

煤低温氧化标志性气体变化规律

吴阳阳, 穆朝民, 胡嘉伟, 陈磊

(安徽理工大学 能源与安全学院, 安徽 淮南 232001; 煤矿安全高效开采教育部重点实验室, 安徽 淮南 232001)

摘要: 利用煤在低温氧化过程中会产生一些氧化气体产物, 而这些气体产物中有些可以作为指标气体, 了解这些气体的变化规律可以有效的预报采空区煤炭的自然发火. 通过对龙东煤矿 7128 工作面煤层的新鲜煤样和氧化煤样进行低温氧化实验对比, 测量新鲜煤样和氧化煤样在不同的温度下产生的气体产物, 结果表明: 氧化煤样是新鲜煤样的延续, 新鲜煤样和氧化煤样在进行低温氧化都能够产生 CO , CO_2 , CH_4 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_4H_{10} 和 iC_4H_{10} 等氧化气体, 但所产生气体时的温度不一. 7 煤在达到 70°C 后可将 CO 作为煤炭自燃早期预报的指标气体, C_2H_4 可作为辅助指标气体. 需要采用指标气体增长趋势与临界值共同预报采空区遗煤氧化情况. 对煤的低温氧化实验规律研究可以用来对采空区内温度进行监测以防止煤炭自然发火.

关键词: 低温氧化; 指标气体; 氧化产物特征; 变化规律

中图分类号: TQ531.6

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2014)03-0052-06

The experimental study on gas product variation of coal oxidation in low - temperature

WU Yangyang, MU Chaomin, HU Jiawei, CHEN Lei

(College of Energy and Safety Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;
The Key Lab of Safe and High - efficiency Mining of Ministry of Education, Huainan 232001, China)

Abstract: In low temperature oxidation experiment, coal can produce oxidation gas products, some of which can be used as the indicator gases. An understanding of the change rule of these gases can effectively forecast the spontaneous combustion in mined - out area. Through the comparison between the fresh coal samples and the oxidized coal samples in the coal seam of 7128 workface in Longdong Coal Mine in low temperature oxidation experiment, the gaseous products of fresh coal samples and those of oxidized coal samples are measured in different temperatures. Results show that the oxidized coal samples are the continuation of fresh coal samples, and both of them can produce such oxidizing gases as CO , CO_2 , CH_4 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_4H_{10} , iC_4H_{10} , but the temperatures of the gases produced are different. In addition, when the temperature reaches 70°C , CO can be used as the indicator gases and C_2H_4 as the auxiliary index gases to serve as the early prediction of coal spontaneous combustion in 7[#] coal seam. Both the increase trend and the critical value of indicator gases can be adopted to forecast the mined - out area of coal oxidation conditions. In order to prevent the coal from spontaneous combustion, the research on coal's low temperature oxidation experiment will monitor the temperature in mine - out areas.

Key words: low - temperature oxidation; indicators gas; characteristics of the oxidation product; variation

煤的氧化过程十分的复杂, 而氧化过程中伴随着放热、蓄热的过程最终引起煤的自燃. 所以说煤

的低温氧化过程就是煤炭自燃的开始阶段. 当采空区出现漏风时, 采空区里的遗煤遇到适宜的供氧和

蓄热条件时,遗煤就会自燃,造成矿井生产的安全隐患,危及正常回采,甚至烧损设备、冻结大量的煤资源,并可能引起瓦斯爆炸,危及从业人员的生命与健康。同时对于煤层的煤体来说,缓慢氧化过程使得煤的放热量降低,影响了煤的质量,也产生了一些有毒有害气体。因此通过研究煤的低温氧化气体产物特征及变化规律来预测煤氧化自燃具有十分重要的意义。本文通过安徽理工大学的实验设备对龙东矿7128综采工作面煤样进行了分析研究。研究煤炭的低温氧化规律性,而且通过分析低温氧化气体产物的特征及其变化规律并对气体产物优选,可以作为预测预报煤炭自然发火的指标气体^[1-5]。

1 煤低温氧化气体产物特征

煤的低温氧化是一个极其复杂的、动态的、自动加速的物理化学过程,其实质是一个缓慢的氧化、放热、升温蓄热至最终引起燃烧的过程,煤在一定的条件下吸附环境中的氧气,并发生氧化反应放出热量,氧化热逐渐积聚并在一定条件下促进煤体加速氧化,产生多种可燃气体最终导致煤体燃烧。从上个世纪70年代以来,国内外许多机构对煤低温氧化产生气体做了大量的实验研究,通过研究可以发现,煤在低温氧化过程中产生许多种气体,如CO,CO₂,CH₄,C₂H₆,C₂H₄,H₂等^[6]。

煤低温氧化实验可以研究煤炭的低温氧化规律性,而且通过分析低温氧化气体产物的特征及其变化规律并对气体产物优选,可以作为预测预报煤炭自然发火的指标气体^[7]。通过热解实验分析气体的产生顺序,生成量以及生成量与温度的关系,从而得出煤炭自燃的规律。世界几个主要产煤国家煤氧化产生的标志气体如表1所示。

表1 不同国家煤氧化产生的标志气体

国家	标志气体
前苏联	CO(绝对生成量,浓度),C ₂ H ₄ ,I _{CO} (= +CO/-O ₂),烟等
中国	CO,C ₂ H ₄ /C ₂ H ₂ ,烟等
德国	CO,I _{CO} ,烟等
日本	CO,C ₂ H ₄ /CH ₄ ,I _{CO} ,C ₂ H ₄ ,烟等
英国	CO,I _{CO} ,C ₂ H ₄ ,烟等
美国	CO,I _{CO} ,C ₂ H ₄ ,烟等

龙东矿位于徐州沛县,龙东矿7128工作面回采7煤层,龙东井田为立井开拓,可采煤层有3层(7,17,21),其中主采煤层为二迭系山西组7煤层,煤种为气煤,该煤层在井田内厚度变化很小,为稳定煤层,厚度为4.5~5.5 m,平均厚度5.16 m,属低瓦斯矿井。其中7煤面内地质结构较复杂,7128工作面在掘进期间揭露6条正断层,龙东矿地质条件如表2。

表2 龙东矿7煤地质情况表

地质属性	属性情况
瓦斯	本矿井属低瓦斯矿井
CO ₂	本矿井属低CO ₂ 矿井
煤尘爆炸指数	38.39%
煤的自然倾向性	易自燃
地温危害	无
冲击地压危害	无

通过实验对7煤煤样进行了低温氧化实验研究,对其煤的氧化气体产物特征及变化规律充分的了解,优选出其中的气体作为预报7煤自燃的指标气体,并分析比较7煤新鲜煤样和氧化煤样低温氧化时释放气体产物特征,进而研究7煤低温氧化的实质。

2 实验过程

2.1 实验装置

为了研究煤炭氧化气体产物特征,本实验采用安徽理工大学能源与安全学院研制的煤氧化实验装置,如图1所示。

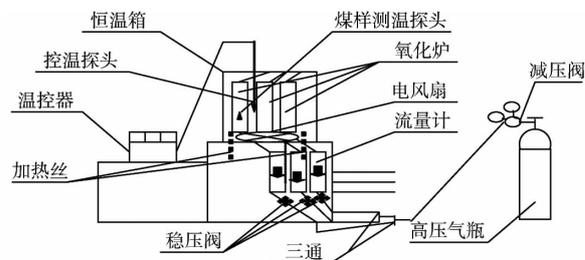


图1 升温氧化实验装置示意图

该实验装置与国内其它研究煤低温氧化机理的实验装置相比,具有如下优点:可以在同一实验条件下同时对3个煤样进行实验,使实验结果更具有可比性,更有说服力;采用可控硅控制和调节温度,使煤样氧化的温度稳定性较高。

2.2 煤样的制备

对龙东煤矿7128工作面7煤不同时期的新鲜煤样和氧化煤样进行研究,通过现场取样,在制作煤样时,要先对新鲜煤样其袋内气体进行分析,然后打开密封袋,取出大煤块,用其中间部分作为新

鲜煤样,用实验室碾磨工具对其进行碾磨、过筛,选出粒度在0.5~1.0 mm的煤粉.同时取一些表层被氧化的小煤块进行碾磨、过筛,然后各称取50 mg.对实验煤样进行工业分析,实验是安徽理工大学安全实验室完成的.分析结果见表3.

表3 煤的工业分析

煤样名称	水分 Mad/%	灰分 Aad/%	挥发分 Vad/%	固定碳 FCad/%	发热量 Qad/(MJ/kg)	氢含量 Had/%
7煤新鲜煤样	2.89	21.09	32.93	51.74	63.63	5.82
7煤氧化煤样	3.04	16.91	31.78	54.68	64.32	5.94

2.3 实验步骤

1)将煤样按照不同粒度称量后放入氧化炉内,然后将氧化炉放置在恒温箱内,与此同时设置好控温探头,打开高压气瓶开始供空气,测出所供气量.

2)采集室温下的气样.

3)打开电源让加热丝加热,同时打开恒温箱的电风扇,在电风扇的作用下使恒温箱里面的温度分布均匀.

4)运用温度控制器设定恒温箱内的温度和采样的温度一般间隔10℃,温度加热到预设温度,保持恒温加热5~10 min,然后取出煤样测量其温度,同时对煤样加热过程中产生的气体进行分析.

3 实验结果与分析

3.1 煤低温氧化实验结果

通过实验室对龙东煤矿7煤煤样低温氧化结果见表4.

表4 7煤新鲜煤样程序升温氧化释放气体特征表

温度/℃	含量/(mg/kg)										
	O ₂ /%	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₂	iC ₄ H ₁₀	H ₂
室温	21.45	0.00	429.00	3.55	0.0	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0
30	20.00	30.68	585.00	151.10	0.0	26.73	1.30	0.00	0	0.04	0
40	19.80	2.56	716.00	241.00	0.0	44.8	2.53	0.00	0	1.05	0
52	20.00	1.74	594.00	193.00	0.0	41.63	2.40	0.00	0	3.13	0
62	20.10	4.99	731.60	253.00	0.0	68.29	4.46	0.00	0	4.15	0
71	19.40	7.49	577.10	152.60	0.0	53.75	3.42	0.00	0	5.24	0
90	19.90	52.86	988.80	208.62	0.0	1210.00	9.54	30.67	0	15.74	0
100	19.70	57.47	814.20	53.50	0.0	79.10	6.64	19.40	0	7.96	0
112	19.30	161.00	1295.70	93.41	0.0	111.50	11.30	40.80	0	19.89	0
121	18.90	206.00	1433.68	22.32	0.0	104.90	12.10	43.40	0	21.82	0
131	18.40	327.00	1835.00	16.35	0.0	101.40	14.40	54.60	0	26.47	0
142	17.90	554.80	2587.80	20.40	0.0	89.90	17.60	70.60	0	32.62	0
151	17.00	788.00	3301.00	27.00	0.0	78.80	20.20	83.80	0	37.50	0
161	16.30	1070.00	4127.00	35.80	2.9	62.10	21.50	94.00	0	93.75	0
175	15.40	1495.70	5329.00	50.99	5.0	51.10	25.00	114.70	0	45.80	0
187	11.90	2887.00	9456.50	97.20	11.6	62.30	41.50	197.30	0	74.30	0
201	11.40	4325.70	12857.00	145.10	25.6	62.52	56.20	304.00	0	99.82	0

注:流量100 mL/min;原煤样重931 g;升温分析后重389 g;筛孔尺寸0.125~0.150 mm;分析时间2013年4月10日.

3.2 煤低温氧化气体产物特征及规律分析

3.2.1 煤样低温氧化产物浓度分析

煤新鲜煤样和氧化煤样经过升温氧化实验过程中产生氧化产物随温度变化特征如图2~图7所示。

从图表中能够得出以下规律:

1) 无论是7煤的新鲜煤样还是被氧化的煤样在进行低温氧化都能够产生 CO , CO_2 , CH_4 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_4H_{10} 和 iC_4H_{10} 等氧化气体,但所产生气体时的温度不一. 在7煤新鲜煤样中, CO , CO_2 和 CH_4 气体在煤样达到 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 时就能够释放出这些气体. 当煤样达到 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 时释放出 C_2H_6 , 且随着温度升高,其浓度也渐渐升高. 当新鲜煤样达到 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始产生 C_3H_8 气体. 对于氧化煤样,当温度达到 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 就能够释放出 CO , CO_2 , CH_4 , C_3H_8 和 C_2H_6 等氧化产物,有些气体的浓度比新鲜煤样氧化产生的浓度高,而氧化煤样温度达到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时也没产生 C_2H_4 .

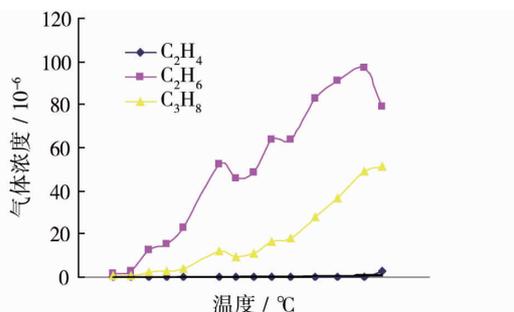


图2 7煤新鲜煤样 C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 浓度变化图

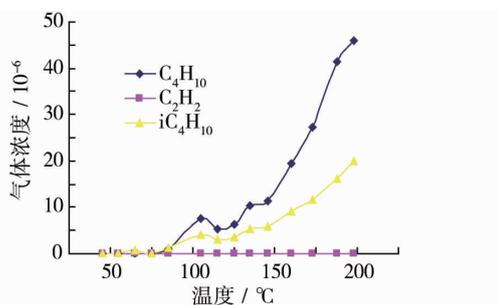


图3 7煤新鲜煤样 C_4H_{10} , C_2H_2 , iC_4H_{10} 浓度变化图

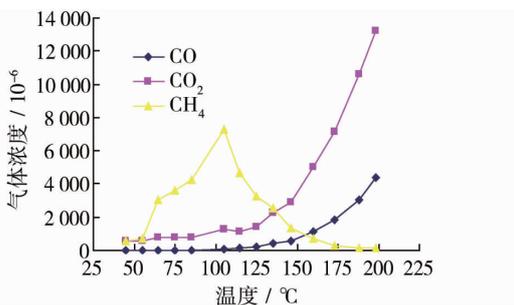


图4 7煤新鲜煤样 CO , CO_2 , CH_4 浓度变化图

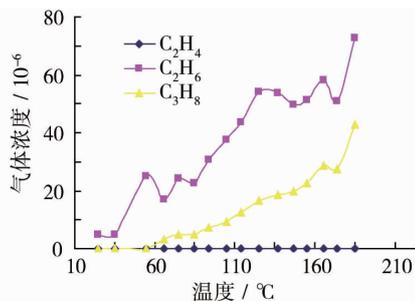


图5 7煤氧化煤样 C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 浓度变化图

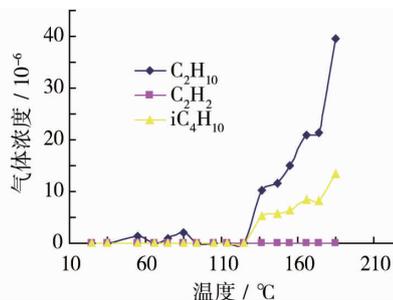


图6 7煤氧化煤样 C_4H_{10} , C_2H_2 , iC_4H_{10} 浓度变化

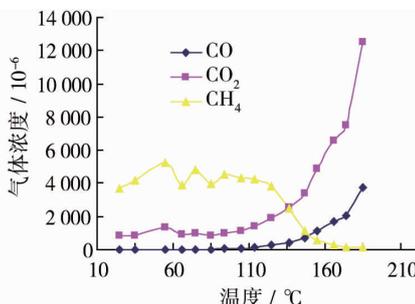


图7 7煤氧化煤样 CO , CO_2 , CH_4 浓度变化图

2) 通过对数据对比可以看出,煤样低温氧化过程中,产生的 CO_2 气体浓度最高,接着是 CO 和 CH_4 , 浓度较低的是 C_3H_8 . 氧化煤样在 $26\text{ }^\circ\text{C}$ 左右就释放出 CO , CO_2 和 CH_4 等气体,说明在常温下煤炭与空气接触时就开始氧化,放出低浓度的 CO 等气体. 对于煤矿现场来说,当采空区上隅角出现低浓度 CO 时,并不能够说明遗煤开始自燃,必须要弄清楚 CO 上升的趋势^[8-10]. 从数据中可分析出,煤样在通过低温氧化过程中, CO 和 CO_2 的浓度随温度升高不断地增大,而 CH_4 随温度升高渐渐降低了. 当新鲜煤样达到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CH_4 的浓度达到最大,而氧化煤样在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CH_4 浓度达到最大,其产生的浓度也比新鲜煤样浓度大. 因此当7煤层煤温高于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时,要采取一定的措施,防治煤炭自然发火.

3) 煤样在低温氧化过程满足一定的规律,可以用回归分析法进行理论分析,得出理论依据. 其具体的气体产物与温度关系式如下:

CO₂ 气体氧化产物气体浓度满足: $y = 0.007x^3 - 1.587x^2 + 123.56x - 2532.5, \{x \in (40, 200)\}$;
 y: 气体浓度; x: 温度.

CO 浓度满足: $y = 0.0031x^3 - 0.8618x^2 + 68.931x - 1897, \{x \in (40, 200)\}$;

CH₄ 浓度满足: $y = -0.693x^2 + 150.1x - 4048, \{x \in (40, 200)\}$;

C₂H₆ 浓度满足: $y = -4E - 0.5x^3 + 0.0163x^2 - 0.7785x + 11.543, \{x \in (40, 200)\}$;

C₂H₄ 浓度满足: $y = -0.0061x - 0.5457, \{x \in (40, 200)\}$;

C₃H₈ 浓度满足: $y = 0.1935e^{0.0309x}, \{x \in (40, 200)\}$.

4) 7 煤煤样在整个低温氧化过程中, 在温度较低时先生成结构比较简单特性比较稳定的的产物. 当温度升高到一定程度时才开始产生 C₃H₈, C₂H₄ 等结构复杂的产物. 这气体产生都需要较高的温度, 其中 C₂H₄ 在新鲜煤样中要到 200 °C 在会出现, 在氧化煤样中也要到 180 °C 后才能出现. 说明对于结构较复杂的气体产物在新鲜煤样和在氧化煤样中所要求的温度基本相同.

3.2.2 7 煤新鲜煤样和氧化煤样对比分析

新鲜煤样和氧化煤样在升温氧化过程中生成的气体浓度随温度变化的对比如图 8 ~ 图 14 所示.

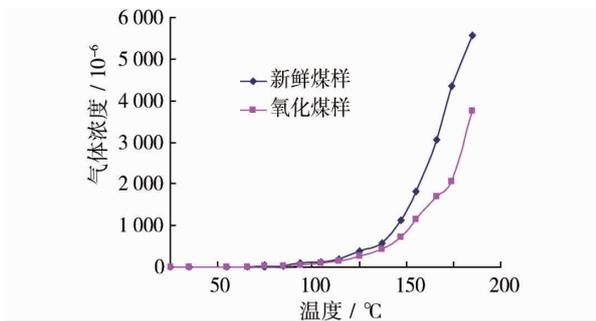


图 8 7 煤新鲜与氧化煤样释放 CO 氧化产物特征对比

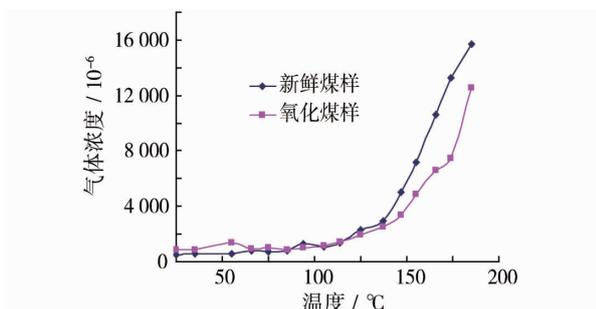


图 9 7 煤新鲜与氧化煤样释放 CO₂ 氧化产物特征对比

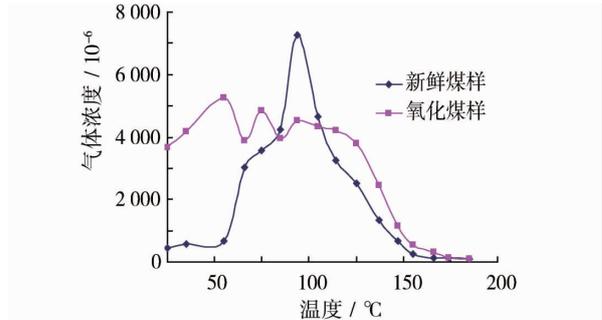


图 10 7 煤新鲜与氧化煤样释放 CH₄ 氧化产物特征

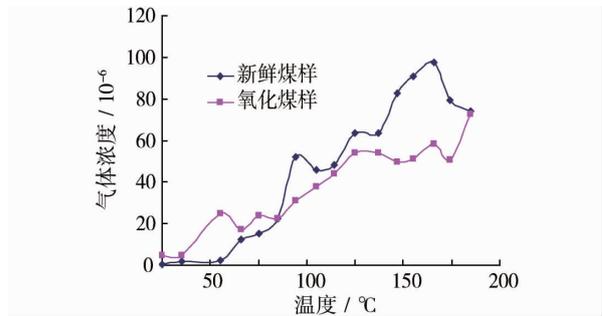


图 11 7 煤新鲜与氧化煤样释放 C₂H₆ 氧化产物特征

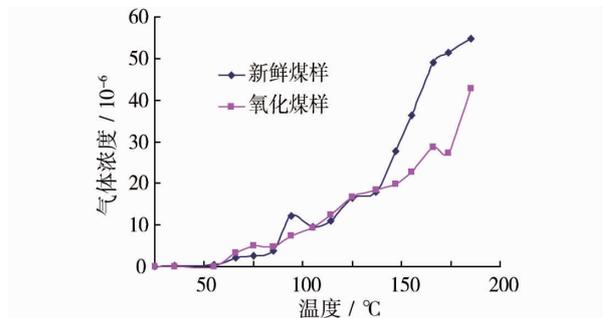


图 12 7 煤新鲜与氧化煤样释放 C₃H₈ 氧化产物特征

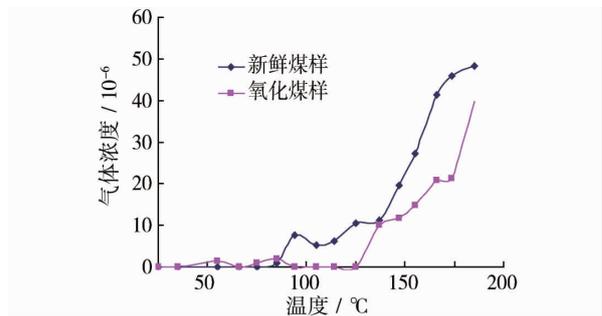


图 13 7 煤新鲜与氧化煤样释放 C₄H₁₀ 氧化产物特征

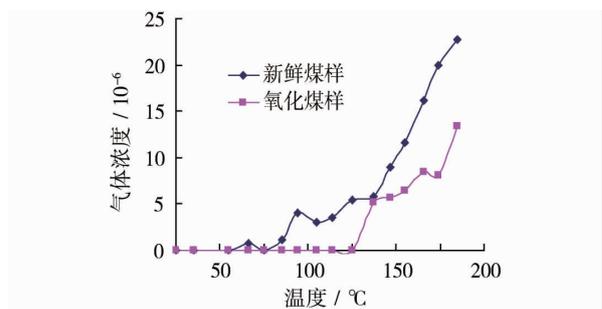


图 14 煤新鲜与氧化煤样释放 iC₄H₁₀ 氧化产物特征对比

通过对新鲜煤样和氧化煤样进行对比分析我们可以得出以下结论:

1)从初始温度开始到90℃氧化煤样产生的CO浓度要大于新鲜煤样所产生的,但温度高于90℃时,新鲜煤样释放的CO要高于氧化煤样所释放的,这是由于氧化煤样在升温早期刚开始与氧气复合,反应强度大^[11],而随着时间和温度的升高,氧化煤样渐渐失去了初始时的活性,而新鲜煤样暴露于空气中的时间较短,反应的自由基团随着温度的升高逐渐增多,所以90℃以后释放的浓度超过了氧化煤样.同样的可以发现CO₂也有类似的规律.

2)CH₄氧化气体产物,对于氧化煤样在80℃内浓度一直很高,新鲜煤样在100℃内气体浓度一直随温度在升高,尤其是在85~100℃,呈现级数增长,随后浓度就会迅速的下降,由此可以得出7煤在达到50℃后会出现大量的瓦斯,所以要加强对采空区内温度的监测,当温度达到50℃时要采取适当的措施.

3)在实验过程中煤样要达到很高的温度才会产生C₂H₄,且浓度不是很高.因此本实验对于C₂H₄研究没有太大的意义.可以把其忽略.

4)对于氧化产物C₂H₆,在氧化过程中其浓度一直随着温度的升高而渐渐升高,升高的速率一直不是很大,并且新鲜煤样所产生的一直高于氧化煤样所产生的.但到160℃以后,氧化煤样产生的C₂H₆浓度要高于新鲜煤样所产生的,同时新鲜煤样产生的C₂H₆浓度开始下降,这反应出要释放大量的C₂H₆,要求煤的变质程度要大.

5)对氧化气体产物C₃H₈气体,开始阶段新鲜煤样产生的速率和氧化煤样所产生的速率差不多,所释放的量也相差不是很大,当温度达到170℃以上,煤样产生的浓度比之前的高,同时产生的速率也加大了,且氧化煤样释放C₃H₈的速度要快于新鲜煤样,因此煤要释放大量的C₃H₈产物,煤要有较高的变质程度以及很高的温度.

6)通过图可以发现C₄H₁₀和iC₄H₁₀与C₂H₆和C₃H₈的情况类似,同时原因也是差不多的.

7)通过对实验结果的对比分析可以看出新鲜煤样和氧化煤样在温度不是很高的情况下有很多类似的特性,但当温度加热到150℃后,其两种煤样在气体产物上出现了差异性,但对于工作面来说温度不容易达到150℃以上.通过低温氧化实验反应出龙东矿7煤氧化规律具有很高的稳定性,氧化煤样是新鲜煤样好的延续.

3.3 煤层自燃的标志气体的优选

煤炭自然发火是矿井安全生产的主要灾害之一,根据标志性气体的分析结果判断煤炭的温度或

自燃程度是早期预测预报煤炭自然发火的一项重要措施.其机理是:煤自燃过程中同时会氧化热释放出CO,CO₂,CH₄,C₂H₄和C₂H₆等碳氢化合物,并且其中某些气体氧化产物的浓度随氧化温度的升高具有一定的规律性,某一气体氧化物在一确定温度下氧化释放对应一定浓度的指标气体,因而根据指标气体的浓度,可以对应判断煤自燃氧化的温度,判断其自燃程度.

4 结论

1)由于CO₂和CH₄这2种气体在煤炭中本身就存在,所以不能作为指标气体;C₃H₈的出现具有一定的规律性,但其出现时煤温过高(120℃以上),不宜作为指标气体;

2)CO出现具有一定的规律性和可测性,可以作为煤炭自燃的早期预报气体,具体采用时,当采空区上隅角连续检测到CO浓度大于 24×10^{-6} ,且增加到 50×10^{-6} ,并继续增加的趋势,此时应采取防火措施;当回风流中出现C₂H₄时,此时自燃的煤温已达70℃.故CO可作为煤炭自燃早期预报的指标气体,C₂H₄可作为辅助指标气体,但需要采用指标气体增长趋势与临界值共同预报采空区遗煤氧化情况.

参考文献:

- [1] 何启林,彭伟.利用束管监测系统预报采空区遗煤氧化情况[J].安徽理工大学学报,2011,31(3):31-34.
- [2] 傅培舫,姚海,周怀春.煤低温氧化的微区组分分析与反应性研究[J].工程热物理学报,2006,27(6):1041-1044.
- [3] 何启林,王德明,陆伟,等.变温条件下煤结构与吸氧量的关系[J].煤炭学报,2007,32(8):865-869.
- [4] 叶振兴.煤的低温氧化实验及对模拟实验数值模拟研究[D].淮南:安徽理工大学,2005.
- [5] 陆伟,王德明,周福宝,等.绝热氧化法研究煤的自燃特性[J].中国矿业大学学报,2005,34(2):213-217.
- [6] 王德明.矿井火灾学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2008.
- [7] 彭伟,何启林,葛新玉.煤炭自燃指标气体确定的实验研究[J].中国安全生产科学技术,2010,6(6):140-144.
- [8] 郭小云,王德明,李金帅.煤低温氧化阶段气体吸附与解析过程特性研究[J].煤炭工程,2011(5):102-104.
- [9] 郭小云,王德明,李金帅.煤低温氧化阶段一氧化碳气体的产物特性研究[J].科技信息,2011(3):19-20.
- [10] 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(1):1-4.
- [11] 余明高,林棉金,路长,等.不同温度条件下煤的恒温氧化特性试验研究[J].河南理工大学学报(自然科学版),2009,28(3):261-265.