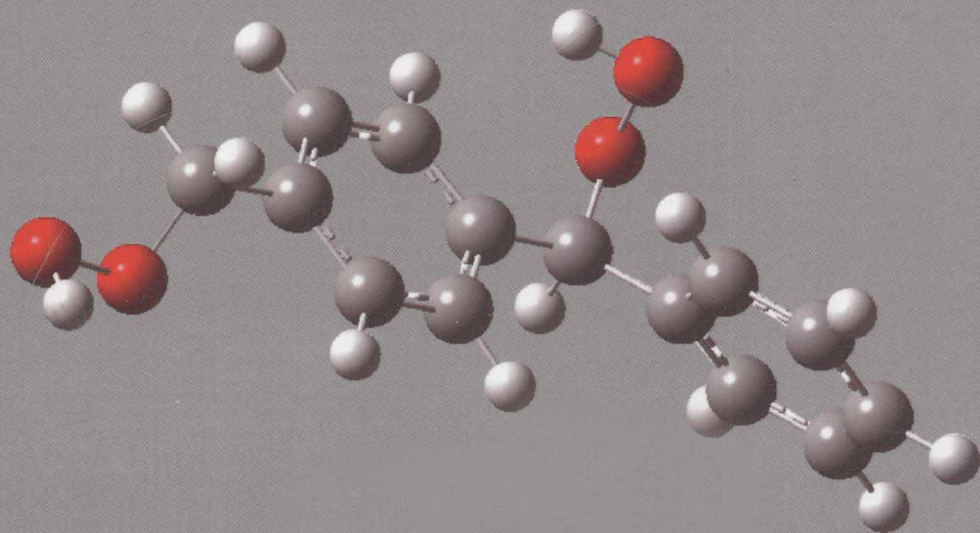


THE COAL OXIDATION DYNAMICS
Theory and Application

煤氧化动力学

理论及应用

王德明 著

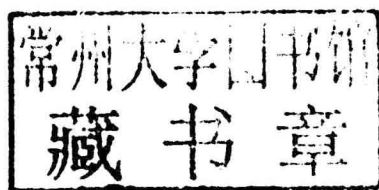


科学出版社

煤氧化动力学理论及应用

The Coal Oxidation Dynamics: Theory and Application

王德明 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书针对煤的组成及结构复杂的特点,将煤的复杂自燃机理分解成基本结构单元开展研究,应用现代测试手段与量子化学计算技术对煤自燃过程中的微观结构变化与产热等特性进行测试与计算,总结出煤中易发生氧化与自由基反应的化学基本结构单元群,提出煤中所有活性结构单元的基元反应序列及机理,构建煤自燃的氧化动力学理论,并将该理论在煤自燃倾向性鉴定、确定煤自然发火期和防治煤自燃的高效化学阻化剂等方面进行应用。

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

煤氧化动力学理论及应用=The Coal Oxidation Dynamics: Theory and Application/王德明著. —北京:科学出版社,2012
ISBN 978-7-03-036655-9

I. ①煤… II. ①王… III. ①煤-氧化-动力学-研究 IV. ①TQ530.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 024167 号

责任编辑:耿建业 刘翠娜 / 责任校对:郭瑞芝
责任印制:张 倩 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 12 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012 年 12 月第一次印刷 印张:18 1/2

字数:413 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

煤自燃是煤炭开采中的主要自然灾害之一。我国作为世界产煤大国,有煤自燃危险的矿井占 50% 以上,引发的重大火灾与瓦斯爆炸伤亡事故不断,面临的煤自燃灾害十分严重。近些年来,煤炭资源开采逐步向西部发展,而西部煤炭煤自然发火期短、埋藏浅、漏风大,煤火每年烧毁的煤炭多达千万吨以上,煤自燃是制约西部煤炭资源安全开发的瓶颈之一。因此,实现煤自燃灾害的有效防治是煤炭安全开采的迫切需要,也是当今能源工业实现科学发展的必然要求之一。

煤自燃机理是实现煤自燃灾害有效防治的基础。人类对煤自燃的研究可上溯到几百年前。在长期的研究和探索过程中,人们对煤自燃过程及其反应机理的认识逐步深入,但现有的解释煤自燃起因的假说依然未能从微观反应角度进行明确的阐释,无法科学解释煤自燃过程中各种产物的形成机理,这使得煤自燃的防治工作还存在一定的盲目性,因此,煤自燃的机理研究依然是当前煤矿安全领域亟须解决的热点问题之一。

煤自燃实质上是煤低温氧化升温的动力学过程,其发展特性与煤炭自身的反应性有极其重要的关系。我长期从事煤化工研究,对煤结构及其反应过程的复杂性有着深刻的认识。煤是一种组成、结构极其复杂且极不均一的混合物,不同组分之间的反应活性也存在较大差别,这些无疑大大增加了煤自燃机理研究的复杂性。要认识煤中参与反应的分子及官能团的微观结构及其反应特性,必须借助先进的测试与分析手段。近几十年来,微观测试与分析技术得到了较快的发展,并被应用到煤炭反应特性研究领域,现有技术已能够确定煤中活性结构的种类、连接方式及其变化规律,这为解决煤自燃研究过程中的技术难题提供了可能。因此,王德明的《煤氧化动力学理论及应用》在将煤这种复杂研究对象单元化、具体化的基础上,借助当前高新测试与分析技术开展研究工作,为煤自燃机理的研究提供新思路和新方法。

探索煤自燃机理的实质是要阐明煤中各种活性结构氧化动力学反应过程的反应序列及其对煤自燃过程的促进作用,如何实现这一目标正是煤自燃研究的关键和难点所在。面对这一难题,王德明教授带领的学术团队采用将煤的复杂结构分解成基本结构单元开展研究的方法,应用现代测试手段与量子化学计算方法对基本结构单元在煤自燃过程中的变化与产热等特性进行测试与计算,分别推导各结构单元发生基元反应的反应路径及其发生条件;在系统确定煤中各基本结构单元反应路径及其反应条件的基础上,归纳出煤中易发生氧化与自由基反应的化学基本结构单元群,提出煤中所有活性结构单元在煤氧化升温过程中的基元反应模型,构建煤自燃的氧化动力学理论。

煤的自燃机理是煤自燃防治的理论基础,其指导作用的真正发挥体现在新型方法和技术手段方面。该书不仅提出了煤的氧化动力学理论,并且基于该理论,提出了煤自燃预测预报新方法和高效防治新技术,实现了理论与技术应用的有效结合,形成了完整的理论和技术体系,这是该书的难能可贵之处。基于所提出的煤氧化动力学理论,该书提出了煤

自燃倾向性的氧化动力学判定方法和煤自然发火期的氧化动力学确定方法,实现了煤自燃倾向性和煤自然发火期的科学、快速测定。针对煤氧化动力学理论中提出的煤自燃基元反应模型,研发了可有效抑制和阻断煤中关键活性结构单元群的基元反应的高效化学阻化剂,为煤自燃的高效防治提供了新技术。

该书是王德明教授学术团队十余年来在煤自燃方面科研工作的总结。全书知识结构合理,内容新颖,提出了煤氧化动力学理论,在煤自燃机理方面取得了较大进展,并基于该理论提出了煤自燃早期预测新方法,发明了煤自燃防治新技术,对指导我国矿井火灾和煤田火灾的防治工作具有重要的现实意义。值此《煤氧化动力学理论及应用》专著出版之际,我首先向王德明教授表示祝贺,祝贺他的这部新作对提高煤自燃防治科技水平做出了贡献;同时,也很高兴地向从事煤炭研究的相关高校与科研单位的研究人员、煤矿企业的工程技术和管理人员推荐这本书,该书对了解煤自燃基础研究的前沿和掌握防治煤自燃的新理论与新技术有很大帮助,值得一读;最后祝愿王德明教授领导的团队在今后的研究中取得更多的成果,为提高我国煤矿安全的科技水平做出更大的贡献!



中国工程院院士

2012年10月

前 言

煤自燃是煤矿的主要自然灾害之一。为防治煤自燃,首先要了解煤的自燃机理。早在 17 世纪,人们已开始发表论文探讨煤自燃的起因。三百多年来,为了解答煤为什么能够自燃,人们进行了不懈的努力与探索,提出了解释煤自燃的多种假说,如黄铁矿作用、细菌作用、酚基作用、自由基作用、煤氧化作用等假说。这些假说中,煤氧化作用假说认为煤的自燃是煤与氧作用发生氧化产热所致,并在实验室和现场的实践中得到了证实,目前已被国内外广泛认同。但是,该假说还不能从微观角度回答煤自燃过程中的 CO 、 CO_2 、烷烃、烯烃、低级醇、醛等气体成分是如何生成的基本问题,因而还只能停留在假说阶段。

人们至今不能揭示煤的自燃机理,主要有两方面的原因:一是由于煤的组成与结构的复杂性和多样性。煤是一种组成、结构极其复杂且极不均一的,包括许多有机和无机化合物的混合物,世界上没有组成、结构、性质完全相同的两块煤,加之影响煤自燃的内、外因素众多,研究对象的复杂性和多样性导致了研究结果的不确定性。二是研究手段受科技发展水平的限制。煤自燃是一种复杂的化学反应过程,要认识煤中参与反应的分子及官能团的微观结构、反应特性及其机理,必须借助先进的测试与计算手段,但一些高科技的测试装备与计算软件只是在近几十年才得以应用,过去因受科技发展水平的限制而难以进展。正是这两方面的原因导致人们过去未能揭示煤的自燃机理。

要实现煤自燃机理研究的突破,就必须克服上述两个瓶颈。近些年来,作者带领中国矿业大学煤矿通风防火团队开展了煤自燃机理的攻关研究,尽管面临的是一个世界难题,但因在研究思路与解决手段上有突破,所以取得较大进展。

首先,针对煤的组成及结构复杂的特点,本书对不同种类煤在自燃过程中的微观结构及变化进行了较系统的研究,如采用多种研究手段对无烟煤、焦煤、气煤、不黏煤、长焰煤、褐煤的自燃特性进行系统测试,同时通过中国矿业大学拥有的国家安全生产检测检验甲级资质机构,对全国 300 多个煤样的自燃倾向性进行了测定,掌握了大量不同煤种自燃特性的基础资料,为认识煤的自燃机理奠定了基础。通过研究,从众多煤的不同结构中总结出煤中易发生氧化反应的化学基本结构单元群,从而对煤的自燃要素进行了分解,明确了研究对象。煤的自燃机理是这些基本结构单元反应机理的集中体现,弄清这些基本结构单元的反应机理,在一定程度上也就揭示了煤的自燃机理。这种将煤的复杂自燃机理分解成基本结构单元的方法为攻克这一难题提供了可能。

其次,针对煤自燃机理研究中所需要的现代化测试装备,作者工作所在的煤炭资源与安全开采国家重点实验室、煤矿瓦斯与火灾防治教育部重点实验室具备了这一研究条件。作者通过承担中国矿业大学国家“211 工程”、“985 优势学科创新平台”、“江苏省高校优势学科建设工程”的重点学科建设项目,构建了包括高精度的微型量热仪、核磁共振波谱仪、原位傅里叶红外光谱仪、差示扫描量热仪、最新高斯量子化学软件等高水平研究平台,为研究煤自燃机理提供了先进的测试装备与计算软件。

近年来,作者承担了国家重点基础研究发展规划项目“火灾动力学演化与防治基础”子课题“不同热流条件下煤热解动力学模型和着火、燃烧特性”、国家自然科学基金仪器专项“煤自燃倾向性的氧化动力学测定方法与装置”、国家自然科学基金面上项目“基于煤低温氧化产物的煤自燃倾向性测试原理研究”、国家自然科学基金重点项目“煤田火灾防治理论与方法”、江苏省自然科学基金创新学者攀登计划项目“煤炭自燃特性及预防技术基础”、国家安全生产监督管理总局“基于氧化动力学原理的煤自燃倾向性鉴定方法”的标准修订等项目。在这些项目的支持下,作者指导博士研究生在该方向开展了持续研究,完成的博士论文有:《煤低温氧化自燃过程的实验与模拟的研究》(何启林,2002~2004年)、《煤低温氧化及自燃特性的综合实验研究》(戴广龙,2003~2005年)、《煤自燃逐步自活化反应过程研究》(陆伟,2004~2006年)、《煤自燃倾向性的氧化动力学测试方法研究》(仲晓星,2006~2009年)、《煤中活性基团的氧化及自反应过程》(戚绪尧,2008~2011年)、《煤自燃倾向性的氧化动力学测定装置设计理论与试验研究》(郭小云,2007~2011年)、《煤自燃过程分段特性及机理的实验研究》(许涛,2009~2012年)等。这些项目与博士论文研究为完成本书提供了坚实的基础。

全书共10章。第1章为绪论,介绍本书的研究背景、国内外研究现状、本书的研究内容与技术路线。第2章介绍煤氧化动力学基础。第3~6章,介绍煤氧化动力学理论:第3章介绍煤的官能团分布及结构性实验,通过采用傅里叶变换红外光谱、超声萃取、核磁共振等手段,研究煤中含有的活性基团的种类及其相互连接形式;第4章介绍煤自燃过程中官能团变化及产热产物实验,采用红外光谱原位技术、微型量热技术等测定不同煤种在自燃过程中的微观结构参数及产热产气的变化特性;第5章介绍煤结构中的基本单元及反应活性,采用量子化学方法计算得出各官能团结构单元的结构及活性参数;第6章介绍煤自燃过程的基元反应机理,采用量子化学分析方法得出煤中各主要活性官能团反应历程并提出相应反应机理,构建煤氧化动力学理论。第7~9章,介绍煤氧化动力学理论的应用:第7章介绍煤自燃倾向性氧化动力学鉴定方法;第8章介绍煤自然发火期氧化动力学确定方法;第9章介绍防治煤自燃的高效化学阻化剂。第10章为全书总结。

本书的研究成果是作者及其研究团队成员艰苦劳动的结晶,没有大家的努力,本书不可能完成,因此,本书的作者绝不仅仅是本人,而是作者领导的团队。参与研究与资料整理工作的主要博士研究生有戚绪尧、辛海会、窦国兰、亓冠圣、仲晓星、许涛、李海港、王和堂等。此外,顾俊杰、尹晓丹、雷丹、焦新明、张祎、李金帅、刘乔、张惠君、胡争国、刘伟、李大伟等硕士研究生也参与了大量的实验和研究工作。他们常常为实验与计算工作废寝忘食,为完成本书付出了艰辛的劳动,值本书完成之际,向他们表示衷心的感谢。

本书得到了国家自然科学基金仪器专项项目(50927403)、国家自然科学基金委员会和神华集团有限公司煤炭联合基金资助项目(51134020)以及江苏省自然科学基金创新学者攀登计划项目(BK2009004)的资助,在此表示感谢。在本书的出版过程中,科学出版社给予了大力支持,编辑付出了大量的劳动,在此一并表示感谢。

王德明

2012年10月

于中国矿业大学南湖校区

Preface

Spontaneous coal seam fire is one major hazarding coal mining. To tackle the problem we have to dig down to the deeper level to study the mechanism of spontaneous combustion process. The first research paper trying to explain the phenomenon could date back to as early as the 17th century. Many hypothesizes have been put forward in the ensuing 300 years. Among these, the coal-oxygen reaction hypothesis has been testified both in experiment labs and the practice field and has been popularized world-widely. However, this hypothesize still of limited use since it did not bother to explain the chemical generation of CO, CO₂, alkane, alkene, aldehyde, etc. throughout the spontaneous combustion process.

There are two major reasons why people still cannot fully explain the mechanism of coal spontaneous combustion. First and foremost, both the composition and structure of coal are rather complicated and versatile. Coal is a mixture matter including miscellaneous types of organic and inorganic compound. Technically you cannot even find two identical coal blocks given their unique compositions, structures, as well as properties. The fact that more than a few potential reasons could catalyze the combustion process only adds complexities to the problem. Second, studies are limited by the technologies on hand. People cannot possibly trace and analyze the chemical reaction sequences involved in the process until recent decades with the emergence of the latest test equipment coupled with powerful technical computing software.

Trying to overcome these bottlenecks, the author and his research team made some significant progress along the way with regard to both the research methods and the solution designs. Firstly, we traced and analyzed the chemical structural changes occurred during the combustion process in assorted ranks of coal samples. More than 300 coal samples throughout China were systematically tested so as to provide a solid basis for the study on coal reaction. The chemical structure units with highly reactive properties in the combustion process within the coal were then identified, which provides an alternative way to better explain the combustion mechanism on the micro-level. Secondly, thanks to the up-to-date testing facilities and software including C80 micro-calorimeter, NMR, in-situ FTIR, DSC, TA as well as Gaussian software, the whole research process has been made more fact-driven and effectively sparked many new insights.

Four major areas of innovated works in the book are highlighted as follows:

1. The unit group of functional group structure of coal is identified and constructed

(1) The variables and quantitative distribution characteristics of functional groups

in different coals are obtained based on the curve fitting of infrared as well as on the absorbance coefficient computing from quantum chemical calculations.

(2) The chain length of groups and the distribution characteristics of branched and bridge bond are obtained through the Ultrasonic Extraction Technology, FTIR as well as NMR.

(3) The unit groups of aliphatic hydrocarbons, oxygen functional group sand radicals are identified after analyzing the active sites and bond dissociation energy of the structure unit group of functional groups.

(4) The characteristic of charge accumulation and frontier orbitals of functional groups have been obtained based on the quantum chemistry.

In practice these finding could contribute in the following ways:

(1) The researches overcome the approximate absorptivity characteristics of different types of functional groups. The characteristics of functional groups are more accurate, which is the basis for the building of structure units of functional groups.

(2) The big and complicated structure of coal is divided to unit functional groups, which is very useful for study on the mechanism of spontaneous combustion of coal.

(3) The accurate sites and reaction of functional groups overcome the shortages of the reactions of coal in previous literatures.

2. Three kinds of reaction models are proposed regarding with the development process of spontaneous combustion of coal

This book proposes three reaction models explaining the reaction mechanism of the coal spontaneous combustion:

(1) The first reaction model: the reaction of the structural units between the functional groups of coal and oxygen.

(2) The second reaction model: the self-reaction of the free radicals and their reaction with oxygen.

(3) The third reaction model: the reaction of the structural unit between the functional groups and free radicals in coal.

The author believe that the three reaction models above overcome the shortages of the antecedent models, such as the consecutive absorption of oxygen model, the dual parallel reaction model, etc. and provide a basis for revealing the mechanism of spontaneous combustion of coal.

3. The elementary reaction model in the process of coal spontaneous combustion are built

(1) Based on the three reaction models of coal spontaneous combustion, the reaction mechanism of active functional groups in coal was proposed and validated by quantum chemistry, and thirteen key elementary reaction series are summarized.

(2) The changing patterns and the transformation of functional groups in various

temperatures are obtained in the analysis of programmed and constant temperature of in-situ series diffuse reflection FTIR experiment. The results are in accordance with the reaction of functional groups in the elementary reaction series mentioned above.

(3) According to the analysis of experiment using C80 micro-calorimeter, heat release varied in different stages promoted the reaction of radical chain in elementary reaction series, and the activation energy increased gradually and finally tended to a steady state. So the elementary reaction holds changeless in the process.

These research findings are of significance in three respects listed as follows:

(1) The process of elementary reaction in the reaction mechanism of functional groups is obtained so as to fundamentally solve main reaction mechanism of coal spontaneous combustion as well as to overcome some problems caused by subjective factors in the derivation of coal reaction mechanism.

(2) The stages of coal oxidation, transformation and kinetic properties of functional groups are explained based on the analysis of changing rules of functional groups, thermodynamics characteristics, the temperature-rising and the production characteristics.

(3) Using the elementary reaction model the team built, which is the key component of coal oxidation dynamic, the interaction of elementary reactions in the process of coal spontaneous combustion could reveal the mechanism of coal's self-ignition and help identify macro-character and micro-character, as well as the speed rate of coal spontaneous combustion. It could support the new technique of determination of propensity of coal to spontaneous combustion, generation of indication gases and progress of novel chemical inhibitor of coal oxidation.

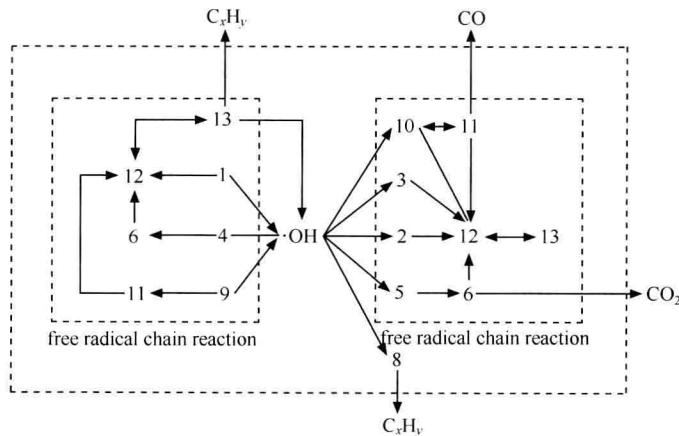


Figure 1 Elementary reaction model of coal spontaneous combustion

Table 1 Elementary reaction sequences

No.	Reaction part	Reaction process	Type of elementary reaction	Reaction model	Reactivity analysis
1		oxygen attack the hydrogen of R ₂ H in aliphatic hydrocarbon		F	spontaneous, low exothermicity
2		free radical chain growth elementary reaction; Hydroxyl radical attack the hydrogen of aliphatic hydrocarbon to generate H ₂ O		T	spontaneous, high exothermicity
3				T	spontaneous, high exothermicity
4		oxygen attack the hydrogen of carboxyl		F	at certain temperature, low endothermic
5		hydroxyl radical attack the hydrogen of carboxyl		T	spontaneous, low exothermicity
6		CO ₂ generated from carboxyl radical		S	at high temperature, high endothermicity
7		oxygen attack the hydrogen of hydroxyl		F	at higher temperature, high endothermicity
8		hydroxyl radical attack the hydrogen of hydroxyl		T	spontaneous, low endothermic

Continued

No.	Reaction part	Reaction process	Type of elementary reaction	Reaction model	Reactivity analysis
9		oxygen attack the hydrogen of aldehyde group		F	spontaneous, low endothermic
10		hydroxyl radical attack the hydrogen of aldehyde group		T	spontaneous, low exothermicity
11		CO generated from aldehyde group radical		S	spontaneous, exothermic
12		free radical reaction of aliphatic hydrocarbon radical with oxygen		S	spontaneous, low exothermicity
		free radical reaction of radical contained oxygenium with oxygen			
13		the decomposition of peroxide		S	at certain temperature, low exothermicity
				T	

Annotation: ‘F’ represents the first kind of reaction mode; ‘S’ represents the second kind of reaction mode; ‘T’ represents the third kind of reaction mode.

4. The oxidation dynamics theory of coal spontaneous combustion is incorporated

Oxidation dynamics theory of coal spontaneous combustion reveals the reaction sequences during the oxidation process of coal. At low temperatures, less functional groups would participate in the oxidation reaction and the heat released is moderate, which lead to a slow temperature-rise period. At high temperatures, the temperature rises quickly with more functional groups participated in the oxidation reaction and significant heat is generated. The oxidation dynamics theory of coal spontaneous combustion can direct the prediction and prevention of coal spontaneous combustion effectively and scientifically. In this book, the oxidation dynamics theory is applied mainly in the fields as follows:

(1) The method to evaluate the propensity of coal to spontaneous combustion was proposed. Based on the oxygen consumption and crossing-point temperature obtained under temperature-programmed conditions, the propensity of coal to spontaneous combustion can be determined. In addition, the spontaneous combustion period of different kinds of coal can be calculated quickly and scientifically.

(2) The key active groups that influence the development of coal spontaneous combustion are identified. A highly-effective chemical inhibition technology which could restrain or cut off the reaction sequences of the main active groups is invented to help prevent the coal spontaneous combustion.

The research findings in this book embody the hard work of every member in our research team. This book would not be finished without their hard works on experimenting as well as the computing. The main members participated in the studies are Qi Xuyao, Xin Haihui, Dou Guolan, Qi Guansheng, Zhong Xiaoxing, Xu Tao, etc.

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

Wang Deming

October 2012

China University of Mining and Technology

目 录

序

前言

Preface

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 国内外研究现状	1
1.3 主要研究内容与技术路线	6
1.3.1 主要研究内容	6
1.3.2 技术路线	6
参考文献	8
第 2 章 煤氧化动力学基础	10
2.1 煤的特性及煤自燃过程	10
2.1.1 煤的形成及分类	10
2.1.2 煤的化学结构及特性	10
2.1.3 煤自燃发展过程及其影响因素	15
2.2 热自燃基础	25
2.2.1 物质自燃理论	25
2.2.2 热动力学理论	34
参考文献	37
第 3 章 煤的官能团分布及结构性实验	40
3.1 煤表面基团的红外漫反射实验	40
3.1.1 漫反射红外光谱原位技术	40
3.1.2 红外光谱谱图分析方法	42
3.1.3 煤表面基团的红外光谱测试实验条件	45
3.1.4 煤表面基团的红外漫反射光谱图	49
3.1.5 煤表面基团红外谱图的定量分析	49
3.2 煤的分子结构测试及模型构建	61
3.2.1 原煤结构的超声萃取及红外光谱分析	61
3.2.2 煤结构超声萃取产物的核磁共振分析	63
3.2.3 煤超声萃取产物的同步荧光光谱	67
3.2.4 煤的微观结构组成	68
参考文献	69

第 4 章 煤自燃过程中的官能团变化及产热产物实验	71
4.1 煤低温氧化过程的官能团变化特性	71
4.1.1 程序升温流红外光谱测试	71
4.1.2 原位恒温流红外光谱测试	78
4.1.3 官能团变化特性分析	84
4.2 煤低温氧化过程的放热特性	88
4.2.1 煤氧化过程的热测试	88
4.2.2 初始放热温度	96
4.2.3 总放热量	98
4.2.4 放热量随温度的变化规律	101
4.2.5 煤在不同氧化阶段的放热量对比	102
4.2.6 活化能的微量热过程求解	105
4.3 煤低温氧化过程的气体产生规律	109
4.3.1 测试过程	109
4.3.2 CO 的产生与变化趋势	109
4.3.3 CO ₂ 的产生与变化趋势	110
4.3.4 C _x H _y 的产生与变化趋势	110
参考文献	113
第 5 章 煤结构中的基本单元及反应活性	114
5.1 煤官能团结构单元的划分	114
5.2 煤分子结构的组成单元	116
5.3 煤自燃研究的量子化学方法	119
5.3.1 量子力学基础	119
5.3.2 量子化学计算方法	122
5.3.3 煤官能团结构单元量子计算分析	127
5.4 煤官能团结构单元的量子化学分析	129
5.4.1 计算方法分析	129
5.4.2 氧气的量子化学分析	130
5.4.3 煤表面官能团结构单元的量子化学分析	131
5.4.4 煤表面官能团结构单元活性分析	173
参考文献	174
第 6 章 煤自燃过程的基元反应机理	175
6.1 煤自燃过程的反应类型分析	175
6.1.1 物理吸附	175
6.1.2 化学吸附及其缓慢氧化	176
6.2 官能团结构单元对氧气的吸附	177
6.2.1 煤氧吸附的分子振动特征	177
6.2.2 煤氧表面吸附态的量子化学研究	178

6.2.3 煤氧官能团结构单元吸附态的分子轨道及微扰能分析	182
6.3 煤的氧化反应过程	183
6.3.1 煤官能团结构单元的不同反应模式	184
6.3.2 煤官能团结构单元的反应过程	186
6.4 煤自燃过程的氧化动力学理论	211
6.4.1 煤自燃的氧化动力学模型建立	211
6.4.2 煤自燃的氧化动力学特性	216
6.4.3 煤自燃过程的氧化动力学分析	219
参考文献	223
第7章 煤自燃倾向性氧化动力学鉴定方法	225
7.1 煤自燃倾向性及其鉴定意义	225
7.2 现有的煤自燃倾向性鉴定方法	225
7.2.1 绝热氧化方法	225
7.2.2 CPT 法	228
7.2.3 高温活化能方法	229
7.2.4 色谱吸氧法	231
7.3 煤自燃倾向性氧化动力学鉴定方法	231
7.3.1 原理与思路	232
7.3.2 特征参数及评价指标	232
7.3.3 应用情况	239
参考文献	239
第8章 煤自然发火期氧化动力学确定方法	241
8.1 煤自然发火期及其确定的意义	241
8.2 现有的煤自然发火期的确定方法	241
8.2.1 统计比较法	241
8.2.2 类比法	242
8.2.3 实验室测定法	242
8.2.4 数学模型方法	242
8.2.5 综合法	243
8.2.6 对现有方法的评价	243
8.3 煤自然发火期的氧化动力学确定方法	244
8.3.1 基本原理	244
8.3.2 煤绝热氧化过程的时间度量方法	245
8.3.3 应用情况	251
参考文献	255
第9章 防治煤自燃的高效化学阻化剂	256
9.1 阻化剂防灭火原理	256
9.1.1 阻化剂基本类型及特点	256

9.1.2 阻化剂防灭火原理	257
9.2 高效绿色化学阻化剂及其特性	258
9.2.1 高效化学阻化剂阻化原理及组成	258
9.2.2 高效化学阻化剂的阻化效果实验	261
9.3 高效化学阻化剂阻化微观结构研究	265
9.4 高效阻化泡沫及应用	267
9.4.1 高效阻化泡沫组成及特性	268
9.4.2 高效阻化泡沫的现场应用	268
参考文献	270
第10章 全书总结	271
中英文对照表	276