

国家自然科学基金项目 (51674191、51504187、51704226) 资助
中国博士后科学基金项目 (2016M592819) 资助

陕北侏罗纪煤低温氧化 反应性及动力学基础研究

王凯 著

SHANBEI ZHULUOJIMEI
DIWEN YANGHUA
FANYINGXING JI
DONGLIXUE JICHU YANJIU

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

基金项目(51674191、51504187、51704226)资助
中国博士后科学基金项目(2016M592819)资助

陕北侏罗纪煤低温氧化 反应性及动力学基础研究

王 凯 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

我国陕北地区的侏罗纪煤层变质程度普遍较低,在开采过程中自燃危险性高。本书采用理论分析、实验研究和数学计算相结合的方法,系统研究了陕北侏罗纪煤的物理与化学基础特性,分析了低温氧化过程中热动力学特征和关键活性基团,从关键活性基团反应性角度对陕北侏罗纪煤低温氧化动力学过程进行了微观解释,对侏罗纪煤自燃防治新材料与新技术的研发具有一定的理论指导意义。

本书可供安全科学与工程、矿业工程等相关专业的高等院校、科研院所的师生和研究人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

陕北侏罗纪煤低温氧化反应性及动力学基础研究/

王凯著. —徐州:中国矿业大学出版社,2018.5

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3980 - 8

I. ①陕… II. ①王… III. ①侏罗纪—煤层—变质反应—动力学—研究—陕北地区 IV. ①P618.110.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 112574 号

书 名 陕北侏罗纪煤低温氧化反应性及动力学基础研究

著 者 王 凯

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)83885763 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 9 字数 181 千字

版次印次 2018 年 5 月第 1 版 2018 年 5 月第 1 次印刷

定 价 30.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

煤自燃是煤炭开采和利用过程中的重大灾害之一,不仅烧毁或冻结资源、威胁人员安全、污染大气、恶化生态环境,而且容易引发瓦斯或煤尘爆炸等重大次生灾害。我国陕北地区赋存的侏罗纪煤层埋藏较浅、变质程度较低,自燃危险性高,在开采过程中普遍存在氧化自燃现象,严重地影响了煤炭的安全高效开采,其自燃的微观机理及宏观特性参数亟待系统深入研究。

近年来,在国家自然科学基金项目“西北侏罗纪煤自燃反应模型及其热动力学基础研究”(51674191)、“促进高变质煤氧化自燃的热动力学导因基础研究”(51504187)、“氧化煤自燃性增强的微观特征及构效关系研究”(51704226)及中国博士后科学基金面上项目“陕北侏罗纪煤低温氧化反应性及热动力学基础研究”(2016M592819)等资助下,笔者采用理论分析、实验研究和数学计算相结合的方法,系统开展了陕北侏罗纪煤低温氧化反应微观机理及宏观特征的研究,微观上研究了煤表面活性基团在氧化过程中的动态分布特征,宏观上建立了陕北侏罗纪煤的热动力学模型,掌握了其自燃的动力学参数,通过数学分析确定出了煤低温氧化的关键活性基团,进一步揭示了煤自燃的实质,将煤自燃研究从宏观深入到了微观,为陕北侏罗纪煤自燃防治新材料和新技术研究提供了理论基础。

全书一共九章。第一章绪论,主要介绍我国侏罗纪煤炭资源分布特点、防治技术热点及发展趋势、煤自燃基本理论及陕北侏罗纪煤自燃相关研究现状;第二章采用工业分析仪、元素分析仪、物理化学吸附仪、X射线衍射仪、扫描电子显微镜和傅里叶红外光谱仪等实验手段,系统研究了陕北侏罗纪煤的煤质与元素组成、微晶结构、比表面积、孔径分布、微观形态及官能团分布特征,分析了物理化学结构与煤氧吸附特征对陕北侏罗纪煤自燃特性的影响规律;第三章利用热重与红外联用实验,研究了陕北侏罗纪煤氧化和热解过程的质量与气体产物变化,得到其低温氧化过程的阶段性特征,基于热分析动力学方法,计算了陕北侏罗纪煤低温氧化过程两个阶段的热动力学参数,建立了两个阶段的动力学模型;第四章采用差示扫描量热实验,研究了陕北侏罗纪煤氧化与热解过程的热效应变化,得到了低温氧化过程两个阶段的热效应特性,掌握了侏罗纪煤氧化过程吸热、放热速率特征;第五章采用原位漫反射傅里叶红外光谱仪,测试了陕北侏罗纪煤热解和氧化过程的主要官能团变化特征,确定了陕北侏罗纪煤低温氧化过程两个

阶段的活性基团及其变化规律;第六章基于数学分析方法,计算了陕北侏罗纪煤氧化过程活性基团与表观活化能变化的相关性,定量表征了不同活性基团对氧化过程的影响程度,确定了陕北侏罗纪煤样低温氧化过程两个阶段的关键活性基团,从关键活性基团反应性角度微观解释了陕北侏罗纪煤氧化动力学及热效应特性。

本书在撰写过程中,得到了邓军教授、文虎教授、张辛亥教授、罗振敏教授、刘向荣教授、翟小伟教授、张嫵妮副教授、王彩萍副教授等的帮助和指导;赵婧昱等博士、硕士研究生做了大量实验工作,付出了辛勤劳动,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外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,书中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

2018年1月

主要符号表

- A ——反应的表观指前因子；
 A_θ ——XRD 谱图衍射峰面积；
 C ——与吸附能力相关的常数；
 d_{hkl} ——煤结构中芳香层片的层间距；
 $dv(r)$ ——总孔容对孔径(半径)的微分；
 E ——反应的表观活化能；
 $f(\alpha)$ ——反应机理函数的微分形式；
 $G(\alpha)$ ——反应机理函数的积分形式；
 H ——XRD 谱图衍射峰高度；
 K_1, K_2 ——Scherrer 常数；
 k ——反应速率常数；
 L_a ——煤结构中芳香结构延展度；
 L_c ——煤结构中芳香结构堆砌高度；
 M_c ——煤结构中有效堆砌芳香片数；
 P ——煤化度；
 p ——压力；
 p_0 —— $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 下氮气的饱和蒸汽压；
 R ——通用气体常数；
 R_i ——关联度；
 T ——温度；
 t ——时间；
 V ——实验煤样表面实际吸附氮气的量；
 V_m ——实验煤样的单层氮气饱和吸附量；
 ω ——衍射峰宽度；
 $x_0(k)$ ——活性基团变化序列；
 x_c ——衍射峰中心位置 2θ 角度；
 $Y(k)$ ——活化能变化序列；
 y_0 ——XRD 谱图的基线位置；

α —— t 时刻煤质量变化的转化率；

β ——升温速率；

β_{002} ——煤结构 XRD 谱图中 002 衍射峰的半峰宽；

β_{100} ——煤结构 XRD 谱图中 100 衍射峰的半峰宽；

λ ——X 射线的波长；

θ_{002} ——002 衍射峰对应的布拉格角；

θ_{100} ——100 衍射峰对应的布拉格角；

$\xi_i(k)$ ——关联系数；

ρ ——分辨系数。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
第二节 煤自燃相关研究	4
第三节 本书技术体系	12
第二章 陕北侏罗纪煤物理与化学结构特征	14
第一节 煤质组成	14
第二节 微晶结构特征	16
第三节 比表面积及孔径分布	21
第四节 微观形态及孔隙分析	26
第五节 主要官能团分布特征	30
第六节 本章小结	33
第三章 陕北侏罗纪煤氧化动力学研究	35
第一节 TG-FTIR 联用实验方法	35
第二节 热重曲线特征	37
第三节 气体产物分析	42
第四节 分阶段的氧化动力学分析	49
第五节 本章小结	60
第四章 陕北侏罗纪煤低温氧化过程热效应研究	62
第一节 实验方法	62
第二节 热效应曲线特征	62
第三节 分阶段的低温氧化过程热效应	65
第四节 本章小结	68
第五章 陕北侏罗纪煤氧化反应性研究	70
第一节 原位红外光谱实验方法	70

第二节	主要变化官能团分析	72
第三节	分阶段的活性基团变化规律	75
第四节	本章小结	97
第六章	陕北侏罗纪煤氧化动力学与反应性的相关性研究	98
第一节	关联度分析理论	98
第二节	表观活化能与活性基团的相关性分析	100
第三节	关键活性基团分析	105
第四节	本章小结	107
参考文献		109
附录	陕北侏罗纪煤氧化动力学结果	114

第一章 绪 论

第一节 概 述

一、我国侏罗纪煤炭资源分布及开发趋势

1. 我国侏罗纪煤炭资源分布特征

煤炭作为我国现代化建设的主体能源和基础能源,在“十二五”规划期间占全国一次能源结构的 70%左右^[1],同时作为我国化工、建筑、电力等行业的重要原料之一,煤炭供应和安全事关我国现代化建设全局。

我国的含煤盆地较多,目前已预测的总储量位于世界前列,煤种较为齐全但地域分布不均,呈“西多东少,北富南贫”的特点,聚煤期较多且跨度较大,成煤时期具有地域性。根据第三次全国煤田预测数据显示,我国侏罗纪和石炭-二叠纪煤的总储量达到 75%以上,其中侏罗纪煤炭资源量最多,占已发现煤炭资源总量的 39.6%,其次为石炭-二叠纪,我国各主要聚煤期在所形成的资源数量方面的重要性,同全球性主要聚煤期的重要性是基本一致的。我国煤炭资源的自然分布相对比较集中,在全国形成了几个重要的煤炭分布地区。昆仑山—秦岭—大别山—一线以北的北方地区,已发现煤炭资源占全国的 90.3%(若不包括东北三省和内蒙古东部地区则为 77.4%),而北方地区的煤炭资源又主要集中在太行山—贺兰山之间的地区,占北方地区的 65%左右,形成了包括山西、陕西、宁夏、河南及内蒙古中南部的富煤地区(华北赋煤区的中部和西部)。新疆占北方地区已发现煤炭资源的 12.4%,为我国又一个重要的富煤地区(西北赋煤区的西部),秦岭—大别山—一线以南的南部地区,已发现煤炭资源只占全国的 9.6%,而其中的 90.4%集中在川、贵、云三省,形成以贵州西部、四川南部和云南东部为主的富煤地区(华南赋煤区的西部)。在东西分带上,大兴安岭—太行山—雪峰山—一线以西地区,已发现煤炭资源占全国的 89%,而该线以东仅占全国的 11%。

在垂深 2 000 m 以浅的预测煤炭资源中,侏罗纪煤所占比例达到 65.5%^[2],且主要分布于我国西部地区,其次为石炭-二叠纪煤,占 22.4%;南方晚二叠纪煤占 5.9%;白垩纪煤占 5.5%;古近纪和新近纪煤占 0.4%;晚三叠纪煤仅占

0.3%。垂深 1 000 m 以浅的预测煤炭资源中,侏罗纪煤占 62.9%;石炭-二叠纪煤占 15.8%;白垩纪煤占 11.4%;南方晚二叠纪煤占 8.5%;古近纪和新近纪煤占 0.7%;晚三叠纪煤占 0.6%。而垂深 600 m 以浅的预测煤炭资源量仍以侏罗纪煤为最多,以下依次为白垩纪、石炭-二叠纪、南方二叠纪、三叠纪、古近纪和新近纪。西部地区侏罗纪煤煤质优良,具有低灰、低硫、低磷等特点,我国 90% 的“优质煤”来源于西部侏罗纪煤^[3]。

陕西煤炭资源十分丰富,分布地区较广,约占全省总面积的四分之一,97 个县(市)中,67 个县(市)有煤炭资源,其中 47 个县(市)具备一定规模的煤炭生产能力。预测煤炭资源量 3 800 亿 t,居全国第四位;累计探测储量 1 700 亿 t,居全国第三位。秦岭以北有渭北石炭-二叠纪煤田、黄陵侏罗纪煤田、陕北侏罗纪煤田、陕北三叠纪煤田和陕北石炭-二叠纪煤田;秦岭以南有陕南煤田。按照地质年代及地域分布情况,陕西省主要煤炭资源可分为五大煤田,即陕北侏罗纪煤田、陕北石炭-二叠纪煤田、陕北石炭-三叠纪煤田、渭北石炭-二叠纪煤田和黄陵侏罗纪煤田,五大煤田的煤炭资源量占全省煤炭资源总量的 99.9% 以上。

其中,陕北地区侏罗纪煤田位于陕西府谷、神木、榆林、横山、靖边、定边一带,分布着榆神、榆横、神府三大矿区,煤炭资源量 2 216 亿 t,约占全省煤炭资源总量的 53.5%;累计探明储量为 1 388 亿 t,已利用 60 多亿吨,尚未利用 1 000 多亿吨,是世界八大煤田之一。此外,陕北黄陵地区也分布有黄陵侏罗纪煤田,煤炭资源量 230.5 亿 t,约占全省煤炭资源总量的 5.6%;探明储量 139.2 亿 t,已利用 45.9 亿 t,尚未利用 93.3 亿 t。煤种为长焰煤、不黏煤,具有特低灰、特低硫、特低磷、高发热量、高挥发分、高化学活性,即“三低三高”的特点,有“天然洁净煤”的称号,已被全国多个城市指定为城市环保专用煤。可广泛用于:① 动力用煤;② 气化用煤;③ 活性炭用煤;④ 低温干馏生产半焦;⑤ 高炉喷吹;等等。考虑到黄陵在地理位置上位于陕北的边界,同时也是主要的侏罗纪煤田,本书的研究将黄陵矿区作为陕北侏罗纪煤田进行研究。

2. 我国煤炭资源开发趋势

21 世纪以来,我国煤炭发展成就显著,供应能力急剧增长,能源结构相对优化,节能减排取得一定成效,科技进步迈出新步伐,国际合作取得新突破,有效保障了经济社会持续发展。当前,世界政治、经济格局深刻调整,能源供求关系深刻变化。我国煤炭资源利用约束日益加剧,生态环境问题突出,调整结构、提高能效和保障能源安全的压力进一步加大,煤炭能源发展面临一系列新问题和新的挑战。同时,受可再生能源、非常规油气和深海油气资源开发影响,煤炭资源清洁化利用要求更高。从现在到 2020 年,是我国全面建成小康社会的关键时期,是能源发展转型的重要战略机遇期,为贯彻落实党的十九大精神,推动能源生产和消费革命,打造中国能源升级版,必须加强全局谋划,今后一段时期我国能源

发展将明确总体方略和行动纲领,推动能源创新发展、安全发展、科学发展,煤炭消费比重将控制在 62% 以内,期间将重点建设晋北、晋中、晋东、神东、陕北、黄陇、宁东、鲁西、两淮、云贵、冀中、河南、内蒙古东部、新疆等 14 个亿吨级大型煤炭基地。到 2020 年,14 个基地产量将占全国的 95%,侏罗纪煤将得到重点开发。

我国经济增速放缓,结构调整加快,煤炭需求减弱,煤炭供需失衡矛盾日益突出。煤炭行业按照党中央、国务院关于化解产能严重过剩矛盾、节能减排、治理大气污染等工作要求,结合产业发展规律,以控总量、调结构、强管理、促改革为缓解当前煤炭行业困难的重要举措,以坚持规划引领、有序发展、优胜劣汰、强化监管为调控总量和优化布局的基本原则,进一步促进煤炭工业提质增效升级。根据国家能源局出台《关于调控煤炭总量优化产业布局的指导意见》(以下简称《意见》),对煤炭行业总量调控、优化布局、项目审批、产能管理、深化改革等工作提出一系列具体意见。根据《意见》,今后一段时期,东部地区原则上将不再新建煤矿项目;中部地区(含东北)将保持合理开发强度,按照“退一建一”模式,适度建设资源枯竭煤矿生产接续项目;西部地区将加大资源开发与生态环境保护统筹协调力度,重点围绕以电力外送为主的千万级大型煤电基地和现代煤化工项目用煤需要,在充分利用现有煤矿生产能力的前提下,新建配套煤矿项目。

在我国煤炭工业发展的“十三五”规划中,全国煤炭开发总体布局是压缩东部、限制中部和东北、优化西部^[4]。东部地区煤炭资源枯竭,开采条件复杂,生产成本低,逐步压缩生产规模;中部和东北地区现有开发强度大,接续资源多在深部,投资效益降低,从严控制接续煤矿建设;西部地区资源丰富,开采条件好,生态环境脆弱,加大资源开发与生态环境保护统筹协调力度,结合煤电和煤炭深加工项目用煤需要,配套建设一体化煤矿。“十二五”期间已对位于西部的陕北地区侏罗纪煤田进行了重点勘探和开发,如已规划开发的神东、黄陇等矿区。“十三五”规划期间,根据全国煤炭开发总体布局,将对陕北地区侏罗纪煤田继续重点开发。陕北侏罗纪煤田主要位于我国西部的鄂尔多斯盆地,区内分布有神府、榆神、黄陇等大型煤炭基地,主要含煤地层是侏罗系中下统延安组,呈煤层群形式赋存,煤层厚度大、储量丰富、品质优,并且埋藏较浅、地质构造简单、开采条件优越,已成为我国优质煤生产和出口的重要基地之一^[5]。

二、陕北侏罗纪煤层自然发火现状

随着经济的快速发展,煤炭开采量在逐年增加,煤矿安全问题也日益严峻,其中煤自然发火是威胁煤矿安全生产最为突出的问题之一。据统计,每年全国因为煤自燃直接和间接引起的煤炭资源损失量在 2 亿 t 左右,同时对地表和大气环境产生重大影响,自燃区域上覆地层被烧烤变质形成裂隙或塌陷成不毛之地,并直接威胁着周边动植物生长,并且自燃过程中向大气释放大量有害气体,

如 CO 、 CO_2 和 SO_2 等。而且,严重的煤自燃还会引起有毒有害气体超标,导致中毒事件甚至煤尘、瓦斯爆炸,进而造成严重的人员伤亡与财产损失事故。因此,煤炭自燃已在“中国 21 世纪议程”中被列为重大自然灾害类型之一。

陕北侏罗纪煤在为我国提供优质资源的同时,由于其聚集规律等原因,与东部的石炭-二叠纪煤相比,在物理化学性质上存在着较大差异,且现有的煤田地质学理论主要是基于对华北石炭-二叠纪煤的研究^[6]。从 20 世纪八九十年代开始,张泓、王双明等国内学者对我国侏罗纪煤的成煤地质条件、煤岩及煤质特征进行了研究和总结,得到了侏罗纪煤的富含惰性组、弱还原性以及变质程度总体较低等特点^[7-9]。氧化自燃性是煤的内在属性,煤的氧化自燃不但浪费了大量的资源,同时产生的有毒有害气体对环境造成了严重污染,对于煤矿安全生产也有极大的威胁,甚至会引起瓦斯或煤尘爆炸等次生灾害。在我国,煤火灾害强度总体呈西强东弱的态势,西部自燃程度较高的主要为早、中侏罗纪成煤时期的中、低变质煤层,且在煤火灾害发生的数量、规模以及煤炭损失量等方面均居首位^[10-11]。据统计,在我国历史上最早记录的自燃煤层是陕北神府侏罗纪煤田,其自燃始于早白垩世晚期,且煤自燃的规模较大,燃烧造成了煤层上覆岩层的“变质”,次生了地表沉陷、地下水破坏和土壤侵蚀等问题,进一步破坏了生态环境,由煤自燃及其相关次生灾害所引发的安全与环境问题,严重影响了煤炭工业的可持续发展以及生态环境的保护。

经过长期的研究表明,煤自燃过程中的反应性与煤的物理化学性质存在密切关系,自燃的发生和发展主要是由于煤分子结构中的活性基团与氧发生物理吸附、化学吸附和化学反应,反应产生的热效应导致了次生活性基团的产生与消耗,表现为宏观的动力学过程。因此,可以从活性基团的氧化反应性角度揭示煤自燃过程,而某些活性基团对煤低温氧化过程放热性的贡献较大,可能起到了促进煤自燃的关键性作用,称为低温氧化过程的关键活性基团,从关键活性基团的反应性角度可以进一步揭示煤自燃机理。考虑到侏罗纪煤与石炭-二叠纪煤的地质特征与成煤作用区别,加上前期对陕北侏罗纪煤与东部石炭-二叠纪煤氧化自燃性的对比研究^[12],陕北侏罗纪煤低温氧化过程具有一定的特点,而目前对不同地域及成煤时期煤自燃特性的系统性研究相对较少,因此有必要以陕北侏罗纪煤自燃过程为研究对象,进行系统性研究。

第二节 煤自燃相关研究

一、煤自燃理论

从 17 世纪开始煤自燃问题得到了世界上众多学者的广泛探索研究,截止到 20 世纪 90 年代,已经提出了多种煤自燃学说,主要包括黄铁矿导因学说、细菌

导因学说、酚基导因学说、电化作用学说、自由基作用学说、氢原子作用学说以及基团作用理论等^[13]。其中,由于煤氧复合作用学说阐明了煤自燃过程中的主导因素,即煤与氧反应放热,得到了国内外大多数学者的认同。

近些年,很多学者在煤氧复合作用学说的基础上,采用更多的方法和先进的实验技术手段对煤自燃机理做了进一步的研究,并从不同角度对煤自燃过程进行了解释,提出和发展了一些新的煤自燃理论。徐精彩等认为煤自燃是由于煤氧复合作用放出热量引起的,氧化放热是引起煤自发反应进而达到自然发火的根本原因之一,以自主研发的大型煤自然发火实验为基础,进行了大量的实验研究与现场应用,并基于此得出了煤氧化性和放热性的计算模型,提出了煤自燃危险区域判定理论^[14]。

王继仁、邓存宝^[15]结合了红外光谱实验与量子化学模拟方法,首先从微观角度实验测试了煤分子结构中不同官能团的变化规律,并模拟了煤结构中不同官能团与氧的物理吸附、化学吸附和化学反应过程,提出了煤微观结构与组分量质差异自燃理论。

陆伟等^[16]采用绝热氧化与红外光谱实验方法,研究了煤自燃过程中的动力学特性和煤中官能团的变化规律,得到了绝热氧化过程中活化能随着温度的增加而升高,且煤分子结构中不同官能团的氧化能力不同,参与氧化反应所需要的温度和活化能量不同,经过活化之后发生反应放出更多的热量,从而不断活化煤体内不同反应性的活性基团,并促使与氧气进一步发生反应放出热量,最终自发促进煤的自燃,据此于2007年提出了煤自燃逐步自活化反应理论。

李林、比米什(B. B. Beamish)等^[17]于2009年采用澳大利亚昆士兰大学的绝热实验装置对9个典型煤样进行了实验测试,得到了煤在绝热氧化过程中不同温度下的活化能变化曲线,发现煤的绝热氧化反应活化能随温度升高而逐渐降低,即温度越高,煤氧化反应需要的能量越小,煤越容易被活化,认为煤从被动氧化到自发氧化反应存在临界温度及相应的临界活化能,并分别定义为零活化能温度与零活化能,基于以上分析提出了煤自然活化反应机理。

王德明等^[18]于2014年以煤结构及其反应的复杂性为基础,综合分析了煤分子结构中活性基团种类、结构形式及其在反应中转化特性,构建了煤自燃过程中的活性结构单元,采用前线轨道理论和量子化学模拟计算了活性位点上的电子转移、完整反应路径、活化能及焓变,建立了煤自燃过程中的13个基元反应及其反应顺序和继发性关系,认为由于氧气的持续作用,致使煤中原生结构转化为碳自由基,并释放气体产物,整个过程为低活化能链式循环的动力学过程,并提出了煤氧化动力学理论。

邓军、文虎等^[19]在经过大量煤自燃实验及现场防灭火实践基础上,发展了煤氧复合综合作用学说,利用热分析、煤自燃程序升温及大型煤自然发火实验发

现了 8 个煤自燃特征温度及其对应的指标气体特征,掌握了煤氧复合过程中耗氧与放热等宏观特征参数,实现了煤自燃特性的定量表征,并率先采用量子化学理论,阐明了煤分子表面活性基团的氧化放热机制,从微观上揭示了煤氧复合机理,提出了煤自燃微观理论^[20]。

二、煤结构的研究

煤在热解、氧化自燃过程中,由于反应性不同,表现出宏观特性的差异,而反应性与其微观结构变化有着密切联系,因此,煤分子结构一直是煤科学领域的研究热点和重要的基础研究内容。目前,煤结构的研究方法主要有四种,即:化学方法、物理方法、物理化学方法和计算机辅助设计法^[21]。化学方法包括氧化、热解、传统的溶剂抽提和溶胀等,主要结合发生化学反应后的产物推断煤的结构;物理方法包括红外光谱、X 射线衍射、紫外-可见光谱、新兴的计算机断层扫描、核磁共振成像、电子显微镜等;物理化学方法主要是集合了化学法和物理法的优势,综合表征煤的综合结构;计算机辅助设计法是根据物理和化学研究方法所得到的煤结构信息,采用量子化学理论,通过计算机软件模拟构建相似的煤结构模型,并通过实验测试的结构特征及反应性等参数进行验证。综合采用以上方法,国内外众多学者测试和模拟得到了煤物理或者化学结构的各种参数,并从不同的角度对煤的结构进行了推断和假想,提出、构建了不同的用以表征煤平均化学结构、物理结构或者综合结构的模型^[22-23]。

在众多煤的结构模型中,在 20 世纪 60 年代以前克雷弗伦(D. W. Van Krevelen)提出的 Krevelen 模型^[24]认为煤中缩合芳环数平均为 9 个,最大部分为 11 个,在当时具有一定的代表性;温德(Wender)在 1957 年提出了威斯化学结构模型,该模型包含有高挥发分、低挥发分的烟煤、次烟煤、无烟煤以及褐煤等多种结构模型,从这些模型中最早发现了随着煤化程度的增加,煤结构中芳香环的缩合度增加,同时也伴随着侧链的减少,因此威斯化学结构模型到目前为止在煤化学界仍被认为是相对合理的结构模型;Fuchs 模型是德国富克斯(W. Fuchs)于 1957 年对 Krevelen 模型进行修改后得到的煤化学结构,该模型认为煤的分子结构以蜂窝状缩合芳香环为主体,在芳香环边缘上随机分布着以含氧官能团和侧链为主的基团;英国吉文(P. H. Given)在提出的 Given 模型^[25]中认为,在煤化程度较低的烟煤中,较大稠环芳香结构并不存在,低变质烟煤结构中主要以萘环结构为主,且萘环与萘环之间基本以氢化结构相互联结,并基于此构成了无序的三维空间大分子结构;与 Given 模型研究结果相近,美国怀泽(W. H. Wiser)也对变质程度较低的烟煤结构进行了描述,并提出了 Wiser 模型^[26],该模型认为较低变质程度的烟煤分子结构中包含着数量为 1~5 个不等环数的芳香结构,其中煤中氧、硫和氮元素主要以杂环或者侧链的形式存在,而芳香环

结构之间主要以 C_1-C_3 的脂肪烃桥键、醚键或者硫醚键等弱键连接,同时芳香环结构的边缘结构上连接有羟基、羰基和羧基等含氧官能团,与其他结构模型相比,该模型可以较为合理地对煤在液化和化学反应过程中的性质进行解释,也是比较全面、合理的煤化学结构模型;本田化学结构模型认为煤分子结构中的芳香结构主要以菲环为主,菲环结构之间存在较长的次甲基桥键联结,同时考虑了氧元素的存在形式为含氧官能团,且最早对煤中低分子化合物的存在形式进行了表述,同时对此进行了比较全面的解释,但对氮和硫元素的存在形式没有考虑。Shinn 模型^[27]也称煤的反应结构模型,该模型主要是根据煤在液化过程前两个阶段的产物提出来的,提出煤大分子结构的分子式可写为 $C_{661}H_{561}N_4O_{74}S_6$,同时认为煤大分子结构中存在杂原子,构建的模型中官能团和桥键的结果与实验测试也较为相符;基于分子力学、量子力学、分子动力学等理论,采用计算机辅助设计方法对构建的结构进行优化计算,得到了能量最低的煤大分子结构模型,如 Faulon 模型等,这些模型的提出均反映了不同学者在不同时期对煤化学结构的认识。

煤的物理结构主要是分析煤结构中有机分子之间的相互关系和作用方式。在目前得到的物理结构模型中,具有代表性的是 1954 年提出来的 Hirsch 模型,该模型是基于 X 射线衍射实验研究结果提出的,较为直观地反映了不同变质程度煤的物理结构区别;Riley 模型是基于沃伦(Warren)的研究结果提出的,主要适用于高碳物的分析;在现有的物理结构模型中,空间填充三维立体物理模型能较好地对烟煤的热解机理进行解释;交联模型则从交联键的角度对煤不能完全溶解的原因进行了解释;两相模型(即主-客模型)认为煤中有机物大分子多数以交联网状结构形式的固定相存在,而小分子则由于非共价键力的作用,基本以流动相的形式在大分子结构中存在,低变质程度煤中离子键和氢键在分子中存在较多,而变质程度较高的煤结构中则以 $\pi-\pi$ 电子相互作用和电荷转移力等作用力为主。缔合模型认为煤分子结构中存在连续分子量分布形式,芳香结构连接作用力主要是静电力,共价键的作用基本不存在,煤分子结构在这些力的作用下连接形成了联合体,在这个大的联合体中存在孔隙、裂隙以及其他有机物质。

结合化学与物理结构模型的建立,有些学者考虑了煤分子结构与分子间作用的构造,提出了煤分子结构的综合模型,主要代表性的有 Oberlin 模型和球(Sphere)模型^[28]。

三、煤氧化动力学的研究

煤氧化动力学的研究与一般化学动力学研究方法类似,主要在建立反应过程中的速率方程的基础上,通过测试反应过程中的物理量变化,计算反应动力学参数,主要包括反应速率、指前因子、活化能和反应级数等。目前,测算煤氧化动力学参数的实验方法较多,主要包括热分析实验、绝热氧化实验、程序升温实验

以及自然发火实验等,目前应用较多的为热分析动力学方法。热分析动力学方法种类较多,胡荣祖、M. V. Kōk 等^[29-30]国内外学者汇集分析了目前的热分析动力学理论,并对不同的热分析动力学方法进行了适用性分析。在众多的热分析动力学方法中,Ozawa 法等^[31]基于多升温速率下不同热分析曲线的同一转化率处进行动力学计算的方法(又称等转化率法),在不使用常用固体反应动力学模式函数情况下获得较为可靠的活化能值。在对多种动力学方法的比较中,国际热分析及量热学学会的动力学分会组织以及多国热分析工作者认为:复杂物在不同热反应过程中,实验条件如果不同,得到的动力学参数也有可能是不同的;同时,单一扫描速率法在进行动力学计算时,其动力学结果往往不能单独用以反映复杂固态反应的本质。在目前针对煤的氧化燃烧反应过程研究应用较多的动力学方法中,以 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法、Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 法为代表的多重扫描速率法,可以采用几条不同升温速率下的 TG 或者 DSC 曲线在不同转化率下进行动力学计算,根据升温速率与转化率的关系,得到不同温度下的动力学参数变化规律。

安妮塔(P. D. Anita)等^[32]在进行煤气化过程的动力学计算时认为存在补偿效应,煤在不同升温速率的实验条件下,得到的 $\log A$ 与 E 的关系均为直线,且拟合得到的 a 和 b 都是常数。在波兰,煤自燃倾向性鉴定的国家标准是采用氧化速度和活化能法,此鉴定法与煤种无关,而与氧化反应速率相联系,能够较为科学合理地判定煤的自燃性。舒新前等^[33]在国内较早地采用热重实验方法研究了神府烟煤和汝箕沟无烟煤氧化自燃的动力学过程,并认为煤在低温氧化过程中的动力学计算是遵从阿仑尼乌斯定律的。刘剑等^[34]通过对煤氧化过程中动力学理论研究,采用热分析方法测试了煤从常温到燃点之间的氧化热解过程,并借助化学动力学理论分析计算求得了该过程的活化能值,并利用活化能对该过程进行了解释。任如意等利用热重实验方法对煤在程序升温过程中的活化能进行了分析,得到了基于升温全过程和不同温度范围内的动力学参数。

在现行的煤自燃倾向性鉴定方法中,活化能成了一种新的鉴定指标,相比较其他方法更具有科学性。仲晓星采用氧化动力学方法鉴定煤自燃倾向性,并形成了国家标准。何启林、王德明、余明高等^[35-36]在煤的低温氧化与自燃过程的实验及模拟研究中,采用了 Coats-Redfern 积分法和 Freeman-Carroll 微分法基于单升温速率的动力学方法进行了动力学计算,并通过对比积分法与微分法的结果,结合常用的固体反应机理函数,得到了实验煤样氧化过程中的最概然机理函数。朱红青等^[37]基于非等温热重实验方法,采用 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下进行 8 个煤样的升温实验,分析计算了反应动力学参数,并与实验煤样的工业分析参数进行对比分析,得到了动力学参数与工业分析参数的关系。

除了采用热分析方法进行动力学计算外,国内外许多学者采用了其他方法