

煤炭自燃阻化剂的试验研究

王要令, 池吉安, 陈 铎

(河南城建学院 化学与材料工程学院,河南 平顶山 467036)

摘 要: 煤炭自燃是煤矿开采业面临的一个严重问题. 阻化剂防灭火技术是抑制煤炭自燃的重要方法之一. 为寻找高效阻化剂以阻止煤炭自热引燃, 对 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 及复合阻化剂进行研究, 通过双氧水氧化升温实验和活化能实验, 考察阻化剂的阻化效果. 实验结果表明: 4 种阻化剂均为煤炭自燃有效阻化剂, 其中复合阻化剂的阻化效果最好. 复合阻化剂无毒无害, 使用方便.

关键词: 阻化剂; 煤炭; 自燃; 阻化效果; 活化能

中图分类号: TD75 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2015.01.010

0 引 言

我国煤炭资源丰富, 产量和消费量居世界前列, 但大约有 75% 的开采煤层存在自燃发火危险^[1]. 煤的自燃是煤矿严重自然灾害之一, 不仅污染环境、造成严重的资源浪费, 还会造成人员伤亡, 所以防止煤矿煤的自燃尤为重要. 目前, 较常用的煤自燃防灭火技术主要有注水、灌浆、漏风封堵、阻化剂、惰性气体、凝胶、粉煤覆盖等^[2-6]. 其中, 利用阻化剂抑制煤炭自燃, 是国内外煤矿常用的防灭火技术之一. 阻化剂主要有铵盐阻化剂、凝胶阻化剂、复合阻化剂、高聚物阻化剂、泡沫阻化剂等^[7-11]. 但均存在一定的缺陷, 譬如阻化效果差、阻化寿命短、价格成本高、产生有毒物等. 所以开发经济合理、使用方便、阻化效果好、环境友好的新型煤自燃阻化剂具有重要的工业价值.

考虑到阻化剂在选择方面要以经济、环保、高效为目的, 又结合地方发展循环经济理念的实际情况, 笔者以本地尾矿的主要成分 MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaCl 及三者的复合物为阻化剂, 通过双氧水氧化升温试验和活化能试验, 考察各阻化剂的阻化效果. 以期得到环境友好的新型阻化剂, 并为尾矿的综合利用提供技术支持.

1 试验原料和仪器

无机盐: CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl ; 蒸馏水.

XL 箱式电阻炉, 河南省鹤壁市仪表厂; WRK 热电偶, 江苏省金湖县联合仪表厂; 79HW-1 恒温磁力搅拌器, 江苏金坛市环宇科学仪器厂; 万用表, 鸿昌滨江电子仪器有限公司.

2 煤样及阻化剂的配制

2.1 原煤样的制备

试验所用煤样为山西灵石肥煤, 工业分析结果见表 1.

将采集的新鲜煤样 5 kg 粉碎后混合均匀, 取 $\leq 0.9\text{ mm}$ 粒度的煤样放入瓷盘, 至于鼓风干燥箱内, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥, 每隔一定时间称量 1 次, 待煤样恒重后取出, 装入密闭容器内备用.

表 1 煤样工业分析结果
Tab.1 Industrial analysis results of coal sample %

样品	挥发分 Vdaf	灰分 Aad	金水分 Mt
灵石肥煤	30.86	9.99	14

2.2 阻化剂的制备

2.2.1 单体阻化剂

根据前期研究结果, 浓度为 15% 的氯盐阻化剂阻化效果经济高效. CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 具有很强的吸水性, 能使煤长期处于潮湿状态, 形成的水膜隔绝氧气, 抑制煤的低温氧化.

称取 MgCl_2 阻化剂试样 20 g, 放入烧杯中, 用少量蒸馏水进行溶解, 待全部溶解后, 移入容量瓶

收稿日期: 2014-08-30; 修订日期: 2014-10-19
基金项目: 河南省科技攻关资助项目 (122102210395); 平顶山市重点科技攻关资助项目 (2013066); 河南城建学院 2015 基金重点项目 (2015JZD001).
作者简介: 王要令 (1979-), 女, 河南平顶山人, 河南城建学院讲师, 硕士, 研究方向: 绿色催化及煤化工, E-mail: wyl375@hncj.edu.cn.

中用蒸馏水稀释至质量分数为 15%,充分摇匀后备用。 CaCl_2 、 NaCl 单体阻化剂制备同上。

2.2.2 复合阻化剂

选用 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 按质量比为 10:4:1 的比例复混,将其配制成质量分数为 15% 的水溶液。方法同上。

3 双氧水氧化升温试验

3.1 试验设计

鉴于双氧水对煤的氧化过程与煤炭在松散堆放状态下的自燃氧化过程极其相似,因此选用双氧水氧化法对混有不同阻化剂的煤样进行氧化升温试验,考察其对煤的阻化效果^[12]。

3.2 试验方法

取 10 g 煤样放入绝热试样瓶,加入配好浓度的阻化液 4.5 mL,用玻璃棒搅拌,使之均匀润湿煤样;之后向瓶内加入体积分数为 30% 的双氧水 18 mL,插入温度计,密封绝热试样瓶;开启磁力搅拌器,边搅拌边记录温度随时间的变化。当反应温度达到 40 ℃ ~ 50 ℃ 时,加快搅拌速度。

对于原煤样的氧化升温试验,只需将阻化液改为蒸馏水即可,操作过程同上。

3.3 试验结果

根据煤样温度随时间变化关系,可判断原煤样的自燃倾向性和不同浓度阻化液的阻化效果。阻化煤样和原煤样的氧化升温趋势见图 1。

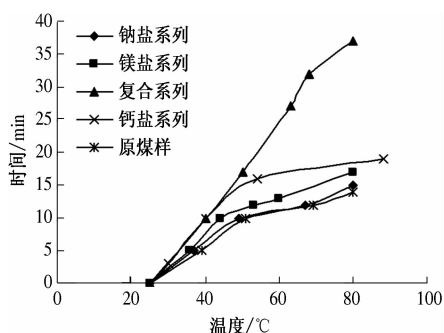


图 1 不同煤样的温度变化趋势

Fig. 1 Temperature trends of different coal samples

3.4 分析与讨论

从图 1 可以看出,在 20 ℃ ~ 50 ℃ 的升温过程中,原煤样的升温速度与加入阻化剂的阻化煤样升温速度相差不大,说明在低温时阻化剂阻化效果不是很明显;当达到 50 ℃ 之后,随着温度的升高,不同阻化煤样升温速度较原煤样显著减小,说明阻化剂起到了阻化作用,而在短时间内阻化剂不能及时覆盖煤样表面活性中心、降低吸氧能

力和氧化速度,经过充分接触后,则能较好地延缓、阻止煤的氧化自燃。

CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 3 种单体阻化剂的阻化效果各不相同,其中 CaCl_2 单体阻化剂的阻化效果最好。复合阻化剂与单体阻化剂相比,升温速度最小,阻化效果最好。这是因为复合阻化剂中的 Ca 、 Mg 、 Na 相互作用,与煤中的活性基团发生了不可逆转的反应,而使氧难以和煤的活性分子团反应,间接引起了煤氧化活性的减弱^[13];另外阻化液的膜隔绝了煤和氧的接触,所以使煤与氧无法反应,升温速度变小。

阻化效果由好到差依次是:复合阻化剂、 CaCl_2 阻化剂、 MgCl_2 阻化剂、 NaCl 阻化剂。

4 活化能试验

4.1 试验设计

本试验依据董希琳^[14]提出的煤氧化反应活化能,通过测定不同尺寸阻化煤样的临界自燃温度,依据 Frank-Kamenetskii (F-K) 模型计算煤氧化反应的活化能。活化能越大,阻化效果越好。

4.2 实验方法

原煤样加入蒸馏水代替阻化剂,即得水湿煤。将水湿煤和各种阻化煤样分别通过箱式电阻炉测定临界自燃温度(T_k)。试样尺寸为 4, 6, 8 cm 的立方体,温度范围为 60 ℃ ~ 220 ℃。立方体试样置于强制对流的电阻炉中心,分别用 WRK-型热电偶检测试样中心温度,并在 X-Y 记录仪上记录温度随时间的变化关系;查取热电偶分度表,计算可得临界自燃温度。再通过 F-K 模型估计氧化反应活化能。

4.3 试验数据处理原理

热电偶温度计是根据热电效应即塞贝克效应原理来测量温度的。将不同材料的导体 A 和 B 接成闭合回路,接触测温点的一端称为测量端,另一端称为参比端。若测量端和参比端温度 t 和 t_0 不同,则在回路的 AB 间产生一热电势 $E_{AB}(t, t_0)$,这种现象称为塞贝克效应,即热效应。 E_{AB} 大小随导体材料和两端温度而变。

由参比端温度 t_0 通过电偶分度表查取 $E_{AB}(t_0, 0)$, 根据热电偶中间温度定律: $E_{AB}(t, 0 \text{ } ^\circ\text{C}) = E_{AB}(t, t_0) + E_{AB}(t_0, 0 \text{ } ^\circ\text{C})$, 计算出 $E_{AB}(t, 0)$, 再由电偶分度表即可查得温度 t 。

4.4 试验结果与分析

复合阻化煤样各尺寸煤样中心温度随时间的变化在 X-Y 记录仪上所对应的时间变化曲线如

图 2 所示.

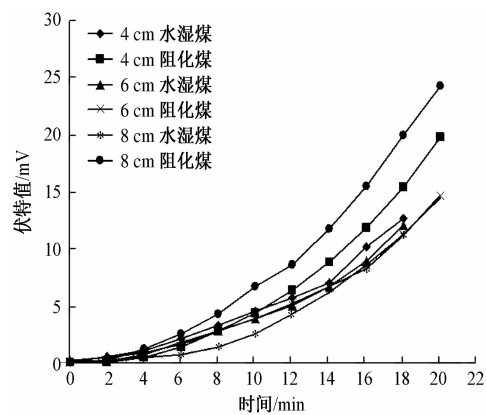


图 2 煤样中心温度的变化曲线

Fig. 2 Core temperature curves of coal sample

由图 2 根据热电偶测温原理及热电偶分度表,计算可求出不同尺寸煤样的临界自燃温度,结果见表 2.

根据测得临界温度 T_k ,通过 F - K 模型估计

水湿煤和阻化煤样的氧化反应活化能. F-K 模型是一定几何的试样与相应的临界自燃温度之间的相互关系,此处假定,强制对流条件下煤的氧化反应对氧而言是零级的,即

$$\ln(\delta_c T_k^2/r^2) = p - E/RT_k, \tag{1}$$

$$P = \ln(EQA\rho/R\lambda). \tag{2}$$

式中: A 为指数前因子; E 为反应活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q 为煤的燃烧热值, $300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{O}_2^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T_k 为临界自燃温度, K ; δ_c 为 F - K 临界参数,立方体取 2.52; ρ 为煤的堆积密度, $760 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; λ 为煤的导热系数, $0.194 \text{ W} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; r 为特征尺寸, mm , 此处为 1/2 立方体边长.

利用表 2 中的数据,以 $\ln(\delta_c T_k^2/r^2)$ 为纵坐标, $1/T_k$ 为横坐标作图,所得到的直线斜率为 $-E/R$,从而可得到活化能值,如图 3 所示. 此处活化能是由实验数据最小二乘法回归的直线斜率求得的.

表 2 临界自燃温度与尺寸的关系

Tab. 2 Relationship between critical ignition temperature and size

立方体 边长/mm	临界自燃温度 $T_c/^\circ\text{C}$		$\frac{1\,000}{T_c}/\text{K}^{-1}$		$\ln(\delta_c T_c^2/r^2)$	
	水湿煤	复合阻化煤	水湿煤	复合阻化煤	水湿煤	复合阻化煤
40	160	184	2.309	2.187	7.075	7.183
60	145	175	2.391	2.231	6.194	6.332
80	120	150	2.545	2.363	5.494	5.642

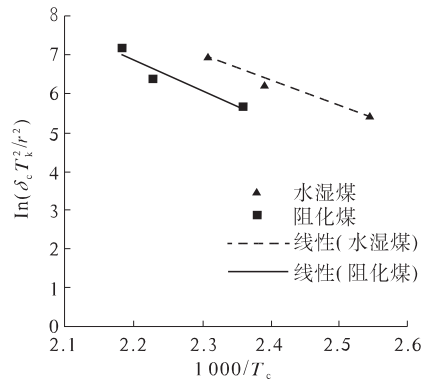


图 3 $\ln(\delta_c T_c^2/r^2)$ 与 $1/T_c$ 关系

Fig. 3 Relationship between $\ln(\delta_c T_c^2/r^2)$ and $1000/T_c$

各煤样的活化能试验结果见表 3. 由表 3 可知,各阻化煤样的活化能均高于水湿煤,说明 4 种阻化剂均起到了阻化作用;而复合阻化剂对应的阻化煤样活化能最高,说明添加阻化剂后,煤的活性基团与阻化剂中的 Ca 、 Mg 、 Na 作用生成了稳定的配合物,从而降低了煤分子中活性基团与氧反应的活性;而复合阻化剂与煤形成的配合物最为

稳定,所以活化能最高^[15]. 4 种阻化剂的阻化效果强弱顺序依次为:复合阻化剂、 CaCl_2 阻化剂、 MgCl_2 阻化剂、 NaCl 阻化剂.

表 3 各煤样的活化能

Tab. 3 Activation energy of coal samples

煤样	活化能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
水湿煤	53.39
CaCl_2 + 煤	60.15
MgCl_2 + 煤	57.56
NaCl + 煤	55.06
复合阻化剂 + 煤	66.02

5 结论

(1) 4 种阻化剂通过吸水降温、覆盖煤表面活性中心、降低煤表面的吸氧能力和表面氧化速度等作用对煤的自热燃烧起到了抑制作用.

(2) 复合阻化剂的阻化效果优于单体阻化剂,质量比 10:4:1 的 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 复合阻化剂对灵石肥煤阻化效果最好.

(3) 质量比为 10:4:1 的 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 复合阻化剂溶于水, 无毒无害, 成本较低, 是一种环保型阻化剂。

参考文献:

- [1] 谢锋承. 阻化剂抑制煤自燃的实验研究[D]. 焦作: 河南理工大学安全科学与工程学院, 2011.
- [2] YANG Yong-liang, LI Zeng-hua, TANG Yi-bo, et al. Fine coal covering for preventing spontaneous combustion of coal pile[J]. *Nat Hazards*, 2014, 74 (2): 603 – 622.
- [3] OZDENIZ H, SIVRIKAYA O, SENSOGUT C. Investigation of spontaneous combustion of coal in underground coal mining [C]//*Proceedings of the 22nd MPES Conference*. Dresden: Springer International Publishing, 2014: 637 – 644.
- [4] 朱玉龙, 张小东, 庞光荣, 等. 急倾斜易自然薄煤层群开采综合防灭火技术研究[J]. *矿业安全与环保*, 2014, 41(3): 78 – 81.
- [5] 于水军, 贾博宇, 张鹏飞, 等. 新型凝胶对煤的阻化性能热分析法研究[J]. *煤矿安全*, 2013, 44(4): 31 – 34.
- [6] 王要令, 池吉安. 煤炭自燃防火及灭火技术研究进展[J]. *化学研究*, 2013, 24(6): 649 – 652.
- [7] PANDEY J, MOHALIK N K, MISHRA R K, et al. Investigation of the role of fire retardants in preventing spontaneous heating of coal and controlling coal mine fires [J]. *Fire Technology*, 2012, 48: 1 – 19.
- [8] LI Li-cheng, ZHENG Zhi-yang, WANG Qun-ying, et al. Polyethylene as a novel low-temperature inhibitor for lignite coal [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117 (3): 1321 – 1325.
- [9] 于水军, 贾博宇, 张鹏飞, 等. 新型凝胶对煤的阻化性能热分析法研究[J]. *煤矿安全*, 2013, 44(4): 31 – 34.
- [10] 王要令. 防止煤炭自燃阻化剂研究进展[J]. *化工时刊*, 2013, 27(1): 32 – 35.
- [11] 王亚敏. 防止煤炭自燃的化学阻化剂的实验结果研究[J]. *煤炭技术*, 2014, 33(2): 183 – 185.
- [12] 肖辉, 杜翠凤. 新型高聚物煤自燃阻化剂的实验研究[J]. *安全与环境学报*, 2006, 6(1): 46 – 48.
- [13] 李培. 煤炭自燃化学阻化的实验结果分析[J]. *煤炭技术*, 2013, 32(12): 93 – 94.
- [14] 董希琳. DDS 系列煤炭自燃阻化剂试验研究[J]. *火灾科学*, 1997, 6(1): 20 – 25.
- [15] 王雪峰. 煤活性基团与 Ca^{2+} 形成配合物的结构与表征[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学资源与环境工程学院, 2009.

Experimental Research on Inhibitors of Coal Spontaneous Combustion

WANG Yao-ling, CHI Ji-an, CHEN Duo

(School of Chemistry and Material Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China)

Abstract: Coal spontaneous combustion is a serious problem for coal mining industry. The use of inhibitor to prevent coal spontaneous combustion is one important measure. To identify a high efficient inhibitor to suppress the self-heating and spontaneous ignition of coal, the inhibiting effect of CaCl_2 inhibitor and MgCl_2 inhibitor, NaCl inhibitor, combined inhibitor was investigated by H_2O_2 oxidation test and activation energy test. The results show that each of four inhibitors is efficient and the combined inhibitor is best for preventing coal spontaneous combustion. In addition, the combined inhibitor is nonpoisonous and convenient in use.

Key words: inhibitor; coal; spontaneous combustion; inhibiting effect; activation energy