

MEIKUANG WASI JIANCE XINJISHU



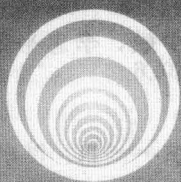
董 川 双少敏 李忠平 等编著

煤矿瓦斯 监测新技术



化学工业出版社

MEIKUANG WASI JIANCE XINJISHU



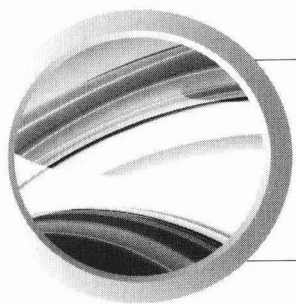
董 川 双少敏 李忠平 等编著

煤矿瓦斯 监测新技术



化学工业出版社

· 北 京 ·



前言

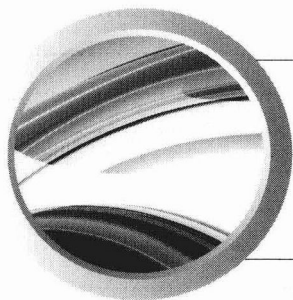
经济发展, 社会进步, 始终离不开充足的能源。煤炭虽然不是一种清洁能源, 但在各种新型清洁能源尚难以充分满足需要的今天, 其在各种能源中的地位仍然是举足轻重的。但是, 煤矿生产环境恶劣, 重大灾害、事故时有发生, 其中以瓦斯灾害最为严重, 造成大量人身伤亡和巨大的财产损失, 被称为煤矿安全生产的“头号杀手”, 是我国矿业发展亟待解决的重大课题。国家一直把瓦斯治理作为煤矿安全生产的重点。煤矿生产管理部门对煤矿瓦斯监测非常重视, 并成为煤矿是否可以生产的必要条件, 研究和开发新型传感器和瓦斯监测技术日益受到广泛重视。

2005 年, 为发挥国家自然科学基金的导向和协调作用, 结合我国当前迫切需要解决的煤炭安全生产中的关键科学问题, 国家自然科学基金委员会通过学科交叉, 组织了一批重点项目以推动煤矿安全生产的新方法、新技术研究。四年来, 山西大学董川教授课题组在煤矿瓦斯传感技术和预警信息系统基础理论与关键技术方面开展了深入和系统的研究并获得了一些重要成果。在此基础上, 结合我国煤矿瓦斯治理方面的综合技术编写了本书。

本书主要介绍了煤矿瓦斯的产生、形成等过程和性质, 重点总结了在煤矿瓦斯监测技术等方面的最新成果和进展, 特别是编入了作者所在课题组近几年关于瓦斯监测方法的部分研究成果, 主要介绍了煤矿瓦斯的形成、性质及其各种监测新技术的研发工作。其中, 第 1、2 章由李忠平博士编写; 第 3、7 章由乔洁博士编写; 第 4 章由双少敏教授编写; 第 5 章由张彦博士编写; 第 6 章由胡婷婷博士编写。全书由董川教授负责统一编排策划和组织指导。最后, 还要感谢山西大学环境科学与工程研究中心瓦斯传感器研究课题组全体成员多年来在瓦斯传感器研究和应用、超分子化合物合成和应用等研究领域做出的不懈努力, 感谢国家自然科学基金委员会和瓦斯重点项目群其他成员单位对编著者开展瓦斯监测传感技术与热力学预警系统研究工作给予的大力支持和帮助。

由于编者时间有限, 书中疏漏之处在所难免, 特别是瓦斯监测新技术研究领域相当广泛, 本书只能部分重点介绍瓦斯监测新技术原理、应用及相关知识, 敬请广大读者见谅。

编著者
2010 年 4 月



目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 瓦斯气体简介	1
1.2 矿井瓦斯气体的产生过程	2
1.2.1 矿井瓦斯的生成	2
1.2.2 矿井瓦斯的性质	3
1.2.3 矿井瓦斯的的存在状态	3
1.2.4 矿井瓦斯的爆炸	3
1.3 瓦斯气体的物理性质	4
1.3.1 甲烷的分子结构	4
1.3.2 甲烷的一般性质	4
1.3.3 甲烷运输注意事项	6
1.4 瓦斯气体的化学性质	6
1.4.1 甲烷的稳定性	6
1.4.2 甲烷的取代反应	6
1.4.3 甲烷的氧化反应	7
1.4.4 甲烷的裂解	8
1.5 矿井瓦斯气体的利用现状	8
1.5.1 国外矿井瓦斯利用状况	9
1.5.2 国内矿井瓦斯利用现状	9
1.5.3 矿井瓦斯开发存在的问题	14
参考文献	15
第 2 章 瓦斯传感器的发展	16
2.1 载体催化元件的检测机理和发展现状	16
2.1.1 载体催化元件的检测机理	16
2.1.2 载体催化元件的发展现状	17
2.1.3 载体催化元件的缺陷	18

2.2 氧化物半导体气敏传感器的检测机理和发展现状	19
2.2.1 氧化物半导体气敏传感器的检测机理	19
2.2.2 氧化物半导体气敏传感器的发展现状	20
2.3 红外光谱法检测瓦斯传感器	22
2.3.1 红外瓦斯传感器的原理	22
2.3.2 红外瓦斯传感器的应用现状	23
2.4 光干涉型瓦斯传感器	23
2.4.1 光干涉型瓦斯传感器的原理	23
2.4.2 光干涉型瓦斯传感器的特点	24
2.5 吸收型光纤瓦斯传感器的发展现状	24
2.5.1 光纤瓦斯传感器概念	24
2.5.2 光纤瓦斯传感器分类	25
2.5.3 光纤瓦斯传感器的应用	25
2.6 模式滤光光纤瓦斯传感器	25
2.6.1 模式滤光光纤瓦斯传感器的原理	25
2.6.2 模式滤光光纤瓦斯传感器的研制	25
2.7 电化学瓦斯传感器	26
2.7.1 直接电化学瓦斯传感器	26
2.7.2 间接电化学瓦斯传感器	26
2.8 其他瓦斯传感器的发展现状	28
2.8.1 纳米气敏瓦斯传感器	28
2.8.2 纳米修饰电极瓦斯传感器	28
参考文献	29

第3章 电化学检测瓦斯新技术	31
3.1 电化学技术的发展	31
3.1.1 引言	31
3.1.2 研究进展	31
3.2 甲烷在氢氧化镍修饰镍电极上的电化学行为研究	33
3.2.1 引言	33
3.2.2 镍金属作为电极的电化学行为研究	34
3.2.3 甲烷在修饰电极上的电化学行为	35
3.2.4 小结	37
3.3 甲烷在碳纳米管复合膜修饰镍电极上的电化学行为研究	37
3.3.1 引言	37
3.3.2 碳纳米管复合膜修饰镍电极的透射电镜图	38
3.3.3 修饰电极对甲烷的响应	38
3.3.4 甲烷在碳纳米管复合膜修饰镍电极上的定量分析	40

3.3.5 小结	40
3.4 粗糙钯电极电氧化甲烷	41
3.4.1 引言	41
3.4.2 钯电极的制备和表征	41
3.4.3 甲烷在钯电极上的电化学行为研究	43
3.4.4 小结	47
3.5 甲烷在修饰金电极上的电氧化行为研究	48
3.5.1 引言	48
3.5.2 修饰金电极的制备和表征	49
3.5.3 甲烷在修饰金电极上的电催化氧化	53
3.5.4 小结	54
3.6 烷基胺-钯纳米的合成及其响应甲烷的研究	54
3.6.1 引言	54
3.6.2 钯纳米粒子的合成与表征	55
3.6.3 钯纳米粒子修饰钯电极的制备	61
3.6.4 甲烷在钯纳米修饰电极上的电催化氧化研究	61
3.6.5 小结	65
3.7 钯-多壁碳纳米管纳米复合物制备及甲烷传感器的研制	65
3.7.1 引言	65
3.7.2 MWCNT—NH ₂ /PdNPs 纳米复合物的合成与表征	66
3.7.3 甲烷气体传感器构建及对甲烷的检测分析	69
3.7.4 小结	74
3.8 钯-富勒烯纳米复合物的制备及其对甲烷的电催化研究	74
3.8.1 引言	74
3.8.2 富勒烯 [C ₆₀] 表面的 PdNPs 沉积及表征	75
3.8.3 甲烷检测及稳定性研究	77
3.8.4 小结	78
3.9 离子液体稳定钯纳米粒子的合成及电化学催化氧化甲烷	78
3.9.1 引言	78
3.9.2 离子液体及复合物的合成与表征	80
3.9.3 钯纳米修饰电极对甲烷气体的响应	82
3.9.4 小结	83
参考文献	83
第4章 模式滤光瓦斯传感器	88
4.1 光化学传感器	88
4.1.1 光化学传感器的概念	88
4.1.2 光化学传感器的现状	88

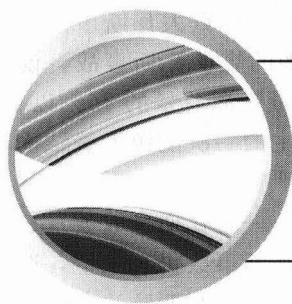
4.2 模式滤光传感器	89
4.2.1 光纤化学传感器的工作原理、分类及优点	89
4.2.2 光纤化学传感器的研究进展	90
4.3 模式滤光瓦斯传感器	94
4.3.1 原理	94
4.3.2 光纤和毛细管处理	95
4.3.3 检测甲烷的方法	96
4.3.4 装置测试	96
4.3.5 传感器检测性能分析	99
4.3.6 干扰测定	100
4.3.7 样品分析	101
参考文献	101
第5章 微生物瓦斯传感器的研究	104
5.1 引言	104
5.1.1 甲烷的生物氧化	104
5.1.2 甲烷氧化菌	106
5.1.3 甲烷氧化菌的特征酶	106
5.1.4 微生物技术在瓦斯治理中的应用	108
5.2 微生物的培养	109
5.2.1 试剂和培养基的配制	109
5.2.2 细菌的培养及鉴定	109
5.2.3 菌株利用甲烷能力的测定	116
5.2.4 培养条件的优化	117
5.2.5 甲烷氧化细菌菌体大小的测定	118
5.3 微生物瓦斯传感系统的组装	119
5.3.1 PVA-硼酸交联法固定甲烷氧化细菌	119
5.3.2 微生物瓦斯传感系统的组装及测定	119
5.4 微生物瓦斯传感器性能分析	120
5.4.1 原理	120
5.4.2 微生物瓦斯传感系统的响应行为	121
5.4.3 影响因素的考察	121
5.4.4 微生物瓦斯传感器的分析特性	122
5.4.5 稳定性研究	122
参考文献	123
第6章 瓦斯爆炸的化学热力学预警研究	125
6.1 瓦斯爆炸的概念	126

6.1.1	爆炸的概念	126
6.1.2	瓦斯爆炸的概念	126
6.2	瓦斯爆炸特征及其机理	126
6.2.1	瓦斯爆炸特征	126
6.2.2	瓦斯爆炸的机理	128
6.3	瓦斯爆炸极限的热力学计算	129
6.3.1	瓦斯爆炸极限的定义	129
6.3.2	瓦斯爆炸极限的计算	130
6.3.3	瓦斯爆炸极限的热力学计算	130
6.3.4	瓦斯爆炸极限的计算结果	133
6.3.5	多组分可燃混合气体爆炸极限的估算	133
6.4	瓦斯爆炸极限的影响因素	133
6.4.1	原始温度	133
6.4.2	氧含量	134
6.4.3	惰性介质	134
6.4.4	原始压力	134
6.4.5	点火能量	134
6.4.6	其他可燃性气体	135
6.4.7	煤尘	135
6.5	煤尘对瓦斯爆炸影响的量子化学研究	135
6.5.1	煤尘爆炸的概念	135
6.5.2	煤尘的化学结构模型	135
6.6	不同浓度甲烷爆炸后高温高压的热力学计算	137
6.6.1	计算方程	137
6.6.2	计算结果	139
6.7	瓦斯爆炸化学热力学预警理论体系	139
6.7.1	预警的定义和目的	139
6.7.2	煤矿瓦斯预警系统研究现状	139
6.7.3	甲烷爆炸热力学预警系统设计思路	140
	参考文献	141

第7章 穴番类化合物与甲烷的相互作用研究

7.1	引言	143
7.2	CTV 类化合物概述	144
7.2.1	CTV 类化合物的结构	144
7.2.2	CTV 类化合物的合成	145
7.2.3	CTV 类化合物的超分子化学	146
7.2.4	穴番系列化合物概述	147

7.3 穴番-A 与甲烷气体的相互作用	150
7.3.1 引言	150
7.3.2 穴番-A 的合成	151
7.3.3 穴番-A 荧光薄膜制备及优化	152
7.3.4 穴番-A 的薄膜荧光光谱图	152
7.3.5 标准曲线的绘制	153
7.3.6 未知浓度甲烷气体的检测	153
7.3.7 小结	154
7.4 甲烷与穴番-A 化合物之间的相互作用	154
7.4.1 引言	154
7.4.2 穴番-A 的核磁表征	155
7.4.3 修饰电极的制备	155
7.4.4 穴番-A 与甲烷的作用	156
7.4.5 小结	157
7.5 穴番-E 化合物的合成及光谱表征	157
7.5.1 穴番-E 的合成路线	158
7.5.2 ^1H NMR 谱图解析	158
7.5.3 穴番-E 的紫外吸收光谱表征	158
7.5.4 穴番-E 的荧光光谱表征	159
7.5.5 小结	160
参考文献	160



第 1 章 绪 论

1.1 瓦斯气体简介

瓦斯气体的主要成分是烷烃，是无色、无味、无嗅、可燃的气体，其中甲烷占绝大多数，另有少量的乙烷、丙烷和丁烷，此外一般还含有硫化氢、二氧化碳、氮气和水汽，以及微量的惰性气体，如氦气、氩气等。在标准状况下，甲烷至丁烷以气体状态存在，戊烷以上为液体。甲烷是易燃、易爆气体，是天然气、沼气和多种液体燃料的主要成分，是重要的工业原料和日常生活的燃气，在大气中爆炸的下限为 5.3%，上限为 16%，遇明火或者温度 650~750℃，就会引起爆炸，浓度达 9.5% 爆炸威力最大。当浓度大于 16% 时，燃烧不爆炸。主要由煤体或者腐烂植物产生，存在状态主要为吸附式和游离式。瓦斯事故是煤矿安全生产的主要威胁之一。瓦斯有四大危害：一是可以燃烧，引起矿井火灾；二是会爆炸，导致矿毁人亡；三是浓度过高时会导致人员缺氧窒息，甚至死亡；四是会发生煤（岩）与瓦斯突出，摧毁、堵塞巷道，甚至引起人员窒息死亡、瓦斯爆炸。

全国现有各类煤矿约 2.8 万处，其中 45 户安全重点监控企业有 414 处，其他国有重点煤矿 322 处；地方国有煤矿 2176 处；乡镇煤矿 2.45 万处。瓦斯爆炸一直是困扰采矿业的重大难题，造成重大伤亡、巨大损失的事故屡有发生。煤矿中瓦斯的主要成分是甲烷，约占 83%~89%。瓦斯是煤矿自然灾害的重要根源。瓦斯事故已占全国煤矿重大事故总数的 70% 以上。

新中国成立以来，全国经历了两次百人以上特别重大煤矿事故的集中爆发期。第一次是在 1960~1961 年，全国共发生 5 起百人以上煤矿事故，其中 4 起是瓦斯事故。第二次是在 2004~2005 年，全国共发生 6 起百人以上煤矿事故，其中 5 起是瓦斯事故。2001~2005 年，煤矿瓦斯事故平均每年死亡 2173 人。2006~2008 年，分别降至 1319 人、1084 人和 778 人。2008 年与 2005 年相比，煤矿瓦斯事故下降 56%，死亡人数减少 64%，瓦斯抽采量增加 130%，利用量增加 160%。

2009 年 1~10 月，全国煤矿瓦斯事故死亡 551 人，同比减少 155 人，下降了 22%。但特别重大瓦斯事故没有得到有效控制，2009 年共发生了山西焦煤屯兰“2·22”特别重大瓦斯爆炸事故、重庆松藻同华煤矿“5·30”特别重大瓦斯突出事



故、“9·8”河南平顶山新华四矿特别重大瓦斯爆炸事故、“11·21”黑龙江鹤岗新兴煤矿特别重大瓦斯爆炸事故共4起一次死亡30人以上的特别重大瓦斯事故，特别是黑龙江新兴煤矿事故是2006年以来一次死亡人数最多的煤矿瓦斯事故，说明煤矿瓦斯防治工作基础极不牢固。中国煤炭资源占化石能量资源总量的96%以上，远远大于石油和天然气资源，这一条件决定了中国以煤为主的一次能源消费结构在未来相当长一段时间内难以改变，煤矿瓦斯防治形势依然严峻。

分析我国煤矿瓦斯防治工作的形势，呈现出三大特点。一是瓦斯事故数量、死亡人数逐年下降，这是大趋势，但有波折，有反复，重大瓦斯事故仍有发生，造成不好的社会影响。二是瓦斯防治工作发展不平衡。目前煤矿企业瓦斯防治大致可分为三类。第一类是以淮南、松藻煤矿等为代表的，已实现瓦斯抽采和区域性防突为主，开始进入主动防治阶段，瓦斯治理理念和技术先进，管理规范，但这类煤矿数量较少。第二类是以国有煤矿为主体，瓦斯防治以风排为主、抽采为辅，还处在被动治理阶段。第三类是小煤矿和极少数国有煤矿，基本上没有抽采瓦斯，还处在瓦斯的排放通过吹风来实现的低级阶段。三是煤层气利用还处在起步阶段。这与我国丰富的煤层气资源储量极不相称，煤层气利用率仅30%，大量煤层气被排向大气，既浪费能源，又污染环境。

形成这种状况有客观因素，但更多的还在主观方面。从客观条件上分析，我国瓦斯地质条件复杂，国有煤矿中，高瓦斯和煤与突出矿井占一半左右。整体生产力水平偏低，生产矿点多、小煤矿多，装备水平和生产工艺落后。安全欠账多，国有煤炭企业社会包袱重，很多国有老煤矿技术装备落后，难以应对开采深度增加带来的挑战；小煤矿安全投入严重不足，安全设施不健全。瓦斯防治技术仍有待突破，特别是煤与瓦斯突出的机理和规律还有待进一步探索，现有的抽采技术还不能满足现场要求。

从主观因素上分析。部分煤矿瓦斯防治认识不到位，瓦斯治理理念落后，管理标准不高，对先抽后采的要求重视不够，落实不到位，重治理轻预防，重风排轻抽采，重检查轻整改。瓦斯利用系统不配套，除山西省外，其他省区开采出的煤层气没有外输管道，都是自采自用，大部分排空。政策措施落实不到位。现有的瓦斯防治法律和政策还不够系统、不够完善。大部分省区瓦斯发电上网难，上网加价政策没有落实到位。煤炭和煤层气矿权重叠问题严重，协调解决难度大。有些省区煤层气民用价格未放开，普遍比同热值天然气价格低。

1.2 矿井瓦斯气体的产生过程

1.2.1 矿井瓦斯的生成

矿井瓦斯是成煤过程中的一种伴生气体，是指矿井中主要由煤层气构成的以甲烷为主的有毒、有害气体的总称，包括甲烷、二氧化碳、氮气，还有少量乙烷、氢



气、一氧化碳、硫化氢和二氧化硫等，有时单指甲烷。矿井瓦斯来自煤层和煤系地层，它的形成经历了两个不同的造气时期：从植物遗体到形成泥炭的生物化学造气时期和从褐煤、烟煤到无烟煤的变质作用造气时期，产生了大量瓦斯。由于在生化作用造气时期泥炭的埋藏较浅，覆盖物的胶结固化也不好，因此生成的气体通过渗透和扩散很容易排放到大气中，只有少部分还保存在煤层中。

1.2.2 矿井瓦斯的性质

瓦斯是一种无色、无味的气体，它的密度比空气约小一半，易积聚在巷道的上部，难溶于水，扩散性强，会从高浓度区向低浓度区扩散。瓦斯无毒性，但空气中瓦斯浓度的增高会导致氧浓度的降低，当空气中瓦斯浓度为 57% 时氧浓度降至 9%，人会缺氧窒息。瓦斯在空气中达到一定浓度后遇到高温热源能燃烧和爆炸，会造成人员死亡。

1.2.3 矿井瓦斯的的存在状态

瓦斯在煤体中的存在状态有两种：一种称为游离状态；另一种称为吸附状态。游离状态也称自由状态，即瓦斯以自由气体的状态存在于煤体的裂隙和孔隙中。游离瓦斯能自由运动并呈现出压力，其量的大小与储存空间的容积和瓦斯压力成正比，与瓦斯温度成反比。吸附状态又可分为吸着状态和吸收状态。吸着状态是在煤的孔隙表面的碳分子对瓦斯的碳氢分子有很大的吸引力，使大量瓦斯分子被吸着于煤的微孔表面上形成的一个薄层。吸收状态是瓦斯分子在较高的瓦斯压力作用下，渗入煤体胶粒结构中，与煤体紧密结合在一起，如同气体溶于液体的状态。吸附状态瓦斯量的大小，与煤的性质、孔隙结构特点以及瓦斯温度、压力有关。

在煤层中生成水合物所需瓦斯来源于煤层本身和围岩及煤系地层。煤岩中既有在沉积成煤过程中形成的原生孔隙，又有成煤后受构造破坏所形成的次生孔隙，其孔隙类型和连通程度变化很大，它们互相组合形成裂隙性多孔介质，为瓦斯的储存和运移提供了空间和通道。当温度和压力条件适合时可生成瓦斯水合物，随着瓦斯水合物的生成，消耗大量瓦斯，导致该处的瓦斯压力下降，周围区域的瓦斯在压力梯度的驱动下将向瓦斯水合物生成区域运移，而且煤与瓦斯突出煤层的瓦斯含量高和瓦斯压力梯度大，因此生成水合物有充足的气源供应。另外，Buffett 等的研究表明，在天然多孔介质中的溶解气体生成水合物要比在气-液两相环境中容易，在多孔介质中溶解气体含量比水合物在游离气中生成时所达到的气体峰值含量低 40% 的情况下，仍然能够在水溶液中生成水合物。

1.2.4 矿井瓦斯的爆炸

矿井瓦斯爆炸是一种热-链式反应，也称链锁反应。当爆炸混合物吸收一定能量后，反应分子的链断裂，分解成两个或两个以上的自由基。这类游离基具有很大的化学活性，成为反应连续进行的活化中心。随着自由基的不断增多，化学反应速



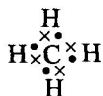
率也越来越快,最后就可以发展为燃烧或爆炸式的氧化反应。所以,瓦斯爆炸就其本质来说,是一定浓度的甲烷和空气中的氧气在一定温度作用下产生的激烈氧化反应。瓦斯爆炸产生的高温高压,促使爆源附近的气体以极大的速度向外冲击,造成人员伤亡,破坏巷道和器材设施,扬起大量煤尘并使之参与爆炸,产生更大的破坏力。另外,爆炸后生成大量的有毒有害气体,造成人员中毒死亡。

1.3 瓦斯气体的物理性质

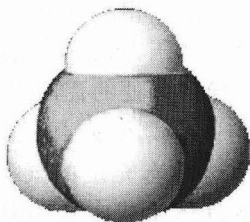
矿井瓦斯是井下有害气体的总称。古代植物在成煤过程中,经厌氧微生物作用,植物的纤维质分解产生大量瓦斯。此后,在煤的碳化变质过程中,随着煤的化学成分和结构的变化,继续有瓦斯不断生成,以吸附或游离状态储存在煤层及邻近岩层之中。在长期的地质年代里,由于沼气的密度小,扩散能力强,地层又具有一定的透气性,以及地层的隆起、侵蚀,大部分瓦斯都已逸散到大气中去,只有小部分至今还被储存。随着井下采煤过程的进行,会不断地从煤和围岩中涌出,其主要成分是甲烷(CH_4)、二氧化碳(CO_2)、一氧化碳(CO)、硫化氢(H_2S)、乙烯(C_2H_4)、乙烷(C_2H_6)、氢气(H_2)、二氧化硫(SO_2)等。由于甲烷(CH_4)占90%以上,因此瓦斯一般就是指甲烷(CH_4)。

1.3.1 甲烷的分子结构

甲烷的化学式为 CH_4 ,其电子式如下:



甲烷分子的比例模型如下:



甲烷分子的结构是正四面体结构,碳原子位于正四面体的中心,4个氢原子分别位于正四面体的4个顶点上(键角是 $109^\circ 28'$)。

1.3.2 甲烷的一般性质

甲烷是池沼底部产生的沼气和煤矿的坑道所产生的气体的主要成分。这些甲烷都是在隔绝空气的情况下,由植物残体经过微生物发酵的作用而生成的。甲烷是无色、无味的气体,微溶于水,溶于醇、乙醚。密度(标准状况)0.7167g/L,沸点



-161.5°C ，熔点 -182.48°C 。燃烧热 889.5kJ/mol ，临界温度 -82.6°C ，临界压力 4.59MPa 。闪点 -188°C ，引燃温度 538°C （表 1-1）。

甲烷（methane）是最简单的烷烃，也是有机物中最简单的稳定化合物。植物在没有空气的条件下腐烂以及一些复杂分子经过断裂最终会生成甲烷。天然气的主要成分是甲烷，分子式为 CH_4 ，结构式为 $\text{H}-\text{CH}_3$ ，相对分子质量为 16.04。

表 1-1 甲烷的一般物理性质

性 质	数 据
相对分子质量	16.04
摩尔体积(标准状态)/(L/mol)	22.38
密度(101.32kPa 和 0°C)/(kg/m ³)	0.7167
沸点	
温度/K	111.75
汽化热/(kJ/kg)	509.74
气体密度/(kg/m ³)	1.8
液体密度/(kg/m ³)	426
临界点	
温度/K	190.7
压力/MPa	4.64
密度/(kg/m ³)	160.4
三相点	
温度/K	90.6
压力/MPa	11.65
固体密度/(kg/m ³)	—
液体密度/(kg/m ³)	450.7
熔点	
温度/K	90.65
熔解热/(kJ/kg)	58.19
比热容(101.32kPa, 15.6°C)/[kJ/(kg · K)]	
c_p	2.202
c_v	1.675
热导率(101.32kPa 和 0°C)/[W/(m · K)]	0.030
气液体积比	591
表面张力(103K)/(mN/m)	15.8
黏度(101.32kPa 和 0°C)/ $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$	10.3
偶极矩/C · m	0
辛烷值(RON)	—
生成焓(气体, 25°C)/(kJ/mol)	-74.898
熵(气体, 25°C)/[J/(mol · K)]	186.313
生成自由能(气体, 25°C)/(kJ/mol)	-50.828
燃烧热/(kJ/m ³)	35877
闪点/K	85
自燃温度(空气中, 101.3kPa)/K	811



1.3.3 甲烷运输注意事项

采用钢瓶运输时必须戴好钢瓶上的安全帽。钢瓶一般平放，应将瓶口朝同一方向，不可交叉；高度不得超过车辆的防护栏板，用三角木垫卡牢，防止滚动。运输时运输车辆应配备相应品种和数量的消防器材。装运该物品的车辆排气管必须配备阻火装置，禁止使用易产生火花的机械设备和工具装卸。严禁与氧化剂等混装混运。夏季应早晚运输，防止日光曝晒。中途停留时应远离火种、热源。公路运输时要按规定路线行驶，切勿在居民区和人口稠密区停留。铁路运输时要禁止溜放。

1.4 瓦斯气体的化学性质

矿井瓦斯由甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、二氧化碳、硫化氢等气体混合而成。甲烷在其中占主要部分，所以瓦斯气体的性质主要由甲烷决定。

甲烷是在闭塞的沼泽底部由植物腐烂分解生成，主要存在于沼泽、矿井等环境中。甲烷是最简单的烃类，分子式是 CH_4 ，又名甲基氢化物。在低浓度时无色、无味，在较高浓度时有类似氯仿的甜味。常温下甲烷是非常惰性的气体，具有很高的 C—H 键强度（438.8 kJ/mol）、高的电离能（12.5 eV）、低的质子亲和力（4.4 eV）、低的酸度（ $\text{pK}_a=48$ ），但是在高温、有催化剂存在时，也可以进行一些反应如氧化、卤化、热裂等。通过这样的反应在工业上用于生产化工原料，在这里甲烷大多数反应是自由基反应。

1.4.1 甲烷的稳定性

在通常情况下，甲烷的性质比较稳定，跟强酸、强碱或强氧化剂等一般不起反应，不能使酸性 KMnO_4 溶液和溴水褪色。虽然甲烷不能渗入皮肤，但是容易吸入身体，身体吸入的甲烷可以有效地置换氧气引起人窒息。吸入的量少时，人会感到头晕或者头痛，随着吸入量的增加，会伴随有恶心，吸入量较大时将会导致失去意识甚至死亡。当煤层温度为 2218°C 时，甲烷需要 3318 MPa 的压力才能生成水合物。溶液中表面活性剂的含量达到或超过临界胶束含量时，表面活性剂可促进水合物的生成，减少水合物生成的诱导时间。从试用过的表面活性剂来看，促进效果依次为吐温 40、吐温 80、十六烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、壬基酚醚。以瓦斯水合物生成实验来说，表面活性剂主要改变的是动力学特征，加入乙烷、丙烷、二氧化碳等气体改变的是热力学条件。

1.4.2 甲烷的取代反应

有机物分子里的某些原子或原子团被其他原子或原子团所代替的反应称为取代反应。在光照条件下，甲烷可以跟氯气发生取代反应。

对甲烷发生的取代反应需注意以下几点。

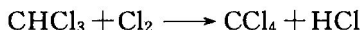
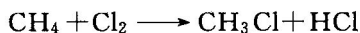


① 反应必须在光照条件下进行，参加反应的必须是氯气，不能是氯水。

② 反应后的产物有 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 ，因此一般得到的是混合物，不宜用于制备。

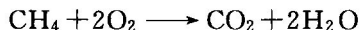
③ 反应产物中，常温时只有 CH_3Cl 是气体，其余三种均为液体；只有 CCl_4 是非极性分子，其余三种均为极性分子。四种产物均不溶于水。

甲烷与氯气在光照条件下发生反应，反应式如下：



1.4.3 甲烷的氧化反应

甲烷在空气和氧气中可以发生氧化反应，反应式如下：



甲烷易燃烧，燃烧时发出蓝色火焰。甲烷在点燃前必须验纯。如果点燃甲烷和氧气或空气的混合物，就会立即发生爆炸。

甲烷是优质气体燃料，热值为 882.0kJ/mol ，是一种清洁能源，其燃烧所产生的污染物约为石油的 $1/40$ ，煤的 $1/800$ ；也是制造合成气和许多化工产品的重要原料。

甲烷燃烧时火焰呈青白色。沼气、坑气、天然气的主要成分是甲烷。天然气中的甲烷经低温和加压液化，可以用特殊船舶越洋运输。点燃甲烷和空气的混合气会发生爆炸。甲烷在空气里的爆炸极限是 $5.0\% \sim 16.0\%$ （体积分数），在氧气里的爆炸极限是 $5.4\% \sim 59.2\%$ （体积分数）。另外，甲烷是引起温室效应导致全球变暖的第二大温室气体，由于人类的生产和生活的飞速变化，在过去的两百年中排放到大气中大量的二氧化碳和甲烷，同体积的甲烷对臭氧层的破坏作用是二氧化碳的 20 倍，所以甲烷的检测具有重要意义。

在煤矿里甲烷从煤岩裂缝中喷出。矿井瓦斯爆炸是一种热-链式反应（也称链锁反应）。当爆炸混合物吸收一定能量（通常是引火源给予的热能）后，反应分子的链即行断裂，离解成两个或两个以上的自由基（也称游离基）。这类游离基具有很大的化学活性，成为反应连续进行的活化中心。在适合条件下，每一个自由基又可以进一步分解，再产生两个或两个以上的自由基。这样循环不已，自由基越来越多，化学反应速率也越来越快，最后就可以发展为燃烧或爆炸式的氧化反应。所以，瓦斯爆炸就其本质来说，是一定浓度的甲烷和空气中的氧气在一定温度作用下产生的激烈氧化反应。

瓦斯爆炸产生的高温高压，促使爆炸源附近的气体以极快的速度向外冲击，造成人员伤亡，破坏巷道和器材设施，扬起大量煤尘并引发煤尘爆炸，产生更大的破坏力。另外，爆炸后生成大量的有害气体，造成人员中毒死亡。



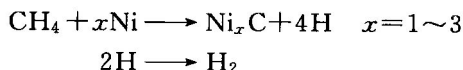
1.4.4 甲烷的裂解

隔绝空气加热到 1000℃ 以上, 甲烷发生分解, 制取炭黑和氢气。随着天然气资源探明储量的不断增加, 以及天然气制氢的技术优势, 天然气转化制氢成为当今的主要制氢方法之一。天然气的主要成分是甲烷, 通过甲烷制氢的方法有多种, 包括甲烷水蒸气重整制氢、甲烷部分氧化制氢、甲烷自热重整制氢、甲烷绝热催化裂解制氢等。其中甲烷水蒸气重整工艺较为成熟, 是目前工业应用最多的方法, 但其耗能高、生产成本低、设备投资大, 而且制氢过程中向大气排放大量的温室气体 CO, 同时需要经过一氧化碳变换、二氧化碳脱除以及甲烷化多个后续步骤方能得到纯度较高的氢气, 生产周期长。甲烷催化裂解制氢由于其耗能少, 产物氢气中不含 CO 而对环境不会有影响, 因而具有很好的前景, 而且其产物纯度较高, 可满足目前的燃料电池用能要求。

甲烷在高温情况下, 直接分解为碳和氢气。甲烷的高温分解实际并不是一个新的反应, 只是以前不是用在制氢而只是作为制备炭黑的方法。主要反应式如下:



催化剂在 CH₄ 裂解反应中起降低反应活化能、加快反应速率的作用。若上式反应使用的是 Ni 基催化剂, 则 CH₄ 催化裂解的机理可表示如下:



反应中由于 C—H 键非常稳定, 反应要求温度很高。在无催化剂条件下, 反应温度必须在 700℃ 以上才能保证反应进行。而要保证有较高产氢量, 要求反应温度在 1500℃ 以上。产生的碳以微粒形式存在, 主要的气态产物即是氢气。每反应 1mol 甲烷需能量 18kcal/mol CH₄, 即使考虑在 80% 的热效率情况下, 所需能量为 11.3kcal/mol H₂。为了降低反应温度, 一般采用加入催化剂的方法。

CH₄ 在 Ni 基催化剂上的解离是逐步进行的, 即通过逐渐解离为金属碳化物和氢, 半经验计算表明, 由于 CH₃ 物种中金属与吸附质之间相互作用力较弱, 高含氢量的 CH_x, 例如 CH₃ 比 CH₂、CH 更为活跃, 因此在金属活性位与载体之间迁移的物种主要为 CH₃, 即 H₂ 以及低含氢量的 C 物种主要由 CH₃ 产生, 这种解离机理能够解释大多数的实验现象。

1.5 矿井瓦斯气体的利用现状

煤矿瓦斯如不加以利用, 直接排放到大气中, 其温室效应约为 CO₂ 的 21 倍。据不完全统计, 2005 年我国煤田中排出的瓦斯达 130 多亿立方米 (折合纯 CH₄), 2006 年前 10 个月瓦斯利用率仅 23%, 利用量却不到 10 亿立方米, 其余部分均被

① 1cal=4.1840J。