

张国枢 戴广龙 编著

煤炭自燃理论与 防治实践

煤炭工业出版社



煤炭自燃理论与防治实践

张国枢 戴广龙 编著

煤炭工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

煤炭自燃理论与防治实践/张国枢、戴广龙编著. —北京:
煤炭工业出版社, 2002. 3

ISBN 7-5020-2144-2

I. 煤… I. ①张…②戴… III. 煤炭—自然—预防—研究 N. TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 009747 号

煤炭自燃理论与防治实践

张国枢 戴广龙 编著

责任编辑: 史彦 辛广龙

*

煤炭工业出版社 出版发行

(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)

煤炭工业出版社印刷厂 印刷

*

开本 850×1158mm^{1/32} 印张 6

字数 155 千字 印数 1—1,150

2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月第 1 次印刷

社内编号 4915 定价 15.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 本社负责调换

前 言

煤炭自燃火灾一直是煤矿重大灾害之一。随着科技进步和管理水平的提高，自燃火灾百万吨发火率虽然逐年下降，但由于煤的自燃不仅取决于本身的自燃倾向性，而且还受开采技术等人为因素影响，因此，我国煤矿自燃火灾仍较为严重，与采煤技术先进的国家相比仍是很高的，与时代的要求仍有相当的距离。

煤炭自燃的理论涉及物理化学、煤化学、分子化学、空气动力学、热力学、传热学、煤矿开采学和煤田地质及煤岩学等多学科理论、知识和工程技术。由于成煤的环境、原始成分和成煤的过程不同，导致煤非均一性和分子、物理结构的复杂性。煤炭自燃的机理复杂，至今仍不能给予圆满的解释，仍处于探索和研究之中。

近年来，在已有研究成果的基础上，我们本着探索煤炭自燃机理与防治技术相结合的原则，进行实验室和现场预防煤炭自燃火灾的科学研究和试验工作。为了将研究的进展和成果作阶段性总结，特撰写此书，献给致力于煤矿安全的同仁们，以期有所裨益。在研究时，获得了国家自然科学基金委、国家煤炭工业局（原煤炭部）、煤炭基金委、国家科技部以及淮北矿业集团、平顶山矿业集团、淮南新集煤电公司、大屯煤电公司等部门和单位的大力资助。主要从事研究的课题有：“矿井自燃火源形成机理及其分布规律研究”（国家自然科学基金项目）、“‘品’字巷道系统采空区空气动力学和热力学研究”（煤炭基金项目）、“无煤柱阶段连续开采综放工作面瓦斯与自燃综合防治”（煤炭部项目）、“煤岩煤化及其微观结构与自燃气体产物的关系”（“七五”国家重点科技攻关项目“矿井火灾预测预报研究”中的子课题）、“采空区自燃火源位置确定”（平顶山矿务局招标项目，高庄矿试验）、“开采技术与自

然发火关系研究》(淮北矿务局项目,芦岭矿试验)、“大屯矿区煤层自燃指标气体和注氮灭火氧浓度指标研究”、“新集煤矿无煤柱开采综放工作面瓦斯与自燃综合防治”等,研究内容涉及煤炭自燃理论、火源形成、预测预报等,其成果大部分为试验矿井采用,取得重大的经济和社会效益,为煤矿实现高产、高效和安全生产作出了积极的贡献,大大促进了煤炭的科技进步。

特别应强调的是,这些研究成果是在吴中立、马逸吟、唐修义等教授们的指导和参与研究下完成的,含有他们的心血和辛劳;邵辉、刘泽功、石必明、何启林、王伯顺、吕品、冯小平、龙如银等老师以及研究生刘占杰、钟家民、兰泽全、谢应明、叶建设、徐军等参与了现场和实验室试验,在研究中作出了贡献;还有合作科研单位的工程技术人员和工人师傅为此付出了智慧和汗水。在进行科学研究和撰写本书的时候,我们还学习和借鉴了国内外专家、教授及同行们的研究成果。对此,深表感谢。

在本书出版的过程中,得到了学校、科研处、学科建设办公室和资源开发与管理工程系等各级领导鼓励、支持和资助,得到了煤炭工业出版社辛广龙副编审及其同事们的大力相助。在此表示由衷的感谢。

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

2001年8月

目 录

前 言

第一章 煤炭自燃理论基础	1
第一节 煤的氧化特性.....	1
第二节 煤炭氧化自燃过程的机理.....	4
第三节 新的预防煤炭自燃火灾理论	13
第二章 煤炭自燃危险性预测与自然发火期延长途径	19
第一节 煤层自然发火危险性评价与预测的方法	20
第二节 煤层自然发火期的延长途径	33
第三章 矿井自燃火灾预报理论与技术	35
第一节 煤炭自燃指标气体优选及其应用	36
第二节 检测煤温预报自然发火技术	49
第四章 采空区空气动力学与热力学的数值模拟分析	62
第一节 采空区空气动力阻力特性	62
第二节 采空区流场与“三带”分布数值模拟 分析	67
第三节 多源多汇采空区温度场计算机模拟	85
第五章 示踪技术及其应用	121
第一节 示踪气体的选择.....	121
第二节 示踪气体分析仪器和操作条件.....	124
第三节 脉冲释放与应用.....	130

第四节	示踪气体连续恒流释放检测矿井漏风·····	140
第五节	双示踪技术在煤矿中的应用·····	147
第六章	自燃火源的定位原理及技术 ·····	156
第一节	煤的热、电、磁物理特性·····	156
第二节	煤堆中热源的温度场·····	161
第三节	自燃火源的定位技术·····	168
参考文献	·····	180

第一章 煤炭自燃理论基础

第一节 煤的氧化特性

煤炭接触空气后发生氧化是煤炭自燃的主要原因的观点，不仅为日益发展的先进检测技术证明是正确的，而且也被以此为理论根据的防火措施获得的效果证明是实用的。因此，了解煤炭氧化的基本规律，对于制定有效的防灭火措施、避免和减少防灭火工作的盲目性至关重要。

一、评价煤氧化能力的指标

(1) 吸氧速度。从煤氧化学说观点出发，认为评价煤的自然倾向性，即化学活动性的最合适的指标应该是煤的吸氧速度。

确定煤炭吸氧速度的方法不是唯一的，但实验条件越接近矿井中自燃的实际条件，其结果用来评价煤的自然倾向性越可靠。据此，目前一般采用煤在低温（25~50℃）下从空气中吸氧量和吸氧速度来评价煤的自然倾向性（或化学活动性）。吸氧速度与氧浓度有关，而在密闭、定容的容器中实验时，氧浓度在某一时间间隔内不是常数，而是时间的函数。因此用吸氧速度作为煤的化学活动性的指标是不合适的。只能在一定的实验条件下取某一段时间间隔内吸氧速度的平均值，即吸氧速度动力常数（也叫单位时间吸氧速度）作为化学活动性的指标，这样就可以尽量减小实验容器中氧的浓度对这一指标的影响。

(2) 自燃标志气体的产出最低温度和产出率。近年来，用人工进行煤炭低温氧化试验方法研究煤炭自燃的指标气体时发现，不同自燃倾向性的煤层，在氧化时产生 CO 、 C_2H_4 等标志气体的最

低温度,以及随温度升高CO的生成量是明显不同的,随自燃倾向性增加产生CO、C₂H₄等标志气体的最低温度降低、产生量相对增大。因此,在相同的试验装置和操作条件下,对煤样进行加热和温升试验,采集气体产物,用色谱分析氧化产生的指标气体(CO),并计算单位重量(1kg)煤在80℃、100℃、120℃、150℃时的CO产生率,作为煤炭氧化能力的评价指标。

二、煤的氧化规律

В. С. Веселовский 等人利用测定煤炭吸氧速度常数的方法,在实验室做了大量的实验,揭示了煤炭氧化规律如下:

(1) 各种牌号的煤在常温下都吸氧,但吸氧速度常数不同。煤的吸氧速度常数取决于煤的分子结构和物理化学性质。实验证明,孔隙度大、内表面积大、结构疏松的煤吸氧能力强。而且这种吸氧是不完全可逆的,即被吸附的氧不能完全解吸返回到环境中。这种不可逆性吸氧存在着化学作用。

(2) 煤的吸氧速度与所在空气中的氧浓度成正比,即

$$\frac{dM}{dt} = UC \quad (1-1)$$

式中 dM ——单位重量煤在 dt 时间内吸氧量, ml/kg;

U ——吸氧速度常数, ml/(kg·h);

C ——空气中的氧浓度。

这说明,降低空气中的氧浓度可以抑制煤炭氧化发展。但煤在低温氧化的初期(煤暴露或接触空气不久),氧化速度低,需氧量少,只要有很小的漏风就可以维持氧化发展。因此,在矿井中想抑制低温时煤炭氧化是很困难的。当氧化速度增加(温度升高)以后,需氧量加大,在这时若能把漏风控制在某一数值范围内,就可以抑制氧化发展,延长煤的自然发火期。

(3) 在温度不变的条件下,吸氧速度常数随时间按指数规律衰减,即

$$U = U_1 t^{-H} \quad (1-2)$$

式中 U_1 ——在 $t=1\text{h}$ 内的吸氧速度常数, $\text{ml}/(\text{kg}\cdot\text{h})$;

H ——吸氧速度随时间衰减的速度, 为式 (1-2) 在对数坐标中变为直线方程时的正切, 即

$$\lg U = \lg U_1 - H \lg t \quad (1-3)$$

(4) 吸氧速度常数 U 与煤自身的温度之间符合幂函数关系

$$U = U_0 e^{2.3B(t-t_0)} \quad (1-4)$$

改写成对数的形式为

$$\lg U = \lg U_0 + 2.3B(t-t_0) \quad (1-5)$$

式中 U ——温度为 $t^\circ\text{C}$ 时的吸氧速度常数, $\text{ml}/(\text{kg}\cdot\text{h})$;

U_0 ——温度为 $t_0^\circ\text{C}$ 时的吸氧速度常数, $\text{ml}/(\text{kg}\cdot\text{h})$;

B ——比例常数, 在对数坐标中为直线方程对温度轴倾角的正切, 其物理意义是吸氧速度随温度增加的速度。对不同的新鲜煤来说, B 值相同 (已剧烈氧化的煤比新鲜煤的倾角大), 所以它给出了校正实验室资料的可能性, 即实验点落在同一直线上才是正确的。

实验资料表明, 由于温度增加, 煤的吸氧速度比其化学反应速度要小得多, 因此可以认为吸氧速度不受化学反应速度所支配, 而受氧扩散速度所支配, 扩散速度随温度增加比化学反应速度增加值要小得多。

评价煤吸氧速度与温度之间的关系还可以用绝对温度系数 E ($=\Delta U/\Delta t$) 来反映, 其物理意义是温度每增加 1°C 吸氧速度的变化值。由实验资料可知绝对温度系数随煤化程度增加而增加。因此温度系数可以定量地评价煤的氧化加速特性。

(5) 煤因加热而活化。煤在氮气中加热到 $280\sim 300^\circ\text{C}$ 后, 可使它的活性增加, 并有重新恢复到原有活性的可能, 这为确定已氧化煤的化学活动性提供了可能。例如, 如此可确定从钻孔中取出煤样化学活动性。

另外, 已氧化的煤加热后再冷却, 其化学活动性比加热前增大, 这可以解释为什么熄灭了的火区容易复燃或容易形成再生火源的原因。

(6) 吸氧速度常数 U 与粒度之间的关系。煤的吸氧速度与粒度之间成复杂的关系。没有接触过氧的新鲜煤粒度越小，其表面积越大，吸氧速度也越大，但随时间衰减得也越快。由此可得出结论，小粒度的煤特别是普通的煤尘，不易发生自然发火。因为新鲜的煤接触空气后不会立即发生自燃，而经过一定时间后这些小粒度的煤已经失去了活性。

(7) 煤层氧化后其燃点降低。一般情况下，煤的自燃点比其燃点要低，降低值反映煤的氧化能力和自燃倾向性。燃点降低值法，即 ΔT 法鉴定煤的自燃倾向性的原理即在于此。

第二节 煤炭氧化自燃过程的机理

一、煤的分子结构

煤是一种大分子结构，其结构十分复杂，至今世界上还没有公认的结论。近年来，许多学者提出了分子模型，如德国 W. Fuchs 提出，后经 Krevelen (1957) 修改的 Fuchs 煤结构模型、英国 P. H. Given 提出的 Given 模型、美国 W. H. Wisler 提出的 Wisler 化学结构模型。目前，大多数研究者认为 Wisler 化学结构模型是近代比较全面、合理的模型之一。虽然模型有多种，但都认为煤的分子是由若干个结构相似、但又不完全相同的结构单元组成，各单元之间通过性质较活泼的桥键联结。其结构的核心是芳香核，单元的边缘存在一些对气态氧极其活泼的基团，如羟基 ($-\text{OH}$)、羰基 ($-\text{CO}$)、羧基 ($-\text{COOH}$)、烷基侧链 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$) 和桥键类 ($-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$) 等。研究表明，煤的氧化正是与这些基团有关。因为，桥键、侧链和含氧官能团易受外界环境的能量作用，被氧化生成自由基，发生链反应。

随煤化程度增高，煤分子中具有稳定性能的缩合芳香环数增高、化学活动性较强的侧链和桥键逐渐减少。如图 1-2-1 中的 a、b、c 所示的分别为褐煤、烟煤和无烟煤的分子模型。

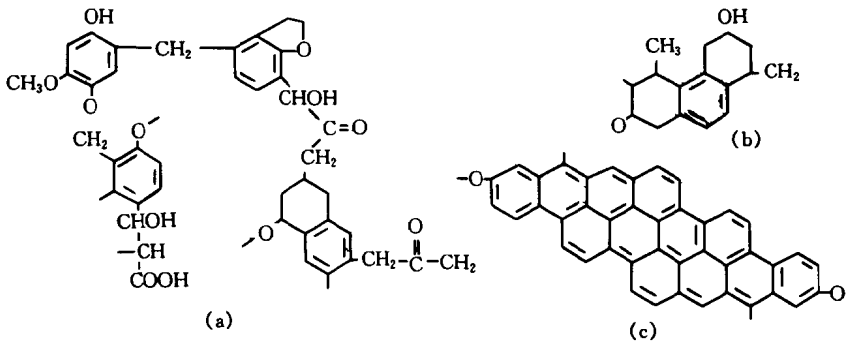


图 1-2-1 煤的分子模型

a—褐煤；b—烟煤；c—无烟煤

由图 1-2-1 可见，随煤化程度加深，侧链变短，官能团数量减少。即低煤化程度煤的性能活泼的官能团及侧链较多，且易脱落、易自燃；高煤化程度的煤则相反。

除此之外，研究者还提出了煤的物理结构模型，以表述其物理结构和分子之间的联系。

二、氧化自热过程

煤炭的氧化性和自燃倾向性与煤的化学结构和物理结构密切相关。从化学角度上，煤炭能否自燃，关键在于氧化反应能否自动加速进行。

煤是一种多孔性物质，本身具有很大的内表面，吸附能力很强。开采破碎后很容易吸附空气中的氧。开始时主要是物理吸附，在局部进行化学吸附，化学动力过程是微弱的。在吸附的同时也有部分氧分子解吸。

物理吸附的特点是可逆的，无选择的。化学吸附的特点是依靠化学键力，是有选择的，是不可逆的。吸附一般是放热，但量很小。

随着时间延长,煤表面的活性部位与氧分子间的作用力加强,产生类似化合物中原子间的作用力。其实是煤表面上的活性基团,即自由基与吸附的的氧分子发生化学反应,并伴有热量放出。

煤的低温氧化主要是自由基与空气中的氧发生反应。自由基产生的途径主要有 4 个:

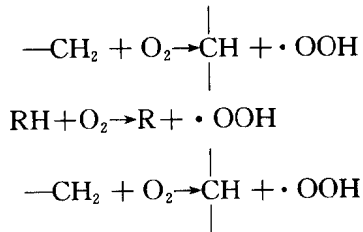
(1) 成煤过程中形成。

(2) 在氧化过程中伴随着分解和合成,会产生一些挥发性物质,挥发性物质脱离时会形成自由基。

(3) 煤是大分子物质,当其受到外力作用碎裂时会发生分子键断裂,形成自由基。

(4) 煤在氧化和热解过程中,结构单元之间的桥键断裂生成自由基,其主要有:

$-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 等。反应式如



式中 R——为烃基,即烃失去一个或几个氢原子后剩余的部分;

·——未成对的电子。

P. Tekely (1987, 法国)、Ferdericks P. M (1983) 等分别用 NMR 技术研究了氧化过程煤结构变化时发现,氧首先攻击的是脂肪烃。

煤炭自热阶段的氧化过程一般分为几个阶段,各个阶段的氧化机理是不完全相同的。放热速度、反应速度及其产物也不相同。在较低温度时,氧与官能团和烷基侧链上自由基反应,反应生成的自由基可再与氧发生反应,也可彼此结合生成不稳定的氧化物和氢氧化物,这些产物受热分解,放出气体产物,如 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 C_2H_4 等。当煤温升高到一定值后,氧化反应过程中的自由

基可与煤分子结构单元上的核反应，生成不稳定的过氧化物。链反应如此不断进行，氧化放出热量不断积累，煤温不断升高，直到自燃。

不同的研究者把自燃过程分成不同的阶段。B. Ф. Орешико 把烟煤氧化过程分为 4 个阶段，见表 1-2-1。但这些阶段不是截然分开的，他们之间是有交叉的。

表 1-2-1 烟煤自燃的氧化阶段及其特征

阶段	主导过程	温度/°C		活化能 /kJ·mol ⁻¹
		开始	结束	
1	从物理吸附过渡到化学吸附和低速表面氧化反应，形成过氧化物(1)，有 CO、CO ₂ 、H ₂ O 等氧化物生成	常温	70~85 (临界温度)	12.5~17.0
2	随煤温升高，氧化速度加快，过氧化物(1)分解，脂肪侧链氧化和热解后生成气态烃，如 CH ₄ 、C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₆ 等	75~80	120~150	29.3~33.5
3	深度氧化(煤分子结构单元上部分核被氧化)，反应速度激烈，过氧化物(2)形成	120~150	190~360	50.0~70.0
4	燃 烧	190~360		100~150

注：过氧化物(1)、(2)的具体组成较为复杂，至今尚未完全搞清。

褐煤氧化的各阶段温度相应地降低。

在临界温度前氧化速度低的主要原因有：

(1) 低温氧化反应的速度是有选择的，只能与煤表面分子结构中具有不饱和化学键的原子团反应，而温度较低时这种原子团较少。

(2) 氧化一阶段时间后，煤粒表面形成氧化层，阻止氧分子向内部渗入。当温度升高、活化能增加到一定值后，过氧化物分解，氧分子才能深入孔隙，使氧化加速进行。

三、煤中自由基浓度及与随温度的关系

电子顺磁共振（ESR）主要用于检测物质中具有不配对的电子，因此，可检测煤分子中多环芳香结构上的不成对电子，即自由基。电子顺磁共振的主要参数是自由基浓度。

用电子顺磁共振技术研究了褐煤、气煤和无烟煤自由基浓度及其随温度变化。煤样采用人工氧化，在预定温度下从氧化装置中取出检测样品，进行顺磁共振分析。图 1-2-2 是平庄、柴里和青山煤自由基浓度随氧化温度变化曲线。

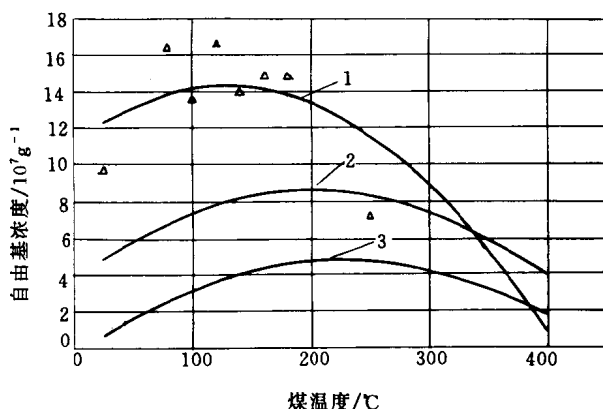


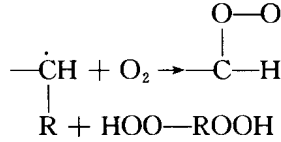
图 1-2-2 自由基浓度随氧化温度变化曲线

1—青山无烟煤；2—柴里气煤；3—平庄褐煤

由图可见，原煤样中自由基浓度：青山无烟煤 > 柴里气煤 > 平庄褐煤。经过氧化后，开始，随温度升高，自由基浓度增大，到一定温度后又变小。煤种不同，最大浓度所对应的温度也不同，自由基浓度增加的幅度也不同：褐煤增加幅度最大，气煤次之，无烟煤最小。这表明煤在低温氧化过程中，自由基浓度变化的速率可以反映氧化作用难易程度。变化速率大者其自燃倾向性亦大；反之则小。在低温氧化过程有新的自由基生成是氧化能自动加速进

行的重要条件之一。

到一定温度后，自由基浓度随温度增加而减小的主要原因是自由基之间彼此结合，结合速度大于生成速度，如：



此阶段的氧化机理可能也发生了变化。

四、氧化过程微观结构与气体产物之间关系

利用自制试验装置，在研究煤在低温氧化过程中微观结构的红外光谱分析的同时，还研究了氧化过程微观结构与气体产物之间关系。

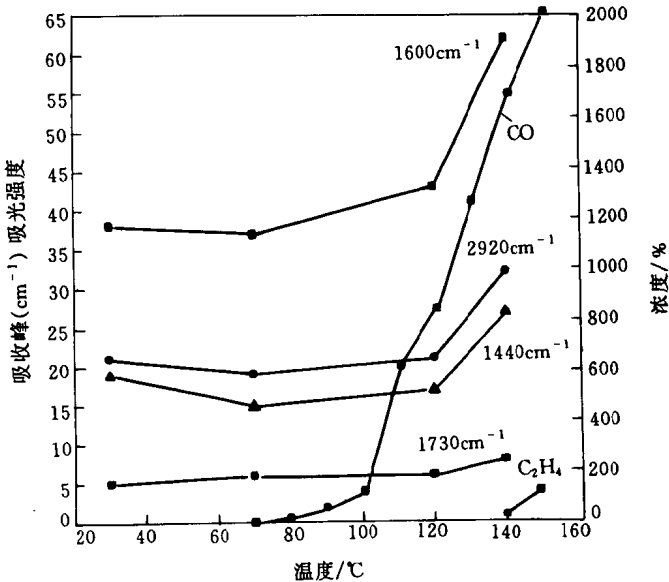


图 1-2-3 姚桥矿煤样自燃标志气体和化学基团随温度变化曲线

煤样取自大屯姚桥、淮南李二和潘一三个矿。煤样在氧化过程中每隔 10°C 取一次气样进行色谱分析，每隔 40°C 取一个固体样进行红外光谱分析，得到自燃标志气体 (CO 、 C_2H_4) 和化学基团 (芳烃、脂肪烃和含氧官能团) 随温度变化的曲线，如图 1-2-3、图 1-2-4、图 1-2-5 所示 (C_2H_4 图是扩大 10 倍后画出)。

(1) 姚桥矿煤样。由图 1-2-3 可见，姚桥矿煤样在低温氧化过程中，波数为 1600cm^{-1} 、 2920cm^{-1} 、 1440cm^{-1} 三个吸收峰随氧化温度变化的趋势基本相同，即在 70°C (出现 CO) 以前随温度升高稍有降低，以后随温度上升而增加，在 120°C 以前增加缓慢，出现 C_2H_4 之后增加较快。

在氧化的过程中芳香烃和脂肪烃随氧化温度的上升而增加，含氧官能团在总体上也是呈上升趋势。

(2) 李二矿煤样。由图 1-2-4 可以看出：在出现 CO (60°C)

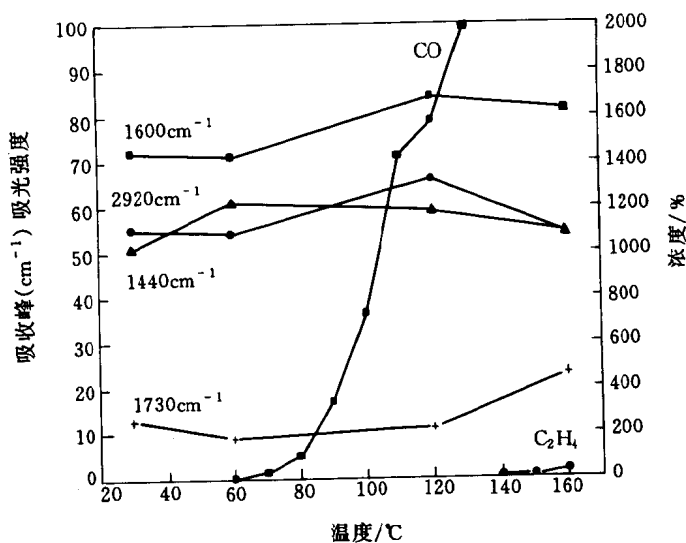


图 1-2-4 李二矿煤样自燃标志气体和化学基团随温度变化曲线