



# 煤岩组分对预测自然标志气体的影响\*

聂容春 徐初阳 唐修义 赵继尧

(淮南矿业学院 232001)

**摘要** 介绍了煤岩组分在低温氧化阶段产出的氧化分解气体浓度变化和低温氧化的难易程度,指出应用标志气体预测预报自然发火时,煤岩组分的影响决不可忽视,煤矿应采用本矿有代表性的煤样做模拟实验,求得标志气体的浓度与煤温的相关值作为本矿预测预报临界值的依据。

**关键词** 自然发火 煤岩成分 自然标志气体

**中国图书资料分类法分类号** TD752.1

**作者简介** 聂容春 女 35岁 讲师 煤化学

## 1 引言

煤吸附空气中的氧发生氧化作用并放出热量。若放出的热量不能散发出去,集聚在煤中使煤体温度增高,到达着火点就会自燃。氧化作用过程中,煤会分解出一些气体,检测这些气体的浓度可以推测煤温,预测预报自燃。被检测出的这些气体称为自然发火标志气体。

影响标志气体产出的因素比较多。一些研究者按煤工业分类类别采集不同矿区的样品,而且采样点遍布全国。但由于很少考虑矿区地质条件,虽然做了大量系列样品实验,实际所得的数据很分散,只能显示某种趋势,很难归纳出真正有实用价值的指标值。

我国煤田地质条件复杂,从地质条件不同的矿区采来的样品,虽同属工业分类中的一个类别,但其涵义并不完全相同。因而研究煤岩组分对标志气体产出的影响更具实际意义。

本文研究了不同煤岩组分产出的氧化分解气体的浓度变化,初步探讨了煤岩组分对产出的标志气体的影响。

## 2 试验

### 2.1 煤样的选取及制备

样品采自内蒙平庄,山东兗州、滕南,山西浑园和江西乐平。这些样品代表了不同的煤岩组分(表1)。

先用肉眼挑选宏观煤岩类型,再经镜下检测显微组分含量。为避免试剂对样品的影响,不用任何试剂处理样品。挑选好的样品保存在氮气密封罐中以防氧化。

### 2.2 煤样氧化及检测

采用煤科总院重庆分院的自然发火模拟装置做升温氧化实验。该装置由升温氧化反应炉、控温装置和气体分析3大部分组成。

将一定粒度和重量的煤样放在反映炉内,压缩

表1 样品地点及煤岩组成

样 品 号	采样地点			地 质 时 代	镜质组 反 射 率 $R_o/\%$	宏观 类 型	煤岩成分			
	矿 区	矿 井	煤 层				显 微 组 分	镜 质 组	壳 质 组	惰 质 组
1	平庄	古山	6-8	J <sub>3</sub>	0.45	镜煤	97	2	1	
2	平庄	古山	6-8	J <sub>3</sub>	—	丝炭	5	—	95	
3	滕南	柴里	3	P <sub>1</sub>	0.69	亮煤	85	6	9	
4	兗州	唐村	16	C <sub>3</sub>	0.60	亮煤	83	10	7	
5	浑园			C <sub>3</sub>	0.60	藻煤	24	70	6	
6	乐平	鸣山	B <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	0.70	暗煤	22	71	7	

\* 煤炭科学基金 91 地质 10713 号

空气以一定的流量通过煤样;控制一定的升温速度。煤样在反应器中氧化,产出的气体用 SP-2307 型和 103 型气相色谱仪作气体成分分析,检测 CO、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 和 n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 等气体组分;CO、烷烃和稀烃的最低检出浓度为  $0.1 \times 10^{-6}$ 。

### 3 结果讨论

原计划探寻氧化分解的 CO、烷烃、乙稀、丙稀的产出规律,但因实验所得的烷烃是属煤中固有的天然气成分还是氧化分解气,尚难以区别,因而只讨论煤岩成分对 CO、乙稀、丙稀产出规律的影响。

#### 3.1 CO 产出的影响

CO 最早被用作预测自燃的标志气体。据前人的研究成果,CO 产出的温度范围很广,从 30℃ 开始一直到煤的激烈氧化阶段都能检测到;而且随煤温升高,其浓度变化很大,很难找出它与煤温之间的定量关系,也很难确定一个允许有足够时间采取消除高温点措施的预报临界值(表 2)。

国内研究者曾用 CO 浓度达  $5 \times 10^{-6}$  时为预报临界值,按表 3 中数据,用插入法求得 CO 为  $5 \times 10^{-6}$  时,对应的温度如下:

褐煤	平庄镜煤	57 ℃
	平庄丝炭	60 ℃
气煤	柴里亮煤	79 ℃
	唐村亮煤	67 ℃
	浑园藻煤	105 ℃
	乐平树皮煤	102 ℃

表 2 煤样升温中 CO 的浓度  $10^{-6}$

煤级	褐煤			气煤		
	平庄 镜煤	平庄 丝炭	柴里 亮煤	唐村 亮煤	浑园 藻煤	乐平 树皮煤
20						
50	2.0	0.2	1.1			
取 70	10.1	7.6	2.2	6.0	0.3	
样 100	140.0	22.0	11.5	8.0	2.9	1.5
温 130	950.0	391.0	52.4	19.3	14.8	49.3
度 160	1740.0	1552.0	1551.1	74.6	52.0	65.8
℃ 190	4750.0	4622.0	669.1	249.4	328.5	466.3
220	9811.0	12500.0	2458.2	462.0	619.0	1382.0
250	10150.0	20287.0	6111.1	3272.3	4424.0	3984.0

表 3 煤样升温中 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的浓度  $10^{-6}$

煤级	褐煤			气煤		
	平庄 镜煤	平庄 丝炭	柴里 亮煤	唐村 亮煤	浑园 藻煤	乐平 树皮煤
70						
取 样	100	0.3	0.2			
温 度 ℃	130	5.0	4.3	0.3	0.1	
	160	13.5	12.0	0.7	0.5	2.8 0.2
	190	24.5	25.1	2.9	3.0	6.9 3.1
	220	32.8	28.8	9.7	31.1	17.0 13.5
	250	40.1	53.6	48.3	32.4	18.0 17.8

在褐煤里,丝炭的温度高于镜煤;在气煤里,含壳质组多的藻煤、树皮煤的温度高于含镜质组多的亮煤。

此外,CO 产率开始急剧上升的温度段为:

褐煤	平庄镜煤	100~130 ℃
	平庄丝炭	130 ℃ 左右
气煤	柴里亮煤	160~190 ℃
	唐村亮煤	
	浑园藻煤	190 ℃
	乐平树皮煤	

在这些温度段以后,CO 浓度增加极快。样品中丝炭和壳质组增多,可使 CO 开始急剧产出的温度增高。

#### 3.2 乙稀产出的影响

乙稀(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)的产出与煤温之间的关系较明确(表 3)。现代色谱检测手段的精度已经能测出浓度为  $0.1 \times 10^{-6}$  的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,这一标志气体组分愈来愈受到重视。据前人的资料,在氧化过程中,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 出现的温度随煤的变质增高而增高。

用插入法计算 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 浓度为  $0.1 \times 10^{-6}$  时的温度,6 个样品分别为:

褐煤	平庄镜煤	80 ℃
	平庄丝炭	85 ℃
气煤	柴里亮煤	115 ℃
	唐村亮煤	130 ℃
	浑园藻煤	131 ℃
	乐平树皮煤	145 ℃

可见平庄褐煤中丝炭开始出现 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的温度高于镜煤;在气煤中,壳质组含量多的煤中开始出现 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的温度偏高。

表4 煤样升温中  $C_3H_6$  的浓度  $10^{-6}$ 

煤级 样品	褐煤		气煤				
	平庄 镜煤	平庄 丝炭	柴里 亮煤	唐村 亮煤	浑园 藻煤	乐平树 皮煤	
70							
取 样	100	0.1	0.1				
温 度	130	0.4	0.2	0.1			
℃	160	2.6	0.9	0.2	0.3	0.3	0.2
	190	4.9	2.3	2.6	1.9	1.2	0.8
	220	11.1	17.9	8.1	20.3	5.6	3.7
	250	16.5	29.3	47.2	23.2	18.3	8.1

$C_2H_4$  的产出同样有随温度的升高,由缓慢增加至急剧增加的变化。气煤开始急剧增加的转变点高于褐煤。在同煤级煤中丝炭高于镜煤,壳质组含量多的高于镜质组含量多的煤。

### 3.3 丙稀产出的影响

丙稀( $C_3H_6$ )的产出与  $C_2H_4$  相比一般要迟后些,单位升温下  $C_3H_6$  的发生率小于  $C_2H_4$ (表4)。

采用插入法按  $0.15 \times 10^{-6}$  为临界值,各样品的临界温度为:

褐煤	平庄镜煤	105 ℃
	平庄丝炭	115 ℃
气煤	柴里亮煤	138 ℃
	唐村亮煤	145 ℃
	浑园藻煤	145 ℃
	乐平树皮煤	153 ℃

$C_3H_6$  的产出同样显示出,气煤的临界温度高于褐煤;在同煤级煤中丝炭高于镜煤,壳质组含量多的高于镜质组含量多的煤。

### 3.4 煤岩组分低温氧化难易程度的探讨

上述资料表明,在同一煤级里丝炭的氧化速度不如镜煤快,因而产出气体的温度比镜煤高。在低煤级里,丝炭的化学结构与高煤级无烟煤中的镜煤化学结构相似。在低温时,氧化作用尚未触动芳核,所以丝炭的化学结构变化小,气态产物也少于镜煤。

壳质组分富含氢元素,分子结构中脂肪烃比较多。在低温阶段,这类组分最不易氧化,氧化分解气产出的温度较高。从化学结构分析,壳质组分有较强的文化程度或环烷程度;环烷烃的化学键能仅低于芳香烃,而远高于烷烃;所以与镜质组分中的烷烃相

比,它们分解所需的能量较高。壳质组分中所含氧主要是醚键和羰基氧,镜质组主要为羟基氧,前者的键能又大于后者;且壳质组分的微孔隙结构远不如镜质组分,这些都使得壳质组分较难吸收外来的氧。其实煤岩学家早就知道,在低温下的地表地质作用中,壳质组分的化学性质是很稳定的,所以壳质组又称“稳定组”。而在高温下,无论是在缺氧环境里热解,还是在有氧环境里氧化,壳质组分的变化比其它组分更剧烈。

3种煤岩组分中,丝炭虽然化学结构稳定,但孔隙结构发育,常常被认为是自燃因素。笔者认为丝炭的低温氧化行为远不如镜质组剧烈。

在低温下煤岩组分的化学结构变化决定了氧化分解气体的产出温度和产出率。由于氧化分解气体本身的量很小,随温度的变化又大,煤矿用这些气体预报自燃时,检测的单位属  $10^{-6}$  级,因此煤岩组分对气体产出的影响决不可忽视。

### 4 结语

本研究与前人不同之处在于,选出了不同煤岩类型的样品,以研究不同煤岩成分对氧化产出标志气体的影响。结果表明,不同煤岩成分在低温氧化时,分解气体的产出量和速率是不同的,即使是同一煤层亦如此。因此,煤矿在选择适用于本矿的标志气体时,须采用本矿有代表性的煤样做模拟实验,求得标志气体的浓度与煤温度的相关值作为选用本矿预测预报临界值的依据。

### 参考文献

- 1 张玉贵等. 煤岩学在煤自然发火倾向性研究中的应用. 煤田地质与勘探, 1994; 22(4): 21~24
- 2 葛岑梅. 煤分子中活性基团氧化的自燃机制探讨. 西安矿业学院学报, 1988; (1): 90~96
- 3 严荣林等. 煤的分子结构与煤氧化自燃的气体产物. 煤炭学报, 1995; 20(增刊): 58~64

(收稿日期 1995—12—11)