

国家自然科学基金项目(51404195)资助

煤自燃一氧化碳生成理论及 安全临界指标应用

*Application of Safety Critical Indicator and Production Theory of
Carbon Monoxide for Coal Spontaneous Combustion*

翟小伟 著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

基金项目(51404195)资助

煤自燃一氧化碳生成理论及 安全临界指标应用

翟小伟 著

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书内容紧紧围绕煤自燃机理,以侏罗纪开采煤层煤低温氧化过程为研究对象,分析煤低温氧化过程中一氧化碳气体产生的微观机理,并详细介绍了温度、氧气浓度、粒径以及细菌等因素对一氧化碳生成及转化的影响规律。基于现场观测数据,分析工作面回风隅角一氧化碳气体变化和风量、推进速度等的相关性,结合采空区煤自燃“三带”分布规律,建立工作面回风隅角一氧化碳安全指标的计算模型,通过数值模拟结果与模型计算结果进行对比,分析了模型的可靠性,利用该模型对多个工作面回风隅角一氧化碳的安全临界指标值进行计算,与现场观测结果高度吻合。并针对实际工作面一氧化碳超限灾害,提出了有针对性的治理方案、设计思路和应用案例。

本书可作为矿井安全和火灾防治研究人员、煤矿工程技术人员的参考书,也可作为高等院校采矿工程、安全工程专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

煤自燃一氧化碳生成理论及安全临界指标应用/
翟小伟著. —徐州:中国矿业大学出版社,2017.9
ISBN 978 - 7 - 5646 - 3688 - 3

I. ①煤… II. ①翟… III. ①煤炭自燃——一氧化碳—
研究 IV. ①TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 215189 号

书 名 煤自燃一氧化碳生成理论及安全临界指标应用
著 者 翟小伟
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 10.5 字数 212 千字
版次印次 2017 年 9 月第 1 版 2017 年 9 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

我国大部分开采煤层属于易自燃和自燃煤层。在高产高效矿井正常开采过程中,由于开采强度大、煤层易氧化等原因,工作面回风隅角常伴有一氧化碳积聚超限现象,干扰煤自燃预测预报,影响矿井安全生产。一氧化碳产生机理、积聚规律及控制一直是矿井自燃灾害防治的关键科学问题。本书以侏罗纪开采的易自燃煤层为研究对象,围绕一氧化碳产生的微观动力学、积聚规律、安全指标和防控方法开展研究,为采空区煤自燃的早期预报和二氧化碳超限治理提供依据。

在理论的研究过程中,主要以宁夏煤业集团下属开采的侏罗纪易自燃煤层为研究对象,针对正常开采期间一氧化碳气体异常的问题开展了长期的研究工作,从2006年开始就相继进行煤自然发火实验、现场观测以及煤自燃灾害的预防控制工作。采用煤自燃程序升温实验装置,测试煤样在不同氧气浓度下的氧化规律,得出了不同氧气浓度下CO的产生规律,建立了程序升温过程温度和CO产生的定量函数关系,发现了低温阶段CO生成的三个过程。采用自主研发的细菌对CO消失影响规律的实验装置,分析空气灭菌前后、煤样灭菌前后以及灭菌水分等条件下密闭空间内煤样中CO、CO₂气体变化规律,证明细菌的存在会对一氧化碳的消失起到一定的作用,同时推断出细菌对一氧化碳消失的影响机理。利用煤自然发火实验,测试了灵武、鸳鸯湖及马家滩三个矿区20多个煤样自然升温过程中一氧化碳产生相关特性参数、极限参数。通过对10个典型工作面采空区气体进行观测、理论分析,得到了采空区CO、O₂与采空区深度的相互影响规律。通过对回风隅角一氧化碳与配风量、推进速度和回采率等因素的灰色关联分析,得出各因素对该气体浓度影响的关联度;建立了采空区一氧化碳产生和积聚的控制方程,利用Fluent软件,模拟得出了正常生产条件下该气体在采空区的积聚规律;创立了工作面回风隅角一氧化碳浓度安全临界指标的计算模型,并针对灵武、鸳鸯湖及马家滩三个矿区的大采高、综放工作面及综采工作面等不同典型工作面的实际开采条件,计算出了工作面回风隅角一氧化碳浓度的安全指标,为工作面自然发火的早期预报提供了依据,有效指导了工作面的安全生产。并依据主要开采煤层一氧化碳的生成及积聚规律,结合工作面开采条件,提出了适应于工作面开采煤层一氧化碳超限的控制方法,在工作面回收撤

面期间采空区一氧化碳超限事故控制中进行了成功应用,保证了工作面的安全顺利启封。在此基础上形成了一套完整的预测、预报、预防和应急体系。

煤自燃一氧化碳生成理论及安全指标应用技术体系形成过程经历十余年的现场观测、实验室测试和理论分析,特别感谢宁夏煤业集团总工程师周光华,教授级高工李玉民(原宁夏煤业集团副总工程师),生产技术部总经理冯茂龙、副经理马灵军、主管康希武和徐宁武,科技发展部总经理刘铜强、主管朱海鱼。同时也得到了羊场湾煤矿通风副总工程师郝军、景巨栋,原灵新煤矿总工程师杨国林、通风副总工程师杨春林,原枣泉煤矿总工程师陈志中、副总工程师刘明星、科长余行贤,梅花井煤矿总工程师李小龙、通风副总工程师冯自宇,红柳煤矿总工程师李逵,石槽村煤矿总工程师蒋学明等同志的辛勤劳动和帮助,在此表示感谢。

西安科技大学邓军教授、文虎教授及防灭火团队在项目实施过程中的全程指导,项目现场观测和实验数据经历前后十余年的积累,参与的师生人数超过20余人,包括已经留校成为同事的王凯博士、刘文永工程师、王亚超工程师,曾经的硕士生蒋志刚、高志才、师吉林、姜华、夏海斌、吴康华、周洋、程斌、杨一帆、杨世萧、王炜罡、吴世博以及马腾等都付出了辛勤的劳动,进行了大量的实验和现场观测工作。硕士生吴世博、王博等在书稿的完成过程中进行了大量的文字校对和整理工作。在此一并向他们致以最诚挚的感谢。

在成果认定和应用推广过程中,张铁岗院士、崔洪义教授级高工(原兖州矿业集团副总工程师)、肖蕾教授级高工(宁夏煤矿安全监察局局长)等对课题的研究意义给予肯定,也对研究方向的确立、研究成果的推广和应用领域提出了宝贵的意见,在此表示衷心的感谢。

回顾整个理论基础的研究和现场应用的系统过程,是在前辈的研究基础上、老一辈学者的指导下以及团队之间的相互鼓励 and 帮助下才得以完成,心中充满了感激、感动和感谢。该书的完成是对本人前期大量工作的总结和提炼,也是对自己的一种鞭策和提高,不敢以此为资本,只是作为一种对现场的认识和感知拿出来和同行共同讨论。

笔者水平所限,加之煤自燃一氧化碳生成影响因素复杂多样,该理论及安全指标体系尚不完善,虽完成此书,但笔者仍心存忐忑,唯恐书中谬误太多,敬请读者批评指正。

著者

2017年5月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 煤自燃学说	2
第二节 煤低温氧化机理	4
第三节 煤氧化生成一氧化碳动力学过程	8
第四节 采空区气体运移规律	12
第五节 煤层一氧化碳来源	14
本章小结	16
第二章 煤低温氧化一氧化碳产生规律	18
第一节 煤低温氧化实验	18
第二节 温度对一氧化碳生成的影响	20
第三节 氧气浓度对一氧化碳生成的影响	28
第四节 粒径对一氧化碳生成的影响	34
第五节 细菌对一氧化碳转化的影响	38
第六节 煤自然氧化一氧化碳生成影响参数	46
本章小结	57
第三章 采空区一氧化碳气体分布及积聚规律	59
第一节 采空区一氧化碳分布规律	59
第二节 工作面一氧化碳分布影响因素	66
第三节 工作面不同位置一氧化碳变化规律	71
第四节 采空区一氧化碳积聚规律	74
本章小结	82
第四章 工作面回风隅角一氧化碳浓度安全指标计算	83
第一节 回风隅角一氧化碳浓度安全指标计算模型	83
第二节 计算模型相关参数	87
第三节 典型工作面一氧化碳安全指标计算案例	97

本章小结	103
第五章 采空区一氧化碳超限防控方法与应用	104
第一节 采空区一氧化碳防控难点及技术思路	104
第二节 采空区一氧化碳防控方法	106
第三节 应用案例	114
本章小结	130
附录	131
附录一 煤样自然发火实验测算参数汇总表	131
附表二 不同浮煤厚度与不同煤温时的下限氧浓度	141
附表三 不同浮煤厚度与不同煤温的上限漏风强度	146
附录四 不同温度和不同漏风强度的极限浮煤厚度	151
参考文献	156

第一章 绪 论

煤炭作为我国的第一能源,长期以来在我国国民经济发展中占有非常重要的战略地位。我国有 70% 的矿井有煤自然发火隐患,在矿井火灾中 90% 以上为煤层自燃火灾^[1],造成了严重的煤炭资源损失和安全隐患。中国政府在《21 世纪议程》中将煤自燃列为重大自然灾害类型之一,为了有效地对煤层自燃火灾进行预防和控制,《国家安全生产科技发展规划煤矿领域研究报告(2004—2010)》^[2]将煤自然发火热物理特性、采空区自燃火灾连续监测与控制技术等内容列为重点攻克内容。煤自燃火灾主要是由煤氧化放出热量,在一定环境条件下热量积聚导致煤体升温而引起的。煤在临界温度以下时所表现出的自燃特性很不明显,但在煤温超过临界温度后,表现出来的自燃特性较明显。CO 气体由于其敏感性和易检测性,常被用来进行煤自燃早期预测和预报。但是由于开采技术、开采装备、煤层性质及地质条件的不同,影响着煤层自燃火灾早期预测预报指标的确定,如扎赉诺尔矿务局西山矿南斜井在开采四、煤层^[3-4]、大雁二矿在开采 30# 煤层^[5]、开滦集团的东欢坨煤矿在开采 8# 煤层^[6]、大水头煤矿^[7]以及宁煤灵武矿区开采 2# 煤层^[8]期间,都出现了回风隅角 CO 气体浓度严重超过《煤矿安全规程》规定值的现象,根据煤矿现场第一手材料,近两年来在陕北矿区也出现了类似的灾害现象,但无相关文献。大量的开采现场经验说明,工作面开采过程中 CO 气体的异常涌出,给矿井生产、职工生命安全带来极大的危害,如 2006 年陕西省宜君县某煤矿和 2008 年榆林市某煤矿都发生过 CO 气体异常涌出造成人员伤亡的事故。同时由于 CO 气体异常涌出,为井下煤自燃危险程度和区域的判断造成了极大的干扰,不能准确地对灾害进行预测预报,从而错失预防和控制煤自燃灾害的最佳时机,甚至诱发更大的矿井灾害,造成严重的经济损失。

我国西部宁夏多数矿区主要开采煤层回风隅角 CO 气体浓度经常超限,是该类事故的典型案例发生点之一,该矿区煤层极易自燃,煤层实际最短自然发火期为 23 d。多年以来在各煤层开采过程中,多数矿井都发生过煤层自然发火,80% 以上的工作面回风隅角出现 CO 气体浓度超限事故,正常推进期间回风隅角最高 CO 气体浓度能够达到 0.03% 左右,由于对 CO 产生机理及自燃威胁程度掌握不清,2005 年,国家煤矿专家组在灵武矿区“会诊”时,特别提出:建立煤

层自然发火预测预报指标体系；开展课题研究，精确分析工作面回风隅角 CO 气体超限的原因；通过监测系统提供的气体数据，选取并确定灵敏度高、方便灵活的指标性气体参数。

该书以宁夏宁东主要矿区的开采煤层为研究对象，初步建立了工作面煤自燃—氧化碳生成理论，并成功地应用安全临界指标指导了现场生产。

第一节 煤自燃学说

煤层自燃是比较普遍的自然现象，关于煤炭自燃起因和过程人们在 17 世纪就开始了探索和研究，但迄今仍然未能得到圆满的解决。各国学者发表了多种学说以解释煤炭自燃的起因，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，它们都有一定的理论基础或实验根据，能够解释一定现象，其中煤氧复合作用学说得到了大多数学者的认同。

一、黄铁矿导因学说

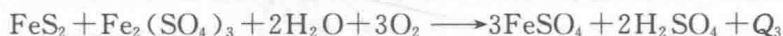
该学说最早由英国人 (Plolt 和 Berzelius) 于 17 世纪提出，是第一个试图解答煤自燃现象的学说。它认为煤的自燃是由于煤层中的黄铁矿 (FeS_2) 与空气中的水分和氧相互作用放出热量而引起的，其化学反应过程推断如下：



硫酸亚铁 (FeSO_4) 在潮湿的环境中，可被氧化生成硫酸铁 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]，其化学反应如下式：



硫酸铁 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] 在潮湿的环境中作为氧化剂又可和黄铁矿发生反应：



以上化学反应均为放热反应 (Q_1 、 Q_2 、 Q_3 分别代表各反应释放的热量)。另外，黄铁矿在井下潮湿的环境里会被氧化产生 SO_2 、 CO_2 、 CO 、 H_2S 等气体的反应，也都是放热反应。因此在蓄热条件较好时，这些热量将使煤体升温达到煤氧化反应所需温度，导致煤的自热与自燃。黄铁矿另一促使煤体氧化的物理作用是：当其自身氧化时，体积增大，对煤体产生胀裂作用，使得煤体裂隙扩大、增多，与空气的接触面积增加，导致氧气更多地渗入。此外，硫的着火点温度低，在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右，易于自燃^[9]； FeS_2 产生的 H_2SO_4 使煤体处于酸性环境中，亦能促进煤的氧化自燃。

黄铁矿学说曾在 19 世纪下半叶广为流传，但实践证明，大多数的煤层自燃是在完全不含或极少含有黄铁矿的情况下发生的。该学说无法对此现象作出解释，具有一定的局限性。

二、细菌导因学说

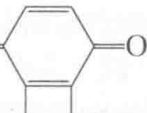

该学说是由英国人帕特尔(M. C. Potter)于1927年提出,他认为在细菌的作用下,煤体发酵时放出的热量对煤的自燃起了决定性的作用。后来(1934年)有学者认为煤的自燃是细菌与黄铁矿共同作用的结果。1951年波兰学者杜博依斯(R. Dubois)等在考察泥煤的自热与自燃时指出:当微生物极度增长时,通常伴有放热的生化反应过程。30℃以下是亲氧的真菌和放线菌起主导作用(使泥煤的自热提高到60~70℃是由于放线菌作用的结果);60~65℃时,亲氧真菌死亡,嗜热细菌开始发展;72~75℃时,所有的生化过程均遭到破坏。

为考察细菌作用学说的可靠性,英国学者温米尔(T. F. Winmill)与格瑞哈姆(J. J. Graham)曾将具有强自燃性的煤置于100℃真空器里长达20h,在此条件下,所有细菌都已死亡,然而煤的自燃性并未减弱。细菌作用学说仅这一点就无法作出解释,未能得到广泛承认。

三、酚基作用学说

1940年苏联学者特龙诺夫(Б. В. Троинов)提出:煤的自热是由于煤体内不饱和的酚基化合物强烈地吸附空气中的氧,同时放出一定的热量所致。该学说的依据是:在对各种煤体中的有机化合物进行实验后,发现煤体中的酚基类最易被氧化,其不仅在纯氧中可被氧化,而且亦可与其他氧化剂发生反应。故特龙诺夫认为:正是煤体中的酚基类化合物与空气中的氧作用而导致了煤的自燃。根据

该学说,煤分子中的芳香结构则首先被氧化生成酚基() ,再经过醌

基()后,发生芳香环破裂,生成羧基()。但理论上

芳香结构氧化成酚基需要较激烈的反应条件,如程序升温、化学氧化剂等,这就使得反应的中间产物和最终产物在成分和数量上都可能与实际有较大的偏移。因此,酚基导因作用是引起煤自燃的主要观点尚有待进一步探讨。

四、煤氧复合作用学说

煤自燃的最终参与物主要是煤和氧,煤对氧的吸附和氧化反应已经实验考察得到证实,因此,煤氧复合是煤自燃最普遍的规律。1870年瑞克特(H. Rachtan)经实验得出:一昼夜里每克煤的吸氧量为0.1~0.5 mL,而褐煤为0.12 mL;1945年姜内斯(E. R. Jones)提出常温下每克烟煤在空气中的吸氧量可达0.4 mL,该结果与1941年美国学者约荷(G. R. Yohe)对美国伊利诺伊煤田的煤样实验结果相近。20世纪60年代抚顺煤研所通过大量煤样分析,确定了100 g煤

样在 30 °C 的条件下经 96 h 吸氧量小于 200 mL 时属于不自燃的煤;超过 300 mL 时属于易自燃的煤。这也说明,在低温时,煤的吸氧量愈大,愈易自燃。1951 年苏联学者维索沃夫斯基(В. С. Висоловский)等提出:煤的自燃正是氧化过程自身加速的最后阶段,但并非任何一种煤的氧化都能导致自燃,只有在稳定、低温、绝热条件下,氧化过程的自身加速才能导致自燃。这种氧化反应的特点是分子发生的基链反应:即每一个参加反应的团粒或者说在链上的原子团首先产生一个或多个新的活化团粒(活化链),然后又引起相邻团粒活化并参加反应。这个过程在低温条件下,从开始要持续进行一段时间,即通常所称的“煤的自燃潜伏期”。他们通过实验还发现,低温氧化后的烟煤的着火点降低,活化度提高,易于点燃。低温氧化过程的持续发展使得反应过程的自身加速作用增大,若最终生成的热量不能及时散发,就会引起自热阶段的开始。

煤氧复合作用学说得到大多数学者的赞同,因为煤自燃的主要参与物一个是煤,一个是氧,煤对氧的吸附是经实验考察得到完全证实的。表面的吸附即所谓的物理吸附虽然产生的热量微不足道,然而化学吸附以及与其相伴随的煤与氧的化学反应则可以放出相当多的热量。事实上,上述解释煤自燃的各种学说,都涉及煤与氧作用并放出热量的问题,如上述酚基作用学说的实质就是煤与氧的作用放出热量而引起煤自然升温的问题。另外,水对煤的润湿热、煤分子的水解热、煤中含硫矿物质的水解热、煤中细菌作用放出热等,对煤体自燃都有一定的贡献。

第二节 煤低温氧化机理

自燃是煤氧化引起温度升高的结果,因此许多研究都采用可控制条件开展煤的氧化实验,研究煤在不同温度下氧化过程中的质量变化、能量变化、热量变化、产生的小分子气体的变化以及煤结构的变化等,以此分析煤的自燃特性。

一、煤低温氧化过程中的热量和质量变化

煤在低温氧化前后,煤体的热量、质量及能量等微观特性参数都会发生一定的变化,因此研究氧化过程中热量、质量变化是研究煤低温氧化机理的主要途径。目前研究实验装置主要有热重分析(TG/TGA)、差示扫描量热分析(DSC)和差热分析(DTA)等仪器,或者将多种仪器进行连接使用。

TG 和 DSC 实验分别通过研究煤氧化过程中的质量变化和能量变化分析其自燃性。例如,斯里尼瓦桑·克里希纳斯瓦米(Srinivasan Krishnaswamy)等^[10]利用固定床等温反应器研究煤的氧化过程;陈勤妹等^[11]采用热分析联同技术,在 TG—DTA—T—DTG 及 DTA—T—EGD—GC 两套热分析装置上,测定了 5 种粉煤在程序升温整个燃烧过程中的热特性曲线,分析氧化增重、表观活

化能、着火温度、燃烧最大失重速率、可燃性指数及燃烧逸气浓度组分等的变化规律;D. Vamvuka、E. T. Wood Burn 等^[12]结合 Whitwick 煤的热重分析数据提出了一种单个直径 30 μm 的球形颗粒燃烧的、建立在一系列描述反应速度和传质、传热过程基础上的数学模型,该模型通过数值求解,确定了颗粒表面的反应机理及燃烧机理,揭示挥发分的气相燃烧和碳氧及碳与氢等在固体内的多种反应平行进行规律。Pilar Garcia 等^[13]用 DSC 方法研究煤的自燃倾向性,发现煤在低温下初始氧化的变化非常小,但该阶段的氧化对自燃过程影响非常大。自燃过程的绝热实验是把煤自燃看作绝热自热过程,研究该过程的温度、气体浓度等变化规律,分析煤的自燃性。L. P. Wiktorsson、W. Wanzl 等^[14]利用热重分析(TG)和差示扫描热(DSC)测量关键分解温度和热能所产生的化学反应。实验测试中传热现象更侧重于对煤氧化化学反应的研究,A. H. Clemens 等^[15]采用等温差热分析法和原位程序控温漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)研究了 6 种干燥煤样在空气或氧气流中的化学和热反应。结果表明放热性可以揭示煤的自燃倾向性。第一个由 DRIFTS 检测到的产物信息是羰基伸缩振动,主要是羧酸和醛等官能团,并在静态的氧气/氩气覆盖下进行氧化实验,5 h 后进行气体和温度分析,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 时发现了 CO,其产率随温度升高而增加,据此提出了一种反应机理。R. R. Martin 等^[16]用次级离子质谱法(SIMS)和 X 射线光电子能谱分析(XPS)研究了在低温氧化过程中煤表面的氧分布。舒新前^[17]应用热分析方法,研究了煤自燃发生及发展规律,得出了煤自燃是一个分阶段进行的氧化放热过程的结论。根据 DT 曲线及 TG 曲线,得出了煤自燃的特征温度参数及质量变化参数。彭本信^[18]采用国产 4.1 型精密热分析天平和日本产 DSC-8230B 型差热扫描量热计,对我国 8 个煤种的 70 个煤样进行了 TG、DT、DSC 实验、热分析和热分析-红外光谱实验,查清了变质程度浅的煤容易自燃的主要原因是空气氧化放热量大于变质程度深的煤的氧化放热量,提出 CO 为最好的煤矿自然发火标志气体的观点,首次用热量法测定煤的自燃倾向性。张嫵妮、肖昉等^[19-20]采用 TGA 研究了不同粒径、升温速度等对煤自燃的影响因素,并根据不同的失重速率拐点研究了煤低温氧化过程中的特征温度。

二、煤程序升温实验

目前程序升温实验成为研究煤自燃特性的最主要手段之一,程序升温氧化实验多用在煤自燃标志气体测定、自燃影响因素的研究等方面。徐精彩、张辛亥等^[21-23]应用程序升温实验分析不同温度下煤的耗氧速度、CO 和 CO₂ 产生速率等参数,这种方法能够概算出煤氧化特性,同时在程序升温的实验基础上,研究了煤氧复合速率变化规律;邓军等^[24]利用程序升温实验研究了不同氧气浓度条件下不同煤样的耗氧特性;Y. S. Nugrohol 等^[25]在一个体积为 125 cm^3 的金属网制的反应器里,实验研究了不同粒度煤样低温氧化过程,发现煤的粒度和比表

面积对煤氧化的表观活化能和指前因子有重要影响;Fanor Mondragón 等^[26]实验研究了在不同温度下的煤早期氧化过程;Wang Haihui 等^[27]将粒径小于 853 μm 的烟煤放在 60~90 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的等温流动反应器中研究了其氧化过程中的稳定状态 CO_2 和 CO 浓度,开始时 CO_2 和 CO 产率的比例比较高,说明稳态时的这一比例与温度有关,与煤的粒径和氧化剂中的氧浓度无关,提出 CO 是直接燃尽反应及稳定的含氧络合物的观点。

三、大型煤自然发火模拟实验

1980 年 J. B. Stott^[28]在美国矿业局建立了长 5 m、直径 0.6 m 的垂直实验台;1991 年在 J. B. Stott 的指导下 X. D. Cheng^[29-30]等在新西兰设计建造了长 2 m、直径 0.3 m、装煤量 110 kg 的一维自燃实验装置;1995 年 A. S. Areif 等^[31]根据 X. D. Cheng 的实验装置,在澳大利亚昆士兰大学建立了长 2 m、直径 0.2 m、装煤量 60 kg 的煤自燃实验台。1997 年 D. Cliff、A. Bennet 和 A. Galvin^[32]在澳大利亚昆士兰采矿安全测试与研究中心(SIMTARS)建立了装煤量 16 t 的实验台;B. B. Beamish 等^[33-34]于 2002 年对该实验台进行了完善和升级,大大缩短了实验时间(10 d),通过实验研究可以获取水分对煤影响的关键对应点,实验炉的最高温度在 250 $^{\circ}\text{C}$ 。1988~1996 年徐精彩、邓军等^[35-36]模拟现场实际条件,相继设计和建造了装煤量 1.0 t、1.5 t 及 15 t 的大型煤自然发火实验台,这些实验台模拟煤的自然发火过程,可准确测定煤的最短实验自然发火期(精确到天)、自燃过程中不同温度下耗氧速率、气体产生率及氧化放热强度等煤自燃参数,以此为基础,对生产工作面松散煤体的自燃危险程度做出预测,进而进行预报和预防。

煤的实验自然发火期是指一定量的煤样装在自然发火实验台中,在有利于自燃的标准实验条件下供风氧化,煤温自某一起始温度自然氧化升温到着火点的时间。大量研究表明,特定的煤样以特定温度为起始温度时的实验自然发火期是一个常数,不同温度下的氧化放热强度序列值也是确定的量。但煤在矿井自然环境中的实际自然发火期和氧化放热强度等参数因环境条件变化而异。徐精彩^[21]提出了根据实验自然发火期与实验放热强度测算煤实际自燃过程中放热强度的理论和方法,从而能够预测煤的实际自燃过程。该理论在全国多个矿井应用,其预测结果与实际吻合良好。

四、基于量子化学的微观机理

位爱竹^[37]利用自由基原理分析了链传递过程中 CO 的生成过程,醛基自由基分解可产生 CO 气体。王继仁等^[38]采用密度泛函 B3LYP 法,在 B3LYP/6-311G 基组水平上研究煤与氧发生自燃反应生成水和 CO 的反应体系,计算结果表明,煤自燃生成 CO 的反应是氧分子攻击苯环侧链上丙基末端的碳原子,使丙基生成带醛的基团($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{H}$)和水,而带醛的基团继续分解生成

CO。戚绪尧^[39]提出煤自然氧化过程分为三个序列,在每个反应序列中都会产生 CO 气体,包括直接氧化、吸附氧化以及分解过程中都会产生 CO。石婷、邓军等^[40]利用密度泛函 DFT/6-31G 理论计算获得了煤活性基团的活泼性次序,得出了煤自燃初期的反应机理主要是氧分子先进攻煤分子中的活性基团,产生活泼性很高的中间体,然后中间体进一步反应得到 H₂O 或 CO₂ 及其他反应产物,由于在计算结果中没有产物 CO 的生成,则认为 CO 可能是后续反应的产物。

五、基于自由基煤自然氧化微观机理

李增华^[41]于 1996 年提出了煤自燃的自由基作用学说,该学说认为煤是一种有机大分子物质,由于破碎等原因在煤表面存在大量自由基,为煤自然氧化创造了条件,引发煤的自燃。该学说很快被国内学者所接受,戴广龙^[42]直接测定了褐煤、气煤、气肥煤和无烟煤从常温到 200 ℃ 的 ESR 波谱,得出煤氧化的难易程度取决于煤氧化后自由基浓度的相对增加率而不是原煤中自由基浓度。张代均等^[43]应用 ESR 技术对一系列变质程度不同的煤进行实验研究,探讨了煤中自由基的起源、性质和数量的变化。J. Kudynska 等^[44]用 ESR 技术分析了高挥发分烟煤的低温氧化动力学特性,证明氧气和水的存在对煤自燃起了重要作用。此外,张群、冯士安、唐修义、刘国根、郭德勇、张玉贵、张蓬洲等^[45-49]也从不同角度研究了煤的 ESR 波谱,以上研究都证明煤中存在大量自由基。B. Taraba^[50]在长壁综采工作面观察到刚采下煤堆中 CO 浓度增加,这一现象用自由基反应机理能够做出合理的解释,认为采煤机割煤过程中造成了煤中共价键的断裂,生成大量自由基,并立即与空气中的氧气反应,再经过一系列自由基反应,在很短的时间内生成了 CO。

综上所述,目前国内外关于煤低温氧化机理的研究手段和方法较多,主要根据煤低温氧化研究的程度和目的进行选择。在煤的微观机理和动力学过程研究中,主要是通过精密仪器测试煤样氧化前后质量、能量以及热量等参数,通过分析以上参数的变化规律及函数,从而推断反应过程中煤分子结构的变化等;程序升温实验主要是采用对煤样进行不同程度的被动加热,用来测定煤自然氧化过程中指标气体及其他特征参数的变化规律,并且可以通过改变不同的实验条件,如升温速度、供氧条件等来分析测试煤氧化过程中的影响因素;煤自燃全过程模拟实验可以较准确地确定煤的自然发火期,但实验周期长,一般易自燃煤的实验需要 1 个月左右,发火期较长的煤样的实验周期达数月甚至 1 年,每次实验需要煤量较多,实验费用也较高,但实验过程能够对煤自燃的全过程进行真实的模拟,获取和现场最为接近的实际煤自燃特性参数;在以上物理实验的基础上,通过分析煤的分子结构及能量变化,推导出低温氧化的反应过程,利用量子化学泛函理论,借助 Gaussian 化学软件对低温氧化过程中 CO 等气体的产生动力学过

程进行了模拟；国内外专家针对常温氧化产生 CO 的特殊现象提出了专门的实验研究，目前较为成熟的自由基学说得到了公认，在此基础上主要采用 ESR 等实验方法来确定煤氧化过程中自由基的量。

第三节 煤氧化生成一氧化碳动力学过程

一、煤氧吸附过程

1. 吸附模型

(1) Langmuir 单分子层吸附模型

Langmuir 吸附模型的基本假设：一是假设吸附热与表面覆盖度无关，即吸附热是一常数，这就暗示吸附剂表面是均匀的，吸附分子间无相互作用；二是假设吸附是单分子层的。

(2) BET 多分子层吸附模型

1938 年布鲁尼尔 (S. Brunauer)、埃密特 (P. Emmett)、特勒 (E. Teller) 将 Langmuir 单分子层吸附理论加以发展和推广，提出了多分子层吸附模型。其基本假设是：

- ① 吸附热与表面覆盖度无关，吸附热是一常数；
- ② 吸附可以是多分子层的；
- ③ 第一层的吸附热与以后各层的不同，第二层以上各层的吸附热为相同值，为吸附质的液化热；
- ④ 吸附质的吸附与脱附只发生在直接暴露于气相的表面上。

(3) Polanyi 吸附势模型

该模型认为吸附剂表面附近一定空间内存在引力场，气体分子一旦落入此范围即被吸附。引力场起作用的空间称为吸附空间。在吸附空间内被吸附气体的密度随与表面距离的增加而减小，吸附空间最外缘处的吸附气体与外部气体的密度已无差别。

(4) 微孔填充模型

Dubinin 等从吸附势理论出发提出了微孔填充模型。该模型认为由于微孔孔壁势能场的叠加，大大增加了固体表面与吸附质分子的作用能，从而在极低压力下就可有大的吸附量，并直至将微孔全部填满。

2. 煤氧吸附理论

引起物理吸附的范德华力主要来源于原子和分子间的色散力、静电力和诱导力三种，无方向性和饱和性。在非极性和极性不大的分子间主要是色散力作用，色散力产生的原因：原子或分子中的电子在轨道上运动时产生瞬间偶极矩，它又引起临近原子或分子的极化，这种极化作用反过来又使瞬间偶极矩变化幅

度增大。色散力就是在这样的反复作用下产生的。诱导力则是在极性分子的固有偶极诱导下,临近它的分子会产生诱导偶极,分子间的诱导偶极与固有偶极之间的电性吸引力^[51]。

煤是一种复杂、多空隙、多层次的有机岩,具有较强的吸附性,由于煤表面存在剩余空间,因而给予这个表面剩余能量减少的趋势。依据煤对氧吸附的作用力不同将煤对氧的吸附分为物理吸附和化学吸附^[52],物理吸附通常进行很快,并且可逆,被吸附了的气体在一定条件下,在不改变气体和煤表面性质的状况下定量脱附。发生物理吸附时吸附分子和煤表面组成都不会改变,物理吸附是放热过程,吸附热与气体的液化热相近。物理吸附可以在任何煤气界面上发生,即物理吸附无选择性。化学吸附时氧分子与煤表面间有某种化学作用,即它们之间有电子的交换、转移或共有,从而可导致原子的重排、化学键的形成与破坏。化学吸附速度与化学反应类似,需要活化能。化学吸附常是不可逆的,解吸困难,并常伴有化学变化的产物析出。化学吸附的吸附热与化学反应热相似,大多为放热过程。煤的化学吸附热一般为 $80 \sim 420 \text{ kJ/mol}$ ^[53]。化学吸附大约从 $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始,当温度在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,化学吸附会自动加速成化学反应,并会产生 CO 、 CO_2 、 H_2O 等产物^[53]。煤在室温以上阶段,煤和空气的反应主要是吸附过程,并伴随着过氧化物的形成,但温度在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上就开始分解,随着温度继续升高,煤的氧化反应的活化能更大,需要热量更多^[54-55]。

3. 煤氧复合理论

通过对相关学者研究成果、吸附理论进行分析,可以得出,煤氧复合作用学说认为煤炭自燃是煤和氧共同作用的结果。在煤氧作用初期,煤体内部裂隙表面接触空气后主要发生物理吸附作用,同时伴随微量的化学吸附作用。随着煤氧复合作用进一步增强,化学吸附作用逐渐增强,物理吸附作用吸附在煤体表面的氧气开始和煤表面分子发生化学吸附(化学反应),氧原子和煤结构中的原子发生了电子转移,形成煤氧化学吸附状态,一部分煤活性结构的电子进入氧分子未成对电子的轨道中形成较稳定过渡态,根据实际反应条件进行下一步的反应;一部分煤活性结构如自由基等和氧结合直接产生 CO 、 CO_2 及 H_2O 等气体。该理论和文献[39]中的观点一致,该文献认为在煤自燃过程中,煤中的原生活性基团和氧气接触时,一部分会直接发生氧化反应,生成 CO 等气体,另一部分活性基团会自行分解或其他基团接触反应,生成煤样络合物,再进行分解或其他反应。文献[56]采用量子化学的方法,对煤与氧的物理吸附及化学吸附进行模拟研究,表明煤表面对氧分子的物理吸附是电荷转移的结果,同时得到煤表面对多种混合气体吸附的竞争性和亲和性,吸附氧的亲和性最大;当氧分子中 $\text{O}-\text{O}$ 键断裂,氧原子与煤表面侧链基团形成新的化学键时,便形成化学吸附过程。

根据以上理论分析及相关研究成果,结合灵武矿区的煤分子表面活性基团

模拟构型,则可以推断出该煤层在低温氧化时的化学吸附,主要形式如下所示:

