



基于指标气体法对水浸煤的氧化特性研究

易欣 葛龙 张少航 邓军

引用本文:

易欣, 葛龙, 张少航, 等. 基于指标气体法对水浸煤的氧化特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(3): 130–136.

YI Xin, GE Long, ZHANG Shaohang. Research on oxidation characteristics of aqueous coal based on index gas method[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(3): 130–136.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0866>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水浸长焰煤自燃预测预报指标气体试验研究

Experimental study on spontaneous combustion prediction index gas of water immersed long flame coal

煤炭科学技术. 2020, 48(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/71bbcd31-d7df-40cd-b34e-23a909a636d8>

复合阻化剂抑制煤自燃过程的阶段阻化特性

Stage inhibition characteristics of composite inhibitor in process of inhibiting coal spontaneous combustion

煤炭科学技术. 2022, 50(10): 68–75 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/c1a425d2-dcb3-4870-99d4-34c06dac39ba>

基于针入强度的不同含水率煤样强度弱化特征与微观机制

Strength weakening characteristics and microscopic mechanism of coal samples with different water contents based on penetration strength

煤炭科学技术. 2023, 51(S1): 40–49 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1338>

煤自燃过程特性及防治技术研究进展

Research progress of coal spontaneous combustion process characteristics and prevention technology

煤炭科学技术. 2021, 49(1): 66–99 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.01.005>

高温高压条件下含瓦斯煤解吸自燃演化特性研究

Study on evolutionary characteristics of desorption-spontaneous combustion of gas-bearing coal under high temperature and pressure conditions

煤炭科学技术. 2024, 52(7): 101–113 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1046>

不同升温速率下烟煤的低温氧化放热特性研究

Study on low temperature oxidation heat release characteristics of bituminous coal at different heating rates

煤炭科学技术. 2022, 50(9): 104–113 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/7288acd1-3a1d-4c7d-a7bb-a3e13b692eb5>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

易欣,葛龙,张少航,等.基于指标气体法对水浸煤的氧化特性研究[J].煤炭科学技术,2023,51(3):130-136.

YI Xin, GE Long, ZHANG Shaohang, *et al.* Research on oxidation characteristics of aqueous coal based on index gas method[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(3): 130-136.

基于指标气体法对水浸煤的氧化特性研究

易欣^{1,2},葛龙¹,张少航¹,邓军^{1,2}

(1. 西安科技大学 安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省煤火灾防治重点实验室, 陕西 西安 710054)

摘要:为研究水分对煤氧化特性的影响,通过煤自然发火试验确定能预报煤自燃的复合气体指标,然后采用程序升温试验测试不同含水率煤样氧化过程中复合气体指标的变化,研究在水分的影响下所产生复合气体指标的变化规律,同时探讨煤样的含水率对煤氧化特性的影响规律和作用机制。研究表明:煤自然发火温度与 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CO})$ 、 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$ 以及Graham指数有明显关系。含水率对煤氧化升温过程中的影响在不同温度呈现出不同的阶段特征:在30~120℃时,水分对煤氧反应既有催化作用,也有抑制作用,而抑制作用占主导地位,表现出抑制作用最好的含水率为20%;在120~140℃时,水分对煤氧化反应的抑制作用减少,且水分作为反应物参与到煤氧反应中进而表现出水分对煤氧化的促进作用,此时水分对煤氧反应以化学促进为主,促进效果最好的含水率为10%;在120~140℃时,则由于水分蒸发使得煤样的原有孔隙体积增大并且产生了新的微小孔隙,变得更有利于煤氧化反应的发生,进而表现出对反应的间接促进作用,促进效果最好的含水率为15%。最终确定在水分的影响下,可以较为准确预报煤自燃的复合气体指标为 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CO})$ 和Graham指数。研究结果可丰富现场实际煤自燃的参数指标,增加高湿度煤层的开采安全性和自燃预测的准确性,有效地减少和预防煤自燃事故的发生。

关键词:煤自燃;含水率;阶段特征;氧化特性;指标气体

中图分类号:TD713

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2023)03-0130-07

Research on oxidation characteristics of aqueous coal based on index gas method

YI Xin^{1,2}, GE Long¹, ZHANG Shaohang¹, DENG Jun^{1,2}

(1. School of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Prevention and Control of Coal Fire, Xi'an 710054, China)

Abstract: To research the influence of moisture on the oxidation characteristics of coal, the coal spontaneous combustion experiment was carried out to determine the composite index gas that can predict the spontaneous combustion of coal, and then the temperature-programming experiments were carried out to test the changes of composite gas index during the oxidation process of coal samples with different moisture content, the change law of the composite gas index generated under the influence of moisture was researched, and the influence law and mechanism of coal sample moisture content on coal oxidation characteristics were discussed. The results of research show that the spontaneous combustion temperature of coal has an obvious relationship with CO/CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}$, CO/CO_2 and Graham index. The influence moisture content on the temperature rise process of coal oxidation presents different stage characteristics at different temperatures: at 30-120℃, moisture has both catalytic and inhibitory effects on the coal oxidation reaction, and the inhibitory effect is dominant, showing the moisture content with the best inhibitory effect is 20%; at 120-140℃, the inhibitory effect of moisture on coal oxidation reaction is reduced, and moisture participates in the coal oxidation reaction as a reactant, and then shows the promotion effect of moisture on coal oxidation. At this time, the moisture in the coal oxidation reaction is mainly chemically promoted, and the moisture content with the best promotion effect is 10%; at 120-140℃, the original pore volume of the coal sample increases due to the evaporation of water and new coal samples are produced. The tiny pores become more conducive to the occurrence of coal oxidation reaction, and then show an indirect pro-

收稿日期:2022-05-03

责任编辑:常琛

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-0866

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52074218, 51804247);陕西省自然科学基金资助项目(2018JM5071)

作者简介:易欣(1978—),女,陕西咸阳人,教授,博士。E-mail: yixin05@163.com

motion effect on the reaction. The moisture content with the best promotion effect is 15%. It was finally determined that under the influence of moisture, the composite index gas that can more accurately predict the spontaneous combustion of coal are CO/CH₄, C₂H₆/CO and Graham index. The research results can enrich the parameters of actual coal spontaneous combustion on site, increase the mining safety of high-humidity coal seams and the accuracy of spontaneous combustion prediction, and effectively reduce and prevent the occurrence of coal spontaneous combustion accidents.

Key words: coal spontaneous combustion; moisture content; stage characteristics; oxidation characteristics; index gas

0 引 言

煤自燃火灾一直是威胁煤矿安全生产的五大灾害之一^[1-2],而水分是影响煤炭自然发火的一个重要因素^[3-4]。在开采、运输和储存过程中,煤因其独特的表面结构及孔隙结构易受到所处环境的影响,如围岩空隙中的地下水、地表水、老窖积水和大气降水等,从而含有不同程度的水分^[5]。在煤自然发火的不同阶段,水分对煤的影响也不相同^[6],而煤自然发火过程产生的复合气体指标可以反映煤自燃的进程和速率。因此,分析煤的含水率、复合气体指标和温度的关系对于研究水分对煤氧化特性的影响具有重要意义。

目前,学者针对煤中水分对其氧化自燃过程的影响做了大量研究。张晓昱等^[7]通过对含水率不同的煤体模拟煤氧化自燃过程,发现了外来水分对煤自燃过程的作用机制随着煤自燃状态不同而发生变化;郝宏德等^[8]研究发现了水分形态对微观比表面积和脂肪族 C-H 组分含量的影响具有差异性,而对含羟基化合物以及羧基化合物的生成和转化具有相似性;NIE 等^[9]从热氧化降解动力学角度进行研究,发现煤的活化能与含水率有一定关系;ZHAI 等^[10]发现原煤的表观活化能高于浸水煤;WANG 等^[11]通过研究不同含水率煤的微观结构变化,发现煤的含氧官能团随水的加入而增加。以上研究成果揭示了水分对煤自燃微观层面的影响过程,因此学者们针对水分和煤自燃过程继续做了宏观层面的研究;LI 等^[12]从热动力学角度出发,发现水浸煤自燃所需能

量低于原煤;梁浦浦等^[13]总结了水分对煤样气体产生量、温升特征、质量损失和自燃倾向的变化规律等;王亚超等^[14]探究了不同含水率煤样与原煤的 CO、CO₂、CH₄ 和 C₂H₄ 等气体产生规律,发现煤样经水浸泡后比原煤更易氧化自燃;徐长富等^[15]通过研究不同含水率煤样在自然发火过程中的气体生成量,求解了煤自燃临界温度,并确定自燃最佳含水率。

学者针对水浸煤的自然发火过程探究了微观层面的作用机理和宏观层面的参数变化规律,但后者的研究成果多停留在水浸煤自燃特性参数的变化规律上,对于不同含水率煤样的复合气体指标变化规律和与之对应的煤氧化特性研究较少。利用西安科技大学 XKVI 型煤自然发火实验台,探究能准确预测煤自燃进程的复合气体指标,再采用程序升温实验,研究在水分的影响下煤自燃产生的复合气体指标变化规律及其氧化特性,为采空区遗煤自然发火的预报提供理论指导。

1 试 验

1.1 煤自然发火试验

采集宁夏夏泉煤矿新鲜块煤,密封包装后运至西安科技大学。将块煤用鄂式破碎机边破碎边装入实验炉,然后开始试验。记录试验初始温度为 31.4 ℃,每天抽取炉内的气体,在气相色谱仪 SP-3430 内分析气体的成份和浓度,并记录。煤自然发火试验条件见表 1,试验流程如图 1 所示。对其进行工业分析,得其结果见表 2。

表 1 煤自然发火试验条件

Table 1 Experimental conditions for spontaneous combustion of coal

矿井	平均粒径/mm	试验煤高/cm	质量/kg	煤样体积/cm ³	块煤密度/(g·cm ⁻³)	空隙率/%	供风量/(m ³ ·h ⁻¹)	起始温度/℃
枣泉矿	2.52	190	1 783.74	2 147 760	1.400 0	0.406 8	0.1~1.6	31.4

1.2 程序升温试验

将煤样去除氧化层后在氮气气氛中破碎,并筛分粒度为以下 5 种粒径:0~0.9、0.9~3、3~5、5~7、7~10 mm。煤样含水率是指原煤中含有的水分质量和原煤烘干之后的质量之比。称取各组粒径的煤样

各 200 g,充分干燥,制成 1 000 g 混合粒径,并分为 4 组做为试验煤样。在 60 ℃ 温度下,使用 101 型电热鼓风干燥箱干燥煤样 24 h,然后将其放入恒温恒湿箱中,设定好温度和湿度,其中称重系统显示读数为含水煤样质量,根据 GB/T 23561.6—2009^[16] 制备

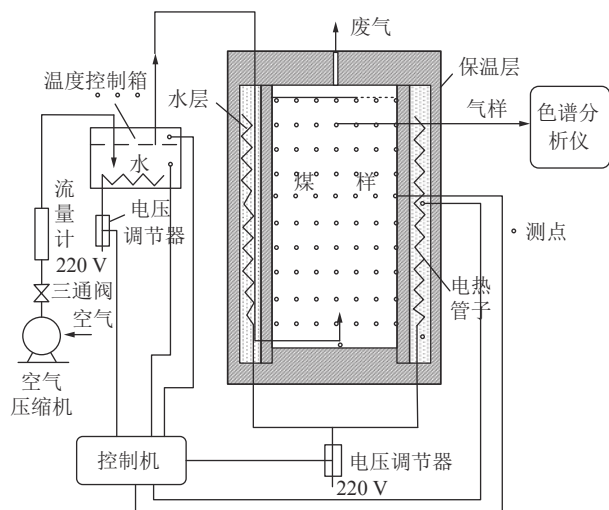


图1 煤自然发火试验流程

Fig.1 Experimental process of coal spontaneous combustion

表2 煤样工业分析

Table 2 Coal industry analysis

煤样	水分/%	挥发分/%	灰分/%	固定碳/%
枣泉矿	6.58	24.49	2.24	66.69

含水率分别为5%、10%、15%和20%的实验煤样。

将4组含水率不同的煤样依次进行试验。程序升温箱设定初始温度为30℃,升温速率为0.3℃/min,空气流量为120 mL/min。煤样每上升10℃抽取一次煤样热解气体,在气相色谱系统进行气体分析,当温度上升到170℃时,最后一次收集气体并结束试验。

2 试验结果分析

2.1 单指标气体分析

通过枣泉煤矿混合煤样的煤自然发火试验,测得有O₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆气体,各气体组分浓度与温度的关系曲线如图2所示。

由图2a看出,CO在煤温从常温开始便已经出现,且浓度达800×10⁻⁶以上;在70℃以后,CO₂浓度上下起伏较大,与煤温的相关性较差。通常把CO浓度作为预报煤自燃的主要气体指标,但由于受到井下其他不确定因素影响,如通风条件、采空区漏风和注氮等,仅通过CO还不足以充分地判断煤自燃程度^[17]。因此,CO和CO₂单一气体指标不适合作为预报煤自然发火的指标气体。

由图2b看出,煤样在温度较低时便产生了CH₄、C₂H₄和C₂H₆。CH₄在40~150℃时期波动性较大;C₂H₄在40~90℃时期浓度出现突变,根据选取指标气体中的规律性原则,不能将CH₄和C₂H₄作为单

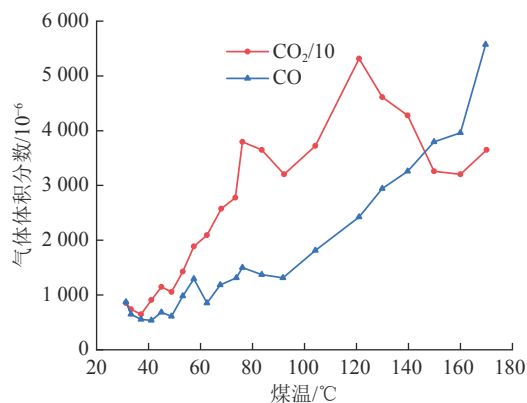
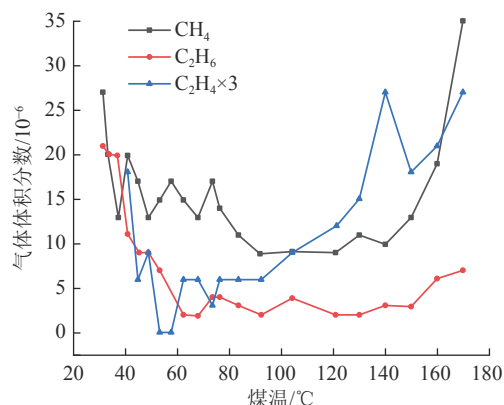
(a) O₂、CO₂和CO浓度(b) CH₄、C₂H₄和C₂H₆浓度

图2 各气体体积分数与温度关系曲线

Fig.2 Relationship lines between concentrations of each gas and temperature

一指标气体^[18]。C₂H₆在温度达到60℃以后,浓度较小,增长平缓,若使用C₂H₆作为枣泉煤的气体指标,会产生较大误差。因此CH₄、C₂H₄和C₂H₆单一气体指标同样不适合作为预报煤自然发火的指标气体。

2.2 复合气体指标分析

根据复合气体指标的变化,预测煤自然发火程度,比单独根据单一气体指标进行预测更合理^[19]。因此尝试选取 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CO})$ 、 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$ 和Graham指数作为煤自燃复合气体判定指标。其中,Graham指数的计算公式为:

$$\text{Graham指数} = \frac{\varphi(\text{CO})}{\varphi(\text{O}_2)} = \frac{100 \times \varphi(\text{CO})}{0.265 \times \varphi(\text{N}_2) - \varphi(\text{O}_2)} \quad (1)$$

式中: $\varphi(\text{CO})$ 、 $\varphi(\text{N}_2)$ 、 $\varphi(\text{O}_2)$ 均为气体的体积分数,%;0.265为空气中O₂与N₂的体积比值;100为放大系数,以便计算。

由图3可以看出,随着煤温度的升高, $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CH}_4)$ 比值逐渐增大。当煤温在30~50℃时,煤样处于潜伏期,浓度比值小于50;当煤温在60~80℃

时,煤样属于临界温度升温氧化阶段,比值浓度小于 100;在 100~130 ℃ 之后煤样接近干裂温度,浓度比值大于 120,增长速率急剧加快,此时煤样氧化升温

阶段趋于加速阶段;当煤温在 130 ℃ 之后,此时环状结构断裂加快,推断煤样接近裂变温度,煤样剧烈自燃氧化,CO 急剧增大,自燃程度最为激烈。

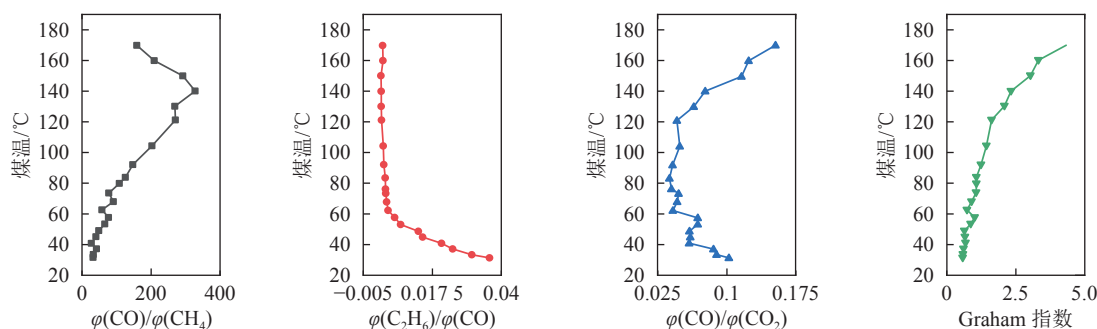


图 3 复合气体指标随温度变化曲线

Fig.3 Variation curves of composite index gases with temperature

如图 3 所示, $\phi(\text{C}_2\text{H}_6)/\phi(\text{CO})$ 比值随着原煤温度的升高逐渐减小,直至趋于平缓。当煤温在 30~45 ℃ 时, $\phi(\text{C}_2\text{H}_6)/\phi(\text{CO})$ 浓度比值大于 0.010,煤样处于低温氧化初始升温阶段;当煤温为 50~85 ℃ 时, $\phi(\text{C}_2\text{H}_6)/\phi(\text{CO})$ 浓度比值在 0.0025~0.005,煤样化学反应加快,即将达到临界温度点;当煤温在 90~120 ℃ 时,浓度比值在 0~0.0025,煤样刚达到临界温度,煤样氧化升温速率处于加快状态,并趋于自然升温干裂温度点;当煤温超过 120 ℃ 时,浓度比值小于 0.0025,处于平稳趋势,煤样接近干裂温度,煤氧复合作用最为剧烈。

在煤升温氧化阶段, $\phi(\text{CO})/\phi(\text{CO}_2)$ 比值基本上都在 0.04~0.1,这是由于试验初期就有大量的 CO 产生,而此时的 CO_2 含量远低于 CO 的产生率;在煤温为 40~65 ℃ 时,随着煤温的不断升高, CO_2 浓度逐渐增大,且耗氧速率增大,CO 增加, $\phi(\text{CO})/\phi(\text{CO}_2)$ 比值在这一煤温阶段达到第一个突变点,说明此时煤温已达到临界点温度点;煤温在 90~125 ℃ 时,氧化升温反应趋于增长趋势;当煤温超过 140 ℃ 时, $\phi(\text{CO})/\phi(\text{CO}_2)$ 比值出现突变,推断此时煤样已接近干裂温度,氧化升温试验处于激烈阶段。在 50 ℃ 之前, Graham 指数低于 1;在 50~90 ℃ 时, Graham 指数逐渐变大,说明此时已过临界温度,氧化反应开始加速;煤温在 100~120 ℃ 时, Graham 指数大于 1.25;煤温超过 150 ℃ 后, Graham 指数大于 2,指数的突变趋势明显,此时已超过干裂温度,煤样处于剧烈反应阶段。以上分析了各复合气体指标与煤温的变化规律,都能够反映煤自然发火进程,对煤自燃状态进行正确预测,因此可以做为预测煤自燃的复合

气体指标。

2.3 水浸煤氧化特性影响分析

通过前文对煤自然发火试验结果的分析,得到煤样的复合气体指标,再分析不同含水率煤样的程序升温试验结果,探究水分对煤氧化特性的影响。煤氧化产生气体的过程,大致可以分为 3 个阶段。第 1 阶段(30~120 ℃),煤氧初步发生作用,氧分子与煤表面的活性基团发生物理吸附和化学吸附;第 2 阶段,当煤氧化达到一定温度(120~140 ℃),此时煤中脂肪烃富氢获得能量而发生部分脱落或断裂;第 3 阶段,当煤温升高到更高温度(160~180 ℃),甲基和次甲基碳氢键等会相继断裂^[20-21]。以下针对不同含水率煤样的程序升温试验结果分阶段考虑水浸煤的氧化特性。

1) $\phi(\text{CO})/\phi(\text{CH}_4)$ 和 $\phi(\text{C}_2\text{H}_6)/\phi(\text{CO})$ 。根据图 4 可知,随着煤温的增加,不同含水率煤样的 $\phi(\text{CO})/\phi(\text{CH}_4)$ 比值呈上升趋势,这是由于在温度较低时,CO 的产出量和 CH_4 逸出量都较小,但随着温度的升高,煤体内部煤氧反应强度不断增强,含氧官能团逐渐脱落分解,CO 产出增加,且在较高煤温时由脂肪结构氧化而来的 CO 产出率远大于由脂肪结构脱落或断裂形成的 CH_4 ^[22]。对比各个含水率曲线的整体趋势,5% 和 20% 含水率的比值一直低于另外 2 组,且趋于相同,这说明过高和过低的水分含量抑制了煤氧反应的整体进程。在 90 ℃ 以前,即煤氧反应的第一个阶段,此时 CH_4 都由煤体中逸出,数量上基本相同,而 CO 为煤氧反应第一阶段产物,含水率为 20% 的曲线处于图像最下方,说明 20% 的含水率对煤氧反应的第一阶段抑制作用最大。同时,此时含水率为 10% 的 $\phi(\text{CO})/\phi(\text{CH}_4)$ 大于 15%,说明 10%

的含水率对煤氧反应的第一阶段促进效果最好。在 90 ~ 140 °C 时,此时处于煤氧化的第二个阶段,此时 CH_4 生成量较少,15% 含水率煤的 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CH}_4)$ 大于其余含水率曲线,说明 15% 含水率对煤氧反应第二阶段促进效果最好。

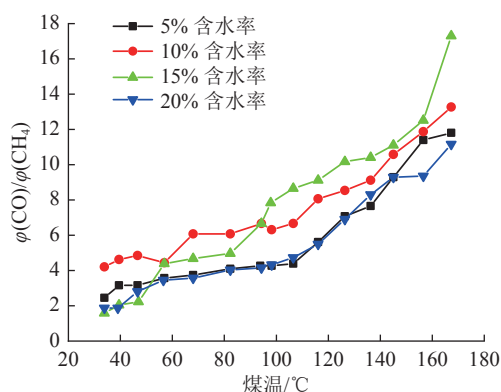


图4 不同含水率下 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CH}_4)$ 随温度的变化曲线

Fig.4 Variation curves of $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CH}_4)$ with temperature under different water contents

根据图5可知, $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CO})$ 与温度的变化呈正相关。 C_2H_6 是在煤氧反应第2阶段时,脂肪烃富氢获得能量而部分脱落或断裂,或者在第3阶段由甲基和次甲基碳氢键等断裂生成。对比各复合气体指标图像,都出现了两个峰值,第1个峰值大致在 140 °C 左右,此时煤样开始进入氧化的第2个阶段。第2个峰值出现在 160 °C 左右,表明开始进入煤氧化第3个阶段,5%、10% 和 15% 含水率图像在达到峰值之后开始下降或者增长缓慢,而 20% 含水率图像增长速率再次增加,这说明 20% 含水率对煤氧反应第3个阶段促进效果最好。

2) $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$ 。 CO 和 CO_2 的生成贯穿煤的整个氧化过程,煤氧反应过程第一阶段的氢化过氧化物遇热分解和第二阶段含氧官能团的脱落分解以及第三阶段时的煤中脂肪结构的氧化都能产生 CO 和 CO_2 。图6中各含水率曲线 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$ 随煤温稳定上升,说明 CO 产生速率稳定大于 CO_2 产生速率,煤氧化剧烈,生成 CO 的量越来越多。随着煤温的变化,10% 含水率煤样的 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$ 比其他含水率煤样产生更多,这说明从煤氧化全过程来看,10% 的含水率表现出一定的促进作用,加剧了氧气消耗,生成 CO 的量越来越多。

3) Graham 指数。根据图7中曲线变化规律可知,图中曲线可分为2组含水率为5%和10%、15%和20%,而较低含水率的前一组 Graham 指数高于另外2组,且10% 含水率的图像数值峰值最高,出现更

早,可印证上文分析结论:从煤氧化全过程来看,适中的含水率具有更好的促进效果,从而导致 CO 的积聚。

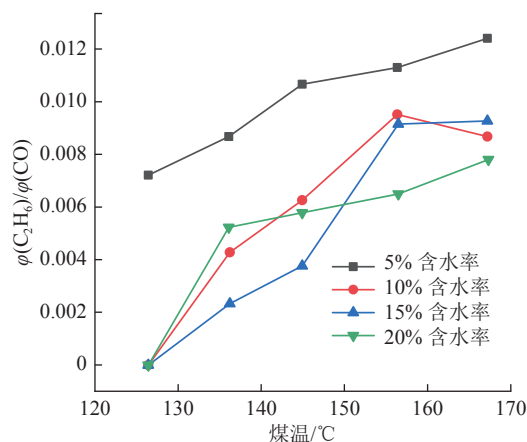


图5 不同含水率下 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CO})$ 随温度的变化曲线

Fig.5 Variation curves of $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CO})$ with temperature under different water contents

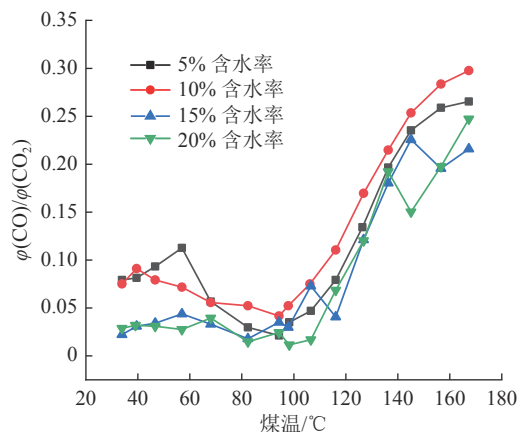


图6 不同含水率下 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$ 随温度的变化曲线

Fig.6 Variation curves of $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$ with temperature under different water contents

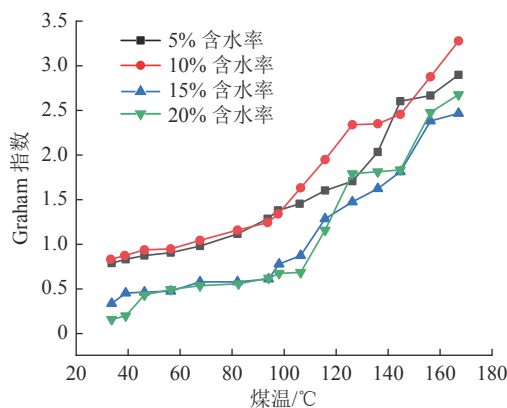


图7 不同含水率下 Graham 指数随温度的变化曲线

Fig.7 Variation curves of Graham index with temperature under different water contents

单独对比同一复合气体指标不同含水率曲线随煤温变化情况,发现含水率为 10% 的图像都能反映出在一定程度上促进煤氧化过程的发生,说明在含水率固定的情况下,适中的含水率对煤的自然发火全过程具有更强的促进效果,氧化进程更为平稳。同时研究发现,煤温达到 100 ℃,各类复合指标气体变化速率大都有一个明显的变化趋势,此时煤达到干裂温度,氧化速率明显加快,气体生成速率发生较大变化^[23]。综合对比各个复合气体指标在含水率的影响下随煤温的变化情况,发现含水率的不同对复合指标气体的生成有明确影响,在不同煤温时,对同一复合气体指标的影响也不相同,而 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CO})$ 和 Graham 指数复合指标气体仍然具有观测性好、相关性强的优点。

水分对煤氧化自燃的影响在不同阶段有所不同。在煤氧反应第一个阶段促进煤自燃的最佳含水率为 10%;在煤氧反应第二阶段促进煤自燃的最佳含水率为 15%;在煤氧反应第三阶段促进煤自燃的最佳含水率为 20%。推测在煤氧反应第一阶段,水分会抑制煤氧化进程的发生,而根据此时促进煤自燃的最佳含水率是 10%,而不是 5%,可以推断在温度较低时,水分对煤氧化既有抑制作用,也有催化作用,且抑制作用大于催化作用,此时抑制作用主要通过隔绝煤与氧气的接触来实现;当反应进行了第二个阶段,温度升高,此时水分对煤的抑制作用逐渐减少,且适量的水分参与进了煤氧反应进程,促进煤的氧化速率;而在煤氧反应的第三个阶段,由于大量的水分在第一阶段和第二阶段被去除,煤样的原有孔隙体积增大并且产生新的微小孔隙,变得更有利于煤氧化过程的发生^[24],因此外来水分具有间接促进作用,表现为高含水率会促进煤氧化反应的第三阶段。

3 结 论

1) 根据煤自然发火试验可知, $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CO})$ 、 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CO}_2)$ 和 Graham 指数能正确预报煤的自然发火进程。通过含水率不同煤样的程序升温试验数据,最后研究得出:以 $\varphi(\text{CO})/\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)/\varphi(\text{CO})$ 、Graham 指数为主的复合气体指标能够在含水率的影响下,较好地预测煤自燃情况,可以作为浸水煤层自燃预测指标。

2) 水分对煤氧化升温过程中的影响在不同阶段有所不同。在煤氧反应的第 1 阶段,水分对煤的氧化既有催化作用,也有抑制作用,而抑制作用占主导地位;在煤氧反应的第 2 阶段,温度升高,水分对煤

氧化的抑制作用逐渐减少,且水分作为反应物参与到煤氧反应中进而表现出对较高含水率对煤氧化过程的促进作用;在煤氧反应的第 3 个阶段,过高水分蒸发后遗留的理化因素会间接促进煤氧化进程的发生。

3) 在煤自然氧化过程的不同阶段,促进煤自燃氧化的最优含水率的有所不同。在第 1 个阶段,促进煤自燃效果最好的最佳含水率为 10%;在第 2 阶段,促进煤自燃效果最好的最佳含水率为 15%;在第 3 阶段,促进煤自燃效果最好的最佳含水率为 20%。

4) 水分对煤自然氧化过程具有明显影响。在含水率固定的情况下,10% 的含水率对煤的自然发火全过程具有更强的促进效果,结合含水率对煤自燃整体影响,可以推断在 10% 附近有一个促进煤自燃的最优含水率。

参考文献(References):

- [1] 梁运涛,侯贤军,罗海珠,等.我国煤矿火灾防治现状及发展对策[J].煤炭科学技术,2016,44(6):1-6,13.
LIANG Yuntao, HOU Xianjun, LUO Haizhu, *et al.* Development countermeasures and current situation of coal mine fire prevention & extinguishing in China[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(6): 1-6, 13.
- [2] 邓 军,白祖锦,肖 旸,等.煤自燃灾害防治技术现状与挑战[J].煤矿安全,2020,51(10):118-125.
DENG Jun, BAI Zujin, XIAO Yang, *et al.* Present situation and challenge of coal spontaneous combustion disasters prevention and control technology[J]. Safety in Coal Mines, 2020, 51(10): 118-125.
- [3] 石 婷,邓 军,王小芳,等.煤自燃初期的反应机理研究[J].燃料化学学报,2004,32(6):652-657.
SHI Ting, DENG Jun, WANG Xiaofang, *et al.* Mechanism of spontaneous combustion of coal at initial stage[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(6): 652-657.
- [4] MIURA K. Adsorption of water vapor from ambient atmosphere onto coal fines leading to spontaneous heating of coal stockpile[J]. Energy Fuels, 2016, 30(1): 219-229.
- [5] 马砺,魏泽,邹立,等.煤粉自然发火临界参数的影响因素与预测[J].煤炭科学技术,2021,49(4):206-212.
MA Li, WEI Ze, ZOU Li, *et al.* Influence factors and prediction of critical parameters of spontaneous combustion of pulverized coal[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(4): 206-212.
- [6] WU Yuguo, ZHANG Yulong, WANG Jie, *et al.* Study on the effect of extraneous moisture on the spontaneous combustion of coal and its mechanism of action[J]. Energies, 2020, 13(8):1969.
- [7] 张晓昱,张玉龙,王俊峰,等.外来水分对煤自燃过程影响及作用机制研究[J].燃料化学学报,2020,48(1):1-10.
ZHANG Xiaoyu, ZHANG Yulong, WANG Junfeng, *et al.* Study on the effect and mechanism of foreign moisture on coal spontan-

- eous combustion[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(1): 1–10.
- [8] 郝宏德, 张玉龙, 吕宁, 等. 不同形态水分对煤自燃过程微观作用机制研究[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(3): 282–291.
HAO Hongde, ZHANG Yulong, LYU Ning, *et al.* Experimental study on microscopic action of different form moisture on coal spontaneous combustion[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(3): 282–291.
- [9] NIE Shibin, TANG Mingyun, XING Shichao, *et al.* Investigation of water influence on coal based on thermal oxidative degradation kinetics[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139(2): 1265–1274.
- [10] ZHAI Xiaowei, GE Hui, WANG Tingyan, *et al.* Effect of water immersion on active functional groups and characteristic temperatures of bituminous coal[J]. *Energy*, 2020, 205: 118076.
- [11] WANG Caiping, YANG Nannan, XIAO Yang, *et al.* Effects of moisture and associated pyrite on the microstructure of anthracite coal for spontaneous combustion[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(42): 27607–27617.
- [12] LI Purui, YANG Yongliang, LI Jinhu, *et al.* Study on the oxidation thermal kinetics of the spontaneous combustion characteristics of water-immersed coal[J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 699: 178914.
- [13] 梁浦浦, 徐永亮, 左宁, 等. 含水量对长焰煤氧化自燃特性的影响实验研究[J]. *煤矿安全*, 2018, 49(11): 49–53, 58.
LIANG Pupu, XU Yongliang, ZUO Ning, *et al.* Experimental study on influence of moisture content on oxidation spontaneous combustion characteristics of long-flame coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2018, 49(11): 49–53, 58.
- [14] 王亚超. 神东北部矿区水浸煤自燃标志性气体产生规律[J]. *煤矿安全*, 2018, 49(9): 52–58.
WANG Yachao. Production laws of mark gases for spontaneous combustion of water-soaked coal in northern shandong mining areas[J]. *Safety in Coal Mines*, 2018, 49(9): 52–58.
- [15] 徐长富, 樊少武, 姚海飞, 等. 水分对煤自燃临界温度影响的实验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2015, 43(7): 65–68, 14.
XU Changfu, FAN Shaowu, YAO Haifei, *et al.* Experiment study on moisture affected to critical temperature of coal spontaneous combustion[J]. *Coal Science and Technology*, 2015, 43(7): 65–68, 14.
- [16] GB/T 23561.6—2009, 煤和岩石物理力学性质测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [17] 朱壮. 煤自燃指标气体优化及影响因素研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2019.
- [18] 疏义国, 赵庆伟, 郁亚楠. 易自燃煤层预测预报气体指标体系研究[J]. *煤炭科学技术*, 2019, 47(10): 229–234.
SHU Yiguo, ZHAO Qingwei, YU Ya'nan. Research on prediction and forecast indicators system of easy spontaneous combustion coal seam[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(10): 229–234.
- [19] 徐精彩. 煤自燃危险区域判定理论[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2001: 118–123.
- [20] 戴广龙. 煤低温氧化及自燃特性的综合实验研究[M]. 江苏: 中国矿业大学出版社, 2005: 56–61.
- [21] 秦波涛, 仲晓星, 王德明, 等. 煤自燃过程特性及防治技术研究进展[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(1): 66–99.
QIN Botao, ZHONG Xiaoxing, WANG Deming, *et al.* Research progress of coal spontaneous combustion process characteristics and prevention technology[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(1): 66–99.
- [22] 王福生, 刘颖健, 高东, 等. 煤自燃过程中自由基与指标气体释放规律[J]. *煤炭科学技术*, 2016, 44(S1): 72–74.
WANG Fusheng, LIU Yingjian, GAO Dong, *et al.* Release law of free radicals and index gases in process of coal spontaneous combustion[J]. *Coal Science and Technology*, 2016, 44(S1): 72–74.
- [23] 邓军, 白祖锦, 肖旸, 等. 煤自燃指标体系实验研究[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(5): 1756–1761.
DENG Jun, BAI Zujin, XIAO Yang, *et al.* Experimental investigation and examination for the indexical system of the coal spontaneous combustion[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(5): 1756–1761.
- [24] 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.