邓 军, 周佳敏, 白祖锦, 等. 瓦斯对煤低温氧化过程微观结构及热反应性的影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 305−313.
DENG Jun, ZHOU Jiamin, BAI Zujin, *et al*. Effect of gas on microstructure and thermal reactivity of coal during low temperature oxidation[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 305−313.

移动扫码阅读

瓦斯对煤低温氧化过程微观结构及热反应性的影响研究

邓 军[1,2], 周佳敏[1], 白祖锦[1], 刘 乐[1], 王彩萍[1,2]
(1. 西安科技大学 安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省煤火灾害防治重点实验室, 陕西 西安 710054)

摘 要: 为研究瓦斯气氛下煤低温氧化过程中微观理化特性及宏观煤氧复合热效应，选择不同变质煤及二次氧化煤样作为研究对象，利用傅里叶红外光谱仪和 C80 微量量热仪，研究在不同瓦斯气氛下煤低温氧化过程物理化学结构特性、动力学参数、热效应等变化特征。通过分析不同瓦斯气氛下煤自燃氧化过程中微观结构以及宏观放热特性，明确瓦斯对煤氧化特性的最终影响。结果表明：瓦斯通过抑制煤低温氧化过程中关键活性基团相对含量，延缓煤低温氧化进程，4% 瓦斯具有最为明显的抑制效果，其对 4 种活性基团的抑制程度为：含氧官能团 (66.5%) > 芳香烃 (47.0%) >脂肪烃 (29.7%) >羟基 (24.7%)。在快速放热阶段，由于煤对瓦斯分子的吸附能力较大，瓦斯气体占据煤分子中的吸附位点，阻碍了煤氧复合反应进程，导致放热效应受到瓦斯抑制；同时瓦斯含量显著影响煤氧复合进程活化能的大小。对于较高变质程度的不黏煤、瘦煤和无烟煤，瓦斯对其低温氧化反应的抑制作用较为显著；对较低变质程度的长焰煤影响较小。对于二次氧化煤样，瓦斯对于煤样的抑制作用随着瓦斯含量的增加而增强，而瓦斯对一次氧化煤样的影响随变质程度降低而减弱，且瓦斯含量 2% 时的抑制程度强于 4%。研究结果对防治瓦斯与煤自燃耦合致灾事故的理论研究有重要意义。

关键词: 煤自燃; 瓦斯; 微观结构; 热效应; 活化能; 低温氧化
中图分类号: TD713 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253−2336(2023)01−0305−09

Effect of gas on microstructure and thermal reactivity of coal during low temperature oxidation

DENG Jun[1,2], ZHOU Jiamin[1], BAI Zujin[1], LIU Le[1], WANG Caiping[1,2]
(1. *School of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an* 710054, *China*; 2. *Shanxi Key Laboratory of Prevention and Control of Coal Fire, Xi'an* 710054, *China*)

Abstract: In order to investigate the microscopic physicochemical properties and macroscopic coal-oxygen complex thermal effects in the low-temperature oxidation of coal under gas atmosphere, different metamorphic coal and secondary oxidized coal samples as research objects were selected in this paper. Fourier infrared spectrometer and C80 microcalorimeter were employed to study the changes of physicochemical structural properties, kinetic parameters and thermal effects in the low-temperature oxidation of coal under different gas atmospheres. By analysing the microstructure and macroscopic exothermic characteristics of different gas content during coal spontaneous oxidation, the ultimate influence of gas on the oxidation characteristics of coal was clarified. The results show that gas delays the low-temperature oxidation process of coal by inhibiting the relative content of key active groups in the low-temperature oxidation process of coal. 4% gas has the most obvious inhibitory effect. The degree of inhibition on the four active groups is: oxygen-containing functional groups (66.5%) > Aromatic hydrocarbons (47.0%) > Aliphatic hydrocarbons (29.7%) > Hydroxyl (24.7%). In the rapid exothermic stage, due to the large adsorption capacity of coal to gas molecules, gas occupies the adsorption sites in coal molecules, which hinders the process of coal-oxygen recombination reaction, resulting in the exothermic effect being suppressed by gas; at the same time, gas content significantly affects coal oxygen. The amount of activation energy required for the recombination process. For high metamorphic non-stick coal, lean

收稿日期: 2022−10−25 **责任编辑:** 常 琛 **DOI:** 10.13199/j.cnki.cst.2022−0119
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52074215)
作者简介: 邓 军(1970—), 男, 四川大竹人, 教授, 博士。E-mail:Dengj518@xust.edu.cn

coal and anthracite, gas has a more significant inhibitory effect on its low temperature oxidation reaction; it has less effect on low metamorphic long flame coal. For secondary oxidized coal samples, the inhibitory effect of gas on coal samples increases with the increase of gas content, while the effect of gas on primary oxidized coal samples decreases as the degree of metamorphism decreases, and the degree of inhibition when the gas content is 2% is stronger than 4%. The results of the work have great significance to the theoretical study of the prevention and control of the coupling of gas and coal spontaneous combustion causing accidents.

Key words: spontaneous coal combustion; gas; microstructure; thermal effect; activation energy; low-temperature oxidation

0　引　　言

煤矿开采过程中瓦斯是影响煤矿生产安全的因素之一[1]，采空区煤自燃和瓦斯积聚复合灾害会引发更严重的瓦斯和煤尘爆炸[2]，其在影响煤矿生产安全的同时也会对环境造成污染，更严重威胁人员生命财产安全[3-4]。尤其瓦斯与煤自燃形成的煤矿热动力灾害更为严重[5]。因此，研究不同瓦斯含量气氛下的煤低温氧化过程，揭示瓦斯含量与煤低温氧化的关系，对于预防煤自燃具有重要意义。

以往学者深入分析了煤自燃过程中瓦斯因素的影响作用[6-7]，发现瓦斯与煤自燃复合灾害所处时空条件复杂，受到裂隙分布、氧浓度大小、瓦斯体积分数及温度分布等因素交汇影响，是多尺度、多时空和多物理化学场耦合演化结果[8]。煤自燃过程中气体产物会受到瓦斯含量的影响。WANG 等[9] 研究了不同瓦斯含量对煤自燃指标气体的影响规律，研究发现 CO,CO_2 等指标气体的产生在低氧和高瓦斯体积分数条件下受到明显抑制。笔者等[10] 分析了煤自燃性质参数，发现煤氧复合反应中瓦斯气体含量越多，煤氧化反应进程延缓程度越明显，说明瓦斯抑制煤自燃氧化进程。WANG 等[11] 分析不同瓦斯含量对煤自燃过程的影响，发现煤氧化过程的氧气浓度由瓦斯含量的影响而降低，进而使得煤氧复合反应减弱，并且气体生成和耗氧速率也同时降低。

ZHOU 等[12] 使用 C80 微量热计测量了 5 组不同等级的中国煤样在 15 ℃ 和 0.101 MPa 下的吸附热。结果表明，煤对甲烷的吸附热随着煤阶的增加先增大后减小，在肥煤阶段达到最小值；说明了煤化作用显著影响煤对甲烷的吸附热特性。煤化作用通过改变煤的种类、含氧官能团的含量和孔隙结构来影响对甲烷的吸附热。HU 等[13] 采用微量热法直接测量了甲烷在煤上的吸附热。结果表明煤的微孔对煤的吸附性能有显著影响，且吸附过程放热使煤温升高，甲烷优先吸附在较小的微孔中。

分析发现，学者对煤自燃与瓦斯的研究多集中于单一煤样，也包含瓦斯影响煤氧化产物的理论及试验分析，但不同变质程度煤及二次氧化煤与瓦斯之间的关系缺乏系统性分析，并且在宏观和微观层面上对瓦斯气氛下煤自燃特性的研究也较少。因此通过傅里叶红外光谱试验，研究一定瓦斯含量下，不同变质程度的二次氧化煤样在氧化过程中的微观结构变化规律；并通过 C80 微量热试验，研究不同变质程度煤样在不同瓦斯含量的氧化气氛下的热流及放热量变化规律，探究瓦斯气氛下不同变质程度的二次氧化煤在低温氧化过程中的氧化特性，为煤自燃与瓦斯复合灾害的防治提供参考。

1　试验过程

1.1　煤样采集及制备

试验选取 4 种不同变质程度的煤样：长焰煤 (榆林惠宝矿)、不黏煤 (榆林杨伙盘矿)、瘦煤 (六盘水发耳矿)、无烟煤 (阳泉阳煤五矿)。将收集的新鲜煤样密封保存后送到实验室，粉碎后筛选出 80~200 目的试验煤粉，在温度为 50 ℃ 的真空干燥箱中恒温干燥 24 h 后密封保存。

将干燥原煤在 30 ℃ 条件下通入 100 mL/min 的氮气吹扫 30 min，记为 1 号。然后取部分 1 号煤样在程序升温箱中从 30 ℃ 进行升温，升温至 80 ℃，120 ℃ 和 160 ℃ 后停止升温。在升温过程中分别通入 0，2% 和 4% 瓦斯含量的混合气体，设置 1 ℃/min 升温速率和 120 mL/min 气体流量。到达 3 种目标温度后持续通入混合气体，使煤样在该气氛下恒温 3 h 使煤样充分氧化。最后在氮气环境保护下进行绝氧降温，待温度降低至室温后密封保存。0~80 ℃ 样品记为 2 号，0~120 ℃ 样品记为 3 号，0~160 ℃ 样品记为 4 号，其他样品以此类推。总计得到 10 个经不同瓦斯体积分数，不同温度氧化处理的煤样。

采用 5E–MAG6700 型工业分析仪，按 GBT212—2008 规定的试验条件，测试煤样中水分、灰分、挥发分和固定碳的含量。采用 Vatio EL Ⅲ型有机元素测定仪 (德国 Elementar 公司)，得到煤样的 C、H、N、O 元素含量，并计算出氧碳和氢碳比。

1.2　傅里叶红外光谱试验

试验采用 Nicolet 型傅里叶变换红外光谱仪 (赛默飞，美国)，按照质量比 1∶180 比例将干燥 KBr 粉

末与煤粉混合并碾压均匀，利用压片机加压至 15~20 MPa 压成薄片。在波数范围为 4 000~400 cm^{-1}、扫描分辨率为 4.0 cm^{-1} 条件下对制成的薄片煤样扫描 32 次，得到煤样的红外光谱谱图。

1.3　C80 微量量热试验

C80 微量量热仪 (塞塔拉姆，法国) 测试温度 30~290 ℃，升温速率设置为 0.5 ℃/min。甲烷含量有 3 种情况，分别为 0、2% 和 4%，气体流量设置为 100 mL/min，保证参比池与样品池中的气体浓度和流量相同。此外，该试验中煤样的质量为 (1 600±3) mg，热量测量精度为 0.1 μW。

2　试验结果与分析

2.1　煤质分析

4 种煤样的煤质分析结果见表 1，随着变质程度的增加，不同煤样的灰分变化不明显，煤分子中的孔隙由于物理挤压，水分排出而导致内在水分含量减少，因此挥发分含量变化较大，固定碳的含量逐渐增多。碳元素、氮元素含量逐渐增加，氢元素含量降低，氧元素含量明显降低，相应氧/碳原子比、氢/碳原子比逐渐降低，表明含氧官能团在高变质煤样中含量较低。氧元素含量的大小与煤样的反应活性有关，即氧元素越多，煤样与氧气越容易发生氧化反应[14]，因此可以推断出相同环境条件下长焰煤和不黏煤更容易与氧气发生复合反应并释放热量。由此得出 4 种煤样的变质程度为长焰煤<不黏煤<瘦煤<无烟煤。

2.2　瓦斯对煤微观结构的影响

2.2.1　瓦斯条件下关键活性基团分布特征

煤的变质程度影响其自燃倾向性，碳化程度越低的煤样自燃倾向性越强[15]。因此以 4 种煤样中变质程度最低的长焰煤为例，详细分析瓦斯在长焰煤的二次氧化过程中对活性基团的影响规律。经 30、80、120 和 160 ℃ 升温处理的长焰煤煤样在 0、2%、4% 瓦斯气氛下的红外谱图，如图 1 所示。红外光谱图中显示 4 种煤样分子的特征谱峰为羟基、含氧官能团、脂肪烃、芳香烃。对比原煤样，含瓦斯煤样的峰值高度随着瓦斯体积分数的增加逐渐降低，说明瓦斯能够影响煤中活性基团的变化。受到多种因素影响，红外谱图的峰值会出现重叠现象，因此对原谱图分峰处理后去除干扰谱峰，确定煤样中的基团种类和含量[16]。

表 1　煤质分析

Table 1　Coal quality analysis

煤样	工业分析/%				元素分析/%				元素含量	
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	O_{daf}	$\omega(O):\omega(C)$	$\omega(H):\omega(C)$
长焰煤	7.22	11.71	30.56	50.51	74.05	3.97	1.41	20.57	0.28	0.054
不粘煤	7.43	8.44	29.76	54.37	75.72	3.91	1.48	18.89	0.25	0.052
瘦煤	0.84	13.98	13.58	71.60	79.94	3.07	2.20	14.79	0.19	0.038
无烟煤	1.77	10.21	8.05	79.97	82.94	2.32	1.24	13.5	0.16	0.028

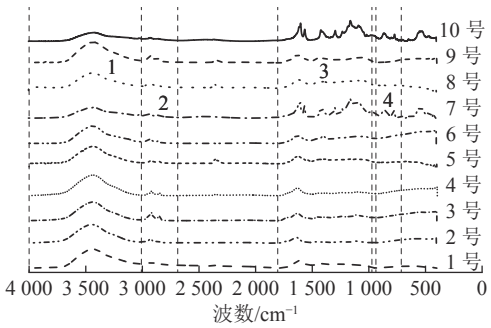


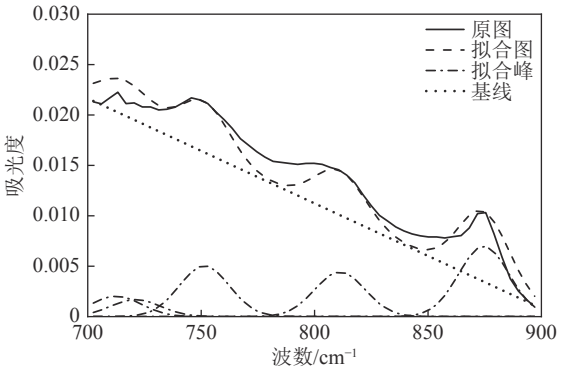
图 1　不同瓦斯含量及温度下长焰煤红外谱图

Fig.1　Infrared spectra of long flame coal with different gas content and temperature

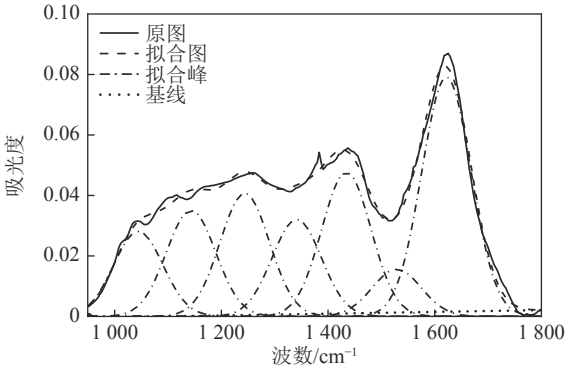
采用 Peakfit 软件对原始红外光谱图的基线自动校正，分峰拟合前通过面积标准化将数据进行归一化处理，将强度差异显著的数据进行标准化操作，以保证最终成图的一致性。经分峰拟合得到室温条件下长焰煤的特征谱峰，如图 2 所示。煤样主要活性基团的波峰归属，见表 2。根据表 2 中煤活性基团特征波峰归属的划分[17-18]，揭示瓦斯对煤样中不同活性基团强度变化的影响规律。

2.2.2　不同瓦斯含量对关键活性基团演变的影响

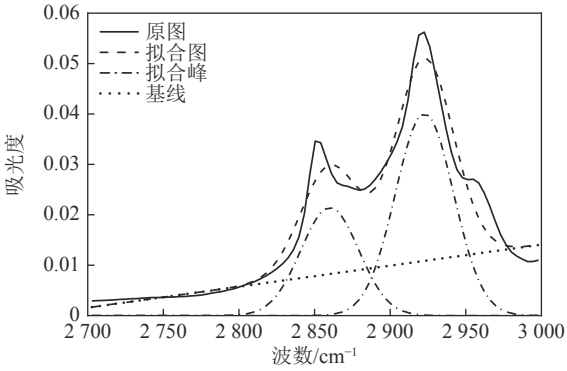
由于煤的化学性质受多种官能团的影响，本文根据叠加相同官能团的吸收峰面积，得到煤中不同官能团的相对含量，通过定量分析煤官能团含量，研究不同温度不同瓦斯氛围下长焰煤活性基团的特性[19]。瓦斯气氛下，长焰煤二次氧化后相关活性基团随温度的变化特征如图 3 所示。



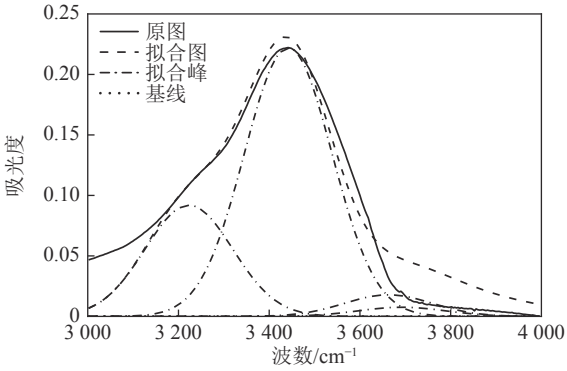
(a) 波数 700~900 cm⁻¹



(b) 波数 950~1 800 cm⁻¹



(c) 波数 2 700~3 000 cm⁻¹



(d) 波数 3 000~4 000 cm⁻¹

图 2　长焰煤分峰拟合图 (30 ℃)

Fig.2　Peak fitting parameters of long flame coal (30 ℃)

1) 羟基。当温度在 0~120 ℃ 时，氧气和水分反应生成的羟基含量大于煤氧化消耗量；120 ℃ 之后，煤氧化程度加剧，羟基的消耗增大，导致羟基的相对含量显著降低。羟基在空气气氛中由 30 ℃ 加热到 120 ℃ 的增加数量为 5.9；120~160 ℃ 的减少数量为 17.48，在 2% 瓦斯气氛中，羟基由 30 ℃ 加热到 120 ℃ 的增加数量为 3.92；120~160 ℃ 的减少数量为 16.56。对比分析在瓦斯气氛下，羟基的增加数量与减少数量均减少，其原因在于煤分子对瓦斯的吸附能力大于氧气和氮气，而在相同氧浓度条件下，瓦斯的加入会占据煤分子中大量的吸附位点，影响煤与氧气接触，造成煤的氧化反应强度下降，使羟基的消耗受到抑制，导致羟基相对含量的降低[16,20]。

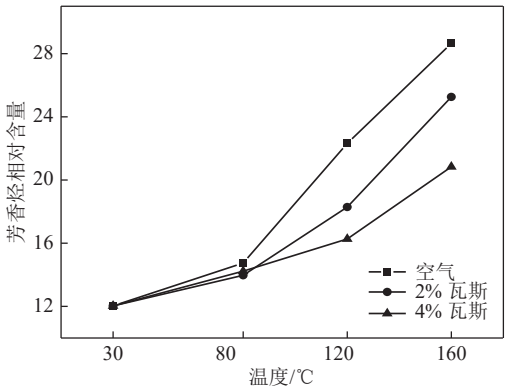
表 2　煤中主要活性基团的波峰归属

Table 2　The peak assignments of the main active groups in coal

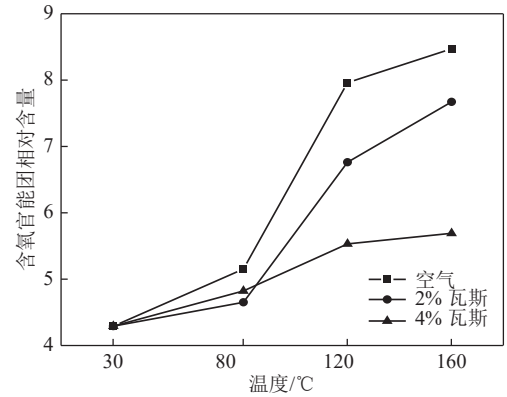
吸收峰类型	谱峰位置/cm^{-1}	官能团	谱峰归属
羟基	3 660~3 632	—OH	游离的羟基
	3 550~3 200	—OH	分子间缔合的氢键、酚羟基、醇羟基或氨基
含氧官能团	1 736~1 722	C═O	酯类的羰基伸缩振动
	1 330~1 060	C—O—C	脂肪醚伸缩振动
脂肪烃	2 975~2 915	—CH_3	甲基不对称伸缩振动
	2 875~2 858	—CH_2	亚甲基不对称伸缩振动
	1 449~1 439	—CH_2	亚甲基剪切振动
	1 380~1 370	—H_3	甲基剪切振动
芳香烃	3 160~3 032	Ar—CH	芳香环中C–H的伸缩振动
	1 604~1 599	C═C	芳香环中C═C的伸缩振动
	900~700	Ar—CH	多种取代苯的变形振动

2) 含氧官能团。含氧官能团生成速率在 80 ℃ 后急剧增加，而从 120 ℃ 到 160 ℃ 低温氧化结束，活性基团生成速率降低，从总体分析，其相对含量随升温过程呈上升趋势；在空气气氛下，从 30 ℃ 升温至 160 ℃ 煤低温氧化结束，含氧官能团相对含量上升 4.18。说明温度的升高促进了煤氧化进程，含氧官能团相对含量随活性的增强而上升。随着瓦斯的加入其相对含量明显下降，随着温度的增加，其下降幅度越明显。在含 4% 瓦斯的气体气氛中，温度从 30 ℃ 升温至 160 ℃，含氧官能团的相对含量增加量为 1.4，相比空气气氛增加量的 4.18，相差近 3 倍，说明瓦斯含量增加减缓了含氧官能团的反应。

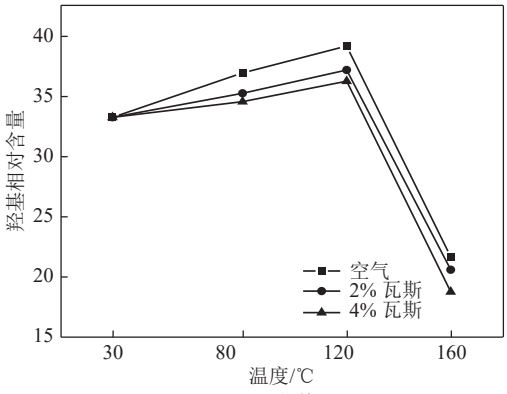
3) 脂肪烃。脂肪烃的相对含量在煤低温氧化过程中表现为下降趋势，在空气气氛下，从 30 ℃ 升温至 160 ℃ 结束，脂肪烃相对含量由 12.04 降至 4.21，下降 65%，其原因在于脂肪烃中的甲基和亚甲基具有较高活性，在较低温度下可被氧化消耗。含有 4%



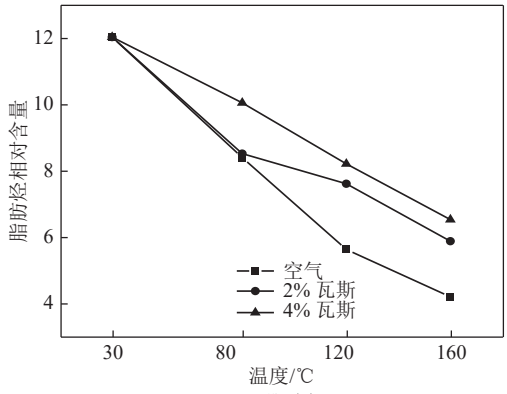
(a) 芳香烃



(b) 含氧官能团



(c) 羟基



(d) 脂肪烃

图 3　长焰煤 4 类活性基团相对含量变化特征

Fig.3　Change characteristics of relative content of four types of active groups in long flame coal

瓦斯的气氛下，脂肪烃的相对含量在 30~160 ℃ 的减少量为 5.5，相比空气气氛下 7.83 的减少量，降低了 29.75%。这说明瓦斯的加入降低了脂肪烃的活性，使其氧化消耗程度降低，造成脂肪烃消耗量减少。

4) 芳香烃。随着低温氧化过程的温度升高，煤样中的芳香烃的反应活性增强，相对含量随着温度的升高表现为上升趋势，并从 80 ℃ 开始，上升量急剧增加。在空气气氛下，从 30 ℃ 至 160 ℃，芳香烃相对含量由 12.03 增至 28.65，上升量为 16.62，增加了 135.12%。说明温度的升高致使煤氧化程度加剧，芳香烃的活性增加，致使其相对含量上升。瓦斯的加入导致芳香烃反应活性降低，相对含量明显下降，并且下降幅度随温度升高而增大。在含 4% 瓦斯的气体气氛中，温度从 30 ℃ 升温至 160 ℃，芳香烃的相对含量增加量为 8.81，相比空气气氛增加量的 16.62，明显增加量减少，说明瓦斯含量增加减缓了芳香烃的反应。

当煤样在无瓦斯气氛下发生低温氧化时，由 30 ℃ 升温至 160 ℃，温度对 4 种活性基团的影响顺序为：芳香烃 (+138.1%) >含氧官能团 (+97.4%) >脂肪烃 (–65.0%) >羟基 (–43.6%)。瓦斯的加入对反应产生一定的影响，2% 瓦斯对 4 种活性基团的抑制作用顺序为：脂肪烃 (21.5%)>芳香烃 (20.4%) >羟基 (19.4%) >含氧官能团 (19.1%)。4% 瓦斯对 4 种活性基团的抑制作用顺序为：含氧官能团 (66.5%) > 芳香烃 (47.0%) >脂肪烃 (29.7%) >羟基 (24.7%)。由以上分析发现，二次氧化过程中含瓦斯的反应气氛对煤氧化过程中起主导作用的含氧官能团、芳香烃、脂肪烃和羟基这 4 类活性基团的反应有一定抑制作用，从而延缓煤低温氧化进程，且其抑制程度随瓦斯含量 (0~4%) 增加而增强。

2.3　瓦斯对煤放热特性的影响

2.3.1　热流曲线变化特征

通过 C80 微量量热仪测得不同气氛条件下 4 种煤样氧化过程中的热流曲线，以瘦煤为例，如图 4 所示。

以热平衡温度为界，低于热平衡温度时煤氧反应以吸热为主，高于热平衡温度时煤氧反应以放热为主。其中吸热阶段主要是煤中水分蒸发及气体脱附过程，放热阶段主要是煤吸氧增重及分解燃烧过程[18]。由 4 种煤样的热流曲线可知，长焰煤、不黏煤、瘦煤和无烟煤的吸热阶段分别为 30~110 ℃、30~120 ℃、30~165 ℃ 和 30~184 ℃。随着变质程度的增加，整个吸热阶段明显滞后，煤样的放热速率和放

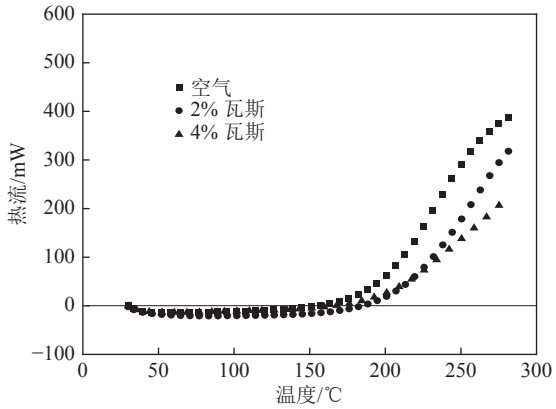


图 4　不同瓦斯含量气氛下瘦煤的热流曲线

Fig.4　Heat flow curves of lean coal under different gas content atmospheres

热量也显著降低，是由于无烟煤的变质程度高于其他 3 个煤样，活性基团相对更为稳定，在较高温度下才能被激活并参与氧化反应。在缓慢氧化阶段，不同瓦斯体积分数对煤样的热流值影响较小。但是随着煤样温度的升高，热流曲线的差值逐渐增加，说明瓦斯体积分数升高会对煤样的低温氧化过程产生一定抑制作用，造成较高温度阶段的热流曲线滞后效应。

以瘦煤为例分析煤样低温氧化阶段中的特征温度点及氧化阶段划分情况，如图 5 所示。分析图 5 可知，根据热流 HF 和热流速率 DHF 曲线的变化趋势，T_1 为热流等于 0 时的温度；T_2 为 DHF 曲线值最大值时的温度；T_3 为 HF 曲线最大值时的温度。根据煤样不同特征温度点变化及其升温规律，得出瘦煤整个低温氧化过程的 3 个主要阶段：缓慢低温氧化 (30 ℃~T_1)、加速低温氧化 (T_1~T_2) 以及快速低温氧化 (T_2~T_3)。

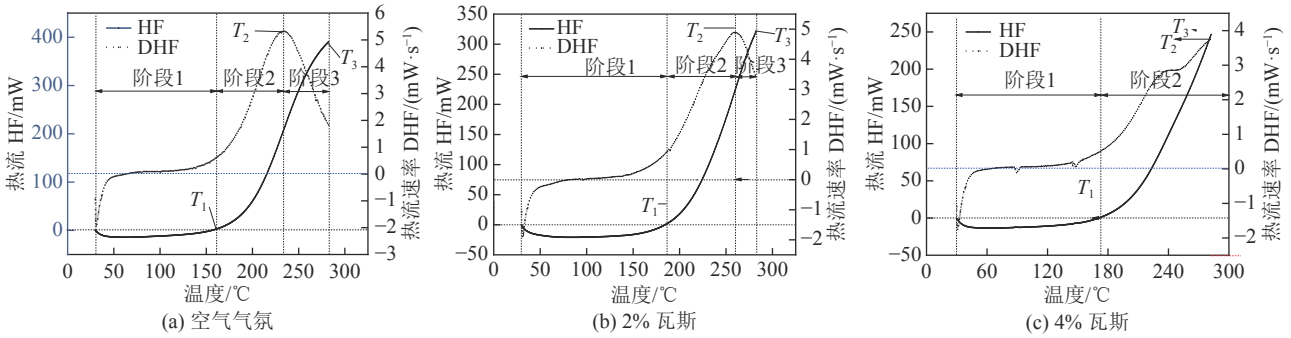


图 5　不同瓦斯体积分数下瘦煤煤样的 HF 及 DHF 曲线

Fig.5　HF and DHF curves of lean coal sample under different gas concentrations

煤样氧化过程需要经历物理吸附和化学反应，物理吸附阶段的放热小于吸热，因此该阶段中煤样的 HF 曲线小于 0。随着空气中温度的逐渐升高，煤样进入化学反应的阶段，氧化使反应进程加快，活性较高的基团首先与氧气进行反应，后氧化升温过程中活性较稳定的基团逐渐提高活性参与反应。放热强度随着煤样变质程度的增加而逐渐降低，热流曲线峰值减小并向高温区域移动。同时，在 T_2 之后，由于瓦斯体积分数增加而导致的煤氧化反应并不充分，煤样的热流值快速增大且差异逐渐变得明显。

2.3.2　放热量变化特征

分析 HF 曲线 T_1 后的氧化阶段，4 种煤样在不同瓦斯体积分数下随温度变化的放热量，由于趋势大致相同，以瘦煤为例，如图 6 所示。由图 6 可以看出，随着瓦斯体积分数的增加，煤样氧化放热量随着温度的升高先呈缓慢增加趋势，后变为快速增加，放热量随瓦斯体积分数升高而逐渐降低，这表明瓦斯体积分数增加对煤样放热量具有抑制作用。当温度在 200 ℃ 之后时，各曲线的放热量差值逐渐增加，说明相较于低温阶段 (小于 200 ℃)，瓦斯体积分数对高温阶段 (超过 200 ℃) 下煤样氧化反应强度的影响较强，且相同温度下的放热量随着瓦斯体积分数的升高而降低。这是因为随着氧化温度的升高，活性基团增多，耗氧量增大，对氧气供给量的依赖性增大，导致氧浓度对放热量的影响越来越明显，而瓦斯体积分数的增加又抑制氧浓度的供给随之造成放热量的显著降低。

不同瓦斯体积分数下各煤样的总放热量如图 7 所示。根据图 7 可以看出在相同条件下不同煤样之间的总放热量存在明显的差异。煤样总放热量随煤样变质程度的增加显著降低，是因为变质程度越高的煤样内部基团越稳定，低温下参与反应的活性基团数量越少。除此之外，煤样总放热量随瓦斯体积分数增加而降低，2% 瓦斯体积分数下煤样总放热量略有降低，其发生自燃的危险性略有下降；而在 4% 瓦斯体积分数下煤样自燃的危险性显著降低。以上

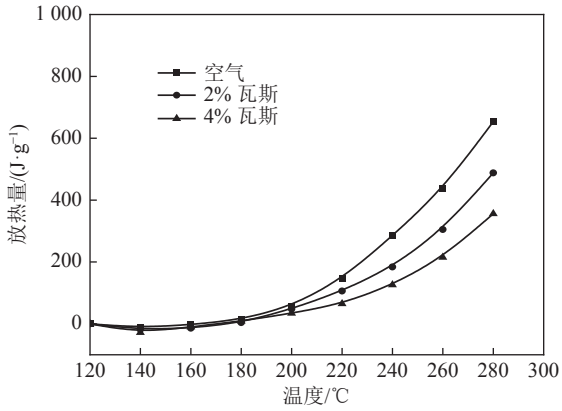


图 6　不同瓦斯体积分数下瘦煤放热量与温度变化曲线

Fig.6　Variation curves of heat release and temperature of lean coal under different gas concentrations

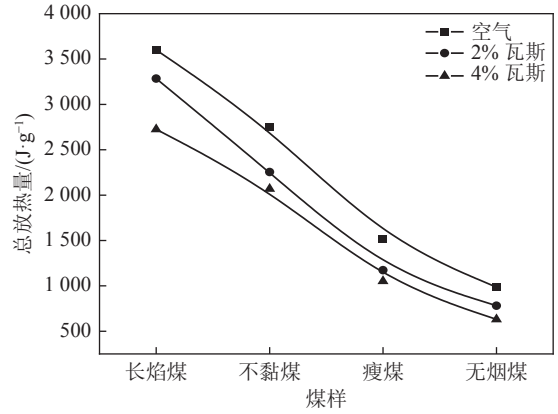


图 7　不同瓦斯体积分数下 4 种煤样的总放热量

Fig.7　Total heat release value of four coal samples under different gas concentrations

分析说明瓦斯体积分数对煤氧化放热有较强的抑制作用。

2.3.3　活化能分析

为了探讨瓦斯对煤氧化过程热效应的影响，利用 Arrhenius 研究煤样放热分解反应的化学动力学和热力学参数。假设反应遵循 Arrhenius 定律，反应速率方程[21]为：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}\right)\left(\frac{M}{M_0}\right)^n \tag{1}$$

式中，t 为反应时间，s；α 为 t 时刻煤的转化率，$\alpha=(M_0-M)/M_0$；A 为指前因子；n 为反应级数；M_0 为煤的初始热量，g；M 为任意时刻煤的热量，g；E_a 为活化能，J/mol；R 为气体常量，取 8.314 J/(mol·K)；T 为热力学温度，K。

煤在反应初始阶段的消耗较少 (2% 以下)，由此可以认为 $M=M_0$，再引入反应热 ΔH，得到化学反应的放热方程为：

$$\frac{\mathrm{d}H/\mathrm{d}t}{\Delta HM_0}=A\exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}\right) \tag{2}$$

式 (2) 两边取自然对数，得

$$\ln\frac{\mathrm{d}H/\mathrm{d}t}{\Delta HM_0}=\ln A-\frac{E_\mathrm{a}}{RT} \tag{3}$$

将试验测得试样的热流数据代入式 (3) 得到不同煤样在升温速率 0.5 ℃/min 时在放热阶段 $\ln((\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)/\Delta HM_0)$ 与 $1/T$ 拟合曲线，由直线斜率求出煤样反应活化能 E_a 的值。以瘦煤为例，如图 8 所示。通过对不同瓦斯含量气氛下煤的热反应活化能进行分析，得到 4 种煤样的热反应活化能的变化特征，如图 9 所示。活化能是物质反应特性的主要动力学特征参数之一，反映了煤氧复合能够进行所需的最低能量。由图 9 可以看出，在不同气氛下，每种煤样的活化能大小随瓦斯体积分数大小的变化不同，在长焰煤中，瓦斯的加入对其活化能影响不明显。随着煤样变质程度增加，瓦斯对煤氧复合所需活化能的影响逐渐增加，不黏煤的活化能在2% 瓦斯气氛的作用影响下稍有上升；但在 4% 瓦斯作用下，其活化能增加了近 4 倍，不黏煤在 4% 瓦斯作用下的煤样复合进程明显受到抑制；瘦煤和无烟煤的活化能受到 2% 瓦斯的影响作用大于 4% 瓦斯，这 2 种煤样在瓦斯氛围下的煤样复合进程受到一定抑制。

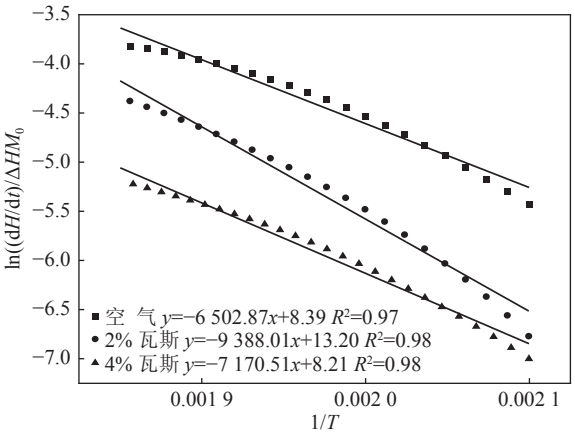


图 8　不同瓦斯体积分数下瘦煤的 $\ln((\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)/\Delta HM_0)$ 与 $1/T$ 拟合

Fig.8　Fitting of $\ln((\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)/\Delta HM_0)$ with $1/T$ of coal samples under different gas concentrations

由以上分析可以得到瓦斯对煤样复合进程的影响规律主要表现为：长焰煤活化能从大到小为空气>4% 瓦斯>2% 瓦斯；不黏煤为 4% 瓦斯>2% 瓦斯>空气，瘦煤和无烟煤为 2% 瓦斯>空气>4% 瓦斯。说明瓦斯对于不同煤种的活化能影响不同，对于变质程度较高的煤样，有一定的抑制作用，而对与长焰煤，瓦斯体积分数影响不明显。

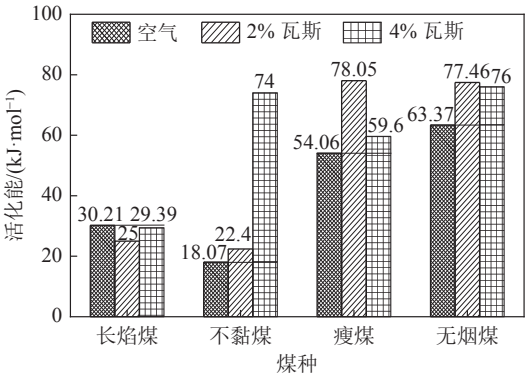


图 9　不同瓦斯体积分数下煤样的活化能

Fig.9　Activation energy of coal samples under different gas concentrations

3　结　　论

1) 瓦斯对煤低温氧化过程中的含氧官能团、芳香烃、脂肪烃和羟基这 4 类起主导作用的关键活性基团有抑制作用，可以延缓煤低温氧化。4% 瓦斯对 4 种活性基团抑制作用最大，作用程度为：含氧官能团>芳香烃>脂肪烃>羟基。说明煤氧化气氛中瓦斯含量越高，煤样活性基团受到的抑制作用越强。

2) 煤样氧化放热过程主要经历的 3 个阶段为缓慢放热、水分蒸发和快速放热，瓦斯含量的增加在快速放热阶段对放热过程的抑制作用更明显。其主要是因为煤对瓦斯分子的吸附能力较大，瓦斯气体占据了煤分子中的吸附位点，抑制了煤氧复合反应进程。

3) 瓦斯含量显著影响煤氧复合进程活化能的大小。瓦斯含量对不同变质程度煤样的氧化进程影响不同：瓦斯气氛使高变质程度煤样低温氧化所需活化能增长 10%，对煤样低温氧化有明显抑制作用。但瓦斯气氛下低变质程度煤样活化能受到的影响并不明显。

4) 瓦斯对原始煤样及二次氧化煤样的作用不同。二次氧化煤样的官能团受到瓦斯影响较大，瓦斯对煤氧化进程的抑制作用随着体积分数的增加而增强。对于煤样在含瓦斯气氛下的放热特性变化，低变质程度煤样受到瓦斯含量的影响不明显，而高变质程度煤样在 2% 瓦斯气氛反应抑制程度大于 4% 瓦斯气氛。

参考文献(References)：

[1] CHEN X, LI L, WANG L, *et al*. The current situation and prevention and control countermeasures for typical dynamic disasters in kilometer-deep mines in China[J]. Safety Science, 2019, 115: 229−236.

[2] ZHANG Q, YAO B Y, LI Y H, *et al*. Research progress and prospect on the monitoring and early warning and mitigation technology of meteorological drought disaster in northwest China[J]. Advances in Earth Science, 2015, 30(2): 196.

[3] WANG H Y, CHENG C F, CHENG C. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon release during spontaneous combustion of coal and gangue in the same coal seam[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2018, 55: 392−399.

[4] WANG C J, YANG S Q, LI X W. Simulation of the hazard arising from the coupling of gas explosions and spontaneously combustible coal due to the gas drainage of a gob[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 118: 296−306.

[5] 王德明, 邵振鲁, 朱云飞. 煤矿热动力重大灾害中的几个科学问题[J]. 煤炭学报, 2021, 46(1): 57−64.
WANG Deming, SHAO Zhenlu, ZHU Yunfei, *et al*. Several scientific issues in major thermal disasters in coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(1): 57−64.

[6] ZHENG Y N, LI Q Z, ZHU P F, *et al*. Study on multi-field evolution and influencing factors of coal spontaneous combustion in goaf[J]. Combustion Science and Technology, 2021, 195(2): 247−264.

[7] TANG Z Q, YANG S Q, XU G, *et al*. Disaster-causing mechanism and risk area classification method for composite disasters of gas explosion and coal spontaneous combustion in deep coal mining with narrow coal pillars[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 132: 182−188.

[8] 林柏泉, 李庆钊, 周　延. 煤矿采空区瓦斯与煤自燃复合热动力灾害多场演化研究进展[J]. 煤炭学报, 2021, 46(6): 1715−1726.
LIN Baiquan, LI Qinzhao, ZHOU Yan. Research progress on multi-field evolution of combined thermal and dynamic disasters of gas and coal spontaneous combustion in coal mine goaf[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(6): 1715−1726.

[9] WANG G, XIE J, XUE S. Laboratory study on low-temperature coal spontaneous combustion in the air of reduced oxygen and low methane concentration[J]. Technical Gazette, 2015, 22(5): 1319−1325.

[10] 邓　军, 李　鹏, 程文东, 等. 瓦斯对煤自燃特性参数影响的实验研究[J]. 煤矿安全, 2014, 45(11): 31−33.
DENG Jun, LI Peng, CHENG Wendong, *et al*. Experimental study on the influence of gas on coal spontaneous combustion characteristic parameters[J]. Safety in Coal Mines, 2014, 45(11): 31−33.

[11] WANG H Y, TIAN Y, LI J L, *et al*. Experimental study on thermal effect and gas release laws of coal-polyurethane cooperative spontaneous combustion[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 1−13.

[12] ZHOU F, LIU S, PANG Y, *et al*. Effects of coal functional groups on adsorption microheat of coal bed methane[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 1550−1557.

[13] HU Y, WANG S, HE Y. Investigation of the coal oxidation effect on competitive adsorption characteristics of CO_2/CH_4[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(10): 12860−12869.

[14] TANG Y, WANG H. Experimental investigation on microstructure evolution and spontaneous combustion properties of secondary oxidation of lignite[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 124: 143−150.

[15] 汤宗情. 煤自燃过程中孔隙演化机制及其对多元气体吸附特性的影响[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
TANG Zongqing. Pore evolution mechanism during coal spontaneous combustion and its influence on multi-component gas adsorption characteristics [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.

[16] 白亚娥. 不同预氧化程度煤二次氧化特性研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2017.
BAI Ya' e. Study on the secondary oxidation characteristics of coal with different pre-oxidation degrees [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2017.

[17] 姜　峰, 尚芳兰, 李珍宝, 等. 热重–FTIR法分析不粘煤氧化特性参数[J]. 燃烧科学与技术, 2021, 27(1): 35−42.
JIANG Feng, SHANG Fanglan, LI Zhenbao, *et al*. Analysis of non-stick coal oxidation characteristics by thermogravimetric-FTIR method[J]. Combustion Science and Technology, 2021, 27(1): 35−42.

[18] 许　芹. 氧化煤表面吸氧能力演化及分子活性结构二次氧化特性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
XU Qin. The evolution of oxygen absorption capacity on the surface of oxidized coal and the secondary oxidation characteristics of molecular active structures [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.

[19] 冯　杰, 李文英, 谢克昌. 傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2002(5): 25−29.
FENG J, LI W Y, XIE K C. Study on coal structure by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2002(5): 25−29.

[20] 王　坤. 煤氧化产物产热及官能团变化特性研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2016.
WANG Kun. Study on heat generation and functional group change characteristics of coal oxidation products [D]. Beijing: General Coal Research Institute, 2016.

[21] QI G S, WANG D M, ZHENG K M, *et al*. Kinetics characteristics of coal low-temperature oxidation in oxygen-depleted air[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2015, 35: 224−231.