

文章编号:1671-251X(2019)11-0065-05

DOI:10.13272/j.issn.1671-251x.2019040104

不同甲烷气氛下煤自燃指标气体及活化能研究

郝宇¹, 叶正亮²

(1. 重庆工程职业技术学院 矿业与环境工程学院, 重庆 402260;
2. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037)



扫码移动阅读

摘要:针对不同氧浓度下煤自燃特性的研究大多只考虑不同氧氮比气氛,而对不同甲烷气氛下煤低温氧化规律研究较少的问题,利用程序升温氧化和热重分析实验,对不同甲烷气氛下煤自燃指标气体和活化能进行了研究。结果表明:随着CH₄体积分数的增大,产生CO和CO₂的初始温度显著升高;在煤氧化初始阶段,不同CH₄气氛下CO和CO₂生成量均随着温度的升高而缓慢增加;在煤加速氧化阶段,CO和CO₂生成量随温度的升高呈指数函数形式增加,且CH₄体积分数越低(O₂体积分数越高),CO和CO₂生成量越大,表明温度越高,CH₄对煤氧化的抑制作用越明显;随着CH₄体积分数的增大,煤低温氧化活化能增大、指前因子降低,说明CH₄体积分数的增大对于煤自燃具有较好的抑制作用。

关键词:甲烷气氛;煤自燃;指标气体;活化能;热重分析
中图分类号:TD752 文献标志码:A

Research on index gas and activation energy of coal spontaneous combustion under different methane atmosphere

HAO Yu¹, YE Zhengliang²

(1. School of Mining and Environmental Engineering, Chongqing Vocational Institute of Engineering, Chongqing 402260, China; 2. CCTEG Chongqing Research Institute, Chongqing 400037, China)

Abstract: Most researches on coal spontaneous combustion characteristics under different oxygen concentration only consider different oxygen nitrogen ratio atmosphere, but low temperature oxidation law of coal under different methane atmospheres is seldom studied. In view of the above problems, index gas and activation energy of coal spontaneous combustion under different methane atmospheres were researched by temperature-programmed oxidation experiment and thermogravimetric analysis experiment. The results show that initial temperature of CO and CO₂ production increase significantly with the increase of methane volume fraction. In initial stage of coal oxidation, production quantity of CO and CO₂ under different methane atmospheres increase slowly with the increase of temperature. In accelerated oxidation stage of coal, production quantity of CO and CO₂ increase exponentially with the increase of temperature, and the lower the methane volume fraction (the higher the O₂ volume fraction) is, the larger the production quantity of CO and CO₂ is, indicating that the higher the temperature is, the more obvious the inhibition effect of methane on coal oxidation is. With the increase of methane volume fraction, oxidation activation energy of coal at low temperature increases and index factor decreases, indicating that the increase of methane volume fraction has a good inhibition effect on coal spontaneous combustion.

Key words: methane atmosphere; coal spontaneous combustion; index gas; activation energy; thermogravimetric analysis

收稿日期:2019-04-29;修回日期:2019-10-31;责任编辑:盛男。
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51574279);重庆市基础与前沿研究计划杰青项目(cstc2013jcyj90001)。
作者简介:郝宇(1979—),男,满族,辽宁锦州人,副研究员,博士,现从事矿井火灾、瓦斯及通风方面的研究工作,E-mail:hylgd2004@126.com。
引用格式:郝宇,叶正亮.不同甲烷气氛下煤自燃指标气体及活化能研究[J].工矿自动化,2019,45(11):65-69.
HAO Yu, YE Zhengliang. Research on index gas and activation energy of coal spontaneous combustion under different methane atmosphere[J]. Industry and Mine Automation, 2019, 45(11): 65-69.

0 引言

煤自燃是煤体表面的活性基团与氧结合发生氧化反应放热引起燃烧的过程^[1-3],氧浓度直接决定煤氧化的耗氧速率和煤体的放热强度^[4-5]。目前,对于不同氧浓度下煤自燃特性的研究较多。金永飞等^[6]测试了煤样高温、贫氧浓度条件下气体变化规律。王海燕等^[7]设计了煤在通入不同体积分数氧气条件下的绝热氧化试验,得到 3 种试验条件下煤自热升温的温度-时间关系。常绪华等^[8]对同一种煤样在不同氧体积分数下进行热重实验,研究了不同条件下残留质量和放热速率的变化规律。张嫵妮等^[9]利用热重分析实验研究了不同供氧浓度下的特征温度点,以及不同实验条件对特征温度点和失重值的影响规律。朱红青等^[10]研究了氧浓度对煤低温氧化反应的影响,得出不同氧浓度条件下煤在不同温度时的耗氧速率,分析了氧浓度与耗氧速率、指前因子及活化能的关系。郑艳敏等^[11]等运用热分析技术研究煤的氧化热解反应,对比分析了煤样的低温氧化受热情况并进行了动力学分析。

目前针对不同氧浓度下煤自燃特性的研究大多只考虑不同氧氮比气氛,对不同甲烷气氛下煤低温氧化规律研究较少。指标气体和活化能是煤低温氧化规律的主要表征参数^[12-13],本文通过程序升温氧化实验,对比不同甲烷气氛下煤低温氧化生成指标气体的初始温度和生成量,同时利用热重分析实验计算煤低温氧化活化能,从而获得不同甲烷气氛下煤低温氧化规律,可为高瓦斯、易自燃矿井的煤自燃预测预报及综合治理提供参考依据。

1 实验

1.1 煤样制备

将重庆某矿 K3 煤层煤样破碎筛分后得到粒度为 0.1~0.2 mm 的实验煤样,煤样的工业分析和色谱吸氧结果见表 1。K3 煤层的干煤吸氧量为 0.66 cm³/g,属于自燃煤层。

表 1 实验煤样基本参数

Table 1 Basic parameters of experimental coal sample					
水分/ %	灰分/ %	挥发分/ %	全硫/ %	真相对密度	吸氧量/ (cm ³ ·g ⁻¹)
0.63	11.40	19.15	0.95	1.40	0.66

1.2 不同 CH₄ 气氛配比

实验用混合气体按 CH₄ 与空气的不同比例在厂家进行配置,不同 CH₄ 气氛配比见表 2。

表 2 不同 CH₄ 气氛配比
Table 2 Different methane atmosphere ratio

配比 方案	CH ₄ 体积 分数/%	O ₂ 体积 分数/%	N ₂ 体积 分数/%
1 号	100	0	0
2 号	50	10.5	39.5
3 号	30	14.7	55.3
4 号	0	21.0	79.0
5 号	0	100	0

1.3 实验设备及方法

1.3.1 程序升温氧化实验

程序升温氧化实验装置如图 1 所示。实验过程:将 20 g 粒度为 0.12~0.15 mm 的煤样装入煤样罐中,按照指标气体测试方法^[8]进行操作,实验供气流量为 100 mL/min。

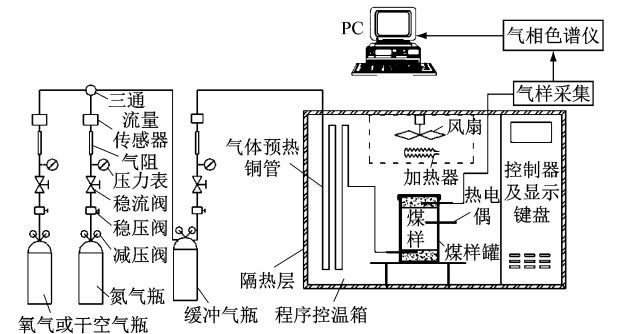


图 1 程序升温氧化实验装置

Fig. 1 Temperature-programmed oxidation experimental device

1.3.2 热重分析实验

STA 449F3 型同步热分析仪在同一次测量中利用同一样品可同步得到热重和差示扫描量热信息^[14]。其测温范围为室温至 1 000 ℃,升降温速率为 0.001~50 ℃/min,最大称量为 10 000 mg,天平灵敏度为 0.1 μg。

将称取的 6 mg 煤样放到同步热分析仪的铝坩埚中,通入 N₂ 对煤样进行吹扫,持续时间为 1 h;设置软件测试系统的温度范围为 35~200 ℃,升温速率为 1 ℃/min,载气流量为 60 mL/min,保护气流量为 20 mL/min;通入具有不同 CH₄ 含量的混合气体,采集煤样质量、放热量等参数,每种 CH₄ 气氛配比下做 3 次实验取平均值。

2 实验结果及分析

2.1 不同 CH₄ 气氛下 CO 和 CO₂ 生成规律

2.1.1 CO 和 CO₂ 生成初始温度

不同 CH₄ 气氛下 CO 和 CO₂ 生成初始温度如图 2 所示。从图 2 可看出,随着 O₂ 体积分数降低(即 CH₄ 体积分数升高),煤产生 CO 和 CO₂ 的初始

温度显著升高,说明煤低温氧化活性明显降低,煤自燃过程受到明显的抑制作用。这是由于CH₄体积分数越高,CH₄通过竞争吸附到煤体表面占据更多的活性点,参与氧化反应的O₂减少,导致煤低温氧化反应程度明显降低^[15-16]。

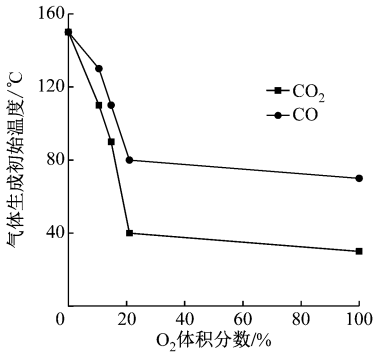
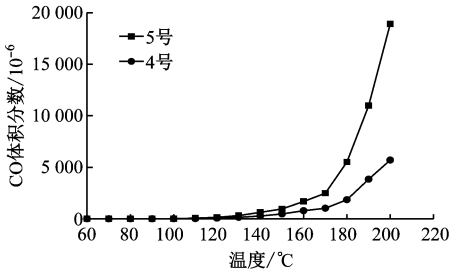


图2 不同CH₄气氛下气体生成初始温度

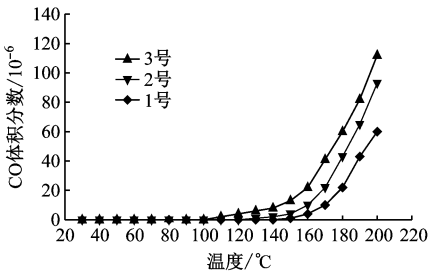
Fig. 2 Initial temperature of gas generation under different methane atmospheres

2.1.2 CO和CO₂生成量

不同CH₄气氛下煤低温氧化产物CO和CO₂生成量随温度变化曲线分别如图3和图4所示。从图3和图4可看出:①在煤氧化初始阶段,不同CH₄气氛下CO和CO₂生成量变化趋势基本相同,均随着温度的升高而缓慢增加。②在煤加速氧化阶段,CO和CO₂生成量随温度的升高呈指数函数形式增加;CH₄体积分数越低(O₂体积分数越高),CO和CO₂生成量与温度的指数函数关系拟合度越好。③随着温度升高,不同CH₄气氛下CO和CO₂生成量差异变大,即CH₄体积分数越低(O₂体积分



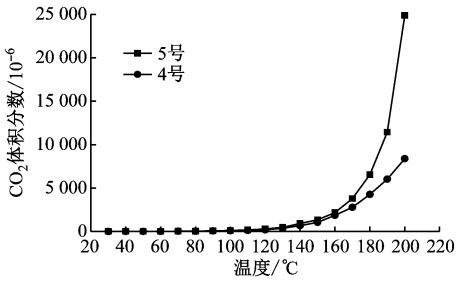
(a) 4号、5号CH₄气氛配比方案



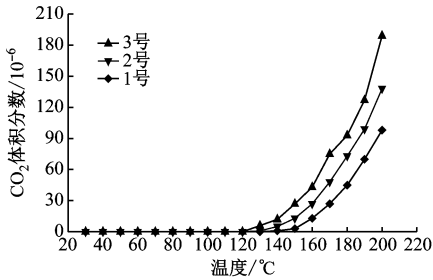
(b) 1号、2号、3号CH₄气氛配比方案

图3 不同CH₄气氛下CO生成量随温度变化曲线

Fig. 3 Curves of CO production quantity with temperature change under different methane atmospheres



(a) 4号、5号CH₄气氛配比方案



(b) 1号、2号、3号CH₄气氛配比方案

图4 不同CH₄气氛下CO₂生成量随温度变化曲线

Fig. 4 Curves of CO₂ production quantity with temperature change under different methane atmospheres

数越高),CO和CO₂生成量越大,表明温度越高,CH₄对煤氧化的抑制作用越明显。

2.2 不同CH₄气氛下煤低温氧化活化能

热重分析实验过程中不同CH₄气氛和温度下煤样质量百分比测试数据见表3。利用动力学反应的机理模型函数进行拟合,采用单个扫描速率法的Coats-Redfern积分法进行计算,得出煤低温氧化反应活化能,再由直线截距得到指前因子。具体计算结果见表4。

由表4可看出:①相关系数均大于0.9,可认为煤低温氧化反应属于一级化学反应。②随着CH₄体积分数的增大,煤的活化能增大,表明CH₄体积分数的增大对煤自燃起到了抑制作用;当CH₄体积分数为0,O₂体积分数分别为21%,100%时,煤的活化能相差不大,分别为11.37,10.35 kJ/mol,这主要是由于当O₂体积分数超过21%后,煤中参与氧化反应的活性基团数量趋于饱和状态。③指前因子随CH₄体积分数的增大而降低,说明随着CH₄体积分数的增大,煤的低温氧化反应速率减小。

3 结论

(1) 随着CH₄体积分数的增大,煤低温氧化产生CO和CO₂的初始温度显著升高,说明煤低温氧化活性明显降低,煤自燃过程受到明显的抑制作用。

(2) 在煤氧化初始阶段,不同CH₄气氛下CO和CO₂生成量均随着温度的升高而缓慢增加。在

表 3 不同 CH₄ 气氛和温度下煤样质量百分比
Table 3 Mass percentage of coal sample under different methane atmospheres and temperatures

测试温度/℃	煤样质量百分比/%				
	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
33	99.95	99.95	99.38	98.21	99.62
34	99.94	99.89	99.38	98.19	97.58
35	99.91	99.86	99.23	98.10	97.56
36	99.90	99.83	99.18	98.05	97.54
37	99.88	99.80	99.15	97.97	97.53
38	99.85	99.77	99.06	97.95	97.50
39	99.84	99.71	98.94	97.84	97.46
40	99.77	99.62	98.93	97.88	97.40
41	99.64	99.63	98.79	97.77	97.38
42	99.60	99.52	98.78	97.72	97.35
43	99.59	99.47	98.69	97.72	97.32
44	99.54	99.45	98.56	97.56	97.24
45	99.49	99.42	98.49	97.50	97.15
46	99.44	99.37	98.45	97.37	97.14
47	99.43	99.29	98.35	97.32	97.06
48	99.42	99.29	98.36	97.30	96.98
49	99.40	99.25	98.29	97.18	96.94
50	99.40	99.17	98.18	97.18	96.90
51	99.38	99.18	98.11	97.12	96.84
52	99.34	99.12	98.03	97.01	96.80
53	99.27	99.07	97.95	96.97	96.73
54	99.30	99.00	97.89	96.90	96.71
55	99.24	98.98	97.82	96.92	96.66
56	99.18	98.97	97.76	96.85	96.61
57	99.17	98.93	97.74	96.80	96.55

表 4 不同 CH₄ 气氛下煤低温氧化反应动力学参数
Table 4 Kinetics parameters of coal oxidation reaction at low temperature under different methane atmospheres

配比方案	拟合曲线	相关系数	活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	指前因子/ s ⁻¹
1 号	Y=-4 766.70X-1.675	0.998 1	52.68	2.5×10 ⁴
2 号	Y=-4 097.64X-4.004	0.991 8	34.06	2.2×10 ⁵
3 号	Y=-3 225.82X-5.594	0.996 7	26.81	8.6×10 ⁵
4 号	Y=-1 388.85X-10.919	0.995 8	11.37	7.6×10 ⁷
5 号	Y=-1 245.40X-11.171	0.993 1	10.35	8.8×10 ⁷

注:X,Y 分别为 1/T 和 ln[-ln(1-a)/(T/K)],T 为温度,a 为煤样转化率。

煤加速氧化阶段,CO 和 CO₂ 生成量随温度的升高呈指数函数形式增加,且 CH₄ 体积分数越低(O₂ 体积分数越高),CO 和 CO₂ 生成量越大,表明温度越

高,CH₄ 对煤氧化的抑制作用越明显。

(3) 煤低温氧化反应属于一级化学反应。随着 CH₄ 体积分数的增大,煤低温氧化活化能增大、指前因子降低,说明随着 CH₄ 体积分数的增大,煤低温氧化能力和反应速率逐渐减小,对于煤自燃具有较好的抑制作用。

参考文献(References):

[1] WANG H,DLUGOGORSKI B Z,KENNEDY E M. Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29 (6): 487-513.

[2] 王德明. 煤氧化动力学理论及应用[M]. 北京:科学出版社,2012.
WANG Deming. The coal oxidation dynamics theory and application[M]. Beijing: Science Press,2012.

[3] 戚绪尧. 煤中活性基团的氧化及自反应过程[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2013.
QI Xuyao. Oxidation and self-reaction and active groups in coal [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press,2013.

[4] 陆伟,胡千庭,仲晓星,等. 煤自燃逐步自活化反应理论[J]. 中国矿业大学学报,2007,36(1):111-115.
LU Wei, HU Qianting, ZHONG Xiaoxing, et al. Gradual self-activation reaction theory of spontaneous combustion of coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2007,36(1):111-115.

[5] 宋万新,杨胜强,徐全. 基于氧气体积分数的高瓦斯采空区自燃“三带”的划分[J]. 采矿与安全工程学报, 2012,29(2):271-276.
SONG Wanxin, YANG Shengqiang, XU Quan. Division of spontaneous combustion "three-zone" in high-gas goaf based on oxygen concentration [J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2012, 29 (2):271-276.

[6] 金永飞,郭军,文虎,等. 煤自燃高温贫氧化燃烧特性参数的实验研究[J]. 煤炭学报,2015,40 (3): 596-602.
JIN Yongfei, GUO Jun, WEN Hu, et al. Experimental study on the high temperature lean oxygen oxidation combustion characteristic parameters of coal spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society,2015,40(3):596-602.

[7] 王海燕,李凯,高鹏. 氧浓度对煤绝热氧化过程特征的影响[J]. 中国安全科学学报,2013,23(6):58-62.
WANG Haiyan, LI Kai, GAO Peng. Effect of oxygen concentration on characteristics of coal adiabatic

oxidation process[J]. China Safety Science Journal, 2013,23(6):58-62.

[8] 常绪华,王德明,贾海林. 基于热重实验的煤自燃临界氧体积分数分析[J]. 中国矿业大学学报,2012,41(4):526-530.

CHANG Xuhua, WANG Deming, JIA Hailin. Thermogravimetric determination of the critical oxygen volume fraction for spontaneous combustion of coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2012,41(4):526-530.

[9] 张嫻妮,邓军,罗振敏,等. 煤自燃影响因素的热重分析[J]. 西安科技大学学报,2008,28(2):388-391.

ZHANG Yanni, DENG Jun, LUO Zhenmin, et al. Thermogravimetric analysis on influence factor of coal spontaneous combustion [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology,2008,28(2):388-391.

[10] 朱红青,王海燕,和超楠,等. 氧体积分数影响煤低温氧化动力学参数实验[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2013,32(9):1153-1156.

ZHU Hongqing, WANG Haiyan, HE Chaonan, et al. Experimental of effect of oxygen concentration to coal low-temperature oxidation kinetics parameters [J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science),2013,32(9):1153-1156.

[11] 郑艳敏,张金锋,孙忠强,等. 煤低温氧化的实验研究及动力学分析[J]. 中国安全生产科学技术,2012,8(8):19-22.

ZHENG Yanmin, ZHANG Jinfeng, SUN Zhongqiang, et al. Experimental research and dynamic analysis on low-temperature oxidation of coal [J]. Journal of Safety Science and Technology,2012,8(8):19-22.

[12] 戚绪尧. 煤中活性基团的氧化及自反应过程[J]. 煤炭学报,2011,36(12):2133-2134.

QI Xuyao. Oxidation and self-reaction of active groups in coal [J]. Journal of China Coal Society, 2011,36(12):2133-2134.

[13] 张斌,刘建忠,赵卫东,等. 褐煤自燃特性热重实验及动力学分析[J]. 热力发电,2014,43(6):71-76.

ZHANG Bin, LIU Jianzhong, ZHAO Weidong, et al. Thermogravimetric experiments and dynamic analysis on spontaneous combustion characteristics of lignite [J]. Thermal Power Generation,2014,43(6):71-76.

[14] 郝宇,徐龙君,陆伟,等. 不同瓦斯气氛下煤自燃特性及动力学研究[J]. 煤炭转化,2018,41(4):1-6.

HAO Yu, XU Longjun, LU Wei, et al. Research on spontaneous combustion characteristics and kinetics of coal under different gas atmospheres [J]. Coal Conversion,2018,41(4):1-6.

[15] SU Hetao, ZHOU Fubao, LI Jinshi, et al. Effects of oxygen supply on low-temperature oxidation of coal: a case study of Jurassic coal in Yima, China[J]. Fuel, 2017,202:446-454.

[16] 王兰云,蒋曙光,吴征艳,等. CO₂ 对低温煤物理吸附氧过程的实验研究[J]. 矿业快报,2008(2):29-31.

WANG Lanyun, JIANG Shuguang, WU Zhengyan, et al. Experimental research on effects of CO₂ on oxygen physisorption process of coal at low temperature [J]. Express Information of Mining Industry,2008(2):29-31.