

煤自燃氧化特性测试系统的耗氧规律分析

许芸芸

(唐山学院 土木工程学院, 河北 唐山 063000)

摘要:基于煤自燃氧化特性测试系统,推导煤自燃过程中的平均耗氧速率和标准耗氧速率计算式,求解各温度点煤体的平均氧浓度数值以及氧浓度和耗氧速率分布函数,确定煤自燃氧化动力学参数表达式。采用模拟实验对此系统的耗氧规律进行分析,结果表明,煤自燃过程中随着温度升高,反应体平均氧浓度点逐渐沿气体流动方向远离流动距离中心点,各温度点煤体氧浓度及耗氧速率沿流动路径呈负指数分布,当温度较低时可近似作线性处理。此外,分析表明,若以平均耗氧速率作为煤自燃氧化反应速率,可更全面、直观地对煤自燃氧化阶段进行划分。

关键词:煤自燃;氧化特性;耗氧速率;氧浓度;表观活化能

中图分类号:TQ531 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2019)06-0057-06

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2019.06.014

Analysis of Oxygen Consumption Law Based on Test System of Coal's Spontaneous Combustion Oxidation Characteristics

XU Yun-yun

(School of Civil Engineering, Tangshan University, Tangshan 063210, China)

Abstract: The formulas for calculating average oxygen consumption rate and standard oxygen consumption rate during the spontaneous combustion is inferred with the test system of coal's spontaneous combustion oxidation characteristics. Then the average oxygen concentration value and the distribution function of oxygen concentration and consumption rate is calculated. Based on the above research, the kinetic parameters of coal's spontaneous combustion oxidation is determined. With the simulation experiment for coal's spontaneous combustion adopted for analysis, the results show that the average oxygen concentration of the reaction body gradually moves away from the center of the gas flow path as the temperature rises during coal's spontaneous combustion. The oxygen concentration and consumption rate of the coal at each temperature point are negatively distributed along the flow path, and it could be approximated as linear treatment when the temperature is low. In addition, the analysis shows that the stages of coal's spontaneous combustion oxidation could be divided more comprehensively and apparently if the rate of average oxygen consumption is taken as the rate of coal's spontaneous combustion oxidation.

Key Words: coal's spontaneous combustion; oxidation characteristics; oxygen consumption rate; oxygen concentration; apparent activation energy

基金项目:国家自然科学基金项目(51474086);河北省自然科学基金项目(E2014209138)

作者简介:许芸芸(1974—),女,河北井陉人,副教授,硕士,主要从事岩土工程研究。

0 引言

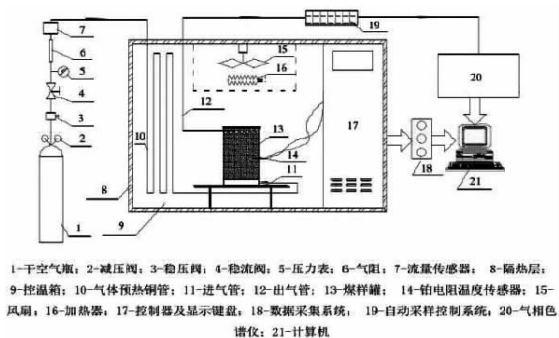
目前,煤自燃氧化特性测试系统已被广泛应用于模拟煤炭的自然发火,学者们以系统内部煤样罐进出口的气体浓度为参数对煤自燃氧化特性进行了广泛研究^[1-5],但对于作为反应体的煤体本身的氧浓度以及耗氧速率分布情况等方面的研究较少。此外,对煤自燃氧化动力学参数求解一般存在两种假设,一种是将恒定的进气口氧浓度(即初始氧浓度)假设为反应体的平均氧浓度^[6-8],根据 CO 气体生成速率推导表观活化能计算式,但煤自燃过程中随着温度升高,耗氧速率加快,煤体所处环境的平均氧浓度逐渐下降,故煤自燃过程中反应体的平均氧浓度并非恒等于初始氧浓度;另一种是假设出气口氧浓度(即经煤体反应后的氧浓度)与反应体的平均氧浓度相同^[9-10],根据耗氧速率求解煤自燃氧化动力学参数,但由于煤自燃过程中随着煤氧复合反应的消耗,各温度点反应气体的含氧量沿流动路径由进气口向出气口逐渐降低,故煤体所处环境的平均氧浓度应高于出气口氧浓度。以上两种假设都会导致煤自燃氧化动力学参数的计算结果出现误差。

基于以上问题,本文采用煤自燃氧化模拟实验对煤自燃氧化特性测试系统的耗氧规律进行分析:通过推导煤自燃过程中的平均耗氧速率和标准耗氧速率计算式,求解各温度点反应体的平均氧浓度数值以及煤体氧浓度和耗氧速率分布函数,并在此基础上,确定煤自燃氧化动力学参数表达式,即表观活化能表达式,最后通过实验对以上结论加以分析测试。本研究拟为今后煤自燃氧化特性以及动力学研究提供关键参数和理论依据。

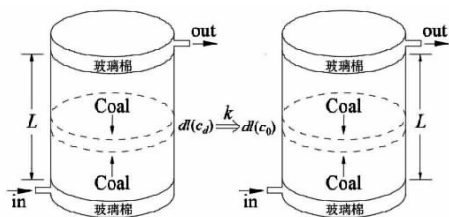
1 实验系统及操作

煤自燃氧化特性测试系统如图 1 所示。该系统主要由气相色谱仪、煤样罐(可视为反应釜)、气路装置和控温箱等部分构成。气相色谱仪用于检测进出煤样罐的气体的成分和含量。煤样罐如图 1(b)所示,用于固定和装载煤样,

气体从煤样罐底部(进气口)流入,经煤体氧化反应后,自上部(出气口)流出,经采集后送至气相色谱仪进行检测。气路装置主要用于根据实验要求调节流经罐内煤体的气氛和流量。控温箱的温度控制方式共分为以下 3 种:①恒温,可使箱体的温度保持在某一恒定值;②程序升温,可使箱内温度按照提前设定的速率进行升温,进而带动煤样罐内的煤体受热自燃氧化;③跟踪控温,该控温方式可使箱体温度按照所设定的温差随煤样罐内煤体的温度变化,其目的是隔绝外界环境与煤体之间的热量交换,主要用于绝热氧化实验。



(a) 整体结构图



(b) 煤样罐示意图

图 1 煤自燃氧化特性测试系统

2 煤自燃耗氧速率计算式推导

2.1 平均耗氧速率

煤自燃氧化模拟实验过程中,煤样罐内氧浓度的变化与氧化反应消耗、气体对流、氧分子扩散等因素有关,由于实验煤量不大且供气强度很小,可忽略氧分子的扩散和氧浓度随时间的变化,认为罐内煤样各点温度处处相等,且气体全部沿煤样罐轴向做一维流动。为研究方便,将煤体沿轴向进行微分,如图 1(b)所示。根据质量守恒原理,可建立 T 温度时最小微元

(dl)的耗氧速率方程为:

$$V_d(T) = -\frac{Q}{nS} \frac{dc}{dl}, \quad (1)$$

式中, $V_d(T)$ 为最小微元的平均耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$; T 为煤的热力学温度, K ; Q 为供气流量, cm^3/s ; n 为煤体空隙率; S 为煤样罐横截面积, cm^2 ; dl 为最小微元轴向长度, cm ; dc 为最小微元 dl 段氧浓度减少量, mol/cm^3 。

将式(1)积分,得:

$$\frac{Q}{nS} \int_{c_1}^{c_2} dc = -\bar{V}(T) \int_0^L dl。$$

整理可得 T 温度时罐内煤样整体的平均耗氧速率为:

$$\bar{V}(T) = \frac{Q}{nSL} (c_1 - c_2), \quad (2)$$

式中, $\bar{V}(T)$ 为 T 温度时罐内煤体的平均耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$; L 为煤体高度, m ; c_1, c_2 分别为进、出气口氧浓度, mol/cm^3 。

根据气体浓度定义,需将进、出气口氧浓度转化成同一空间下的浓度(为表述方便,后文进、出气口氧浓度皆用 c_1, c_2 表示):

$$\begin{cases} c_1 = \lambda \varphi_{O_2}^1 / V_m, \\ c_2 = \lambda (\varphi_{O_2}^2 \varphi_{N_2}^1 / \varphi_{N_2}^2) / V_m, \end{cases} \quad (3)$$

式中, λ 为单位换算系数, 10^{-5} ; $\varphi_{O_2}^1, \varphi_{N_2}^1$ 分别为实测的进气口 O_2, N_2 含量, $\%$; $\varphi_{O_2}^2, \varphi_{N_2}^2$ 分别为实测的出气口 O_2, N_2 含量, $\%$; V_m 为气体摩尔体积,取 $V_m = 22.4 \text{ L/mol}$ 。

2.2 标准耗氧速率

煤自燃耗氧反应可近似视为基元反应^[11],由化学动力学和化学平衡理论得知,耗氧速率与氧浓度成正比,则 T 温度时最小微元(dl)的耗氧速率方程为:

$$V_d(T) = kc_d, \quad (4)$$

式中, k 为反应速率常数,温度一定, k 为定值,与浓度无关; c_d 为最小微元所处环境的平均氧浓度, mol/cm^3 。

若将最小微元置于新鲜风流环境中,如图1(b)所示,则 T 温度时其耗氧速率方程为:

$$V_d^0(T) = kc_0, \quad (5)$$

式中, $V_d^0(T)$ 为 T 温度时最小微元处于新鲜风

流环境中的耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$; c_0 为新鲜风流氧浓度, $9.375 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 。

因反应速率常数 k 只是关于温度的函数,则由式(4)和式(5)可得:

$$V_d(T) = \frac{c_d}{c_0} V_d^0(T)。 \quad (6)$$

联立式(1)和式(6)并积分,可得:

$$\int_{c_1}^{c_2} \frac{1}{c_d} dc = -\frac{V_0(T)nS}{c_0 Q} \int_0^L dl,$$

式中, $V_0(T)$ 为 T 温度时罐内煤体的标准耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 。

整理可得 T 温度时煤体处于新鲜风流环境中的标准耗氧速率为:

$$V_0(T) = \frac{Qc_0}{nSL} \ln \frac{c_1}{c_2}。 \quad (7)$$

3 煤自燃耗氧分布规律分析

3.1 平均氧浓度

由于煤自燃过程中煤氧复合反应消耗氧气,使得氧浓度沿气体流动路径逐渐下降,导致罐内氧浓度非均匀分布。由质量作用定律,可建立 T 温度时罐内煤体的平均耗氧速率和标准耗氧速率方程为:

$$\bar{V}(T) = k\bar{c}, \quad (8)$$

$$V_0(T) = kc_0, \quad (9)$$

式中, $\bar{c}$ 为 T 温度时反应体的平均氧浓度, mol/cm^3 。

将式(8)(9)与式(2)(7)联立,可得 T 温度时罐内煤体所处环境的平均氧浓度为:

$$\bar{c} = \frac{c_1 - c_2}{\ln c_1 - \ln c_2}。 \quad (10)$$

3.2 氧浓度分布和耗氧速率分布

3.2.1 氧浓度分布函数

设 T 温度时煤样罐沿轴向横断面 l 处的氧浓度(即任意点氧浓度)为 c_l ,由式(1)和式(6)可得:

$$c_l = c_1 \exp\left(-\frac{V_l^0(T)nSl}{Qc_0}\right), \quad (11)$$

式中, c_l 为煤样罐沿轴向横断面 l 处的氧浓度, mol/cm^3 ; $V_l^0(T)$ 为 T 温度时煤样罐沿轴向横断面 l 处的标准耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$; l 为与

煤样罐底部的轴向距离, m 。

由式(5)可知,煤体 l 处的标准耗氧速率与罐内煤样整体的标准耗氧速率相等,则将式(7)代入式(11),整理可得 T 温度时煤体氧浓度分布函数为:

$$c_l = c_1 \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^{-\frac{1}{n}} \quad (12)$$

3.2.2 耗氧速率分布函数

由质量作用定律,可得煤样罐内煤体 l 处的耗氧速率(即任意点耗氧速率)方程为:

$$V_l(T) = kc_l, \quad (13)$$

式中, $V_l(T)$ 为 T 温度时煤样罐内煤体 l 处的耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 。

联立式(7)(9)(12)和(13)可得 T 温度时煤体耗氧速率分布函数为:

$$V_l(T) = \frac{Qc_1}{nSL} \left(\ln \frac{c_1}{c_2} \right) \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^{-\frac{1}{n}} \quad (14)$$

3.3 煤自燃表观活化能计算

煤自燃是由煤表面活性结构与氧分子碰撞发生复杂的煤氧复合反应生成 CO , CO_2 等产物放出热量而引起的,其反应方程式和氧化反应速率可简化表达如下^[6]:



$$V(T) = V(\text{O}_2) = V(\text{CO})/m = V(\text{CO}_2)/g \quad (15)$$

煤自燃过程中因参与反应的活性基团变化而可能导致式(15)中化学计量数 m 和 g 值改变,且研究表明,煤氧复合反应过程产生的 CO 和 CO_2 是化学反应的最终产物,还有许多化学反应并没有生成 CO 和 CO_2 气体,故煤自燃过程中的总耗氧速率为^[12]:

$$V_{\text{O}_2}(T) = V_{\text{O}_2}^{\text{CO}}(T) + V_{\text{O}_2}^{\text{CO}_2}(T) + \Delta V_{\text{O}_2}(T), \quad (16)$$

式中, $V_{\text{O}_2}(T)$ 为煤自燃总耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$; $V_{\text{O}_2}^{\text{CO}}(T)$ 为生成 CO 的耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$; $V_{\text{O}_2}^{\text{CO}_2}(T)$ 为生成 CO_2 的耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$; $\Delta V_{\text{O}_2}(T)$ 为中间化学反应的耗氧速率, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 。

综上,对于煤自燃过程中表观活化能求解,若单以 CO 气体生成速率作为煤自燃氧化反应速率并不全面,而以平均耗氧速率作为煤自燃

氧化反应速率更为科学。且由式(16)亦可从宏观上解释个别煤种 CO 气体出现温度点较高而在此之前已经发生了氧化反应的现象。

由 Arrhenius 方程得:

$$\bar{V}(T) = A \exp(-E_a/RT), \quad (17)$$

式中, A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为表观活化能, J/mol ; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

将平均耗氧速率计算式(2)和平均氧浓度计算式(10)代入式(17),两边取自然对数整理得:

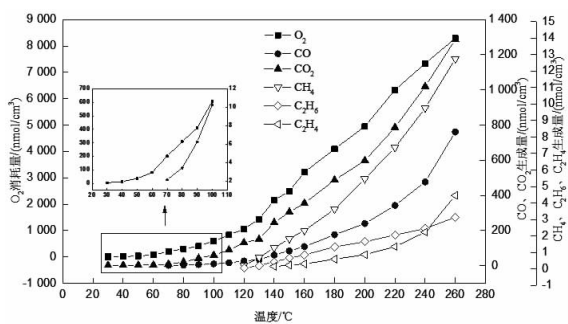
$$\ln \left(\ln \frac{c_1}{c_2} \right) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{nASL}{Q} \quad (18)$$

由式(18)可以看出,当供气流量恒定时, $\ln(\ln(c_1/c_2))$ 与 $1/T$ 在不同氧化阶段应呈线性关系,其直线斜率即可表示各阶段的表观活化能 E_a 。

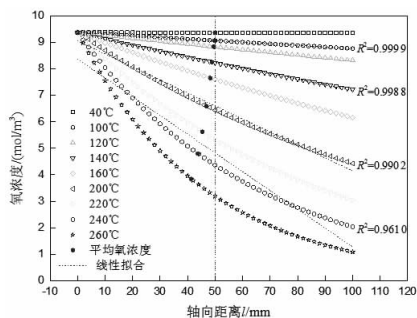
4 实验结果分析

无论采用何种控温方式进行实验,煤样罐内煤体的耗氧情况均仅与煤体温度有关,与箱体温度无直接联系。由于煤炭自然发火受外界环境和煤自身条件双重因素耦合作用的影响,故常用程序升温模式条件下的煤自燃模拟实验数据对煤自燃过程中的表观活化能进行求解^[6,8-9]。为了更直观、更深入地探究耗氧分布规律,本文选用程序升温方式,以某气煤为例进行煤自燃氧化特性测试。实验条件参数如下:升温速率为 $0.8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,控温区间为 $30 \sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$,供气流量为 $100 \text{ mL}/\text{min}$,初始氧浓度(即进气口氧浓度)为 21% (约 $9.375 \text{ mol}/\text{m}^3$)。煤自燃过程中煤样罐内指标气体、氧浓度分布、表观活化能以及耗氧速率分析如图 2 所示。

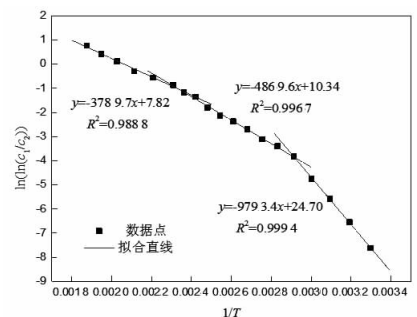
图 2(a) 为煤自燃过程中各指标气体变化量随温度变化的曲线图(已将各气体浓度如式(3)换算成同一空间下的可比浓度),由图可知, CO 气体自 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始呈指数形式产生,而在此之前已有氧气消耗,说明在生成 CO 气体之前已经发生了煤氧复合反应。此外,其他烃类气体 CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 出现的温度点分别为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $140 \text{ }^\circ\text{C}$,其浓度随温度升高逐渐上升。



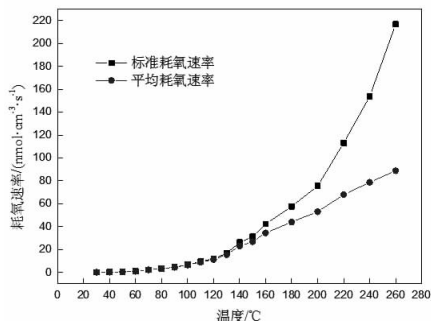
(a) 指标气体



(b) 氧浓度分布



(c) 表观活化能



(d) 耗氧速率

图2 煤自燃特性分析曲线图

图2(b)为煤自燃过程中不同温度下煤样罐内的氧浓度沿其轴向理论分布的规律图,从图中可以看出,各温度时氧浓度沿气体流动路

径呈负指数下降。当温度较低时,煤体氧浓度分布可近似作线性处理;随着温度升高,煤体氧浓度由进气口向出气口呈负指数分布规律越来越明显。由式(12)和式(14)可知耗氧速率分布规律与其一致,说明相同温度和流量条件下,煤体所处环境的氧浓度越高,其对氧气的消耗速率越快。此外,由图2(b)亦可知,反应体平均氧浓度点逐渐沿气体流动方向远离流动距离中心点,且温度越高移动范围越大。

图2(c)为煤自燃过程中 $\ln(\ln(c_1/c_2))$ 与 $1/T$ 的关系。根据图像,煤自燃可明显划分为3个阶段,分别为缓慢氧化阶段(30 ~ 68.8 °C)、加速氧化阶段(68.8 ~ 155.5 °C)和剧烈氧化阶段(> 155.5 °C),由式(18)算得到各氧化阶段对应的表观活化能为 81.42 kJ/mol, 40.49 kJ/mol, 31.51 kJ/mol,表明煤自燃过程中,随着煤体温度升高,氧化反应所需跨越的能垒逐渐降低,煤自燃愈容易进行,氧化反应速率愈快。这与图2(d)煤自燃过程中耗氧速率随温度变化规律相一致。

5 结论

(1)初始氧浓度相同的条件下,反应体的平均氧浓度反映了煤体对氧分子的整体吸纳能力,即煤体的自燃氧化能力。对于不同煤种而言,同一温度下,煤体的平均氧浓度越低,说明该煤种对氧分子的吸纳能力越强,即其自燃氧化能力越强。

(2)煤自燃过程中,煤样罐内煤体氧浓度及其耗氧速率由进气口向出气口呈负指数分布,当温度较低时,其分布形式可近似作线性处理。随着温度升高,煤体平均氧浓度点逐渐沿气体流动方向远离流动距离中心点。

(3)因各煤种内部结构的差异,其自燃过程中CO出现时温度点不同,若温度点较高时,在生成CO气体之前已经发生了煤氧复合反应,故不能单以CO指标对煤自燃阶段进行划分;若以平均耗氧速率作为煤自燃氧化反应速率来求解表观活化能,则划分煤自燃氧化阶段更全面、更直观。

参考文献:

- [1] 朱令起,邵静静,刘聪,等. 指标气体与温度耦合的烟煤自燃预测模型研究[J]. 煤矿安全,2016,47(1):44-46.
- [2] 张嫵妮,陈龙,邓军,等. 基于程序升温实验的同组煤氧化动力学分析[J]. 煤矿安全,2018,49(5):31-34.
- [3] 侯欣然,王福生,郭立稳,等. 磷系阻化剂抑制煤自燃的试验研究[J]. 煤矿安全,2018,49(5):35-39.
- [4] 杨朔,戴广龙,唐明云. 基于程序升温的煤自燃标志气体实验研究[J]. 煤矿安全,2018,49(7):24-27.
- [5] 刘宇帅. 不同变质程度煤自燃特性实验研究[J]. 煤矿安全,2019,50(2):10-13.
- [6] 仲晓星,王德明,尹晓丹. 基于程序升温的煤自燃临界温度测试方法[J]. 煤炭学报,2010,35(S1):128-131.
- [7] 焦新明,王德明,仲晓星,等. 基于 CO 浓度

求解煤自燃临界温度的影响因素分析[J]. 煤矿安全,2012,43(3):11-15.

- [8] 余明高,袁壮,褚廷湘,等. 不同自燃性煤氧化阶段的表征差异[J]. 重庆大学学报,2017,40(2):37-44.
- [9] 徐永亮,王兰云,宋志鹏,等. 基于交叉点法的煤自燃低温氧化阶段特性和关键参数[J]. 煤炭学报,2017,42(4):935-941.
- [10] ZARROUK S J, O'SULLIVAN M J, ST GEORGE J D. Modelling the spontaneous combustion of coal: the adiabatic testing procedure[J]. Combustion Theory and Modelling,2006,10(6):907-926.
- [11] KRISHNASWAMY S, BHAT S, GUNN R D, et al. Low-temperature oxidation of coal. 1. a single-particle reaction-diffusion model[J]. Fuel,1996,75(3):333-343.
- [12] 徐精彩. 煤自燃危险区域判定理论[M]. 北京:煤炭工业出版社,2001:62-67.

(责任编辑:李秀荣)

(上接第 33 页)页面、报表页面、报警页面等。数据监控页面如图 4 所示,其中主、侧缸压力上限可以由输入框调整,主、侧缸压力实时值和主、侧压头的位置数据由画面显示框显示,若压力显示框中的数据超过上限值,则报警。为了保证 HMI 与 PLC 能够通信,需要设置好 HMI 和 PLC 的通信参数。



图 4 数据监控页面

3 结论

采用 S7-1200PLC 并基于 TIA Portal v14 编程软件和 MCGS 组态软件进行控制程序和监控画面的设计,可以远程查看系统实时运行

状态,并通过修改压头压力和包块尺寸使控制系统应用于不同密度废旧金属的打包机械以及非金属材料的打包机械,程序可移植性强,功能稳定,可靠性高。前门推包式出包避免了包块对成品运输机械的冲击,也为构成打包生产线提供了条件。将废金属料库与打包机料箱用传送带连接,使传送带送料替代了人工送料,节省了人力,也减小了劳动强度,提高了安全性和生产效率,按一台打包机配备 4 名装料和卸料工人计算,一台打包机年节约资金可达 20 万元,有较高应用价值。

参考文献:

- [1] 王淑芳. 电气控制与 S7-1200PLC 应用技术[M]. 北京:机械工业出版社,2017:141-143.
- [2] 马振福. 液压与气动[M]. 北京:机械工业出版社,2008:105-108.
- [3] 曹胜敏. S7-200PLC 在直流电动机启动过程中的应用[J]. 唐山学院学报,2017,30(3):78-80.

(责任编辑:李秀荣)