

煤的自燃倾向性新分类方法

王继仁, 邓存宝, 单亚飞, 洪 林, 陆卫东

(辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 应用热重分析仪实验研究了神东矿区不同层位和不同工作面煤的自燃特性, 结果表明: 煤氧化燃烧过程分为3个阶段, 即升温失水失重阶段、升温增重氧化阶段、升温燃烧失重阶段。对应3个阶段的活化能分别为失水活化能、着火活化能和燃烧活化能。着火活化能是指从增重开始到增重结束转为失重的拐点处阶段的活化能, 以煤的着火活化能判定煤炭的自燃难易程度的新方法。着火活化能越小煤样越容易自燃, 着火活化能越大煤样越不易自燃。

关键词: 自燃倾向性; 热重分析; 着火活化能

中图分类号: TD753.7

文献标识码: A

A new classifying method of the spontaneous combustion tendency

WANG Ji-ren, DENG Cun-bao, SHAN Ya-fei, HONG Lin, LU Wei-dong

(College of Safety and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Studied coal spontaneous combustion characteristic of Shendong mining area at different layers and working faces by using thermal gravimetric analyzer experiment. The studying results show that, the process of coal oxidation combustion can be divided into three phases, which are calefactive-evaporated-alleviative phase, calefactive-weight incremental-oxidation phase, calefactive-combustion-alleviative phase. The corresponding three phases activation energy are respectively evaporation activation energy, ignition activation energy and combustion activation energy. Ignition activation energy is from weight increment to weight increment be over and turn in to weight loss phase activation energy, which is a new method that bases on the coal ignition activation energy to determinate coal spontaneous combustion difficultly or easy. The less ignition activation energy, the coal sample is easier to spontaneous combustion, and the more ignition activation energy, the coal sample is more difficult to spontaneous combustion.

Key words: spontaneous combustion tendency; thermal gravimetric analysis; ignition activation energy

煤的自燃倾向性鉴定方法很多, 目前较为成熟的有奥氏法、着火点法、交叉点温度法、差示量热法、静态及动态吸氧法等^[1]。近年我国主要采用煤炭科学研究总院抚顺分院流态色谱吸氧法。以上方法在不同的时代都具有适用性, 但都是只用吸氧特性一个指标作为煤自燃倾向性的分类指标, 因此具有局限性。本文提出着火活化能的概念, 并用煤的着火活化能作为煤自燃倾向性的分类指标, 建立新的分类方法。

1 煤的着火活化能

根据气体分子运动理论, 煤与氧发生化学反应的先决条件是反应物分子间要相互碰撞, 但是分子间发生碰撞的部位不匹配或碰撞的能量不足时, 使碰撞结果不能发生化学反应。实验证明, 只有当某些具有比普通分子能量高的分子在一定方位上相互碰撞后才有可能引起化学反应。在化学反应动力学中, 把能导致

化学反应的碰撞称为有效碰撞,能发生有效碰撞的分子称为活化分子.碰撞理论活化能指的是活化分子至少要具备的最低能量.化学反应活化能越大,表明要活化普通分子所需的能量越大;活化能越小,则活化所需的能量越小.对于化学反应,影响其反应速率的主要有浓度、温度、催化剂等因素,催化剂加快化学反应速率的原理就是降低了其活化能.煤的燃烧反应是复杂的多级反应,活化能的物理意义无法明确为某一基元反应的能垒,所以称为表观活化能.煤的热重实验表明,在程序升温条件下,煤的燃烧过程分为失水失重、氧化增重和着火燃烧 3 个阶段.在失水结束后的增重阶段,是经过失水干燥后的煤大量吸附氧气发生复杂的物理化学反应的结果,从增重转为失重的拐点温度为煤的着火温度,增重阶段的活化能为着火活化能.着火活化能够反应煤自燃的本质.

2 实验过程及结果分析

本实验选取神东矿区 6 个煤矿不同层位和不同工作面的 12 种煤样,实验煤样的热重分析是在 STA449C 型 -TG/DAT 综合热重分析仪上进行的.实验条件:将神东矿区的煤样研磨成颗粒度 < 50 目,升温速率为 5 °C/min,反应气体 N₂, O₂ 的流速分别为 40, 10 mL/min,模拟在空气中燃烧,样品质量为 10 ~ 13 mg,反应温度为 25 ~ 600 °C,得到 TG - DSC 曲线和程序升温曲线.

2.1 煤氧化燃烧反应的动力学研究

热重法是研究煤氧化反应常用的一种经典方法,本文采用热重数据计算活化能来研究煤的氧化反应^[2].根据化学动力学的基本原理,设定反应模型为 $f(x)$.

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}(1-x)^n, x = (m_0 - m)/m_0 = \Delta m/m \times 100\%,$$

式中, x 为煤燃烧反应转化率,%; A 为前因子, s⁻¹; E 为活化能, kJ/mol; R 为气体常数, kJ/(mol · K); n 为反应级数; m_0 为样本起始质量, g; m 为反应中任一时刻样品的质量, g; Δm 为反应中任一时刻样品的失重, g.

同时设定温度 T 与时间 t 有线性关系 $T = T_0 + \lambda t$, λ 为升温速率,常数, K/s. 得

$$\ln \left[\lambda \frac{dx}{dT} / f(x) \right] = \ln A - \frac{E}{RT}. \quad (1)$$

式(1)中等号两端的 x 与 T 两个变量可由热重实验获得.因此,只要合理地选择反应模型 $f(x)$ 的形式,即可计算出等号左端表达式的值,并用它对 $1/T$ 作图,就可由斜率和截距直接求出 E 和 A . 实验在等速升温下升温速率 λ 为常数,式(1)积分为 $\int \frac{dx}{f(x)} = \int Ae^{-\frac{E}{RT}} dt$, 代入 λ , 并令 $a = E/RT$, 则

$$\int \frac{dx}{f(x)} = F(x) = \frac{AE}{\lambda R} P(a), \ln F(x) - \ln P(a) = \ln \frac{AE}{\lambda R},$$

$$P(a) = \frac{e^{-a}}{a} + \int \frac{e^{-a}}{a} da, \int \frac{e^{-a}}{a} da = \ln a - a + \frac{a^2}{2 \times 2!} - \frac{a^3}{3 \times 3!} \dots$$

取第一近似表示,则 $\ln P(a)$ 是 $1/T$ 的线性函数.因此 $\ln F(x)$ 也必然是 $1/T$ 的线性函数.

2.2 实验结果分析

(1) 从 TG 曲线可以看出,煤氧化燃烧过程可分为 3 个阶段:升温失水失重阶段、升温增重氧化阶段、升温燃烧失重阶段. DSC 曲线表明,在失水失重阶段中,从 25 ~ 60 °C 为吸热反应,之后为放热反应,到约 400 °C 之后为吸热反应,如图 1 所示.在煤的自然

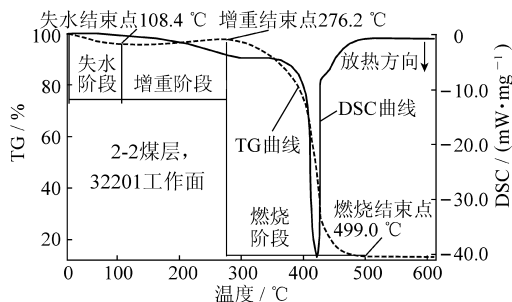


图 1 补连塔煤矿煤样热重程序升温条件下煤氧化燃烧过程

Fig. 1 The oxidation combustion process of coal sample in Bulianta mine under TG - DSC procedural calefactive condition

过程中,一般在 25 ~ 60 ℃ 要吸收热量,所吸收热量的来源是煤与氧发生物理化学吸附的吸附热。

(2) 由热重曲线可以看出,煤体温度从 25 ~ 108 ℃ 为失水阶段,从 108 ~ 276 ℃ 为氧化增重阶段,276 ℃ 以后为着火燃烧阶段。在失水结束后的增重阶段,经过失水干燥后的煤大量吸附氧气,并发生复杂的化学反应,生成过渡中间体络合物,表现在 TG 曲线上为增重。煤中的官能团发生氧化反应放出热量,从煤的结构和化学反应来看,标志着煤有机大分子中稠环芳香体系周围的烷基侧链、含氧官能团、桥键及其它小分子开始断裂或分解,并生成新的中间过渡络合物。从增重转为失重的拐点温度为煤的着火温度,本文定义增重阶段所对应的活化能为着火活化能。

(3) 从加热失重到失重结束转为增重阶段的温度为失水温度结束点,从增重阶段转为失重阶段的温度为着火温度。神东矿区实验煤样的着火与失水温度结束点见表 1。

(4) 当温度继续升高,约在 400 ℃,样品在 DSC 曲线上出现了第 1 个放热峰,此峰点对应温度反映了挥发物的最大燃烧温度,从放热转为吸热,从而也指示着煤焦的开始燃烧。

2.3 煤自燃倾向性分类新方法

根据化学反应动力学原理,对煤燃烧

过程的失水活化能、着火活化能和燃烧活化能求解。以补连塔矿 2-2 煤层 32201 工作面煤样在热重分析仪燃烧 25 ~ 600 ℃ 为例,应用化学反应动力学方程,神东矿区煤样的失水活化能、着火活化能和燃烧活化能。补连塔矿 2-2 煤层 32201 工作面煤样失水活化能如图 2(a) 所示,失水阶段燃烧动力学参数拟合方程 $Y = -0.00113 - 3894.46745X$,相关度为 0.97363, $E = 32.38$ 。煤样着火活化能如图 2(b) 所示,着火阶段燃烧动力学参数拟合方程 $Y = 7.60889 - 9683.3671X$,相关度为 0.97388, $E = 80.51$ 。煤样燃烧活化能如图 2(c) 所示,煤样着火阶段燃烧动力学参数拟合方程 $Y = 8.36271 - 14675.10262X$,相关度为 0.97465, $E = 122.01$ 。

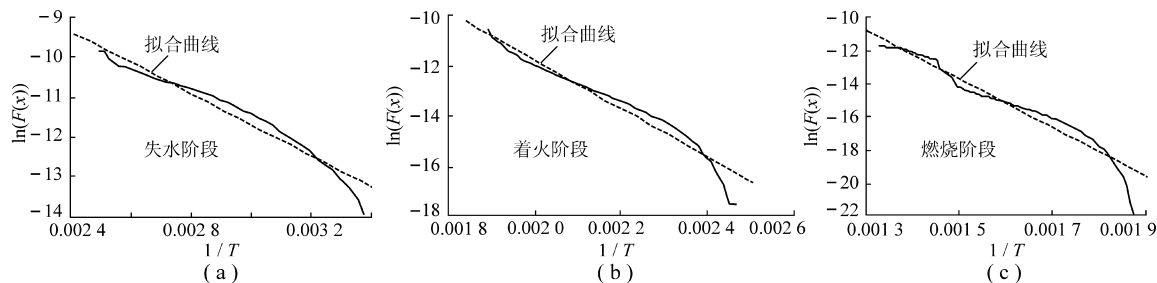


图2 补连塔矿煤样失水阶段 $\ln(F(x))$ 与 $1/T$ 关系

Fig. 2 The Relationship of $\ln(F(x))$ and $1/T$ for coal sample evaporated phase in Bulianta mine

煤在燃烧过程中,以着火活化能为煤的自燃倾向性分类指标,能够揭示煤炭自燃的本质。分析实验数据,并与神东矿区已鉴定自燃倾向性资料对比,着火活化能越小,煤样越容易自燃;着火活化能越大,煤样越不易自燃。神东矿区实验煤样的以活化能为指标的煤的自燃倾向性分类,见表 2。

3 结 论

煤氧化燃烧过程可分为 3 个阶段,失水失重阶段、增重氧化阶段、燃烧失重阶段。3 个阶段对应的活

表1 神东矿区试验煤样着火阶段与失水阶段结束点温度

Table 1 The temperature at end point of evaporated phase and ignition phase of the coal samples of Shendong mining

矿名	采样地点	失水温度结束点/℃	着火温度/℃
补连塔矿	2-2 煤层, 32201 工作面	126.6	254.8
	1-2 煤层, 31301 工作面	133.4	266.0
大柳塔矿	2-2 煤层, 12607 工作面	123.3	262.9
	2-2 煤层, 12304 工作面	126.2	258.6
哈拉沟矿	2-2 煤层, 02104 工作面	140.8	256.1
活鸡兔矿	1-2 煤层, 21202 工作面	125.5	264.2
	1-2 煤层, 12301 工作面	118.2	267.0
上湾矿	1-2 煤层, 51104L 工作面	120.9	275.3
	1-2 煤层, 51102 工作面	121.4	261.3
榆家梁矿	5-2 煤层, 45202 工作面	110.7	275.2
	4-2 煤层, 44201 工作面	114.6	272.2
	5-2 煤层, 45108 工作面	119.4	277.7

表 2 神东矿区实验煤样自燃倾向性分类

Table 2 The classifying of the coal samples spontaneous combustion tendency of Shendong mining

矿 名	采样地点	温度/℃	活化能 / (kJ · mol ⁻¹)	相关度	按吸氧量自燃 倾向性鉴定	按着火活化能确 定自燃倾向性
补连塔矿	2-2 煤, 32201 工作面	25.0 ~ 126.8	32.38	0.973 63	I 类容易自燃	$E = 80.51$
		126.8 ~ 254.8	80.51	0.973 88		
		254.8 ~ 600.0	122.01	0.974 65		
	1-2 煤, 31301 工作面	25.0 ~ 133.4	31.85	0.979 44	I 类容易自燃	$E = 76.35$
		133.4 ~ 266.0	76.35	0.989 87		
		266.0 ~ 600.0	124.34	0.974 35		
大柳塔矿	2-2 煤, 12607 工作面	25.0 ~ 123.3	28.85	0.982 09	I 类容易自燃	$E = 75.56$
		123.3 ~ 262.9	75.56	0.984 53		
		262.9 ~ 600.0	121.81	0.972 13		
	2-2 煤, 12304 工作面	25.0 ~ 126.2	28.19	0.986 36	I 类容易自燃	$E = 76.56$
		126.2 ~ 258.6	76.56	0.986 12		
		258.6 ~ 600.0	118.95	0.970 66		
哈拉沟矿	2-2 煤, 02104 工作面	25.0 ~ 140.8	25.09	0.987 29	I 类容易自燃	$E = 97.89$
		140.8 ~ 256.1	97.89	0.972 27		
		256.1 ~ 600.0	120.15	0.969 17		
	1-2 煤, 21202 工作面	25.0 ~ 125.5	26.96	0.986 58	I 类容易自燃	$E = 77.25$
		125.5 ~ 264.2	77.25	0.976 09		
		264.2 ~ 600.0	121.21	0.968 26		
活鸡兔矿	1-2 煤, 12301 工作面	25.0 ~ 118.2	27.37	0.981 88	I 类容易自燃	$E = 77.57$
		118.2 ~ 267.0	77.57	0.908 86		
		267.0 ~ 600.0	119.70	0.977 71		
	1-2 煤, 51104L 工作面	25.0 ~ 120.9	30.31	0.980 59	II 类容易自燃	$E = 67.61$
		120.9 ~ 275.3	67.61	0.977 76		
		275.3 ~ 600.0	134.46	0.977 39		
上湾矿	1-2 煤, 51102 工作面	25.0 ~ 121.4	29.29	0.977 34	II 类容易自燃	$E = 85.76$
		121.4 ~ 261.3	85.76	0.900 44		
		261.3 ~ 600.0	122.33	0.959 04		
	5-2 煤, 45202 工作面	25.0 ~ 110.7	32.42	0.987 90	II 类容易自燃	$E = 62.48$
		110.7 ~ 275.2	62.48	0.975 39		
		275.2 ~ 600.0	105.16	0.976 29		
榆家梁矿	4-2 煤, 44201 工作面	25.0 ~ 114.6	32.14	0.988 60	II 类容易自燃	$E = 64.05$
		114.6 ~ 272.2	64.05	0.971 33		
		272.2 ~ 600.0	111.20	0.968 47		
	5-2 煤, 45108 工作面	25.0 ~ 119.4	28.49	0.991 85	II 类容易自燃	$E = 64.67$
		119.4 ~ 277.7	64.67	0.971 29		
		277.7 ~ 600.0	107.40	0.970 28		

化能分别为：失水活化能、着火活化能和燃烧活化能。着火活化能是指从增重开始到增重结束转为失重的拐点处阶段的活化能。以着火活化能为煤的自燃倾向性分类指标，能够揭示煤炭自燃的本质，是一种科学的分类方法。着火活化能越小煤样越容易自燃，着火活化能越大煤样越不易自燃。

参考文献：

- [1] 罗海珠, 梁运涛. 煤自然发火预测预报技术的现状与展望 [J]. 中国安全科学学报, 2003, 13 (3): 76 ~ 78.
- [2] 谢克昌. 煤的结构与反应性 [M]. 北京: 科学技术出版社, 2002.
- [3] 王继仁, 邓存宝, 洪 林, 等. 薄基岩浅埋煤层自然发火机理及综合防治研究 [R]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2001.