

王德明, 亓冠圣, 戚绪尧, 等. 煤实验最短自然发火期的快速测试[J]. 煤炭学报, 2014, 39(11): 2239–2243. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2013.1549

Wang Deming, Qi Guansheng, Qi Xuyao, et al. Quick test method for the experimental period minimum of coal to spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(11): 2239–2243. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2013.1549

煤实验最短自然发火期的快速测试

王德明^{1,2}, 亓冠圣^{1,2}, 戚绪尧^{1,2}, 辛海会^{1,2}, 仲晓星^{1,2}, 窦国兰^{1,2}

(1. 中国矿业大学 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 安全工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 基于煤实验最短自然发火期确定煤的自然倾向性是一种科学、可靠的鉴定方法。但由于在实验室测试煤在绝热条件下的实验最短自然发火期周期长, 难以实现测试的标准化, 此方法的应用受到限制。因此研究煤实验最短自然发火期的快速测试方法具有重要意义。通过理论分析与实验研究, 确定 70 °C 时煤样罐出气口的氧气体积分数 (C_{70}) 与交叉点温度 (T_{cpt}) 是分别能体现出煤在低温缓慢氧化阶段及快速氧化阶段氧化升温特性的特征参数。通过程序升温测试煤低温氧化过程的特征参数 C_{70} 指标和 T_{cpt} 指标, 实现了煤实验最短自然发火期的快速测试。基于程序升温测试得到的实验最短自然发火期与绝热测试结果的一致性表明了此方法的准确性、可靠性及基于实验最短自然发火期确定煤的自然倾向性的可行性。

关键词: 煤; 实验最短自然发火期; 自然倾向性; 耗氧; 交叉点温度

中图分类号: TD752.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2014)11-2239-05

Quick test method for the experimental period minimum of coal to spontaneous combustion

WANG De-ming^{1,2}, QI Guan-sheng^{1,2}, QI Xu-yao^{1,2}, XIN Hai-hui^{1,2}, ZHONG Xiao-xing^{1,2}, DOU Guo-lan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coal Resource and Safe Mining, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: To determine the propensity of coal spontaneous combustion based on the experimental minimum period of coal spontaneous combustion is a scientific and reliable method. However, due to long test time and difficulty to achieve a standardization of adiabatic test, the application of this method is limited. Therefore, the study on a fast test method for the experimental minimum period of coal spontaneous combustion is of great significance. Through theoretical analysis and experimental study, it can be determined that the oxygen concentration of gas from coal tank outlet at 70 °C (C_{70}) and the crossing point temperature (T_{cpt}) are the characteristic parameters that can reflect the complex nature at slow oxidation stage and quick oxidation stage respectively. Through the test of the C_{70} and T_{cpt} by temperature programming, the experimental minimum period of coal spontaneous combustion can be quickly tested. Meanwhile, the consistent between the quick calculation results and adiabatic test results indicates this method is accurate, reliable and feasible for determining the coal spontaneous combustion propensity based on the experimental minimum period of coal spontaneous combustion.

Key words: coal; experimental minimum period of coal spontaneous combustion; propensity of coal spontaneous combustion; oxygen consumption; crossing point temperature

收稿日期: 2013-10-25 责任编辑: 毕永华

基金项目: 国家自然科学基金委员会与神华集团有限公司联合资助项目(51134020); 国家自然科学基金资助项目(51204172)

作者简介: 王德明(1956—), 男, 贵州遵义人, 教授。E-mail: wdmcm@163.com

煤自燃是矿井开采过程中的主要灾害之一。我国《煤矿安全规程》中规定:开采容易自燃和自燃煤层的矿井必须采取综合预防煤层自然发火的措施。开展防治煤自燃工作,首先需对煤自然发火危险性进行评价。煤自燃倾向性这一评价指标的科学鉴定是搞好矿井防灭火工作的基础。

煤的自燃倾向性是煤的内在属性之一,并不与风流速度、空气湿度等外部环境因素相关。因此绝热氧化测试方法是最为认可的科学的自燃倾向性的鉴定方法。因为绝热测试通过尽量消除环境散热对煤氧化升温的影响,使煤仅仅依靠自身产生的热量而升温,能够反应出煤的原始氧化属性^[1-5]。煤处于以恒定速率程序升温的测试炉内时,其温度不断升高,煤温开始超过炉温时的温度被称为交叉点温度^[6](用 T_{cpt} 表示)。超过交叉点温度后,煤的自热温升曲线表现为垂直上升,煤温会迅速升高达到着火点,进入难以控制状态^[1,7]。煤在绝热氧化过程中从起始温度到交叉点温度所用的时间称为煤的实验最短自然发火期。煤的氧化产热能力越强及其温升速率越快,则煤的实验最短自然发火期就越短,煤的自燃倾向性越高。实验最短自然发火期是煤绝热氧化过程中的时间参数,能够直观地反映出煤氧化升温能力的强弱,基于实验最短自然发火期确定煤的自燃倾向性是一种科学的鉴定方法。

但是在实验室采用绝热炉测试一个煤样需要数天到数月^[8-10],不能满足对大量煤样的快速测试需求,也无法实现测试的标准化,因此基于实验最短自然发火期鉴定煤自燃倾向性方法的应用受到了限制。本文通过测试煤低温氧化过程中不同阶段的特征参数,实现了基于程序升温测试的煤实验最短自然发火期的快速确定,使得基于煤实验最短自然发火期确定煤自燃倾向性具有了可行性。

1 煤低温氧化过程的特征参数

1.1 煤低温缓慢氧化阶段

煤在 70℃ 之前的氧化升温过程称为缓慢氧化阶段。在该阶段煤与氧之间由物理吸附逐渐向化学吸附和化学反应过渡,该阶段热量的产生是煤氧复合作用的结果。同等条件下,煤与氧结合的能力越强,耗氧越多,氧气吸附热和化学反应释放热越多,温升速率越快。耗氧量能充分反应缓慢氧化阶段的反应特性。煤与氧反应的表达式为



煤氧发生化学反应的反应速率表示为

$$R_o = \kappa r(\text{O}_2) \quad (1)$$

式中 R_o 为煤氧化反应速率,℃/h; κ 为反应速率常数; $r(\text{O}_2)$ 为 O_2 的消耗速率, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

在煤氧化升温过程中,假设经预热后的干燥空气气流仅沿煤样罐的轴向流动(规定沿轴向由下向上为 x 方向),则从煤样罐底部沿煤样罐轴向 dx 处煤体的氧气消耗速率为

$$Sr(\text{O}_2)dx = \beta C'v_g dC(\text{O}_2) \quad (2)$$

式中 S 为煤样罐的横截面积, m^2 ; v_g 为气流速率, m^3/s ; $C(\text{O}_2)$ 为干燥空气气流经煤体前后的 O_2 体积分数减小值,%; C' 为浓度换算系数; β 为修正系数。

对式(2)积分,得

$$R_o = \frac{C'v_g\kappa}{SL\beta}C(\text{O}_2) - \frac{C'v_g\kappa m}{SL\beta} \quad (3)$$

式中 L 为煤样罐中煤样的高度; m 为由于阿伦尼乌斯公式中存在 E/T (活化能/温度)的线性偏差导致的,可通过绝热氧化测试参数进行求解。

因此 70℃ 时煤的温升速率(R_{70})可表达为

$$R_{70} = -\frac{C'v_g\kappa}{SL\beta}C_{70} + \frac{C'v_g\kappa}{SL\beta}(20.96\% - m) \quad (4)$$

式中 C_{70} 为 70℃ 时煤样罐出气口的氧气体积分数,%;20.96%为干燥空气中的氧气体积分数。

在 70℃ 前的缓慢氧化阶段内,煤的绝热温升曲线近似一条直线,即缓慢氧化阶段内煤的温升速率近似为定值。因此 70℃ 时煤的温升速率 R_{70} 可以表示缓慢氧化阶段的平均温升速率。根据式(4),煤样罐尺寸、气流速率等参数近似为定值时, R_{70} 与 70℃ 时煤样罐出气口的氧气体积分数(C_{70})呈线性、负相关关系。 C_{70} 越小, R_{70} 越大;反之, C_{70} 越大, R_{70} 越小。因此 C_{70} 是能反映煤在缓慢氧化阶段氧化升温能力的特征参数。

1.2 煤低温快速氧化阶段

70℃ 至 T_{cpt} 的迅速升温过程称为快速氧化阶段。在缓慢氧化阶段产生的稳态煤氧络合物在该阶段开始迅速分解,产生大量的活性位点^[11]。此时不仅大量的活性官能团和自由基与氧气反应产生大量的热量,煤中自身存在的自由基以及氧化作用过程中产生的自由基类官能团结构单元也开始与煤中的非自由基类官能团结构单元迅速的发生放热反应,多种反应模式共同存在产生大量的热量促进煤温的迅速升高^[7]。由于自由基或自由基类官能团结构单元与非自由基类官能团结构单元反应产生的热量占有很大比重,并且该类反应过程中并没有氧气的参与,因此难以再用耗氧量的大小来反映该阶段温升速率的快慢。

煤的氧化产热升温能力在宏观上最终表现为温升速率的快慢,而 T_{cpt} 是衡量煤快速氧化阶段温升速率快慢的指标^[12]。快速氧化阶段内温升速率快, T_{cpt} 低;反之快速氧化阶段内温升速率慢, T_{cpt} 就高。因此, T_{cpt} 这一宏观指标是可以直观地反映出煤在快速氧化段内氧化升温能力的特征参数。

2 实 验

2.1 煤样的采集与制备

实验所用的 7 个煤样包括从褐煤到无烟煤的不同煤阶煤,煤样的工业分析与元素分析见表 1。在工作面取 5 kg 的煤块用塑料袋包裹严密之后直接寄往实验室。为防止煤样的预氧化,煤块存放在温度为 0 ℃ 的冷藏室中,仅在实验之前取出煤块,并取中心部分在真空手套箱中研磨,筛选出 40~80 目的煤样。

表 1 煤样的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal samples

煤样	$M_{\text{ad}} / \%$	$A_{\text{ad}} / \%$	$V_{\text{ad}} / \%$	$\text{FC}_{\text{ad}} / \%$	$Q_{\text{net,ad}} / (\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1})$	$w(\text{H}_{\text{ad}}) / \%$
北皂	5.53	28.63	28.48	37.36	22.25	3.21
安太堡	5.69	29.01	27.21	38.09	24.17	3.98
大兴	2.80	28.11	21.18	47.91	26.84	4.15
大佛寺	1.27	20.82	23.29	54.62	26.88	4.28
五沟	1.20	17.48	26.71	54.61	28.48	4.59
赵各庄	3.82	19.58	5.94	70.66	31.51	4.33
卡不梁	1.12	6.86	11.76	80.26	32.93	3.78

2.2 实验过程

2.2.1 绝热氧化测试

通过绝热测试得到煤的实验最短自然发火期,并且选择起始温度为 40 ℃。实验装置采用自发研制的煤自燃特性综合测试系统(图 1)。称量 50 g 磨好的煤样装入煤样罐中,连接热电偶和气路,向煤样罐中通入 100 mL/min 的 N_2 。首先将控温箱设定为 40 ℃,恒温运行 48 h 以干燥煤样;然后将 N_2 流量调整为 20 mL/min,继续恒温运行 24 h,系统稳定后,迅速切换为 20 mL/min 的 O_2 ;再将控温箱内的温度控制方式调整为 0 ℃ 跟踪控制,同时启动温度采集系统每 20 s 采集一次煤温与炉温。待煤样温度达到 T_{cpt} 时切断电源与气体,清理煤样罐以备下次使用。煤样从 40 ℃ 绝热升温到 T_{cpt} 所需要的时间即为煤的实验最短自然发火期。

2.2.2 程序升温测试

通过程序升温实验快速测试煤低温氧化过程的

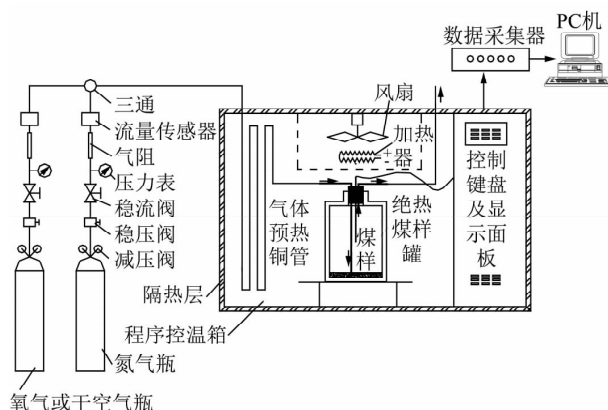


图 1 煤自燃特性综合测试系统

Fig. 1 Integrated test system for coal spontaneous combustion characteristics

特征参数 C_{70} 与 T_{cpt} 。测试系统同样采用图 1 所示装置。首先称量 50 g 磨好的煤样放入煤样罐并在 100 mL/min 的 N_2 流中干燥 48 h。然后设定控温箱为 40 ℃ 恒温运行并且干燥空气以 96 mL/min 通入煤样罐。待煤温达到 35 ℃ 时将干燥空气调整为 8 mL/min。等煤温达到 40 ℃ 时,设定控温箱为 0.8 ℃/min 程序升温,同时开启数据采集系统采集煤温与炉温。当煤温达到 70 ℃ 时,迅速测试煤样罐出口中气体的氧气体积分数 C_{70} ,同时将干燥空气调整为 96 mL/min。当煤样温度超过控温箱温度 5 ℃ 时停止数据采集,并记录煤样的 T_{cpt} 。关闭仪器与气体,清理煤样罐以备下次使用。

3 结果与分析

3.1 绝热与程序升温测试结果

表 2 和表 3 为各煤样的绝热测试和程序升温测试数据。绝热测试得到的各煤样的实验最短自然发火期(t)相差很大,从北皂煤到卡不梁煤,实验最短自然发火期逐渐由 27.424 h 增加到 248.605 h,表明煤的自然倾向性逐渐降低。同时随着煤阶的增长,煤在 70 ℃ 消耗的氧气量越来越少,温升速率越来越低, T_{cpt} 逐渐增大。

3.2 实验最短自然发火期的快速测试

在 1.1 节理论分析了煤在缓慢氧化阶段的平均温升速率 R_{70} 与 70 ℃ 时煤样罐出口中氧气的体积分数 C_{70} 的相关性,确定 C_{70} 是能够体现煤缓慢氧化阶段氧化特性的特征参数。对实验数据 C_{70} 与 R_{70} 进行回归分析,如图 2 所示,线性拟合相关系数为 0.967 7,拟合公式为式(5)。

与理论推导关系式相比,基于绝热氧化实测结果

表 2 煤样的绝热测试数据

Table 2 Adiabatic test data of coal samples

参数	北皂	安太堡	大兴	大佛寺	五沟	赵各庄	卡不梁
t_{40-70} /h	16.274	18.594	20.067	49.948	54.712	87.833	168.548
t_{70-cpt} /h	11.150	14.427	19.439	39.012	48.235	58.661	80.057
t /h	27.424	33.021	39.506	88.960	102.947	146.494	248.605
R_{70} / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$)	1.84	1.61	1.50	0.60	0.55	0.34	0.18

注: t_{40-70} 为煤缓慢氧化阶段的绝热氧化时间; t_{70-cpt} 为煤快速氧化阶段的绝热氧化时间。

表 3 煤样的程序升温测试数据

Table 3 Test data of coal samples under temperature programming

参数	北皂	安太堡	大兴	大佛寺	五沟	赵各庄	卡不梁
C_{70} /%	18.34	18.89	19.44	20.39	20.42	20.89	20.94
T_{cpt} / $^{\circ}\text{C}$	156.4	165.3	173.7	193.8	199.3	204.2	213.5

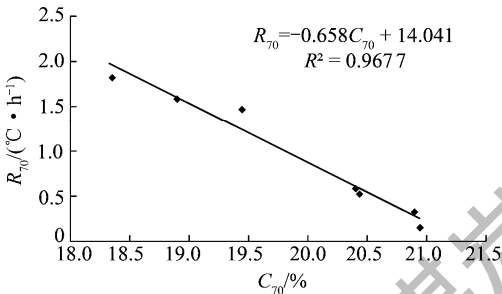


图 2 煤样的 R_{70} - C_{70} 实验测试关系曲线

Fig. 2 Experimental relation curve between R_{70} and C_{70}

拟合得到的 R_{70} 与 C_{70} 也呈线性、负相关关系,且公式结构一致。表明 C_{70} 越小,煤在缓慢氧化阶段的耗氧量越大,煤中各活性基团与氧气的吸附热及化学反应释放热越多,煤的温升速率越高。因此可以通过程序升温实验快速测试煤的 C_{70} ,分别根据式(5)及式(6)可准确得到煤在缓慢氧化阶段的平均温升速率及绝热氧化时间。

$$R_{70} = -0.658C_{70} + 14.041 \quad (5)$$

$$t_{40-70} = \frac{30}{R_{70}} = \frac{30}{-0.658C_{70} + 14.041} \quad (6)$$

T_{cpt} 是能够反映煤快速氧化段氧化升温特性的特征参数。通过实验分析与数据拟合,确定煤的交叉点温度(T_{cpt})与煤在快速氧化阶段的绝热氧化时间(t_{70-cpt})的二项式回归拟合曲线的相关系数为 0.997 8(图 3),说明交叉点温度可以很好的综合反映出煤在快速氧化阶段氧化过程的复杂特性。快速氧化阶段煤中自由基、自由基类官能团结构单元及非自由基类官能团结构单元与氧气及其之间的反应产热量越大,煤温升速率越高,快速氧化阶段的绝热

氧化时间越短,交叉点温度越低。通过程序升温测试得到的 T_{cpt} 值,根据二项式拟合函数(式(7))可快速求得 t_{70-cpt} 。

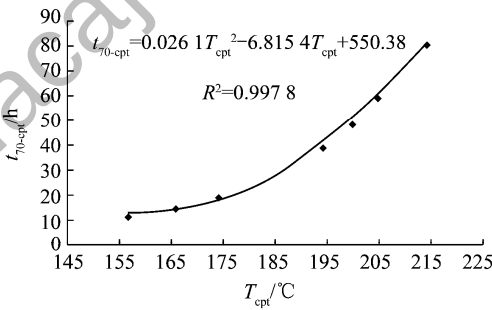


图 3 煤样的 t_{70-cpt} - T_{cpt} 实验测试关系曲线

Fig. 3 Experimental relation curve between t_{70-cpt} and T_{cpt}

因此,通过程序升温测试得到煤的特征参数 C_{70} 和 T_{cpt} ,根据式(8)能够迅速准确地计算出煤的实验最短自然发火期。

$$t_{70-cpt} = 0.0216T_{cpt}^2 - 6.8154T_{cpt} + 550.38 \quad (7)$$

$$t = t_{40-70} + t_{70-cpt} \quad (8)$$

3.3 快速测试方法的结果验证

为验证煤实验最短自然发火期快速计算方法的准确性,对常村煤矿和新丰煤矿煤样进行了绝热测试与程序升温测试。测试结果(表 4)显示,常村煤矿煤样实验最短自然发火期的快速计算值与绝热测试值 t' 分别为 20.81 h 与 26.13 h,新丰煤矿煤样实验最短自然发火期的快速计算值与绝热测试值分别为 66.99 h 与 56.46 h。两个煤样的绝热测试值与快速计算值都非常接近,误差在可接受的范围内,证明了本文提出的煤实验最短自然发火期快速计算方法的准确性与可靠性。

表 4 快速测试方法验证数据
Table 4 Data for the validation of the quick test method

煤样	C_{70}	$T_{\text{cpt}}/^{\circ}\text{C}$	t_{40-70}/h	$t_{70-\text{cpt}}/\text{h}$	t'_{40-70}/h	$t'_{70-\text{cpt}}/\text{h}$	t/h	t'/h
常村	17.63	150.7	12.57	8.24	12.29	13.84	20.81	26.13
新丰	19.67	184.2	38.05	28.94	27.15	29.31	66.99	56.46

注: t'_{40-70} 为绝热氧化测试过程中煤温从 40°C 升到 70°C 所用的时间; $t'_{70-\text{cpt}}$ 为绝热氧化测试过程中煤温从 40°C 升到交叉点温度所用的时间。

4 结 论

(1) 理论分析与实验数据表明, 70°C 时煤样罐出口口的氧气体积分数 (C_{70}) 与交叉点温度 (T_{cpt}) 是分别能体现出煤在低温缓慢氧化阶段及快速氧化阶段氧化产热升温特性的特征参数。

(2) 理论分析与实验结果显示煤在缓慢氧化阶段的平均温升速率 (R_{70}) 与特征参数 C_{70} 呈线性、负相关关系: $R_{70} = -0.658C_{70} + 14.041$, 相关系数为 0.967 7。煤在快速氧化阶段的绝热氧化时间 ($t_{70-\text{cpt}}$) 与特征参数 T_{cpt} 满足: $t_{70-\text{cpt}} = 0.0216T_{\text{cpt}}^2 - 6.8154T_{\text{cpt}} + 550.38$, 相关系数为 0.997 8。通过程序升温测试煤低温氧化过程中的特征参数 C_{70} 与 T_{cpt} , 能够实现煤实验最短自然发火期的快速确定, 解决了通过绝热测试确定实验最短自然发火期测试周期长、难以实现测试标准化的不足。

(3) 根据本文提出的煤实验最短自然发火期快速计算方法得到的常村煤矿与新丰煤矿煤样的实验最短自然发火期与绝热测试值非常接近, 误差在可接受范围之内。这证明了本文提出的煤实验最短自然发火期快速计算方法的准确性与可靠性, 同时使得基于煤实验最短自然发火期确定煤自燃倾向性具有了可行性。

参考文献:

- [1] Beamish B B, Barakat M A, George J D S. Adiabatic testing procedures for determining the self-heating propensity of coal and sample ageing effects[J]. *Thermochimica Acta* 2000 362: 79-87.
- [2] Beamish B B, Barakat M A, George J D S. Spontaneous-combustion propensity of New Zealand coals under adiabatic conditions[J]. *International Journal of Coal Geology* 2011 45: 217-224.
- [3] Ren T X, Edwards J S, Clarke D. Adiabatic oxidation study on the propensity of pulverised coals to spontaneous combustion[J]. *Fuel*, 1999, 178: 1611-1620.
- [4] Vance W E, Chen X D, Scott S C. The rate of temperature rise of a subbituminous coal during spontaneous combustion in an adiabatic device: The effect of moisture content and drying methods[J]. *Combustion and Flame*, 1996, 106: 261-270.
- [5] 朱红青, 王海燕, 胡瑞丽, 等. 煤自燃低温氧化临界温度指标及其关联性分析[J]. *煤炭科学技术* 2013 41(8): 61-70.
Zhu Hongqing, Wang Haiyan, Hu Ruili et al. Analysis on correlativity between indexes of coal spontaneous combustion critical temperature with low temperature oxidation[J]. *Coal Science and Technology* 2013 41(8): 61-70.
- [6] Qi Xuyao, Wang Deming, James A Milke et al. Crossing point temperature of coal[J]. *International Journal of Mining Science and Technology* 2011 21(2): 255-260.
- [7] 王德明. 煤氧化动力学理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [8] 许涛. 煤自燃过程分段特性及机理的实验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学 2012.
- [9] 邓军, 徐精彩, 张迎弟, 等. 煤最短自然发火期实验及数值分析[J]. *煤炭学报*, 1999 24(3): 274-278.
Deng Jun, Xu Jingcai, Zhang Yingdi et al. Experimental and numerical analysis on the shortest spontaneous combustion period of coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 1999 24(3): 274-278.
- [10] 张育恒. 基于大型煤堆实验台的煤自燃过程模拟研究[J]. *煤炭科学技术* 2011 39(12): 56-64.
Zhang Yuheng. Study on simulation of coal spontaneous combustion process based on large coal pile experiment rig[J]. *Coal Science and Technology* 2011 39(12): 56-64.
- [11] Wang Haihui, Dlugogorski Bogdan Z, Kennedy Eric M. Coal oxidation at low temperature: Oxygen consumption oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling[J]. *Progress in Energy and Combustion Science* 2003 29: 187-513.
- [12] 仲晓星. 煤自燃倾向性的氧化动力学测试方法研究[D]. 徐州: 中国矿业大学 2008.