

浸水煤表面结构演化与自然发火指标实验研究

葛俊岭¹, 解树亮², 赵滨³, 夏鸣泽², 王刚^{2,4}

(1. 济宁矿业集团有限公司 霄云煤矿, 山东 济宁 272213;

2. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590;

3. 枣庄矿业集团有限责任公司, 山东 枣庄 277000;

4. 山东科技大学 矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266590)

摘要:为了提高浸水煤自燃预警的可靠性和准确性,采用扫描电镜实验与程序升温氧化实验研究了不同含水率煤与原煤的结构变化和氧化规律。首先对比分析了浸水煤的表面结构变化,然后通过浸泡法制备了含水率为 4%、11%、18%、25%、32% 的煤样,利用程序升温实验分析不同含水率煤样气体产生量随温度的变化关系。结果表明:浸水后,煤样氧化产生 CO 和 C₂H₄ 的临界温度由 73 °C、180 °C 提前到 62 °C、161 °C,各煤样升温过程中产生气体随温度升高而升高,含水率为 18% 的煤样产生的 CO、CO₂、C₂H₄ 和 C₂H₆ 体积分数最高;在 CO、C₂H₄ 可作为标志气体的基础上,引入 CO 与 CO₂ 体积分数比值 γ 和 C₂H₄ 与 C₂H₆ 的体积分数比值 ϵ ,分别作为煤吸氧蓄热阶段和自热氧化阶段的预测指标,即: $\gamma \leq 0.019$ 时,煤样温度小于 136 °C,处于吸氧蓄热阶段; $0.752 \leq \epsilon \leq 0.836$ 时,煤样温度 136~226 °C,处于自热氧化阶段; $\gamma \geq 0.908$ 时,煤氧化温度大于 226 °C,处于加速氧化阶段。最后,基于 CO、C₂H₄、C₂H₆ 三种标志气体和 γ 、 ϵ 值,建立了浸水条件下采空区遗煤自燃的分级预警防控指标体系。

关键词:浸水煤;扫描电镜;程序升温实验;表面结构;自然发火;指标气体

中图分类号:TN929.5

文献标志码:A

Experimental study on surface structure evolution and spontaneous combustion indexes of soaked coal

GE Junling¹, XIE Shuliang², ZHAO Bin³, XIA Mingze², WANG Gang^{2,4}

(1. Xiaoyun Coal Mine, Jining Mining Group Co. Ltd, Jining 272213, China;

2. College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;

3. Zaozhuang Mining Group Co. Ltd, Zaozhuang 277000, China;

4. State Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control Co-founded by Shandong Province and the Ministry of Science and Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: In order to improve the reliable and accurate of self-ignition warning for soaked coal, this paper studied the structural changes and oxidation laws of coal with different moisture contents and raw coal by using scanning electron microscopy experiments and programmed temperature oxidation experiments. Firstly, the surface structural changes of the soaked coal were compared and analyzed. Then, coal samples with moisture contents of 4%, 11%, 18%, 25%, and 32% were prepared by soaking method. Finally, the relationship between the amount of gas produced in each coal sample and temperature using a programmed heating experiment was analyzed. The results showed that the critical temperature for the oxidation of the soaked coal samples to produce CO and C₂H₄ increased from 73 °C and 180 °C to 62 °C and 161 °C respectively. The amount of gas produced during the heating

收稿日期:2023-10-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51974176);山东省杰出青年基金项目(ZR2020JQ22);山东省高等学校青年创新团队发展计划项目(2019KJH006)

作者简介:葛俊岭(1982—),男,山东济宁人,硕士,工程师,主要从事煤矿一通三防的研究。E-mail:17852728353@163.com

process of each coal sample increased with the increase of temperature. The coal sample with a moisture content of 18% produced the highest concentration of CO, CO₂, C₂H₄ and C₂H₆. On the basis that CO and C₂H₄ could be single indicator gases, CO/CO₂(γ) and C₂H₄/C₂H₆(ϵ) were introduced as the predictive indicators for coal oxygen absorption and thermal storage stage and self-thermal oxidation stage respectively. When $\gamma \leq 0.019$, the coal sample, with a temperature less than 136 °C, was in the stage of oxygen absorption and heat storage temperature. When $0.752 \leq \epsilon \leq 0.836$, the temperature of coal sample was 136~226 °C, and it was in the stage of the self-thermal oxidation. When $\gamma \geq 0.908$, the coal sample, with an oxidation temperature of greater than 226 °C, could be considered to be in the accelerated oxidation stage. Finally, based on the three single indicator gases of CO, C₂H₄, C₂H₆ and γ , ϵ , a graded warning and prevention indexes system for the residual coal in goaf under waterlogging conditions was established.

Key words: soaked coal; scanning electron microscope; temperature programmed experiment; surface structure; spontaneous combustion; indicator gas

煤自燃是煤炭开采过程中常见的矿井灾害之一^[1-2]。煤自燃常发生在采空区内,难以预测和控制,不仅会释放有毒有害气体,还会引发矿尘和瓦斯爆炸等二次灾害,对井下人员生命和财产安全造成严重损害^[3-4]。煤自燃不仅会发生在地质条件较好的矿井中,在复杂地质矿井,如大埋深、水淹矿井也时有发生。煤层开采后,遗煤易掉落在积水区并在水中长期浸泡,形成浸水煤。浸水煤也会发生不同程度的氧化,浸水后其物化性质会发生明显改变。随着煤层开采,采空区的积水又会通过泄水巷逐渐排出,且煤层埋深大导致上覆岩层裂隙增多,形成复杂的漏风通道,增加了采空区遗煤与氧气接触的机会。在较高的漏风强度影响下,遗煤逐步脱水风干,在回采或者启封时易发生二次或多次氧化,导致自燃危险性进一步增强^[5-6]。因此,研究水分对煤体结构及自燃氧化规律的影响,对水淹矿井的防灭火工作具有较好的指导意义。

关于浸水煤自燃特性,国内外学者已经开展了部分研究。秦波涛等^[7]发现长焰煤浸水后的活化能降低了3~5 kJ/mol,表现出更高的自燃倾向;李鑫^[8]对浸水风干后的煤样进行程序升温实验,发现粒径为35~50目(10.280~0.425 mm)的煤样自燃特性变化最为显著;王怡等^[9-10]对煤升温过程中的气体产物进行优选,将CO作为预测煤自燃的主要气体;邓军等^[11]添加第二火灾系数、链烷比作为预测煤自燃的参数;曹胜等^[12]发现煤低温氧化过程中产生的CO和CO₂气体比值与氧化温度之间有良好的线性关系,并分析了其作为煤自燃温度指标的优越性。关于指标气体的检测,目前比较常用的包括气相色谱法^[13]、吸收光谱法^[14]和外标法。吸收光谱法和外标法在很大程度上取决于操作条件和测量精度的控制,因此在煤自燃参数的常规分析时存在困难。气相色谱法作为束管监测系统的核心得到了广泛应用^[15]。孙萌等^[16]采用程序升温-气相色谱实验探究了羟基乙叉二膦酸对煤自燃阻化特性的影响;钟演等^[17]针对单一性质阻化剂效率低的缺陷,采用气相色谱法分析了煤氧化过程中CO和C₂H₄的变化规律。

目前,国内外对采空区遗煤的氧化规律均有研究,但是对于大埋深、水淹条件下的采空区遗煤自然发火规律涉及较少。采空区条件复杂,大量遗煤被水浸泡,但水浸程度存在较大差异,大多研究仅对比浸水与未浸水^[18-19],而对于不同浸水程度对煤自燃的影响研究较少。因此,本研究首先通过扫描电镜研究浸水煤的表面结构,然后制备不同含水率的煤样,分析其自燃氧化特性以及自燃预警指标气体。本研究结果可对二次或多次氧化煤自燃的预测、预防提供理论依据,对工作面安全开采具有一定的指导意义。

1 水浸煤表面结构定性分析

1.1 煤样制备

实验煤样选自济宁矿业集团霄云煤矿1310综采工作面,该矿主要开采3煤层。位于山西组中下部,距山西组顶界42.16~82.09 m,平均64.64 m;距山西组底界8.25~12.64 m,平均11.20 m。下距太原组三灰平均40 m。3煤层走向近东西,倾向北,倾角10°~24°,属稳定煤层,平均厚度3.49 m,煤种为焦煤和肥煤。3煤层顶板以细一粗砂岩为主,次为粉砂岩及泥岩,底板为泥岩、粉砂岩。3煤层至12_F煤层平均间距为

92.78 m。

在 1310 综采工作面刚暴露的煤壁处,选取未被水浸泡过的煤样,切割成 1 cm 左右的煤块,并进行研磨和剖光处理。然后将煤样置入广口瓶中,按水煤比 5:1 的比例注入蒸馏水后密封,实验室条件下分别浸泡 60、90、120 min。为了深度还原井下水浸煤实际环境,在相同条件下,将煤样通过压力仓进行加压浸泡,加压条件分别为 2、4 MPa,煤样编号及制备条件如图 1、表 1 所示。浸泡完成后将上述煤样放置在温度为 30 °C 的干燥箱中真空干燥 72 h 后,用吹扫机将试样表面的附着物或杂物吹掉,然后将导电胶粘合到试样的剖光面上。

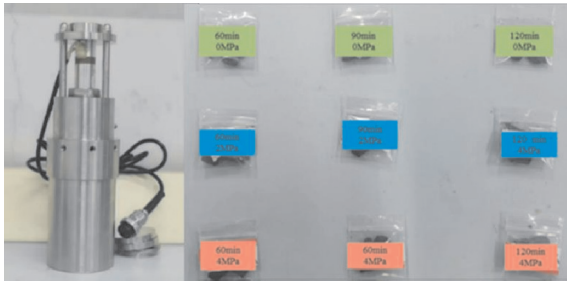


图 1 压力舱与实验煤样图

Fig. 1 Pressure chamber and experimental coal sample diagram

表 1 实验煤样制备

Table 1 Experimental coal sample preparation

加压/MPa	浸水时间/min		
	60	90	120
0	煤样 1	煤样 4	煤样 7
2	煤样 2	煤样 5	煤样 8
4	煤样 3	煤样 6	煤样 9

注:煤样 0 为原煤。

1.2 实验装置与过程

扫描电镜实验的基本原理是通过“电子枪”发射聚焦电子束轰击并扫描样品表面,使煤样激发出背散射电子、二次电子和吸收电子等物理信号,并经过信号采集系统进行检测、放大等处理,从而得到样品表面形貌特征的扫描图像。采用 JSM-6510LV 高低真空扫描电子显微镜,该设备拥有放大倍率高、分辨率高、景深大、保真度好、样品制备简单等特点。

选取截面和断层比较平齐的未浸水煤试样及浸水后处理好的煤试样,如图 2 所示,放入电镜样品室中进行抽空。抽空完成后,使用电镜对试样按照放大倍数从小到大的顺序,观察不同倍数下煤样微观孔隙结构及相关裂隙。

1.3 实验结果

利用扫描电镜可以清晰地观察到煤样表面及微观断口结构变化,如图 3 所示。煤样在未加压情况下浸水 60 min 后(煤样 1),煤表面颗粒大量减少,显现出较大尺度的裂隙,这将有利于

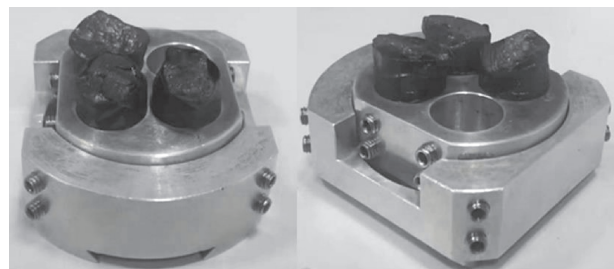


图 2 实验煤样处理后图

Fig. 2 Diagram of experimental coal sample after processing

于氧气通过煤表面进入内部,增加煤自燃发生的可能性。在 2 MPa 的压力下,对比浸水时间不同的煤样(煤样 2、5、8)发现,煤表面的颗粒增多,使得煤与外界氧气接触的面积增加;当压力提高到 4 MPa(煤样 3、6、9)时,煤浸水时间的延长使得煤表面出现大量孔裂隙并相互连通,更有利于氧气的吸附。对比煤样 4、5、6 可以发现,浸水时间相同时,压力的提高会导致煤表面产生较大尺度的裂隙,有利于氧气进入煤内部,增加煤自燃的可能性。可以推断,高压下煤样浸水后,其表面更容易产生连通的孔裂隙,对煤氧化进程具有促进作用。

浸水后的煤样不仅会出现溶胀现象,而且与水的接触过程中还增加了很多活性基团出现的可能性,为更多氧气和活性物质创造结合的机会,氧化性增强^[20]。由此可以推测浸水煤样更容易生成 CO、CO₂ 等氧化气体,且氧化过程中气体的生成速率更快、体积分数更高,热量释放更快,自燃倾向性也更大。

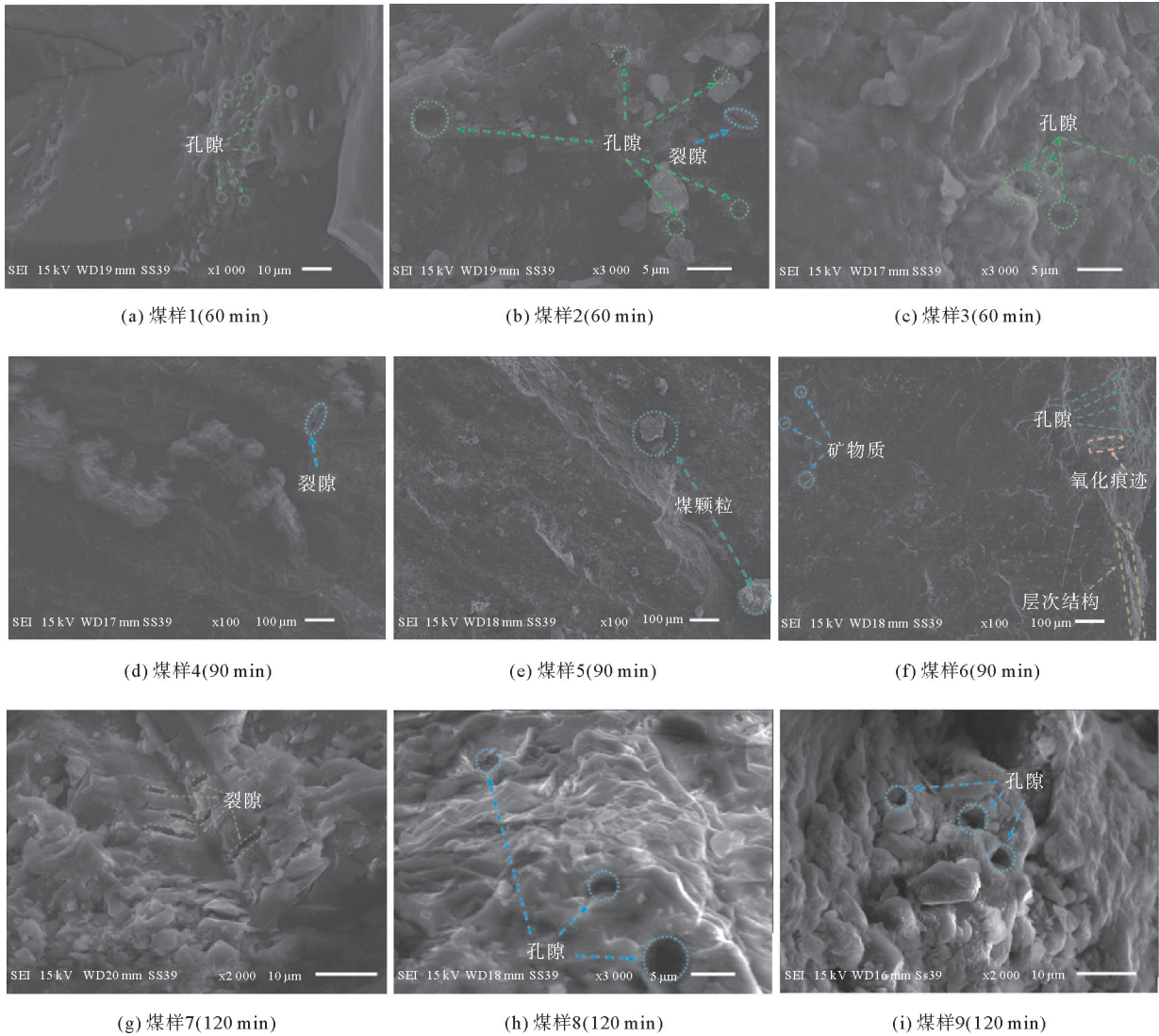


图3 浸水煤样扫描电镜图像

Fig. 3 Scanning electron microscope images of soaked coal sample

2 不同含水率浸水煤程序升温实验

2.1 煤样制备

分别从工作面上、中、下3个位置高度采集未被水浸泡过的煤样,现场用密封袋保存。密封后带到实验室,进行破碎处理,碎筛分出40~80目(0.18~0.38 mm)粒度范围的煤样密封,如图4所示。需要注意的是,采样之前去除煤层表面上的氧化区域,按照相同的比例在各采样点选取煤样。

为了研究不同含水率对煤样氧化特性的影响,煤样浸泡后,在真空干燥箱中以7%的梯度干燥,制备成含水率分别为4%、11%、18%、25%、32%的5种煤样(未浸水煤含水率视为0)。

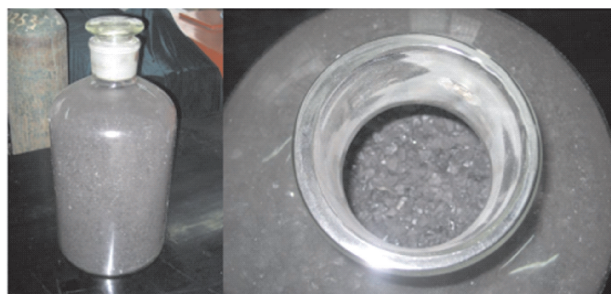


图4 破碎后煤样

Fig. 4 Coal sample after crushing

2.2 实验设备与过程

程序升温实验采用山东科技大学自行设计的煤样升温氧化实验台。与其他大型自然发火实验台相比,该实验台具有需用煤样少、实验周期短、实验结果稳定可靠等优点。实验台结构如图 5 所示,由供气系统、恒温系统、温控系统、色谱分析系统、数据采集系统 5 个部分组成。其中,恒温系统内装有 1 200 W 的加热器,加热功率由计算机程序控制;温控系统内的温度传感器监视温度的变化,并把温度反馈给温度控制仪,作为通断的输入信号;色谱分析系统采用全自动煤矿专用气相色谱仪,具有稳定性高、分析速度快、最小检测体积分数低等特点。实验台可一次进样,4~8 min 即能完成微量 CO 等气体的分析,CO 最小检测值小于 0.5 $\mu\text{L}/\text{L}$ 。

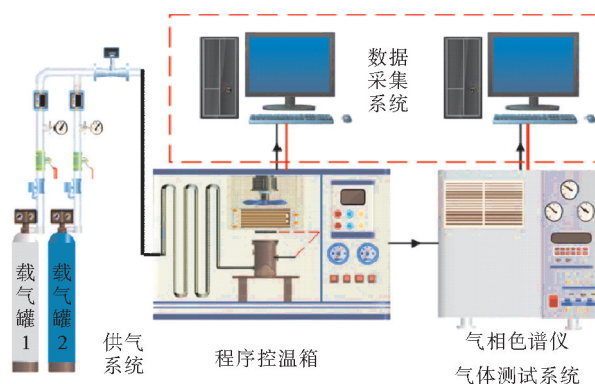


图 5 程序升温实验系统示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the programmed temperature rise experimental system

2.3 程序升温实验结果与讨论

2.3.1 未浸水煤与浸水煤氧化临界温度分析

为明确浸水对煤氧化作用的影响,选取未浸水煤和含水率 18% 煤样的原始实验数据,对比分析氧化过程中气体成分产生的临界温度,如表 2、表 3 所示,表中 $\varphi(*)$ 表示该气体的体积分数。可以看出,未浸水煤 CO、C₂H₄ 产生的临界温度分别为 73 和 180 $^{\circ}\text{C}$,而浸水煤的气体产生量更大,临界温度也分别降低到 62 和 161 $^{\circ}\text{C}$,说明煤浸水后,对煤自然发火进程起到了促进作用。

表 2 未浸水煤样程序升温实验结果

Table 2 Results of programmed heating experiment on non-immersed coal samples

温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\varphi(\text{O}_2)/\%$	$\varphi(\text{CO})/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{CO}_2)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{CH}_4)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_4)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{C}_3\text{H}_8)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_2)/(\mu\text{L}/\text{L})$
27	9.69	0	0	0	0	0	0	0	0
38	9.73	0	0	0	0	0	0	0	0
49	9.75	0	3.63	0	0	0	0	0	0
73	9.64	3.72	15.38	0	0	0	0	0	0
84	9.56	7.18	26.59	0	0	0	0	0	0
109	9.49	13.60	43.41	0	0	0	0	0	0
133	9.41	25.43	88.85	0.28	0	0	0	0	0
157	9.32	65.64	179.72	0.87	0.33	0	0	0	0
180	9.20	183.51	426.64	8.32	2.18	0.27	0.29	0	0
211	9.07	562.46	1 359.47	29.41	6.46	2.15	3.63	0.34	0
245	8.78	1 659.79	6 645.26	119.79	16.60	8.46	9.38	6.65	0
339	4.61	3 856.63	13 547.80	395.30	62.57	115.70	36.51	92.83	0
381	4.29	4 025.37	16 458.95	538.56	75.29	82.59	39.19	33.20	0.62
413	3.96	4 368.40	21 269.73	673.84	81.74	28.64	45.40	12.67	0.41

2.3.2 碳氧气体产生规律分析

在低温氧化阶段,煤遇氧气后发生氧化反应,产生 CO 与 CO₂ 气体,并随着温度升高氧化速度加快,气体生成与温度的关系如图 6 和图 7 所示。由图 6、图 7 可以看出,不同含水率的煤样在氧化过程中生成 CO

和 CO₂ 的规律一致,均随着温度升高而逐渐增加。当温度小于 100 °C 时,氧化产生少量的稳定碳氧气体;当温度大于 100 °C 时,碳氧气体产生量与产生速率迅速增大,表明煤样中的化学吸附逐渐取代物理吸附,煤样进入快速氧化阶段。

表 3 含水率 18%煤样程序升温实验结果

Table 3 Experimental results of programmed heating of coal samples with a moisture content of 18%

温度/°C	$\varphi(\text{O}_2)/\%$	$\varphi(\text{CO})/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{CO}_2)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{CH}_4)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_4)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{C}_3\text{H}_8)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{C}_3\text{H}_6)/(\mu\text{L}/\text{L})$	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_2)/(\mu\text{L}/\text{L})$
27	20.65	0	523.39	5.28	0	0	0	0	0
39	20.68	0	528.81	5.30	0	0	0	0	0
49	20.70	0	536.60	5.33	0	0	0	0	0
62	20.62	1.85	547.73	5.35	0	0	0	0	0
74	20.57	4.46	558.52	5.39	0	0	0	0	0
86	20.41	8.97	577.29	5.42	0	0	0	0	0
112	20.34	19.02	615.64	5.70	0	0	0	0	0
136	20.23	36.30	658.27	6.56	0	0	0	0	0
161	19.92	242.25	1 201.15	15.82	0.31	2.36	0.25	0	0
226	18.58	1 097.63	3 755.20	60.64	5.23	11.30	6.14	0.53	0
393	7.79	3 468.40	50 232.18	1 790.37	202.45	151.73	86.47	175.91	0.85
436	4.80	4 160.61	114 343.36	2 613.61	50.50	115.98	39.82	94.64	0.62
488	4.56	5 315.59	124 890.62	2 400.40	39.74	108.37	16.60	35.58	0.43
502	4.38	5 990.48	135 048.53	2 058.26	17.68	60.95	7.31	10.40	0.24

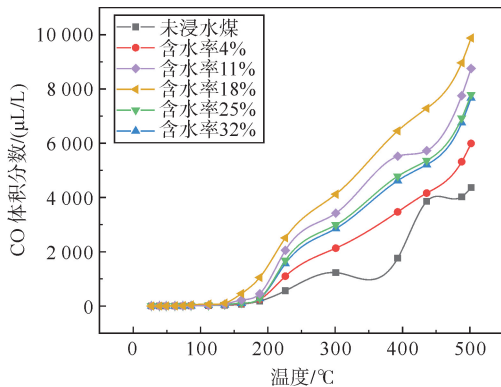


图 6 CO 体积分数与煤温的关系曲线图

Fig. 6 Relationship curve between CO volume fraction and coal temperature

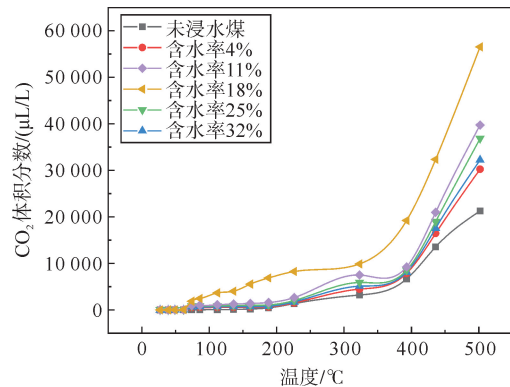


图 7 CO₂ 体积分数与煤温的关系曲线图

Fig. 7 Relationship between CO₂ volume fraction and coal temperature

由图 6、图 7 还可以看出,含水率的差异同样影响煤的氧化过程。对比同一温度点的碳氧气体产量可以发现,含水率为 18% 时,气体产生量最大,说明当含水率提高到 18% 时,可以较大程度地促进煤的氧化反应。这是由于含水率小于 18% 时,比表面积和孔体积随含水率的增加而增加。此外,水的蒸发也会暴露更多的活性位点,并增加自由基的数量,导致氧化程度上升。但当含水率继续上升到 25% 和 32% 时,气体产生量反而出现减小的趋势,可能是由于过量的水分会阻碍煤对氧气的吸附,抑制热量积聚,减缓煤氧化反应。整体上看,未浸水煤和浸水煤氧化过程中 CO、CO₂ 的产生规律是相似的,但相同温度下,由于浸水煤中 C=O 官能团含量大于未浸水煤,故浸水煤的碳氧气体产生量均大于未浸水煤。

2.3.3 烷烯烃气体产生规律分析

不同含水率煤样生成的 C₂H₄ 和 C₂H₆ 的体积分数情况如图 8、图 9 所示。由程序升温实验结果可知,

6种煤样产生两种气体的温度均高于136℃。这是由于在温度高于136℃时,煤样的氧化速率加快,发生热解反应,生成乙烷和乙烯气体,并随着温度升高,两者的生成量也逐渐升高。

含水率较高的煤样均比4%含水率以及未浸水煤样产气量高,这是因为在水分达到4%之前,不会出现孔隙塌陷,塌陷明显发生在微孔和介孔尺寸范围内。在相同温度下,含水率18%的煤样烷烃气体产生量最高,这与碳氧气体的产生规律与原因相似。由扫描电镜实验中也可以看出,煤的热水解反应中,水破坏了煤的表面结构,使得煤表面更加活跃,易与氧气接触反应释放大量气体与热量。

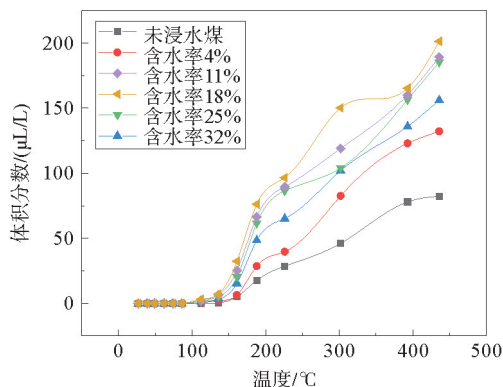


图8 C₂H₄ 体积分数与煤温的关系曲线图

Fig. 8 Relationship between C₂H₄ volume fraction and coal temperature

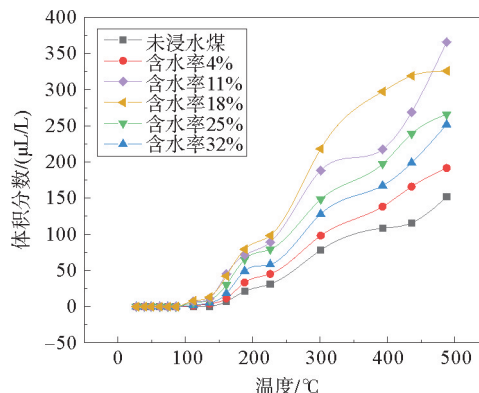


图9 C₂H₆ 体积分数与煤温的关系曲线图

Fig. 9 Relationship between C₂H₆ volume fraction and coal temperature

2.3.4 气体比值变化规律分析

1) CO与CO₂的体积分数比值分析

用 γ 表示CO与CO₂的体积分数比值,其变化规律如图10所示。从图10可以看出,随温度的升高, γ 值呈现先增大后减小的趋势,226℃时达到最大值,这是由于反应前期(温度小于226℃)主要生成CO,在反应后期(温度大于226℃)煤样发生剧烈且充分氧化反应,CO₂生成量迅速增大,导致两者比值减小。在136~226℃时呈现迅速增长趋势,取两个临界温度点的 γ 值对比如图11、图12所示。在136℃时, γ 值均小于0.35,其中含水率为18%的煤样最低,为0.019,以最小值作为预测指标的上限,即 $\gamma \leq 0.019$ 时,煤样温度小于136℃,处于吸氧蓄热阶段;在226℃时, γ 值均小于0.95,32%含水率的煤样最高,为0.908,以最大的 γ 值为预测指标下限,即 $\gamma \geq 0.908$ 时,可认为煤氧化温度大于226℃。但不同含水率煤样的 γ 值相差较大,最大差值达到了0.887,因此单独采用该比值预测煤氧化阶段时可能存在较大的误差。

2) C₂H₄与C₂H₆的体积分数比值分析

为了更准确地预测煤自热氧化阶段,用 ϵ 表示C₂H₄与C₂H₆的体积分数比值,其变化趋势如图13所示,不同含水率煤样的 ϵ 值随温度升高先增大后减小。在136~226℃时, ϵ 值单调递增,取该两个临界温度点的 ϵ 值对比如图14、图15所示。在温度为136℃时,不同含水率的 ϵ 值均大于0.5,未浸水煤的 ϵ 值最大,为0.752,此值可作为预测136~226℃温度区间的下限;在226℃时,不同含水率煤样的 ϵ 值均在1附近,最小值为4%含水率时的0.836,此值可作为预测136~226℃温度区间的上限。因此,0.752 $\leq \epsilon \leq$ 0.836可以作为预测煤自热氧化阶段温度136~226℃的指标。

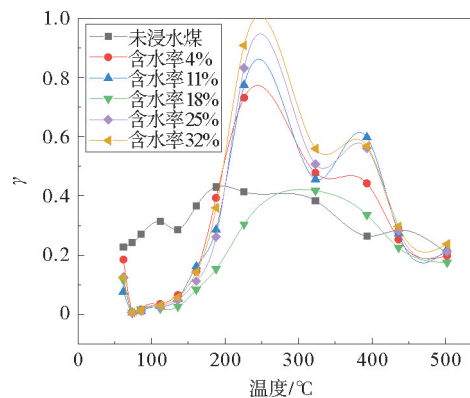


图10 γ 与煤温的关系曲线图

Fig. 10 Relationship curve between γ and coal temperature

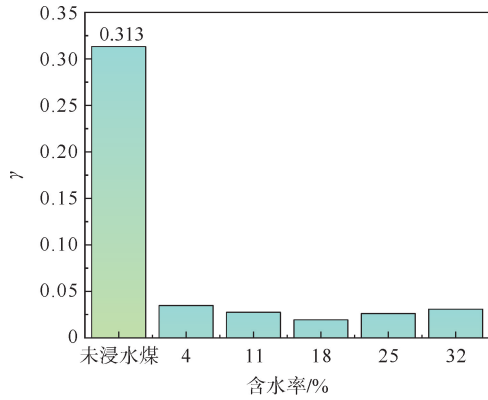


图 11 136 °C 时 γ 值

Fig. 11 Value of γ at 136 °C

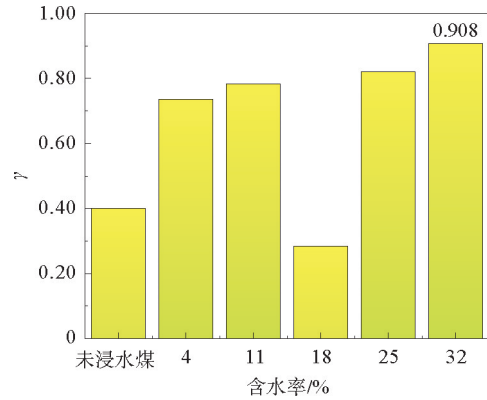


图 12 226 °C 时 γ 值

Fig. 12 Value of γ at 226 °C

3 自然发火防控指标体系构建

以上研究得到了不同含水率煤样氧化过程中的气体生成体积分数的变化趋势,为更好地预测采空区遗煤自燃,构建准确的预测指标体系具有重要意义。

考虑到实际条件下采空区的遗煤含水率不能精准测定,因此选取实验得到的氧化特性较强的含水率 18% 条件下的原始数据构建单一气体指标体系,同时引入不同含水率条件下的 γ 、 ϵ 值,利用三种标志气体及 γ 、 ϵ 值预测采空区遗煤自燃情况,构建遗煤自燃分级预警防控指标体系,如表 4 所示。

当监测到 CO 时,表明遗煤处于吸氧蓄热阶段,部分遗煤已发生氧化,气体监测工或瓦检员应密切关注气体体积分数变化;当 CO 体积分数大于 $36.3 \mu\text{L/L}$ 时,表明进入自热氧化阶段,煤氧化速度加快,应加大气体监测频率并及时向有关部门汇报;当监测到 C_2H_4 且 $0.752 \leq \epsilon \leq 0.836$ 时,表明煤温已达到 $136 \sim 226 \text{ }^\circ\text{C}$,煤氧化过程已进入自加热阶段,应采取预防性防火措施;当 $\varphi(\text{CO})$ 与 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4)$ 迅速上升且 $\gamma \geq 0.908$ 时,表明煤氧化过程进一步加速,温度达 $226 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上;当监测到 C_2H_2 时,遗煤已发生明火或阴燃,温度达到 $393 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,应采取常规性防火措施。

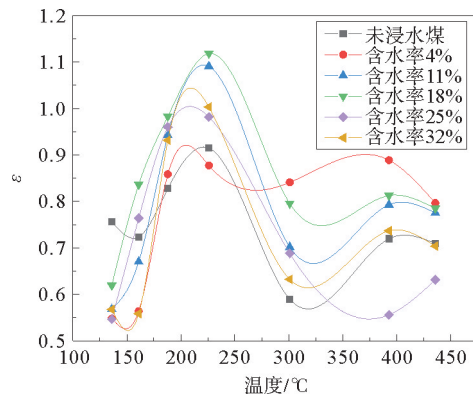


图 13 ϵ 与煤温的关系曲线图

Fig. 13 Relationship between ϵ concentration and coal temperature

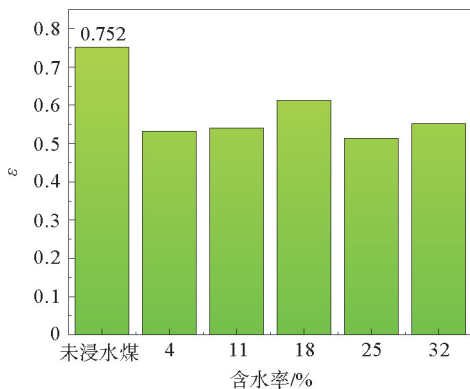


图 14 236 °C 时 ϵ 值

Fig. 14 The value of ϵ at 236 °C

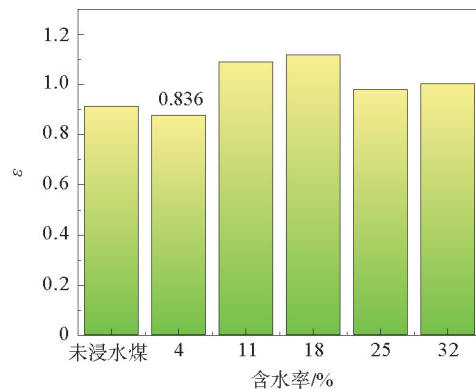


图 15 136 °C 时 ϵ 值

Fig. 15 The value of ϵ at 136 °C

表4 霄云煤矿自燃分级防控指标体系

Table 4 Graded prevention and control system of natural combustion in Xiaoyun Coal Mine

预警等级	标志气体/指标	参考值	遗煤温度 $T/^\circ\text{C}$	遗煤状态
I 级	CO, γ	$0 < \varphi(\text{CO}) < 36.3$ $\gamma \leq 0.019$	$T < 136$	进入吸氧蓄热阶段
II 级	$\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \epsilon$	$\varphi(\text{CO}) > 36.3, \varphi(\text{C}_2\text{H}_4) > 0$ $0.752 \leq \epsilon \leq 0.836$	$136 \leq T \leq 226$	进入自热氧化阶段
III 级	$\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \gamma$	$\varphi(\text{CO}) > 1.097, \varphi(\text{C}_2\text{H}_4) > 11.3,$ $\gamma \geq 0.908$	$226 < T \leq 393$	进入加速氧化阶段
IV 级	C_2H_2	$\varphi(\text{C}_2\text{H}_2) > 0$	$T > 393$	已发生明火或阴燃

4 结论

本研究通过扫描电镜实验分析了霄云煤矿浸水煤样的结构变化,利用程序升温实验探究了不同含水率浸水煤样与未浸水煤氧化过程中气体生成规律,主要结论如下。

1) 高压下浸水煤样会产生大量连通的孔裂隙,煤体与氧气的接触面积增大,使得氧化过程中氧化气体的生成速率更快,气体体积分数更高,不同氧化气体产生的临界温度值逐步向低温区移动,氧化反应提前,热量释放更快,自燃倾向性更大。

2) 浸水作用导致了煤样氧化临界温度降低,促进了氧化进程。不同含水率浸水煤样在氧化自热过程中均与温度呈正相关,CO 与 CO_2 在反应前期增长缓慢,在 100°C 之后,有物理吸附转换为化学吸附,两者迅速增长,其中含水率为 18% 的煤样产生的 CO 和 CO_2 体积分数最高。不同含水率浸水煤样在 136°C 均开始产生 C_2H_4 和 C_2H_6 ,其中含水率 18% 的煤样产生的 C_2H_4 和 C_2H_6 最高。

3) 分别采用 CO 与 CO_2 的体积分数比值 γ 和 C_2H_4 与 C_2H_6 的体积分数比值 ϵ 作为煤吸氧蓄热阶段和自热氧化阶段的预测指标。即 $\gamma \leq 0.019$ 时,煤温度小于 136°C ,处于吸氧蓄热阶段;当 $0.752 \leq \epsilon \leq 0.836$ 时,可认为煤氧化温度为 $136 \sim 226^\circ\text{C}$,处于自热氧化阶段;当 $\gamma \geq 0.908$ 时,可认为煤氧化温度大于 226°C ,处于加速氧化阶段。

参考文献:

- [1] 王刚,王锐,武猛猛,等.火区下近距离煤层开采有害气体入侵灾害防控技术[J].煤炭学报,2017,42(7):1765-1775.
WANG Gang, WANG Rui, WU Mengmeng, et al. Prevention and control technology of harmful gas intrusion in close-up coal seam under fire area[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(7): 1765-1775.
- [2] 程卫民,张孝强,王刚,等.综放采空区瓦斯与遗煤自燃耦合灾害危险区域重建技术[J].煤炭学报,2016,41(3):662-671.
CHENG Weimin, ZHANG Xiaoqiang, WANG Gang, et al. Reconstruction technology of gas and coal spontaneous combustion coupled hazard in fully mechanized caving goaf[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(3): 662-671.
- [3] 赵文彬,刘晴,蔡海伦,等.济宁矿区埋深影响下粒径对煤自燃倾向性的影响[J].山东科技大学学报(自然科学版),2019,38(6):54-60.
ZHAO Wenbin, LIU Qing, CAI Hailun, et al. Effect of particle size on spontaneous combustion of coal under influence of buried depth in Jining mining area[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2019, 38(6): 54-60.
- [4] 任万兴,郭庆,石晶泰,等.基于标志气体统计学特征的煤自燃预警指标构建[J].煤炭学报,2021,46(6):1747-1758.
REN Wanxing, GUO Qing, SHI Jingtai, et al. Construction of early warning indicators for coal spontaneous combustion based on statistical characteristics of index gases[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(6): 1747-1758.
- [5] 赵婧雯,王文才,付鹏,等.水浸风干过程对煤自燃特性影响的实验研究[J].煤矿安全,2022,53(6):37-43.
ZHAO Jingwen, WANG Wencai, FU Peng, et al. Experimental study on influence of water immersion and air-drying process on coal spontaneous combustion characteristics[J]. Safety in Coal Mines, 2022, 53(6): 37-43.
- [6] 秦小文.浸水风干煤体低温氧化特性研究[D].徐州:中国矿业大学,2015.

- QIN Xiaowen. Study on characteristics of low temperature oxidation of air-dried coal soaked in water[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2015.
- [7] 秦波涛, 宋爽, 戚绪尧, 等. 浸水过程对长焰煤自燃特性的影响[J]. 煤炭学报, 2018, 43(5): 1350-1357.
QIN Botao, SONG Shuang, QI Xuyao, et al. Effect of soaking process on spontaneous combustion characteristics of long flame coal[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(5): 1350-1357.
- [8] 李鑫. 浸水风干煤体自燃氧化特性参数实验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
LI Xin. Experimental study on characteristic parameters of spontaneous combustion of soaked and air-dried coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2014.
- [9] 王怡, 谢军, 任广意. 采空区遗煤自然发火的指标气体研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(10): 118-122.
WANG Yi, XIE Jun, REN Guangyi. Study on index gas in spontaneous combustion of goaf residual coal[J]. Mining Research and Development, 2020, 40(10): 118-122.
- [10] 孟祥军. 东滩煤矿3层煤自然发火特性的实验研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2011, 30(4): 17-21.
MENG Xiangjun. Experimental features of spontaneous combustion in 3rd seam of Dongtan Colliery[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science), 2011, 30(4): 17-21.
- [11] 邓军, 李贝, 李珍宝, 等. 预报煤自燃的气体指标优选试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(1): 55-59.
DENG Jun, LI Bei, LI Zhenbao, et al. Experimental study on gas indexes optimization for coal spontaneous combustion prediction[J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(1): 55-59.
- [12] 曹胜, 王俊峰, 张玉龙, 等. $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$ 作为气煤采空区低温氧化指标值的研究[J]. 太原理工大学学报, 2017, 48(4): 598-601.
CAO Sheng, WANG Junfeng, ZHANG Yulong, et al. The experimental and applied research about CO/CO_2 as the low temperature oxidation index of gas coal mined-out area[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2017, 48(4): 598-601.
- [13] 王福生, 张朝阳, 刘向群, 等. 金属离子螯合剂抑制煤自燃试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(增1): 132-140.
WANG Fusheng, ZHANG Chaoyang, LIU Xiangqun, et al. Experimental study on suppression of coal spontaneous combustion by metal ion chelating agents[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(S1): 132-140.
- [14] 余明高, 郑艳敏, 路长, 等. 煤自燃特性的热重-红外光谱实验研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2009, 28(5): 547-551.
YU Minggao, ZHENG Yanmin, LU Chang, et al. Experimental research on coal spontaneous combustion characteristics by TG-FTIR[J]. Journal of Henan Polytechnic University(Natural Science), 2009, 28(5): 547-551.
- [15] 易欣, 胡震, 王伟峰, 等. 煤自然发火智能监测与早期预警关键技术[J]. 煤矿安全, 2022, 53(9): 31-37.
YI Xin, HU Zhen, WANG Weifeng, et al. Key technologies of intelligent monitoring and early warning of coal spontaneous combustion[J]. Safety in Coal Mines, 2022, 53(9): 31-37.
- [16] 孙萌, 王福生, 王建涛, 等. 羟基乙叉二膦酸抑制煤自燃特性的实验研究[J]. 煤矿安全, 2022, 53(4): 51-55.
SUN Meng, WANG Fusheng, WANG Jiantao, et al. Experimental study on inhibition of coal spontaneous combustion by hydroxyethylidene diphosphonic acid[J]. Safety in Coal Mines, 2022, 53(4): 51-55.
- [17] 钟演, 杨胜强, 胡新成, 等. 物化协同阻化剂的制备与性能实验研究[J]. 煤矿安全, 2017, 48(7): 44-48.
ZHONG Yan, YANG Shengqiang, HU Xincheng, et al. Experimental research on preparation and performance of physico-chemical synergistic inhibitor[J]. Safety in Coal Mines, 2017, 48(7): 44-48.
- [18] 徐永亮, 王兰云, 宋志鹏, 等. 基于交叉点法的煤自燃低温氧化阶段特性和关键参数[J]. 煤炭学报, 2017, 42(4): 935-941.
XU Yongliang, WANG Lanyun, SONG Zhipeng, et al. Characteristics and key parameters of low-temperature oxidation stage of coal spontaneous combustion based on crossover point method[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(4): 935-941.
- [19] ZHANG J, AN J Y, WANG Y G, et al. Philosophy of longwall goaf inertisation for coal self-heating control, proactive or reactive? [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 141: 542-553.
- [20] LU W, LI J H, LI J L, et al. Oxidative kinetic characteristics of dried soaked coal and its related spontaneous combustion mechanism[J/OL]. Fuel: A Journal of Fuel Science, 2021, 305. DOI: 10. 1016/j. fuel. 2021. 121626.

(责任编辑: 齐敏华)