

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.06.006

粒径对煤粉云最低着火温度特性的影响^{*}

张 云 赵懿明 谭迎新 尉存娟 杨振欣 周庄红 曹卫国
中北大学环境与安全工程学院(山西太原,030051)

[摘 要] 为了研究粒径对煤粉云最低着火温度特性的影响,采用粉尘云最低着火温度测试装置测试了不同粒径下煤粉云的最低着火温度,并结合 ReaxFF 分子动力学对其反应机理进行了微观层面的探讨。结果表明:当煤粉中位径在 34 μm 时,煤粉云的最佳着火质量浓度为 750 g/m^3 ,最低着火温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$;随着煤粉粒径的增加,煤粉云最低着火温度逐渐增大,当煤粉中位径达到 $124\text{ }\mu\text{m}$,煤粉云最低着火温度上升至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 。通过 ReaxFF 分子动力学对煤粉热解过程的计算结果表明:随着反应的进行,大分子煤结构逐步分解,芳香环、C—C 键、C—O 键和 C—H 键等断裂,产生更小的分子结构,其中, H_2 、 H_2O 、 CO_2 和 CH_2O 等小分子产生的数量逐渐增多; $\text{H}\cdot$ 自由基和 $\text{OH}\cdot$ 自由基在反应初期有明显的数量变化,且其含量对于最终稳定产物有重要影响。

[关键词] 煤粉;最低着火温度;粒径;分解过程;中间产物

[分类号] X932

Influence of Particle Size on Minimum Ignition Temperature Characteristics of Coal Dust Cloud

ZHANG Yun, ZHAO Yiming, TAN Yingxin, YU Cunjuan, YANG Zhenxin, ZHOU Zhuanghong, CAO Weiguo
School of Environmental and Safety Engineering, North University of China (Shanxi Taiyuan, 030051)

[ABSTRACT] To explore the influence of particle size on the minimum ignition temperature characteristics of coal dust cloud, the minimum ignition temperature of coal dust cloud with different particle sizes was tested by using the minimum ignition temperature test device of dust cloud. The reaction mechanism was discussed at micro scopic level using ReaxFF molecular dynamics research method. The results show that when the median diameter of coal particle is $34\text{ }\mu\text{m}$, the optimum ignition mass concentration and minimum ignition temperature of coal dust cloud are 750 g/m^3 and $550\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. The minimum ignition temperature of coal dust cloud gradually increases with the increase of coal particle size. When the median diameter of coal particle reaches $124\text{ }\mu\text{m}$, the minimum ignition temperature of coal dust cloud rises to $650\text{ }^\circ\text{C}$. In addition, the pyrolysis result of coal dust calculated by ReaxFF molecular dynamics shows that, with the reaction proceeding, the structure of macro-molecular coal is decomposed step by step, and the aromatic rings, C—C bonds, C—O bonds, and C—H bonds fractures to form the smaller molecular structure. Among them, the numbers of small molecules such as H_2 , H_2O , CO_2 , and CH_2O gradually increase. $\text{H}\cdot$ radicals and $\text{OH}\cdot$ radicals have obvious quantity changes at the initial stage of the reaction, and its content has an important influence on the final stable product.

[KEYWORDS] coal dust; minimum ignition temperature; particle size; pyrolysis process; intermediates

引言

煤炭是我国的基础能源,在今后一段时间内仍是国民经济发展的重要支撑。现阶段,我国煤矿大省(如山西省等)实施创新驱动发展战略,聚焦能源

革命。但在提升煤矿能源利用效率的同时,需要重点关注煤矿开采过程中的安全问题。在煤矿开采、加工以及使用过程中,不可避免地会产生煤粉。在高温条件下,煤粉容易燃烧并产生气体湍流卷扬煤粉,形成煤粉云爆炸,继而诱发整个煤矿开采体系耦合爆炸,造成多米诺连锁爆炸伤害^[1]。

^{*} 收稿日期:2021-05-25
基金项目:国家自然科学基金(11802272);山西省重点研发项目(201903D121028);山西省自然科学基金(201901D211228)
第一作者:张云(1986-),女,博士,主要从事能源爆炸能量释放调控规律方向研究。E-mail:zhangyun@nuc.edu.cn
通信作者:曹卫国(1984-),男,博士,副教授,主要从事粉尘/气体多相流燃烧与爆炸研究。E-mail:caoweiguoiem@nuc.edu.cn

国内外对粉尘爆炸特性进行了相关的研究。Skjold 等^[2-3]在密闭管道中研究了多种有机粉尘的点火和燃烧过程。结果发现:小颗粒粉尘在燃烧过程中火焰面连续,属于预混燃烧;而大颗粒粉尘在燃烧过程中火焰面离散,属于扩散燃烧。研究人员进一步对煤粉爆炸火焰传播特性进行了研究^[4-7]。Schmid 等^[8-9]指出,少量 CH₄、H₂ 和 CO 的存在会提高煤粉的爆炸危险性,应降低其最低爆炸浓度下限。Gao 等^[10-11]对有机粉尘的火焰传播以及浓度对火焰传播的影响进行了探讨,提出了粉尘燃烧一般存在由化学反应控制的均相燃烧以及由热解气化控制的异相燃烧。在此基础上,本课题组^[12-13]通过热重-质谱-红外同步分析技术对煤粉燃烧产物进行了追踪,并通过原位漫反射傅里叶变换红外光谱测试技术对煤粉升温阶段官能团的变化过程进行了分析,从机理层面对煤粉燃烧过程进行了研究。

在已有的研究基础上,取得的相应的研究成果在一定程度上可为实际生产应用提供参考和依据^[14-15]。为了进一步深入研究外界温度对煤粉云燃烧特性的影响,以不同粒径的煤粉作为研究对象,通过实验结合理论和分子动力学计算手段对煤粉云最低着火温度特性的影响进行研究,并对煤分子分解机理进行分析,以期对煤粉燃烧爆炸特性的研究提供基础理论参考,降低煤粉燃爆事故的发生。

1 实验材料和装置

1.1 实验材料

图 1 为煤粉成分的工业分析结果。煤粉中的挥发分为易点火的褐煤,质量分数大于 40 %。在实验前,首先对煤粉样品进行预处理。将粉碎后的样品过不同目数的筛子,并采用粒径分析仪进行表征,选出中位径分别为 34、52、75 μm 和 124 μm 的煤粉,进行煤粉云最低着火温度测试。点火前,将不同粒

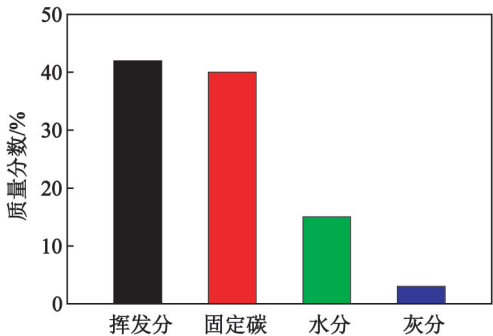


图 1 工业分析中的煤粉成分

Fig. 1 Composition of coal dust in industrial analysis

径的煤粉在 30 ℃ 真空烘箱中放置 24 h 以上,保持样品条件的一致性。

1.2 煤粉云最低着火温度装置

煤粉云最低着火温度测试装置与文献[12]相同。实验炉体容积为 270 mL;通过高压空气吹起粉尘罐中的煤粉,形成煤粉云,进入到高温炉体中;通过改变煤粉的质量来控制煤粉浓度;通过自动控制系统调整炉体温度。煤粉云在高温炉中被引燃的最低温度称为煤粉云最低着火温度。最低着火温度介于连续 10 次实验均未出现着火的最高温度值 t_1 和连续 10 次实验至少有一次出现着火的最低温度值 t_2 之间^[16]。本文中,取 t_2 作为最低着火温度。

2 结果与讨论

2.1 粉尘云最低着火温度

图 2 为中位径为 34 μm 的煤粉扫描电镜图。从图 2 可以看出,煤粉颗粒不规则,部分颗粒近似于球状。

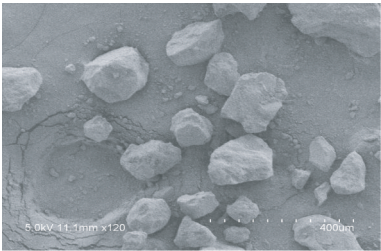


图 2 煤粉的扫描电镜图(中位径 34 μm)

Fig. 2 SEM of the coal particles with median diameter of 34 μm

表 1 为煤粉中位径为 34 μm 条件下的最低着火温度测试结果。

在同一测试条件下,随着高温炉体温度的升高,煤粉云着火概率逐渐上升。煤粉质量浓度在 125 ~ 1 500 g/m³ 的范围内,随着煤粉质量浓度的增加,着火温度出现先降低、后增大的现象;当煤粉质量浓度为 750 g/m³ 时,着火温度降至 550 ℃;煤粉浓度进一步增加,最低着火温度再次上升。因此,在此测试条件下,煤粉云最低着火温度为 550 ℃,最佳着火质量浓度为 750 g/m³。

煤粉云最低着火温度曲线如图 3 所示。由图 3 可知,煤粉云的最低着火温度与煤粉质量浓度呈 U 型关系。在煤粉质量浓度较低时,煤粉颗粒自身燃烧产生的热量不足以维持火焰的传播,因此需要更高的温度来维持火焰燃烧;随着煤粉质量浓度的提高,炉膛内单位体积的煤粉颗粒数增加,煤粉燃烧产

表 1 不同条件下煤粉云的着火概率
Tab. 1 Ignition probability of coal dust cloud under different conditions

质量浓度/ (g·m ⁻³)	点火温 度/℃	试验结果/次		着火概 率/%
		着火	未着火	
125	660	5	5	50
	650	3	7	30
	640	0	10	0
250	610	6	4	60
	600	3	7	30
	590	0	10	0
500	570	5	5	50
	560	4	6	40
	550	0	10	0
750	560	8	2	80
	550	5	5	50
	540	0	10	0
1 000	580	4	6	40
	570	2	8	20
	560	0	10	0
1 250	610	3	7	30
	600	3	7	30
	590	0	10	0
1 500	640	3	7	30
	630	2	8	20
	620	0	10	0

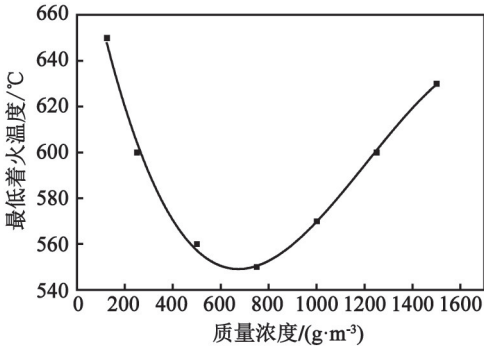


图 3 不同质量浓度下煤粉云的最低着火温度
Fig. 3 Minimum ignition temperature of coal dust cloud with different concentrations

生的热量也增多,需要外界提供的热量减少,最低着火温度下降。当煤粉质量浓度达到临界值时,煤粉颗粒达到最佳的分散状态,最低着火温度降至最低,此质量浓度即为最佳质量浓度。继续提高煤粉质量浓度,反而使煤粉颗粒的分散性下降,使有效参与燃烧反应的煤粉颗粒减少,并且燃烧颗粒周围未参与燃烧反应的颗粒数量相对增加,吸收了部分反应热;

过多的煤粉颗粒对炉膛内空气流通起到一定的阻碍作用,煤粉颗粒的燃烧反应速率降低,所需的外界热量增大,最低着火温度升高。

在表 1 的测试基础上,对最佳着火浓度条件下中位径分别为 34、52、75 μm 和 124 μm 煤粉试样进行最低着火温度实验,结果如图 4 所示。随着煤粉粒径的减小,最低着火温度随之降低。这主要是因为煤粉云的燃烧首先是从颗粒表面进行的,煤粉颗粒受热后发生多相化学反应。煤粉粒径较大时,比表面积较小,随着化学反应快速进行,单位体积内颗粒热解产生易燃物质的含量不足以引起煤粉云的燃烧,从而减慢了燃烧热的释放和传递;随着煤粉粒径的减小,比表面积增大,与空气的接触面积增大,氧气向颗粒表面扩散的速率增加,颗粒因缺氧而不能完全燃烧的现象随之减弱^[17],单位体积内煤粉发生化学反应产生的易燃气体的浓度增加,燃烧热的释放也加快,释放热量增多,因此反应就更加剧烈,所需外界提供的热量相应减少,导致煤粉云最低着火温度下降,危险性提高。

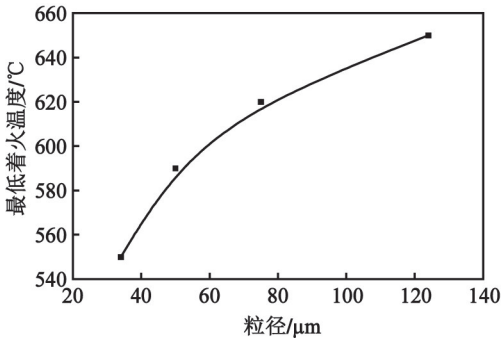


图 4 不同粒径下煤粉云的最低着火温度
Fig. 4 Minimum ignition temperature of coal dust cloud with different particle sizes

2.2 基于 ReaxFF 分子动力学的煤分解机理

煤热解是煤转化(如气化、液化和燃烧等)过程的初始反应步骤^[18-19]。煤热解被认为是一种自由基驱动的过程,涉及无数偶联反应途径,产生大量自由基中间体^[20-21]。大多数自由基具有高反应性,寿命很短,因此很难通过实验来捕获它们。随着计算能力的迅速提高和新算法的发展,基于反应力场的 ReaxFF 分子动力学模拟被广泛应用于碳氢燃料、含能材料、生物燃料的反应机理研究。为了进一步探索所选的褐煤的热解特性,适当修改原有褐煤模型(Wolfrum 模型^[22]),构建更接近实验过程的分子模型,进行了 ReaxFF 分子动力学模拟。

通过 Materials Studio (MS) 软件构建煤多分子模型(图 5)。首先,采用 MS 的 Forcite 模块对修改后

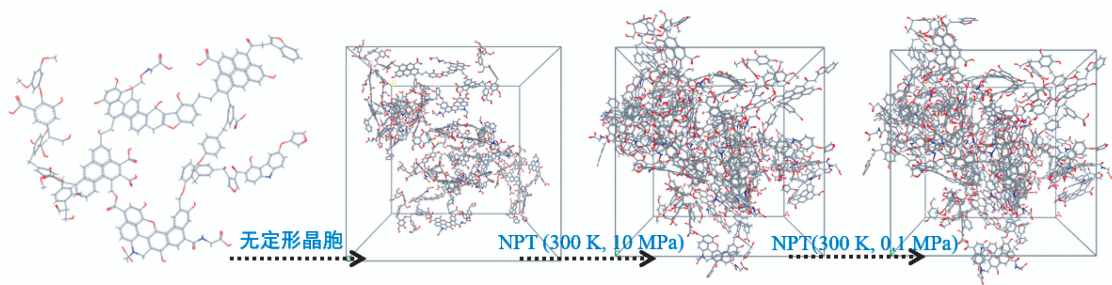


图 5 煤多分子模型构建过程

Fig. 5 Construction process of coal multi molecular model

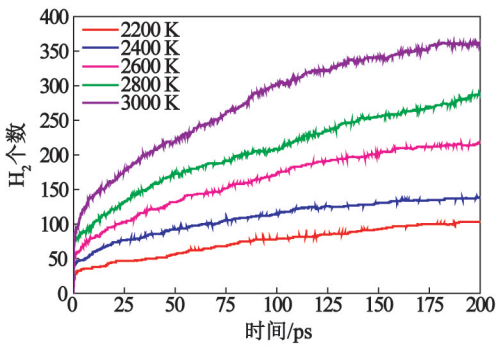
的煤单分子模型进行能量最小化和结构优化。然后,通过 MS 的无定型晶胞模块构建包含 10 个优化后的煤单分子的无定形晶胞,并选择为周期性边界条件。为避免芳香环和其他重要官能团的重叠,煤分子结构模型最初以 0.100 g/cm³ 的低堆积密度构建。初步建立的模型分别在 10.0 MPa 和 0.1 MPa 的等温等压下进行加压和减压过程,最后进行能量最小化优化模型,最终密度为 1.150 g/cm³。

在 2 200、2 400、2 600、2 800 K 和 3 000 K 的温度下对煤多分子模型进行长时间的等温热解模拟,以研究详细的热解反应机理和温度对煤热解特性的影响。ReaxFF 力场参数从 Lammmps^[23] 中的 Reax 包获取。模拟中,H₂、H₂O 和 CO₂ 出现频率和数量最多,是最重要的热解产物,数量分布如图 6 所示。在之前通过热重-红外-质谱同步分析技术对煤粉燃烧过程中的产物研究中^[12],同样总结出 H₂O、CO₂、H₂ 为主要气体产物,验证了模拟结果的准确性。

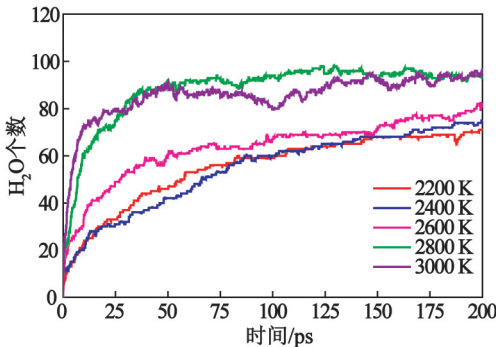
H₂ 是煤热解中最主要的产物,在反应初期快速生成,数量在极短时间内快速增加,随后稳步增长。模拟温度越高,H₂ 的产生速率越快,数量越多。H₂ 主要通过 H· 自由基结合或夺取其他分子的氢原子结合而生成(即 H· + H· → H₂),因此 H· 自由基的数量和 C—H 键的断裂对 H₂ 的产生有重要影响。同时,H₂ 产生的数量越多,则反向证明煤分子中断键的数量越多,煤分子热解程度越高。

在各模拟温度下,H₂O 的数量均呈现先增加后逐步趋于稳定的趋势。在 2 200 和 2 400 K 以及 2 800 和 3 000 K 时,H₂O 的数量及其变化趋势基本一致,此时温度对 H₂O 的生成的影响较小。由此可见,温度的升高虽然可以加快 H₂O 的生成速率,但过低和过高的温度对 H₂O 的生成的影响作用降低。

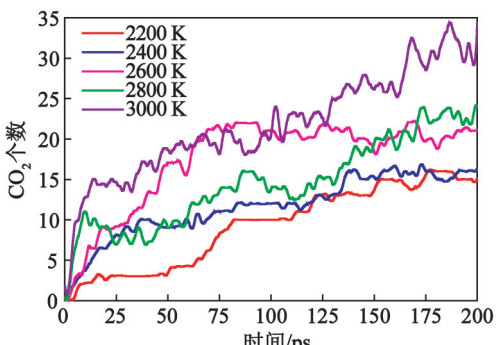
CO₂ 的生成同样受温度的影响,温度越高,产生速率越快,数量增加得越多,且呈现逐步增长的趋势。



(a) H₂



(b) H₂O



(c) CO₂

图 6 主要气体产物的数量分布

Fig. 6 Quantity distribution of the main gas products

势。在反应开始的 20 ps 内,CO₂ 数量增加较快,且随着温度的升高,其产生速率越快,数量越多。CO₂ 主要通过羧基中 C 原子和 O 原子的脱离来生成,其

数量与关键中间体羧基和 $\text{O} \cdot$ 自由基的数量有关,在前期的实验研究中也得到了相似的结论^[24]。

除了最终的稳定产物之外,重要中间产物 CH_2O 的生成和消耗过程对于理解整体热解过程具有重要作用,如图 7。同样, CH_2O 在反应初期快速生成,温度越高,生成速率越快。2 200、2 400 K 和 2 600 K 时,200 ps 的模拟时间内,煤分子的热解程度较低, CH_2O 的生成反应占主导,数量持续增加后趋于稳定。2 800 K 和 3 000 K 时,反应速率较快,热解程度较高, CH_2O 生成并达到最大值后进一步发生反应,生成更为稳定的最终产物;此时, CH_2O 的消耗大于生成, CH_2O 数量减少。

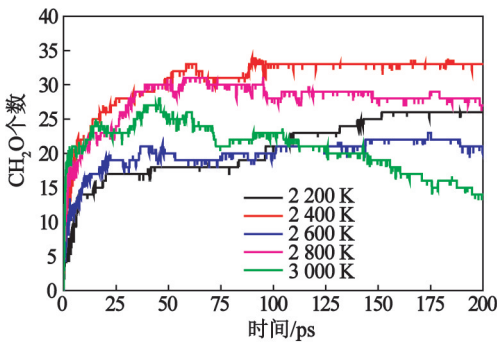
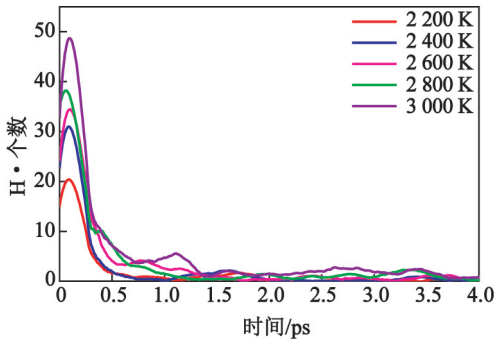


图 7 CH_2O 的数量分布
Fig. 7 Quantity distribution of CH_2O

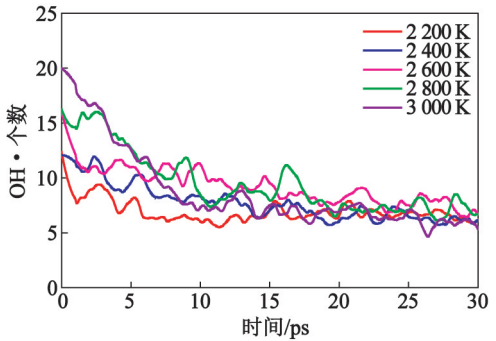
在煤分子热解的最终产物中, H_2 、 H_2O 、 CO_2 和 CH_2O 数量在各温度下均逐步增加,且达到较高值。其中, H_2 产生的数量在所有产物分子中最多。此外, $\text{H} \cdot$ 自由基和 $\text{OH} \cdot$ 自由基是煤分子分解初期最主要的自由基,在反应初期有明显的数量变化,且其含量对于最终稳定产物 H_2 和 H_2O 的生成有重要影响,见图 8。从图 8 中可发现: $\text{H} \cdot$ 自由基在 0.05 ps 时已快速达到最大值;随后,其数量迅速减少,在 1.50 ps 时均达到稳定。 $\text{OH} \cdot$ 自由基在 0.15 ps 时快速达到最大值;随后,数量逐渐减少,在 20.00 ps 时均达到稳定。此结果与 H_2 和 H_2O 在分解初期的快速生成是一致的。

3 结论

- 1)在煤粉质量浓度为 125 ~ 1 500 g/m³、中位径为 34 μm 时,煤粉云的最低着火温度与煤粉浓度呈现出先增大、后减小的 U 型关系。煤粉云最低着火温度为 550 ℃,最佳着火质量浓度为 750 g/m³。
- 2)在最佳着火浓度条件下,随着煤粉粒径的减小,着火温度降低。这主要是因为随着煤粉颗粒的



(a) $\text{H} \cdot$ 自由基



(b) $\text{OH} \cdot$ 自由基

图 8 自由基在分解初始的数量分布
Fig. 8 Quantity distribution of radicals at the beginning of decomposition

减小,煤粉颗粒数量增多,比表面积增大,在煤粉浓度一定时,与空气的接触面积变大,氧气向颗粒表面扩散的速率增加,所需外界提供的热量相应减少。

3)采用 ReaxFF 分子动力学模拟方法研究了煤多分子体系模型的热解过程。结果表明:随着模拟的进行, H_2 、 H_2O 、 CO_2 等小分子产物的数量逐渐增多;且温度越高,数量越多。其中, H_2 产生的数量最多,产生的速率最快。 $\text{H} \cdot$ 自由基和 $\text{OH} \cdot$ 自由基在反应初期有明显的数量变化,且其含量对于最终稳定产物 H_2 和 H_2O 的生成有重要影响。

参 考 文 献

[1] CAO W G, QIN Q F, CAO W, et al. Experimental and numerical studies on the explosion severities of coal dust/air mixtures in a 20-L spherical vessel [J]. Powder Technology, 2017, 310:17-23.

[2] SKJOLD T, CASTELLANOS D, OLSEN K L, et al. Experimental and numerical investigation of constant volume dust and gas explosions in a 3.6-m flame acceleration tube [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2014, 30:164-176.

[3] CASTELLANOS D, SKJOLD T, VAN WINGERDEN K, et al. Validation of the DESC code in simulating the

- effect of vent ducts on dust explosions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52 (17): 6057-6067.
- [4] CLONEY C T, RIPLEY R C, PEGG M J, et al. Lower flammability limits of hybrid mixtures containing 10 micron coal dust particles and methane gas [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 120: 215-226.
- [5] CLONEY C T, RIPLEY R C, PEGG M J, et al. Laminar combustion regimes for hybrid mixtures of coal dust with methane gas below the gas lower flammability limit [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 198: 14-23.
- [6] 刘义, 孙金华, 陈东梁, 等. 甲烷-煤尘复合体系中煤尘爆炸下限的实验研究[J]. *安全与环境学报*, 2007, 7(4): 129-131.
- LIU Y, SUN J H, CHEN D L, et al. On lower limit of explosive coal dust in coal dust mixture with methane [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(4): 129-131.
- [7] 景国勋, 邵泓源, 吴昱楼, 等. 半封闭管道内瓦斯煤尘爆炸火焰传播特性试验[J]. *安全与环境学报*, 2020, 20(4): 1321-1326.
- JING G X, SHAO H Y, WU Y L, et al. Experimental approach to the flame propagation features of the explosive gas and coal dust in the semi-enclosed pipeline[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2020, 20(4): 1321-1326.
- [8] TAN X, SCHMIDT M, ZHAO P, et al. Minimum ignition temperature of carbonaceous dust clouds in air with $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}$ below the gas lower explosion limit [J]. *Fuel*, 2020, 264: 116811.
- [9] ZHAO P, TAN X, SCHMIDT M, et al. Minimum explosion concentration of coal dusts in air with small amount of $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}$ under 10-kJ ignition energy conditions [J]. *Fuel*, 2020, 260: 116401.
- [10] GAO W, YU J L, LI J, et al. Experimental investigation on micro- and nano-PMMA dust explosion venting at elevated static activation overpressures [J]. *Powder Technology*, 2016, 301: 713-722.
- [11] GAO W, MOGI T, YU J L, et al. Flame propagation mechanisms in dust explosions [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2015, 36: 186-194.
- [12] XU S, LIU J F, CAO W, et al. Experimental study on the minimum ignition temperature and combustion kinetics of coal dust/air mixtures [J]. *Powder Technology*, 2017, 317: 154-161.
- [13] ZHANG Y, CAO W G, RAO G N, et al. Experiment-based investigations on the variation laws of functional groups on ignition energy of coal dusts [J]. *Combustion Science and Technology*, 2018, 190(10): 1850-1860.
- [14] 袁帅, 王庆慧, 王丹枫, 等. 粉尘爆炸防护措施的研究进展[J]. *爆破器材*, 2017, 46(4): 13-20.
- YUAN S, WANG Q H, WANG D, et al. Research progress of preventive and control measures for dust explosion [J]. *Explosive Materials*, 2017, 46(4): 13-20.
- [15] 苏浩, 仲海霞, 曹勇, 等. 铝金属粉尘云最小点火能和最低着火温度的试验研究[J]. *爆破器材*, 2019, 48(2): 25-31.
- SU H, ZHONG H X, CAO Y, et al. Experimental investigation of the minimum ignition energy and the minimum ignition temperature of zirconium dust cloud [J]. *Explosive Materials*, 2019, 48(2): 25-31.
- [16] American Society for Testing Material. Standard test method for minimum autoignition temperature of dust clouds: ASTM E1491—06 (2019) [S]. West Conshohocken, PA, US: ASTM International, 2019.
- [17] 高聪, 李化, 苏丹, 等. 密闭空间煤粉的爆炸特性[J]. *爆炸与冲击*, 2010, 30(2): 164-168.
- GAO C, LI H, SU D, et al. Explosion characteristics of coal dust in a sealed vessel [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2010, 30(2): 164-168.
- [18] SOLOMON P R, SERIO M A, SUUBERG E M. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1992, 18(2): 133-220.
- [19] SOLOMON P R, FLETCHER T H, PUGMIRE R J. Progress in coal pyrolysis [J]. *Fuel*, 1993, 72(5): 587-597.
- [20] MIURA K. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 62(2/3): 119-135.
- [21] LIU Z Y, GUO X J, SHI L, et al. Reaction of volatiles: A crucial step in pyrolysis of coals [J]. *Fuel*, 2015, 154: 361-369.
- [22] WOLFRUM E A. Correlations between petrographical properties, chemical structure, and technological behavior of rhenish brown coal [M]//The chemistry of low-rank coals. Washington D C, US: ACS Publications, 1984: 15-37.
- [23] MATSSON T R, LANE J M D, COCHRANE K R, et al. First-principles and classical molecular dynamics simulation of shocked polymers [J]. *Physical Review B*, 2010, 81: 054103.
- [24] CAO W G, CAO W, PENG Y H, et al. Experimental study on the combustion sensitivity parameters and pre-combusted changes in functional groups of lignite coal dust [J]. *Powder Technology*, 2015, 283: 512-518.