

基于绝热实验活化能解算煤自然发火期

李 林¹, 姜德义¹, B. B. Beamish²

(1. 重庆大学 西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室 重庆 400030; 2. School of Engineering, University of Queensland, Brisbane 4072, Australia)

摘 要: 根据煤与氧反应的热平衡方程导出活化能 E 的计算公式, 结合 Boddington 公式求得煤自然发火期计算模型。通过煤样的绝热氧化实验获得 3 个典型煤样自燃过程升温曲线, 得出煤低温氧化和高温氧化状态下的不同氧化规律, 煤在温度小于 80 °C 时氧化不剧烈, 温度升高缓慢, 一旦温度超过 100 °C 时氧化异常剧烈, 温度迅速升高, 难以控制。分析处理实验数据获得煤样的活化能 E 值, 结合煤样自然发火模型求出典型煤样的自然发火期, 与现场测量的实际值相差不大。但由于煤的自然发火期受各方面因素的影响, 因此该模型在运用到实际情况时应进行相应的校正。

关键词: 绝热实验; 活化能; 煤; 发火期

中图分类号: TD752.2 **文献标志码:** A

Calculation of ignition times under adiabatic conditions by activation energy

LI Lin¹, JIANG De-yi¹, B. B. Beamish²

(1. Key Laboratory for the Exploitation of Southwestern Resources & the Environmental Disaster Control Engineering, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2. School of Engineering, University of Queensland, Brisbane 4072, Australia)

Abstract: Calculation of ignition times was fraught with the difficulty that they were strongly dependent on degree of super-criticality. Based on the thermal equilibrium equation of coal and oxygen reaction, a mathematical model of the ignition time of coal was put forward with activation energy E and equation Boddington. The temperature-time curves and the different rule that coal react with oxygen in lower or higher temperature were obtained through adiabatic testing in UQ adiabatic oven with three topical samples. The ignition time of samples was calculated by the mathematical model with activation energy, it was very close with the practicability ignition time. So, this model can be used to risk assessment for hazard management planning with corrections, because the ignition time is influenced by many factors in mine site. The reward for the ignition times is a much more soundly based prediction of safety or otherwise.

Key words: adiabatic test; activation energy; coal; ignition time

煤的最短自然发火期是评价煤层自燃性的一个重要指标。国内外学者在这方面也进行过大量的研究^[1-11]。在评价煤自然发火危险性时, 许多传统方法只是对其作自然发火倾向等级进行鉴定, 而在现实过程中所确定的煤自然发火倾向等级与实际情况存在较大差异。

因此, 通过计算煤自然发火期来评价煤自然发火危险性是一种可靠的方法^[12]。在进行煤矿设计、采区或工作面布置前, 掌握设计开采范围内煤层的自然

发火期, 更准确、直观地反映煤自然发火的可能性, 为设计采煤方法、制定防灭火措施提供依据, 这对煤矿安全生产具有重要意义^[13]。

1 煤自然发火期计算理论

煤自燃是氧化产热及向环境进行热交换矛盾发展过程, 可以用带内热源项的热平衡方程并加入水分和对流换热的影响作为煤自燃过程的基本动力学方程^[14], 即

$$q = c\rho_{\text{coal}} \frac{\partial T}{\partial t} = Q\rho A \exp(-E/RT) + \lambda \square T - c\rho_{\text{oxygen}} v \frac{\partial T}{\partial x} - H_w \frac{\partial C_w}{\partial t} \quad (1)$$

式中 c 为比热容 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; ρ 为密度 kg/m^3 ; T 为温度 K ; t 为时间 s ; Q 为标准状态下单位质量的氧化热 kJ/kg ; A 为指前因子 $1/\text{s}$; E 为活化能 kJ/mol ; R 为气体普适常数 $8.314 \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; λ 为热传导系数 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; v 为氧气在煤样中的流速 $\mu\text{m}/\text{s}$; H_w 为干燥热或湿润热 J/m^3 ; C_w 为煤的含湿量 $\%$; dC_w/dt 为干燥或者湿润速率 $1/\text{s}$ 。

从式(1)可以看出,等号右边的4项中,第2~4项分别为传导热项、对流换热项和水分蒸发热项,这3项都是影响煤自燃的外在因素。第1项是煤低温氧化产热的动力学表达式,也是煤低温氧化过程煤体温度不断上升的内在动力。在对煤自燃倾向性进行鉴定所进行的煤自燃过程模拟时,需要尽可能消除外在因素的影响(即热传导、对流换热和水分的影响),这就是绝热氧化鉴定煤自燃倾向性的理论根据。因此,在没有外在因素影响的情况下,可得

$$c\rho_{\text{coal}} \frac{\partial T}{\partial t} = Q\rho A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

其中,活化能 E 是煤低温氧化动力学的核心参数,代表煤低温氧化能力,即煤的自燃倾向性。对式(2)两边取自然对数并整理得到式(3)~(5),即

$$\ln(dT/dt) = \ln(QA/c) - (E/RT) \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = -\frac{1}{RT}E + B \quad (4)$$

$$B = \ln \frac{QA}{c} \quad (5)$$

从式(4)可以看出,活化能 E 是以 $-\frac{1}{RT}$ 为横坐标,以 $\ln\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)$ 为纵坐标作图所得直线的斜率。

Boddington 获得的有关煤自然发火期公式如式(6),这是基于活化能 E 和指前因子 A 煤自然发火期模型^[15],即

$$t_{\text{ad}} = \frac{RT_{\text{R}}^2}{E} \frac{c}{QA} \exp\left(\frac{E}{RT_{\text{R}}}\right) \quad (6)$$

其中 t_{ad} 为自然发火期; T_{R} 为堆放原始温度,这里取 $T_{\text{R}} = 20^\circ\text{C}$ 。通过绝热实验可以求出煤样的活化能 E 和 $B = \ln \frac{QA}{c}$,带入式(6)即可求出煤样的自然发火期值。

2 煤样绝热实验

2.1 绝热试验装置

绝热实验装置如图1(a)所示,反应罐如图1(b)所示。绝热实验装置由预热气路、绝热煤样器皿、程序控制温度箱、温度控制系统和计算机数据采集系统组成。

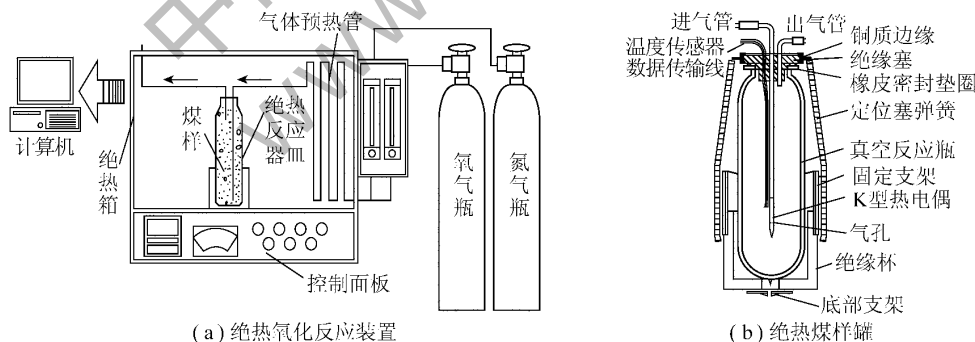


图1 绝热氧化反应装置及绝热煤样罐

Fig. 1 Adiabatic oxidation reactivity apparatus and adiabatic reactor

绝热被认为是绝热实验的最基本实验条件,因此在对煤自燃倾向性进行鉴定所进行的煤自燃过程中,决不允许在反应罐中有热量的损失,模拟需要尽可能消除外在因素的影响^[7]。在鉴定过程中应尽可能消除外在因素的影响(即热传导、对流换热和水分的影响)。

为了达到煤样氧化过程中最好的绝热效果,采取以下措施:①跟踪温度控制,温度控制箱体内部环境

温度始终跟踪煤样内的温度同步上升;②使用绝热性煤样罐作为煤低温氧化反应器;③采用预热气路,进入煤样罐内的气体先经过炉膛内的长钢管进行预热,使进入煤样的气体与煤样温度相同。

2.2 试验过程

实验煤样主要参数见表1。将采集的块状新鲜煤破碎,筛分出 <212 目的煤粒150 g作为实验煤样。为了确保煤样完全干燥,所有的煤样在 N_2 的保护下,

在 105 ~ 110 ℃ 的温度下干燥大约 16 h。干燥完成之后,煤样送入到温度稳定在 40 ℃ 绝热箱中。当温度稳定在 40 ℃ 时,通入 N_2 保护,同时将煤样放入反应罐中。当煤样温度稳定后,将绝热箱调至监控模式(这一模式能够跟踪煤样氧化反应的温度变化),同时通入恒定流量的 O_2 (50 mL/min)。计算机将记录并保存煤样温度随时间的变化数据。当温度达到 180 ℃ 时,绝热箱将自动关闭,同时停止 O_2 的供给。

表 1 实验煤样参数

Table 1 The parameters for coal samples

煤样	M/%	V/%	A/%	Q/ (MJ · kg ⁻¹)	FC/%
B	19.2	35.6	7.2	22.80	38.0
G	4.6	40.5	2.3	31.88	52.5
J	7.6	35.9	3.5	30.52	54.0

3 实验结果分析

3.1 煤绝热实验温度变化曲线

煤样的绝热实验结果如图 2 所示。煤样 B、G 和 J 具有 3 种不同自燃性。煤样 B 仅用了 102 min 完成实验,煤样 J 的实验进展缓慢,用了 227 h 才达到着火点。所有的煤样共同的特点是在低温状态下,煤的温度升高速度缓慢,在温度达到 70 ~ 80 ℃ 之后,温度的升高速度迅速增大。煤样在 100 ℃ 之后的平均温度升高速率:煤样 B 为 440.85 ℃/h;煤样 G 为 116.08 ℃/h;煤样 J 为 7 ℃/h。因此对于易自燃煤,在温度超过 100 ℃ 之后,煤样的温度升高速度难以得到控制。这也与煤自燃过程关键是其低温氧化阶段的理论相一致(一般认为 70 ℃ 左右煤就已经开始自燃了)^[14]。

3.2 煤自然发火期计算

煤样的 R_{70} 值分别为 26.74、3.41 和 0.19 (Hump-

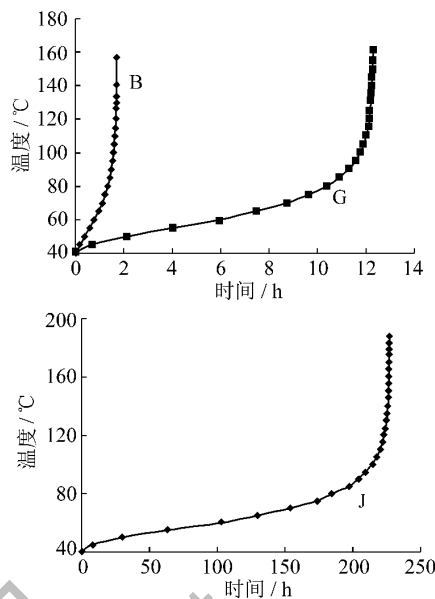


图 2 煤样 B、G 和 J 绝热氧化反应时间与温度曲线

Fig. 2 The change curves of adiabatic oxidation time and temperature for coal samples B, G and J

hrey's^[16]定义了煤自燃倾向性鉴定 R_{70} 指标法,从 40 ~ 70 ℃ 的平均升温速率作为衡量煤自燃倾向性强弱的指标,这就是所谓的 R_{70} 值。 $R_{70} < 0.5$ ℃/h 为不易自燃煤; R_{70} 在 0.5 ~ 0.8 ℃/h 之间为自燃煤; $R_{70} > 0.8$ ℃/h 为易自燃煤。因此,煤样 B 属于极易自燃煤,煤样 J 属于极不易自燃煤。

将实验数据处理得到煤样的 $\ln(dT/dt) - 1/T$ 曲线(图 3),3 个煤样的直线斜率分别为 7.720 4、9.570 9 和 9.787 0,通过式(3)计算出煤样的活化能 $E_B = 64.2$ kJ/mol, $E_G = 79.6$ kJ/mol, $E_J = 81.4$ kJ/mol。3 个煤样直线的 B 值分别为 25.690、29.109 和 26.398。将 $T_R = 20$ ℃、活化能 E 和 B 带入式(6)即可以得到煤样的自然发火期,分别为 0.9、13.1 和 402 d,而实际现场测量的各煤样发火期煤样 B 为 1.3 d,煤样 G 为 10.5 d,煤样 J 为 602 d。具体计算结果见表 2。

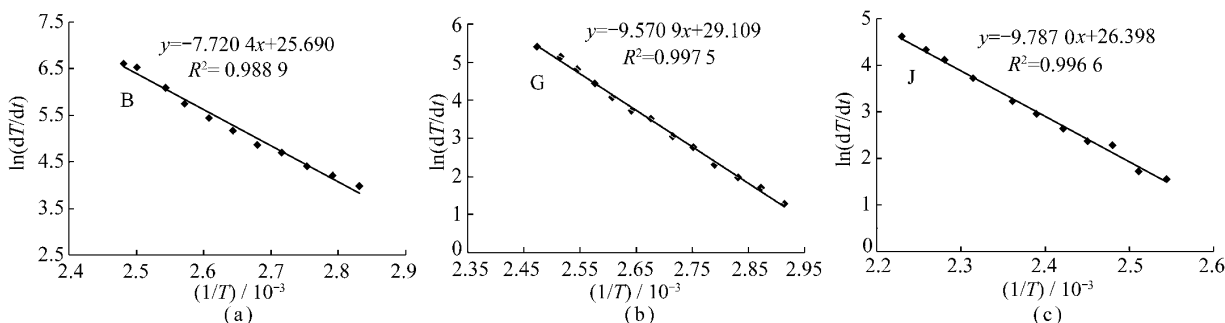
图 3 煤样 B、G 和 J 的 $\ln(dT/dt) - 1/T$ 曲线Fig. 3 The relationship between $\ln(dT/dt)$ and $1/T$ for coal samples B, G and J

表 2 模型计算结果

Table 2 Calculation results of model

煤样	$R_{70} /$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$)	活化能 $E /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	计算发火 期 t_{ad} / d
B	26.74	64.2	0.9
G	3.41	79.6	13.1
J	0.19	81.4	402.7

因为煤样 J 属于极不易自燃煤,在长时间的测量过程中,由于水分、空气流通、地压等各方面的原因,煤样的性质及储存环境有所改变,会影响实际测量的结果,因此与预测的发火期值有较大的出入。利用预测模型,可以得到在不同起始温度下 3 种煤样的发火期,见表 3。从表 3 可以看出,对于不易自燃煤 J,在温度超过 70 $^{\circ}\text{C}$ 之后,也会在极短的时间内完成自燃,这一结论需要得到现场试验数据的支持。

表 3 不同原始温度下的发火期计算值

Table 3 Calculation values of ignition time in various initial temperature

煤样原始 温度/ $^{\circ}\text{C}$	预测发火期/d		
	煤样 B	煤样 G	煤样 J
20	0.896	13.09	402.71
30	0.402	4.76	143.01
40	0.190	1.95	54.38
50	0.094	0.77	22.99
60	0.049	0.33	9.41
70	0.026	0.15	4.24
80	0.015	0.07	2.00
90	0.009	0.04	0.99
100	0.005	0.02	0.51

4 结 论

通过绝热实验获得煤自燃过程升温曲线,得出煤自燃过程温度上升规律。通过理论分析和实验数据处理求得 3 个典型煤样的活化能 E ,运用 Boddington 自燃发火模型计算得自然发火期分别为 0.9、13.1 和 402 d,这一结论对于易自燃煤样与现场实测值相差不大,说明 Boddington 建立的自然发火模型能较准确地计算煤层自然发火期,基本上符合现场实际情况。改变起始温度值,进行计算得到不同起始温度下的自然发火期,这些结论需要得到现场试验数据的验证。当然,煤的自然发火期受煤层厚度、倾角、断层、通风方式、采煤方法、地压等方面因素的影响,因此,利用活化能计算煤的自然发火期存在一定的局限性,故在真正运用到实际情况时应进行相应的校正。

参考文献:

[1] Van Doornum G A W. The spontaneous heating of coal [J]. J. Inst. Fuel, 1954, 27:482-495.

[2] Nordon P. A model for the self-heating reaction of coal and char [J]. Fuel, 1979, 58:456-464.

[3] Schmal D, Duyzer J H, van Heuven J W. A model for the spontaneous heating of coal [J]. Fuel, 1985, 64:963-972.

[4] Brooks K, Glasser D. A simplified model of spontaneous combustion in coal stockpiles [J]. Fuel, 1986, 65:1 035-1 041.

[5] Arisoy A, Akgun F. Modelling of spontaneous combustion of coal with moisture content included [J]. Fuel, 1994, 73:281-286.

[6] Akgun F, Arisoy A. Effect of particle size on the spontaneous heating of a coal stockpile [J]. Combustion and Flame, 1994, 99:137-146.

[7] Krishnaswamy S, Agarwal P K, Gunn R D. Low-temperature oxidation of coal 3 modelling spontaneous combustion in coal stockpiles [J]. Fuel, 1996, 75:353-362.

[8] Monazam E R, Shadle L J, Shamsi A. Spontaneous combustion of char stockpiles [J]. Energy & Fuels, 1998, 12:1 305-1 312.

[9] Arisoy A, Akgun F. Effect of pile height on spontaneous heating of coal stockpiles [J]. Combustion Science and Technology, 2000, 153: 157-168.

[10] Akgun F, Essenhigh R H. Self-ignition characteristics of coal stockpiles: theoretical prediction from a two-dimensional unsteady-state model [J]. Fuel, 2001, 80:409-415.

[11] 李 林, Beamish B B, 姜德义. 煤自然活化反应理论 [J]. 煤炭学报, 2009, 34(4):505-508.

Li Lin, Beamish B B, Jiang Deyi. Self-activation theory of spontaneous combustion of coal [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(4):505-508.

[12] 余明高, 黄之聪, 岳超平. 煤最短自然发火期解算数学模型 [J]. 煤炭学报, 2001, 26(5):516-519.

Yu Minggao, Huang Zhicong, Yue Chaoping. Mathematic model for calculating the shortest coal spontaneous combustion time [J]. Journal of China Coal Society, 2001, 26(5):516-519.

[13] 卢 山, 孙培雷. 煤堆自燃的理论与计算 [J]. 工业锅炉, 2004(4):26-30.

Lu Shan, Sun Peilei. The theory and calculation on spontaneous combustion of coal stockpiles [J]. Industrial Boiler, 2004(4):26-30.

[14] 陆 伟, 王德明, 仲晓星, 等. 基于活化能的煤自燃倾向性研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(3):201-205.

Lu Wei, Wang Deming, Zhong Xiaoxing. Tendency of spontaneous combustion of coal based on activation energy [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 35(3):201-205.

[15] Jones J C. On the role of times to ignition in the thermal safety of transportation of bituminous coals [J]. Fuel, 2000, 79:1 561-1 562.

[16] Humphreys D. A study of the propensity of Queensland coals to spontaneous combustion [M]. Brisbane: The University of Queensland, 1979.