

玉溪煤矿煤层自然发火气体产物特性研究

郭盼盼 邢荡荡

(山西兰花科创玉溪煤矿有限责任公司)

摘 要:煤的自然发火源于初期低温氧化,随着氧化的不断进行,释放出的热量开始聚集,导致煤温不断上升。在煤温的上升过程中,不同温度段会释放出不同的氧化气体产物,其出现的临界温度和浓度变化均能反映出自燃氧化的进程和态势。把这些能够表征煤自然发火进程和态势的气体产物及其比值称为标志气体。因此,标志气体的实验一般都是在实验室对煤进行升温氧化的过程中得到的。

关键词:自然发火;氧化产物;标志气体

1 工程背景

山西兰花科创玉溪煤矿有限责任公司(简称“玉溪煤矿”)位于山西省南部晋城矿区樊庄普查区的东南部,行政区划隶属沁水县胡底乡所辖。其地理坐标为东经:112°36'20"~112°41'00",北纬35°42'15"~35°45'00",井田面积为26.147km²,批准开采3号煤层。

玉溪煤矿在进行煤层瓦斯抽采的过程中,在抽采管路中发现CO气体,最大浓度达到169ppm。经观察煤体,并没有出现煤自燃发火征兆,未避免出现煤体自然情况发生,对玉溪煤矿3号煤层自然发火标志性气体进行研究。

2 煤升温氧化实验装置

为研究煤在升温氧化条件下产生CO的能力以及进一步确定CO的来源,采用实验室程序升温实验进行分析。程序升温实验采用煤氧化自燃特性测试系统,实验系统如图1所示。在设定的升温速率下对煤样氧化升温过程中的各气体浓度变化、温度变化情况进行测试。该系统主要由样品室、加热套、恒速泵、气动阀、程序升温控制系统、气体采集系统、数据采集系统和气体分析系统组成该系统组成。

3 实验条件及实验方法

实验煤样取样地点玉溪煤矿1304工作面探测措施巷150m,装样重量100g,粒度0.15mm~0.25mm。

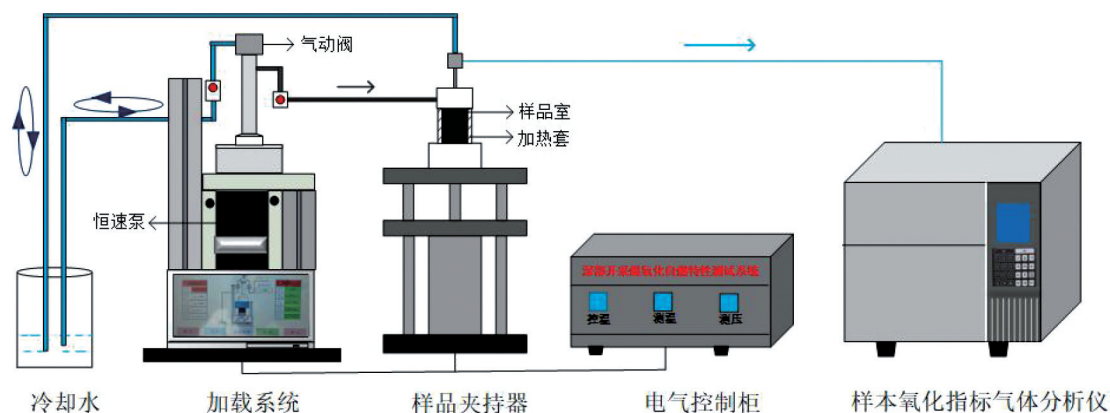


图1 煤氧化自燃特性测试系统

将制备好的煤样装入煤样罐,接好气路后置入仪器的炉膛内;实验通入气体为空气,其中氧气体积分数为20.96%,气体流量为500 cm³/min。炉膛温升速率为1℃/min,升温范围为室温至200℃,每升温20℃采集1次气样,达到预设温度后稳定运行2min后采集煤样罐出口气样,把煤样罐出气口接到气相色谱仪(GC-4000A型)进行气体成分和体积分数测定。

4 煤升温氧化过程中的气体产物

玉溪煤矿煤样升温氧化过程中,在不同温度段

可以产生CO、烷烃、烯烃、炔烃等气体。对玉溪煤矿3号煤层煤样的程序升温实验结果如表1所示。

5 升温氧化过程中的耗氧速率

利用煤样在不同温度条件下出口氧气体积分数值,计算煤样在不同温度条件下的耗氧速度。实验时近似认为煤样罐内温度均匀,入口风流中氧气体积分数为20.96%,则煤的耗氧速度可用下式表示。

$$V_o(T) = \frac{dC}{dt} = \frac{QC_0}{SnL} \times \ln \frac{C_0}{C_T} \quad (1)$$

表1 煤样升温氧化过程中气体产物

煤样温度T(℃)	O ₂ (%)	CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₂ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)
30	20.79	0	4388	12.2	0	0	25.5
50	20.81	0.36	1638	14.6	0	0	36.5
70	21.1	19.2	3217	21.7	0	0	47.6
90	20.5	116	6157	28.1	0	0	50.4
110	20.3	246	6244	43.9	0	0	48.8
130	19.7	480.58	2911.98	59.23	0	0	34.33
150	17.49	1151.47	3336.81	70.7	0	0	13.84
170	16.57	3186.59	6451.17	96.42	0	0.9	5.29
190	10.97	8322.39	15769	119.05	0	27.44	2.357
200	5.97	13042	26078	140.37	0	3.86	1.01

式中:C——煤样表面氧气体积分数;

C_0 ——空气中的氧气体积分数,20.96%;

C_T ——实验煤样罐在温度T时出口氧气体积分数,%;

t——实验时间,min;

Q——供气流量,mL/min;

S——煤样罐底面积,cm²;

L——煤样罐装煤高度,cm;

n——煤样空隙率。

煤样程序升温氧化过程中的O₂浓度及耗氧速度变化规律如图2所示。

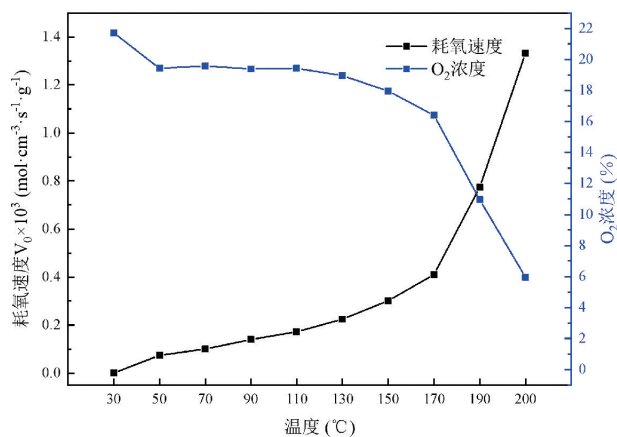


图2 程序升温实验中O₂浓度及耗氧速度随温度变化曲线

由图中可以看出,随着煤温的升高氧气浓度持续降低,耗氧速度则表现出初期增加缓慢,后期迅猛增加的趋势。从耗氧速度的变化来看,煤温从30℃升至170℃的过程中,耗氧速率增加缓慢,表现出缓慢氧化的特征;煤温升至170℃以后,耗氧速率迅猛增加的趋势,表明此时煤的氧化反应进入加速氧化阶段。

6 煤自然发火的标志气体及其指标

煤的氧化要经历缓慢氧化、加速氧化和激烈氧化阶段,在不同的氧化阶段会伴随着不同的氧化气

体产生,这些气体往往能够表征煤的氧化态势,把能够表征煤的氧化特征和态势的气体或它们之间的比率称为煤自然发火标志气体。常见的煤自然发火标志气体有CO、烷烃、烯烃、炔烃及链烷比、烯烷比等。

6.1 CO标志气体

CO是煤中最早出现的标志气体,并始终伴随着煤层的整个氧化阶段。煤种不同CO首次出现的温度也不同,把煤升温氧化过程中标志气体首次检测到的煤温称为该标志气体的临界温度。CO的临界氧浓度随着煤的变质程度的加深而增大。对与玉溪煤矿而言,CO的临界温度为50℃,如图3所示。

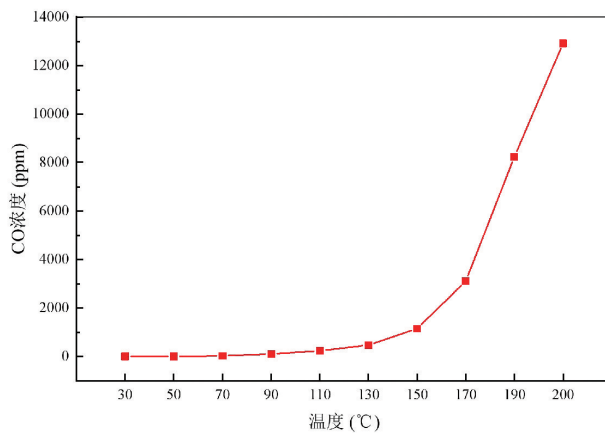


图3 CO浓度随温度变化曲线

由图中可以看出,煤样温度升至50℃时,检测到浓度为0.65ppm的CO气体,其产生原因是煤表面活性物质(活性官能团)与氧结合,导致侧链断裂而产生CO气体,说明此时煤的氧化已经进入氧化释放气体的阶段。

煤温在50℃~150℃之间,煤的氧化总体表现出平缓特征,表明此时煤的氧化处于缓慢氧化阶段;随着煤温的继续上升,当煤温超过150℃~170℃后,煤的氧化表现出明显的加速特征,之后将出现迅猛上升。

煤的升温氧化实验表明,CO作为煤自然发火标志气体,当井下检测到CO时,表明煤的氧化开始进入氧化释放火灾气体的阶段,且煤温可能已经达到

或超过50℃。

但煤的常温氧化实验结果表明,玉溪煤矿无烟煤在常温(20℃~25℃)下就能发生氧化反应并释放出CO气体。因此对于玉溪煤矿而言,井下检测到CO气体,并不意味着井下存在异常高温的区域,也可能是常温氧化所致。因此常温氧化对CO标志气体的使用造成了一定的干扰。

CO指标气体在井下煤自然发火预测预报实际应用中,主要依据CO的增率来判断煤自然发火的态势。当连续3天测定的CO浓度持续增加,且平均增率达到或超过10ppm/d时,应发出煤自然发火正在加速的预警,同时应研究、采取适当的防灭火措施进行干预和控制。

6.2 乙烯(C₂H₄)标志气体

C₂H₄气体是煤氧化的气体产物,在煤层中不存在非氧化因素赋存的C₂H₄气体。根据煤的氧化升温实验,C₂H₄的出现临界温度为170℃。C₂H₄随煤温的变化规律如图4所示。

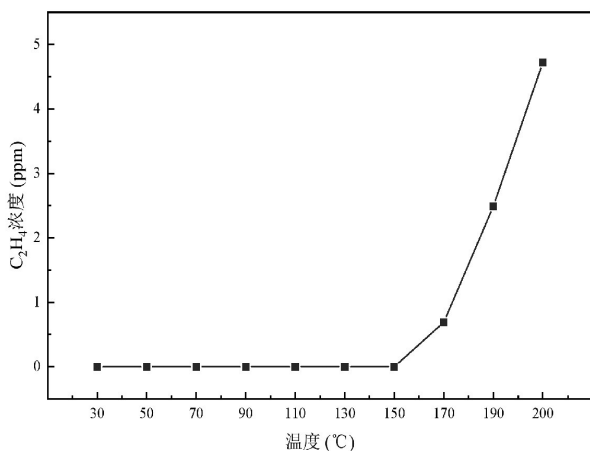


图4 乙烯(C₂H₄)浓度随温度变化曲线

通常认为C₂H₄是煤加速氧化的标志气体,一旦井下检测到C₂H₄气体,就意味着煤的氧化已经进入加速氧化阶段,此时必须及时采取有效的防灭火措施,以免煤温继续上升并失控,造成高温甚至明火燃烧的火灾事故。

6.3 乙炔(C₂H₂)标志气体

乙炔是煤氧化过程中出现最晚、煤温最高的标志气体,它的出现表征煤的氧化已进入激烈氧化阶段。本次煤的程序升温实验中最高实验温度为200℃,在200℃之前未检测到C₂H₂气体。

调查玉溪煤矿周边矿井煤层C₂H₂的临近温度,如表2所示。

表2 周边矿井煤层乙炔(C₂H₂)临界温度情况

序号	矿井	煤层	C ₂ H ₂ 临界温度	备注
1	胡底煤业	3#	305	
2	天地王坡	3#	315	
3	保利平山	3#	306	
4	端氏煤矿	3#	240	
5	寺河煤矿	3#	290~310	
6	成庄煤业	3#	286	

根据周边矿井的同类实验结果可推测,玉溪煤矿C₂H₂的临界温度应在280℃以上。

根据多数自然发火矿区的长期防灭火实践经验,一旦矿井检测到C₂H₂气体,则表明矿井检测范围内一定存在阴燃或明火燃烧的高温火点,措施采取措施一定要谨慎,切勿将炙热的煤体直接暴露在空气中,以免遇到瓦斯引发爆炸事故。

6.4 乙烷(C₂H₆)气体

在成煤过程和煤化变质过程中会产生大量烃类气体,其中就包含C₁~C₄的烷烃气体。煤层中赋存瓦斯气体中以甲烷为主,乙烷一般含量较少。但当煤温升高时,煤的氧化会产生H₂H₆气体。因此,H₂H₆气体在一定程度上也能反应煤的自然发火态势。玉溪煤矿煤样升温氧化过程C₂H₆气体产生规律如图5所示。

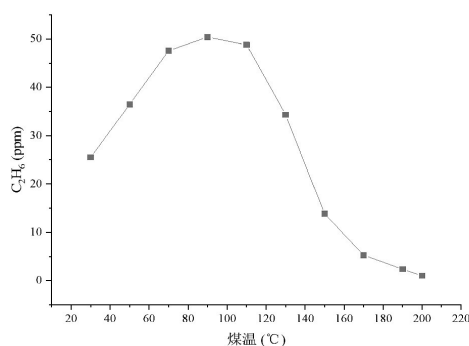


图5 C₂H₆浓度随温度变化规律

由图中可以看出, C₂H₆气体随着煤温的升高总体上表现出前升后降的趋势, 即在煤温 100°C 之前, C₂H₆表现出上升趋势, 煤温超过 100°C 之后, 呈现出随煤温升高而下降的趋势。因此, C₂H₆很少单独用作煤自然发火的标志气体。

6.5 链烷比(C₂H₆/CH₄)

链烷比指火灾气体中, 位于 C₁~C₄ 范围内的烷烃气体, 某一长链烷烃单一组分的浓度与甲烷或乙烷浓度之比值。长期的实践证明, 链烷比随煤温的升高会出现峰值(或突然增加段), 此峰值温度(或突增段温度)是煤氧化进入激烈氧化阶段的前兆和标志。

根据玉溪煤矿 3 号煤层自然发火标志气体产物实验室测定结果, 选取 C₂H₆/CH₄ 的比值来分析其与煤自燃趋势的关联程度, 如图 6 所示。

由图中可知, C₂H₆/CH₄ 比值随煤温的升高先增大后减小, 当煤体的温度达到 130°C 时, C₂H₆/CH₄ 的比值达到最大值 0.78。因此, 链烷比(C₂H₆/CH₄) 可以作为 3 号煤层自然发火指标气体, 其峰值温度是煤即将进入加速氧化阶段的标志。

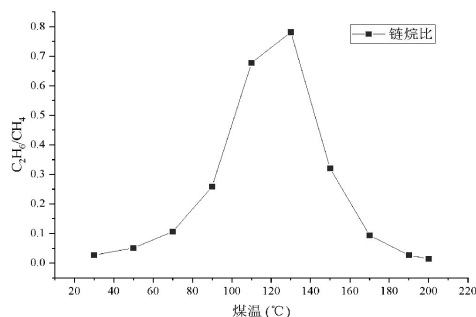


图6 链烷比(C₂H₆/CH₄)随温度变化规律

6.6 烯烷比(C₂H₄/C₂H₆)

烯烷比指火灾气体中, 烯烃气体浓度与某一碳链大于或等于该烯烃的烷烃浓度之比。根据煤样自然发火标志气体优选试验, 选取 C₂H₄/C₂H₆ 比值分析其与煤自然发火的关联程度, 如图 7 所示。

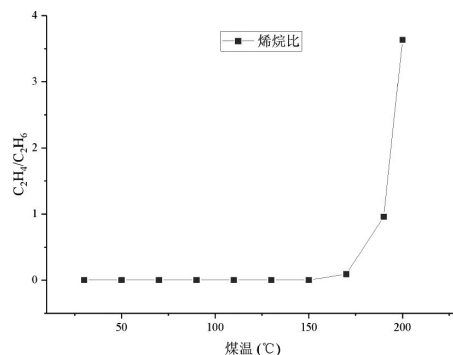


图7 烯烷比(C₂H₄/C₂H₆)随温度变化规律

由图中可知, 在煤体温度升高到 150°C 之前, 程序升温氧化实验产生的气体中并未检测到 C₂H₄ 气体出现, C₂H₄/C₂H₆ 比值为零。当煤体温度升高到 150°C 之后, C₂H₄/C₂H₆ 比值开始呈现新增大, 其峰值前的增加特性也在一定程度上表征了煤氧化的加速状态。

6.7 CO 与 CO₂ 的比值

在煤自然发火过程中, CO 是比较灵敏的标志气体。由于井下条件比较复杂, 检测到 CO 的地点不一定是高温点, CO 被大量渗流的空气所稀释, 其浓度随风流量的变化而变化。所以, 仅从 CO 浓度难以判断松散煤体实际自燃状况。利用 CO/CO₂ 比值来判断煤自燃的状况, 可消除风流大小对气体浓度的影响。

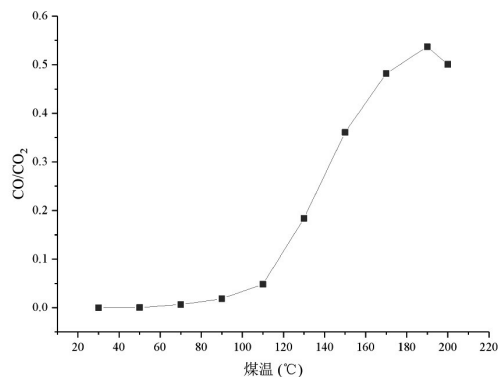


图8 CO/CO₂比值随温度变化趋势

由 CO/CO_2 比值随煤温的变化趋势可知,在低温氧化阶段, CO/CO_2 比值较小,煤温达到 100°C 后, CO/CO_2 比值迅速增加,煤的氧化表现出缓慢加速的特征。因此, CO/CO_2 的比值在一定程度上反映了玉溪煤矿 3 号煤层自然发火加速的趋势,可以作为 3 号煤层自然发火标志气体的辅助指标。

7 煤自然发火预测预报指标体系

玉溪煤矿 3 号煤层应该以 CO 、 C_2H_4 、 C_2H_2 作为自然发火预测预报的主指标, CO 、 C_2H_4 、 C_2H_2 的临界温度分别为 50°C 、 170°C 和 280°C 。链烷比、烯烷比可作为自然发火预测预报的辅助指标。

当煤矿风流中检测到 CO 气体,表明煤已经接触空气开始氧化,此时煤温范围极宽,由常温一直到明火燃烧均有 CO 产生。由于井下风流状态、漏风状态十分复杂,井下检测到的 CO 浓度与煤温之间并不存在一一对应的关系,主要依靠 CO 的增率结合其他指标来综合判断煤自然发火的态势。当连续 3 天测定的 CO 浓度持续增加,且平均增率达到或超过 $10\text{ppm}/\text{d}$ 时,应该发出煤自燃加速的预警,并采取必要的防灭火措施。

当煤矿井下风流中检测 C_2H_4 气体,表明煤的氧化已经进入加速氧化阶段,此时的煤温已经达到或超过 170°C ,应及时采取有效的防灭火措施控制、延缓自然发火进程,否则会在极端的时间内形成高温或明火火灾。

当煤矿井下风流中检测 C_2H_2 气体时,表明此时煤温已经超过 280°C ,并意味着在监测区域内存在有已经进入燃烧阶段的明火或处于高温状态的阴燃点,此时采取灭火措施一定要谨慎,避免直接将火源暴露于空气中,以防引发瓦斯煤尘爆炸。

当煤自然发火气体产物的链烷比($\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$)出现峰值(或突然增加段)时,标志着煤的氧化已经出现进入激烈氧化阶段的前兆,应及时采取主动防灭火措施进行干预或控制。

当煤自然发火气体产物的烯烷比($\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$)出现峰值(或突然增加段)时,标志着煤的氧化已经进入激烈氧化阶段,应及时采取有效的防灭火措施进行干预或控制。

8 结论

(1)煤升温氧化过程中释放的气体产物包括 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 等,其中 CO 、 C_2H_4 、 C_2H_2 可作为煤自然发火预测预报的主要指标;链烷比和烯烷比可作为煤自然发火预测预报的辅助指标。

(2) CO 标志气体临界温度为 50°C , C_2H_4 的临界温度为 170°C , C_2H_2 的临界温度为 280°C 以上。

(3)当煤矿风流中检测到 CO 气体,且连续 3 天测定的 CO 浓度持续增加,平均增率达到或超过 $10\text{ppm}/\text{d}$ 时,应该发出煤自燃加速的预警,并采取必要的防灭火措施。

(4)当煤矿井下风流中检测到 C_2H_4 气体,表明煤的氧化已经进入加速氧化阶段,此时的煤温已经达到或超过 170°C ,应及时采取有效的防灭火措施控制、延缓自然发火进程,否则会在极端的时间内形成高温或明火火灾。

(5)当煤矿井下风流中检测 C_2H_2 气体时,表明此时煤温已经超过 280°C ,煤自燃已处于明火或高温阴燃状态,此时采取灭火措施一定要谨慎,避免直接将火源暴露于空气中,以防引发瓦斯煤尘爆炸。

参考文献:

- [1] 国家煤矿安全监察局.煤矿防灭火细则.北京:应急管理出版社,2021.
- [2] 井庆贺;王宝玉;宋殿云;李健;陈健.基于程序升温的灵泉矿煤自燃特性研究[M].能源技术与管理,2021,46(05).
- [3] 陆凯;刘东;尹彬.煤样自然发火及温升特性测试研究[M].科技创新导报.2015,12(26).
- [4] 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(04).