胜利褐煤低温氧化与自燃倾向特性

卢清梅，刘全生，智科端，滕英跃，宋银敏，何润霞

（内蒙古工业大学化工学院，内蒙古工业催化重点实验室，呼和浩特 010051）

摘要：为更深刻理解煤炭低温吸氧、氧化及其自燃的复合氧化过程，以胜利褐煤为研究对象，利用研究室设计的脉冲煤氧吸附量测试法，测定不同粒度及不同矿物质脱除程度的胜利褐煤吸氧量。考察煤样在不同温度下氧吸附量的变化规律，结合燃烧热重分析，共同确定煤样的燃烧反应性能。研究结果表明：煤样的吸氧量随温度的提高而增加；随煤颗粒尺寸的减小，吸氧量提高，且其燃烧反应活性也随之提高；随着矿物质脱除程度的增加，煤样吸氧量下降，燃烧反应活性随之降低。

关键词：煤炭能；胜利褐煤；粒度；脱矿物质；吸氧量；燃烧性能

中图分类号：TQ531.6　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1674-2850(2013)06-0521-07

Low-temperature oxidation and tendency characteristics of spontaneous combustion for Shengli lignite

LU Qingmei，LIU Quangsheng，ZHI Keduan，TENG Yingyue，
SONG Yinmin，HE Runxia

(*Key Laboratory of Industrial Catalysis of Inner Mongolia，Chemical Engineering College，Inner Mongolia University of Technology，Hohhot* 010051，*China*)

Abstract：In order to gain a deeper understanding of composite oxidation process of coal low-temperature oxygen，oxidation and spontaneous combustion，taking Shengli lignite as research subjects and using laboratory design pulse coal oxygen adsorption test method，the lignite oxygen uptake was determined with different particle size and different demineralization degree. Furthermore，the variation rule of the oxygen adsorption of the coal samples at different temperatures was investigated. Combined with combustion thermal gravimetric analysis，the combustion reaction performance of the Shengli lignite was determined. The results indicated that the oxygen uptake of the coal samples increased with the temperature increasing. The oxygen uptake was also increased with the reduced size of the coal particles，and the combustion reaction activation was increased as well. While the oxygen uptake decreased with the increasing of demineralization degree of the coal samples，and combustion reaction activation was also decreased.

Key words：coal energy；Shengli lignite；particle size；demineralization；oxygen uptake；combustion performance

0 引言

煤炭的低温氧化与自燃现象在世界各个国家和地区均普遍存在，我国每年大约有 56％的煤矿存在自燃的危险[1]。煤炭的自燃不仅造成了煤炭资源的大量浪费，尤为严重的是其引起矿井事故频频发生，造成大量的人员伤亡和财产损失，其燃烧后排放的大量有害气体如 SO_2，H_2S，CO，CO_2 等，给环境造成了极大的污染，因此如何有效地抑制或消除煤炭的自燃是一个世界性难题[2]。多年来，经过一些学者和专家的努力，取得了一定成果并提出了一些关于煤炭自燃的学说[3~5]。目前，煤样复合导因说

基金项目：国家自然科学基金（21066008，21266017）；高等学校博士学科点专项科研基金（20111514110001）；内蒙古自然科学基金（2009ZD01）；内蒙古科技计划项目（20101502）；内蒙古工业大学“煤化工特色学科”及内蒙古工业大学科学研究项目（ZS201138）

作者简介：卢清梅（1985—），女，硕士研究生，主要研究方向：低阶煤清洁高效利用

通信联系人：刘全生，教授，主要研究方向：煤基能源化工. E-mail：liuqs@imut.edu.cn

被大多数学者所认同，它指出煤炭自燃主要是因为长期与空气中 O_2 接触，发生物理化学反应，其反应过程非常复杂，涉及传质、传热和化学反应等过程[6~7]。煤的低温氧化反应是一个自动加速的放热反应，首先氧分子在煤的表面发生物理吸附，产生吸附热，随着热量积聚，温度升高，化学吸附占据主导地位，放出反应热。当煤氧化反应产生热大于放出热时，最终导致煤炭自燃。

我国在“21 世纪”议程中已将煤炭自燃列为重大自然灾害类型之一[8]，许多研究者正为这一课题孜孜不倦地努力，这里在前文的基础上[9~12]，测定不同粒度及不同矿物质脱除程度的胜利褐煤的吸氧量，以便为胜利褐煤自燃规律的研究及抑制其自燃提供基础数据。

1 试验装置与试验条件

1.1 煤样制备

试验用煤为取自锡林浩特市胜利煤田 2 号矿的褐煤（简称 SL），其收到基全水分 31.89%、灰分 7.04%、挥发分 25.56%及固定碳 53.51%. 取 SL 原煤 50 kg 直接进行筛分，选取 2～4 mm 的煤作为试验的研究对象。将筛选的 2～4 mm 煤样在 105℃条件下干燥 4 h，制得 2～4 mm 的干基煤样。然后再取 2～4 mm 的干基煤样进行破碎、筛分，得到粒度分别为 0.15～0.18 mm 和＜0.075 mm 的煤样。将 2～4 mm，0.15～0.18 mm，＜0.075 mm 3 个粒度的煤样作为试验煤样，分别记作 SL-D(L)，SL-D(M)和 SL-D(S)，其工业分析和元素分析如表 1 所示。

表 1 煤样的工业分析与元素分析（%）

Tab. 1 Industrial and elemental analysis of coal samples (%)

煤样	工业分析				元素分析				
	Mad	Aad	Vad	FCad	C_d	H_d	O_d	N_d	S_d
SL-D(L)	1.73	11.65	36.67	49.96	64.36	4.20	17.40	0.90	1.28
SL-D(M)	1.61	12.21	37.02	49.17	63.81	4.23	16.84	0.92	2.54
SL-D(S)	0.96	12.73	36.45	49.88	63.99	3.86	15.10	0.91	2.34
SL-H_2O	2.99	9.47	39.50	49.50	62.40	4.78	0.88	1.65	—
SL-HCl	1.96	5.16	39.40	54.60	66.10	4.76	0.88	1.70	—
SL-HF	1.21	0.37	44.00	55.40	69.00	5.24	0.96	1.82	—

取上述 SL-D(M) 的干基煤样，首先采用水洗制备水洗煤样，并采用酸洗法对所含矿物质进行部分脱除，其过程如图 1 所示。干基煤及其经水洗、盐酸洗、氢氟酸洗的煤样分别记作 SL-D，SL-H_2O，SL-HCl 和 SL-HF，其工业分析和元素分析结果如表 1 所示。

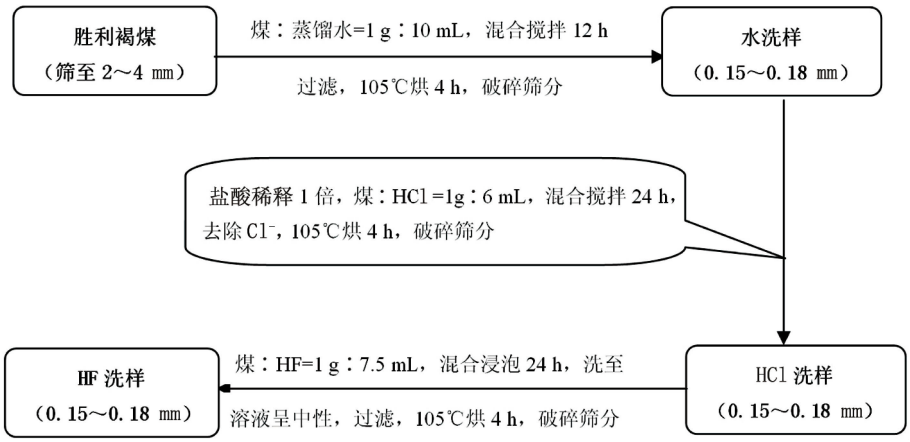


图 1 脱矿物质煤样的制备流程

Fig. 1 Preparation process of demineralized coal samples

将制备好的 6 个煤样放入干燥器中备用。

1.2 O_2 吸附能力测试

在 Micromeritics AutoChem2920 化学吸附仪上，采用设计的脉冲吸附方法对煤样的 O_2 吸附能力进行测试，测试过程简述如下：首先取 0.3 g 煤样装入石英管，通入载气（He，99.99%，30 mL/min）进行程序升温，以 5℃/min 升温至 200℃后恒温 1 h 进行吹扫，之后降温到设定温度（30，60，90，110，140，160℃），采用脉冲 O_2（高纯，99.999%）进行吸氧量的测定。

1.3 热重试验

采用 Diamond TG/DTA 6300 热重分析仪对煤样进行燃烧性能研究。煤样：16～20 mg；空气：100 mL/min；升温速度：5℃/min；为便于比较，所有数据都进行归一化处理。

2 试验结果与讨论

2.1 胜利褐煤氧吸附量的测定分析

3 个粒度煤样吸氧量测试结果如图 2a 所示。对于 SL-D(L) 的煤样，低于 90℃时氧吸附量一直很低，只有 0.05 mL/g，而温度提高到 110℃时，氧吸附量则为 0.20 mL/g，有较明显增加，温度继续提高到 140℃时，氧吸附量略有提高，为 0.26 mL/g，但当温度提高到 160℃时，氧吸附量迅速提高，达到 0.82 mL/g；对于 SL-D(M) 煤样，60℃以下氧吸附量很低，只有 0.05 mL/g，继续提高温度，则氧吸附量有较大增加，在 90，110，140，160℃的氧吸附量分别为 0.47，0.61，1.38，1.55 mL/g；对于 SL-D(S) 煤样，60℃时对氧就有比较明显的吸附，吸附量达到 0.21 mL/g，随温度提高，吸氧量迅速提高，在 90，110，140，160℃的氧吸附量分别为 0.79，0.95，1.36，2.08 mL/g，说明随着粒径减小，在各温度下氧吸附量呈现明显增加的趋势，这是由于粒径的减小使煤样的比表面积增大，可以与更多的氧发生吸附[13～14]。

图 2b 为脱矿物质煤吸氧量的测试结果。由图 2b 可知：与干基原煤相比，经过水洗、盐酸洗及氟氟酸洗的洗煤样在 140℃以下时，吸氧量均明显下降，即随着矿物质洗脱程度的增加，氧吸附量逐渐减小，说明胜利褐煤矿物质洗脱后的吸附氧能力下降。

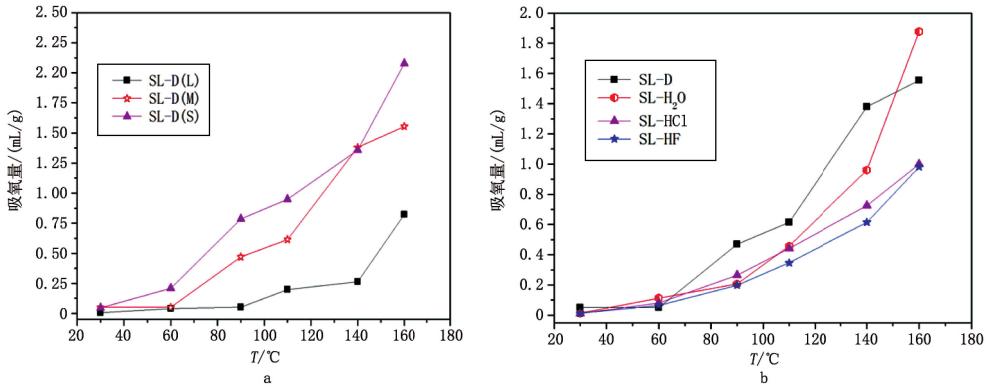


图 2 煤样的氧吸附量

Fig. 2 Oxygen adsorption capacity of the coal samples

a—干基煤吸氧量；b—脱矿物质煤吸氧量

a-Oxygen adsorption capacity of the dry coal; b-Oxygen adsorption capacity of the demineralization coal

综上所述，不同温度区间氧吸附量的不同主要是因为氧的吸附分为物理吸附和化学吸附 2 个阶段。低温阶段主要是物理吸附占主导，但物理吸附的量非常小，并且在煤的表面物理吸附是一个脱附的平衡状态。温度增加吸附量也随之增加，反应产生的吸附热有一个缓慢的积聚过程，此时物理吸附会逐渐地向化学吸附转变，直到化学吸附占主导为止，同时氧的吸附量也随之增加[15～16]。

随着粒径的减小，吸氧量增加，着火温度降低。可见煤的比表面积与吸氧量对煤的自燃有很重要

的影响作用。

2.2 胜利褐煤燃烧热重分析

干基煤样和脱矿物质煤样热分析［热重法（thermogravimetry，TG）、微商热重法（derivativ thermogravimetry，DTG）、差热分析法（differential thermal analysis，DTA）］的测试结果如图 3 所示，其对应的燃烧特征数据如表 2 所示。由图 3a～图 3c 可以看出：低于 200℃时，3 个粒度煤样 TG，DTG，DTA 基本相同，只是 SL-D(L) 比 SL-D(M) 和 SL-D(S) 失重量略小，但当温度升到 200℃以上时，粒度对煤样的燃烧失重影响显著增大，SL-D(M) 和 SL-D(S) 燃烧失重速率和燃烧放热速率迅速提高，而 SL-D(L) 燃烧失重速率和燃烧放热速率提高的幅度明显小于 SL-D(M) 和 SL-D(S)，

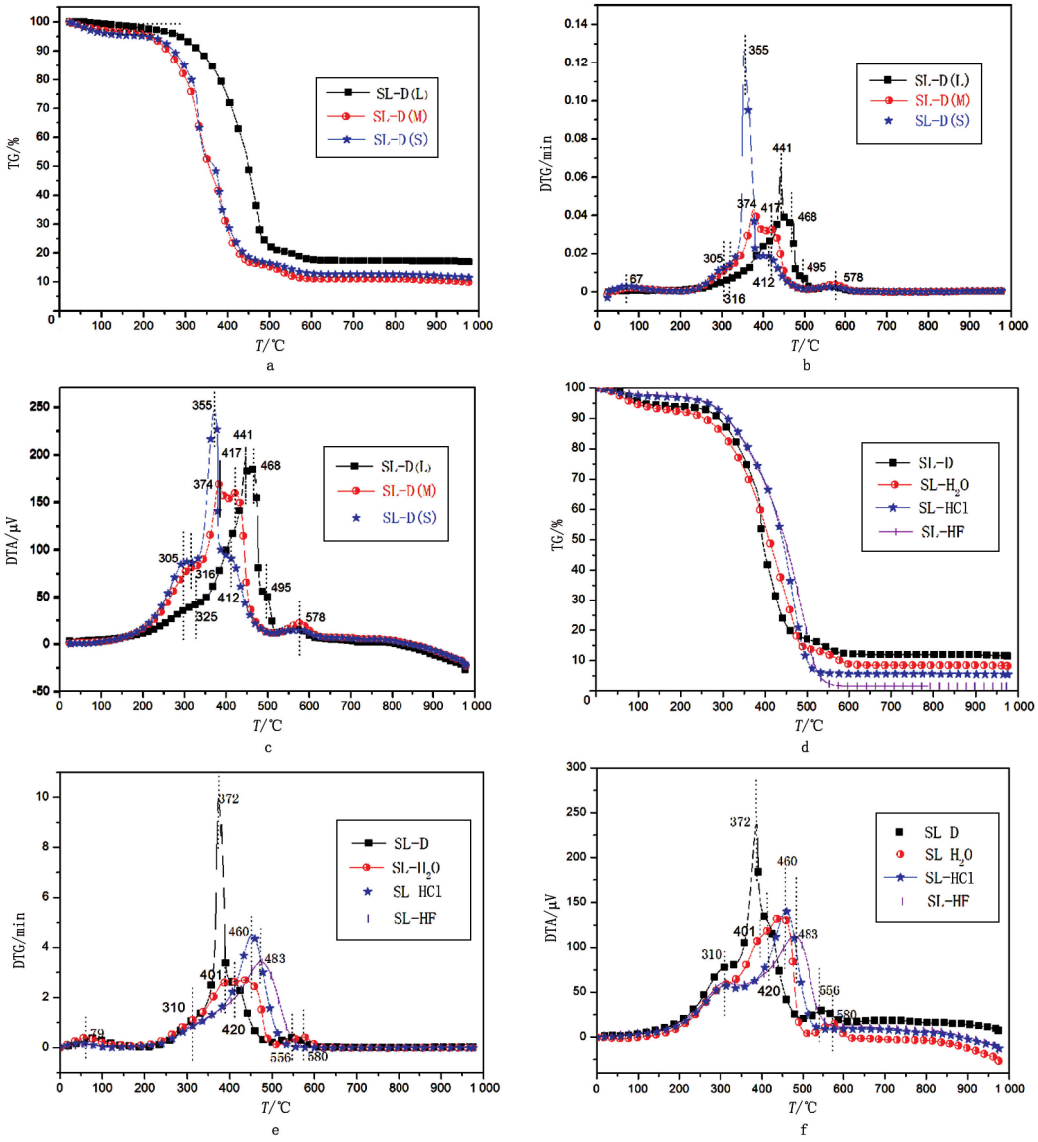


图 3 煤样的热重-差热图

Fig. 3 Charts of thermogravimetric-different thermal analysis

a—干基煤 TG 图；b—干基煤 DTG 图；c—干基煤 DTA 图；d—脱矿物质煤 TG 图；e—脱矿物质煤 DTG 图；f—脱矿物质煤 DTA 图

a-TG analysis of dry coal; b-DTG analysis of dry coal; c-DTA analysis of dry coal; d-TG analysis of demineralization coal; e-DTG analysis of demineralization coal; f-DTA analysis of demineralization coal

SL-D(L)，SL-D(M) 和 SL-D(S) 均出现了 4 个燃烧失重峰及对应的燃烧放热峰，除第 4 个峰外，随着粒径增大，各峰所对应温度依次提高，说明随粒径减小，胜利褐煤的燃烧反应性显著提高。应用 TG-DTG 法[17]分析，SL-D(L)，SL-D(M) 和 SL-D(S) 的着火温度分别为 312，289，277℃，即随粒径减小着火温度显著降低，这主要是由于随粒径的减小煤样的比表面积增大，暴露出来的活性基团更多，更容易与空气中的 O_2 发生氧化作用，易氧化的基团首先发生反应并产生能量，产生的能量为其他不易于发生反应的基团创造了条件，最终使这部分也发生反应，正是这样的链式反应最终导致了整个煤样的燃烧[18~19]。

表 2 煤样燃烧热重特征数据（℃）

Tab. 2 Combustion thermogravimetry characteristic data of coal samples（℃）

煤样	峰值温度			
	1	2	3	4
SL-D(L)	441	468	495	578
SL-D(M)	316	374	417	578
SL-D(S)	305	355	412	578
SL-H_2O(M)	310	401	460	580
SL-HCL(M)	310	460	—	—
SL-HF(M)	310	483	—	—

脱矿物质煤样的 TG，DTG，DTA 测试结果如图 3d～图 3f 所示，其对应的燃烧特征数据如表 2 所示。SL-D，SL-H_2O，SL-HCl 和 SL-HF 燃烧后残余灰渣依次降低，说明酸洗脱灰效果显著。低于 250℃时，4 个粒度煤样 TG，DTG 和 DTA 基本相同，只是 SL-HCl 和 SL-HF 比 SL-D 和 SL-H_2O 失重量略小，但当温度升到 250℃以上时，4 个煤样的燃烧失重速率都提高，所出现的第 1 个燃烧失重峰对应的温度和峰值基本相同。SL-H_2O 与 SL-D 一样，第 2 至第 4 燃烧失重峰所对应的温度均比 SL-D 的 3 个燃烧失重峰所对应的温度高，峰值也有较大程度的下降，说明 SL-H_2O 的燃烧性比 SL-D 低。而 SL-HCl 和 SL-HF 除第 1 个燃烧失重峰依然存在外，只出现 1 个燃烧失重峰，对应的峰值温度分别为 460℃和 483℃，比 SL-H_2O 与 SL-D 失重速率最大处温度 372℃和 420℃要高得多，即随着矿物质洗脱程度加深，燃烧反应向高温度区转移[20]。热重分析中，最大失重速率对应温度代表了整个煤分子的结构稳定程度，对应的温度越高，煤样整个体系结合越紧密[21]，因此经过酸洗后的煤样具有更稳定的结构，故其自燃倾向降低。

3 结论

1）对于干基煤，氧吸附量随粒径的减小在各温度下呈现明显增加的趋势，这是由于粒径的减小煤样的比表面积增大，可以与更多的氧发生吸附。从热重数据上也可看出：干基煤样在 200℃后 SL-D(M) 和 SL-D(S) 煤样迅速失重，SL-D(L) 煤样虽然也失重但是幅度较小。并且 DTG 和 DTA 曲线随粒径的减小曲线向低温区移动，相应的着火温度降低。这也是因为随粒径的减小煤样的比表面积增大，暴露出更多活性基团与 O_2 反应导致煤炭燃烧。

2）经过矿物质脱除处理的煤样，在 140℃以下时，吸氧量均明显下降，即随着矿物质洗脱程度的增加，氧吸附量逐渐减小，说明胜利褐煤矿物质洗脱后的吸附氧能力下降。从热分析图上也可看出：随着洗脱程度加深，燃烧反应向高温度区转移，对应的着火温度升高，因此洗脱后的煤样与干基煤相比具有更稳定的结构，从而使自燃倾向性降低。

[参考文献] (References)

[1] 孙启明，刘立志，张白玉，等. 我国内蒙中部褐煤资源绿色开发与区域发展[J]. 技术经济，2009，28（9）：29-34.

SUN Q M，LIU L Z，ZHANG B Y，et al. Green production and regional development on lignite resource in Middle Inner Mongolia in China[J]. Technology Economics，2009，28(9)：29-34.（in Chinese）

[2] 曾凡桂，谢克昌. 煤结构化学的理论体系与方法论[J]. 煤炭学报，2004，29（4）：443-447.
ZENG F G，XIE K C. Theoretical system and methodology of the coal structural chemistry[J]. Journal of China Coal Society，2004，29(4)：443-447.（in Chinese）

[3] 邓军，徐精彩，陈晓坤. 煤自燃机理及预测理论研究进展[J]. 辽宁工程技术大学学报：自然科学版，2003，22（4）：455-459.
DENG J，XU J C，CHEN X K. Perspectives on spontaneous combustion mechanism and prediction theory of coal[J]. Journal of Liaoning Technical University：Natural Science，2003，22(4)：455-459.（in Chinese）

[4] 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.
XU J C. Decision theory of coal spontaneous combustion danger zone[M]. Beijing：China Coal Industry Publishing House，2001.（in Chinese）

[5] 徐精彩，张辛亥，文虎，等. 煤氧复合过程及放热强度测算方法[J]. 中国矿业大学学报，2000，29（3）：31-35.
XU J C，ZHANG X H，WEN H，et al. Procedure of reaction between coal and oxygen at low temperature and calculation of its heat emitting intensity[J]. Journal of China University of Mining & Technology，2000，29(3)：31-35.（ in Chinese）

[6] 朱银惠. 煤化学[M]. 2 版. 北京：化学工业出版社，2011.
ZHU Y H. Coal chemistry[M]. 2nd ed. Beijing：Chemical Industry Press，2011.（in Chinese）

[7] 李增华. 煤炭自燃的自由基反应机理[J]. 中国矿业大学学报，1996，25（3）：111-114.
LI Z H. Mechanism of free radical reactions in spontaneous combustion of coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology International，1996，25(3)：111-114.（in Chinese）

[8] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京：科学出版社，2002.
XIE K C. The structure and reactivity of coal[M]. Beijing：Science Press，2002.（in Chinese）

[9] CHEN X D. The spontaneous heating of coal-large scale laboratory assessment supporting theory[D]. Christchurch，New Zealand：University of Canterbury，1991.

[10] 秦波涛，王德明，李增华，等. 以活化能的观点研究煤炭自燃机理[J]. 中国安全科学学报，2005，15（1）：3，14-16.
QIN B T，WANG D M，LI Z H，et al. Study on the mechanism of coal spontaneous combustion with activated energy view[J]. China Safety Science Journal，2005，15(1)：3，14-16.（in Chinese）

[11] TEVRUCHT M L E，GRIFFITHS P R. Activation energy of air-oxidized bituminous coals[J]. Energy & Fuel，1989，3(4)：522-527.

[12] XU J C，XUE H L，DENG J，et al. Investigation into the surface active groups of coal[J]. Journal of Coal Science & Engineering，2001(1)：88-96.

[13] 戚绪尧，王德明，仲晓星，等. 煤低温阶段吸氧特性的研究[J]. 煤炭科学技术，2008（3）：58-61.
QI X Y，WANG D M，ZHONG X X，et al. Research on coal oxygen adsorption features at low-temperature[J]. Coal Science and Technology，2008(3)：58-61.（in Chinese）

[14] DURIE R A. The science of Victorian brown coal：structure，properties and consequences for utilization[M]. Oxford：Butterworth-Heinemann，1992.

[15] 彭本信. 应用热分析技术研究煤的氧化自燃过程[J]. 煤炭安全，1990（4）：1-12.
PENG B X. Study on the coal oxidation spontaneous combustion process by thermoanalysis technology[J]. Safety in Coal Mines，1990(4)：1-12.（in Chinese）

[16] FOLGUERAS M B，DIAZ R M，XIBERTA J，et al. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge[J]. Fuel，2003，82(15-17)：2051-2055.

[17] 周英彪，范杜平，段权鹏，等. 基于热天平着火温度的新方法[J]. 电站系统工程，2007，23（3）：29-31.
ZHOU Y B，FAN D P，DUAN Q P，et al. A new method for temperature of the kindling point based on thermal balance[J]. Power System Engineering，2007，23(3)：29-31.（in Chinese）

[18] 马汉鹏，陆伟 ，王德明，等. 煤自燃过程物理吸附氧的研究[J]. 煤炭科学技术，2006 (7)：26-29.
MA H P，LU W，WANG D M，et al. Research on physical adsorbed oxygen in coal spontaneous combustion processing[J]. Coal Science and Technology，2006(7)：26-29.（in Chinese）

[19] 李文，李宝庆. 煤的低温氧化与自燃[J]. 煤炭转化，1995 (1)：10-18.
LI W，LI B Q. Low-temperature oxidation and spontaneous combustion of coal[J]. Coal Conversion，1995(1)：10-18.（in Chinese）

[20] 舒新前. 煤炭自燃的热分析研究[J]. 中国煤田地质，1994 (2)：25-29.
SHU X Q. Study on thermal analysis of coal spontaneous combustion[J]. Coal Geology of China，1994(2)：25-29.（in Chinese）

[21] 吴晓光，李树刚，徐精彩. 程序升温条件下煤的自燃特性研究[J]. 煤矿安全，2005 (7)：4-6.
WU X G，LI S G，XU J C. Study on characteristics of coal spontaneous combustion tendency by experiments of temperature programming[J]. Safety in Coal Mines，2005(7)：4-6.（in Chinese）