煤粉碎过程中低温氧化对CO生成量的影响规律

梁运涛[1,2],王连聪[1,2],罗海珠[1,2]
(1. 煤矿安全技术国家重点实验室,辽宁 抚顺 113122; 2. 煤科集团沈阳研究院有限公司,辽宁 抚顺 113122)

摘 要: 为建立煤粉碎过程中比表面积增长与CO生成量之间的定量关系,以阐释粉碎后煤体发生低温氧化对CO生成量的影响规律,利用全封闭式煤样粉碎测试仪、气相色谱仪和比表面积及孔径分析仪等仪器及曲线拟合方法,分别对无氧环境和有氧环境下煤粉碎过程中比表面积增长量与CO生成量的定量对应关系进行了试验研究,建立了有氧环境下煤比表面积增长与CO生成量之间定量关系的数学推导式,掌握了低温氧化对CO生成量的影响规律。研究结果表明:无氧环境下,煤比表面积与CO生成量无定量对应关系;有氧环境下,煤粉碎过程中较容易发生低温氧化而产生CO,并且煤比表面积与CO生成量的拟合曲线为一个二次抛物线,在一定范围内随着煤的比表面积增长,CO生成量逐渐增长并最终趋于稳定。

关键词: 低温氧化; 比表面积; 一氧化碳; 无氧环境; 有氧环境
中图分类号: TD75 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2016)10-0008-05

Law of low temperature oxidation affected to carbon monoxide generation volume during coal crushing process

Liang Yuntao[1,2], Wang Liancong[1,2], Luo Haizhu[1,2]
(1. *State Key Lab of Mine Safety Technology, Fushun 113122, China*; 2. *Shenyang Research Institute, China Coal Technology and Engineering Group, Fushun 113122, China*)

Abstract: In order to set up the quantitative relationship between the specific surface area increased and the CO production value during the coal crushing process, and explain the influence law of the low temperature oxidation occurred from coal after the coal crushed to the CO production value. A full closed type coal sample crushing test instrument, gas chromatography, specific surface area and pore size analyzer and curve fitting method were applied to the experiment study on the quantitative corresponding relationship between the specific surface area increased value and the CO production value during the coal crushing process under the oxygen free environment and aerobic environment. A mathematical derivation of the quantitative relationship between the coal specific surface area increased and the CO production value under the aerobic environment was established and the influence law of the low temperature oxidation to the CO production value was mastered. The study results showed that under the oxygen free environment, there was no quantitative corresponding relation between the coal specific surface area and CO production value. Under the aerobic environment, during the coal crushing process, a low temperature oxidation would be occurred and then CO produced. The fitting curve of the coal specific surface area and CO production value would be a second parabola. Within a certain scope, with the coal specific surface area increased, CO production value would be steadily increased and would be in stable finally.

Key words: low temperature oxidation; specific surface area; carbon monoxide; oxygen free environment; aerobic environment

收稿日期: 2016-05-19; **责任编辑:** 王晓珍 **DOI:** 10.13199/j.cnki.cst.2016.10.002
基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2011ZX05037-003)
作者简介: 梁运涛(1974—),男,河北晋州人,研究员,博士,现任煤科集团沈阳研究院有限公司总经理助理。**通讯作者:** 王连聪,Tel: 15998893196, E-mail: ccong001@126.com
引用格式: 梁运涛,王连聪,罗海珠.煤粉碎过程中低温氧化对CO生成量的影响规律[J].煤炭科学技术,2016,44(10):8-12.
Liang Yuntao, Wang Liancong, Luo Haizhu. Law of low temperature oxidation affected to carbon monoxide generation volume during coal crushing process[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(10): 8-12.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

0 引　　言

一氧化碳(以下用 CO 表示) 作为矿井灾害气体之一,是矿井火灾事故中造成工作人员伤亡的主要因素之一[1-3]。近些年来,因井下 CO 浓度超限造成工作人员伤亡的事故时有发生,给煤矿安全生产造成严重威胁[4]。另外,CO 不仅是矿井的主要灾害气体,也是进行矿井火灾预测预报应用最普遍的标志性气体之一[5-7]。通过监测工作面、采空区、回风隅角及回风巷等地点的 CO 浓度,即可推测并预判矿井开采煤层采空区的自然发火情况,为科学有效地制定准确的防灭火措施提供技术依据[8-10]。然而近些年来,许多生产低阶煤(以褐煤为主) 的煤矿在煤层开采过程中,经常出现采煤工作面及回风隅角等多处地点 CO 浓度异常超限[11-15]的情况。煤层开采过程中的 CO 产生来源较多,但多数情况下都是由采空区遗煤自然发火产生的[16]。然而在我国内蒙古、新疆、黑龙江、山西及陕西等多地的一些矿区,在采空区无自然发火征兆的情况下,采煤工作面停采期间工作面和回风隅角等地点的 CO 浓度处于正常水平,而工作面回采期间,工作面和回风隅角等地点的 CO 浓度陡然升高并超过《煤矿安全规程》[17-18]。这说明异常超限的 CO 主要来自工作面回采过程。究其原因,笔者认为工作面回采过程中,煤体破碎后比表面积急剧增加,与空气中的 O_2 接触面积也急剧增大,从而更容易发生低温氧化,进而使工作面和回风隅角等多处地点的 CO 浓度异常超限。

目前关于矿井 CO 异常超限问题,大多数学者集中在对采空区遗煤自然发火的研究上,而对工作面回采过程中煤体破碎发生低温氧化与 CO 异常超限之间的定量关系研究较少[19-20]。鉴于此,笔者着眼于煤破碎过程中低温氧化对 CO 生成量的影响规律这一科学问题,研究了煤破碎过程中比表面积增加与 CO 生成量之间的定量关系,并以此推演了煤体采落破碎后,与空气接触发生低温快速氧化产生的 CO,对采煤过程中 CO 异常超限的影响程度。

1 煤样的选取制备与试验仪器

煤样为褐煤,在煤矿现场工作面采集新鲜的大块煤样,用充满氮气(以下用 N_2 表示) 的特制煤样密封桶密封保存,送至实验室进行试验。将大块煤样移入充满 N_2 的手套箱中,利用手套箱内的砂轮机从大块煤样的中心部位选取适量试验煤样,将煤样切割成长方体或正方体,使其质量达到 25 g。随后将制备好的试验煤样移入液氮中冷却 10 min,目的是使煤样在破碎过程中保持相对较低温度而发生低温氧化,防止发生高温氧化。

试验仪器包括自主研发的全封闭式煤样粉碎测试仪、Micro GC3000 气相色谱仪和 ASAP2020 比表面积及孔径分析仪。其中全封闭式煤样粉碎测试仪用于在密闭情况下对煤样进行有氧或无氧粉碎,并与气相色谱仪或红外光谱仪联用,采集煤样破碎过程中产生的 CO; Micro GC3000 气相色谱仪用于定量测试煤样破碎过程中产生的 CO; ASAP2020 比表面积及孔径分析仪用于测试煤样破碎后的比表面积。

2 试　　验

2.1 无氧环境下煤样粉碎试验

首先将全封闭式煤样粉碎测试仪与 Micro GC3000 气相色谱仪进行联机; 然后将制备好的试验煤样移入充满 N_2 的全封闭式煤样粉碎测试仪中,并放置 10 min; 利用气相色谱仪定量测定煤样破碎前全封闭煤样粉碎测试仪中的 CO 浓度。然后在全封闭式煤样粉碎测试仪上将粉碎时间设定为 1 min,打开开关进行粉碎。1 min 后,粉碎测试仪自动停止,再静置 10 min 后,利用气相色谱仪测定粉碎测试仪中的 CO 浓度。然后将粉碎后的煤样移入 ASAP2020 比表面积及孔径分析仪中,测定粉碎 1 min 后煤样的比表面积,记录粉碎时间为 1 min 时的煤样比表面积。最后将粉碎后的煤粉导入样品瓶密封备用,将盛装煤样的器皿清洗干净,进行下一组试验。

将煤样粉碎时间依次设定为 2、3、4、5、6、7 min,重复试验操作步骤,依次记录煤样粉碎时间分别为 2、3、4、5、6、7 min 时的 CO 浓度及对应的比表面积。

笔者的研究内容主要集中在煤的低温氧化阶段,而在试验过程中发现,煤样粉碎时间超过 7 min 后,煤样升温速率开始急剧升高,甚至产生高温,降低了试验的准确性; 并且粉碎时间超过 7 min 后,煤样的比表面积增加有限。因此,将最长粉碎时间控制在 7 min。

2.2 有氧环境下煤样破碎试验

有氧环境下煤样破碎试验过程中,在全封闭式煤样粉碎仪中充满的是空气,而不是 N_2,其他操作步骤与无氧环境下煤样破碎试验的操作步骤相同。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

3　试验数据分析

3.1　无氧环境与有氧环境下的试验数据对比分析

无氧、有氧环境下煤样粉碎前后的比表面积及 CO 浓度分别见表 1、表 2。从表 1 可以看出，煤样被粉碎前，煤样的比表面积均在 2.3×10^{-4} m^2/g 左右，CO 体积分数均为 0；煤样被粉碎后，粉碎时间分别为 1、2、3、4、5、6、7 min 时，煤样比表面积分别增长了 868、4 696、8 502、10 391、12 614、12 892、13 438 倍；煤样被粉碎前的 CO 体积分数均为 0，煤样被粉碎后 CO 体积分数为 $2\times10^{-6}\sim3\times10^{-6}$，其绝对增长量均不大。

表 1　无氧环境下煤样粉碎前后比表面积及 CO 浓度

Table 1　Specific surface areas and concentrations of CO before and after coal shattering under oxygen-free conditions

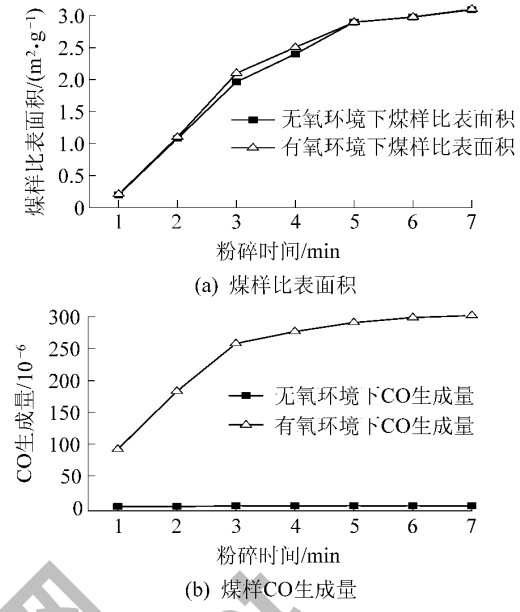
粉碎时间/min	粉碎后 CO 体积分数/10^{-6}	比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$) 粉碎前	粉碎后
1	2	$2.308\,013\times10^{-4}$	0.200 352
2	2	$2.305\,938\times10^{-4}$	1.082 977
3	3	$2.310\,143\times10^{-4}$	1.963 995
4	3	$2.309\,166\times10^{-4}$	2.399 358
5	3	$2.299\,132\times10^{-4}$	2.900 195
6	3	$2.310\,107\times10^{-4}$	2.978 206
7	3	$2.302\,099\times10^{-4}$	3.093 460

表 2　有氧环境下煤样粉碎前后比表面积及 CO 浓度

Table 2　Specific surface areas and concentrations of CO before and after coal shattering under aerobic conditions

粉碎时间/min	CO体积分数/10^{-6} 粉碎前	粉碎后	比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$) 粉碎前	粉碎后
1	1	92	$2.319\,902\times10^{-4}$	0.210 044
2	1	183	$2.298\,155\times10^{-4}$	1.101 198
3	2	258	$2.310\,143\times10^{-4}$	2.100 965
4	1	277	$2.289\,964\times10^{-4}$	2.504 403
5	2	291	$2.300\,198\times10^{-4}$	2.899 011
6	1	299	$2.300\,106\times10^{-4}$	2.980 267
7	1	302	$2.302\,099\times10^{-4}$	3.102 630

从表 2 中可以看出，煤样被粉碎前，煤样的比表面积均在 2.3×10^{-4} m^2/g 左右，CO 体积分数均为 $1\times10^{-6}\sim2\times10^{-6}$；煤样被粉碎后，粉碎时间分别为 1、2、3、4、5、6、7 min 时，煤样比表面积分别增长了 905、4 792、9 095、10 936、12 603、12 957、13 477 倍；煤样被粉碎后 CO 浓度分别增长了 90～300 倍，增幅较大。煤样比表面积、CO 生成量随粉碎时间的变化规律如图 1 所示。煤样比表面积与 CO 生成量之间的变化规律如图 2 所示。



(a) 煤样比表面积

(b) 煤样CO生成量

图 1　煤样比表面积、CO 生成量随粉碎时间的变化规律

Fig. 1　Law of specific surface areas of coal and CO production value vary with time

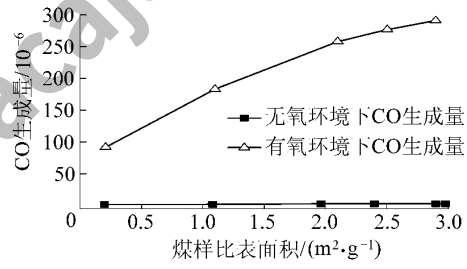


图 2　煤样比表面积与 CO 生成量之间的变化规律

Fig. 2　Law of CO production value vary with specific surface areas of coal

从图 1a 可以看出，随着粉碎时间的延长，煤样粉碎后的比表面积快速增长，而增长速率逐渐降低，即煤样粉碎过程中的比表面积变化与粉碎时间呈对数关系，并且与粉碎过程中的气体环境无关，即无论有氧环境下还是无氧环境下，煤样粉碎过程中比表面积随粉碎时间的变化规律是一致的。

从图 1b 可以看出，随着粉碎时间延长，无氧环境下 CO 生成量前后变化不大，这说明无氧环境下煤样 CO 生成量不随粉碎时间变化，即煤样 CO 生成量与粉碎时间无关。随着粉碎时间延长，有氧环境下 CO 生成量快速增长，而增长速率逐渐降低，即有氧环境下煤样 CO 生成量与粉碎时间呈对数关系。

从图 2 可以看出，无氧环境下，煤样比表面积的增长对 CO 生成量几乎没有影响，这说明无氧环境下 CO 生成量与煤样比表面积的增长无关。有氧环境下，煤样被粉碎前后 CO 浓度变化幅度较大，生成

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

了较多 CO,在一定范围内,随着粉碎时间的增加,煤样比表面积不断增长,CO 生成量也不断增多。这是由于煤样表面积急剧增长,与空气中的 O_2 接触发生了低温快速氧化反应,从而生成了较多的 CO。这说明在有氧环境下煤比表面积测定仪与 CO 的生成量之间存在着一定的定量对应关系。

3.2 有氧环境下煤比表面积与 CO 生成量的定量关系

利用 ORIGIN 软件对有氧环境下煤样比表面积与 CO 生成量的变化曲线进行了曲线拟合,得到了拟合曲线、拟合公式和相关性系数,如图 3 所示。

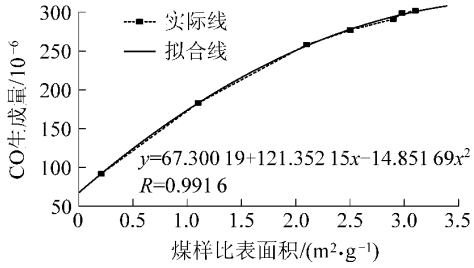


图 3　有氧环境下煤样比表面积与 CO 生成量的拟合曲线

Fig. 3　Fitted curves of specific surface areas of coal and CO production value under aerobic conditions

从图 3 可以看出,煤比表面积与 CO 生成量的拟合曲线为一个二次抛物线,在一定范围内随着煤的比表面积增长,CO 生成量逐渐增长并最终趋于稳定,并且煤比表面积的增长速率大于 CO 生成量的增长速率。

由此可以得出煤比表面积增长与 CO 生成量之间对应关系的定量公式:

$$y = a + bx - cx^2 \tag{1}$$

相关性系数方程:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}} \tag{2}$$

式中: y 为煤破碎过程中由于发生低温氧化而生成的 CO 浓度,10^{-6}; x 为煤的比表面积,m^2/g; a、b、c 均为非负常数,无量纲; x_i、y_i($i=1,2,\cdots,n$) 为变量 x 与 y 的样本值; $\bar{x}$、$\bar{y}$ 为 2 个变量样本值的平均值; n 为 2 个变量的样本值的数量。

该公式可揭示有氧环境下,煤比表面积增长量与煤低温氧化的 CO 生成量之间的定量关系; 为煤破碎过程中低温氧化对 CO 生成量的影响规律、煤的破碎程度对 CO 异常超限的影响程度等研究提供理论依据。

笔者所选煤样是平庄能源风水沟煤矿的褐煤,煤比表面积增长与 CO 生成量之间对应关系的定量公式中的 a、b、c 值分别为 67.300 19、121.352 15、14.851 69,由此可得风水沟煤矿煤比表面积增长与 CO 生成量之间对应关系的定量公式为:

$$y = 67.300\ 19 + 121.352\ 15x - 14.851\ 69x^2 \tag{3}$$

相关性系数 $R=0.991\ 6$。由该公式可以计算风水沟煤矿煤破碎过程中低温氧化对 CO 生成量的影响程度,估算风水沟煤矿煤层开采过程中煤的破碎程度对 CO 异常超限的影响程度等。

4 结　论

1) 在无氧环境下对煤样进行粉碎,仅产生了极少量的 CO,由于在粉碎过程中并未产生高温,所以这极少量的 CO 可能是煤样粉碎前吸附在煤样中 CO 发生了脱附反应,或者可能是煤样粉碎前吸附在煤样上的氧气与煤种的某些官能团发生了氧化,从而产生了 CO,但量很小。这说明,在没有氧气参与的情况下,煤样表面积的增加对 CO 的产生量几乎没有影响。

2) 在有氧环境下对煤样进行粉碎,粉碎前后 CO 浓度变化幅度很大,粉碎后 CO 体积分数是粉碎前 CO 体积分数的 90~300 倍,并且比表面积增长幅度越大,倍数越高。这说明在一定的范围内,随着粉碎时间的增加,煤样比表面积不断增加,CO 产生量也不断增加,其主要原因在于煤样比表面积急剧增大,与空气中的 O_2 接触面积急剧增大,使发生低温快速氧化反应的概率增大,从而在相同情况下产生了更多的 CO,同时也证明了煤的比表面积与 CO 的产生量之间存在着一定的对应关系。

3) 煤比表面积与 CO 生成量的拟合曲线为一个二次抛物线,在一定范围内随着煤的比表面积增长,CO 生成量逐渐增长并最终趋于稳定。

参考文献(References) :

[1] 梁运涛.煤炭自然发火预测预报的气体指标法[J].煤炭科学技术,2008,36(6):5-8.
Liang Yuntao.Gas index method to predict coal spontaneous combustion[J].Coal Science and Technology,2008,36(6):5-8.

[2] 杨永良,李增华,季淮君,等.可溶有机质对煤低温氧化的影响[J].煤炭学报,2013,38(10):1806-1811.
Yang Yongliang, Li Zenghua, Ji Huaijun, *et al*.Effect of soluble

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

organic matter on the low-temperature oxidation of coal [J]. Journal of China Coal Society, 2013,38(10):1806-1811.

[3] 郭立稳，肖藏岩，刘永新.煤孔隙结构对煤层中 CO 扩散的影响 [J].中国矿业大学学报，2007，36(5):636-640.
Guo Liwen, Xiao Cangyan, Liu Yongxin.Effect of coal pore structure on the CO proliferation [J].Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(5):636-640.

[4] 王连聪，罗海珠，梁运涛.激波管中水对瓦斯爆炸反应动力学特性的影响 [J].煤炭学报，2014,39(10):2037-2041.
Wang Liancong, Luo Haizhu, Liang Yuntao.Effects of water on reaction kinetic for gas explosion in shock tube [J].Journal of China Coal Society, 2014,39(10):2037-2041.

[5] 向银花，王　洋.煤焦气化过程中比表面积和孔容积变化规律及其影响因素研究 [J].燃料化学学报，2002，30(2):108-112.
Xiang Yinhua, Wang Yang.Study on structural properties and their affecting factors during gasification of chars [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(2):108-112.

[6] 许　涛，王德明，雷　丹，等.基于 CO 浓度的煤低温氧化动力学试验研究 [J].煤炭科学技术，2012，40(3):53-55.
Xu Tao, Wang Deming, Lei Dan, *et al*.Study on coal oxidized dynamics test with low temperature based on CO density [J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(3):53-55.

[7] 王连聪，孙　勇，冯文彬，等.煤层开采中 CO 产生及来源规律现场试验研究 [J].煤矿安全，2014,45(12):43-45,50.
Wang Liancong, Sun Yong, Feng Wenbin, *et al*.Field experiment study on CO generation and sources law in coal seam mining [J]. Safety in Coal Mines, 2014,45(12):43-45,50.

[8] 戴广龙.煤低温氧化过程中自由基浓度与气体产物之间的关系 [J].煤炭学报，2012，37(1):122-126.
Dai Guanglong. Relation between free radicals concentration and gas products in process of coal low temperature oxidation [J].Journal of China Coal Society,2012, 37(1):122-126.

[9] 龚克明，蔡康旭，郑旺胜，等.煤低温氧化阶段指标气体产生规律 [J].工业安全与环保，2015(9):34-36.
Gong Keming, Cai Kangxu, Zheng Wangsheng, *et al*.The laws of index gases production during low-temperature oxidation stage of coal [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2015(9):34-36.

[10] 郭立稳，肖藏岩，陈树召.煤层孔隙结构对 CO 吸附量的影响 [J].湖南科技大学学报: 自然科学版，2008，23(3):18-22.
Guo Liwen, Xiao Cangyan, Chen Shuzhao.Effection of coal pore structure on CO adsorption quantity [J].Journal of Hunan University of Science & Technology(Natural Science Edition), 2008, 23(3):18-22.

[11] 秦红星，戴广龙，张树川，等.基于煤低温氧化试验下的标志气体优选及应用 [J].煤炭科学技术，2015，43(6):65-70.
Qin Hongxing, Dai Guanglong, Zhang Shuchuan, *et al*.Optimal selection and application of mark gas based on coal low temperature oxidation test [J]. Coal Science and Technology,2015, 43(6):65-70.

[12] 王连聪，陈　洋.封闭空间水及 CO_2 对瓦斯爆炸反应动力学特性的影响分析 [J].煤矿安全，2011,42(7):16-20.
Wang Liancong, Chen Yang.Analysis of the impact of water and CO_2 on reaction kinetic for gas explosion in enclosure space [J]. Safety in Coal Mines, 2011,42(7):16-20.

[13] 刘　伟，秦跃平，杨小彬，等.挥发分对煤自燃特性影响的试验研究 [J].煤炭学报，2014，39(5):891-896.
Liu Wei, Qin Yueping, Yang Xiaobin, *et al*.Experimental study for impact of volatile matter on spontaneous combustion characteristics of coal [J].Journal of China Coal Society, 2014, 39(5):891-896.

[14] 王新宇，邬剑明，吴玉国.神东矿区工作面 CO 来源分析及超限控制措施 [J].煤矿安全，2013，44(8):132-134.
Wang Xinyu, Wu Jianming,Wu Yuguo.Source analysis and overrun control measures of CO at working face in Shendong Mining Area [J].Safety in Coal Mines, 2013, 44(8):132-134.

[15] 许　涛，王德明，辛海会，等.煤低温恒温氧化过程反应特性的试验研究 [J].中国安全科学学报，2011，21(9):113-118.
Xu Tao, Wang Deming, Xin Haihui.Experimental study on reaction characteristics of coal during low temperature oxidation in isothermal flow condition [J].China Safety Science Journal, 2011, 21(9):113-118.

[16] 赵晓明，张　平，张玉龙，等.煤在限定封闭环境中 CO 和 CO_2 的生成动力学研究 [J].煤炭技术，2015,34(11):330-332.
Zhao Xiaoming, Zhang Ping, Zhang Yulong, *et al*.Research on kinetics of CO and CO_2 of coal in enclosed environment [J].Coal Technology,2015,34(11):330-332.

[17] 梁运涛，王连聪，罗海珠，等.定容燃烧反应器中瓦斯爆炸反应动力学计算模型 [J].煤炭学报,2015,40(8):1853-1858.
Liang Yuntao, Wang Liancong, Luo Haizhu, *et al*.Computational model of reaction kinetic for gas explosion in constant volume combustion reactor [J].Journal of China Coal Society, 2015,40(8):1853-1858.

[18] 辛程鹏，刘义磊.煤自燃预测预报指标性气体试验研究 [J].煤炭技术，2015，34(8):151-154.
Xin Chengpeng, Liu Yilei.Research on indexity gas of spontaneous combustion of coal prediction [J].Coal Technology,2015, 34(8):151-154.

[19] 王连聪，陈　洋.大柳塔矿周边小窑火区危害评价及治理方案 [J].煤矿安全，2013，44(8):135-136,140.
Wang Liancong, Chen Yang.The hazard evaluation and control scheme of small coal mine fire zones around Daliuta coal mine [J].Safety in Coal Mines, 2013, 44(8):135-136,140.

[20] 吴阳阳，穆朝民，胡嘉伟，等.煤低温氧化标志性气体变化规律 [J].矿业工程研究，2014(3):52-57.
Wu Yangyang, Mu Zhaomin, Hu Jiawei, *et al*.The experimental study on gas product variation of coal oxidation in low-temperature [J].Mineral Engineering Research, 2014(3):52-57.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net