

矿井自燃火灾指标气体氢气 演化规律的研究进展及展望

迟克勇¹,张振乾²

(1.山西工程职业学院,太原 030032;2.太原理工大学 安全与应急管理工程学院,太原 030024)

摘要:矿井自燃火灾发展过程中释放的 H_2 很有希望作为一种指标气体,协同其他指标气体进行矿井火灾早期预测预报。同时在煤自热过程中生成的 H_2 ,会降低甲烷的爆炸下限,加剧甲烷的爆炸威力,对煤矿开采和储运造成威胁。因此很有必要开展矿井自燃火灾指标气体氢气演化规律的研究。本文对目前国内外有关煤自燃过程中氢气生成研究进展进行综述,主要包括:氢气释放的理论基础,主要研究方法,生成的影响因素和宏观特性以及生成机理,最后对未来研究方向进行展望。

关键词:煤自燃; H_2 ; 协同预报; 生成机理

中图分类号:TD752

文献标识码:A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Advances and Prospects in Hydrogen Evolution as Indicator Gas in Coal Spontaneous Combustion

CHI Keyong¹, ZHANG Zhenqian²

(1. Shanxi Engineering Vocational College, Taiyuan 030032, China;

2. College of Safety and Emergency Management Engineering,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Hydrogen (H_2) generated in the process of coal spontaneous combustion is a promising index gas. It could forecast mine fire in cooperation with other indicator gases. Meanwhile, the H_2 will decrease the lower explosive limit of methane, increase its explosive power, and pose a threat to coal mining, storage and transportation. Therefore, it is necessary to study on the evolution law of hydrogen gas as the indicator for the spontaneous combustion in mines. The paper first reviewed the current research on hydrogen generation during the coal spontaneous combustion at home and abroad, including the theoretical basis of hydrogen release, major research methods, influencing factors, macroscopic characteristics of generation, and generation mechanism. Finally, the future directions of the research were presented.

Key words: coal spontaneous combustion; H_2 ; collaborative forecast; formation mechanism

随着煤田的大规模开发,自燃火灾已成为煤矿生产重大灾害之一,严重制约着矿井的可持续发展。矿井自燃火灾指标气体的及时捕获、精确检测、合理选择是分析判断自燃发展状态和火区熄灭标准的科

学依据^[1-2]。多年来,国内外在自燃发火的早期预测预报方面进行了许多研究,但是由于煤种多样性以及煤分子结构复杂性、煤受热历程的多变性、实验条件的苛刻性的影响,煤自燃早期预测的精确性在很

* 收稿日期:2019-06-29

作者简介:迟克勇(1976—),男,河北邢台人,硕士,讲师,从事煤矿安全生产方面的教学与科研工作。

大程度上受到了限制。可作为煤自燃发火的标志性气体主要有 CO 、 C_2H_6 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 H_2 、 O_2 等,通过这些标志性气体的出峰时间及温度,浓度变化情况以及之间的相互比例可以进行煤自燃协同预测预报。有关 CO 、 C_2H_6 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 ΔO_2 指标气体在煤低温氧化及自燃过程的生成规律和生成机理方面已进行大量的研究^[3-5]。然而,有关煤在低温氧化过程中氢气的生成规律的研究报道较少,特别是国内很少进行这方面的研究。在煤低温氧化过程中 ($> 50\text{ }^\circ\text{C}$),有少量但可观的氢气生成已成为事实^[6]。当煤储存在限定的区域,以及在地下开采时,应当考虑到氢气的生成。氢气作为一种低分子量的气体,密度比空气小,有可能局部区域富集,从而降低瓦斯的爆炸极限。虽然相对于其他气体产物来说氢气浓度并不高,但氢气有爆炸范围广、爆炸极限低、爆炸危险性高等特点,即使少量的氢气都会降低甲烷的爆炸下限,加剧甲烷的爆炸威力,对煤矿开采和储运造成威胁^[7-8]。为此,本文对目前国内外煤自燃过程中氢气生成的研究进展综述,并在此基础上对未来的研究方向进行展望。

1 氢气生成的依据

氢作为组成煤大分子骨架和侧链的重要元素,煤中氢的存在形式复杂而多样,氢在煤有机质中的质量比一般小于 7%,但因其相对原子量最小,原子百分数与碳在同一数量级,甚至可能比碳还多,这为氢气的生成提供了物质基础。

目前普遍接受的是煤低温氧化是一个复杂的物理化学过程,涉及到一系列的反应过程,包括:煤表面的物理吸附氧,化学吸附氧,过氧化物的形成以及这些络合物的分解^[9]。在这些反应过程中涉及到一系列的自由基的反应,特别是含氢自由基的反应^[10]。在含氢自由基结合的过程中,必定涉及到生成氢气的反应。Lopez 等^[11]研究认为氢原子可以在煤大分子基团间运动,增强了煤中活性官能团的氧化能力,在此基础上提出了氢原子作用学说。这为氢气的生成提供理论基础。

实践证明,在煤自燃过程检测到氢气的生成。在大量的矿井火灾防治现场实践中发现: H_2 在自燃火灾的早期阶段、灭火过程以及火区启封过程中均具有很强的指示作用,与 CO 等标志性气体有着明显的相关性;同时课题组也对我国山西、内蒙古等矿区的典型煤种进行了约 80 余次自燃全过程的实验研究,发现在煤自燃早期 H_2 的生成呈现出先增加

后减小再增加规律^[12],其释放规律如图 1 所示,与煤自燃特征温度有很好的相关性。为了能更早更准确的预测预报我国煤自然发火状态,因此很有必要把 H_2 作为标志性气体之一,进行协同预报。

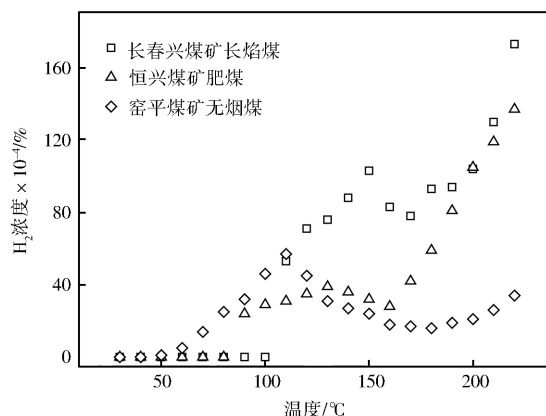


图1 不同煤种 H_2 释放量随氧化温度变化规律
Fig.1 Variation of H_2 release from different coals with oxidation temperature

2 研究进展

2.1 研究方法

由于煤自燃发展过程缓慢,氧化过程生成氢气量很低,远远低于 CO 、 CO_2 等氧化产物生成量,这给煤自燃过程氢气演化规律的研究造成困难。目前在实验室条件下模拟煤自燃过程最常用的方法有:程序升温法、跟踪升温法、“静态”恒温法、“动态”恒温法等。在程序升温法实验中,通常选取较缓慢的升温速率,例如, $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,恒定流量的空气经过预热进入反应器与煤发生氧化反应。跟踪升温法实际上也是程序升温法的一种,不同的是跟踪升温法更能真实地反映煤自热过程。在“动态”恒温法实验中,将装有煤样的反应器,在氮气气氛下加热至设定温度后,将氮气气氛切换成空气气氛进行煤的氧化。与“动态”恒温法不同的是,“静态”恒温法是先将炉子加热到预定温度,然后将装有煤样的封闭的分批式反应器放入炉内,进行煤的氧化。程序升温法和跟踪升温法研究的是在动态升温过程,在加热过程中研究煤的低温氧化过程。但是,在煤的自热过程中煤体的温升速率远低于程序升温法所采取的升温速率,在一定的时间段内,可以认为是一个恒温过程,因而恒温实验能很好的反映这个恒温过程。由此可见,只有把程序升温 and 恒温过程结合起来研究才能更深入地理解煤自燃过程。

在恒温氧化法中,主要研究在一定温度下,煤种特性、煤样质量、煤样粒径、氧气浓度及氧化时间等

影响因素对氢气生成量的影响。其中恒温氧化法中比较典型的是“静态”恒温法,在此种方法下所得到的氢气浓度较高,实验误差较小。同时可以研究不同温度下的恒温实验,可以进行动力学计算。不同氧化温度及氧化时间对 H_2 的影响如表 1 所示^[6]。在利用程序升温法研究氢气生成的时,由于连续不断地气体通过煤体,反应产生的氢气被不断地稀释,从而导致氢气的浓度低,误差大。而程序升温法的优点是,可以整体把握氢气在煤自热过程的生成规律,实验操作简单,节省实验时间。

表 1 “恒温氧化法”氧化温度及氧化时间对 H_2 释放的影响
Table 1 Effect of oxidation temperature and time on H_2 release with Constant Temperature Oxidation Method

氧化温度/ ℃	氧化时间/ h	H_2 浓度/ %	H_2 释放速率/ (%·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
55	12	25	0.090
55	48	370	0.335
55	168	1 751	0.453
95	0	0	0
95	0.5	21	3.82
95	2	223	10.1
95	4	378	8.61
95	12	1 347	10.2
95	24	2 707	10.3

2.2 影响因素

影响煤自燃的因素有很多,这些因素可以分为内因和外因。内因主要有煤种特性、物理结构和化学组成、煤样质量、以及煤的粒径等;外因主要有氧化温度、氧气浓度和空气湿度等。 H_2 作为煤低温氧化的产物,其生成过程同样受到这些因素的影响。

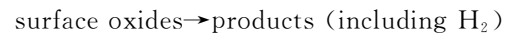
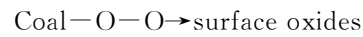
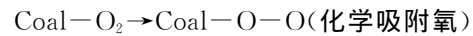
煤种特性是影响煤自燃过程 H_2 释放的本征因素。煤的化学组成可以近似通过煤样的工业分析及元素进行估算。目前发现在低温氧化过程中有氢气生成的煤种主要是烟煤。这些氢气很少一部分来自于煤体的脱附与解析,大部分产生于氧化过程。温度是影响氢气生成的一个重要因素。从图 1 和表 1 可以看出:升温会促进氢气的生成。实验表明粒径对氢气的生成量和生成速率影响不大,这主要是由于煤的粒径对煤低温的氧化的影响比较小。相比较而言,煤样质量对氢气生成量影响较大,随着煤样质量的增加而增加;然而当达到一定值时,煤样质量对氢气的生成影响可以忽略,此时氧气的浓度对煤的低氧化起到主导作用。氧气对氢气生成的影响如表 2 所示。从表 2 可以看出,增加氧气浓度,会增加氢气的生产量及生成速率。同时氢气的生成还会受到其它气相产物的影响,例如 CO 和 CH_4 等。

表 2 “恒温氧化法”不同气氛下 H_2 的累积释放量
Table 2 Cumulative H_2 release in different gases with Constant Temperature Oxidation Method

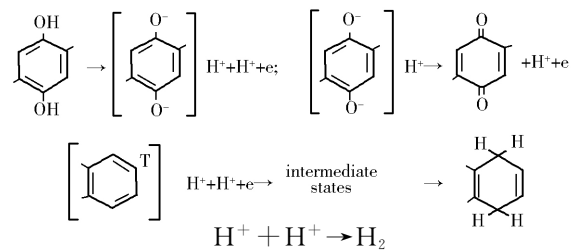
气氛	H_2 浓度/%
氮气	<0.002
空气	0.042
氧气	0.187
空气+3%CO	0.041
空气+3%CH ₄	0.039

2.3 氢气生成的机理研究

煤自燃过程涉及到自由基的生成与消失,特别是氢自由基的变迁,与氢气的生成有很大的关系。同时氢气的生成与煤氧化生产的含氧化合物二次反应分解有关。在煤自燃过程中煤与氧反应会生成含氧化合物,包括过氧化物和含氧官能团。这些含氧化合物主要有乙醛,乙酸和过氧化物等。这些含氧化合物二次分解会生成含氢自由基,少量的氢自由基会结合生成 H_2 。低温氧化氢气的生产可以用下面的反应表示^[13]:

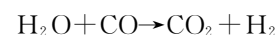


Marinov^[14]在用红外光谱研究煤低温氧化微观结构变化时发现:在煤低温氧化过程中,存在氧化还原反应过程,在这个过程中存在氢离子与电子之间的转移过程,可用下面的反应式表示:



在此过程中涉及到氢自由基的迁移过程,两个氢自由基相互碰撞,很容易生成氢气。

具体是哪一种中间化合物与氢气的生成有关,在氢气的生成过程中,氢自由基是如何结合的,有待于进一步的研究。然而,应当指出的是,不可能排除氢气的生成来自于水煤气转化过程^[6]:



在这个反应过程中,煤中无机矿物质有可能催化这个反应的进行,但这种途径有待于进一步的推敲。基于上面的分析可以看出,目前关于煤自燃过程中氢气生成的机理还不是很清楚,有待于进一步的研究。

3 前景展望

氢气作为煤自燃过程的产物,具有很高的敏感性,所以很有可能作为矿井自燃火灾的指标气体。然而,相对与其他指标气体,氢气的研究较少,特别是氢气生成动力学特性以及生成机理还不是很清楚。一方面,由于煤结构的复杂性,煤自热反应的关联性以及与氢自由基有关产物的多样性。如果能从微观结构,特别是针对含氢官能团及氢自由基在煤

低温氧化过程中的变迁规律进行入手,结合与含氢产物,例如水,烃类气体生成规律进行关联性研究,从而可以深入地分析氢气生成机理。另一方面,由于氢气的生成浓度低,如果能将生成的氢气进行过程浓缩和过程解析,就可以进行氢气的生成动力学研究。这些都为氢气作为矿井自燃火灾形成过程的指标气体提供理论依据和支持,研究成果也可用于降低氢气在矿井下的富集,对煤矿安全生成具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] 朱令起,邓毅,王福生.不同变质程度煤自燃指标气体优选[J].煤炭技术,2019,38(9):71-73.
ZHU Lingqi,DENG Yi,WANG Fusheng. Index Gas Optimization of Coal Spontaneous Combustion with Different Metamorphic Degree[J]. Coal Technology,2019,38(9):71-73.
- [2] 李林,陈军朝,姜德义,等.煤自燃全过程高温区域及指标气体时空变化实验研究[J].煤炭学报,2016,41(2):444-450.
LI Lin,CHEN Junchao,JIANG Deyi,et al. Experimental Study on Temporal Variation of High Temperature Region and Index Gas of coal Spontaneous Combustion[J]. Journal of China Coal Society,2016,41(2):444-450.
- [3] 邓存宝,王继仁,张俭,等.煤自燃生成乙烯反应机理[J].煤炭学报,2008,33:299-303.
DENG Cunbao,WANG Jiren,ZHANG Jian,et al. Reaction Mechanism of Ethylene Production During Spontaneous Combustion of Coal[J]. Journal of China Coal Society,2008(33):299-303.
- [4] 王继仁,陈启文,邓存宝,等.煤自燃生成甲烷的反应机理[J].煤炭学报,2009(34):1660-1664.
WANG Jiren,CHEN Qiwen,DENG Cunbao,et al. Reaction Mechanism of Coal Spontaneous Combustion Producing Methane [J]. Journal of China Coal Society,2009(34):1660-1664.
- [5] WANG Yongyu,WU Jianming,XUE Sheng,et al. Experimental Study on the Molecular Hydrogen Release Mechanism during Low-temperature Oxidation of Coal[J]. Energy Fuels,2017(31):5498-5506.
- [6] Grossman,S. L.,Davidi S.,Cohen,H. Evolution of Molecular Hydrogen during the Atmospheric Oxidation of Coal[J]. Fuel,1991(70):897-898.
- [7] 李增华,林柏泉,张兰君,等.氢气的生成及对瓦斯爆炸的影响[J].中国矿业大学学报,2008(37):147-151.
LI Zenghua,LIN Baiquan,ZHANG Lanjun,et al. Effects of Hydrogen Production on Gas Explosion[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2008(37):147-151.
- [8] Grossman,S. L.,Davidi S.,Cohen,H. Explosion Risk During the Confined Storage of Bituminous Coals:Calculation of Gaseous Hydrogen Accumulation in Ship Holds[J]. Fuel,1995(74):1772-1775.
- [9] 邬剑明,王文文.基于动力学的煤低温氧化机理研究[J].中国煤炭,2012(38):87-91.
WU Jian,WANG Wenwen. Study on Mechanism of Low-temperature Oxidation of Coal Based on Reaction Kinetics[J]. China Coal,2012(38):87-91.
- [10] 李增华.煤炭自燃的自由基反应机理[J].中国矿业大学学报,1996(3):111-114.
LI Zenghua. Mechanism of Free Radical Reactions in Spontaneous Combustion of Coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology,1996(3):111-114.
- [11] Lopez,D.,Sanada,Y.,Mondragon F., Effect of Low-temperature Oxidation of Coal on Hydrogen-transfer Capability[J]. Fuel,1998(77):1623-1628.
- [12] 邬剑明,任浩婕,王俊峰.煤氧化热解过程中H₂产生规律的实验研究[J].煤矿安全,2012(43):12-14.
WU Jianming,REN Haojie,WANG Junfeng. The Experimental Study of H₂ Producing Law in Coal Oxidation Pyrolysis Process[J]. Safety in Coal Mines,2012(43):12-14.
- [13] Cohen,H. Green U. Oxidative Decomposition of Formaldehyde Catalyzed by a Bituminous Coal[J]. Energy Fuel,2009(23):3078-3082.
- [14] Marinov VN. Self-ignition and Mechanisms of Interaction of Coal with Oxygen at Low Temperatures. Changes in the Composition of Coal Heated at Constant Rate to 250°C in Air[J]. Fuel,1977(56):153-157.

(编辑:薄小玲)