

国家自然科学基金重点项目 (51134019) 资助

国家重点基础研究发展计划 (973计划) 项目 (2011CB411902) 资助

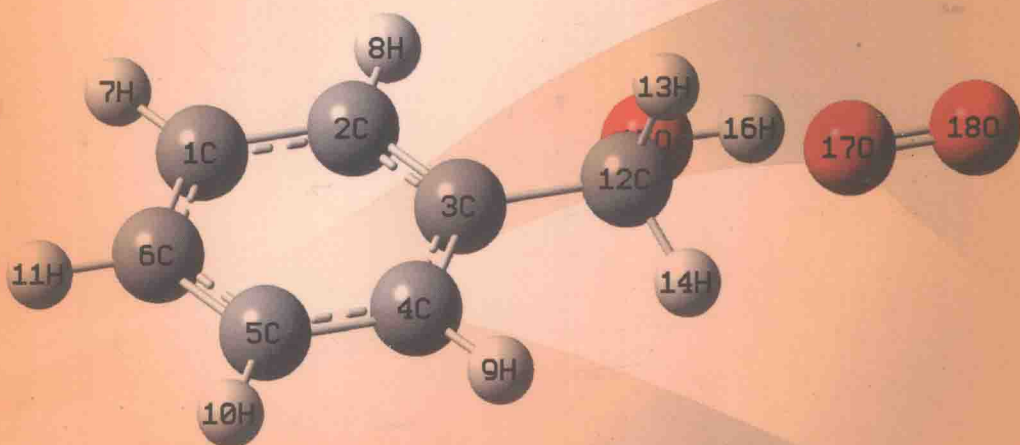
国家自然科学基金项目 (51244001) 资助

陕西省自然科学基金项目 (2011JM7014) 资助

煤自然发火微观机理

邓 军 张嬿妮 著

Microcosmic Mechanism of Coal Spontaneous Combustion



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

国家自然科学基金重点项目(51134019)资助

国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2011CB411902)资助

国家自然科学基金项目(51244001)资助

陕西省自然科学基金项目(2011JM7014)资助

煤自然发火微观机理

邓 军 张嬿妮 著

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

我国煤层自燃具有复杂性和多样性,煤层自燃的易发性趋势逐年增大。本书采用理论分析、实验分析和模拟计算相结合的方法,针对不同变质程度煤样的低温氧化自燃过程,研究了煤低温氧化自燃的微观特征与宏观表征特性间的关联性,掌握了煤自燃的关键活性基团,提出了评价指标。研究结果为进一步揭示氧化自燃实质,定量表征和评价煤自燃性大小以及开发新型煤自燃阻化剂提供了理论基础。

本书可供矿业工程、安全工程等相关专业的高等院校、科研院所的师生、研究人员及企业的技术管理人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

煤自然发火微观机理/邓军,张嫵妮著. —徐州:中

国矿业大学出版社,2015.7

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2622 - 8

I. ①煤… II. ①邓… ②张… III. ①煤层自燃—研究 IV. ①TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 026883 号

书 名 煤自然发火微观机理

著 者 邓 军 张嫵妮

责任编辑 黄本斌

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 14.5 字数 284 千字

版次印次 2015 年 7 月第 1 版 2015 年 7 月第 1 次印刷

定 价 36.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



前 言

煤矿火灾是煤炭开采过程中的五大灾害之一,不仅烧毁或冻结资源、威胁矿工安全、污染大气、恶化生态环境,而且是引起煤矿瓦斯(煤尘)爆炸重大灾害的主要导因。我国以烟煤和褐煤为主,90%以上的煤层自燃倾向性为易自燃(Ⅰ类)或自燃(Ⅱ类),煤层自然发火十分严重。研究煤的自燃机理,揭示煤自燃的实质,对定量评估煤自燃倾向性、开发阻化剂、防灭火材料具有重要的科学指导意义。

煤自燃问题自十七世纪即开始研究探索,根据研究探索的结果,提出了多种煤炭自燃学说,主要有黄铁矿导因学说、细菌导因学说、酚基导因学说以及煤氧复合学说等,其中煤氧复合作用学说得到大多数学者的赞同,但煤氧复合反应发生的机理至今仍未真正了解。煤自燃是煤内在的一种属性,煤自燃过程中的宏观特征是煤分子结构低温氧化过程微观变化的体现。因此,深入研究煤微观特性与氧化自燃性的关系,对煤自燃预测和防治技术的研究具有重要的理论指导意义。

近十多年来,在国家自然科学基金重点项目“煤田火区形成演化过程及灭控理论与方法研究”(项目编号:51134019)、陕西省重点科技创新团队计划项目“煤火与瓦斯灾害防治创新团队”(项目编号:2012KCT-09)、国家自然科学基金专项基金项目“陕北易自燃煤层低温氧化特性及其表征参数研究”(项目编号:51244001)的资助下,基于“煤自燃的实质是煤氧复合综合作用”的学术思想,作者及其团队从微观角度出发,采用理论、实验和模拟计算相结合的方法,系统研究了煤低温氧化反应过程,建立了煤表面活性基团低温氧化模型,确定出了煤低温氧化的关键活性基团、关键反应环节和可行的煤自燃性动力参数评价指标,进一步揭示了煤自燃的实质,将煤自燃机理研究从宏观深入到了微观。

全书共九章。第一章绪论,主要介绍我国煤炭资源分布特点和防

治技术热点及发展趋势、煤自燃基本理论及研究现状;第二章煤分子中活性基团理论分析,依据煤分子结构特点理论分析了煤分子中活性基团的种类及特点;第三章煤吸氧特性研究,建立煤分子吸附模型,量化模拟了煤氧吸附过程,探讨了微观机理;第四章煤微晶结构分析,研究了煤微晶结构的影响因素,分析了煤微晶结构与物化特性之间的关系;第五章煤分子中官能团的红外光谱特征研究,实验分析了煤分子中官能团随变质程度、氧化程度和粒度的变化规律,研究了煤分子中关键官能团及关键氧化环节;第六章活性基团氧化历程的数值模拟,建立了煤分子中活性基团的量化模型,模拟了其氧化历程并进行了热力学和动力学分析,确定了关键反应基团和关键反应步骤;第七章芳香环氧化反应过程的数值模拟,建立了煤局部结构芳香环的量化模型,模拟了其氧化历程并进行了热力学和动力学分析,确定了关键反应通道和反应步骤;第八章煤低温氧化热重分析特征研究,理论分析了煤氧化过程中的宏观特征温度及其影响因素;第九章煤氧化自燃微观特征的宏观表征,通过对气体产生率、耗氧速率、放热强度等宏观表征参数的微观成因分析,研究了不同煤样宏观表征参数与其微观特性之间的对应关系。

本书编著过程中,除邓军教授完成撰写外,张嫵妮编写了第四~七章内容,王彩萍协助编写了第二、三、八章内容。此外,赵婧昱、王凯博士做了大量的实验与参编工作,付出了辛勤的劳动。并且在完成过程中,得到了李树刚教授、文虎教授、张辛亥教授、刘向荣教授、炎正馨教授等老师的帮助和指导,在此,向他们致以最诚挚的感谢!

本书在写作过程中参考了国内许多学者的有关研究成果和论著,书中所引用的学术成果在参考文献中列出并作了标注,但仍可能有疏漏,敬请见谅。

由于作者的能力和精力所限,本书还有很多不足的地方,希望得到同行专家和广大读者的批评指正。

作 者

2014年12月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
第二节 煤自燃基本理论	5
第三节 煤结构的研究	13
第四节 煤吸氧特性研究	15
第五节 煤自燃微观机理研究方法	16
第六节 煤自燃指标气体研究	20
第二章 煤微晶结构分析	28
第一节 煤样工业分析和元素分析	28
第二节 煤中芳香微晶结构分析	29
第三节 煤比表面积及孔隙率分析	36
第三章 煤分子中活性基团理论分析	38
第一节 煤分子结构特点	38
第二节 煤分子中活性基团的判别	43
第三节 煤分子中活性基团的氧化活泼性	47
第四章 煤分子中官能团的红外光谱特征研究	52
第一节 红外光谱实验方法	52
第二节 不同变质程度煤样的红外光谱特征分析	54
第三节 不同氧化温度煤样的红外光谱特征分析	59
第四节 不同粒度煤样的红外光谱特征分析	68
第五章 活性基团氧化历程的数值模拟	70
第一节 量子化学模拟理论基础	70
第二节 活性基团反应模型的建立	81
第三节 活性基团氧化历程模拟及分析	83

第六章 芳香环氧化反应过程的数值模拟·····	117
第一节 芳香环氧化反应理论分析·····	117
第二节 芳香环氧化生成环戊二烯酮的反应历程分析·····	121
第三节 环戊二烯酮与氢自由基反应的反应历程分析·····	143
第七章 煤吸氧特性研究·····	148
第一节 煤氧吸附机理·····	148
第二节 煤氧物理吸附特性分析·····	155
第三节 煤氧吸附数值模拟·····	162
第四节 煤氧吸附过程影响因素探讨与分析·····	176
第八章 煤低温氧化热重分析特征研究·····	190
第一节 煤氧化特征温度的热重分析·····	191
第二节 特征温度的影响因素分析·····	198
第九章 煤氧化自燃微观特征的宏观表征·····	201
第一节 宏观实验方法·····	201
第二节 煤自燃宏观特性参数的计算方法·····	210
第三节 煤自燃宏观表征的微观分析·····	214
参考文献·····	223

第一章 绪 论

第一节 概 述

一、煤炭资源储量分布特征

我国是能源大国,各类能源含量均位居世界前列。截至 2012 年年底,我国能源生产结构,原煤占 76.5%,原油占 8.9%,天然气占 4.3%;能源消费结构,煤炭占 66.6%,石油占 18.8%,天然气占 5.2%。

2012 年,根据国土资源部编制发布的《中国矿产资源报告(2013)》显示我国新增煤炭查明资源储量 616 亿 t,发现 4 个 50 亿 t 级煤田。截至 2012 年年底,我国查明煤炭资源储量 1.42 万亿 t,比 2011 年年底的 1.38 万亿 t 增长 3.1%。2012 年,全国一次能源产量 33.2 亿 t 标准煤,同比增长 4.4%;能源消费总量 36.2 亿 t 标准煤,占总量的 66.6%。

在全国 34 个省级行政区划中,除上海市、香港特区、澳门特区外,都有不同质量和数量的煤炭资源赋存;在全国 63%的县级行政区划里都分布有煤炭资源,煤是我国目前分布最广、数量最多的一种矿产。这一特征,为我国乡镇集体煤矿的大发展提供了广阔的天地。

根据第三次全国煤田预测结果,分布在大兴安岭-太行山-雪峰山一线以西的晋、陕、内蒙古、宁、甘、青、新、川、渝、黔、滇、藏等 12 个省(市、自治区)的煤炭资源量占全国煤炭资源总量的 89%;而该线以东的 22 个省(市、自治区)仅占全国的 11%。分布在昆仑山-秦岭-大别山一线以北的京、津、冀、辽、吉、黑、鲁、苏、皖、沪、豫、晋、陕、内蒙古、宁、甘、青、新等 18 个省(市、自治区)的煤炭资源量占全国煤炭资源总量的 93.6%;而该线以南的 16 个省(市、自治区)只占全国的 6.4%。

在煤炭资源总量中,超过 1 万亿 t 的有:新疆维吾尔自治区和内蒙古自治区;超过 1 千亿 t 的有:山西、陕西、宁夏回族自治区、甘肃、贵州、河北、河南、安徽和山东。以上 11 个省(自治区)占全国煤炭资源总量的 95.1%。

二、煤炭资源地质分布特征

在地质历史中,有煤炭资源形成的地质时期称为聚煤期。地史上聚煤盆地

的形成受到成煤作用、聚煤期古构造、古地理、古气候和古植物等众多因素的综合影响,从而各个时期的成煤作用的发育程度是不均衡的。在我国成煤作用较强的三个时期是:石炭-二叠纪、三叠-侏罗纪、古近-新近纪。按照地理位置来分,我国划分了五个聚煤区:

(1) 东北内蒙古晚侏罗-早白垩纪聚煤区。该聚煤区包括内蒙古自治区东部、黑龙江全部、吉林大部 and 辽宁北部的广大地区。主要成煤时期为晚侏罗纪到早白垩纪,其次为古近纪。晚侏罗纪成煤作用最强,煤田分布广泛。主要位于大兴安岭西侧,松辽盆地及阴山构造带北缘。早、中侏罗纪煤田主要分布在该区的南部。古近纪煤田主要沿华夏式断裂及阴山构造带分布。该区煤炭资源约占我国煤炭总资源的 8%。

(2) 西北早、中侏罗纪聚煤区。该区主要位于贺兰山-六盘山一线以西,昆仑山-秦岭一线以北的广大地区,包括新疆维吾尔自治区全部,甘肃大部,青海北部,宁夏回族自治区和内蒙古自治区西部。成煤时期为石炭纪和早、中侏罗纪,早、中侏罗纪成煤作用最强。该区煤炭资源占全国煤炭总资源的 33%。

(3) 华北石炭-二叠纪聚煤区。该区是我国最重要的聚煤区,位于贺兰山构造带以东,秦岭构造带以北,阴山构造带以南的大部分地区,包括山西、山东、河南全部,甘肃、宁夏回族自治区东部,内蒙古自治区、辽宁、吉林南部,陕西、河北大部,以及江苏北部和安徽北部。该区煤炭资源占全国总煤炭资源的 53%。

(4) 滇藏中、新生代聚煤区。该区位于昆仑山系以南,龙门山-大雪山-哀牢山一线以西,包括西藏自治区全境,青海南部,四川西部和滇西地区。该区主要成煤时期为二叠纪和新近纪,也有早石炭纪、晚三叠纪和晚白垩纪存在。该区煤炭资源只占全国总煤炭资源的 0.1%。

(5) 华南晚二叠纪聚煤区。该区位于秦岭、大别山以南,龙门山、大雪山、哀牢山以东,包括贵州、广西壮族自治区、广东、海南、湖南、江西、浙江、福建全部,云南、四川、湖北大部,以及苏皖两省南部。该区成煤时代较多,以早二叠纪晚期至晚二叠纪成煤作用最强。其煤炭资源约占全国总煤炭资源的 5%。

三、煤炭资源埋藏深度分布特征

我国煤层埋藏较深,适于露天开采的储量很少,适于露天开采的中、高变质煤更少。据第二次全国煤田预测结果,埋深在 600 m 以浅的预测煤炭资源量占全国煤炭预测资源总量的 26.8%,埋深在 600~1 000 m 的占 20%,埋深在 1 000~1 500 m 的占 25.1%,埋深在 1 500~2 000 m 的占 28.1%。据对全国煤炭保有储量的粗略统计,煤层埋深小于 300 m 的约占 30%,埋深在 300~600 m 的约占 40%,埋深在 600~1 000 m 的约占 30%。一般来说,京广铁路以西的煤田,煤层埋藏较浅,不少地方可以采用平硐或斜井开采,其中晋北、陕北、内蒙古自治区、新疆维吾尔自治区和云南的少数煤田的部分地段,还可露天开采;京广

铁路以东的煤田,煤层埋藏较深,特别是鲁西、苏北、皖北、豫东、冀南等地区,煤层多赋存在大平原之上,上覆新生界松散层多在 200~400 m,有的已达 600 m 以上,建井困难,而且多需特殊凿井。与世界主要产煤国家比较而言,我国煤层埋藏较深。同时,由于沉积环境和成煤条件等多种地质因素的影响,我国多以薄-中厚煤层为主,巨厚煤层很少。因此可以作为露天开采的储量甚微。

据统计结果,我国适宜露天开采的矿区(或煤田)主要有 13 个,已划归露天开采和可以划归露天开采储量共计为 412.43 亿 t,仅占全国煤炭保有储量的 4.1%。而且北方晚石炭世-早二叠世的煤层,煤类多为中等变质程度的炼焦用煤,但因煤层厚度小,基本上只适宜井工开采,仅个别煤田有少量储量可以划归露天开采,如山西平朔矿区、河保偏(河曲、保德、偏关三县简称)煤田和内蒙古自治区准格尔矿区。早及中侏罗世、早白垩世和古近-新近纪的煤层,煤类多为低变质烟煤和褐煤,但厚度较大,在成煤条件适宜的地带,常形成厚-巨厚煤层,可以划归露天开采,如陕北神府、内蒙古自治区西部东胜、中部胜利、东部伊敏、霍林河、宝日希勒、元宝山和新疆维吾尔自治区、云南小龙潭、昭通等矿区(或煤田)。因此,在我国可以划归露天开采储量中,煤化程度普遍较低,最高为气煤,最多是褐煤。在已划归露天开采保有储量 342.52 亿 t 中,气煤为 44.32 亿 t,占 12.9%,长焰煤为 39.99 亿 t,占 11.7%,不黏煤为 1.65 亿 t,占 0.5%,褐煤为 256.56 亿 t,占 74.9%。

四、我国煤自然发火特点及防治技术

1. 煤自然发火特点

煤自燃火灾是指煤炭在一定的条件下,如破裂的煤柱、煤壁、集中堆积的浮煤,又有一定的风量供给,自身发生物理化学变化、吸氧、氧化、发热、热量聚集导致着火而形成的火灾^[1]。这类火灾火源发生隐蔽,难以准确找到,并且火灾难以扑灭,可以持续数月,甚至数年。我国煤炭资源丰富,成煤时期多,煤田类型多样,开采煤层具有多样化的地质特征,90%以上的煤自燃倾向为容易自燃或自燃,主要分布在除北京市外的 25 个主要产煤省区,130 余个大中型矿区在开采过程中,均不同程度地受到煤层自然发火的威胁,其中大约 40 个大中型矿区煤自然发火较严重,总体上表现为北方比南方更加严重。东北地区及内蒙古自治区东部地区以白垩纪及古近-新近纪褐煤与长焰煤赋存为主,自然发火期普遍较短,如铁法煤田、宝清煤田、大雁煤田、宝日希勒煤田、呼山煤田、伊敏煤田、伊敏五牧场煤田、红花尔基煤田、呼和诺尔煤田、扎赉诺尔煤田、霍林河煤田、乌尼特煤田、白音华煤田、胜利煤田、白音乌拉煤田、平庄元宝山煤田等;西北地区侏罗纪长焰煤分布广泛,煤层自然发火情况较严重,如华亭煤田、宁东煤田、吐哈煤田、准东煤田、淮南煤田、淮北煤田等;中东部华北地区侏罗纪及古近-新近纪长焰煤与褐煤分布较广,如龙口煤田、蔚县煤田、准格尔煤田、神府东胜煤田(神东、

万利、新街、呼吉尔特、榆神、榆横矿区)、黄陇煤田,以及兖州、淮南、淮北、徐州、大屯、枣庄、平顶山、阳泉、大同等矿区;西南地区部分赋存有古近-新近纪褐煤,如昭通煤田等^[2]。

2. 煤自燃防控技术

煤自燃火灾具有位置隐蔽、贫氧氧化、高温点立体分布、易复燃等特点,煤火灾害超前防控理论一直是煤矿安全研究领域亟待解决的重大科学难题。

国内外对煤田火区的治理主要是通过用水、灌浆及黄土覆盖进行灭火。现阶段我国开采容易自燃煤层或采用放顶煤方法开采自燃煤层的高产高效现代化矿井,普遍设立了以灌浆(注胶)防灭火方法为主的两种以上的综合防灭火系统。注浆防灭火技术形成了以地面固定式制浆系统为主体,同时辅以井下移动式注浆系统的完整矿井注浆防灭火体系,地面固定式注浆系统流量可达 $120 \text{ m}^3/\text{h}$ 以上,并在浆材方面实现了页岩、矸石、粉煤灰等多种材料的拓展。

充填堵漏防灭火技术解决了因内外漏风通道发育,易引发自燃火灾事故的技术难题。均压防灭火技术实现了开区均压与闭区均压法的成功应用,通过改变通风系统内的压力分布,降低了漏风通道两端的压差,减少了漏风,从而抑制和熄灭火区并减少涌入工作面的有毒有害气体。

近年来,我国开发出了一系列煤火防治新材料、新工艺及装备,如三相泡沫防灭火材料及设备在白茆沟矿浅地表大漏风火区进行了成功应用,解决了传统注浆材料运移堆积与包裹覆盖性能差、惰气滞留时间短的技术难题。

高分子材料防灭火技术主要分为高分子泡沫与高分子胶体两种形式,先后应用了包括各类型凝胶、胶体泥浆、聚氨酯、罗克休、马利散、艾格劳尼等多种高分子材料,并实现了表面喷涂、裂隙压注及裂隙充填的技术突破。有学者开发了无机发泡胶凝材料及设备在平煤集团十三矿高冒区托顶煤自燃火灾进行了成功应用。

惰性气体防灭火技术以氮气为主,二氧化碳为辅,已投产应用的地面固定式制氮装置流量达 $3\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ 以上,井下移动式制氮装置流量达 $2\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ 以上,制氮装备总体技术水平跻身国际先进国家行列,同时液氮技术也发展了直接灌注与液转气两种形式的灭火与常规防火技术。德国、捷克等国家煤层火灾防治主要以氮气防灭火技术为主。

西安科技大学防灭火技术研究团队针对煤层自燃火灾的特点,开发出了系列胶体防灭火技术、膨胀堵漏充填防火技术和液态 CO_2 灭火技术等,并在孟加拉、俄罗斯、澳大利亚和国内多个矿区推广应用,取得了较好的防灭火效果。

阻化剂防灭火技术实现了喷洒、压注以及雾化阻化等多种阻化防火技术的突破,并在传统常规阻化材料基础上,先后开发了多种高分子阻化剂。

燃油惰气灭火技术与高倍数泡沫灭火技术解决了煤矿井下火灾快速熄灭、快速惰化的技术难题。

五、煤火灾害研究热点和发展趋势

煤炭自燃作为煤炭科技领域的重要课题,世界上的主要产煤国家研究人员对煤自燃特征开展了较深入的研究。世界主要采煤国家采用的煤炭自燃基础特性的测试方法都是在模拟煤自然发火的基础上,测试煤氧化升温过程的特征参数。澳大利亚、新西兰和英国等国的学者^[3]采用绝热温升速率、交叉点温度法研究了煤的自燃特性,建立了煤炭自燃的测定装置并取得了一系列的研究成果;中国^[4]和美国建立了自然发火实验台,利用绝热炉测试煤炭自燃倾向性和研究煤的自燃过程;印度通过研究煤的含氧基团与自然氧化性的关系,采用交叉点温度法确定煤的含氧基团与自然氧化性的关系,采用交叉点温度法确定煤的自燃倾向性;波兰建立了以测定煤的活化能和升温速率为法定的煤炭自燃倾向性测定方法和评价指标。

现阶段,矿井火灾防治的研究热点主要集中在以下三个方面:第一,火灾点燃和传播机理的研究。研究机理可以展现火灾形成的过程中矿井内部的变化情况,对防灭火工作有重大的帮助。第二,煤自燃火灾防控与早期预警技术的研究。这一内容的研究可以初步实现煤自燃火灾超前预警和灾害变化倾向的可预知性,为灾害发生或蔓延前采取紧急的措施,提供依据。第三,综合防治技术和装备的研究。针对煤自然发火特点和现场环境条件,主要研究安全、绿色、经济、高效的防灭火材料及装备。

第二节 煤自燃基本理论

一、煤自燃学说

煤自燃问题的研究始于 17 世纪,主要有黄铁矿导因学说、细菌导因学说、酚基导因学说以及煤氧复合学说等。其中煤氧复合学说得到较普遍的认同。但由于煤自燃过程和煤分子结构的复杂性^[5],造成煤氧复合反应发生机理至今仍未真正了解。进入 20 世纪 80 年代后,国内外学者又提出了一些更为具体的学说。

1996 年李增华提出煤自燃的自由基作用学说,认为:煤是一种有机大分子物质,在外力(如地应力、采煤机的切割等)作用下煤体破碎,造成煤分子的断裂。分子链断裂的本质是链中共价键的断裂,从而生成大量的自由基。新生自由基具有很强的化学活性,可存在于煤粒表面和煤块内部新生裂纹表面,极易与空气中的氧气反应,引发煤自燃。1986 年 Дрхим 提出电化学作用学说,认为煤中含有铁的变价离子,组成氧化还原系 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$,氧化还原系 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 在煤的氧化反应中起催化作用,在煤中引起电化学反应,产生具有化学活性的链根,从而极大地加快煤的自动氧化过程,引发自燃。1998 年 Lopez 提出了氢原子作用学说,认为煤在低温氧化过程中,由于煤中氢原子在煤中各大分子基团间的运动,

增加了煤中各基团的氧化活性,从而促进煤的自燃。1999年 H. Wang 提出了基团作用理论,利用孔模型模拟了煤中孔隙的树状结构,提出所有有效孔所构成的树状能够到达煤粒表面,使煤中各基团与氧气能充分作用,从而导致煤的自燃。

其他学者还对煤氧复合学说做了进一步的研究。Kapo 用氢氧化钠和氧在流动反应器中进行低温($60\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)煤氧化的动力学研究时提出煤的碱性催化氧化机理。Vasill 研究了褐煤和烟煤通入潮湿空气下,在 $60\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的氧化特性研究后认为,煤中的酚羟基及其氧化后形成的醌基是自由基捕获剂,煤低温氧化是电子转移的氧化还原反应过程,煤分子中的芳环部分是氧化剂,煤在氧化中的变化是酸催化机制,进而提出煤低温氧化电子转移的氧化还原反应机理。Gethner 用时间分辨原位差分红外光谱在 $25\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温下研究烟煤氧化机理和动力学指出:煤低温氧化过程至少有三个反应,煤含羰基自由基氧化产生 CO 、 CO_2 和 H_2O ;煤过氧化物热解产生羰基;还有煤过氧化物热解脱羧基产生 CO 、 CO_2 和 H_2O 。前两个反应为氧化反应,后一个反应为热化学反应,氧化反应和热化学反应相互竞争,提出煤低温氧化竞争反应机制。

目前被大多数学者普遍认同和接受的煤自燃发展过程一般分为三个阶段,即:潜伏阶段、自热阶段和自燃阶段^[6]。

潜伏阶段:这一阶段是煤自燃的准备阶段,即煤的低温氧化阶段。该周期的长短是由煤的变质程度和外部条件决定的。潜伏阶段的特征是:煤的表面生成不稳定的氧化物(如 OH 、 COOH 等),同时放出少量的热量(这部分热能可以及时释放),使煤的化学活性增加,着火温度降低。

自热阶段:经过潜伏阶段,煤的氧化速度增加,不稳定的氧化物先后分解成 H_2O 、 CO_2 和 CO 等。氧化产生的热量使煤温超过临界温度(约为 $60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,煤氧化加剧,温度骤升,煤开始出现干馏,生成碳氢化合物、 CO 、 CO_2 等燃烧产物,煤体呈炽热状态,若温度进一步升高,即达到着火温度时便燃着。

自燃阶段:这一阶段是煤从低温氧化发展成自燃的最后阶段^[7]。其主要特征是空气中氧含量明显降低, CO_2 浓度激增,同时由于燃烧的不充分和 CO_2 受热分解产生更多的 CO ,出现浓烈的火灾气体和烟雾,并有明火出现,同时火源温度可达 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

从煤的自燃发展过程可见,煤体发生自燃主要是由煤氧复合作用并放出热量而引起。煤与空气接触后,首先发生煤体对氧的物理吸附,放出物理吸附热,之后,又发生煤氧化学吸附和化学反应,并放出化学吸附热和化学反应热。因此,煤的氧化放热是热量自发产生的根源之一,也是引起煤炭自然发火的根本原因之一。当氧化速度加快到一定程度,导致产生的热量大于向外界放热量,从而引起了自燃。

综上所述,煤要发生自燃必须具备以下 4 个条件:

(1) 煤炭本身具有低温易氧化性能,即煤炭具有自燃倾向性,并以破碎状态存在。

(2) 有连续、适量漏风供氧的条件。

(3) 煤炭氧化所生成热量速度大于散热速度。

(4) 上述三个条件同时存在的时间大于煤炭最短自然发火期。

二、煤自燃影响因素

1. 煤化程度

到目前为止,一般认为随着煤化程度提高,煤炭自燃的趋势下降。因而许多研究者均以煤的变质程度来判断自燃趋势。Ogunsola 将煤放在炉中加热,把煤体温度超出炉温时的一点作为评价煤炭自燃趋势的指标,结果发现,即使煤化程度相同,这一点温度亦差别很大,所以认为煤的自燃倾向性与煤化程度没有必然的关系;自燃趋势不仅仅取决于煤化程度。

何启林、王德明通过热重分析对不同煤化程度煤的氧化热解反应进行研究后发现:在煤样的吸氧增重阶段,褐煤的活化能虽然较高,但褐煤反应的频率因子比其他煤种高几十个数量级,说明煤化程度越低,氧化反应速度越快。

煤炭科学研究总院抚顺分院的彭本信通过热分析技术对国内不同品种 70 个煤样进行了氧化自热过程研究,得出煤的氧化放热量是按照褐煤>长焰煤>气煤>肥煤>焦煤>瘦煤>贫煤>无烟煤的趋势呈有规律的变化。戴中蜀等学者的研究过程中也发现了此规律。

总之,大量的研究都表明,随着煤化程度的提高,煤自然发火危险性降低,其前提其他条件必须相近。在实际中有的矿区无烟煤能发生自燃,而年轻的烟煤或褐煤则不能,这也说明了其他因素的影响是显著的,必须综合分析。

2. 煤岩组成

根据煤岩学的划分,煤炭宏观煤岩类型包括镜煤、亮煤、暗煤和丝炭 4 种类型^[8],而显微煤岩组分则根据成煤物质物化性质的不同分为镜质组、稳定组、丝质组和矿物质四类,许多研究发现不同煤岩组成对煤炭的自燃特性有不同的影响。

对于宏观煤岩组成,何宏舟等通过对龙岩煤不同宏观煤岩组分的热破碎性质研究表明,亮煤与灰煤由于颗粒中大空隙少而易破碎,而暗煤则不易破碎。一般情况下,亮煤的氧化速度比暗煤快得多,后来将逐渐降低。Ferreri 在研究德国鲁尔煤田自然发火原因时,认为镜煤在自燃过程中起决定性的作用。在我国,煤岩类型与煤自燃倾向性关系也非常明显。石宪奎在对神府煤进行煤岩成分着火点实验中测得镜煤、亮煤、暗煤、丝炭的着火点分别为 290℃、304℃、332℃和 350℃;舒新前、葛岭梅等从煤岩学方面对神府矿区长焰煤进行研究后,认为丝炭在低温下能吸收大量氧,吸氧时放出热量,因此,丝炭容易自燃,是煤炭自燃

的导火索。张小可等利用热重方法研究了煤岩对煤的燃烧特性后发现随着煤阶的升高,镜煤比其他富显微组分煤有较高的最大失重速率和较低的特征温度。对于显微组分方面国内外学者也做了大量的研究。Markuszewsk 曾认为,无论煤级如何,镜质组总是最易自燃的显微组分。苏联学者 A. И. 巴卡尔金娜认为煤的吸附性随丝质组的含量增高而增加,丝质组具有较高可燃性。在国内的研究中,大多数学者推测神府煤中丝质组含量高($>30\%$)是其易自燃的重要内在因素之一。Jakab 用裂解质谱(Py-MS)技术对煤中显微组分的低温氧化行为进行了研究,结果表明富含脂肪族碳氢的煤结构很少起化学变化,而镜质组和孢粉体可被适度氧化。

可见煤岩组分对煤炭自燃的影响是比较复杂的,要解决这一问题还必须从煤岩组分的结构组成深入研究:一是煤本身的化学结构,如官能团、自由基浓度等与煤氧化活性有关的性质;二是物理结构,即煤岩的孔隙结构、矿化情况等,与煤对氧的吸附有重要关系。

3. 矿物质

在煤的矿物质中,以黄铁矿对煤层自燃的影响最大^[9]。黄铁矿的氧化反应是一种强放热反应,计算表明,若煤中黄铁矿的含量大于 0.68% 时,其完全氧化后放出的热量足以使煤体温度升高 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (煤的比热按 750 J/kg 计算),引起煤体温度的上升又促使煤有机质部分热解加快,生成大量自由基,助长了煤自燃倾向性的发展;其次,黄铁矿在氧化过程中还可使煤体积膨胀破碎,为煤氧充分接触提供通道,加速了煤的氧化自燃。

关于硫铁矿对煤氧化的影响也存在着争议。1686 年,Polute 首先注意到了煤的自热,并把其归因于黄铁矿的氧化,这些观点被发展为后来的煤炭自燃黄铁矿学说。R. N. Singger 等通过大量实验表明,煤中黄铁矿含量小于 0.75% 时,对煤的氧化几乎没有影响。Chandra 也认为印度 Raniganj 煤田中的黄铁矿($<2\%$)对煤层自燃没有影响。Munzner 认为黄铁矿在煤中的赋存产状极大影响煤炭的自燃,他认为细粒分散状黄铁矿氧化反应能力是结核状 10 倍以上。煤中的无机硫和有机硫在氧化反应中的行为不同。Alonsol 用 Mossbauer 谱发现在低温时矿物质中只有 FeS_2 被氧化, FeS_2 含量越高,其在空气中的氧化速率则越高。Huggins 用 FTIR 技术对煤中黄铁矿的氧化行为提出了不同的看法: H_2SO_4 是 FeS_2 氧化的副产物,它不仅提高了煤中矿物质的可溶性和浸润能力,而且对显微组分中 C—H 键被氧化为含氧官能团的反应起促进作用,因此富含 FeS_2 的煤较易被氧化。Gorbaty 专门研究了煤中有机硫的氧化行为($125\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 d)发现脂肪类硫化物转化为亚砷或砷,而芳香类硫化物基本不变。一般认为黄铁矿的氧化可产生放热效应,但不含硫的煤亦能引起自燃,如维多利亚褐煤虽然属低硫煤,但极易自燃。另一方面,有些煤如巴基斯坦焦煤,尽管含有 $8\%\sim$

10%的无机硫,但由于其比表面积较小,亦难发生自燃。因此,单从硫含量的多少来判别煤的自燃趋势也不全面。

有的学者认为菱铁矿等含二价铁离子的矿物对煤自燃也有较大影响,尤其是在 Co、Mn 等离子的催化作用下,它们更容易氧化并有利于过氧化物的产生。总之对煤中矿物质的影响还没有深刻的了解,还需从电化学、催化动力学等方面进行研究。

4. 湿度和水分

煤中的水分与环境湿度密切相关,它对自燃既有负面影响,也有促进作用。水分的蒸发会带走部分积聚的热量,使煤体温度降低,如何启林等应用 TA 2000/MDSC2901 型热天平扫描仪进行了煤的含水量对吸氧量与放热量影响的研究,发现煤在低含水量段与含水量较高段各有一个吸氧量与放热量较大的峰值点,认为干煤与湿煤都易自燃。梁晓榆等人通过研究水分在煤炭自燃过程的物理化学机理,并针对一些矿区煤炭自燃的实例对其水分的影响进行了分析,认为煤炭中水分对煤的氧化、蓄热和散热过程都有一定的影响,水分到底是起阻化作用还是催化作用应根据具体条件而定。差热和差示热分析仪上的分析曲线表明,煤内含水量越大,则开始升温的时间越迟;但煤吸附一定量的水分后使煤结构发生溶胀而破碎,而且水分蒸发后留下大量孔隙,使氧分子在其中扩散变得容易,加大了煤氧反应界面。同时水分可促进煤氧化反应的中间产物过氧化物的分解,对煤氧化反应有一定的催化作用。很多研究者对此做了分析。Ogunsola 认为低价煤易氧化自燃,但当煤中水分含量大于 12%时,由于水分的大量蒸发带走了热量,使自燃趋势反而下降。Berkowitz 对空气湿度对煤自燃的影响研究后认为:对在干燥气候中失去水分的煤来说,引起煤堆温升的主要原因是空气中的水分而非氧化放热效应,因为用含同样水分的 N_2 气流处理可引起同样的温升。而对于黄铁矿含量高的煤,水分的存在可生成硫酸盐、 H_2O_2 和过氧化物,从而可能成为氧化反应的引发剂。Mainwaring 讨论了煤的润湿热的影响认为:对低价煤来说,煤表面覆盖水可占据大量的活性空间,从而使润湿热下降,低价煤表面温度上升不仅取决于煤氧相互作用,还应考虑煤和水分的相互作用,其中润湿热取决于煤中有机官能团和可交换金属离子的含量。

Jones 曾建立了水分含量与煤自燃关系模型,该模型中包括三个决定性的变量:煤的温度、氧浓度及水蒸气的浓度。他描述了煤中水分与煤堆最高温度的关系,当煤中水分低于此临界水分时,就会发生着火。Itay 先将煤在 N_2 气氛中充分干燥,然后在 $56\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 325 min,将 3 mL 水加入到反应器中发现:在加入水后温度开始急剧上升,氧的吸附能力亦骤增,气相中产生的 CO 、 CO_2 的浓度亦上升;干煤样则基本上不吸附氧,也不产生温升。由此认为水可对煤的氧化起催化作用,但其本质及发生机理尚不清楚。

5. 温度和粒度

大量研究表明,温度越高煤炭氧化的速度越大,而且形成的煤氧络合物分解所需的活化能越小,使煤氧络合物分解进行得更快,大大缩短了煤的自然发火期,因而对煤炭自燃的影响是显著的。张辛亥等通过对磁窑堡煤样在不同温度下对反应常数和反应级数进行测定后发现,磁窑堡煤样在不同温度下氧化反应的速度常数和反应级数均不相同,随温度升高反应速度常数增加明显;低温下煤氧复合反应级数略大于1,且随温度升高有所下降。

薛永强等通过研究后认为煤颗粒的粒度对其燃烧和热解反应的热力学性质和动力学参数有明显的影响,粒度越小,自燃倾向性越大。关于粒径对煤氧化行为的影响也有许多不同的看法。Oreshko 认为煤的低温氧化速率与煤孔隙的容积有关,而不是内表面积。Schmidt 认为氧化速率与内表面积的立方根成正比。Carpenter 和 Segeant 研究发现当煤粒径低于某个临界粒径(一般为 $138\sim 387\ \mu\text{m}$)时,氧化速率基本与粒径无关。A. Kucuk 等通过对土耳其褐煤实验研究,得出混合粒度煤样的氧化速率大于单一粒度煤样的氧化速率。Bouwman 比较了两个不同粒度煤堆的氧化与着火问题后,指出大孔在煤的氧化行为中占支配地位,空气的渗透为扩散控制,所以为了消除或延缓煤堆自燃,应将孔隙发达的细煤选出或加以钝化。Kaji 对不同变质程度的煤在 $30\sim 250\ ^\circ\text{C}$ 的氧化行为进行研究后指出当煤粒度小于 $1\ \text{mm}$ 时氧化速率与粒径无关,并认为孔径大于 $10\ \text{nm}$ 的孔在煤氧化中起主要作用。

三、煤自燃机理的数值模拟研究

随着计算机技术的发展,基于分子动力学、量子化学以及 Monte Carlo 模拟的计算机模拟方法在化学以及生物化学过程的研究中广为应用,一些学者在煤化学领域也开展了探索性的工作。

1. 分子模拟技术在煤结构中的应用

1991 年 G. A. Carlson 首先根据能量最低原理,应用计算机辅助分子设计 (CAMD) 方法对已提出的煤分子结构模型的最小能量构型和煤结构中键能的分布进行了研究。随后美国的 Faulon 等人 and 日本的 Nakamura 等人也采用 CAMD 对一系列煤分子模型的孔隙度、表面积、物理密度及氢键力和范德华力等宏观性质进行了研究。Toshimasa 等人对烟煤的三种抽提物进行了结构分析、建模和分子动力学模拟,指出抽提物在加温过程中的结构松弛行为是堆积结构中非成键作用的物理松弛导致。陈浩侃等模拟了不同变质程度的烟煤分子结构,模拟力场是 Dreiding 力场,指出非成键作用是重要的相互作用能,对于烟煤分子聚集状态的形成起着决定性作用。Kazuo Nakemura 等使用 CAMD 估算了煤分子结构的密度,得出了煤的物理密度主要来自分子结构中小分子的键的桥结长度的影响。Takanohashi 和 Kawashima 采用 Dreiding 2.02 分子立场,研