

大型电站

煤堆自燃机理与阻燃技术

陈刚 苏伟 林木松 等编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

大型电站

煤堆自燃机理与阻燃技术

陈刚 苏伟 林木松 张宏亮 陈天生 范圣平 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书针对大型电站煤堆自燃工程问题,以煤氧化动力学理论为基础,应用现代测试与分析技术,从宏观和微观两个角度全面开展煤自燃机理与煤自燃特性的研究,揭示煤堆自燃过程中煤种活性结构、官能团种类、全元素含量及其全过程动态的演变规律。在此基础上,构建了基于传热、传质及燃烧理论的煤堆自燃过程的数学模型,开发出煤堆自燃预报新技术。基于该书的理论开展了大型煤堆阻燃工程试验,研制新型复合有机覆盖剂和抑制露天煤堆自燃的装置,实现了理论与工程应用的有机结合,为大型煤堆自燃的高效防治提供了新的技术。

本书可作为安全工程、燃料节能优化等相关专业的高等院校的师生、科研院所研究人员及企业的技术管理人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

大型电站煤堆自燃机理与阻燃技术/陈刚等编著. —北京:中国电力出版社, 2015.4

ISBN 978-7-5123-7001-2

I. ①大… II. ①陈… III. ①火电厂-煤炭自燃-研究
IV. ①TM621.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 302476 号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

北京丰源印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2015 年 4 月第一版 2015 年 4 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 18.5 印张 437 千字

印数 0001—3000 册 定价 58.00 元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

前言

能源是保证经济发展、社会进步和人民生活水平提高的重要物质基础。我国作为世界产煤和用煤大国，煤自燃问题一直是煤炭资源安全开发与利用的瓶颈之一。现有大型电站库存燃用煤平均可用天数为15~25天不等，大量的煤在堆放过程中发生低温氧化，不仅致使煤炭质量下降，同时也会排放一定的污染气体，严重的甚至发生自燃，危及电站安全运行。因此，探究大型电站煤堆自燃机理以及研发防治煤堆自燃新技术，是我国煤炭资源高效安全利用的一项紧迫任务，也是当今能源工业实现科学发展的必然要求之一。

煤自燃机理是大型电站煤堆防治自燃技术研发的基础。近百年来，人们为了解煤的自燃机理，进行了大量的理论和实验研究。但是由于煤自燃机理及过程的复杂性，许多机理学说未能从微观角度上进行科学合理的解释，再加上实际过程与实验室研究差异往往很大，这也导致所提出的大量预测方法和防护措施在大型煤堆上应用可靠性不高。因此，大型煤堆自燃机理研究作为煤炭利用研究领域的基础、重要的科学和工程问题，仍然在国内外得到广泛的关注。

煤自燃过程实质上是煤低温氧化升温的一个过程，涉及极其复杂的多孔介质中的物理化学反应与传热、传质相耦合反应，由煤的化学成分、空间结构、物理性能等多种内在因素和供氧、散热、堆积的紧密程度等外部条件共同作用所决定。在这些多耦合因素的作用下，无疑加大了煤自燃机理研究的复杂性。要全面阐明煤在低温氧化过程中发生的变化，需要从宏观和微观两个角度全面开展煤自燃特性的研究。近几十年来，测试与分析技术的快速发展逐渐应用到煤炭利用领域，现有技术已经能够全面分析煤种活性结构、官能团种类、全元素含量及其全过程动态的演变规律，这为解决煤堆自燃研究过程中的技术难题提供了可能。本书全面介绍了多种先进的测试与分析技术，为煤堆自燃机理的研究提供了新思路和新方法。

准确预测煤堆的自加热和自燃趋势，可以为电站动力煤的合理堆放、自燃的有效防护提供必要的指导，因而具有重要的工程实用价值，这也决定了数学模型是煤堆的低温氧化和自燃特性研究的重要内容。本书建立了基于传热、传质及燃烧理论的煤堆自燃过程的数学模型，在此基础上开展了数值模拟方面的研究，模拟覆盖层对于煤堆自燃过程的影响。数值模拟技术不仅可以考虑煤特性的影响，而且可以描述煤堆结构、自燃条件因素的影响，理论上可以准确预报煤的自燃特性、煤堆的自燃过程等。数值模拟作为一种可靠的、可考虑实际过程的技术手段，目前正越来越多地应用于煤堆自燃过程的研究和预报。

无论是煤自燃机理和煤堆自燃数学模型，其真正的指导作用主要体现在大型煤堆阻燃的新方法和新技术开发方面。本书在总结前人研究的基础上，结合数值模拟技术，基于煤低温氧化理论，开发出大型煤堆预报新技术和高效煤堆阻燃新技术，实现了理论与工程应用的有机结合，在工程实际中解决了大型煤堆自燃的问题，这正是本书最为宝贵之处。本

书开展了煤灰、煤粉覆盖煤堆阻燃工程试验,研制出一种简单、廉价、无害的新型复合有机覆盖剂,并开发一种抑制露天煤堆自燃的装置,为大型煤堆自燃的高效防治提供了新的技术。全书知识结构合理,内容新颖,工程应用价值较大。

作者在开展大型电站煤炭阻燃技术研究及应用项目研究和撰写本书过程中得到了许多专家、学者的帮助,在此首先特别感谢东南大学能源与环境学院的有关老师和学生,感谢张辉教授、盛昌栋教授和陈振乾教授等人的关心和指导,感谢硕士生丁红玉、李波、卢健、吕宁、孙建国、李新国等同学参与了大型电站煤炭阻燃技术研究及应用项目部分研究工作,感谢华南理工大学电力学院马晓茜教授对本书的热情关心指导和博士生胡志锋、林有胜、唐玉婷、彭晓为、李双双和刘桂才等对本书的支持和努力,感谢南方电网有限责任公司徐齐胜教授级高级工程师对本书提出的宝贵意见和大力支持,感谢南方电网有限责任公司研究项目 K—GD2012—390 对本项目的研究和本书的出版的大力支持。

由于作者水平所限,书中的某些内容与观点还有待进一步研究和完善,不足之处在所难免,敬请各位读者批评指正。

作 者

2015 年 1 月

目 录

前言

1 概述	1
1.1 研究背景	1
1.2 国内外相关研究的现状	2
1.2.1 煤低温氧化机理与动力学模型	2
1.2.2 煤的低温氧化特性的研究	3
1.2.3 煤堆自燃趋势预报方法和数学模型	4
1.2.4 煤堆自燃防护技术及其防护的工程试验	5
1.3 主要内容与框架	6
参考文献	8
2 煤的氧化动力学基础	10
2.1 煤的化学组成与热物理性质	10
2.1.1 煤的形成及分类	10
2.1.2 煤的化学组成	11
2.1.3 煤的热物理性质	20
2.2 煤的自燃基础与自燃过程	25
2.2.1 热的自燃基础	25
2.2.2 煤的自燃过程及影响因素和产物	29
2.3 热动力学理论	45
2.3.1 自燃的化学动力学	45
2.3.2 谢苗诺夫热自燃理论	46
2.3.3 弗兰克—卡门涅茨基 (F—K) 自燃理论	49
2.3.4 链锁自燃理论	54
2.4 煤炭自燃的量子化学理论和配位化学理论	55
2.4.1 煤炭自燃的量子化学理论	55
2.4.2 密度泛函理论	56
2.4.3 配位化学理论	61
2.5 煤自燃过程的氧化动力学理论	65
2.5.1 煤自燃的氧化动力学模型建立	65
2.5.2 煤自燃的氧化动力学特性	69
2.5.3 煤自燃过程的氧化动力学分析	73
参考文献	76

3 煤堆自燃过程的特性	80
3.1 煤堆自燃过程特性研究概述	80
3.2 采用篮子加热法研究煤的低温氧化过程和动力学特性	81
3.2.1 篮子加热法实验概述	82
3.2.2 煤的低温氧化过程	83
3.2.3 临界着火温度	84
3.2.4 低温氧化动力学参数测定	85
3.2.5 自燃发火时间	89
3.2.6 小结	89
3.3 TGA/DSC 同步热分析法测量煤的低温氧化动力学参数	90
3.3.1 TGA/DSC 同步热分析概述	90
3.3.2 TGA/DSC 同步热分析特性曲线	92
3.3.3 低温氧化动力学参数的测定	96
3.3.4 小结	98
3.4 煤低温氧化的恒温量热分析及动力学分析	99
3.4.1 恒温量热分析概述	99
3.4.2 不同温度下的氧化放热特性曲线	100
3.4.3 低温氧化动力学参数的测定	102
3.4.4 小结	103
3.5 煤低温氧化过程中表面官能团演变原位 DRIFTS 分析	104
3.5.1 原位分析概述	104
3.5.2 煤表面官能团结构在低温氧化过程中的变化	105
3.5.3 不同加热温度对煤表面官能团结构的影响	110
3.5.4 原位 DRIFTS 检测煤在低温氧化过程中的气体 产物 CO_2	110
3.5.5 三种煤样的原位 DRIFTS 分析的比较	111
3.5.6 三种煤样的原位 DRIFTS 谱图的含氧官能团特征峰 的拟合解析	112
3.5.7 小结	114
3.6 混合煤种低温氧化交互影响与动力学分析	115
3.6.1 动力学模型	115
3.6.2 单煤种低温氧化热力学分析	117
3.6.3 混煤低温氧化热力学分析	118
3.6.4 混煤低氧氧化的交互影响	119
3.6.5 混合比例对低温氧化的影响	120
3.6.6 混煤低温氧化动力学分析	120
参考文献	121

4	抑制煤堆自燃的数值模拟与实验	130
4.1	抑制煤堆自燃的理论	130
4.1.1	自燃过程的数学模型	130
4.1.2	煤堆自燃过程的数值模拟	131
4.1.3	控制煤堆边界的氧扩散对煤堆内温度的影响	136
4.1.4	煤堆自燃的影响因素分析	141
4.1.5	小结	145
4.2	燃烧动力学参数	145
4.2.1	燃烧动力学参数的计算方法	145
4.2.2	煤样与稠油的燃烧动力学参数	148
4.2.3	小结	151
4.3	抑制煤堆自燃新方法	151
4.3.1	模拟实验	151
4.3.2	实验控制和数据采集系统	153
4.3.3	新方法的应用情况	155
4.3.4	小结	157
	参考文献	158
5	煤堆自燃的预报预测技术与开发	159
5.1	煤堆自燃倾向性及预报预测技术	159
5.1.1	着火点温度法	160
5.1.2	双氧水法	161
5.1.3	绝热氧化法	162
5.1.4	交叉点测试方法	163
5.1.5	高温活化能测定方法	165
5.1.6	热分析技术	166
5.1.7	色谱吸氧法	168
5.1.8	煤自燃倾向性的氧化动力学测定法	169
5.2	煤堆自燃预报预测技术开发	175
5.2.1	理论模型	175
5.2.2	数值模拟方法	177
5.2.3	数值模拟软件	180
5.2.4	煤堆氧化过程和阻燃效果模拟分析	181
5.2.5	数值模拟方法应用于自燃进程的因素分析	184
5.2.6	小结	186
5.3	煤堆自燃预报预测技术的应用	187
5.3.1	基于 BP 神经网络的煤层自燃预测	187
5.3.2	因子分析与支持向量机相结合的煤炭自燃预测	190
5.3.3	基于代数神经网络的煤自燃预测	194
	参考文献	198

6 电站煤场防灭火技术应用	201
6.1 煤堆阻燃方法概述	201
6.2 惰性气体灌注防灭火技术	203
6.2.1 低压二氧化碳防灭火技术	203
6.2.2 氮气防灭火技术	206
6.3 电站煤场消防系统设计	207
6.3.1 GB 50084—2001《自动喷水灭火系统设计规范》电站应用解读 ...	207
6.3.2 大空间智能型主动喷水灭火系统应用示例	208
6.3.3 圆筒煤仓可燃气体报警及自动通风系统应用示例	211
6.3.4 煤仓防火安全监测系统应用示例	212
6.4 露天煤堆阻燃装置应用示例	214
6.4.1 技术实施方案	214
6.4.2 技术应用	215
6.5 封闭式煤场挡煤墙防灭火技术	216
6.6 小空间灌注/灌浆阻燃技术	217
6.6.1 灌浆阻燃技术	217
6.6.2 喷洒灌浆阻燃技术	218
7 煤炭阻化剂阻燃技术应用	220
7.1 煤炭阻化剂阻燃原理	220
7.2 胶体阻燃技术	223
7.2.1 胶体灭火机理	223
7.2.2 胶体及其特性	233
7.2.3 胶体防灭火技术应用	234
7.3 三相泡沫的阻燃技术	239
7.3.1 阻化泡沫的组成及特性	239
7.3.2 阻化泡沫技术应用	240
7.4 盐类阻燃技术	241
7.4.1 铵盐类阻燃技术原理	242
7.4.2 氯盐类阻燃技术原理	242
7.4.3 硼酸锌阻燃技术原理	242
7.4.4 盐类阻燃技术应用	243
7.5 新型高聚物阻燃技术	246
7.5.1 新型高聚物阻燃技术原理	246
7.5.2 新型高聚物阻燃技术应用	247
7.6 煤炭阻化剂性能比较与分析	250
7.6.1 卤盐类阻化剂	250
7.6.2 铵盐阻化剂	250
7.6.3 碱类阻化剂	251
7.6.4 抗氧化类、粉末状阻化剂	251

7.6.5	泥浆阻化剂	251
7.6.6	凝胶类阻化剂	251
7.6.7	高聚物乳液阻化剂	252
7.6.8	惰性气体阻化剂	252
7.6.9	泡沫阻化剂	252
7.6.10	复合阻化剂	253
8	煤灰/粉覆盖煤堆阻燃工程示例	254
8.1	煤灰覆盖煤堆阻燃工程示例	254
8.1.1	试验用煤	254
8.1.2	实验结果	255
8.2	煤粉覆盖煤堆阻燃工程示例	256
8.2.1	试验背景	256
8.2.2	具体技术方案及实施效益	257
8.2.3	具体技术应用	258
8.3	新型复合有机覆盖剂研制	258
8.3.1	概述	258
8.3.2	新型复合有机覆盖剂的孔隙度和渗透率的测试方法和结果	270
8.3.3	阻燃效果的实验室评估	272
8.3.4	阻燃效果的现场评估	276
	参考文献	283

概 述

1.1 研究背景

能源是社会和经济发展的重要物质基础,我国是一个“缺油、少气、富煤”的国家,这决定了在相当长的一段时期内,我国将以煤炭作为主要能源和燃料。我国煤炭储量占世界的 13%,产量占世界的 37%,消费量占世界的 32%,占我国一次能源生产和消费总量的 85%以上。在煤炭实际运输、储存和利用的过程中,自燃现象时有发生,例如在煤矿、电站的露天煤堆和铁路运输过程中存放在运输箱中的煤堆,常常发生自燃现象。广东省是全国装机容量最大的省份,机组以燃煤为主,所需煤炭基本是从北方或海外运入。为保证电站正常生产,电站必须储备一定数量的煤炭,少则十几万吨,多则数十万吨,储存期可长达数月。在储备期间,煤炭自燃成为影响煤炭储存的重要因素,也是电站煤场日常运行管理中常见的问题,如图 1-1 所示。

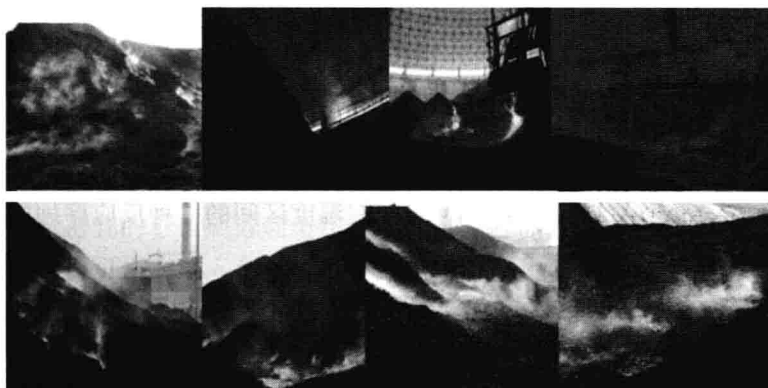


图 1-1 电站煤场日常运行管理中常见的问题

近年来,我国燃煤电站燃用低阶煤的量呈快速增加的趋势。其主要原因是我国新近开发的主要大型煤田,如鄂尔多斯盆地煤田(包括神华矿区的神府—东胜煤田)、新疆准东煤田、内蒙古东北部多个大煤田等所产的煤炭都是高挥发分的烟煤和褐煤。此外,东部沿海地区包括广东省的电站大量使用进口的廉价煤种,包括印尼煤、菲律宾煤等,这些煤也主要是低阶的次烟煤和褐煤。这些高挥发分原煤的大量使用,导致电站煤堆自燃问题日益凸显出来。

煤是一种包括很多有机物和无机物、组成结构十分复杂的混合物,同时煤的氧化过程又是一个集物理作用和化学作用的反应过程,因此虽然人们从 17 世纪开始对煤的自燃过程进行了大量的研究,但是至今也没有清楚地了解煤的氧化反应过程,这也制约了煤自燃倾向性科学测试方法的形成。应用当代先进研究方法和测试设备,针对不同煤种的自燃特



性进行系统研究,探究大型电站煤堆自燃机理以及构建防治煤堆自燃新技术,是我国煤炭资源安全的一项紧迫任务。

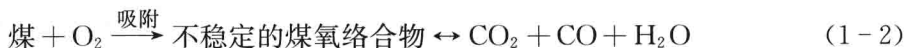
1.2 国内外相关研究的现状

煤的自燃是一个极其复杂的多孔介质中的化学反应与传热、传质相耦合的过程,由煤的化学成分、空间结构、物理性能等多种内在因素和供氧、散热、堆积的紧密程度等外部条件共同作用所决定。为了研究煤自燃现象的规律、过程和机理,进而抑制自燃的发生,近百年来国内外对煤的自加热和自燃进行了大量的理论和实验研究。由于煤的自加热、自燃在煤炭生产、利用领域的公共安全和节能减排的重要性,所以近年来,作为煤炭利用研究领域的基础、重要的科学和工程问题,仍然在国内外得到广泛的关注。

1.2.1 煤低温氧化机理与动力学模型

近百年来,人们为了解煤的自燃机理,进行了不懈的努力与探索。不同学者基于不同角度,分别提出了诸如谢苗诺夫热自燃理论、弗兰克—卡门涅茨基热自燃理论、黄铁矿作用、自由基作用、煤氧化作用假说等。其中,煤氧化作用学说在实验室和现场都得到充分的证实,被行业内广泛认同。但该学说是从宏观角度揭示煤低温氧化过程,未从煤低温动力学模型、氧化特性和表面结构等微观角度解释煤的低温氧化。

Kam 等人对煤在 200~225℃ 的氧化模型进行分析,提出了两个平行的反应模型,即



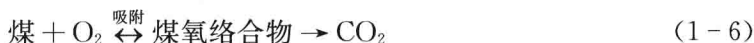
该模型特点在于提出了两个平行的反应模型,即上述两个反应方程。同时 Kam 等人还认为该反应呈指数型衰减,并确定了反应物和气体产物间的化学计量关系。

Karsner 和 Perlmutter 提出煤在 150~160℃ 温度区间的一种反应序列模型,即

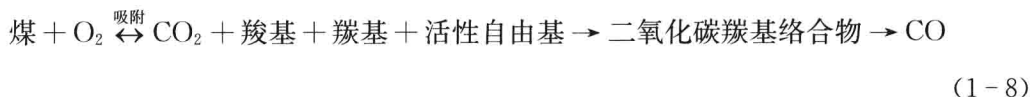


该模型认为煤的氧化是直接氧化、物理化学吸附和 H_2O 与碳氢化合物反应的综合作用过程。模型考虑了氧化过程的中间产物,并通过该模型得到了低温氧化的数值解。

Krishnaswamy 等人认为煤在 25~95℃ 范围内主要是煤直接氧化与煤吸附氧气形成煤氧络合物后再次分解两个反应构成,即



最近的相关研究将自由基学说引入煤低温氧化过程中,认为煤在 60~90℃ 范围主要由下面两个反应序列组成,即



一部分煤直接与空气中的氧气反应生成二氧化碳与一氧化碳,另外一部分煤经过吸附作用,在煤炭粒子表面形成各种自由基。这些自由基进一步反应形成煤氧络合物,最后再分解为不同的氧化产物。

在煤的低温氧化过程中,氧物理化学吸附是重要的一个反应序列,这一过程在随后的研究中已经被证实。这些反应模型的提出也为后续研究动力学模型、热力参数、数值模拟以及防止煤堆自燃技术的研发奠定了基础。

1.2.2 煤的低温氧化特性的研究

当煤炭处于空气环境中时,煤的自加热和自燃可能由多种机理包括低温氧化、水分的迁移等引起。但一般认为,煤与空气中氧气接触导致的低温氧化过程是最主要的机理,因此对煤自加热和自燃的研究主要针对煤的低温氧化特性,包括氧化反应机理和过程、动力学特性及其参数、热效应以及煤低温氧化过程涉及的煤的特性和热物性等。

热效应是煤低温氧化的结果,也是煤自加热和自燃的驱动因素,因此,可以直接用于比较和评价煤的自燃趋势。热效应的测量可以使用各种形式的量热仪,包括适用于低温测量的等温或绝热量热仪和使用较高温度的差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)、控温炉加热方法的量热仪等,所得的放热量、放热速度及推导出的动力学参数可用于煤自燃趋势的预测。

煤的低温氧化是典型的多孔介质表面的气固多相反应,包括氧气、水分等的吸附、表面反应和产物气体(CO_2 、 CO 和 H_2O)的解吸等过程,反应机理十分复杂。目前的认识是,氧化反应主要通过两种途径进行,包括 O_2 的吸附及产物分解、解吸和氧气对煤的直接氧化。因此,描述低温氧化过程可以采用反映两种途径的理论数学模型或经验模型。但是,由于反应过程的复杂性,所涉及的机理过程难以测量,因此,较多的研究还是将煤与氧气的反应用一个表观的总体反应来考虑,采用经验性的吸附或1级、 n 级表观模型来描述,特别是 n 级表观模型,由于其简单且测量方便,在研究煤低温氧化动力学特性时得到了广泛的应用,所得到的参数一方面可作为或导出经验性指数以对煤的自加热和自燃趋势进行预测,另一方面可作为输入参数,用于数值模拟描述煤堆的自加热和自燃过程。

煤的低温氧化反应涉及反应物、产物的变化,还具有明显的热效应等行为,而热效应是自加热的直接原因,因此,动力学特性的分析和动力学参数的测量主要是通过测量与煤的这些行为相关的一种或多种特性,相应地,国内外学者提出了很多研究和测量低温氧化动力学的方法,具体如下。

(1) 测量反应过程中煤的质量的变化,如热重分析(TGA)。

(2) 测量氧气消耗和气体产物生成的变化,如等温氧化反应器方法。

(3) 测量反应热量的变化,如控温炉加热、差示热(DTA)、差示扫描量热(DSC)、等热量热等。

在这些方法中,对于质量变化分析,因为煤低温氧化过程中涉及的质量变化很小,限于现有仪器(如TGA)的测重精度限制,一般只能用于接近煤的着火点温度的相对较高温度时的测量。

测量氧气消耗或产物生成的方法应用很多,这些方法大多可适用于接近室温的测量,但同样因为氧化反应速度很慢,氧气消耗和 CO_2 、 CO 生成极少,需要进行长时间的测量,更需要高精度的气体浓度分析仪器,如高精度的色谱仪,因此限制了该方法的工程应



用和开发。

测量反应热可以同时得到煤的低温反应热和氧化反应动力学参数,因此,国内外开发了多种基于反应热的方法,也得到了广泛应用。DTA 仅测量反应时温度的变化,目前还难以直接应用于动力学分析,相比起来,DSC 能直接给出热效应的定量信息,可用于动力学分析,但目前基于 DSC 测量的动力学分析方法还是沿用高温燃烧反应分析方法,因此需要进一步的研究开发。

煤的低温氧化过程及其动力学特性还显著依赖于煤的特性,除动力学特性外,煤的其他物理化学特性也有重要的影响。由于煤的自加热能否最终导致自燃取决于外界条件和煤的热物性,所以煤的热物性包括导热系数、比热等也是合理描述和预测煤自燃过程所必需的重要基础特性。在这方面,早先有一定的研究,但相对于煤的多样性的多样性,这方面国内外的研究、数据和可靠的分析方法并不多。

因此针对上述国内外研究现状,作为基础内容,本书将对煤的低温氧化动力学特性、煤的热物性及其分析方法进行研究和开发,以为书中煤堆自燃过程数值模拟描述、预报和阻燃试验研究提供基本测试方法和基础数据。

1.2.3 煤堆自燃趋势预报方法和数学模型

准确预测煤堆的自加热和自燃趋势,可以为电站煤场中煤的合理堆放、自燃的有效防护提供必要的指导,因而具有重要的工程实用价值,这也决定了数学模型是煤堆的低温氧化和自燃特性研究的重要内容。国内外的研究人员对煤堆自燃的趋势预报和数学模型进行了许多理论研究。由于问题本身的复杂性,所以研究中的模型都是建立在一系列的假设条件下,针对问题的某一方面或几个方面进行研究,从而得到关于这一问题的某一或几个方面的影响因素。

从表观上看,煤堆自燃过程是一种多孔介质内的具有内部热源的非稳态传热、传质过程,由于传热、传质与化学反应相互耦合,导致该问题具有很强的非线性特征,具体表现在温度和氧化反应速率的互激效应——介质温度越高氧化反应越强烈,氧化反应释放的能量越多,介质的温度越高。因此,若要在数学模型中准确描述这一重要特征,需要以下相关研究的支持。

- (1) 煤的基础特性,如煤的组成。
- (2) 低温氧化反应动力学特性,如氧化剂消耗速率、反应放热速率。
- (3) 煤的热物理性质,如表观热导率、密度和比热。
- (4) 氧化剂在孔隙中的传质特性,如扩散系数。
- (5) 煤堆的几何特性,如堆积形状和孔隙率。
- (6) 煤堆所在的环境条件,如温度、湿度和风速等。
- (7) 求解数学模型的数值方法。

煤的化学反应特性取决于其组成,因此煤组成等基础特性常被直接用于(如挥发分含量)自燃趋势预测;或者利用煤的基础特性与自燃特性之间的关系,间接建立经验指数,用于煤自燃趋势的预报。

煤作为燃料,其燃烧反应特性得到了广泛的研究,一般地,燃烧反应性越强的煤,其低温燃烧反应性也越好,自燃趋势也越强,因此反映煤燃烧特性的指数如 TGA(热重分析)测量的着火温度、最高热解和燃烧反应速度、初期增重、燃烧特性曲线等常被用作评价煤自燃趋势的指标。

氧气是煤低温氧化的必要条件,因此氧气消耗的速度和量可用于评价煤的低温氧化和自燃趋势,这是国内外广泛采用的预报技术之一,也是我国的标准方法(GB/T 20104—2006《煤自燃倾向性色谱吸氧鉴定法》、AQ/T 1068—2008《煤自燃倾向性的氧化动力学测定方法》)。

低温氧化过程特性是指煤样在实验室装置中低温条件下加热时体现出的特性,如恒定速度加热过程中的交叉点温度、等温加热方法测得的临界自燃温度等都被广泛应用于煤的自燃趋势的评价与比较。

值得指出的是,上述所有的方法都是半经验性的,需要直接测量煤的特性参数。由于煤特性的多样性、不同煤的自燃特性差异大,所以目前还缺乏可靠、通用的评价方法。此外,这些方法只能反映煤本身的特性对自燃的影响,而实际自燃过程还取决于煤堆结构、环境条件等,因此,提高预测精度还需要在数学模型中计入上述因素。

数值模拟方法经过近三十年的发展,目前正越来越多地应用于煤堆自燃过程的研究和预报。数值模拟技术不仅可以考虑煤特性的影响,而且可以描述煤堆结构、自燃条件因素的影响,因此,理论上可以准确预报煤的自燃特性、煤堆的自燃过程等,但目前在国内的研究、特别是应用还很少。

本书中进行了煤的低温氧化动力学测量和模型研究,其结果可用于自燃趋势的预报,也可作为输入条件用于数值模拟。作为一种可靠的、可考虑实际过程的预报方式,本书也开展了数值模拟方面的研究。

1.2.4 煤堆自燃防护技术及其防护的工程试验

1. 煤堆自燃防护技术

工程上防护技术使用的目的是抑制或阻止煤低温氧化过程,从而减轻自加热的程度,防止煤堆自燃的发生。低温氧化和自燃过程的基本要素是燃料、氧气和温度。燃料及其特性是自燃发生的基础因素,氧气则是低温氧化的必要条件,温度是低温氧化的结果也是自燃发生的必要条件。因此,煤堆自燃的防护主要从降低燃料的低温氧化反应性、减少或隔绝氧气供应、改变散热条件、降低温度等方面采取技术措施。对煤堆自燃和防护技术的研究和开发也进行了近百年,国内外提出、研究和应用了多种技术措施。

降低燃烧低温氧化反应性方面提出的方法很多,主要采用各种形式(有机或无机)的化学物质处理煤堆表层,通过改变煤的表面特性(如表面官能团特性),降低氧气与煤表面的反应性和反应速度,达到延缓低温氧化过程、阻止自燃的目的。目前,提出的添加剂种类很多,但大多昂贵、使用量大,防护成本高,有些还对随后的燃烧过程有害或产生污染,因此,虽然有大量的研究、开发,也有不少工程实践,但实际电站使用效果差异大,电站使用的意愿不高。此外,采用化学阻燃剂可以防止煤堆自燃,但反过来当将煤用于炉膛燃烧时,也使得其燃烧速率降低。

在防止煤堆自燃的试验研究中,因为影响煤自燃的内部因素由所选用的煤的种类所决定,研究人员从影响煤自燃的外部原因着手,找到了一些防止煤堆自燃的可行方法,如降温和减少空气与氧气的接触。

降低煤堆温度的技术方法不多,这主要是因为温度升高是煤低温氧化的结果,其控制取决于环境条件和煤堆的散热条件,所以可操作的因素不多。采用水喷淋法降温的成本低,但只能在环境温度在 0°C 以上的情况下进行,若气温低于 0°C ,喷淋的水不能渗入到



结冰后的煤堆内部起到降温的作用。另外,水分本身是煤低温氧化的重要因素,在一定的水分含量和空气湿度条件下,水分可能对低温氧化反应起催化、促进作用。通过煤堆的合理堆放、布置可改善散热条件,但考虑到实际煤堆尺寸和煤场空间条件,作用有限。

减少和隔绝氧气阻燃的原理简单,是防止煤堆自燃的有效措施,工程上实际应用的技术也较多。煤堆的外部条件如煤堆倾角、外部通风条件等起相当大的作用,在空气循环的两种极端情况下煤堆是安全的:一是无渗透;二是大量循环。在实际情况下不可能出现这种极限情况,但可以采取一些措施使煤堆内的空气向这两个方向靠近。如煤场普遍采用的风障,其作用之一是可降低煤堆表面的风速,保护效果不错,但建造风障的经济代价高;小倾角堆煤也是基于同样的考虑,操作成本很低,但实际阻燃效果不明显。

有学者提出通过将煤堆压实来限制氧气渗透更加有效。煤堆压实技术实际上是通过降低煤堆内部的孔隙率,以减少空气在煤堆内部的扩散而减少氧气供应,从而减缓低温氧化和自燃过程。定期压煤使得煤堆的孔隙率减小,可以减少空气的渗透并增加煤堆内部的导热。也有人提出采用末煤覆盖的技术,但考虑到末煤要隔绝空气,其使用量大,成本和效果值得检验,因此实际使用也不多。还有一些添加剂或表面覆盖剂可使煤堆表面结壳,阻止氧气内渗而防止自燃,但目前国内外开发的一些添加剂或表面覆盖剂和上述阻燃剂存在同样的问题。

针对隔绝氧气阻燃技术的应用,本书主要目的之一是研究、开发和应用一种简单、廉价、无害的表面覆盖剂,并通过现场试验检验其效果。

2. 煤堆自燃及其防护的工程试验

值得指出的是,尽管煤的自燃是煤炭生产及其使用行业面临的突出问题,近百年来国内外对其影响已有普遍的认识和经验,并进行了大量的理论和实验研究。但是由于煤自燃机理及过程的复杂性,实际过程与实验室研究差异往往很大,导致所提出的大量预测方法和防护措施可靠性不高。而工程规模的试验虽然系统复杂、可变因素多,但其对象为实际的煤堆,因此其结果对工程应用具有不可替代的指导价值。尽管如此,由于试验费用巨大,目前国内外具有工程应用规模的试验研究及其数据并不多见。

早先美国、澳大利亚进行过一些工程规模的试验,但因涉及商业数据,公布的结果很少。西班牙 20 世纪 90 年代曾进行了煤堆防护方面的试验研究,近年来以色列学者对其国家储备煤库进行了煤堆自燃和温度方面的测量,这些试验虽然有一些公开的有价值的数 据,但是结果也很少。在我国,对于煤矿和煤堆自燃有大量的研究,但具有工程应用规模的试验很少。神华集团有限责任公司曾进行过小型试验煤堆覆盖末煤阻燃的试验,取得了珍贵的试验数据,表明在覆盖 1m 厚末煤时,试验内蒙古神华煤可以 120 天不自燃。

考虑到工业试验的重要性及其对本书研究特别是对覆盖剂效果研究的重要性,为此进行了现场煤堆试验,主要目的是检验所开发的覆盖剂效果,同时也对煤堆温度进行长时间系统的测量,获取具有工程应用规模的试验数据,以研究实际煤堆的低温氧化自加热的规律。

1.3 主要内容与框架

针对大型煤堆自燃预测预报技术的迫切需求及煤堆阻燃技术研究与应用的不足,本书主要内容包括以下几方面。

- (1) 煤的自燃基础与自燃过程的热动力学理论、化学理论及氧化动力学理论。
- (2) 煤自燃过程中的特性研究包括篮子加热法研究煤的低温氧化动力学过程与动力学

特性, TGA/DSC 同步热分析法获得煤低温氧化动力学参数、煤低温氧化的恒温量热分析、低温氧化过程中表面官能团演变原位漫反射傅立叶变换红外光谱 (DRIFTS) 分析以及混合煤种低温氧化交互影响与动力学分析。

(3) 抑制煤堆自燃的数值模拟与试验。

(4) 大型煤堆自燃的预测预报技术开发。

(5) 大型煤堆阻燃技术与应用, 包括各种阻化剂、三相泡沫防灭火技术、新型复合覆盖剂以及煤灰、煤粉覆盖煤堆阻燃的工程试验示例等。

本书框架如图 1-2 所示。在全面了解与总结大型电站煤堆自燃机理与阻燃技术研究现状的基础上, 首先阐明煤的形成、分类, 化学组成与热物理性质, 分析煤自燃过程中的影响因素与产物, 全面总结热动力学理论、量子化学理论和配位理论以及煤自燃过程的氧化动力学理论、从而掌握煤的低温氧化动力学基础。在此基础上, 对不同煤种自燃过程中的特性进行深入的研究, 采用篮子加热法、TGA/DSC 同步热分析法、恒温量热分析法和表面官能团演变原位 DRIFTS 分析多元综合测试方法揭示煤自燃过程中的动力学特性、活性基团的变化特性, 对混合煤种低温氧化交互影响与动力学进行分析; 进行抑制煤堆自燃的数值模拟与试验研究, 获得煤燃烧动力学参数。在系统揭示煤堆低温氧化机理后, 针对性地开发煤堆自燃的预报预测技术, 最终实现阻燃技术在大型电厂煤堆上的应用。

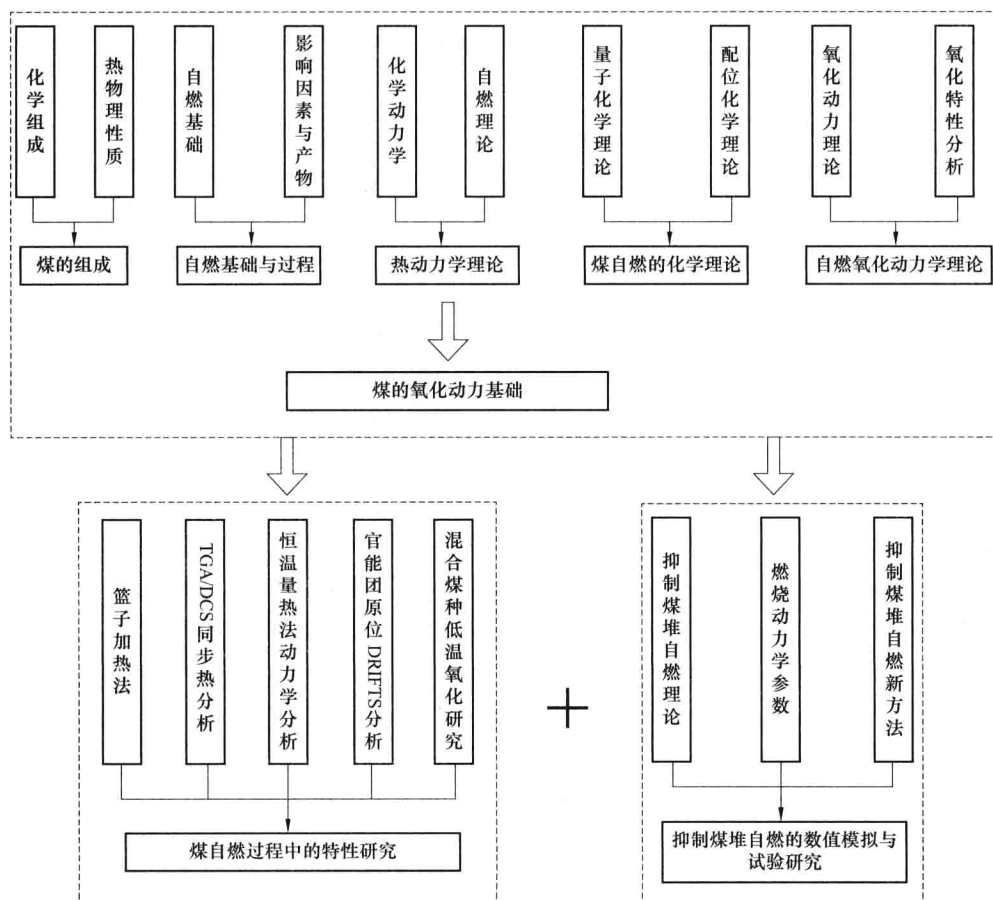


图 1-2 本书构架 (一)