

含水率对煤自然发火期影响的试验研究

徐长富

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 安全分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室 (煤炭科学研究总院), 北京 100013; 3. 北京市煤矿安全工程技术研究中心, 北京 100013)

摘要 为了获得水分对煤自然发火期的影响规律, 以葫芦素煤矿 2-1 煤为研究对象, 采用 TG-DSC 同步热分析技术, 考察了不同含水率煤样的热行为, 解算了不同含水率煤样的自然发火期。研究表明: 随着含水率的增大, 煤自然发火期先增大后减小再增大; 存在一个含水率临界值, 促进了煤的低温氧化, 使煤样有较大的反应速率, 煤自然发火期有极小值; 葫芦素煤矿 2-1 煤自然发火期在含水率 12.01% 处有极小值 32d, 比原煤样的缩短了 11.11%。研究结果对水浸采空区自然发火防治具有指导意义。

关键词 含水率; 自然发火期; 反应速率; 活化能

中图分类号 TD75 **文献标识码** A **文章编号** 1006-6225 (2017) 04-0083-04

Experimental Study of Coal Spontaneous Combustion Period by Water Content

XU Chang-fu

(1. Safety Institute, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;
2. Coal Resource High Efficient Mining & Clean Utilization State Key Laboratory, Beijing 100013, China;
3. Beijing Coal Mine Safety Engineering Technology Research Center, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to obtain influence law of spontaneous combustion period by water content, it taking 2-1 coal seam of Hulusu coal mine as studying object, and TG-DSC synchronization hot analysis technology, hot activity of coal sample with different water content were surveyed, spontaneous combustion period of different coal sample with different water content was obtained. The results showed that spontaneous combustion period increased firstly then decreased and then increased with water content increased, there was a critical value for water content, low temperature oxidation of coal was improved, reaction rate of coal sample was improved obviously, spontaneous combustion period had a minimal value, the minimal value of spontaneous combustion period of coal sample of Hulusu coal mine was 32d as water content was 12.01%, it shorten 11.11% to original coal sample, it references for spontaneous combustion prevention and curve of goaf with water logging.

Key words: water content; spontaneous combustion period; reaction rate; activation energy

煤自燃是矿井主要危害之一^[1]。近年来, 煤炭资源开采逐步向西部发展, 但由于西部浅埋藏煤层地质结构导致上部煤层采空区内通常有大量积水^[2], 使遗煤长期处于浸泡状态, 导致煤体发生变化; 加之开采下部煤层时的探放水过程, 将出现“水气置换”现象, 增加了漏风, 增大了煤自燃危险性^[3], 煤自燃成为西部煤炭资源安全开发的瓶颈之一。

由于水的惰性特征, 煤中水分对自燃起着阻化作用是无疑的^[4], 但水分在煤自燃过程中也起着促进作用^[5-7]。大多数学者通过研究认为, 水分对煤的低温氧化的作用是双重的, 既有促进作用, 又有抑制作用。王海晖^[8]研究发现, 煤中水分含量存在一个临界值, 临界值时氧气的消耗量达到一个

最大值; 何启林等^[9]研究了含水量对煤吸氧量与放热量影响, 指出煤在低含水量与较高含水量时各有一个总吸氧量与放热量的极大值点; 郝朝瑜等^[10]认为水分润湿煤体产生润湿热对煤自燃的促进作用存在一个能够引起煤升温的含水率范围。

煤自然发火期是衡量煤自然发火的主要特征参数, 是煤自燃危险性在时间上的度量^[11]。目前, 已有学者利用热重分析技术对煤的基于活化能指标的自燃特性进行过探索性研究, 大多集中在煤的低温氧化特性、自燃倾向性、阻化剂实验等方面^[12-14], 较少涉及自然发火期。基于此, 笔者以取自中天合创能源有限责任公司葫芦素煤矿 2-1 煤为研究对象, 采用 STA449C 热重分析仪对不同含水率煤样的自然发火期进行了研究, 以期丰富煤

收稿日期 2016-12-29

DOI 10.13532/j.cnki.cn11-3677/td.2017.04.021

基金项目 中国煤炭科工集团有限公司科技项目青年基金项目 (2016QN002)

作者简介 徐长富 (1984-), 男, 湖北十堰人, 博士, 从事矿井火灾防治理论与技术方面的研究。

引用格式 徐长富. 含水率对煤自然发火期影响的试验研究 [J]. 煤矿开采, 2017, 22 (4): 83-86.

层自燃防治理论与技术。

1 计算模型

煤氧化反应速率随温度的变化关系可用阿伦尼乌斯表示, 即:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

式中, k 为反应速率, K/s ; A 为指前因子, min^{-1} ; E 为表观活化能, kJ/mol ; R 是气体常数, $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K 。

由式 (1) 知, 如果确定了表观活化能 E , 就能求得不同温度时的煤的反应速率。将 30°C 对应的时间作为反应初始时刻 t_0 , 着火温度对应的时间为 t 。那么反应速率 k 、时间 t 和温度上升值 ΔT 之间的关系为:

$$\Delta T = \int_{t_0}^t k dt \quad (2)$$

由式 (2) 知, 积分中的 k 代表了煤整个反应阶段的氧化速率, 而式 (1) 求的是某个温度点的值。但可以采用整个阶段的氧化速率平均值来近似代替整个反应过程中的氧化速率^[3]。

在本研究中, 将煤自然发火过程分为吸附增重阶段 (T_0-T_1)、失水失重阶段 (T_1-T_2)、吸氧增重阶段 (T_2-T_3)、氧化分解阶段 (T_3-T_4)。因此, 在求解自然发火期时, 先分别在不同反应阶段应用上述方法进行计算, 然后求和。每个反应阶段的氧化反应时间为:

$$t_i = \frac{t_{\text{终}} - t_{\text{初}}}{k_p} \quad (3)$$

式中, t_i 是每个反应阶段的反应时间, s ; $t_{\text{初}}$ 是某个反应阶段的初始温度, $^\circ\text{C}$; $t_{\text{终}}$ 是某个反应阶段的终止温度, $^\circ\text{C}$; k_p 是某个反应阶段的平均反应速率, K/s 。

假设不同反应阶段的反应时间分别为 t_1, t_2, t_3 和 t_4 , 则煤样总的反应时间 $t_{\text{总}}$ 为:

$$t_{\text{总}} = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 \quad (4)$$

则煤层最短自然发火期为:

$$T_{\text{总}} = C \times t_{\text{总}} \quad (5)$$

式中, C 为修正因子。

2 TG-DSC 实验

2.1 实验仪器

实验仪器采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449C 热重分析仪。其原理是在程序控温下, 测定样品质量随温度的变化, 得到热重分析 (TG) 曲线。同时, 可获得不同样品的微商热量分析

(DTG) 曲线和差示扫描热分析 (DSC) 曲线, 避免了因 TG 和 DSC 分开处理带来的误差。

2.2 实验煤样

按照 GB/T 482-2008, 采集葫芦素煤矿 2-1 煤层煤样。现场采集后, 立即装入密封袋。在实验室, 将煤块破碎, 筛选 120 目的煤样。用微型注射器按比例添加水分, 配制成含水率分别为 5.86%, 8.04%, 10.08%, 12.01%, 14.19% 的实验煤样。

2.3 实验条件

为了获得良好的测试结果, 选取以下实验参数开展 TG-DSC 实验: 样品粒径为 120 目; 升温速率 10°C/min ; 实验温度 $30 \sim 800^\circ\text{C}$; 实验气氛: 保护气体为 99% 的 Ar, 反应气体为 O_2 , 流量分别为 40 和 10 mL/min ; 样品质量约 10mg。

2.4 实验结果

2.4.1 TG-DSC 曲线

图 1 是不同含水率煤样的 TG-DSC 曲线。由图 1 知, 不同含水率的煤样从 30°C 开始物理吸附 O_2 , 在 50°C 左右达到平衡, 此时煤样质量比达到最大值; 而后随温度的升高, 煤样失水与气体脱附占主导地位, 在 130°C 左右达到极小值; 然后与空气中的氧结合, 失重速率减缓, 重量再次开始增加, 在 290°C 左右煤样质量增加至极大值; 之后煤结构迅速氧化分解, 产生大量 H_2O 和小分子有机气体, 煤样质量开始急剧下降, 在 380°C 左右到达了煤的着火温度, 挥发物开始燃烧, 放出大量热量; 在 740°C 左右, 煤样燃尽, 煤样重量不再发生变化。

2.4.2 特征温度

表 1 是不同含水率煤样的自然发火特征温度。由表 1 知, 随着含水量的增加, T_1, T_2, T_4 先增大后减小再增大, 4 个特征温度在含水率为 12.01% 处有极小值。根据特征温度将煤自燃过程分为吸附增重阶段 (T_0-T_1)、失水失重阶段 (T_1-T_2)、吸氧增重阶段 (T_2-T_3)、氧化分解阶段 (T_3-T_4)。

2.4.3 动力学参数

运用 1 级反应级数模型, 由 $\ln [g(a)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图, 得到不同含水率煤样在相应温度区间的拟合曲线。由直线斜率 $-E/R$ 与截距计算出煤不同反应阶段的动力参数, 如表 2 所示。由表 2 知, 在不同反应阶段, 不同含水率煤样的动力学参数是不同的。吸附阶段的活化能约为 $70.97 \sim 111.32 \text{ kJ/mol}$, 指前因子都非常大, 表明煤吸附氧气的速度是很快; 失水阶段的活化能约为 $55.87 \sim 85.50 \text{ kJ/mol}$; 吸氧增重阶段的活化能约为 $68.73 \sim$

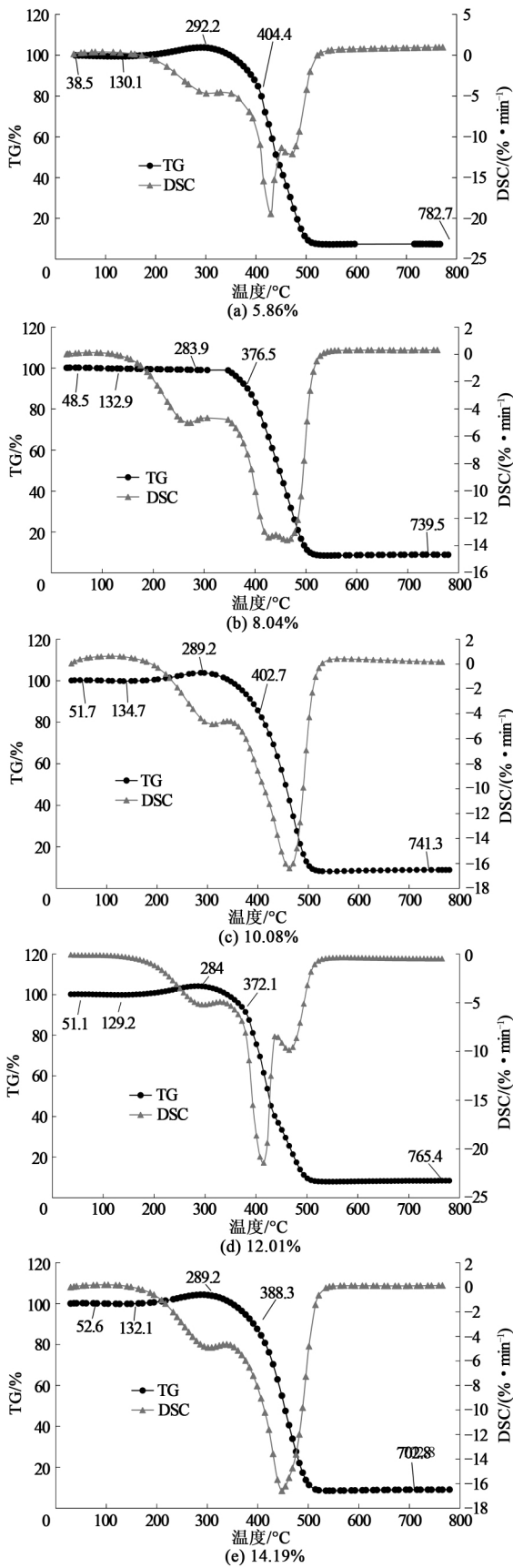


图 1 不同含水率煤样的 TG-DSC 曲线

85.37 kJ/mol; 受热分解阶段的活化能约为 174.48 ~ 176.70 kJ/mol。

表 1 不同含水率煤样的自然发火特征温度

含水率/%	特征温度 / °C				
	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
5.86	38.5	130.1	292.2	404.4	782.7
8.04	48.5	132.9	283.9	376.5	739.5
10.08	51.7	134.7	289.2	402.7	741.3
12.01	51.1	129.2	284.0	372.1	765.4
14.19	52.6	132.1	289.2	388.3	702.8

表 2 不同含水率煤样在不同反应阶段的反应动力学参数

含水率/%	反应阶段	活化能 $E/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	指前因子 A/min^{-1}	相关系数 r
5.86	T_0-T_1	70.97	2.75×10^{12}	0.9566
	T_1-T_2	55.87	6.28×10^7	0.9649
	T_2-T_3	77.44	2.80×10^7	0.9385
	T_3-T_4	174.48	4.31×10^{13}	0.9217
8.04	T_0-T_1	111.32	1.09×10^{19}	0.9585
	T_1-T_2	76.39	1.85×10^{10}	0.8973
	T_2-T_3	80.01	2.10×10^8	0.9186
	T_3-T_4	174.59	1.31×10^{14}	0.9818
10.08	T_0-T_1	89.10	1.72×10^{15}	0.9528
	T_1-T_2	80.72	5.61×10^{10}	0.9084
	T_2-T_3	82.88	1.06×10^8	0.9323
	T_3-T_4	175.36	5.78×10^{13}	0.9716
12.01	T_0-T_1	78.04	2.59×10^{13}	0.9704
	T_1-T_2	67.82	1.45×10^9	0.9697
	T_2-T_3	68.73	3.29×10^6	0.9520
	T_3-T_4	173.73	1.63×10^{14}	0.8985
14.19	T_0-T_1	95.16	1.59×10^{16}	0.9536
	T_1-T_2	85.50	2.93×10^{11}	0.9283
	T_2-T_3	85.37	4.90×10^7	0.9239
	T_3-T_4	176.70	1.29×10^{14}	0.9079

3 煤自然发火期

3.1 煤的氧化反应速率

表 3 是不同含水率煤样在各反应阶段的平均反应速率。由表 3 知，随着含水率的增大，吸附阶段 (T_0-T_1) 与失水阶段 (T_1-T_2) 反应速率都是先减小后增大再减小，在 12.01% 处有极大值；吸氧增重阶段 (T_2-T_3) 在含水率 12.01% 处有较大的反应速率；氧化分解阶段 (T_3-T_4) 的反应速率基本没什么变化。

表 3 不同含水率煤样在不同反应阶段的反应速率

含水率/%	反应速率/ ($\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$)			
	T_0-T_1	T_1-T_2	T_2-T_3	T_3-T_4
5.86	0.04276	0.009686	0.006523	0.004651
8.04	0.03955	0.008738	0.006223	0.004068
10.08	0.03869	0.007985	0.005811	0.004759
12.01	0.04971	0.008751	0.006821	0.004989
14.19	0.03774	0.008492	0.005665	0.004628

3.2 煤的最短自然发火期

表 4 是不同含水率煤样在不同反应阶段的反应时间。由表 3 与 4 知，含水率 12.01% 的煤样在吸

附阶段 (T_0-T_1) 与失水阶段 (T_1-T_2) 都有较大的反应速率,使其反应时间较短。含水率 5.86%, 8.04%, 10.08%, 12.01%, 14.19% 煤样的总反应时间分别为 56331, 57162, 64533, 50055 及 68314s。

表 4 不同含水率煤样在不同反应阶段的反应时间

含水率 /%	反应时间 /s			
	T_0-T_1	T_1-T_2	T_2-T_3	T_3-T_4
5.86	210	8333	23684	24104
8.04	482	9661	24268	22751
10.08	575	10394	29722	23842
12.01	438	8924	23028	17665
14.19	618	15559	30727	21410

表 4 计算的反应时间都是在实验室条件下所得,肯定与矿井实际情况有出入。由现场观测知,葫芦素煤矿 2-1 煤层含水率 5.86% 煤的最短自然发火期是 36 d。将其代入式 (5),可以得到修正因子 C ,进而可求得含水率 8.04%, 10.08%, 12.01%, 14.19% 煤样的实验最短自然发火期分别为 36.5, 41.2, 32, 43.6d。与原煤样的相比,分别提高了约 1.39%, 14.44%, -11.11%, 21.11%。

3.3 水分对煤最短自然发火期的影响

图 2 是煤自然发火期随含水率的变化趋势。由图 2 知,随着煤体含水率的增大,煤自然发火期先增大后减小再增大,存在一个含水率临界值,使得煤自然发火期有极小值。这是因为含水率小的煤样,形成的水氧络合物较少;含水率大的煤样,孔隙率较大,但过多的水分会阻碍氧气的进入,不利于水氧络合物的形成;而只有含水率适中的煤样既能形成适量的氧化反应物,也不会阻碍氧气的供给。在日常防灭火工作中,要适当减小采空区疏放水,保持煤中水分含量在临界水分以上,防止煤自然发火的发生。

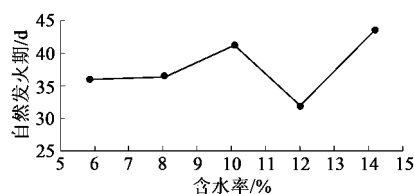


图 2 煤自然发火期随含水率的变化趋势

4 结 论

(1) 随着含水率的增大,煤的反应速率基本都是减小的,从而使煤样有较长的反应时间,但存在一个临界水分,使煤样有较大的反应速率,缩短

了煤的氧化反应时间。对于葫芦素煤矿 2-1 煤来说,这个临界水分是 12.01%。

(2) 葫芦素煤矿 2-1 煤含水率为 5.86%, 8.04%, 10.08%, 12.01%, 14.19% 煤样的自然发火期分别为 36, 36.5, 41.2, 32, 43.6d; 与原煤样的相比,分别提高了约 1.39%, 14.44%, -11.11%, 21.11%。

(3) 通过研究含水率对煤自然发火的阻化与催化作用,揭示了不同含水率煤样自然发火期的变化规律,指出随含水率的增大,煤自然发火期先增大后减小再增大。

参考文献

- [1] 王德明. 煤氧化动力学理论及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [2] 郑学召, 鲁军辉, 肖阳高, 等. 水分含量对煤自然发火特性参数影响的试验研究 [J]. 安全与环境学报, 2014, 14 (4): 71-75.
- [3] 徐长富, 樊少武, 姚海飞, 等. 水分对煤自燃临界温度影响的试验研究 [J]. 煤炭科学技术, 2015, 43 (7): 65-68.
- [4] 于涛. 水分对煤炭自燃影响的试验研究 [D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2007.
- [5] KING J, KRUG D, ZEPP D. The role of oxygen complex in oxidation of carbonaceous compounds [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1964, 42 (4): 297-299.
- [6] 徐新斌, 朱 栋. 含水量对煤岩微观结构特征的影响分析 [J]. 能源技术与管理, 2013, 38 (6): 6-8, 13.
- [7] 雷 丹, 王德明, 仲晓星, 等. 水分对煤低温氧化耗氧量影响的研究 [J]. 煤矿安全, 2011, 42 (7): 28-31.
- [8] Haihui Wang, Bogdan Z. Dlugogorski, Eric M. Kennedy. Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modeling [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003 (29): 487-513.
- [9] 何启林, 王德明. 煤水分含量对煤吸氧量与放热量影响的测定 [J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34 (3): 358-362.
- [10] 郝朝瑜, 王继仁, 马念杰, 等. 水分润湿煤体对煤自燃影响的热平衡研究 [J]. 中国安全科学学报, 2014, 24 (10).
- [11] 孙喜贵, 徐长富, 姚海飞, 等. 门克庆煤矿 3-1 煤层最短自然发火期实验研究 [J]. 煤矿开采, 2016, 21 (4): 130-133.
- [12] 郭剑明, 王文文. 基于动力学的煤低温氧化机理研究 [J]. 中国煤炭, 2012, 38 (3): 87-91.
- [13] 王继仁, 邓存宝, 单亚飞, 等. 煤的自燃倾向性新分类方法 [J]. 煤炭学报, 2008, 33 (1): 47-50.
- [14] 陆卫东, 王继仁, 邓存宝, 等. 基于活化能指标的煤自燃阻化剂实验研究 [J]. 矿业快报, 2007, 10 (10): 45-47.
- [15] 陈文胜, 刘 剑, 吴 强. 基于活化能指标的煤自燃倾向性及发火期研究 [J]. 中国安全科学学报, 2005, 15 (11): 19-22.

责任编辑: 王兴阊