

李绪萍, 王文杰, 祁云, 等. 碱性环境中烟煤的表观特征变化及氧化动力学研究[J]. 安全与环境学报, 2026, 26(6): 2140–2150.

LI X P, WANG W J, QI Y, et al. Apparent characteristics and oxidation kinetics of bituminous coal in alkaline environments[J]. Journal of Safety and Environment, 2026, 26(6): 2140–2150.

## 碱性环境中烟煤的表观特征变化及氧化动力学研究\*

李绪萍<sup>1,2,3,4</sup>, 王文杰<sup>1</sup>, 祁云<sup>1,2,3,4</sup>, 张靖<sup>1,2,3,4</sup>, 任晓鹏<sup>5</sup>

(1 内蒙古科技大学矿业与煤炭学院, 内蒙古包头 014010; 2 内蒙古自治区矿业工程重点实验室, 内蒙古包头 014010;

3 内蒙古自治区煤炭安全开采与利用工程技术研究中心, 内蒙古包头 014010;

4 内蒙古煤炭绿色开采与绿色利用协同创新中心, 内蒙古包头 014010;

5 内蒙古同盛色连煤炭开发有限公司, 内蒙古鄂尔多斯 010020)

**摘要:**为实现矿山的安全生产与资源的可持续利用,将煤氧化自燃问题从被动治理转向主动预防,探究煤体在碱性环境中的氧化自燃现象,开展水质监测试验,检测原煤在碱性水溶液浸泡过程中 pH 值、氧化还原电位(Oxidation Reduction Potential, ORP)、电导率(Electrical Conductivity, EC)、总溶解固体(Total Dissolved Solids, TDS)各参数的变化趋势;通过程序升温试验,检测煤样受不同浓度碱性水溶液浸泡后气体的析出情况,分析煤样的氧化特性;运用分析计算得出表观活化能,探究不同碱性强度对煤氧复合反应所需突破的最低能量壁垒。结果表明:基于水质监测试验发现,碱性水溶液浸煤过程中会对煤体造成侵蚀,且溶液碱性越强侵蚀情况越严重;通过程序升温试验中所计算得到的耗氧速率和 CO、CO<sub>2</sub> 生成速率及放热强度发现,溶液的碱性越强,煤氧复合反应的强度越剧烈,反应所产生的热量也随之增加;根据表观活化能计算结果发现,煤样在碱性越强的溶液浸泡下,煤氧复合反应所需突破的能量壁垒越低,煤的反应活性越强。

**关键词:**安全工程;煤;碱水浸泡;化学侵蚀;氧化特性;表观活化能

**中图分类号:** X936; TD75 + 2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1009-6094(2026)06-2140-11

**DOI:** 10.13637/j.issn.1009-6094.2025.0841

## 0 引言

煤的氧化自燃作为矿山安全领域的重大隐患,其防治技术与新质生产力驱动的绿色转型技术结合,既能提升安全水平,又能推动矿业可持续发展。在煤炭开采过程中,遗煤因储藏环境的改变而发生氧化,随着局部的温度不断积聚而引发自燃,形成矿井火灾<sup>[1-2]</sup>。矿井火灾严重威胁着井下作业人员的安全,也会造成大量财产损失<sup>[3]</sup>。因此,针对煤的氧化自燃特性的研究,是科学防治煤自燃的重要理论支撑。

随着地下采动行为的发生,地表水和地下水沿着岩体裂缝渗入工作面 and 采空区。当水流经岩层时,与岩体中的矿物质发生一系列复杂的物理或化学反应,受到酸性或碱性离子的影响,矿井水呈现酸性或碱性<sup>[4-5]</sup>。特别是在中国干旱的西北部地区,地表的盐碱地和地下的碱钙岩层(砂岩、石灰岩)导致该地区的矿井水大多呈现弱碱性。

针对水浸煤过程发生的氧化自燃特性,众多学

者开展了广泛的研究。2021 年, Xu 等<sup>[6]</sup>最先发现煤被水浸泡时,水作为介质把煤体和空气隔开,使煤体与空气无法接触,从而抑制了煤的氧化自燃;但浸水风干后的煤体因孔隙结构发生变化,其氧化自燃倾向性较原煤高。2024 年,周琛鸿等<sup>[7]</sup>首次研究了不同含水率煤矸石的自燃特性,发现煤矸石含水率在 30% 以内会促进煤矸石自燃,但当含水率大于 30% 时,煤矸石表层形成一层水膜,对煤矸石自燃有一定的抑制作用。易欣等<sup>[8]</sup>研究发现,在不同温度区间内,煤体相应的含水状态会促进煤氧化自燃。2021 年, Guo 等<sup>[9]</sup>通过试验检测出酸性溶液浸煤后的表观活化能在满氧化阶段和快氧化阶段均降低,提出酸溶液侵蚀后的煤更易自燃的新理论。Luo 等<sup>[10]</sup>研究发现,用 pH 值为 2~5 的酸性溶液浸泡煤,煤体被酸侵蚀后孔隙度和裂缝沿原缝隙纵向增殖。Zhao 等<sup>[11]</sup>探究了长期水浸煤自燃特性,发现水浸过程会影响羟基、芳烃、脂肪烃和含氧官能团的相对含量,导致氧化反应加速,表现出更高的自燃倾向。Tang 等<sup>[12]</sup>通过试验发现,随着酸

\* 收稿日期: 2025-05-19

作者简介: 李绪萍,教授,博士,从事矿井火灾预防治理研究, nkdlxp@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52464020); 内蒙古自治区自然科学基金项目(2024LHMS05012, 2025QN05039)

性水溶液浸泡煤时间的延长,水溶液的 pH 值、氧化还原电位 (Oxidation Reduction Potential, ORP)、电导率 (Electrical Conductivity, EC) 和总溶解固体 (Total Dissolved Solids, TDS) 显著增加,且煤体的孔隙结构也发生改变。Parsa 等<sup>[13]</sup>通过碱性溶液浸煤发现,Na<sup>+</sup>与酸官能团中的氢离子交换增加了键的极性和强度,导致煤结构更加坚硬,减小了表面积并降低了煤与氧气反应的倾向,从而延迟了燃烧的开始。综上所述,针对水浸煤的氧化自燃特性研究多局限于中性和偏酸性,对于碱性矿井水环境下的煤氧化自燃特性研究存在不足。因此,研究煤在碱性环境中的氧化动力学,有助于针对性地开展矿井火灾防治,以确保矿山安全生产的进行。

为实现煤矿的安全生产与煤炭资源的可持续利用,探究碱性环境中烟煤的表观特征变化及氧化自燃特性,本文开展不同碱性溶液 (pH 值为 7、8、9、10) 浸煤研究。通过水质监测试验探究烟煤在碱性环境中的表观特征变化,利用程序升温试验研究碱性环境中烟煤的氧化自燃特性,分析碱性环境中烟煤的氧化动力学性能,以期为碱性矿井水煤矿的火灾防治提供理论参考,从而提高矿山的安全性和生产效率,推动矿山的安全与绿色转型。

## 1 样品及方法

### 1.1 样品采集和制备

原煤样品选取自鄂尔多斯某一煤矿,采集自采煤机刚破碎煤块,用保鲜膜包裹,到地面后再用真空包装机进行密封。该煤矿所生产的煤经检测为不粘煤(烟煤)。在 8115 工作面实测矿井水 pH 值为 7~9,属于弱碱性矿井水。对原煤进行工业分析,结果如表 1 所示。

将密封后的原煤运送到实验室,拆开密封袋取出原煤,剥去煤体表面氧化层,置于颚式破碎机破碎。筛分出粒径为 3~5 mm 共 800 g 试样,均等分装于 4 个容量为 1 L 的烧杯中(每个烧杯 200 g 原煤)。用浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液 (pH = 13) 和蒸馏水配置 pH 值为 7、8、9、10 的碱性溶液各 800 mL,分别倒入 4 个烧杯中,如图 1 所示。将烧杯放

置于 27 °C 环境下静置 300 h,静置结束取出浸泡后的试样并用吸水纸包裹,置于托盘进行自然风干处理,干燥后方可开展后续试验。

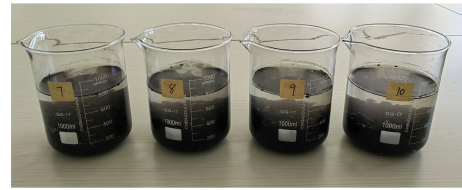


图 1 煤样浸泡过程

Fig. 1 Soaking procedure of coal samples

### 1.2 水质监测试验

利用河南万邦环保科技有限公司的 C-600 高精度(精密度为 0.01,准确度为  $\pm 0.05$ )多功能笔式仪表测量浸泡过程中溶液的 pH 值、氧化还原电位 (ORP)、电导率 (EC)、总溶解固体 (TDS) 等水质参数,水质监测过程如图 2 所示。浸泡时间为 300 h,初始 24 h 内每小时采样 1 次,随后每 12 h 采样 1 次。为防止溶液挥发,在不进行检测时用圆形泡沫块将烧杯口密闭,隔绝内部与空气接触。最终获得监测数据,形成趋势曲线,分析其水质变化规律。

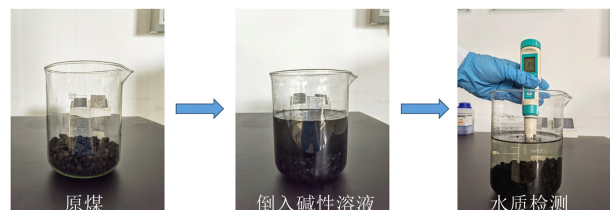


图 2 水质监测过程

Fig. 2 Procedure for monitoring water quality

### 1.3 程序升温试验

程序升温试验装置主要由两部分组成,即升温装置和气体检测装置,试验装置如图 3 所示。升温装置由加压气泵、升温控制器、反应燃烧炉、气体流量计和冷却过滤装置组成。此部分主要负责试样程序化升温,将试样产生的气体过滤后用球囊收集。气体检测装置采用北京东西分析仪器有限公司生产的 GC-4000A 型气相色谱工作站,该仪器由自动型

表 1 原煤工业分析

Table 1 Industry analysis of the raw coal

| 水分质量分数<br>$M_{ad}/\%$ | 灰分质量分数<br>$A_d/\%$ | 挥发分质量分数<br>$V_{daf}/\%$ | 硫分质量分数<br>$S_{t,d}/\%$ | 低位发热量<br>$Q_{gr,d}/(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 高位发热量<br>$Q_{net,d}/(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$ |
|-----------------------|--------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 10.78                 | 13.67              | 34.97                   | 0.71                   | 25.97                                                | 24.97                                                 |

气相色谱仪主机、空气发生器、氢气发生器、色谱工作站和气路柜组成。气体检测过程中全程通氮气,保证气体检测的准确性。此部分主要负责气体检测并形成可视化数据。

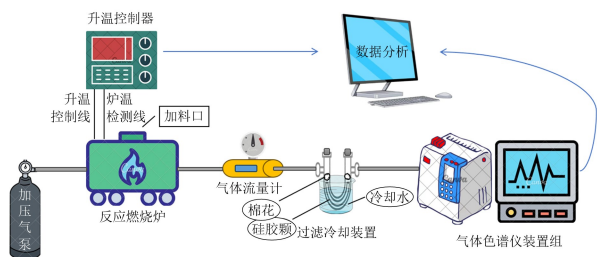


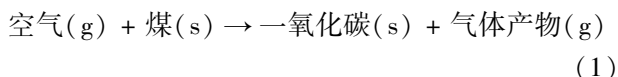
图3 程序升温试验装置

Fig. 3 Programmed temperature test device

将风干后的试样称量 30 g 放入反应燃烧炉,采用加压的方式将炉内、导管内杂质气体和水分去除干净,升温速率设置为 3 °C/min,升温控制范围为 30 ~ 250 °C,每间隔 10 °C 取 1 次气样(每到达一个温度稳定 4 min)。用球囊收集气样,将气样通入 GC-4000A 型气相色谱仪进行检测。最终得到试样析出的各种指标性气体,分析其氧化自燃特性。

#### 1.4 表观活化能计算

煤氧复合反应是煤自燃热量的主要来源,煤和氧在低温下的过程反应式如式(1)所示<sup>[14]</sup>。



应用化学反应动力学,将煤样复合反应过程通过以下 2 种形式来描述。

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{\beta} f(a) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

$$G(a) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (3)$$

式中  $a$  为反应物转化度; $\frac{da}{dT}$  为反应速率; $A$  为指前因子,  $s^{-1}$ ;  $\beta$  为热膨胀系数,  $K^{-1}$ ;  $f(a)$  为反应机理函数; $E$  为表观活化能,  $J/mol$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 J/(mol \cdot K)$ ;  $T$  为热力学温度,  $K$ ;  $G(a)$  为反应速率函数,  $J/mol$ 。

以上两种形式为基础,采用等转化率 KAS(Kissinger-Akahira-Sunose) 分化法计算不同阶段的表观活化能,计算方程式如式(4)所示。将  $\ln\left[\ln\left(\frac{c^1(O_2)}{c^2(O_2)}\right)\right]$  作为纵坐标,  $\frac{1}{T}$  作为横坐标,表观活化能  $E$  由  $\ln\left[\ln\left(\frac{c^1(O_2)}{c^2(O_2)}\right)\right]$  和  $\frac{1}{T}$  线性回归曲线的

斜率表示<sup>[15-16]</sup>。

$$\ln\left[\ln\left(\frac{c^1(O_2)}{c^2(O_2)}\right)\right] = -\frac{E}{RT} + \ln\frac{AV}{Q} \quad (4)$$

式中  $c^1(O_2)$ 、 $c^2(O_2)$  为进、出口氧气浓度,  $mol/cm^3$ ;  $Q$  为送风量,取  $1.67 cm^3/s$  ( $100.2 mL/min$ );  $V$  为试样体积,  $45.216 cm^3$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 水质监测试验结果分析

在水浸泡过程中,作为活性分子基团,水分子渗入煤体的孔隙结构中,此后将发生 3 个阶段的变化<sup>[17-18]</sup>:在第 1 阶段,水分子接触煤的最初阶段,煤体表面矿物质逐渐溶解,随着矿物质的溶解,煤体显现出更多微孔结构,整体接触表面积增加;在第 2 阶段,煤体吸收水分子,发生吸水膨胀,出现缩孔胀大现象;在第 3 阶段,煤体基质出现溶胀,表面崩坏变形,进入扩隙增孔阶段。煤体在碱性水溶液浸泡作用下的孔隙变化阶段如图 4 所示。

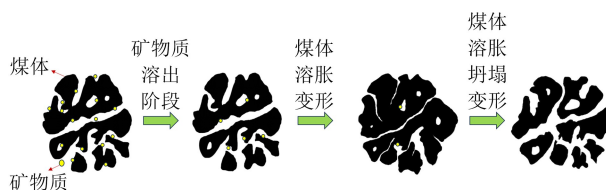


图4 煤体在碱性水溶液浸泡下孔隙变化阶段

Fig. 4 Pore change stage of coal body under alkaline aqueous solution immersion

#### 2.1.1 溶液 pH 值变化规律

浸泡溶液的 pH 值随着时间延长呈现规律性变化,前 24 h 内变化的波动较大,如图 5(a) 所示; >24 ~ 300 h 的 pH 值在一定范围内规律性波动,如图 5(b) 所示。

如图 5(a) 所示,在最初 24 h 内,初始 pH 值为 7、8、9、10 的浸泡溶液的 pH 值随着时间延长先整体下降,后升高,然后在 pH 值 8.5 ~ 9 之间波动。在浸泡后的第 1 h,浸泡溶液与煤体表面相接触,煤体表面的烃类化合物、油脂裂解出大量的  $H^+$  溶解在水中<sup>[19]</sup>。pH = 7、pH = 8、pH = 9、pH = 10 各试验组中的  $OH^-$  与水中的  $H^+$  发生中和反应,导致浸泡溶液初始 pH 值整体呈现下降趋势。随后,煤体表面的烃类化合物、油脂裂解完成,中和反应结束。碱性水溶液浸煤进入反应第 1 阶段,煤体矿物质溶出,煤体中碱性氧化物 ( $CaO$ 、 $MgO$  等) 逐渐溶解并释放到浸泡溶液中。溶解的矿物质与溶液中的  $H^+$  发生反应,

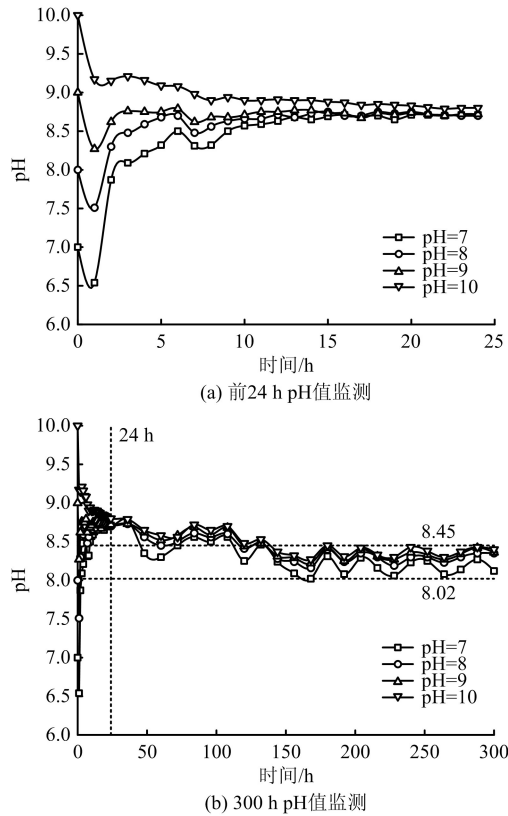
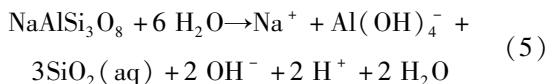


图5 各试验组 pH 值变化

Fig.5 Changes in pH value of each experimental group

溶液中的  $H^+$  减少,溶液的  $OH^-$  含量大于  $H^+$ ,从而使 pH 值升高。在此过程中,因煤体中存在一定含量的钠长石等矿物质,该类矿物质遇水发生反应[反应方程式如式(5)所示],产生出不同含量的  $H^+$  和  $OH^-$ 。pH = 7、pH = 8 试验组中  $OH^-$  含量较低,该反应会正常进行;而 pH = 9、pH = 10 试验组中的  $OH^-$  含量较高,抑制了该反应的进行。因此,随着时间的延长,pH = 7、pH = 8、pH = 9、pH = 10 试验组的各 pH 值趋于稳定,在 8.5 ~ 9 之间波动。



浸泡时长继续增加,反应进入第 2 阶段,煤体溶胀变形,如图 5(b)所示。在 >24 ~ 100 h 阶段,煤体开始吸收水分子,发生吸水膨胀,出现缩孔胀大现象,各试验组的 pH 值仍然稳定于 8.5 ~ 9。在 >100 ~ 125 h 阶段,反应进入第 3 阶段,煤体溶胀坍塌变形,煤体基质出现溶胀,表面崩坏变形,进入扩隙增孔阶段。该阶段煤体与浸泡溶液的接触面积逐渐增大,新暴露出的煤体又与浸泡溶液发生反应,各试验组的 pH 值略微降低,pH 值降低后溶液中的  $H^+$  和  $OH^-$  达到新平衡。最终,pH = 7、pH = 8、pH = 9、

pH = 10 各试验组 pH 值在 8.02 ~ 8.45 波动。

## 2.1.2 溶液氧化还原电位(ORP)变化规律

氧化还原电位(ORP)反映溶液中所有物质表现出来的宏观氧化还原性,氧化还原电位越高,氧化性越强,反之越低。当 pH 值低时,氧化还原电位高;pH 值高时,氧化还原电位低。各试验组氧化还原电位(ORP)变化规律如图 6 所示。

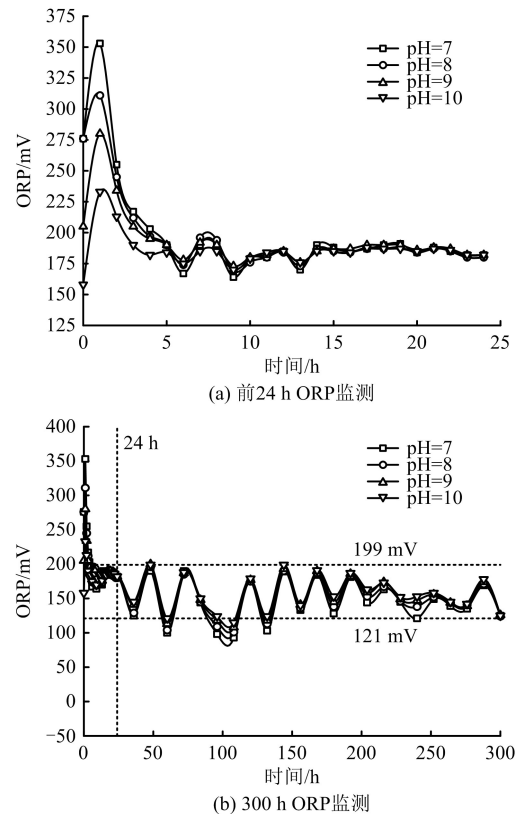


图6 各试验组氧化还原电位(ORP)变化

Fig.6 Changes in Oxidation Reduction Potential (ORP) in each experimental group

如图 6(a)所示,在浸泡后第 1 h 检测中,pH = 7、pH = 8、pH = 9、pH = 10 各试验组的 ORP 整体升高,这一时间点的 pH 值整体下降,各试验组中的 ORP 升高,溶液中带正电的离子增加。在浸泡 >1 ~ 5 h,各试验组的 ORP 降低,这一时间段的 pH 值整体上升,溶液带正电的离子逐渐减少,氧化还原性减弱。自此之后,ORP 在波动中趋于稳定,表明各试验组中溶液的氧化还原性达到平衡。

如图 6(b)所示,在 100 ~ 125 h 阶段,ORP 在 3 次的连续下降之后突然升高,该时间段的 pH 值由高转低。由此可以得出,在煤体溶胀坍塌变形的第 3 阶段,煤体表面崩坏变形,煤体与浸泡溶液的接触面积逐渐增大,溶解出来一部分带正电的离子,ORP

升高。自此之后,各试验组中的 ORP 稳定于 119 ~ 121 mV。

### 2.1.3 溶液电导率(EC)变化规律

电导率(EC)是用于描述物质中电荷流动的难易程度<sup>[20-21]</sup>。在水体样本中,电导率是测量水中含盐成分、含离子成分、含杂质成分等的重要指标。水越纯净,电导率越低,反之越高。各试验组电导率(EC)变化规律如图7所示。

如图7(a)所示,在前24 h的监测中,pH=7、pH=8、pH=9、pH=10各试验组中的电导率(EC)由快速升高转变为缓慢升高,pH值越高,其EC值相对越高。前5 h各试验组中的EC快速升高是因为煤体与溶液处于反应的第1阶段——矿物质溶出阶段,溶液中的离子基团急速增加,其成分也变得复杂。随着时间的延长,煤体的矿物质含量减少,溶解量逐渐减少,各试验组中的EC变为缓慢升高。

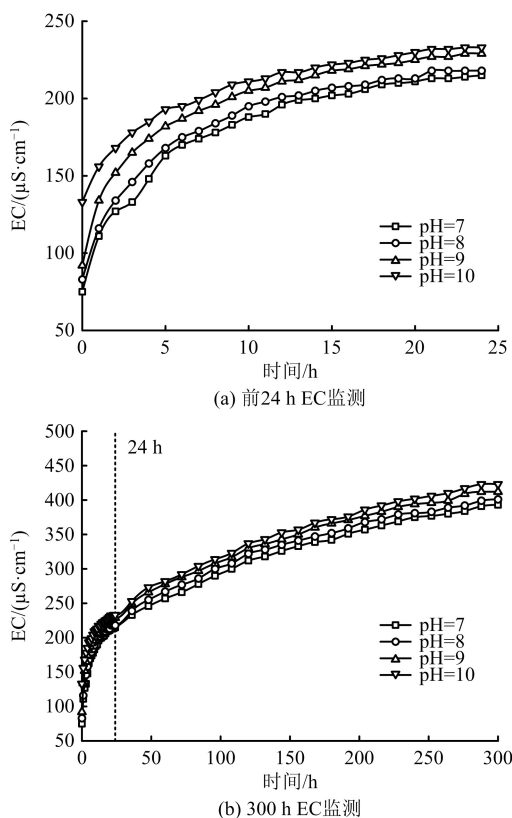


图7 各试验组电导率(EC)变化

Fig. 7 Changes in Electrical Conductivity (EC) in each experimental group

如图7(b)所示,整体来看各试验组中的EC一直处于增加,且pH值越高,其EC相对越高。前24 h各试验组中的EC增长较快,24 h之后,各试验组中的EC保持一定的增长速度缓慢升高。在浸泡的

300 h过程中,pH=7、pH=8、pH=9、pH=10各试验组中的EC自开始的188  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、195  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、205  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、211  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 分别增长到393  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、401  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、412  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、423  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,这一过程不断发生化学反应,溶液中的离子基团持续增加,煤体在碱性溶液中不断被侵蚀,且初始pH值越大,被侵蚀程度越严重。

### 2.1.4 溶液总溶解固体(TDS)变化规律

总溶解固体(TDS)表明单位体积水中所溶解的溶解性固体含量,溶解性物质包括无机物、有机物<sup>[22]</sup>。TDS质量浓度越高,表明水中所含有的溶解物越多,反之越低。各试验组总溶解固体(TDS)变化规律如图8所示。

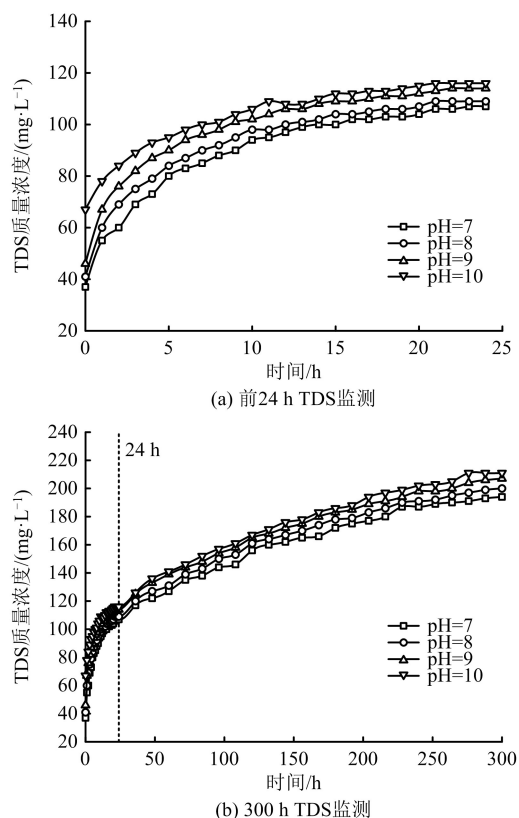


图8 各试验组总溶解固体(TDS)变化

Fig. 8 Changes in Total Dissolved Solids (TDS) in each experimental group

如图8(a)所示,总溶解固体(TDS)在前24 h的监测中有着与电导率相同的变化趋势,前5 h TDS质量浓度增长较快,5 h之后缓慢增长并逐渐趋于平稳,且pH=7、pH=8、pH=9、pH=10各试验组中的pH值越高,对应的TDS质量浓度越高。TDS质量浓度增加时,溶液中溶解出的物质越多,煤体表面遭受侵蚀的程度越严重。在5 h之后,TDS质量浓度缓

慢增长并逐渐趋于平稳,表明煤体与溶液反应的第 1 阶段结束,进入第 2 阶段——溶胀变形阶段,此阶段煤体仍然遭受侵蚀,但速率放缓。

如图 8(b) 所示,各试验组中的 TDS 质量浓度整体处于上升状态,24 h 之后增长速率变缓。自浸泡开始到浸泡结束,煤体始终受着碱性溶液的侵蚀,溶液中的总溶解固体物不断增加, pH = 7、pH = 8、pH = 9、pH = 10 试验组中的 TDS 质量浓度分别增加了 104.2%、104.0%、99.0%、93.5%。试验组的初始 pH 值越高,增长率越低,其原因是初始 pH 值高的碱性溶液原有的总溶解固体较多,随着时间的延长溶液中的总溶解固体达到平衡,因此增长率相对较低。初始 pH 值越大,溶液中的溶解物质越多,煤体所受到的侵蚀情况也越严重。

## 2.2 程序升温试验结果分析

煤自燃的低温氧化阶段主要分为 I—无反应阶段、II—吸热阶段、III—快速放热阶段、IV—稳定放热阶段四个部分<sup>[23-25]</sup>。阶段 I 主要为煤对氧气的物理吸附阶段,煤的化学性质相对稳定,不发生显著氧化反应,氧化速率较慢;在阶段 II 煤体进入吸热阶段,煤体表面的官能团(如羟基、羧基等)开始与氧气发生反应,氧化速率开始增加;在阶段 III 煤与氧气加速反应,生成更多的标志性气体和挥发性物质,放出大量的热量,氧化速率显著增加;在阶段 IV,煤体温度达到某个稳定值时,煤的氧化反应速率和放热速率处于相对稳定的水平,煤体会继续氧化放热,到达一定程度后发生自燃<sup>[26]</sup>。

在长时间碱性水溶液浸泡的作用下,煤体整体结构变得较为松散。通过自然风干处理后,因松散煤体的结构与空气的接触面积增加,更容易发生氧化反应<sup>[27-28]</sup>。又因碱性侵蚀的作用,煤体基团改变,各分子之间的化学键变得不稳定。

### 2.2.1 耗氧速率分析

根据氧气体积分数随温度的变化规律,运用耗氧速率公式计算出低温氧化过程中氧气的消耗速率,通过耗氧速率直观地反映煤的氧化速率。耗氧速率计算公式<sup>[29]</sup>为

$$v_T(O_2) = \frac{Q c^1(O_2)}{V} \ln \frac{c^1(O_2)}{c^2(O_2)} \quad (6)$$

式中  $v_T(O_2)$  为耗氧速率,  $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ ;  $c^1(O_2)$ 、 $c^2(O_2)$  分别为程序升温装置进出口氧气浓度,  $\text{mol}/\text{cm}^3$ 。

根据式(6)计算得出 pH = 7、pH = 8、pH = 9、

pH = 10 试验组耗氧速率随温度的变化曲线,如图 9 所示。

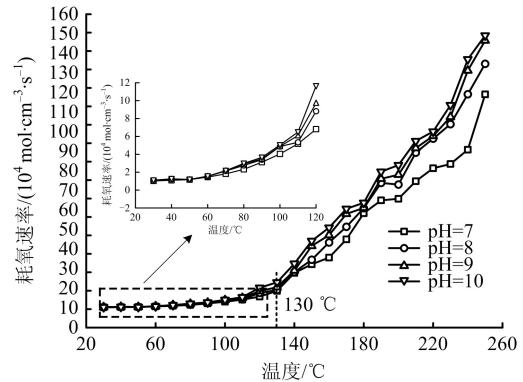


图 9 耗氧速率随温度变化曲线

Fig. 9 Change curves of oxygen consumption rate with temperature

由图 9 可知,随着温度升高,耗氧速率整体呈现指数式上升,随着 pH 值的增加耗氧速率逐级增加。在 30 ~ 110 °C 时,各试验组耗氧速率缓慢升高,氧化速率较慢,煤体的化学性质相对稳定,未发生显著氧化反应,此阶段为煤对氧气的物理吸附。在 > 110 ~ 130 °C 时,各试验组耗氧速率出现升高趋势,氧化速率开始增加,氧化反应进入阶段 II—吸热阶段,煤体表面开始与氧气发生反应。自 130 °C 之后,耗氧速率显著增加,氧化反应进入阶段 III—快速放热阶段,此阶段煤体放出大量热,生成更多标志性气体和挥发物质。出口氧气体积分数和耗氧速率成反比例关系,随着出口氧气体积分数的降低,耗氧速率增大。

在同一温度下, pH 值越高其耗氧速率越大,煤在不同浓度碱性水溶液的浸泡下, pH 值越大,煤体与氧分子结合能力越强,煤的氧化程度越剧烈。

### 2.2.2 CO、CO<sub>2</sub>产生速率分析

根据 CO、CO<sub>2</sub> 体积分数随温度变化规律,运用 CO、CO<sub>2</sub> 产生速率公式计算出 CO、CO<sub>2</sub> 生成速率,通过 CO、CO<sub>2</sub> 产生速率可直观地表征煤样复合的剧烈程度。CO、CO<sub>2</sub> 产生速率表达式<sup>[30]</sup>分别为

$$v_T(\text{CO}) = \frac{v_T(O_2) [c^2(\text{CO}) - c^1(\text{CO})]}{c^1(O_2) \left\{ 1 - \exp \left[ -v_T(O_2) \frac{V}{Q} c^1(O_2) \right] \right\}} \quad (7)$$

$$v_T(\text{CO}_2) = \frac{v_T(O_2) [c^2(\text{CO}_2) - c^1(\text{CO}_2)]}{c^1(O_2) \left\{ 1 - \exp \left[ -v_T(O_2) \frac{V}{Q} c^1(O_2) \right] \right\}} \quad (8)$$

式中  $v_T(\text{CO})$ 、 $v_T(\text{CO}_2)$  分别为 CO 和 CO<sub>2</sub> 产生速

率,  $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ ;  $v_T(\text{O}_2)$  为耗氧速率,  $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ ;  $c^1(\text{CO})$ 、 $c^1(\text{CO}_2)$  分别为进气口 CO 和  $\text{CO}_2$  浓度,  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ;  $c^2(\text{CO})$ 、 $c^2(\text{CO}_2)$  分别为出气口 CO 和  $\text{CO}_2$  浓度,  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ;  $c^1(\text{O}_2)$  为进气口氧气浓度,  $\text{mol}/\text{cm}^3$ 。

根据式(7)和(8)计算得出 pH = 7、pH = 8、pH = 9、pH = 10 试验组 CO、 $\text{CO}_2$  产生速率随温度变化曲线,如图 10 和 11 所示。

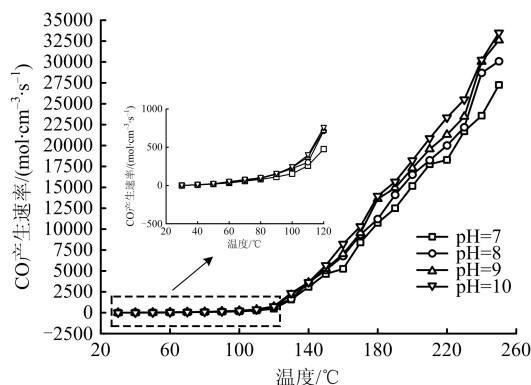


图 10 CO 产生速率随温度变化曲线

Fig. 10 Change curves of CO production rate with temperature

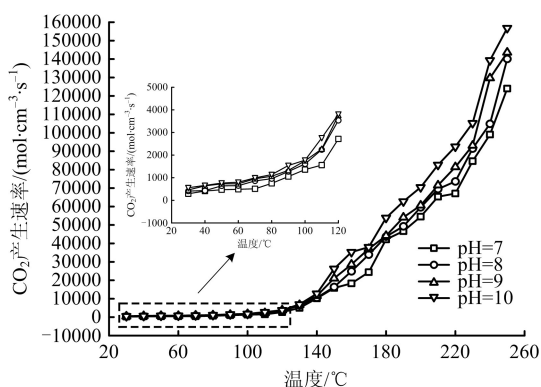


图 11  $\text{CO}_2$  产生速率随温度变化曲线

Fig. 11 Change curves of  $\text{CO}_2$  production rate with temperature

由图 10 和 11 可知,煤样在程序升温过程中消耗氧气而产生 CO 和  $\text{CO}_2$ , CO、 $\text{CO}_2$  产生速率随着温度的升高呈现指数式增长,且随着 pH 值的增加 CO、 $\text{CO}_2$  产生速率逐级增加。在 30 ~ 110 °C 区间内,各试验组中的 CO 气体均在 40 °C 时产生,但产生速率较低,此阶段 CO、 $\text{CO}_2$  产生速率缓慢增长,较为平缓,处于低温氧化阶段 I—无反应阶段。在 > 110 ~ 130 °C 区间内,CO、 $\text{CO}_2$  产生速率增加,出现上升趋势,

势,煤体加速氧化,进入低温氧化阶段 II—吸热阶段。自 130 °C 之后,CO、 $\text{CO}_2$  产生速率显著上升,进入阶段 III—快速放热阶段,煤体开始加速氧化,氧化反应进行的速度大幅度提升,单位时间内更多的物质消耗并转化,从而生成大量的 CO、 $\text{CO}_2$  气体,CO、 $\text{CO}_2$  产生速率迅速升高。

在同一温度下,pH 值越高,CO、 $\text{CO}_2$  产生速率越大,煤需要更多的氧气进行反应。煤体受不同浓度的碱性水溶液浸泡后,溶液碱性强度越强,煤氧复合反应程度越强。

### 2.2.3 放热强度分析

煤氧复合反应所释放的热量是煤氧化自燃的主要热源,分析煤在低温氧化过程中的放热强度,可直观地体现出煤氧化自燃的危险性。最大放热强度和最小放热强度计算公式<sup>[30]</sup>分别为

$$q_{\max}(T) = \frac{v_T(\text{CO})}{v_T(\text{CO}) + v_T(\text{CO}_2)} v_T(\text{O}_2) \Delta H(\text{CO}) + \frac{v_T(\text{CO}_2)}{v_T(\text{CO}) + v_T(\text{CO}_2)} v_T(\text{O}_2) \Delta H(\text{CO}_2) \quad (9)$$

$$q_{\min}(T) = q_a [v_T(\text{O}_2) - v_T(\text{CO}) - v_T(\text{CO}_2)] + \Delta H(\text{CO}) v_T(\text{CO}) + \Delta H(\text{CO}_2) v_T(\text{CO}_2) \quad (10)$$

式中  $q_{\max}(T)$ 、 $q_{\min}(T)$  分别为最大放热强度和最小放热强度,  $\text{kJ}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ ;  $\Delta H(\text{CO})$ 、 $\Delta H(\text{CO}_2)$  分别为 CO 和  $\text{CO}_2$  平均反应热,  $\Delta H(\text{CO}) = 311.9 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H(\text{CO}_2) = 446.7 \text{ kJ/mol}$ ;  $q_a$  为煤化学反应吸附热,取 58.8 kJ/mol。

根据式(9)和(10)计算得出 pH = 7、pH = 8、pH = 9、pH = 10 试验组最小放热强度和最大放热强度变化曲线,如图 12 所示。

由图 12 可知,煤样在程序升温过程中,随着温度升高,所释放的热量也逐渐增大,放热强度随温度的升高整体呈现指数式上升趋势,且 pH 值越大,最小放热强度和最大放热强度逐级增大。在 30 ~ 110 °C 区间内,最小、最大放热强度随着温度的升高缓慢增长,此温度区间处于 I—无反应阶段,此阶段的热量主要源于煤对氧气的物理吸附,煤体化学性质相对稳定,氧化速率较慢,所释放的热量也有限。在 > 110 ~ 130 °C 区间内,最小、最大放热强度开始加速上升,进入低温氧化阶段 II—吸热阶段,该阶段化学反应占主导位置,随温度的升高氧化速率加快,所释放的热量也增加。自 130 °C 之后,最小、最大放热强度显著升高,放热强度增加,氧化速率显著提升,

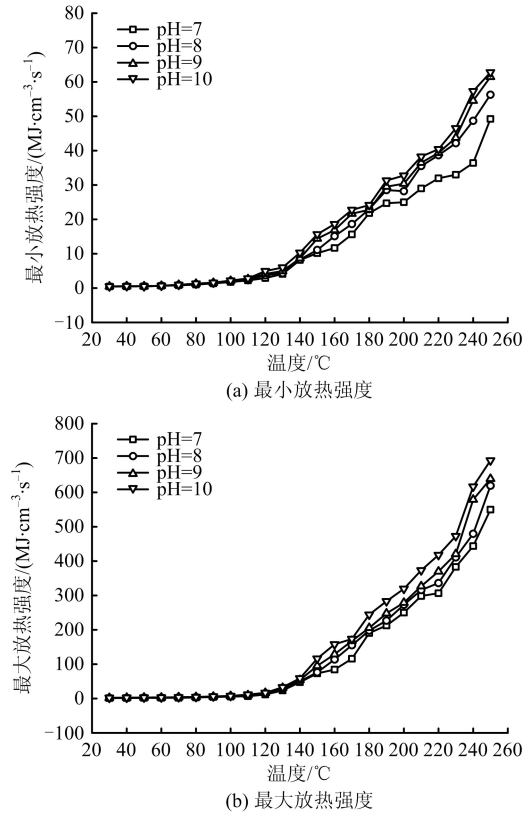


图 12 放热强度随温度变化曲线

Fig. 12 Change curves of exothermic strength with temperature

进入到低温氧化阶段Ⅲ-快速放热阶段。在程序升温过程中,煤放热强度越大,在氧化过程中释放的热量越高。

同温度状态下,碱性强度与放热强度成正比,浸泡溶液的碱性越强,最小、最大放热强度越高,所释放的热量也越多。

### 2.3 表观活化能运算结果分析

表观活化能是一个重要的热力学参数,用于描述物体进行反应时所需克服的最低能量壁垒。通过表观活化能来揭示碱性环境中煤氧复合反应的难易程度。

表观活化能会在特征温度点前后发生较大变化,根据活化能在特征温度点的转变来确定煤氧复合反应的临界温度点和干裂温度点。以  $\ln\left[\ln\left(\frac{c^1(O_2)}{c^2(O_2)}\right)\right]$  作为纵坐标,  $\frac{1}{T}$  作为横坐标,绘制出不同 pH 值溶液的浸煤线性拟合图。pH = 7 和 pH = 10 的拟合图如图 13 所示。

根据线性拟合关系,判断出试样临界温度在 60 ℃ 左右,干裂温度在 150 ℃ 左右。以临界温度和干

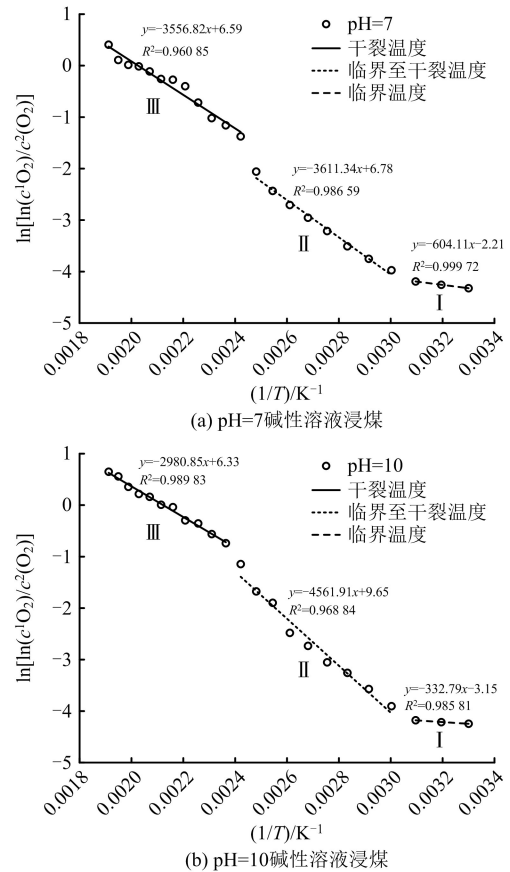


图 13 pH 值为 7、10 碱性溶液浸煤线性拟合

Fig. 13 Linear fitting of coal leaching in alkaline solutions at pH = 7 and 10

裂温度点为分界线,划分出临界温度(Ⅰ)、临界至干裂温度(Ⅱ)、干裂温度(Ⅲ)3 个阶段<sup>[16]</sup>。根据运算式(4)计算出 pH = 7、pH = 8、pH = 9、pH = 10 试验组 3 个阶段的活化能。煤样不同阶段表观活化能和决定系数如表 2 所示。

由表 2 可知,第Ⅰ阶段和第Ⅲ阶段表观活化能随着 pH 值的增加而逐渐降低,第Ⅱ阶段表观活化能随着 pH 值的增加而逐渐升高,表明不同阶段试样复合反应所需的最低反应能量有差异。第Ⅰ阶段属于煤氧复合反应的临界温度,处于低温氧化的开始,随着 pH 值增加表观活化能降低,同阶段下活化能越低表明发生煤样复合反应所需要突破的能量壁垒越低,更容易导致煤与氧的结合。第Ⅱ阶段属于临界至干裂温度,该阶段可能因碱性改变煤体表面电荷,增加了中间体的稳定性,使得煤氧复合反应在临界至干裂阶段需要克服更高的能量壁垒,表观活化能增加。第Ⅲ阶段属于干裂温度,随着高能量突破煤体中间体的稳定性,自由基、不饱和碳等结构充分暴露在空气中,煤体表面需突破的能量壁垒大幅

表2 煤样不同阶段表观活化能和决定系数

Table 2 Apparent activation energy and determination coefficient of coal samples at different stages

| 试验组     | 第Ⅰ阶段                              |                | 第Ⅱ阶段                              |                | 第Ⅲ阶段                              |                |
|---------|-----------------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|
|         | 活化能/<br>(kJ · mol <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | 活化能/<br>(kJ · mol <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | 活化能/<br>(kJ · mol <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| pH = 7  | 5.02                              | 0.999 72       | 30.02                             | 0.986 59       | 29.57                             | 0.960 85       |
| pH = 8  | 5.01                              | 0.989 85       | 30.17                             | 0.983 15       | 29.29                             | 0.976 92       |
| pH = 9  | 4.18                              | 0.959 24       | 35.04                             | 0.971 82       | 25.67                             | 0.988 89       |
| pH = 10 | 2.77                              | 0.985 81       | 37.93                             | 0.968 84       | 24.78                             | 0.989 83       |

下降,pH 值越高所需反应能量越低。

综上所述,在同阶段高 pH 值条件下通过暴露活性位点、催化氧活化、增强吸附及促进自由基反应等途径,显著降低了煤氧复合反应的表观活化能,使得突破煤氧复合反应的能量壁垒降低。

### 3 结 论

(1)通过水质监测试验可知,pH 值和 ORP 随时间的延长出现大幅的波动变化,表明碱性溶液浸煤的过程中,煤体原有的官能团与碱性溶液中的离子基团进行了化学反应,使得溶液阴离子和阳离子的平衡被打破。且随着 pH 值的增加对溶液平衡的破坏越加严重。

(2)通过水质监测试验可知,EC 和 TDS 质量浓度随着碱性溶液对煤的浸泡时长增加而升高,同时时间段下碱性溶液浓度越高其溶解的物质也越多,表明碱性溶液对煤体造成的侵蚀会随着碱性增强而更加明显。

(3)通过耗氧速率和 CO、CO<sub>2</sub>生成速率及放热强度可知,溶液的碱性越强,浸泡后煤与氧的结合能力增加,煤氧复合反应的强度越剧烈,反应所产生的热量也随之增加。

(4)通过表观活化能计算结果可知,试样在碱性越强的溶液浸泡下,临界温度和干裂温度的表观活化能越低,煤氧复合反应所需突破的能量壁垒也越低,煤的反应活性变强。

(5)通过各组试验得出不同碱性溶液对煤体造成的侵蚀差异、耗氧速率和 CO、CO<sub>2</sub>生成速率所反映出的氧化剧烈程度及进行煤氧复合反应所需的最低活化能来看,被碱性越强溶液侵蚀后的煤反应时所需的能量越低,反应时的剧烈程度也越高。针对碱性矿井水煤矿火灾的预防和治理,应选取偏酸性材料,降低火灾形成前煤自燃的危险性,以及火灾形

成后燃烧的剧烈程度。研究成果对碱性矿井水煤矿火灾的预防和治理具有借鉴意义,可推动煤矿安全的本质化提升与生态价值的持续释放。

### 参考文献 (References):

- [1] JIANG X Y, YANG S Q, ZHOU B Z, et al. The auto-oxidation characteristic of coal at different stages of the low-temperature oxidation process [J]. Fuel, 2023, 352: 129130.
- [2] 秦波涛, 仲晓星, 王德明, 等. 煤自燃过程特性及防治技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(1): 66-99.  
QIN B T, ZHONG X X, WANG D M, et al. Research progress of coal spontaneous combustion process characteristics and prevention technology [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(1): 66-99.
- [3] LU H, LI J L, LU W, et al. Variation laws of CO<sub>2</sub>/CO and influence of key active groups on it during low-temperature oxidation of coal [J]. Fuel, 2023, 339: 127415.
- [4] 刘艺芳, 武强, 赵昕楠. 内蒙古东胜煤田矿井水水质特征与水环境评价[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(1): 101-106.  
LIU Y F, WU Q, ZHAO X N. Mine water quality characteristics and water environment evaluation of Inner Mongolia Dongsheng coal field [J]. Clean Coal Technology, 2013, 19(1): 101-106.
- [5] 孙红福, 赵峰华, 张璐, 等. 重庆西部干旱区煤矿矿井水水质综合评价[J]. 煤炭学报, 2014, 39(4): 736-743.  
SUN H F, ZHAO F H, ZHANG L, et al. Comprehensive assessment of coal mine drainage quality in the arid area of Western Chongqing[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(4): 736-743.
- [6] XU Y L, BU Y C, WANG L Y. Re-ignition characteristics of the long-flame coal affected by high-

- temperature oxidization & water immersion[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 315: 128064.
- [7] 周琛鸿, 李绪萍, 张靖, 等. 不同浸水率煤矸石浸水复干氧化特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(增刊1): 107-115.
- ZHOU C H, LI X P, ZHANG J, et al. Study on oxidation characteristics of coal gangue with different moisture content under water immersion drying[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(Suppl. 1): 107-115.
- [8] 易欣, 葛龙, 张少航, 等. 基于指标气体法对水浸煤的氧化特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(3): 130-136.
- YI X, GE L, ZHANG S H, et al. Research on oxidation characteristics of aqueous coal based on index gas method [J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(3): 130-136.
- [9] GUO S L, YUAN S J, GENG W L, et al. Erosion effect on microstructure change and oxidation behavior of long-flame coal under different pH conditions[J]. Fuel, 2021, 293: 120422.
- [10] LUO J Z, CAI Y Y, TANG H, et al. Mechanism of the pore and molecular structure evolution of coal exposed to Acid Mine Drainage (AMD) [J]. Science of The Total Environment, 2024, 906: 167836.
- [11] ZHAO J W, WANG W C, FU P, et al. Evaluation of the spontaneous combustion of soaked coal based on a temperature-programmed test system and *in-situ* FTIR [J]. Fuel, 2021, 294: 120583.
- [12] TANG H, LUO J, ZHENG L, et al. Characteristics of pores in coals exposed to acid mine drainage[J]. Energy Reports, 2021, 7: 8772-8783.
- [13] PARSA M R, CHAFFEE A L. The effect of densification with NaOH on brown coal thermal oxidation behaviour and structure[J]. Fuel, 2018, 216: 548-558.
- [14] DENG J, QU G, REN S, et al. Effect of water soaking and air drying on the thermal effect and heat transfer characteristics of coal oxidation at the low-temperature oxidation stage[J]. Energy, 2024, 288: 129705.
- [15] 闫国锋, 黄兴利, 闫振国. 预氧化煤低温氧化放热和动力学特性研究[J]. 工矿自动化, 2022, 48(7): 135-141.
- YAN G F, HUANG X L, YAN Z G. Research on exothermic and kinetic characteristics of low-temperature oxidation of preoxidized coal [J]. Journal of Mine Automation, 2022, 48(7): 135-141.
- [16] 丁徐琴, 张雷林. 氧气体积分数对煤自燃特性影响的实验研究[J]. 煤矿安全, 2023, 54(7): 156-162.
- DING X Q, ZHANG L L. Experimental study on effect of oxygen volume fraction on spontaneous combustion characteristics of coal[J]. Safety in Coal Mines, 2023, 54(7): 156-162.
- [17] 陈晓坤, 易欣, 邓军. 煤特征放热强度的实验研究[J]. 煤炭学报, 2005(5): 623-626.
- CHEN X K, YI X, DENG J. Experiment study of characteristic self-heating intensity of coal [J]. Journal of China Coal Society, 2005(5): 623-626.
- [18] 司磊磊, 席宇君, 王洪洋, 等. 水浸干燥后煤的孔隙结构及瓦斯吸附特性变化规律[J]. 煤田地质与勘探, 2021, 49(1): 100-107.
- SI L L, XI Y J, WANG H Y, et al. The characteristics of pore structure and gas adsorption for water-immersion coal after drying [J]. Coal Geology & Exploration, 2021, 49(1): 100-107.
- [19] 张玉涛, 任梦茹, 李亚清, 等. 油浸煤氧化指标气体与官能团关联特性研究[J]. 安全与环境学报, 2024, 24(7): 2611-2619.
- ZHANG Y T, REN M R, LI Y Q, et al. Study on the correlation characteristics between oxidation indicator gases and functional groups of oil-immersed coal [J]. Journal of Safety and Environment, 2024, 24(7): 2611-2619.
- [20] 陈寿彬. 纳滤组合工艺应对微污染原水中试研究[J]. 中国给水排水, 2024, 40(21): 48-53.
- CHEN S B. A pilot study on combined nanofiltration process for treating micro-polluted raw water[J]. China Water & Wastewater, 2024, 40(21): 48-53.
- [21] 苏峻正, 马旭洲, 张文博, 等. 四川省开江县暴发裸藻水华的养殖池塘水质研究[J]. 湿地科学, 2024, 22(4): 545-555.
- SU J Z, MA X Z, ZHANG W B, et al. Study on the water quality in aquaculture ponds with euglena blooms in kaijiang county, sichuan province [J]. Wetland Science, 2024, 22(4): 545-555.
- [22] 杨巧, 李仕杰, 朱润军, 等. 昆明市盘龙江流域水质的时空差异性分析[J]. 水电能源科学, 2020, 38(12): 45-48.
- YANG Q, LI S J, ZHU R J, et al. Spatial-temporal difference analysis of water quality in basin of panlongjiang river in kunming city[J]. Water Resources and Power, 2020, 38(12): 45-48.
- [23] LIU H, LI Z H, YANG Y L, et al. Study on the thermal behavior of coal during the spontaneous combustion latency[J]. Energy, 2023, 281: 128292.
- [24] ONIFADE M, GENC B. A review of research on spontaneous combustion of coal [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2020, 30(3): 303-311.

- [25] ZHOU B Z, YANG S Q, WANG C J, et al. The characterization of free radical reaction in coal low-temperature oxidation with different oxygen concentration [J]. *Fuel*, 2020, 262: 116524.
- [26] 李宗翔, 张明乾, 刘宇, 等. 煤氧化放热特征及影响因素的关联分析[J]. *安全与环境学报*, 2023, 23(1): 49–56.
- LI Z X, ZHANG M Q, LIU Y, et al. Relational analysis of coal oxidation exothermic characteristics and affecting factors[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2023, 23(1): 49–56.
- [27] 文虎, 陆彦博, 刘文永. 水浸煤二次氧化自燃危险性实验研究[J]. *矿业安全与环保*, 2020, 47(3): 6–11.
- WEN H, LU Y B, LIU W Y. Experimental study on the risk of secondary oxidation spontaneous combustion of water immersed coal[J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2020, 47(3): 6–11.
- [28] 赵海波. 外在水分对长焰煤孔隙结构及自燃特性的影响研究[J]. *煤矿安全*, 2023, 54(5): 205–210.
- ZHAO H B. Effect of external moisture on pore structure and spontaneous combustion characteristics of long-flame coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2023, 54(5): 205–210.
- [29] 张靖, 李天宇, 李绪萍, 等. 不同粒径煤矸石二次氧化指标气体产生规律研究[J]. *中国安全生产科学技术*, 2024, 20(10): 94–100.
- ZHANG J, LI T Y, LI X P, et al. Study on generation law of index gases for secondary oxidation of coal gangue with different particle sizes[J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2024, 20(10): 94–100.
- [30] 周西华, 姜延航, 白刚, 等. 氧气浓度对含硫无烟煤自燃特性的试验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(5): 114–123.
- ZHOU X H, JIANG Y H, BAI G, et al. Experimental study on the influence of oxygen concentration on spontaneous combustion characteristics of sulfur-containing anthracite[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(5): 114–123.

## Apparent characteristics and oxidation kinetics of bituminous coal in alkaline environments

LI Xuping<sup>1,2,3,4</sup>, WANG Wenjie<sup>1</sup>, QI Yun<sup>1,2,3,4</sup>, ZHANG Jing<sup>1,2,3,4</sup>, REN Xiaopeng<sup>5</sup>

(1 School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

2 Inner Mongolia Key Laboratory of Mining Engineering, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

3 Inner Mongolia Research Center for Coal Safety Mining and Utilization Engineering and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

4 Inner Mongolia Cooperative Innovation Center for Coal Green Mining and Green Utilization, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

5 Inner Mongolia Tongsheng Selian Coal Development Co., Ltd., Ordos 010020, Inner Mongolia, China)

**Abstract:** To achieve safe production and sustainable resource utilization in mines, it is essential to transition from passive treatment to active defense against the oxidation and spontaneous combustion of coal resources. To mitigate the risk of spontaneous combustion in underground coal deposits and investigate the oxidation and spontaneous combustion phenomena of coal in alkaline environments, this study proposes conducting water immersion experiments to monitor the quality of coal during immersion in alkaline solutions. The experiments aim to detect changes in parameters such as pH value, Oxidation Reduction Potential (ORP), Electrical Conductivity (EC), and Total Dissolved Solids (TDS). Additionally, the study will assess the erosion of coal caused by alkaline solutions with varying pH levels. Subsequently, a programmed temperature rise test was conducted to detect the precipitation of indicator gases from coal samples soaked in alkaline solutions with varying pH levels. This analysis focused on the oxidation characteristics of the coal samples and assessed how the degree of coal's oxygen composite reaction changed with increasing temperature in these alkaline environments. Finally, by analyzing and calculating the apparent activation energy, the study aimed to explore the minimum energy barrier that must be overcome for the coal-oxygen composite reaction in samples immersed in alkaline solutions of different pH values. The results indicate that alkaline aqueous solutions lead to erosion of coal during the immersion process, with greater alkalinity correlating to more severe corrosion. As the alkalinity of the solution increases, the intensity of the coal-oxygen reaction also rises, resulting in higher heat generation from the reaction. Moreover, stronger alkalinity in the immersed solution is associated with a lower energy barrier for the coal-oxygen reaction, making the coal more reactive and more susceptible to reactions when subjected to external disturbances.

**Key words:** safety engineering; coal; alkaline water immersion; chemical attack; oxidation properties; apparent activation energy