

中文引用格式:王文杰,李绪萍,任晓鹏,等. 碱性环境中不同粒径烟煤的氧化自燃特性研究[J]. 中国安全科学学报,2025,35(12): 119-128.

英文引用格式:WANG Wenjie, LI Xuping, REN Xiaopeng, et al. Study on oxidation and auto-ignition characteristics of bituminous coal of different particle sizes in an alkaline environment[J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(12): 119-128.

碱性环境中不同粒径烟煤的氧化自燃特性研究^{*}

王文杰¹, 李绪萍^{**1,2,3}教授, 任晓鹏⁴高级工程师, 张靖^{1,2,3}, 杜乙莹¹, 杨王贝¹

(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 内蒙古同盛色连煤炭开发有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010020)

中图分类号: X936

文献标志码: A

DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2025.12.0956

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

【摘要】 为预防和治理碱性环境煤矿的遗煤自燃现象, 探究碱性环境中煤粒径大小对煤氧化自燃的影响。通过水质检测试验和傅里叶红外光谱(FTIR)测试, 分析判断碱性溶液浸泡不同粒径煤的微观特征变化; 通过程序升温试验和表观活化能计算得出碱性溶液浸泡不同粒径煤的自燃特性。结果表明: 碱性溶液浸泡不同粒径煤的过程中氧化还原电位(ORP)和总溶解固体(TDS)随浸泡时间的增加变化幅度较大, 煤体的活性官能团含量增加, 粒径为0~1 mm的煤样活性官能团较其他试验组的显著偏高; 碱性溶液浸泡后粒径越小的煤样, 表观活化能越低, 氧化时所消耗的氧气含量越多, 氧化能力随粒径的减小逐级增强, 氧化后期CH₄、C₂H₆气体析出量也逐步上升。碱性环境中煤的粒径越小受到的侵蚀越严重, 氧化所需突破的能量壁垒越低, 进行煤氧复合反应的程度越剧烈。

【关键词】 碱性环境; 不同粒径; 烟煤; 自燃特性; 微观特征

Study on oxidation and auto-ignition characteristics of bituminous coal of different particle sizes in an alkaline environment

WANG Wenjie¹, LI Xuping^{1,2,3}, REN Xiaopeng⁴, ZHANG Jing^{1,2,3},
DU Yixuan¹, YANG Wangbei¹

(1 School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou Inner Mongolia 014010, China; 2 Inner Mongolia Key Laboratory of Mining Engineering, Baotou Inner Mongolia 014010, China; 3 Inner Mongolia Research Center for Coal Safety Mining and Utilization Engineering and Technology, Baotou Inner Mongolia 014010, China; 4 Inner Mongolia Tongsheng Selian Coal Development Co., Ltd., Ordos Inner Mongolia 010020, China)

Abstract: In order to prevent and control the spontaneous combustion of residual coal in alkaline coal mines, the effect of coal particle size on coal oxidation self-ignition in an alkaline environment had been explored. Through water quality tests and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) tests, the microstructural changes of coal with different particle sizes soaked in alkaline solution were analyzed and

* 文章编号: 1003-3033(2025)12-0119-10; 收稿日期: 2025-08-10; 修稿日期: 2025-10-15

** 通信作者: 李绪萍(1984—), 女, 内蒙古阿拉善人, 博士, 教授, 主要从事矿井火灾预防治理研究。E-mail: nkdlxp@163.com。

judged. The oxidation kinetics of coals with varying particle sizes soaked in alkaline solutions had been investigated through programmed heating experiments and calculations of apparent activation energy. The results show that during the process of soaking coal particles of varying sizes in an alkaline solution, the redox potential (ORP) and total dissolved solids (TDS) exhibit significant changes as soaking time increases, the content of active functional groups in the coal increases, the coal samples with a particle size of 0–1 mm exhibit significantly higher levels of active functional groups compared to the other test groups. After soaking in an alkaline solution, coal samples with smaller particle sizes exhibit lower apparent activation energy. As particle size decreases, the amount of oxygen consumed during oxidation increases, enhancing the oxidation capacity. Consequently, the quantities of CH_4 , and C_2H_6 gases released in the later stages of oxidation also progressively rise. In an alkaline environment, smaller coal particle sizes experience more severe erosion. The lower the energy barrier that must be overcome for oxidation, the more intense the coal-oxygen composite reaction becomes.

Keywords: alkaline environment; different particle sizes; bituminous coal; spontaneous combustion characteristics; microscopic features

0 引言

煤炭作为基础保障性能源,支撑着我国社会民生发展^[1]。煤炭在开采过程中,因地质环境的改变和人为因素的影响易导致多种灾害发生,特别是矿井火灾,严重威胁着矿井工作人员的生命健康以及矿山企业的财产安全^[2-3]。因此,矿井火灾的防治是矿山安全生产的重要保障。

对此,众多学者围绕水浸煤开展了研究,DENG Jun 等^[4]开展蒸馏水浸煤的相关试验,发现水浸和风干改变煤体表面的孔隙分布的密度,同温度状态下水浸风干后的煤吸热和放热程度远低于原煤。ZHAO Jingwen 等^[5]分析蒸馏水浸煤自燃特性,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,导致煤氧反应过程加速,表现出更高的自燃倾向。LI Lin 等^[6]开展不同压力下蒸馏水浸煤的试验,发现水压会促进煤的自燃倾向性,水压越大,煤越早进入吸氧氧化和热分解阶段。易欣等^[7]研究原煤在蒸馏水浸泡风干后所产生复合气体指标的变化特征,发现在 30~120 ℃ 温度区间水分对煤氧反应主要起到抑制作用,120 ℃ 之后水分对煤氧反应转换为促进作用。GUO Shengli 等^[8]开展酸性溶液浸煤的试验,发现煤被酸性溶液浸泡后煤体表面平均孔径和孔体积增大,甲基、亚甲基、羟基和醚等活性官能团增多,更易发生氧化自燃。LUO Jinzhi 等^[9]利用 pH 值为 2~5 的溶液浸泡原煤,根据相关试验数据发现原煤表面基质发生部分收缩,孔隙体积增大,煤体渗透能力增强,导致原煤结构降解。肖知国等^[10]探讨酸化煤吸附特性的影响,发现酸性溶

液浸煤使煤体裂解出新的物质,在水楔作用和干燥升温作用下可改变煤的孔隙特性。综上所述,针对矿井水浸煤的微观特征及氧化自燃特性研究多局限于中性和偏酸性,对于现实环境中存在的碱性矿井水浸煤研究尚有不足。

因此,为探究碱性环境中不同粒径烟煤的微观特征变化及氧化自燃特性,文中开展碱性溶液浸泡不同粒径烟煤的试验研究,并通过水质监测试验和傅里叶红外光谱测定,探究煤体表面微观特征变化;同时利用程序升温试验和表观活化能计算,判断煤样的氧化自燃特性,以期为碱性环境煤矿火灾预防和治理工作提供理论依据。

1 烟煤样品预处理及试验方法

1.1 烟煤样品采集和制备

原煤样品为内蒙古自治区鄂尔多斯市某煤矿的烟煤,实测矿井水 pH 值为 8~10,属于弱碱性矿井水。原煤采自采煤机刚破碎的新煤。

将采集的原煤送到实验室,拆开密封包装袋取出原煤,剥去表面氧化层后置于颚式破碎机进行破碎。破碎后的原煤放入振动筛分机筛分出 0~1、1~3、3~5、5~7 mm 不同粒径的原煤各 300 g,把不同粒径原煤分别装入容量为 2 L 的棕色玻璃瓶(避光处理)中。用质量浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和去离子水配置 pH 值为 9 的碱性溶液 4 L,均等倒入装有 4 种不同粒径原煤棕色玻璃瓶中,盖好磨砂玻璃瓶盖。将棕色玻璃瓶置于室温为 26 ℃ 环境下 1 404 h,静置结束取出浸泡后的煤样并用吸水纸包裹,放于托盘中自然风干,静置 10 d 干燥后,开展后

续试验。

1.2 水质监测试验

利用高精度多功能笔式仪表(精密度:0.01;准确度:±0.05)测量浸泡过程中溶液的氧化还原电位(Oxidation Reduction Potential, ORP)和总溶解固体(Total Dissolved Solids, TDS)水质参数。浸泡时间为1 404 h,前24 h 每间隔2 h 检测1 次水质,随后每间隔60 h 检测1 次。整理监测数据并利用制图软件绘制出趋势曲线,判断不同粒径煤经碱性溶液浸泡后水质情况的变化。

1.3 FTIR 检测

对煤样进行傅里叶红外光谱(Fourier Transform Infrared, FTIR)测定,将不同粒径浸泡处理后的煤样与KBr 粉末按质量比1:150 置于玛瑙研钵中充分研磨并均匀混合,研磨好的煤样粉末在红外灯下干

燥0.5 h,放入压片机真空加压至15 MPa 受压5 min,制成0.1~1.0 mm 薄片置于光谱仪测定。测试分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为64 次,波数范围为4 000~400 cm⁻¹。

煤样的红外光谱吸收峰在分峰拟合中分3 个区域研究:①1 500~1 800 cm⁻¹:含氮、氧、硫等原子官能团特征吸收峰;②2 800~3 000 cm⁻¹:脂肪结构特征吸收峰;③3 000~3 600 cm⁻¹:各类型羟基、氨基为主的特征吸收峰。

1.4 程序升温试验

程序升温试验使用的仪器主要分为程序升温装置和气相色谱仪2 部分,程序升温装置是用于煤样的阶段性升温,气相色谱仪是用于检测不同温度阶段指标气体析出情况,试验装置如图1 所示。

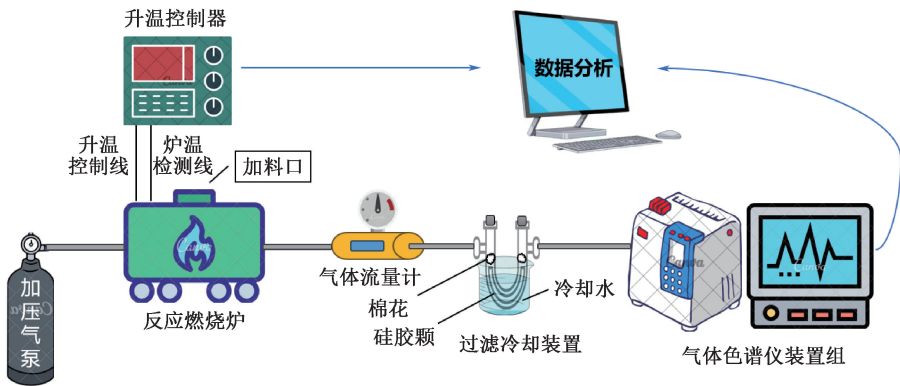


图 1 程序升温试验装置
Fig. 1 Temperature-programmed experimental setup

将风干后煤样称量20 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 ℃/min,升温控制范围为30~250 ℃,每间隔10 ℃取1 次气样(每到达1 个温度点稳定5 min)。用球囊收集气样,将气样通入到气相色谱仪进行检测。

2 不同粒径烟煤氧化自燃特性研究

2.1 水质检测试验结果分析

溶液在浸泡煤的过程中,煤与溶液会发生一系列的理化变化^[11]。随着浸泡时间的增加煤体开始吸水膨胀,出现微观特征变化,表面的孔隙结构出现收缩现象。当煤体吸水膨胀到达一定程度就会发生表面崩坏现象,崩坏的煤体又会溶解出些许矿物质^[12]。该系列变化如图2 所示。



图 2 煤体在溶液浸泡过程中的变化
Fig. 2 Changes in the coal body during the immersion process in the solution

2.1.1 溶液 ORP 变化特征

ORP 是反映溶液中所含物质呈现出的氧化还原性,ORP 值越高,溶液的氧化性越强,反之越低。各试验组氧化还原电位变化特征如图3 所示。图3 中,在浸泡的前12 h,各试验组 ORP 值整体升高,随粒径的减小 ORP 值逐级升高。该现象表明:碱性浸泡溶液与煤体接触时,煤体表面溶解出烃类化合物和油脂于溶液中,烃类化合物和油脂裂解出大量的

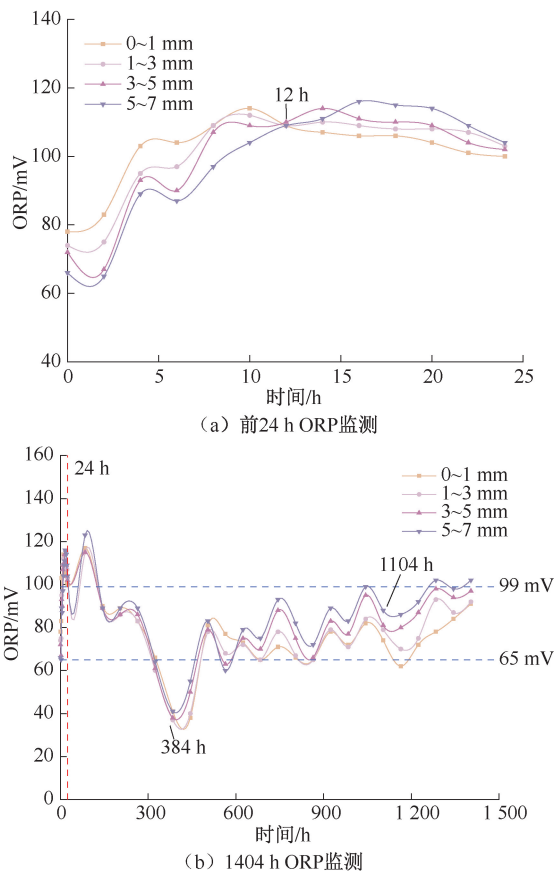


图3 各试验组 ORP 变化

Fig. 3 Variation of ORP in each experimental group

阳离子,导致溶液的 ORP 值整体升高。12 h 后,各试验组检测出的 ORP 值发生颠覆性转变,由原先随着粒径增大,ORP 值逐级减小;转变为随粒径的增大,ORP 值逐级升高,且各试验组整体出现下降趋势。该现象原因是煤体溶解出的矿物质所致,因粒径越小与溶液的接触面积越大,接触面积越大析出的矿物质越多,矿物质和溶液中的 H^+ 离子发生反应,溶液中阴离子含量上升,促使 ORP 值降低。

从图 3 中可以看出,在 12~384 h,煤体一直处于矿物质溶出阶段,溶液矿物质的不断增加导致溶液 ORP 值持续下降,各试验组 ORP 下降率均值高达 162 %。在 384~1 104 h,溶液 ORP 值处于 65~99 mV 之间波动,表明溶液中不再有新的物质增加,引起溶液 ORP 值波动,该阶段处于吸水膨胀阶段。1 104 h 之后,ORP 值出现持续上升现象,表明煤体溶胀坍塌变形后有少量新的物质析出。

2.1.2 溶液 TDS 变化特征

TDS 是用于表明单位体积水中所溶解的溶解性固体含量,溶解物质包括无机物、有机物。TDS 值越高,表明水中所含有的溶解物越多,反之越低。各试

验组 TDS 变化如图 4 所示。

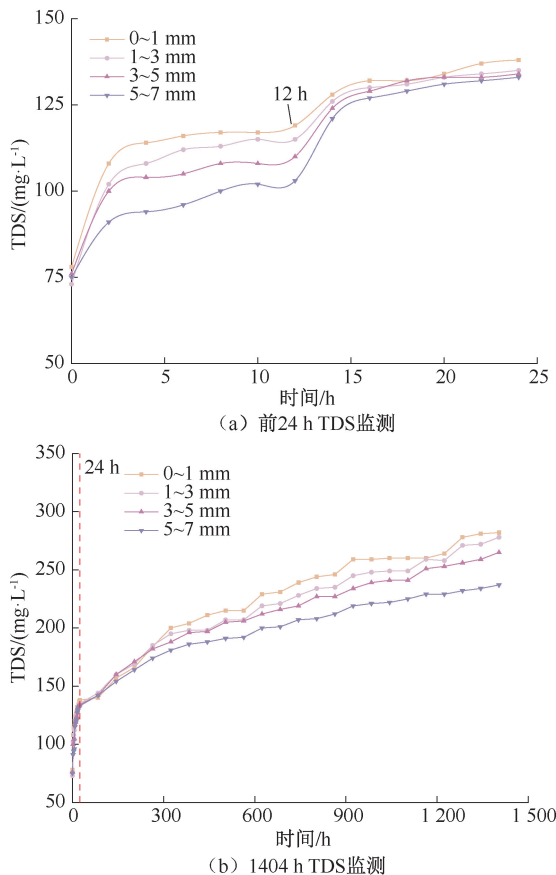


图4 各试验组 TDS 变化

Fig. 4 TDS of each experimental group changed

由图 4 可知:各试验组随着浸泡时间的增加整体呈现出上升趋势,且随着粒径的减小,TDS 值逐级增大,所析出的固体溶解物越多。图 4 中,0~2 h 内 TDS 值大幅上升,说明煤体表面浮沉颗粒溶解在溶液中,溶液的固体含量骤然增加。在 2~12 h 时间段,各试验组 TDS 值趋于稳定,上下浮动不大,该时间段主要为煤体表面的烃类化合物和油脂溶出,溶液中固体溶解物未增加。在 12 h 至浸泡结束,溶液中 TDS 值随时间的增加持续升高,并且随粒径的减小 TDS 值逐级增大。

2.2 碱性环境中烟煤氧化自燃特性分析

碱性环境中煤因侵蚀作用会改变煤体微观特征变化,通过活性官能团来揭示煤样的结构变化,煤中也有许多活性官能团,如羟基、氨基和各类含氧官能团,它们与煤氧化自燃特性有很强的关联性^[13-14]。采用 FTIR 测定基于碱性环境中不同粒径烟煤的官能团种类及含量,分析各粒径结构变化情况和相对氧化活性,碱性溶液浸泡不同粒径烟煤红外光谱检测结果如图 5 所示。

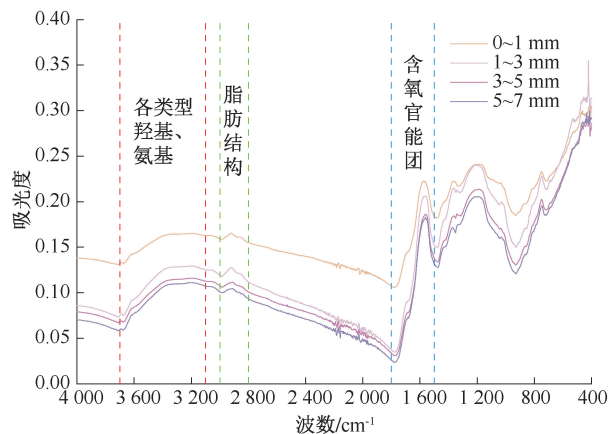


图 5 碱性溶液浸泡不同粒径烟煤红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of bituminous coal soaked in alkaline solution with different particle sizes

从总谱中仅可了解各煤样大致结构,为更详细研究煤样各区域吸收峰所代表的官能团及结构,选取 $1\,500\sim1\,800\text{ cm}^{-1}$ 含氮、氧、硫等原子官能团特征吸收峰、 $2\,800\sim3\,000\text{ cm}^{-1}$ 脂肪结构特征吸收峰、 $3\,000\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 各类型羟基、氨基为主的特征吸收峰 3 个波段,进行傅里叶反卷积方法和高斯+Lor 面积函数拟合^[15]。利用分峰拟合软件对不同波段分峰处理,拟合曲线的置信系数高于 0.998。

为便于观察对比,处理不同粒径煤样的分峰拟合数据,合并记录代表相同官能团的中心峰位和吸收峰面积,制成分峰归属统计表,见表 1。由表 1 可知:基于 $1\,500\sim1\,800\text{ cm}^{-1}$ 波段,芳香族($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$)官能团含量随着粒径的减小逐级增加,因羟基属于含氧官能团,具有较高的活性,含氧官能团越

表 1 红外分峰拟合吸收峰归属统计

Table 1 Infrared sub-peak fitting absorption peak attribution statistics						
波段/ cm^{-1}	归属/ cm^{-1}	官能团	0 ~ 1 mm	1 ~ 3 mm	3 ~ 5 mm	5 ~ 7 mm
			面积占比/%			
1 500~1 800	1 615~1 585	芳香族(-OH、-COOH)	44.04	42.89	42.88	42.79
	1 721~1 695	芳香环(C-C)	7.39	8.01	8.19	9.61
2 800~3 000	2 848	脂肪族 CH_2 对称伸缩振动	34.82	26.55	19.51	16.81
	2 900	脂肪族 C-H 反对称伸缩振动	7.01	6.02	5.73	5.46
	2 925~2 919	脂肪族 CH_2 反对称伸缩振动	48.02	73.52	65.06	55.56
	2 975~2 955	脂肪族 CH_3 反对称伸缩振动	10.15	9.47	8.69	7.95
	3 080~3 035	芳香环 C-H 伸缩振动	8.18	13.81	16.67	19.75
3 000~3 600	3 550~3 220	O-H 或 N-H 伸缩振动	72.84	69.09	63.55	60.53

多越容易发生氧化,氧化自燃特性增强;随着粒径的减小芳香环(C-C)逐级增加,因为芳香环是碳碳结构,会构成较稳定的骨架结构,含量越多越难与外界发生反应。基于 $2\,800\sim3\,000\text{ cm}^{-1}$ 波段,此区间波段属于脂肪族类官能团,脂肪族类官能团属于开链化合物,因其不稳定结构具有较高的活性^[16]。随着粒径的减小,脂肪族官能团含量均处于上升趋势,粒径越小被外界扰动的可能性越高。基于 $3\,000\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 波段,芳香环结构具有较高的稳定性,随粒径的增大该官能团含量在间断性的增多,表明碱性溶液侵蚀后的煤样粒径越小,其结构被破坏的越严重。

2.3 程序升温试验结果分析

2.3.1 耗氧速率分析

根据氧气体积分数随温度的变化特征,运用耗氧速率公式^[17]计算得到不同粒径煤在碱性溶液浸泡后的耗氧速率随温度变化曲线,如图 6 所示。

由图 6 可知:各试验组耗氧速率随温度的升高

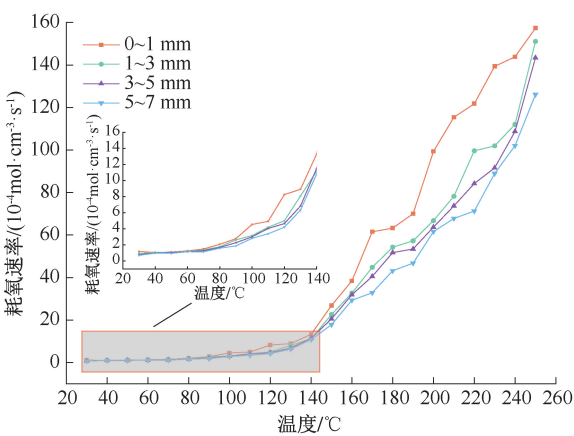


图 6 耗氧速率随温度变化曲线

Fig. 6 Change curves of oxygen consumption rate with temperature

呈现出指数式增长,随粒径的减小耗氧速率逐级上升。30~60 ℃之间,各试验组耗氧速率随温度变化曲线平缓,各试验组耗氧速率增长率约为 25 %,该阶段氧化速率较慢,主要为煤对氧气的物理吸附,理

化性质相对稳定。在 60~130 ℃ 之间,各试验组耗氧速率随温度变化曲线开始呈现出上升的趋势,氧气与煤体中的活性基团(羟基、酚羟基等)发生化学吸附,生成过氧化物、羧基等不稳定中间产物,耗氧速率呈现出缓慢上升趋势。130 ℃ 之后,随着煤氧复合反应的增强,耗氧速率指数级上升,此过程大量消耗氧气,是煤样复合反应的快速氧化阶段。

2.3.2 CO、CO₂ 生成速率分析

CO、CO₂ 生成速率可直观地反映煤样复合反应的剧烈程度,通过 CO、CO₂ 生成速率计算公式^[18] 计算得到不同粒径原煤在碱性溶液浸泡过后 CO、CO₂ 生成速率随温度变化曲线,如图 7、图 8 所示。

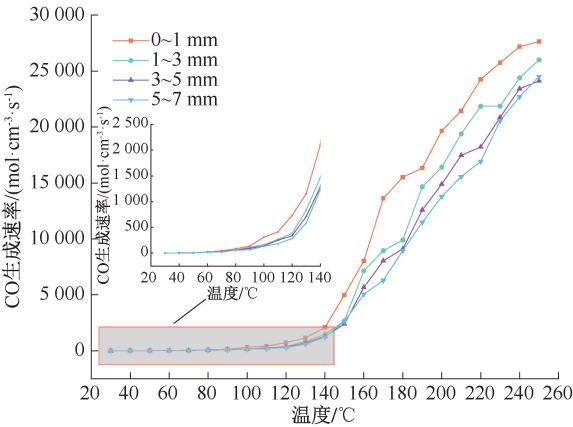


图 7 CO 产生速率随温度变化曲线

Fig. 7 Change curves of CO production rate with temperature

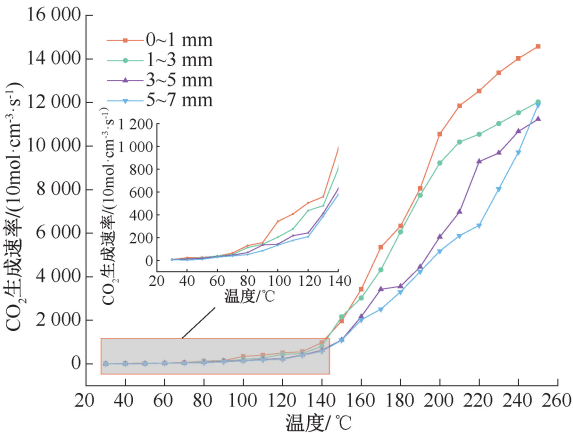


图 8 CO₂ 产生速率随温度变化曲线

Fig. 8 Change curves of CO₂ production rate with temperature

由图 7、图 8 可知:各试验组 CO、CO₂ 生成速率随温度的升高整体成为上升趋势,同温度状态下,随粒径的减小 CO、CO₂ 生成速率逐级升高。30~60 ℃

之间,CO、CO₂ 随温度变化曲线趋于平缓,煤体在物理吸附阶段较少与氧气发生反应,CO、CO₂ 气体几乎不产生,CO 产生量小于 30×10^{-6} ,CO₂ 产生量小于 900×10^{-6} (干空气瓶中的 CO₂ 体积分数为 415×10^{-6})。60~130 ℃ 之间,CO、CO₂ 生成速率随温度变化曲线开始出现上升趋势,此时间段煤氧复合反应进入到化学吸附阶段,氧气与煤体中的活性基团(羟基、酚羟基等)发生化学反应,生成 CO、CO₂ 气体,促使 CO、CO₂ 生成速率升高。130 ℃ 之后,CO、CO₂ 生成速率迅速升高,煤样复合反应的剧烈程度达到最大,大量消耗氧气的同时产出更多的过氧化物,在 250 ℃ 时各试验组 CO 生成速率达到均值为 $25\,572.5 \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$,CO₂ 生成速率达到均值为 $1\,242\,615 \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 。

2.3.3 放热强度分析

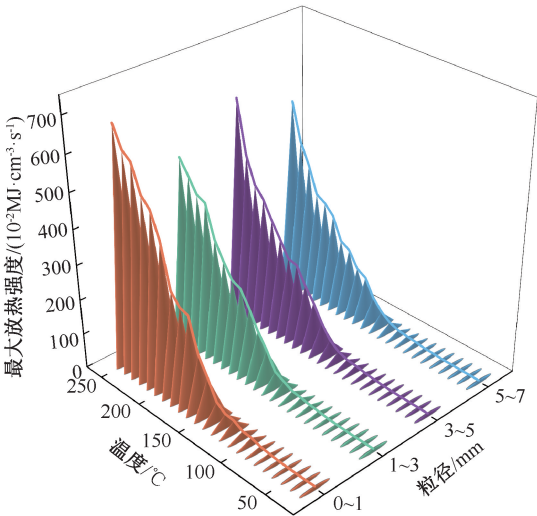
放热强度可直观地体现出煤氧化自燃的危险性,根据最大放热强度和最小放热强度计算公式^[19-20] 计算得到不同粒径煤在碱性溶液浸泡后的最大、最小放热强度随温度的变化曲线图,如图 9 所示。

由图 9 可知:最大放热强度和最小放热强度随着温度的升高整体呈现为指数上升趋势,同一温度状态下,不同粒径煤样的最大、最小放热强度随粒径的减小逐级增加。在 30~130 ℃ 之间,为煤氧复合反应的物理吸附和化学吸附阶段,各试验组最大、最小放热强度由平缓不变转为缓慢上升,此状态下所放出的热量也十分有限。130 ℃ 之后,煤与氧气的结合能力增加,煤氧复合反应的剧烈程度也开始增加,理化反应的过程中放出大量的热量,导致最大最小放热强度也大幅上升。

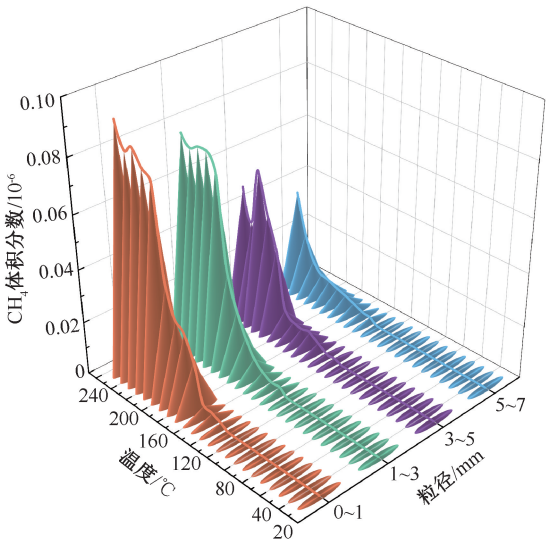
2.3.4 烃类气体体积分数变化特征分析

煤氧化过程中,当煤体温度达到一定高度时,煤体就会析出一定含量的烃类气体(C₂H₄、CH₄、C₂H₆、C₂H₂ 等),随着 C₂H₄、CH₄、C₂H₆、C₂H₂ 的出现表明煤体氧化进入到更深的反应阶段,煤体发生自燃的风险积聚增加^[21]。

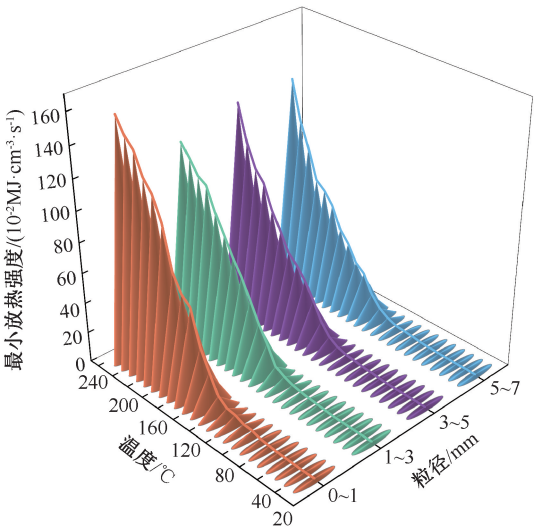
由图 10 可知:CH₄、C₂H₆ 气体在 140 ℃ 开始少量析出,当 C₂H₄ 气体析出量达到峰值时 CH₄、C₂H₆ 气体析出量发生越级升高,说明在 210 ℃ 煤样的氧化剧烈程度进一步加深,使煤体上的活性官能团在温度的影响下进一步改变。自 CH₄、C₂H₆ 气体析出开始,CH₄、C₂H₆ 气体体积分数随粒径的减小逐级升高。



(a) 最大放热强度



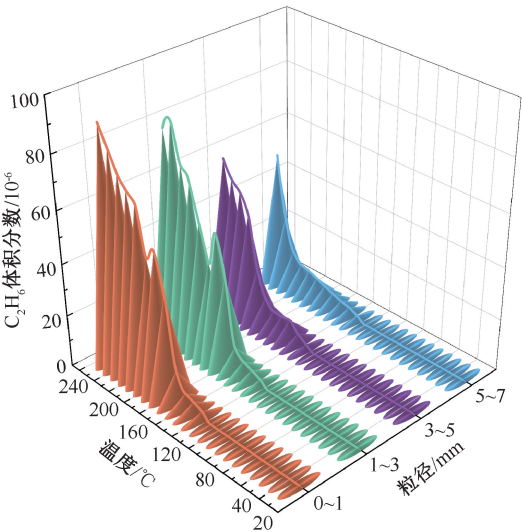
(a) CH₄随温度变化曲线



(b) 最小放热强度

图 9 放热强度随温度变化曲线

Fig. 9 Change curves of Exothermic strength with temperature



(b) C₂H₆随温度变化曲线

图 10 CH₄、C₂H₆ 随温度变化曲线

Fig. 10 CH₄ and C₂H₆ curves with temperature

2.4 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。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^[22-23]。

采用等转化率分化法^[24] (Kissinger-Akahira-Sunose, KAS) 计算不同阶段的表观活化能,根据表观活化能计算公式^[25],以 $\ln[\ln(c^1(O_2)/c^2(O_2))]$ 作为纵坐标, $1/T$ 作为横坐标,绘制出不同粒径煤经碱性溶液浸泡后的线性拟合图,如图 11 所示。

根据线性拟合关系,判断出煤样临界温度在 70 °C 左右,干裂温度在 160 °C 左右。以临界温度和

干裂温度点为分界线,划分出(I)临界温度、(II)临界至干裂温度、(III)干裂温度 3 个阶段。根据转化率分化法计算碱性溶液浸泡粒径为 0~1、1~3、3~5、5~7 mm 试验组 3 个阶段活化能,煤样不同阶段表观活化能和相关系数见表 2。

由表 2 可知:同一粒径中临界温度阶段所需发生反应的活化能最低,干裂温度其次,临界至干裂温度需要较高的能量才能反应。同一阶段中,经碱性溶液浸泡过后的煤粒径越小表观反应活化能越低,表明煤氧复合反应时所需突破的能量壁垒越小,更容易发生反应。粒径越小,在碱性溶液浸泡过程中容易被侵蚀到内部,使得煤体结构产生整体破坏。大粒径煤体被碱性溶液侵蚀到一定程度后,因煤体

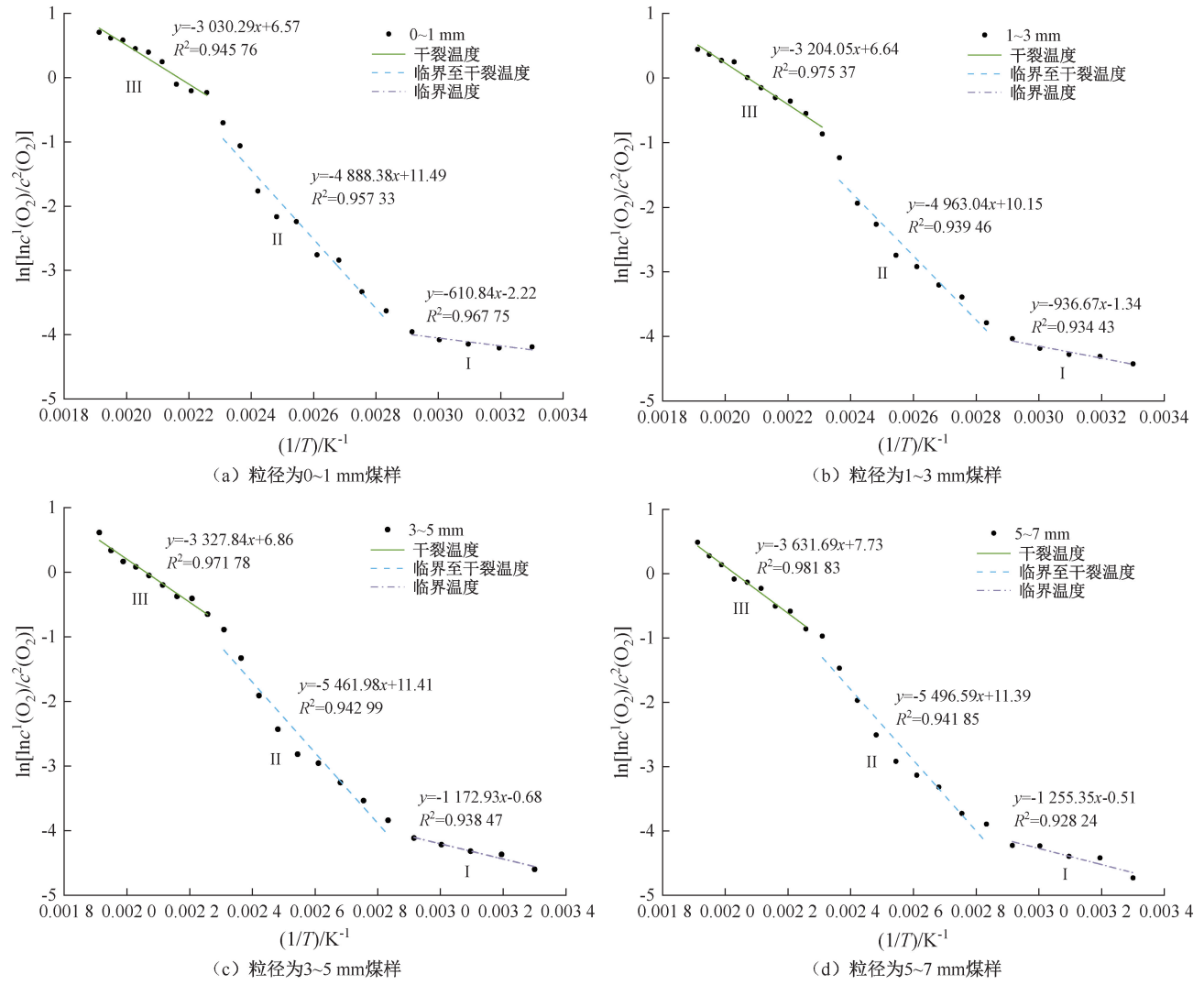


图 11 碱性溶液浸不同粒径煤样线性拟合

Fig. 11 Linear fitting of coal samples with different particle sizes in alkaline solution

表 2 煤样不同阶段表观活化能和相关系数

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

粒径/ mm	第 1 阶段		第 2 阶段		第 3 阶段	
	活化能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2	活化能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2	活化能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2
0~1	5.08	0.967 7	40.64	0.957 3	25.19	0.945 7
1~3	7.79	0.934 4	41.26	0.939 4	26.63	0.975 3
3~5	9.75	0.938 4	45.41	0.942 9	27.67	0.971 7
5~7	10.44	0.928 2	45.69	0.941 8	30.19	0.981 8

紧密的结构不再向内侵蚀,使得煤体结构的损坏停留于表面层。

3 结 论

1) 碱性环境中溶液的 ORP 和 TDS 随时间的增加出现大幅地波动,原煤在碱性溶液的浸泡下发生理化反应,使煤体遭受侵蚀,侵蚀会改变煤体官能团结构成分,成键断键过程产生更多活性较高的官能

团(含氧官能团、脂肪族类),随粒径减小所生成的活性官能团含量占比越高,其反应活性也随之增强。

2) 同一温度状态下,经碱性溶液浸泡后粒径越小的煤样耗氧速率、CO 生成速率、CO₂ 生成速率越高,放热强度越强,氧化后期 C₂H₄、CH₄、C₂H₆ 气体析出量随粒径的减小逐级升高,表明经碱性溶液浸泡后煤样粒径越小,越容易进行煤氧复合反应,相对反应程度越剧烈。

3) 碱性溶液浸泡后的煤在同阶段下随粒径减小表观活化能降低,粒径越小进行煤氧复合反应所需突破的能量壁垒越低,在温度积聚下更容易发生氧化。

参 考 文 献

[1] JIANG Xiaoyuan, YANG Shengqiang, ZHOU Buzhuang, et al. The auto-oxidation characteristic of coal at different stages of the low-temperature oxidation process[J]. Fuel, 2023,352: DOI:10.1016/j.fuel.2023.129130.

[2] LU Hao, LI Jinliang, LU Wei, et al. Variation laws of CO₂/CO and influence of key active groups on it during low-temperature oxidation of coal[J]. Fuel, 2023,339: DOI:10.1016/j.fuel.2023.127415.

[3] 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.

[4] QIN Botao, ZHONG Xiaoxing, WANG Deming, et al. Research progress of coal spontaneous combustion process characteristics and prevention technology[J]. Coal Science and Technology, 2021,49(1): 66-99.

[5] DENG Jun, QU Gaoyang, REN Shuaijing, 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: DOI:10.1080/10407782.2024.2384617.

[6] ZHAO Jingwen, WANG Wencai, FU Peng, 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: DOI:10.1016/j.fuel.2021.110878.

[7] LI Lin, LIU Tiantian, CHEN Xiangjun, et al. Effect of water immersion pressure on oxidation characteristics and spontaneous combustion characteristics of long-flame coal [J]. Energy, 2024, 291: DOI: 10.1016/j.energy.2024.130331.

[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.

[9] YI Xin, GE Long, ZHANG Shaohang, et al. Research on oxidation characteristics of aqueous coal based on index gas method[J]. Coal Science and Technology, 2023,51(3): 130-136.

[10] GUO Shengli, YUAN Shujie, GENG Weile, et al. Erosion effect on microstructure change and oxidation behavior of long-flame coal under different pH conditions[J]. Fuel, 2021,293: DOI:10.1134/S0010508216010093.

[11] LUO Jinzhi, CAI Yanyan, TANG Hao, 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: DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167836.

[12] 肖知国, 郝梅, 唐志昊, 等. 酸化-气润湿反转对煤吸附特性影响的实验研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(增2): 79-87.

[13] XIAO Zhiguo, HAO Mei, TANG Zhihao, et al. Experimental study on adsorption characteristics of coal by acidification-gas wettability alteration[J]. Coal Science and Technology, 2024,52(S2): 79-87.

[14] 马东, 解庆典, 赵志强, 等. 孟巴矿高地温环境煤孔隙及氧化动力学特征[J]. 中国安全科学学报, 2024,34(8): 162-169.

[15] MA Dong, XIE Qingdian, ZHAO Zhiqiang, et al. Characteristics of high temperature environment on coal pore structure and oxidation dynamics of Barapukuria coal mine in Bangladesh[J]. China Safety Science Journal, 2024, 34(8): 162-169.

[16] 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1): 107-115.

[17] ZHOU Chenhong, LI Xuping, ZHANG Jing, et al. Study on oxidation characteristics of coal gangue with different moisture content under water immersion drying[J]. Coal Science and Technology, 2024,52(S1): 107-115.

[18] 张小东, 亢红东, 李冰辉, 等. 不同溶剂预处理煤在 ScCO₂ 作用下的谱学差异及其机制[J]. 光谱学与光谱分析, 2024,44(9): 2657-2666.

[19] ZHANG Xiaodong, KANG Hongdong, LI Binghui, et al. Spectroscopic differences in different solvent pretreated coals in the presence of ScCO₂ and their mechanisms[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2024,44(9): 2657-2666.

[20] 杨耀辉, 申全军, 丛波日, 等. 煤基硬质改性沥青改性机理初探[J]. 洁净煤技术, 2024,30(增2): 135-140.

[21] YANG Yaohui, SHEN Quanjun, CONG Bori, et al. Study on modification mechanism of coal-based hard modified

- asphalt[J]. Clean Coal Technology, 2024,30(S2): 135–140.
- [15] 田泽奇, 王志勇, 姚建国, 等. 岩浆接触带高变质煤化学结构 FTIR 定量表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(9): 2 747–2 754.
- TIAN Zeqi, WANG Zhiyong, YAO Jianguo, et al. Quantitative FTIR characterization of chemical structures of highly metamorphic coals in a magma contact zone[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023,43(9): 2 747–2 754.
- [16] 叶正亮, 郭曦蔓, 尚博, 等. 煤变质程度对微观结构与热解参数的影响及关联性分析[J]. 中国安全科学学报, 2025,35(2): 57–65.
- YE Zhengliang, GUO Ximan, SHANG Bo, et al. Influence of coal metamorphism on microstructure and pyrolysis parameters: a correlation analysis[J]. China Safety Science Journal, 2025,35(2): 57–65.
- [17] 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 Jing, LI Tianyu, LI Xuping, 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.
- [18] 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 Xuqin, ZHANG Leilin. Experimental study on effect of oxygen volume fraction on spontaneous combustion characteristics of coal[J]. Safety in Coal Mines, 2023,54(7): 156–162.
- [19] 高飞, 白企慧, 贾喆, 等. 基于量子化学计算的煤低温氧化放热强度[J]. 煤炭学报, 2023,48(9): 3 428–3 440.
- GAO Fei, BAI Qihui, JIA Zhe, et al. Exothermicity of coal during low temperature oxidation process based on quantum chemical calculation[J]. Journal of China Coal Society, 2023,48(9): 3 428–3 440.
- [20] 潘荣锟, 胡代民, 贾海林, 等. 深部开采高温热液侵蚀煤自燃特性[J]. 煤炭学报, 2024,49(4): 1 906–1 916.
- PAN Rongkun, HU Daimin, JIA Hailin, et al. Spontaneous combustion characteristics of hydrothermal eroded coal in deep mining[J]. Journal of China Coal Society, 2024,49(4): 1 906–1 916.
- [21] 李增华, 苗国栋. 煤自燃大分子量气态产物生成规律研究[J]. 中国矿业大学学报, 2023,52(6): 1 119–1 128.
- LI Zenghua, MIAO Guodong. Study of the emission law of higher-molecular-weight gases during coal spontaneous combustion[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023,52(6): 1 119–1 128.
- [22] YI Xin, ZHANG Min, DENG Jun, et al. Effects on environmental conditions and limiting parameters for spontaneous combustion of residual coal in underground goaf[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024,187: 10.1016/j.psep.2024.05.081.
- [23] 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 Guofeng, HUANG Xingli, YAN Zhenguo, et al. Research on exothermic and kinetic characteristics of low-temperature oxidation of preoxidized coal[J]. Journal of Mine Automation, 2022,48(7): 135–141.
- [24] LI Purui, YANG Yongliang, ZHAO Xiaohao, et al. Spontaneous combustion and oxidation kinetic characteristics of alkaline-water-immersed coal[J]. Energy, 2023,263: DOI:10.1016/j.tca.2021.178914.
- [25] 郭志国, 张俊, 郑彪华, 等. 预氧化煤复燃行为演化特征及微观动力学机制[J]. 安全与环境学报, 2023,23(8): 2 644–2 652.
- GUO Zhiguo, ZHANG Jun, ZHENG Biaohua, et al. Evolution characteristics and microscopic dynamics mechanism of recrudescence behaviors of pre-oxidized coal[J]. Journal of Safety and Environment, 2023,23(8): 2 644–2 652.



作者简介: 王文杰 (2000—),男,内蒙古包头人,硕士研究生,研究方向为煤矸石及煤自燃机制。Email:1449905852@qq.com。