

利用活化能研究煤的自燃倾向性

齐月花

内蒙古安科安全生产检测检验有限公司

[摘要]煤的自燃倾向性是煤的一种自然属性,它表示煤自燃的难易程度。现有的鉴定自燃倾向性的方法有引燃温度法、相交温度法、过氧化氢法、绝热温升速率法等。目前,我国煤自燃倾向性的鉴定方法是色谱吸氧鉴定法。这种方法以氧气的物理吸附量为主要分类指标,从原理和操作上都不合理。煤的氧化反应所需的最小能量称为活化能。宏观上,煤的活化能等于煤分子的平均能量与活化分子的平均总能量之差。活化能越大,氧化反应越困难,反之亦然。

[关键词]煤自燃;自燃倾向性;表观活化能

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2020.02.142

目前,中国现有有关对煤自燃倾向性研究的鉴定方法存在着一定不足,基于此,以活化能为鉴定指标,从理论与实践两方面对煤自燃倾向性进行具体分析与研究,结果表明,利用活化能相关指标对煤自燃倾向性进行有效鉴定具有一定的实用性与科学性,从而为煤自燃防治措施的开展提供了有力理论依据。

一、概述

在进行煤的自燃倾向性鉴定方面,绝大多数方法都建立在研究煤氧化合作用效应的基础上,这种方法主要测定煤与氧的关系量或测定煤氧化反应放热过程的参数值。不同国家和地区在不同时期采用不同的测试方法和指标。早期主要有着火点温度降低值法、双氧水法、静态吸氧法等,现在世界上主要产煤国家一般采用绝热氧化法、交叉点温度法、高温活化能测定方法等实验方法测得的某一个或几个参数来测定煤的自燃倾向性。然而这些方法都存在不足,如着火点温度降低值法使用的联苯胺等化学试剂对人体有害;双氧水法因H₂O₂分解产生的热而影响分类结果;绝热氧化法因煤自燃升温过程较长,且绝热的条件十分苛刻而较难形成测试标准;交叉点测试方法的CPT(交叉点温度)值随煤的挥发分、水分含量和氧气百分比的变化而变化,且在较高温度(通常大于120℃)下才能测出CPT值,因此该方法主要反映的是煤在高温条件下的氧化和自燃特性,并不能反映出煤在低温阶段的氧化特性;基于高温活化能的测定方法主要反映的是煤在高温条件下的氧化与自燃特性,并不能反映出煤在低温阶段的氧化特性,测定结果的实际意义受到影响。

二、色谱吸氧法

我国于20世纪50年代初即开展对煤炭自燃倾向性的研究,先后采用了着火点温度降低值法、双氧水法及静态容量吸氧法等。90年代初,煤炭科学研究总院抚顺分院提出了色谱吸氧法,现已成为国家标准。色谱吸氧法以每克干煤在常

温(30℃)、常压(101325Pa)下的物理吸附量为主指标来划分煤的自燃倾向性。该方法采用现代测试仪器,重复性好、定量较准确、测试易实现标准化,但该方法也存在不合理之处,归结起来主要有以下几点:(1)只考虑了煤在30℃时物理吸附氧量而忽略了化学吸附和化学反应过程对自燃的重要影响,不能体现煤自燃过程中煤与氧的化学反应放热特性。(2)动态物理吸附氧的测量结果是在煤的表面是均匀的、煤氧吸附是单分子层吸附的基础上得出的,而这与实际情况不符。(3)煤中硫通常以有机硫和无机硫的状态存在,对煤氧化和自燃起主要作用的是无机硫中的硫铁矿硫,有机硫化学性质比较稳定,对煤自燃贡献极小,而色谱吸氧法所测硫为煤中全硫,显然是不合理的。(4)对试验煤样预处理(105℃的条件下处理1.5 h)破坏了煤的结构,使得测试数据的可靠性降低。(5)色谱吸氧法在测试吸氧量之前,还需要进行一系列的其他试验,包括工业分析、全硫量测定、真相对密度测定等,同时在吸氧量的测试阶段需要长时间的设备维护,比较耗时。同时,色谱吸氧法在现场应用中常有测试结果与实际不符的情况,由于色谱吸氧法存在上述问题而一直受到国内防灭火专家的质疑。

三、氧化动力学测定方法

现已成为国家安全行业标准。煤自燃倾向性的氧化动力学测定方法利用煤在低温阶段(70℃)的氧浓度和在快速氧化阶段的CPT分别表征煤的低温氧化和快速氧化两个阶段,较色谱吸氧法原理更加完善。但是,该方法所采用的测试装置是开发者自主研发的设备,目前尚未被推广,仪器是非通用仪器,其他仪器的再现性还需要验证,这在一定程度上影响了该方法的使用。针对现有煤自燃倾向性鉴定方法的不足,对煤自燃倾向性进行进一步研究,从而补充和完善我国现有的测试方法及鉴定指标已迫在眉睫。

四、煤自燃倾向性鉴定方法的新思路

1. 表观活化能。波兰目前采用的基于高温活化能的测定方法由于反映的是煤在高温条件下的氧化与自燃特性,不能反映出煤在低温阶段的氧化特性而使测定结果的实际意义受到影响,但该方法中的活化能指标值得我们借鉴。活化能表示煤能够发生氧化反应所需的最小能量,通过实验计算出来的活化能只是实验活化能,又称表观活化能。煤氧复合过程中,温度与反应速率之间符合Arrhenius方程,可以据此计算出表观活化能,用以表征煤的自燃倾向性。由于表观活化能较其他指标有简单直观、分类统一等优点而被广泛应用于煤自燃倾向性研究中。在表征活化能计算方面,通过绝热氧化实验装置测量煤样温度变化,运用数学模型计算出了45~75℃温度段的平均活化能,并将其作为煤自燃倾向性鉴定指标。由于绝热氧化法存在测试周期长的不足,该法实用性受到限制。通过程序升温氧化实验过程中CO浓度随温度变化情况求出表观活化能;通过程序升温氧化实验过程中O₂浓度随温度变化情况,结合公式计算得出不同温度时刻煤样氧化的耗氧速率,进而求出煤样的表观活化能。仲晓星、张辛亥等所进行的程序升温氧化实验均采用气相色谱仪连续测试分析气体浓度变化,但由于气相色谱仪进气需要有时间间隔,一般是几分钟或者十几分钟进一次气,而在这段时间内气体的含量是无法测量的,易漏掉重要信息。应用热重分析(TGA)结合化学反应动力学知识求出了表观活化能,并研究了煤样粒度、升温速率对煤自燃倾向性的影响,但由于煤低温氧化过程中涉及的质量变化极小,限于现有TGA仪器的测量精度限制,易使测得数据有较大误差。

2. DSC动力学方法。研究表明,基于表观活化能的热分析动力学方法能够测定煤自燃的难易程度,而差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)便是其中最为常用的热分析方法之一,即在程序控温和一定气氛下,测量输给试样和参比物的热流速率或加热功率(差)与温度或时间关系的技术。现有的差示扫描量热仪(differential thermalcalorimeter, DSC)能直接给出热效应的定量信息,而且分辨率好、灵敏度高,非常适合用来研究煤的自燃过程。煤样的DSC测试曲线可以分为3个阶段。

图1典型煤样的DSC曲线

图1中横坐标表示煤样温度,纵坐标表示与煤样和参比物温差相关的热流功率与煤样质量之比,在最初的吸热阶段(阶段I),即从初始温度(时间)点到吸热效应最大的温度(时间)点这一阶段,煤样处于缓慢氧化的状态,反应产

生的热量很少,宏观上表现为吸热;紧接着是阶段II,即从吸热效应最大的温度(时间)点到吸放热临界点温度(时间)点这一阶段,该阶段煤样氧化速率逐渐加快,宏观上表现为吸热速率逐渐减小;阶段III为高温氧化阶段,煤样进入快速氧化阶段,宏观上表现为放热。煤自燃过程的关键是其低温氧化阶段,即70~80℃以下阶段(实践中一般认为70℃左右煤就已经自燃了),因此煤自燃倾向性指标要能够反应出低温阶段氧化反应能力。以煤样DSC测试曲线吸热阶段(阶段I、II)表观活化能为指标,考虑了煤低温氧化阶段,同时吸放热临界点温度(图1中的T_b)类似于交叉点测试方法中的CPT,故又兼顾了快速氧化阶段,可以表示煤自燃倾向性。

五、结论

1. 国内外至今还没有统一的煤自燃倾向性鉴定方法和指标,不同国家和地区在不同时期采用不同的测试方法和指标,这些方法并不完善。

2. 我国现行的煤自燃倾向性色谱吸氧鉴定法采用现代测试仪器,重复性好、定量较准确、测试易实现标准化,但该方法由于原理不合理、操作耗时及现场应用中常有测试结果与实际不符的情况等原因而一直受到国内防灭火专家的质疑。

3. 煤自燃倾向性的氧化动力学测定方法较色谱吸氧法原理更加完善,但由于该方法所使用的仪器是非通用仪器,其他仪器的再现性还需要验证,这在一定程度上影响了该方法的使用。

4. 表观活化能够反映煤自燃的氧化动力特性且较其他指标有简单直观、分类统一等优点而被广泛应用于煤自燃倾向性研究中,但现有的表观活化能计算方法存在不足。

总之,在煤氧化动力学的基础上,提出了基于表观活化能的DSC动力学鉴定方法的新设想。该方法需要根据我国煤层的实际情况,在大量实验基础之上来确定,并将得到的结果与我国现行的色谱吸氧鉴定法进行对比分析。只是从理论方面进行了初步研究,还有许多问题需要解决,有待于国内外学者进行深入研究。

参考文献

[1] 陆伟,王德明,仲晓星,等.基于活化能的煤自燃倾向性研究[J].中国矿业大学学报,2006,35(2):201-205.
[2] 胡争国,仲晓星,王德明,等.煤自燃倾向性鉴定方法不合理性分析[J].煤炭科学技术,2008,36(8):49-52.