

Mei Diwen Yanghua Ji Ziran Texing De Zonghe Shiyan Yanjiu

国家自

(003)资助

煤矿安

教育部重点实验室资助

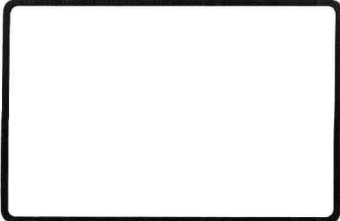
煤低温氧化及 自燃特性的综合实验研究

● 戴广龙 著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press



项目(50974003)资助

煤矿安全高效开采省部共建教育部重点实验室资助

煤低温氧化及自燃特性的 综合实验研究

戴广龙 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书通过开展煤低温氧化及自燃特性的综合实验,系统研究了煤低温氧化过程中的温度、气体浓度、升温速率、放热速率等宏观特性,同时也对煤的表面结构、孔隙特性、吸氧量、煤的官能团、微晶结构、自由基浓度等微观物理化学结构与煤自燃的关系进行了详细研究。研究成果对煤低温氧化发展过程的预测预报、制定有效的防灭火措施、减少防灭火工作的盲目性、保障煤矿安全生产具有重要的意义。

本书适合从事煤矿煤炭自然发火的煤矿工程技术人员、科技工作者及大专院校师生阅读使用。

图书在版编目(CIP)数据

煤低温氧化及自燃特性的综合实验研究/戴广龙著.

徐州:中国矿业大学出版社,2010.7

ISBN 978-7-5646-0706-7

I. ①煤… II. ①戴… III. ①煤—低温—氧化—实验—研究②煤—自燃—特性—实验—研究 IV. ①
TD75-33②TQ534-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第134567号

书 名 煤低温氧化及自燃特性的综合实验研究
著 者 戴广龙
责任编辑 李 敬 杨 廷
责任校对 孙 景
出版发行 中国矿业大学出版社
(江苏省徐州市解放南路 邮政编码 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
排 版 中国矿业大学出版社排版中心
印 刷 江苏淮阴新华印刷厂
经 销 新华书店
开 本 787×960 1/16 印张 9.5 字数 181 千字
版次印次 2010年7月第1版 2010年7月第1次印刷
定 价 21.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



内 容 摘 要

本书通过开展煤低温氧化及自燃特性的综合实验,系统研究了煤低温氧化过程中的温度、气体浓度、升温速率、放热速率等宏观特性,同时也对煤的表面结构、孔隙特性、吸氧量、煤的官能团、微晶结构、自由基浓度等微观物理化学结构与煤自燃的关系进行了详细研究。根据煤低温氧化的动力学和热力学理论,结合微观与宏观多参数的测试,建立了煤低温氧化动力学模型,提出了煤氧化过程中多标志气体的产生机理以及煤低温氧化过程中的低温吸氧蓄热、缓慢氧化和加速氧化的三个阶段,并得到了其特征规律和煤低温氧化过程中的气体生成量、氧气消耗量与煤温之间的指数关系,这为煤自燃过程的早期预测预报提供了科学根据;通过傅立叶红外光谱和 X 射线衍射分别对煤的官能团和微晶结构等化学结构在氧化过程中的变化进行了研究,建立了煤低温氧化过程中微观结构变化和宏观物理参数之间的有机联系,得到了煤低温氧化过程中化学结构变化规律;应用顺磁共振技术对煤的氧化过程中自由基浓度等参数进行了研究,提出了煤的自燃特性主要取决于煤氧化后自由基浓度相对增加速率而不是原煤中的自由基浓度的认识;应用热分析技术研究了褐煤、烟煤的低温氧化动力学特性,得到了煤低温氧化机理函数的变化规律;设计并自行研制了煤的低温氧化自热和参比氧化实验系统,对褐煤、烟煤和无烟煤自燃特性进行了对比研究,提出了将煤自燃临界温度与升温速率相结合的鉴定煤的自燃倾向性的方法,该方法测试简单,重复性好,能清楚地反映煤低温氧化过程的变化规律。研究成果对煤低温氧化发展过程的预测预报、制定有效的防灭火措施、减少防灭火工作的盲目性、保障煤矿安全生产具有重要的意义。

本书适合从事煤矿煤炭自然发火的煤矿工程技术人员、科技工作者及大专院校师生阅读使用。

关键词:煤;低温氧化;自燃;结构;化学动力学

研究类型:基础及应用研究

前 言

煤炭自燃引发的火灾是煤矿重大灾害之一。长期以来,人们对煤炭自燃机理和低温氧化做了大量的研究,但是,由于煤炭的自燃涉及物理化学、煤化学、分子化学、空气动力学、热力学和传热学,还涉及成煤环境、煤岩成分、成煤过程、开采方法和工艺等因素,导致煤炭自燃机理复杂,还有许多难题没有得到很好解决。本书通过开展煤低温氧化及自燃特性的综合实验研究,系统研究了煤低温氧化过程中的温度、气体浓度、氧化动力学、升温速率、放热速率等宏观特性,同时也对煤的物理结构、化学结构和自由基浓度等微观结构与煤自燃的关系进行了详细研究。

本书共分8章,第1章介绍了所研究问题的提出背景、研究现状及其研究方法;第2章研究煤低温氧化气体产物特征及变化规律;第3章研究煤的物理结构与低温氧化的关系;第4章研究煤的低温氧化过程中化学结构变化规律;第5章研究煤的低温氧化过程中电子自旋共振参数变化规律;第6章对煤低温氧化动力学进行了研究;第7章对煤低温氧化自热特性进行了实验研究;第8章为主要研究结论。

本书研究成果是在王德明教授的指导和帮助下完成的,同时还得到张国枢、唐修义、周富宝、何启林、秦波涛、陆伟、闵凡飞等老师的帮助,研究生叶敏、汪有清、张树川等参与实验室试验,并在研究中作出了一定贡献;在进行科学研究和撰写本书的过程中,学习和借鉴了国内外专家、教授及同行们的研究成果。对此,一并深表感谢。

由于时间仓促,书中难免有不少错误和不妥之处,恳请广大读者批评指正。

作 者

2010年5月

目 录

1 绪论	1
1.1 问题提出及研究意义	1
1.2 国内外研究现状	2
1.2.1 煤自燃机理及自燃特性测试方法研究进展	2
1.2.2 煤自燃影响因素研究现状	4
1.3 主要研究内容与实验方法	6
1.3.1 主要研究内容	7
1.3.2 研究技术路线与实验方法	7
2 煤低温氧化气体产物特征及变化规律	9
2.1 实验煤样	9
2.2 煤低温氧化气体产物特征	10
2.2.1 实验装置及实验过程	11
2.2.2 煤低温氧化气体产物出现规律	12
2.3 煤低温氧化过程气体生成量和氧气消耗量与煤温的关系	18
2.4 本章小结	22
3 煤物理结构与低温氧化的关系	24
3.1 煤表面宏观与微观结构	24
3.2 煤孔隙结构与低温氧化的关系	27
3.2.1 煤孔隙结构分类及分形特性	27
3.2.2 煤孔隙结构实验	28
3.2.3 实验结果与讨论	28
3.2.4 煤孔隙结构与低温氧化的关系	32
3.3 煤吸氧量与低温氧化实验研究	32
3.3.1 煤物理与化学吸附特性	32

3.3.2	煤吸氧实验	33
3.3.3	实验结果与分析	36
3.3.4	煤吸氧量与低温氧化的关系	38
3.4	本章小结	40
4	煤低温氧化过程中化学结构变化规律	42
4.1	煤分子结构	42
4.2	煤低温氧化过程中官能团变化规律	43
4.2.1	煤红外光谱归属及红外光谱实验	44
4.2.2	原煤化学结构特征	46
4.2.3	煤氧化过程中化学结构变化规律	47
4.3	煤氧化过程中化学结构变化与气体产物之间关系	58
4.4	煤低温氧化过程中微晶结构变化	62
4.4.1	煤低温氧化微晶结构实验	63
4.4.2	煤低温氧化微晶结构的变化	63
4.5	本章小结	67
5	煤低温氧化过程中电子自旋共振参数变化规律	69
5.1	煤自由基的产生	69
5.2	煤低温氧化过程中电子自旋共振(ESR)参数变化规律	70
5.2.1	电子自旋共振(ESR)原理	70
5.2.2	实验过程	73
5.2.3	煤电子自旋共振(ESR)参数测试结果	73
5.2.4	煤低温氧化过程中自由基浓度变化规律	76
5.2.5	煤低温氧化过程中朗德因子变化规律	77
5.2.6	煤低温氧化过程中线宽变化规律	78
5.3	煤氧化过程中自由基浓度与气体产物之间的关系	79
5.4	本章小结	82
6	煤低温氧化动力学研究	83
6.1	热分析动力学实验	83
6.1.1	热分析动力学基本方程	84
6.1.2	热分析中放热变化率的确定	85
6.1.3	煤低温氧化热分析动力学实验	85

6.2	煤低温氧化动力学模型	86
6.3	煤低温氧化最概然反应机理函数	89
6.3.1	推断最概然反应机理函数的基本原理	89
6.3.2	煤低温氧化最概然反应机理函数	90
6.4	本章小结	97
7	煤低温氧化自热特性实验研究	99
7.1	煤低温氧化自热理论	100
7.1.1	煤低温氧化自热系统能量平衡方程	100
7.1.2	煤自燃临界性条件	103
7.2	煤低温氧化自热实验系统	104
7.2.1	煤低温氧化自热实验系统总设计原则	104
7.2.2	实验系统组成	104
7.2.3	绝热反应器热损失	106
7.3	煤低温氧化自热实验	108
7.3.1	实验过程	108
7.3.2	煤低温氧化自热实验影响因素	108
7.4	煤低温氧化自热变化规律	110
7.4.1	煤低温氧化自热升温过程	110
7.4.2	煤低温氧化自热升温速率和放热速率变化规律	111
7.5	煤低温氧化自热过程中活化能和自燃临界温度	116
7.5.1	煤低温氧化自热过程中活化能变化规律	116
7.5.2	煤自燃临界温度	118
7.6	煤低温氧化参比实验	118
7.6.1	煤低温氧化参比实验模型	119
7.6.2	煤低温氧化参比实验	120
7.6.3	煤低温氧化参比实验结果	122
7.7	本章小结	126
8	主要结论	128
	参考文献	131

1 绪 论

1.1 问题提出及研究意义

煤炭工业是我国的基础产业,煤炭在我国一次能源生产和消费结构中占 70% 左右。然而,我国煤层自然发火非常严重,成为煤矿主要自然灾害之一。煤炭自燃不但破坏了不可再生的煤炭资源,危害着矿山安全生产,而且释放大量有害气体直接污染大气,导致温室效应加剧,恶化生态环境,对社会经济发展、人类健康和生存具有较大的危害。因此,我国政府在《21 世纪议程》中已将煤炭自燃列为国家重大自然灾害类型之一。

矿井内煤炭自燃的频繁发生一直是制约我国煤炭工业发展的重要因素,也是对工作人员生命造成威胁的主要灾害。根据对我国 84 个矿务局煤矿的统计^[1],煤炭自燃约占井下火灾的 70%,自然发火严重的矿区达 80%~90%。我国开采的煤层中,约 50% 左右有自然发火倾向,自然发火期最短的只有 20 d。国有重点煤矿中,存在自然发火倾向的矿井占 55%。全国已采综放面自燃火灾发生率为 82.7%,其中采空区火灾占 36.3%,巷道火灾占 63.7%,每年国有重点煤矿由煤自燃形成的火灾隐患约 4 000 次、火灾约为 360 次,煤矿井下至今残存火区近 800 个,冻结煤量达 2 亿多吨。

矿井煤炭自燃在发生发展过程中逸出大量的有毒、有害气体,且随风流扩散蔓延,其烟雾常常造成井下人员中毒死亡。据国内外资料统计,在矿井火灾事故中有 95% 以上的遇难人员是在烟雾中中毒死亡的。矿井火灾还往往与煤尘瓦斯爆炸相互作用,扩大灾害的程度和范围,是酿成煤矿重大恶性事故的原因之一。

我国许多煤田火区一直未得到有效治理,大量的煤炭资源被白白烧掉。我国北方煤田火区共有 56 处,分布在新疆、宁夏、内蒙古、甘肃、青海、陕西、山西等 7 个省、自治区,火区燃烧面积累计达 720 km²。煤田火区每年直接燃烧损失的煤炭资源达 1 000 万~1 360 万 t,间接损失的优质煤炭有 2 亿 t。据初步估算,煤田自燃每年至少造成 200 亿元的经济损失。

煤田自燃除破坏煤炭资源外还污染环境(如大气污染、植被破坏、土壤沙化)^[2,3]。我国北方煤田自燃每年排放一氧化碳(CO)、硫化氢(H₂S)、二氧化氮(NO₂)及粉尘 105 万 t,占有害气体排放总量的 10%,其中 CO 49.02 万 t, H₂S 15.47 万 t, NO₂ 30.0 万 t, 粉尘 11.2 万 t, 放热量达 $30\,869 \times 10^{10}$ kJ。煤自燃产生的 SO₂、NO_x 等有害气体,刺激呼吸道,易诱发疾病,直接危害人体健康;CO、H₂S 等有害气体排入空气后,在低空造成有害气体的严重超标,在空中对流层内形成大范围的酸雨云,在高空破坏臭氧层,加剧了全球温室效应。

电力、冶金和水泥行业等储煤场发生自燃^[4,5]也非常严重,露天煤堆自燃不仅严重耗费了能源,而且还构成火灾源,威胁煤场周围建筑物的安全。

煤炭自燃给国家的资源、经济及生态环境带来了巨大的危害,对矿井安全生产、煤场的储存及长距离运输形成严重威胁。随着国民经济的发展,煤炭需求越来越大,加强煤低温氧化和自燃特性综合实验研究,建立高效、科学、可靠的预测预报和防灭火体系,杜绝煤炭自燃的发生,对我国煤炭工业的可持续发展显得迫切和必要。

为此,本书结合导师承担的国家重点基础研究发展计划“973 计划”项目的子课题——“不同热流下煤的氧化动力学与着火特性”,提出开展煤低温氧化及自燃特性的综合实验研究。本研究采用先进实验方法和手段,从煤炭低温氧化过程的微观和宏观变化规律入手,将微观与宏观结合起来,探索、研究煤炭低温氧化的变化规律,研究成果对煤低温氧化发展过程进行早期预测预报、有针对性地制定防灭火技术措施、减少防灭火工作的盲目性、保障煤矿安全生产、抑制煤田火灾和储煤堆火灾的发生有着重要意义。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 煤自燃机理及自燃特性测试方法研究进展

在煤炭自燃机理研究方面,自 17 世纪起,人们便试图揭开煤炭自燃之谜,以期对其进行有效的预防和控制。近一百多年来,人们从不同角度提出了不同的学说来阐述煤炭自燃,其中主要有黄铁矿作用学说、细菌作用学说、酚基作用学说、自由基作用学说^[56]、电化学作用学说^[64]、氢原作用学说^[65]、基团作用理论^[66]以及煤氧化学说等十余种^[6]。

煤自然发火是一个极为复杂的物理化学变化过程,它发生的必要条件有 3 个:① 以易于低温氧化的粉煤或碎煤的状态堆积;② 存在着适宜的通风供氧条件;③ 存在着蓄热的环境条件。

煤氧复合作用学说认为,煤低温氧化是由于煤在室温下首先与空气中的氧相互作用(物理吸附、化学吸附、化学反应)发生氧化自热,并自动加速,当其氧化速度加快到由氧化产生的热量积聚起来不能及时散发时就导致煤自燃。该学说已被广泛认同。一方面,煤自燃的主要参与对象就是煤与氧;另一方面,煤氧复合作用学说基本上涵盖了其他学说观点。酚基作用学说、自由基学说、黄铁矿学说等虽然可解释一些自燃现象,但具有片面性,从煤氧相互作用的观点出发,它们只是煤氧复合作用学说在某一侧重面上的阐述。

在煤炭自燃特性测试方法研究方面,20世纪80年代前,对煤自燃性的测试方法主要以煤的氧化性为基础,大体可以分为两类:一类是化学试剂法,这类方法主要考查煤在化学试剂作用下的氧化速度和着火点,如国内外广泛采用的着火温度降低值法。另一类是吸氧法,这类方法有静态吸氧法和动态吸氧法两种,主要考查煤的吸氧量。

20世纪80年代后,美国矿业局研究出利用绝热炉^[7]测定煤炭最低自热温度,评估煤炭自燃性。加拿大采用静态恒温法、可燃性法、绝热和动态法^[8]研究煤炭自燃性。土耳其中东技术大学^[35]采用传统交叉点温度法和非恒温动态法^[9]测试煤的自燃临界温度和CO产生率,预测煤炭自燃性。南非采用计算机自动控制的绝热量热法^[10]预测煤炭自燃性。澳大利亚矿业安全研究与测试中心采用自热温度法(SHT)、绝热条件下自热升温速率(R_{70})测试^[29,30]、气体成分分析、传统交叉点温度法预测煤炭自燃性。新西兰 Auckland 大学采用新交叉点温度法^[31]预测煤炭自燃性。英国 Leeds 大学^[32]采用 F—K 法和新交叉点温度法(CPT)、英国 Aberdeen 大学工程学院^[33,34]采用改进 HR 方法和微型量热计法预测煤炭自燃性。波兰国家标准采用氧化速度和活化能法^[36]预测煤炭自燃性。我国推广使用由煤炭科学研究总院抚顺分院研制的色谱动态吸氧法,并将煤的自燃倾向性划分为3个等级^[26-28]。

为研究煤炭自燃特性和评价发火危险性,国内外通过建立煤炭自燃特性的实验装置来进行研究,有大型模拟实验台,煤样1~15 t左右;小煤样实验装置,煤样2~600 g不等。其中新西兰的实验台装煤0.17 t、日本的0.3 t、苏联的4 t、法国的5 t、英国的11 t、美国的13 t^[11]、澳大利亚的15 t^[12]。

我国中国矿业大学^[19,20]、西安科技大学^[13,21-23]、安徽理工大学^[24,37]、煤炭科学研究总院抚顺分院^[18]分别先后自行设计研制了煤炭自燃特性装置。西安科技大学在20世纪80年代末自行研制了我国第一个大型煤自然发火实验台^[13-16],其装煤量为1.0 t左右,随后又相继建立了装煤量分别为0.5 t和1.5 t的多个煤自然发火实验台。煤炭科学研究总院抚顺分院^[18]和安徽理工大学^[17]先后研制了分别能装22~30 kg和2 t煤的自燃模拟实验装置。大型模拟实验

台研究煤低温氧化和自燃特性,需要煤量多,时间长,操作复杂,有的模拟实验台需人为地对进风加热或加热煤样。中国矿业大学近年来应用绝热测试技术设计研制的煤自燃测试装置,实验煤样几克至 1 kg,实现了煤自热升温,测试时间短,重复性好,为研究煤的自热特性提供了有效的手段。

国内外常用的煤自燃特性测试方法绝大多数都与升温过程有关,可统称为氧化实验炉法,即将煤样置于炉膛中进行各种不同控温方法的氧化实验,记录煤与空气(或氧气)反应的升温历程并以此来鉴定煤炭自燃倾向性。按照控温方法不同,实验炉法可以分为跟踪控温法、程序升温法和恒温氧化法。自热温度法、自热升温速率(R_{70})属于跟踪控温测试法,交叉点温度法属程序升温氧化测试,新交叉点温度法(CPT)和活化能法属于恒温氧化测试。CPT 方法以钢丝网篮子为反应容器,并以 F—K 点火模型为理论基础,是比较有前景的测试方法。

波兰煤自燃鉴定国家标准采用氧化速度和活化能法,该法与煤种无关,而与氧化反应速度相联系,比较科学合理,但波兰采用高温的方法测试与计算活化能,还不能充分反映出煤的低温氧化特性。

绝热氧化自热实验测试方法,煤样被放置在热量损失最小的绝热反应容器内,反应器被放置在绝热箱或油浴中,干燥或潮湿的氧气或空气在绝热箱预热后通过反应容器,箱内温度被自动控制小于反应器的煤样氧化自热升温的温度,以达到热量最小损失。这种方法被用来直接测定煤的自热升温速率和耗氧速率,并可以比较煤样的自然发火的趋势。

绝热低温自燃性测试方法不仅考查了煤氧复合放出热量,而且考查了煤与氧的作用速度和作用量,即自热升温速率和耗氧速率,反映了由于煤表面分子结构不同,活性结构数量和种类差异,使得不同煤在发生煤氧复合过程中其氧化性有差异,放热性有强弱,故用煤炭绝热低温氧化自热性参数衡量煤的自燃性,能比较真实全面地反映出煤的内在自燃性,而此实验方法在我国开展研究较少。

1.2.2 煤自燃影响因素研究现状

在煤炭自然发火影响因素方面,人们曾做了大量的实验研究工作,主要有两个方面:一是影响煤自然发火的内在因素;二是影响煤自然发火的外在因素。

影响煤自然发火的内在因素包括煤的化学特征、煤岩学特征和物理化学性质。煤的化学结构、化学组成、碳化程度^[37-40]、煤岩成分(显微组分、煤岩组成)、孔隙结构、破碎程度、含硫量、煤的水分、表面吸附特性和热物理性质等决定了煤的亲氧能力、热量积聚和释放速度。

国内外研究者认为随着煤的碳化程度的提高,碳含量增加,氧含量减少,煤炭自燃的趋势下降,碳化程度愈低的煤愈易自然发火。煤岩组分对煤炭自燃的

影响是:煤岩组分的燃点从丝炭、镜煤、亮煤和暗煤依次升高^[41,42];煤岩组分热解过程的最大失重速率稳定组的最大,其次是镜质组,丝质体最小;镜质组、稳定组和惰性组热解时的焦油产率及挥发物回收率,稳定组的最高,镜质组次之,惰性组最低。张玉贵等研究认为^[43,44]镜质组的自然发火倾向性最大,壳质组次之,惰性组最小。聂容春等^[45]研究表明在褐煤里由于含有丝炭出现 CO 气体时的温度高于镜煤;在气煤里由于含壳质组多的藻煤、树皮煤出现 CO 气体时的温度高于含镜质组多的亮煤。K. Markova 等^[122]研究发现煤在低温氧化过程中镜煤活化能 E_a 低于亮煤。

煤的孔隙结构和破碎程度关联于煤的自然发火,国内外研究者^[46-48]认为煤的氧化速率与颗粒之间存在临界直径,氧化速率在颗粒直径达到临界值之前随着颗粒直径降低而增加,达到临界值之后,氧化速度不再增加。煤的孔隙结构在氧化过程中起作用^[49,50],具有大孔隙的煤易氧化。

国内外学者^[35,47,51-55,57]采用不同研究方法,研究了空气湿度与煤的水分对煤炭自燃的影响。研究表明,空气湿度与煤的水分对煤炭自燃既有促进作用又有抑制作用:由于水分蒸发带走部分积聚热量,使煤温降低,但煤吸附一定量的水分后煤体发生膨胀而破碎,水分蒸发后留下大量孔隙,使氧气在其中扩散变得容易,煤氧接触机会更大,煤更易自燃。

人们就含硫量对煤自燃的影响做了大量的研究工作^[61-63],结果表明当煤中含硫量高于一定值时对煤自然发火有较强的促进作用。煤中含硫矿物(主要指黄铁矿)氧化时放出的热量可使煤体温度升高,同时,黄铁矿氧化时体积增大,对煤体具有胀裂作用,能够使煤体裂隙扩大和增多、与氧接触的表面积增加,亦促进煤的氧化。煤层中含硫量对煤自燃的影响和硫在煤中的存在形态极为相关,只有当硫在煤体中以较分散的状态存在时其作用最大,无机硫比有机硫作用大。

影响煤自然发火的外在因素包括地质条件、气候因素和开采技术条件等。地质条件主要是指煤的地质构造、煤层特征、煤岩层水文地质状况。煤的地质构造是指赋存煤褶曲、断层、露头、节理发育情况等;煤层特征是煤的厚度、埋藏深度、顶底板岩性和煤层倾角;水文地质状况包括含水层高度、涌水量等。气候因素是指煤所在地周围的气候条件,即温度、湿度、气压和风速。环境温度高,能加速煤与氧的复合作用,大量反应热来不及散发而积聚使煤温升高,使煤的自燃危险性增大,并可缩短煤的自然发火期;湿度对煤炭自燃的影响主要是煤吸附水分的饱和程度对黄铁矿的氧化分解放热的影响及煤吸水后发生膨胀、破碎,为煤炭与氧的接触提供有利条件。开采技术条件包括巷道布置、开采方法、采煤工艺、通风方式、回采率等,它主要反映在浮煤厚度、破碎粒度、漏风强度、顶底板冒落程度等。这些外在因素直接影响煤体内的热量积聚、散热条件以及煤与氧的接

触条件,从而影响到煤炭自燃危险性。

1.3 主要研究内容与实验方法

煤自然发火是一个放热反应和散热过程相互矛盾而又统一共存的物理化学现象,煤体温度升高是煤自然发火的直接标志。单位质量的煤所放出的热量在一定环境条件下是一定的,并关联于煤体温度而变化。参与煤炭氧化与自燃的不仅是空气中的分子氧,煤体内的有键氧也参与在内,这是煤能自动加速氧化的重要原因之一。提高煤温的热量不仅来自氧化热,还来自分解热。煤炭能否自燃的关键是:氧气供给满足需要,氧化生成的热量能不断地积聚,氧化反应能自动加速进行,根据自热理论,当放热速率大于散热速率时,自燃就不可避免地发生,而氧化放热是煤低温氧化的本质规律的表现,不同煤种具有不同的氧化放热反应性,因而表现出不同的氧化反应及放热规律,而散热条件是外部条件的热物理性所决定的。

本书进行煤低温氧化和自燃特性实验研究,探索煤低温氧化规律。如图1-1所示,将处于一定环境条件下的煤作为一个体系,其与外界的交流除热量外,还有氧气传质过程,我们视整个体系为研究对象,研究煤的氧化过程气体产物变化规律、煤的结构与自燃的关系以及煤氧化过程中的升温速率和放热速率,这些构成了煤炭低温氧化特性的主要内涵。本书在综合前人研究的基础上,采用将煤氧化过程的“微观”变化和“宏观”现象相结合的研究方法,根据煤低温氧化动力学和热力学理论,结合微观与宏观多参数测试,对煤低温氧化及自燃特性进行系统研究。

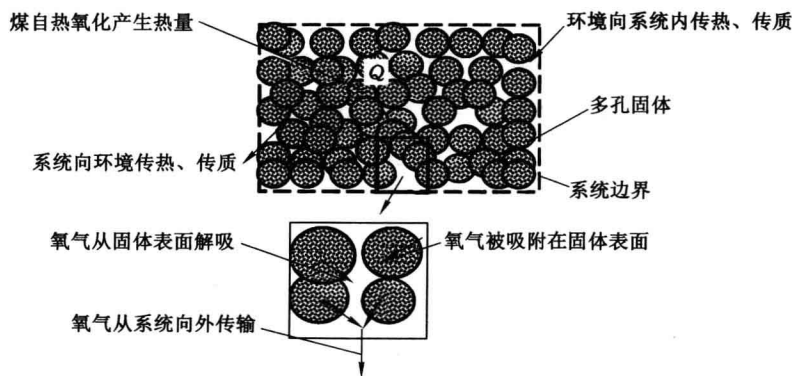


图 1-1 煤结构与自热体系示意图

1.3.1 主要研究内容

本书利用自行研制的煤低温氧化装置,研究煤低温氧化过程中气体产物特征及变化规律;利用压汞实验和流动法吸氧实验,分析研究孔隙结构、吸氧量与煤低温氧化关系;采用现代分析手段——X 射线衍射、傅立叶红外光谱(FTIR)、顺磁共振(ESR)等进行了煤的化学结构和自由基浓度测试,结合煤低温氧化过程气体产物的浓度变化,研究不同煤在低温氧化过程中化学结构和自由基浓度变化规律以及低温氧化机理;利用热分析技术,研究煤与氧化化学反应动力学反应机理;应用化学反应动力学、热力学等相关知识,设计研制煤低温氧化与自燃特性实验系统,并采用该系统进行绝热条件下氧化自热实验和双罐参比氧化实验,研究不同煤在低温自热过程中放热规律,并探讨煤的粒度、水分含量、供氧量对煤低温氧化的影响。

在过去的研究中,较多是采用外部加热方法研究煤低温氧化与自燃特性,没有从煤自然发火的过程来探讨其自然发火成因,本书从宏观和微观相结合的角度,就这一新的技术途径对煤低温氧化机理进行探索性的研究,研究内容包括:

- (1) 煤氧化过程中气体产物特征及其变化规律研究;
- (2) 煤表面物理结构与低温氧化关系的研究;
- (3) 煤低温氧化过程中化学结构变化规律的研究;
- (4) 煤低温氧化过程中电子自旋共振参数变化规律的研究;
- (5) 煤低温氧化化学动力学研究;
- (6) 煤低温氧化自热特性实验研究。

1.3.2 研究技术路线与实验方法

煤低温氧化及自燃特性实验研究涉及物理、化学、表面物理化学、传热学等基础科学,本研究将依据这些学科的相关理论,开展系列的综合实验,其实验方案与技术路线如图 1-2 所示。

实验内容与方法:

(1) 利用自行研制的煤氧化装置,研究煤低温氧化过程中气体产物特征及变化规律。

(2) 利用扫描电镜观察不同煤样的表面微观结构;利用压汞实验测试煤的孔隙结构,研究煤的物理结构与低温氧化的关系;利用 ZRJ—1 型煤自燃性测定仪,研究煤在不同温度下吸氧特性以及吸氧量与低温氧化的关系。

(3) 采用傅立叶红外光谱仪和 X 射线衍射,分析研究煤的微观晶细结构和官能团在不同温度下的变化规律,结合低温氧化气体产物特征,研究煤低温氧化

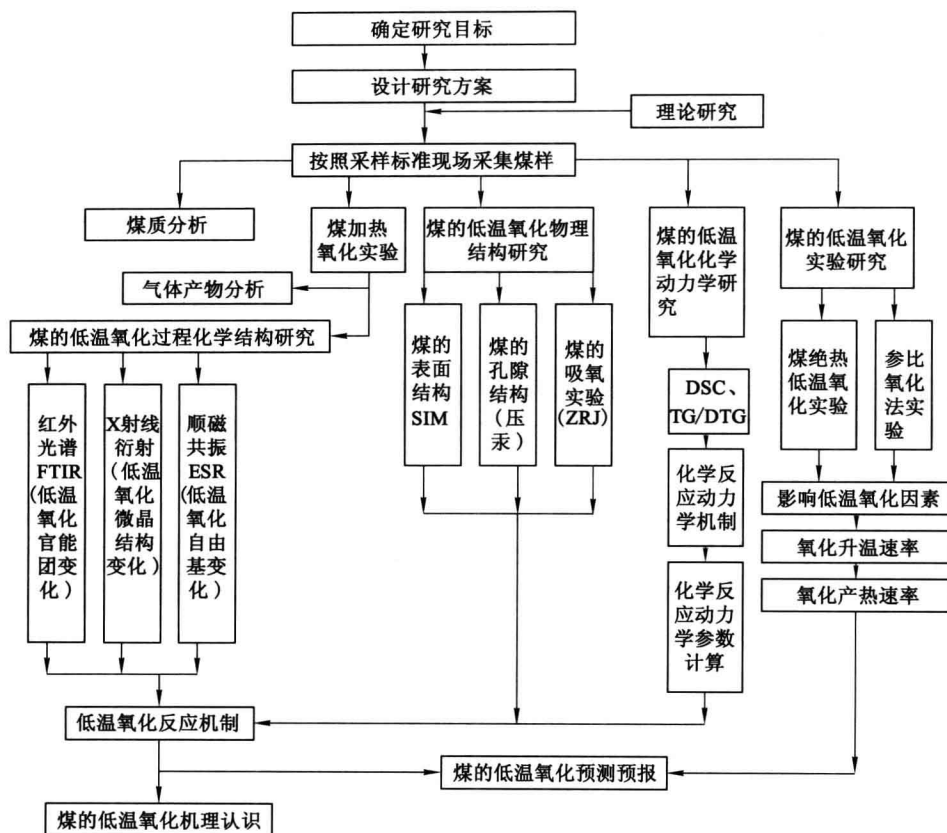


图 1-2 实验方案及技术路线

的宏观和微观结构的变化规律。

(4) 利用顺磁共振,结合低温氧化气体产物特征,研究煤低温氧化过程中电子自旋共振参数的变化规律。

(5) 利用 DSC、TG 和 DTG 等热分析实验装置,研究煤在不同温度段氧化机理的变化规律。

(6) 研制煤自燃特性实验系统,通过煤绝热低温氧化实验和双罐参比氧化实验研究煤低温氧化自热升温速率和放热速率以及氧化自燃临界温度、交叉点温度和温差以及活化能变化规律,利用自热升温速率、自燃临界温度判断煤的自燃倾向性及影响因素。

2 煤低温氧化气体产物特征及变化规律

煤的低温氧化特性是由其物理化学性质决定的。一般认为低变质程度的煤易氧化和自燃,高变质程度的煤不易氧化和自燃,实际上,随着开采方法的变化,如采用综采放顶煤工艺,高变质程度的煤也易氧化和自燃。本章主要对不同变质程度的煤低温氧化气体产物特征及变化规律进行研究。

2.1 实验煤样

本书选择从不同矿区掘进工作面采集的变质程度不同的新鲜煤样作为研究对象,它们分别为龙口矿业集团北皂矿褐煤、枣庄矿业集团柴里煤矿气煤、淮南矿业(集团)公司潘一矿 C_{13} 煤层气肥煤和皖北煤电公司百善煤矿无烟煤四个煤样。采样时,采取煤巷新掘的未暴露的新煤,采用双层塑料袋密封好立即送到实验室,并对其取样点进行描述,同时记下取样的日期和采样地点,其煤样情况如表 2-1 所列。

表 2-1 煤样基本情况表

矿 名	煤 样	取样地点	取样时间	实际自然发火时间/d
北皂矿	褐 煤	2409 材联巷	2004-07-07	18
柴里矿	气 煤	373 溜子道掘进头	2004-07-06	45
潘一矿	气肥煤	西煤下山 C_{13} 掘进面	2004-06-21	90
百善矿	无烟煤	6811 机巷掘进头	2004-07-04	未发生过自燃

这四个煤样中既有变质程度低的褐煤和烟煤,也有变质程度高的无烟煤,且北皂矿褐煤、柴里煤矿气煤、潘一矿 C_{13} 煤层气肥煤在开采过程中都已发生多次煤炭自燃,而百善矿无烟煤还未发生过自燃,它们的实际自然发火时间如表 2-1 所列,由此可见,它们的自燃倾向性依次为北皂矿的褐煤>柴里矿的气煤>潘一矿的气肥煤>百善矿的无烟煤。

实验煤样的工业分析在中国矿业大学安全实验室进行,采用长沙三德实业