

国家自然科学基金青年科学基金项目 (51204172) 资助
国家自然科学基金煤炭联合基金重点项目(51134020)资助
中央高校基本科研业务费专项项目(2011RC06)资助
中国矿业大学青年教师“启航计划”资助

煤中活性基团的氧化 及自反应过程

◎ 戚绪尧 著

Oxidation and Self-reaction of Active Groups in Coal

中国矿业大学出版社

国家自然科学基金青年科学基金项目(51204172)资助
国家自然科学基金煤炭联合基金重点项目(51134020)资助
中央高校基本科研业务费专项项目(2011RC06)资助
中国矿业大学青年教师“启航计划”资助

煤中活性基团的氧化及自反应过程

Oxidation and Self-reaction of Active Groups in Coal

戚绪尧 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

针对现有煤自燃反应模式无法全面反映煤自燃发展过程的研究现状,本书以煤低温氧化自热过程为研究对象,综合采用改进的傅里叶变换红外光谱原位分析技术、自主研发的煤自燃过程特征参数的多元测试装置和绝热测试装置等,实时分析了煤中活性基团的氧化及其自反应过程的微观变化规律,以及该过程的绝热反应、耗氧、产物、升温等宏观特性。在系统掌握煤中活性基团反应过程微观变化和宏观特性的基础上,基于化学动力学理论,推导了煤中活性基团的反应历程和煤自燃过程主要产物的生成机制,提出了煤自燃过程的三序列反应模型,并应用该模型对煤自燃过程中产物、产热、升温及该过程的影响因素等进行了解释。

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干部参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

煤中活性基团的氧化及自反应过程 / 戚绪尧著.

徐州:中国矿业大学出版社,2013.8

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2027 - 1

I. ①煤… II. ①戚… III. ①煤炭自燃—研究 IV.

①TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 214081 号

书 名 煤中活性基团的氧化及自反应过程

著 者 戚绪尧

责任编辑 杨 廷

责任校对 徐 玮

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 787×960 1/16 印张 11.75 字数 224 千字

版次印次 2013 年 8 月第 1 版 2013 年 8 月第 1 次印刷

定 价 19.80 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

煤自燃是煤炭工业的主要自然灾害之一。现有的煤自燃反应模式中,煤直接氧化和煤氧吸附分解两个序列已得到证实,但其能否全面反映煤自燃过程仍存在质疑。基于这一现状,本书对煤中活性基团的氧化与自反应过程进行了研究。

采用傅里叶变换红外光谱技术分析不同变质程度原始煤样中基团的基本情况,从含氧基团、烷基侧链、含硫基团等类别分别对煤中原生和次生活性基团进行了分析,明确了煤中基团的分布情况,为下一步基团的实时分析提供了基础。

系统测试了活性基团在不同条件下的实时变化情况,从微观上论证了活性基团的自反应。煤中基团的现有研究多采取将煤与 KBr 混合研磨压片的透射光红外光谱测试方法,测试结果受到影响,且未实现谱图的实时测试,无法客观反映煤自燃的动态发展过程。本书首次采用红外光谱原位测试技术,以内置反应池为煤样载体,通过外置供气系统和控温装置模拟不同的反应条件,实时测试了供氧、无氧和无氧反应后供氧等条件下煤反应升温过程 30~220 °C 范围内的红外光谱。研究表明:供氧反应过程中,低阶煤中活性基团在初始阶段存在先减后增现象,不同基团的拐点温度差别较大,其中,较低者一般为 40~50 °C,较高者一般为 130~140 °C;无氧反应过程的变化趋势与供氧反应类似,但基团数量约减少 25%~80%,拐点温度约降低 10 °C;无氧反应后煤样的供氧反应过程中,活性基团数量的初期减少现象基本消失。上述变化规律表明,部分活性基团可在无氧条件下自发反应。供氧和无氧反应过程初期,煤中原生活性基团因反应被消耗,而次生活性基团的生成又存在滞后性,导致活性基团总量的暂时性减少;而在无氧反应后的供氧反应过程中,大部分原生活性基团已在无

氧反应中被消耗,后续供氧反应过程中的原生活性基团自反应较弱,基团总量随次生基团产生而逐渐增多,初期减少现象消失。

为了进一步证实煤中活性基团的自反应,采用色谱分析技术对供氧、无氧、无氧反应后供氧等三种条件下活性基团反应过程的产物进行了研究。结果表明:三种条件下煤中活性基团的反应过程均能产生不同种类的产物;供氧条件下的产量和增速最大,无氧条件下的产量和增速最小,无氧反应后供氧条件下的产量和增速与直接供氧相比均有不同程度的减小;煤中活性基团的自反应能够生成各类产物,但其反应强度明显小于供氧反应。

在证实煤中活性基团自反应的基础上,提出了煤自燃过程的三序列反应模型,认为除已被验证的煤直接氧化和煤氧复合分解反应外,煤自燃过程还存在活性基团的自反应,并推导出了 CO 、 CO_2 、 H_2O 等主要产物的形成过程,指出煤中原生和次生的羰基、羧基和羟基分别是其形成的主要物质基础,阐明了煤自燃过程的反应模式。煤自燃实质上是活性基团氧化反应与自反应共同作用的结果,两者之间共生互存、相互促进;但活性基团的自反应无法孤立存在,它需要氧化反应放出的热量作为原始促动力。

采用活性基团的氧化与自反应理论阐释了煤自燃过程的部分宏观特性。由于煤自热初期只有原生活性基团和少量次生活性基团参与反应,反应强度小,而后期大量次生活性基团生成并迅速发生链式反应,反应强度迅速增加,导致煤自热过程的分段性;高阶煤中原生活性基团较少,且次生活性基团较难生成,低温反应初期($30\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)的基团总量呈减小趋势,导致高阶煤在该阶段的耗氧速率相应减小;水分抑制了活性基团的运移和热量传递,降低了活性基团接触反应的几率,导致高水分煤的反应升温过程存在延滞效应;低温干燥条件下,难反应的含硫结构覆盖在煤粒表面,阻碍了活性基团的接触反应和热量传递,一定程度上抑制了活性基团反应。

本书研究过程中以煤低温氧化自热至最终发生自燃的全过程为研究对象,综合采用改进的傅里叶变换红外光谱分析技术、自主研发

的煤自燃过程特征参数的多元测试装置和绝热测试装置等微观和宏观测试技术,实时分析煤中活性基团的氧化及其自反应过程的微观变化规律,系统分析该过程的绝热反应、耗氧、产物、升温等宏观特性。在系统掌握煤中活性基团反应过程微观变化和宏观特性的基础上,应用化学动力学理论,推导煤中活性基团的反应历程和煤自燃过程主要产物的生成机制,提出煤自燃过程的发生模式。研究成果有助于深入认识煤自燃过程,能够为煤自燃防治新方法、新技术的研究提供理论基础,并有效指导煤矿现场的自燃火灾防治工作,对煤炭安全开采具有十分重要的理论意义和使用价值。

本书在撰写过程中得到了中国矿业大学王德明教授的悉心指导和大力支持,在此表示诚挚感谢!同时,仲晓星副教授、窦国兰讲师、许涛博士、辛海会博士、亓冠圣博士等在实验方面也给予了帮助,值此书付梓之际,对他们表示深深的谢意。

本书研究工作的开展和出版,得到了国家自然科学基金委的资助,对此表示感谢。在本书的出版过程中,中国矿业大学出版社的马跃龙主任、杨廷编辑、黄本斌编辑等对本书给予了大力支持和帮助,付出了大量的劳动,在此一并表示衷心感谢!

戚绪尧

2013年7月于中国矿业大学南湖校区

Preface

Spontaneous combustion of coal is a serious problem in coal industry. The existed reaction model suggested there are two parallel reaction sequences in spontaneous combustion of coal. They are the direct burn-off and sorption sequences between coal and oxygen. However, whether the two reaction sequences above can reflect spontaneous combustion of coal comprehensively or not is still being suspected. In consideration of the current research status, the dissertation focuses on the oxidation and self-reaction of active groups in coal.

Active groups in coal were tested and analyzed based on theory and experiments. According to the formed time, active groups in coal could be separated to initial ones and secondary ones. The major groups in coal include groups containing oxygen, alkyl chain and groups containing sulphur. Due to different coal ranks, the quantities of active groups in different coals are different as well. For further understand of active groups in coal, the infrared spectrogram of initial coal samples were tested using FTIR. It provides a basis for the real-time test of active groups in coal reaction.

The real-time changes of active groups under different conditions are very important for the study on spontaneous combustion of coal. The previous and current study on reaction of active groups usually use the FTIR based on transmitted light. The testing process needs to blend coal sample with KBr at first, which usually results in inexact data. And the traditional testing technique of FTIR can not test the infrared spectrogram on-line. Consequently, the real-time changes of active groups in coal reaction are still unclear now. In consideration of this situation, an in-situ test system of infrared spectrogram was designed based on traditional FTIR. In the in-situ test system, a chamber was used to load coal sample; a gas providing system was used to simulate different atmospheres, gas flow and gas concentration; an electronical heater was used to simulate different surrounding temperatures. Using the in-situ test system, the real-time changes of active groups in coal

reactions under different conditions can be obtained. The dissertation tested and analyzed the real-time reaction of active groups in six different ranks of coal samples under three different conditions, i. e. oxygen atmosphere, oxygen-free atmosphere and oxygen atmosphere after oxygen-free atmosphere. The changes and trend of various types of groups, i. e. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $-\text{COO}-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}$, $\text{C}=\text{C}$ and substituted benzenes, were analyzed under different conditions.

Under oxygen atmosphere, the quantity of some active groups decreases at initial stage and then increase with the rise of coal temperature. The break points of different active groups differ from each other as well. Among the temperatures at break points of different active groups, the low ones are about $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ while the high ones are about $130\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Under oxygen-free atmosphere, the change trends of active groups are similar to the change trends under oxygen atmosphere. In contrast, the quantity of active groups is smaller than that under oxygen atmosphere at a value of $25\%\sim 80\%$ and the temperatures at break points are lower than that under oxygen atmosphere at a value of $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Under oxygen atmosphere after oxygen-free atmosphere, the decrease of active groups at the initial stage almost disappears.

The aboveanalyses indicate some types of active groups in coal can react at low temperatures under an oxygen-free atmosphere. At the initial stage of coal reaction under oxygen and oxygen-free atmospheres, initial active groups in coal are consumed but the same types of secondary active groups would not been generated very much until a high enough temperature. So the quantity of active groups decreases at the initial stage of coal reaction under oxygen and oxygen-free atmospheres. During the reaction under oxygen atmosphere of reacted coal samples, most of the initial active groups have been consumed during the previous self-reaction under oxygen-free atmosphere. The self-reaction of active groups under this condition is weak. Consequently, the quantity of active groups would slowly increase with the generation of secondary active groups. The decrease phenomonon of active groups at early stage in coal reaction under oxygen and oxygen-free atmospheres disappear.

In order to further approve the self-reaction of active groups, the products were tested by a gas chromatography. The products of coal reactions under different conditions, i. e. oxygen atmosphere, oxygen-free atmosphere and

oxygen atmosphere after oxygen-free atmosphere, were tested. All the reactions under three different conditions can produce different types of products. The quantity and increasing rate of active groups under oxygen atmosphere are the most and the two parameters under oxygen-free atmosphere are the least. In contrast, the quantity and increasing rate of active groups under oxygen-free atmosphere are less than that under oxygen atmosphere. The results indicate the self-reaction of active groups in coal can produce different types of products but they are less than oxidation of active groups.

According to microcosmic and macroscopic characteristics in coal reaction, the self-reaction of active groups is approved. Based on comprehensive analysis, a chemical model including three different reaction sequences was proposed to describe the spontaneous combustion of coal. The model suggests the self-reaction of active groups exist in spontaneous combustion of coal besides the direct burn-off and sorption sequences between coal and oxygen. And the chemical reactions which produce CO, CO₂ and H₂O were proposed, respectively. The three important products of spontaneous combustion are generated from the oxidation and self-reaction of initial and secondary carbonyl, carboxyl and hydroxyl. Actually, spontaneous combustion of coal is the result of oxidation and self-reaction of active groups in coal. They enhance the process of coal self-heating together. Self-reaction of active groups in coal can not exist individually. The heat released from oxidation of active groups provides initial energy for the self-reaction of active groups.

Based on the theory of oxidation and self-reaction of active groups, some macroscopic characteristics of spontaneous combustion were analyzed. At the early stage of self-heating of coal, only initial active groups and few secondary active groups take part in reaction. So the accordingly reaction intensity is weak. In contrast, plenty of secondary active groups will be produced and then take part in the chain reaction at later stage. As a result, temperature rising rates differ from each other in different stages of coal self-heating. Both the types and quantity of initial active groups in high ranks of coal are very few. Their secondary active groups are also difficult to form. It implies the quantity of active groups in high ranks of coal would decrease at the initial stage. Consequently, the oxygen consumption rate decreases during 30~50 °C. The moisture in coal would inhibit the transfer of active groups and heat, which

decreases the ratio to contact and react. As a result, the coal samples with high moisture contents present a delay phenomenon in temperature rise. The reactivity of sulfur components in coal is low under dry and low temperature conditions. The unreacted components form a film that covers the coal surface and slightly inhibits the contact and reaction between active groups. The theory of oxidation and self-reaction of active groups can explain the macroscopic characteristics of spontaneous combustion very well.

The author is deeply grateful to the financial supports provided by the National Natural Science Foundation of China. In addition, special thanks go to the editors from China University of Mining and Technology Press for their meticulous works.

Qi Xuyao July 2013

China University of Mining and Technology

变量注释表

V_{in}	煤样反应器进气口的气流量, L/min
V_{out}	煤样反应器出气口的气流量, L/min
C_{in}	煤样反应器进气口的氧气浓度
C_{out}	煤样反应器出气口的氧气浓度
V_m	气体的摩尔体积, 22.4 L/mol
m_{coal}	煤样的质量, g
R_{O_2}	耗氧速率, mol/(g · min)
ΔC	煤样反应器进、出气口氧气浓度的差值

目 录

前言.....	1
Preface	1
变量注释表.....	1
第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究现状	2
1.3 研究内容与研究目标	6
1.4 技术路线	7
第二章 煤的特性及煤自燃过程.....	9
2.1 煤的基础特性	9
2.2 物质自燃现象的理论基础.....	11
2.3 煤的自燃假说.....	25
2.4 煤的自燃过程及影响因素.....	30
本章小结	42
第三章 煤中的基团分析	43
3.1 煤中基团的来源及其主要类别.....	43
3.2 红外光谱谱图分析方法.....	47
3.3 煤表面基团测试的红外光谱实验条件.....	51
3.4 原始煤样中的基团分布.....	55
本章小结	60
第四章 煤中活性基团的供氧反应过程	61
4.1 活性基团变化.....	61

4.2 反应产物	79
本章小结	84
第五章 煤中活性基团的无氧反应过程	86
5.1 活性基团变化	86
5.2 反应产物	102
本章小结	105
第六章 无氧反应后煤中活性基团的供氧反应过程	107
6.1 活性基团变化	107
6.2 反应产物	122
本章小结	126
第七章 煤中活性基团的三序列反应模型	128
7.1 概述	128
7.2 煤的直接氧化反应	129
7.3 煤氧复合分解反应	130
7.4 煤中原生活性基团的自反应	134
7.5 次生活性基团的反应	137
本章小结	137
第八章 基团反应理论在煤自燃宏观特性分析中的应用	139
8.1 自热反应特性	139
8.2 低温耗氧特性	144
8.3 煤自燃过程的影响因素	148
本章小结	154
第9章 全书总结	156
9.1 主要结论	156
9.2 主要创新点	158
参考文献	159

第一章 绪 论

1.1 研究背景

煤炭是当今世界的主要能源和工业原料之一,在经济发展和人类文明的进步过程中发挥了重要作用。但由于复杂的开采条件和技术水平的限制,煤炭工业长期受到各种自然灾害的困扰,严重影响了煤矿的安全生产和可持续发展,煤炭自燃即为其中的主要灾害形式之一。

煤自燃灾害一直困扰着煤炭的安全开采、储存与应用。世界上的主要产煤国家均面临不同程度的煤自燃灾害。1950~1977年间,美国发生的煤矿火灾中约11%是煤自燃灾害^[1]。1990~2007年间,美国发生的138起煤矿火灾中有20多起为煤自燃火灾,其中3起煤自燃火灾还引发了瓦斯爆炸^[2]。1972~2004年间,澳大利亚昆士兰地区曾发生51起煤自燃火灾,其中3起引发了严重的爆炸事故并导致41人遇难和矿井的永久封闭^[3]。1947~2006年间,波兰共发生煤矿火灾7 757次,其中79%为煤自燃火灾^[4]。在印度,其80%的煤矿火灾是由于煤自燃而引发的^[5]。印尼由于大部分所开采的煤层变质程度较低,且以褐煤居多,其面临的煤自燃灾害也十分严重^[6, 7]。中国的煤炭种类众多,开采矿区分布广泛,面临的煤自燃灾害也相应更为严重。我国已开采煤层的79.93%具有较高自燃倾向性^[8];国有重点煤矿开采厚煤层的矿井基本上都存在煤自然发火问题,每年因此封闭的工作面高达100多个,合理的开拓、开采顺序被打乱,导致重大的经济损失和安全隐患^[9, 10]。除损毁煤炭资源外,煤自燃会生成大量的有毒有害气体,对井下工作人员的身体健康和生命安全构成严重威胁;在一些条件下,煤自燃还会引发瓦斯、煤尘爆炸,导致重特大恶性事故的发生。近年来,综放开采和瓦斯抽采在我国得到了日益广泛的应用,采空区遗煤多且漏风严重,加之开采深度的逐年增加,导致煤自燃越发频繁。此外,我国西北地区还存在大面积的煤田火灾,因此而导致的煤炭损毁和环境破坏同样令人触目惊心^[11-16]。在煤炭的储运过程中,煤自燃灾害也时有发生,严重影响了煤的热值和结焦性等工业指标^[17-19]。因此,煤自燃机理及其防治技术的研究,仍是当前煤矿安全领域亟须解决的重大课题之一。

煤自燃是一个包括多种反应现象的复杂的物理化学过程^[20]。前期的研究成果已经证实煤自燃实质上是煤中活性基团反应过程产热积聚的最终结果,但由于种种原因,人们对该反应过程的内在机制仍认识不清。煤自燃机理是煤自燃相关研究的理论基础,该方面研究的不足已成为深入研究煤自燃的瓶颈,客观上制约了煤自燃防治新技术的研发,也导致了煤矿现场的火灾防治工作存在盲目性。对煤自燃机理进行系统研究,构建煤自燃的理论基础,是当前煤自燃研究领域面临的一项紧迫任务。

本书以煤低温氧化自热至最终发生自燃的全过程为研究对象,综合采用改进的傅里叶变换红外光谱分析技术、自主研发的煤自燃过程特征参数的多元测试装置和绝热测试装置等微观和宏观测试技术,实时分析煤中活性基团的氧化及其自反应过程的微观变化规律,系统分析该过程的绝热反应、耗氧、产物、升温等宏观特性。在系统掌握煤中活性基团反应过程微观变化和宏观特性的基础上,应用化学动力学理论,推导煤中活性基团的反应历程和煤自燃过程主要产物的生成机制,提出煤自燃过程的发生模式。该研究成果有助于深入认识煤自燃过程,能够为煤自燃防治新方法、新技术的研究提供理论基础,并有效指导煤矿现场的自燃火灾防治工作,对煤炭安全开采具有十分重要的理论意义和实用价值。

1.2 研究现状

1.2.1 煤中活性基团的变化历程

煤自燃机理的研究,实质上是对煤自燃过程微观变化规律及活性基团反应模式的研究。随着分析技术的发展,红外光谱分析技术、电子顺磁共振光谱分析技术、X 射线光电子能谱分析技术、核磁共振波谱分析技术、量子化学计算方法等在煤自燃的研究中得到了日益广泛的应用。

红外光谱分析技术(IR、FTIR)是当前煤中活性基团的主要测试手段之一,已经在煤自燃研究领域得到了广泛的应用,并取得了一些新的认识。Tooke 和 Grint^[21]采用 FTIR 对烟煤测试后发现:在煤氧化初期(低于 125 °C),主要变化是脂肪族 CH 基团的减少和芳香族 CH 基团的小幅度增加;约 275 °C 时,不同种类的交联结构开始产生,羧基类的基团形成(325 °C 左右再次消失)。Yürüm 和 Altıntaş^[22]采用 FTIR 研究发现:在褐煤的氧化过程中,50 °C 时,烷基结构开始氧化生成醛;50~150 °C,亚甲基氧化生成酮,酚结构氧化生成醌;150 °C 时,醛开始氧化生成羧基酸;150 °C 后,酮基与煤结构主体分离,生成 CO₂ 和其他的一些小分子结构;含有羧基的结构先是生成酐和羧酸盐离子,然后 150 °C 时又会

有新的羧酸基产生;芳香结构在此过程中则变化较小。Dereppe 等^[23]采用 FTIR 和 NMR 对烟煤进行测试后发现:煤氧化过程中大部分的氧以 COOH 和 COOR 中的 C=O 和苯环中的取代氧等两种形式存在,其中,后者在煤氧化初期增加很快,但是两个小时后大部分的氧以前者的形式存在。Iglesias 等^[24,25]采用 FTIR 研究发现含氧基团(羰基、羧基)随挥发分含量的增加而增多。Rhoads 等^[26]采用 FTIR 测试了煤氧化过程中的酐、酯、羧基、羰基、—COO—等基团,认为煤中芳香结构单元上的亚甲基和醚交联键最易发生反应。Adams 和 Pitt^[27]采用 IR 研究了煤中—OH、C=O、C—O 等基团在氧化过程中的变化情况。Liotta 等^[28]采用 FTIR 研究了常温下煤中的—OH、C—O—C。Gethner^[29]采用 FTIR 研究了煤中羰基、酮、酯、乙醛、酚、羧酸和乙醚的变化情况。严荣林和钱国胤^[30]采用 FTIR 和 ESR 测试了煤氧化过程中基团的变化,认为煤中含氧基团呈先增加后减少的趋势。戴中蜀等^[31]采用 FTIR 和 NMR 技术研究了煤中含氧基团的反应活性。张国枢等^[32]采用 FTIR 测试了煤中活性基团在氧化过程中的变化,认为芳烃和含氧基团的含量随着温度的升高而增加,而脂肪烃的变化则不明显。赵继尧等^[33]采用 IR 测试了不同温度下的氧化煤样中的基团分布情况。董庆年等^[34]采用 FTIR 测试了褐煤的低温氧化过程,认为该过程整体上表现为含氧基团的增多和脂肪族基团的减少。何萍等^[35]采用 FTIR 对柴里矿煤样的氧化过程进行了测试,认为含氧基团增加,脂肪烃含量明显降低,而芳烃则基本上没有变化。王晓华等^[36]采用 FTIR 对大柳塔矿煤样氧化过程中煤结构含氧官能团、脂肪烃、芳烃的变化规律进行了研究。黄庠永等^[37]采用 FTIR 漫反射光谱研究了煤样粒径对煤表面羟基官能团的种类和含量的影响。张超群等^[38]采用 FTIR 漫反射红外光谱研究了煤焦经过表面吸附化学反应后官能团结构变化的信息,从而揭示煤表面吸附过程中发生的化学变化。杨永良等^[39]采用 FTIR 漫反射光谱研究了不同煤样的原煤及低温氧化煤中的基团,认为漫反射红外光谱分析技术比透射技术的灵敏度高。李文等^[40]采用 FTIR 和热重分析技术研究了 O—烷基化处理前后煤中氢键的变化规律及热解特性。

电子顺磁共振光谱分析法(ESR 或 EPR)被用于煤反应过程中自由基的测试。Buckmaster^[41]采用 EPR 研究了高挥发分烟煤,认为煤氧化初期主要是形成过氧化物和过氧化氢物,它们在煤样温度超过 50℃后会分解产生气态产物;并发现即使很新鲜的煤样,其结构中也含有一定数量的煤氧络合物,煤氧化过程中它们在热解过程中也会生成氧化产物。Dack 等^[42,43]采用 ESR 研究了煤中以碳原子为中心的自由基。李增华、位爱竹等^[44,45]对煤中的自由基变化特性进行了研究,推导了煤自燃的自由基反应机理。张代钧等^[46]采用 ESR 技术研究了煤中自由基的起源、性质和数量的变化。秦勇和姜波等^[47,48]采用 ESR 技术研究

了我国高阶煤和变形煤的化学结构演化。戴广龙^[49]采用 ESR 测定了不同变质程度煤样反应过程中的自由基产生与变化情况,并分析了其与氧化产物之间的关系。Kudynska 和 Buckmaster^[41]采用 ESR 研究了高挥发分烟煤低温氧化过程的动力学特性,认为氧气和水分在煤氧化过程中发挥了作用。此外,Cerny 等^[50]、赵继尧^[51]、张玉贵^[52,53]、张蓬洲等^[54]、张群^[55]、郭德勇^[56]、刘国根^[57]等也从煤氧化反应不同角度对煤中的自由基变化情况进行了测试与分析。

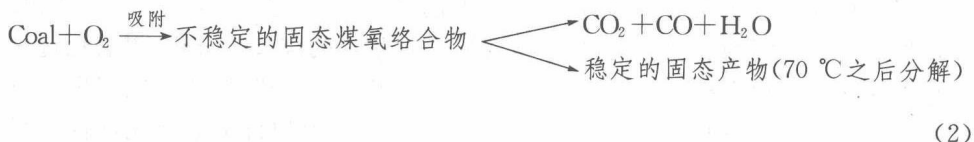
此外,X 射线光电子能谱分析法(XPS)、核磁共振波谱分析法(NMR)和化学滴定法等也在煤自燃研究中得到了不同程度的应用。Perry 和 Grint^[58]采用 XPS 技术研究了 25~325 °C 范围内烟煤氧化过程中的含氧基团,发现 100 °C 之后,所有的碳氧类官能团都呈现或多或少的持续增长状态,其中,羧基在 250 °C 后增长十分迅速。Chakravorty^[59,60]通过比较煤中过氧络合物分解反应的活化能(83.6~100.32 kJ/mol)和过氧化氢物分解反应的活化能(101.99 kJ/mol),认为煤氧化过程所形成的过氧络合物多以过氧化氢物的形式存在。Kudynska、Jones 和 Townend^[61]、Chalishaza 和 Spooner^[62]采用化学滴定法研究了煤氧化过程中过氧络合物的变化情况。

近年来,随着量化理论和计算机技术的发展,Ades^[63,64]、Cody^[65]、Zheng^[66]、王宝俊^[67,68]、邓存宝^[69]、石婷^[70]、杨迎^[71]、降文萍^[72]、张景来^[73]、庞先勇^[74]、向梅^[75]等人采用量子化学计算方法分别对煤的化学结构、活性结构及其反应特性等方面进行了研究。

1.2.2 煤中活性基团的反应模式

为了形象化地表示煤自燃过程,在基于煤低温氧化过程 CO、CO₂ 等气态产物与固态化合物实测结果的基础上,一些学者提出了不同的煤自燃过程模式。

Kam 等^[76,77]提出了煤自燃的双平行反应理论。为了揭示煤自燃过程的机理,必须对该过程进行适当的简化。煤自燃过程的双平行反应模型即是为了煤自燃机理研究的方便而提出的简化模型。这一模型最初由 Kam 等学者提出,随后又在后期其他一些学者的研究中得到了部分验证^[76-82]。



该模型认为煤自燃过程存在两个平行的反应序列,即煤氧接触的直接氧化反应(1)和吸附在煤体上的煤氧进一步氧化过程(2)。其中,煤对氧的化学吸附