 谢振华, 金龙哲, 宋存义. 程序升温条件下煤炭自燃特性 [J].

(上接第38页)

[13] 庄苗, 由小川, 廖剑晖, 等. 基于 ABAQUS 的有限元分析和应用 [M]. 北京: 清华大学出版社 2009: 287-350.

[14] 曹金凤, 石亦平. ABAQUS 的有限元分析常见问题解答 [M]. 北京: 机械工业出版社 2009: 234-262.

[15] 费康, 张建伟. ABAQUS 在岩土工程中的应用 [M]. 北京: 中国水利水电出版社 2010: 298-314.

[16] 江丙云, 孔祥宏, 罗元元. ABAQUS 工程实例详解 [M]. 北京: 人民邮电出版社 2014: 115-122.

[17] 陈卫忠, 伍国军, 贾善坡. ABAQUS 在隧道及地下工程中的应用 [M]. 北京: 中国水利水电出版社 2013: 406-446.

[18] 范庆来, 栾茂田, 杨庆. 修正剑桥模型的隐式积分算法在 ABAQUS 中的数值实施 [J]. 岩土力学 2008, 29(1): 269-273.
Fan Qinghai, Luan Maotian, Yang Qing. Numerical implementation of implicit integration algorithm for modified Cam-clay model in ABAQUS [J]. Rock and Soil Mechanics, 2008, 29(1): 269-273.

[19] 张强, 张吉雄, 巨峰, 等. 固体充填采煤充实率设计与控制理论研究 [J]. 煤炭学报 2014, 39(1): 64-71.
Zhang Qiang, Zhang Jixiong, Ju Feng, et al. Backfill body's compression ratio design and control theory research in solid backfill coal mining [J]. Journal of China Coal Society 2014, 39(1): 64-71.

[20] 周跃进, 陈勇, 张吉雄, 等. 充填开采充实率控制原理及技术研究 [J]. 采矿与安全工程学报 2012, 29(3): 351-356.
Zhou Yuejin, Chen Yong, Zhang Jixiong, et al. Control principle and technology of final compression ratio of backfilling materials [J]. Journal of Mining & Safety Engineering 2012, 29(3): 351-356.

[21] 查剑锋. 砾石充填开采沉陷控制基础问题研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学 2008.

[22] 曹正正, 丁其乐, 李昀, 等. 不同充实率下固体充填开采覆岩移动与地表下沉分析研究 [J]. 煤炭工程 2014, 46(11): 92-95.
Cao Zhengzheng, Ding Qile, Li Yun, et al. Analysis on overlying strata movement and surface subsidence in solid backfilling mining under different backfilling compression ratio [J]. Coal Engineering 2014, 46(11): 92-95.