



张童,张鑫,张玉龙,等.煤中水分作用于煤自燃反应过程的原子尺度表征[J].矿业安全与环保,2023,50(5):56-62.
ZHANG Tong,ZHANG Xin,ZHANG Yulong, et al. Atomic scale characterization of the reaction mechanism of moisture in coal acting on coal spontaneous combustion process[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2023, 50(5): 56-62.
DOI: 10.19835/j.issn.1008-4495.2023.05.009

扫码阅读下载

试验研究

煤中水分作用于煤自燃反应过程的原子尺度表征

张童¹,张鑫¹,张玉龙²,尹海¹,杨建敏¹,陈国伟¹

(1.中煤昔阳能源有限公司黄岩汇煤矿,山西 晋中 045300; 2.太原理工大学 安全与应急管理工程学院,山西 太原 030024)

摘要:为了探讨煤中水分作用于煤自燃过程的反应机制,创新性地引入同位素标记方法,利用元素示踪原理探讨水分子中各元素的迁移转化规律。将实验煤样用3种同位素水(蒸馏水、D₂O、H₂¹⁸O)进行浸泡、干燥、浸泡等一系列过程处理,得到同位素标记的不同形态水分煤样。通过程序升温氧化实验模拟煤自燃反应过程,利用气相色谱仪测定气体产物体积,同时借助于在线质谱仪测定同位素原子参与生成各类气体的离子流强度,研究水分子中H、O原子作用于气体生成的迁移规律和生成机制。在煤自燃气相产物中检测到了C¹⁸O₂、C¹⁸O和CH₃D等同位素气体,说明水分子中H、O原子可以直接参与煤自燃反应过程。煤中不同形态水分在煤自燃反应不同阶段发挥作用:外在水分在煤自燃反应缓慢氧化阶段初期开始参与反应,在快速氧化阶段后期作用减弱;内在水分在煤自燃反应的加速氧化阶段与快速氧化阶段参与反应,在140℃左右作用效果最强。水分子中H与O原子在煤自燃反应过程中参与方式不同,H原子会与煤分子中甲基类自由基反应生成CH₃D,而O原子可以参与到含羰基类化合物的生成。

关键词:同位素;水分;煤自燃;原子尺度;反应机制

中图分类号:TD752

文献标志码:A

文章编号:1008-4495(2023)05-0056-07

Atomic scale characterization of the reaction mechanism of moisture in coal acting on coal spontaneous combustion process

ZHANG Tong¹, ZHANG Xin¹, ZHANG Yulong², YIN Hai¹, YANG Jianmin¹, CHEN Guowei¹

(1. Huangyanhui Coal Mine, Xiyang Energy Co., Ltd., China National Coal Group Corporation, Jinzhong 045300, China;

2. College of Safety and Emergency Management Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to investigate the reaction mechanism of moisture in coal acting on coal spontaneous combustion process, the isotope labeling method was innovatively introduced and the migration and transformation rule of each element in H₂O was discussed by using the principle of element tracer. The experimental coal samples were soaked, dried and soaked with three kinds of isotopic moisture (distilled water, D₂O and H₂¹⁸O) to obtain different forms of isotope-labeled moisture coal samples. The process of coal spontaneous combustion was simulated by temperature-programmed oxidation experiment, and the volume of gas product was measured by gas chromatography. Meanwhile, the ion current intensity of isotope atoms participating in the generation of various gases was measured by online mass spectrometer, and the migration rule and formation mechanism of hydrogen and oxygen atoms acting on gas formation in H₂O were studied. Isotopic gases such as C¹⁸O₂, C¹⁸O, and CH₃D were detected in the gas products of coal spontaneous combustion, which indicates that H and O atoms in H₂O can directly participate in the reaction of coal spontaneous combustion. Different forms of moisture in coal play a role in different stages of coal

spontaneous combustion reaction; external moisture begin to participate in the reaction at the start of the slow oxidation stage of coal spontaneous combustion reaction, and weaken in the later stage of rapid oxidation. The intrinsic moisture participate in the accelerated oxidation stage and the rapid oxidation stage, and the effect is the strongest at around 140℃. H atom and O atom in H₂O

收稿日期:2022-07-13;2022-08-14 修订

基金项目:国家自然科学基金项目(51704207);山西省基础研究计划项目(202103021224089)

作者简介:张童(1978—),男,山西长子人,在职硕士研究生,主要从事煤矿安全生产技术方面的研究工作。
E-mail:tongtong9630@qq.com.

have different pathways of taking part in the chemical reaction of coal oxygen. H atoms react with methyl radicals in coal molecules to generate CH_3D , while O atoms can participate in the generation of various carbonyl-containing compounds.

Keywords: isotope; moisture; coal spontaneous combustion; atomic scale; reaction mechanism

水分作为影响煤氧化进程的主要因素之一,对煤自燃过程具有重要影响^[1]。煤分子结构和化学组成的多样性和复杂性^[2-3],决定了水分在煤中的赋存含量具有差异性,以及赋存形态具有多样性,从而导致水分对煤自燃过程的影响具有复杂性^[4]。水分作用于煤自燃过程的认知对于矿井火灾防治具有重要的指导意义。

国内外研究者针对水分对煤自燃过程的影响开展了一系列研究^[5-6],可以归纳分为 3 类。第一类主要研究煤中不同水分含量对煤自燃特征参数的影响。在这类研究中,主要探讨不同水分含量对煤自燃过程的吸氧量、指标气体生成量、温升速率、特征温度和放热强度等影响。Beamish 等^[7]研究了不同水分含量对煤自燃过程 R_{70} 的影响,发现 R_{70} 值随着煤中水分含量的增加而降低。第二类主要研究不同水分含量对煤自燃过程热量变化的影响^[8]。郝朝瑜等^[9]利用热重和差示扫描量热法联合实验进行了研究,发现水分吸附热会影响煤自燃反应初期热量的蓄积。第三类主要研究不同水分含量对煤微观孔结构及活性官能团的影响^[10]。在煤自燃过程中涉及到中间络合物的生成和分解,水分可能会参与到这些过程中,并催化或抑制煤自燃基团含量产生变化,例如 $-\text{CH}_2-$ 结构活性明显增强及 $-\text{OH}$ 等含氧官能团含量增多等。

目前,人们对水分作用于煤自燃行为的认知更多地停留在物理作用机制方面。部分研究推断水分可能通过催化作用或直接参与煤氧反应过程等途径发挥化学作用,然而没有确切的实验方法和结论来支撑这一假想,尤其在原子层面研究水分在煤发生自燃反应中所起到的作用,以及水分对煤自燃反应过程中指标气体释放规律的影响等方面还没有开展相关研究。同位素示踪法作为一种表征手段已广泛应用于煤炭热转化相关领域,其原理是对所研究核素通过放射性同位素标记以用来检测所研究的核素,实现对反应过程中元素的迁移和转化进行标记和跟踪,进而可以表征和解释过程作用机制^[11-12]。因此,可以利用此方法标记参与煤自燃反应过程中物质的元素,检测反应产物中含有示踪元素的含量,可以追踪各种气相产物的反应生成途径,揭示水分参与煤自燃反应机理。

将同位素示踪技术引入到煤自燃反应过程的研究中,通过蒸馏水 H_2O 、 D_2O 、 H_2^{18}O 共 3 种同位

素水来制备实验所需含水煤样,然后通过程序升温实验测定煤自燃过程中 CO 、 CO_2 、 CH_4 体积分数变化,从而研究和验证同位素水分对煤自燃过程 CO 、 CO_2 、 CH_4 生成的影响;通过 MS 测定 D_2O 、 H_2^{18}O 中 D 原子和 ^{18}O 原子参与生成各类指标气体的信号强度,研究水中 H、O 原子作用于指标气体生成的迁移规律和生成机制,并探讨水分参与煤自燃反应的机理。

1 煤样制备

选取具有较高氧化反应活性的烟煤作为实验用煤。煤样取自综采工作面新鲜煤样,先处理表皮氧化层,再破碎煤样并筛取 0.125~0.180 mm 的煤粉装袋储存。煤样工业成分分析显示煤中原始水分含量为 5.28%。实验时,首先将实验煤样放入真空干燥箱中,通入流量为 100 mL/min 的氮气,分别将温度控制在 70 °C 和 110 °C 条件下真空干燥箱内干燥 2 h。70 °C 干燥的煤样可以去除煤样中的外在水分,而 110 °C 干燥的煤样可以排除煤样中的外在和内在水分。测定结果显示,70 °C 条件下制备的煤样中水分含量为 2.63%,110 °C 干燥条件下制备的煤样水分含量为 1.26%。然后将制备好的煤样放入 1 L 的棕色瓶中,分别用蒸馏水、 D_2O 、 H_2^{18}O 浸泡 48 h 后,放入真空干燥箱中进行干燥处理,以获取含有不同形态水分含量的煤样。首次干燥温度为 70 °C 的煤样经蒸馏水、 D_2O 、 H_2^{18}O 浸泡后再次在 30 °C 条件下干燥,得到含有同位素标记的 3 种实验煤样,水分含量均为 4.10% 左右。首次干燥温度为 110 °C 的煤样经蒸馏水、 D_2O 、 H_2^{18}O 浸泡后再次在 70 °C 条件下干燥,同样得到含有同位素标记的 3 种实验煤样,水分含量均为 2.63% 左右。煤样制备是为了分别标记煤样中的外在水分与内在水分,通过计算可以得出实验煤样浸泡水分含量分别为外在水分 1.74%、内在水分 1.37%。为了方便描述,将蒸馏水 H_2O 及同位素水处理后制备的实验煤样分别标记为:70- H_2O -30、70- D_2O -30、70- H_2^{18}O -30、110- H_2O -70、110- D_2O -70 和 110- H_2^{18}O -70。

2 煤自燃过程模拟

实验系统由可编程升温系统、不锈钢反应器、气流系统和用于连续监测热电偶输出的多通道图表记录仪组成。实验装置如图 1 所示。

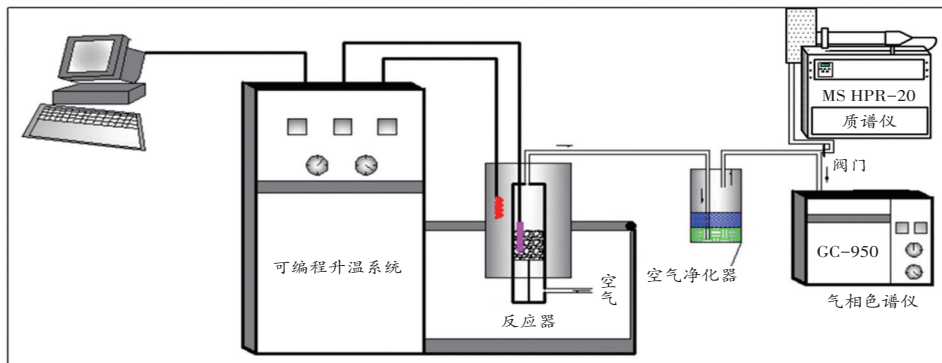


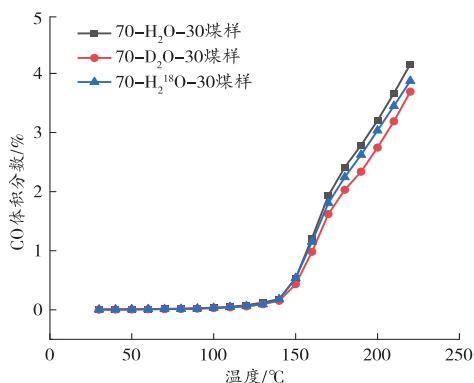
图 1 实验装置示意图

反应器主体由圆柱形不锈钢管(内径 120 mm, 高度 800 mm)制成。一对孔径为 60 μm 的多孔圆盘形成一个固定床,用于装载煤样并将进入的气体均匀地分布在煤床上。K 型热电偶放置在煤样中心,用于监测煤体温度。气体入口和出口分别位于反应器的底部和顶部。实验时,准确称取 40.0 g 煤样装入煤样反应器内,然后通过控制质量流量计向罐内通入流量为 100 mL/min 的空气,接着利用程序升温箱进行控温,设置炉体温升速率为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,将煤样从室温升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,在升温过程中监测煤体中心温度随炉腔内温度的变化情况。出口处的气体产物使用配备有 FID 检测器的 GC-950 气相色谱仪进行直接测量。同时通过微型质谱仪对煤自燃过程释放的气体进行在线采样和分析,来研究水分中 D、 ^{18}O 元素在煤自燃反应过程中的迁移转化规律,进而揭示水分参与煤自燃过程的作用机制。

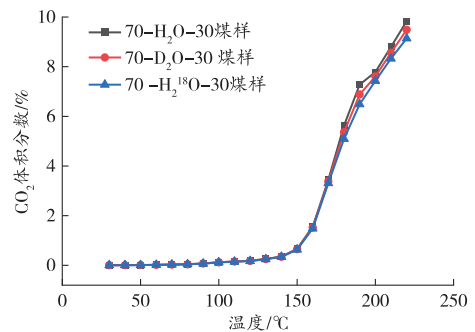
3 实验结果与分析

3.1 同位素示踪法直接表征水分参与煤自燃化学反应过程

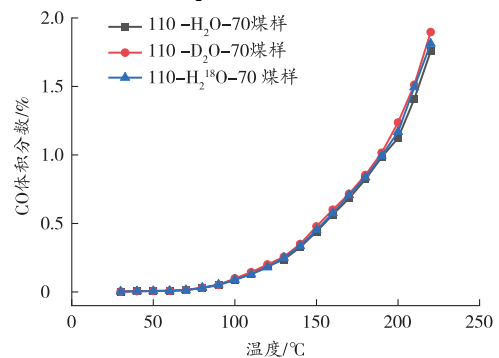
原煤及浸水煤样自燃过程中 CO 和 CO_2 体积分数变化规律如图 2 所示。其中图 2(a)与图 2(b)所表征的煤样 2 次干燥温度分别为 70 $^{\circ}\text{C}$ 与 30 $^{\circ}\text{C}$; 图 2(c)与图 2(d)所表征的煤样 2 次干燥温度分别为 110 $^{\circ}\text{C}$ 与 70 $^{\circ}\text{C}$ 。



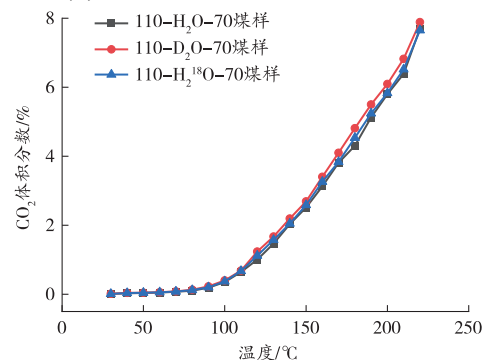
(a) 各煤样 CO 气体体积分数变化规律 I



(b) 各煤样 CO_2 气体体积分数变化规律 I



(c) 各煤样 CO 气体体积分数变化规律 II



(d) 各煤样 CO_2 气体体积分数变化规律 II

图 2 不同煤样自燃过程中 CO 和 CO_2 体积分数变化规律

从图 2 可以看出,蒸馏水、 D_2O 、 H_2^{18}O 处理后各煤样在自燃升温过程中 CO、 CO_2 释放速率趋势基本一致。这说明 D_2O 和 H_2^{18}O 这 2 种同位素水对煤自燃反应过程 CO、 CO_2 的释放途径和释放量的作用效果基本与蒸馏水相同。这表明 D_2O 和 H_2^{18}O 不会对煤自燃氧化反应过程造成影响。本研究中重

水(D₂O)基本上不会对煤氧反应过程中造成影响,这可能是由于煤自燃过程中煤氧反应速率很低,通常为10⁻⁷~10⁻⁵数量级,重水中的热中子对较慢的反应过程影响微小^[13]。各种同位素气体的信号强度都维持在很小的数量级,D₂O和H₂¹⁸O作用下生成的CO、CO₂、CH₄同位素气体的信号强度也处于同一数量级,这2种同位素水的影响作用和蒸馏水基本一致。

不同温度条件下处理煤样的CO和CO₂释放趋势有所不同。在温度小于110℃时,110-水分-70煤样的CO、CO₂气体生成速率要高于70-水分-30煤样;当温度大于110℃时,70-水分-30煤样生成CO、CO₂气体释放速率及生成量要高于110-水分-70煤样。这些结果表明水分的赋存形态和含量对CO和CO₂气体释放具有重要影响。

如果水分参与煤自燃化学反应过程,必定会涉及到指标气体的生成。对水分子H、O原子的同位素进行标记,检测煤自燃反应气体产物中指标气体的同位素气体,通过CO、CO₂、CH₄气体及其同位素气体C¹⁸O、C¹⁸O₂、CH₃D的释放强度来判断H、O原子是否参与到了反应过程中。在特定温度下,在线质谱仪检测到的C¹⁸O、C¹⁸O₂、CH₃D离子流强度见表1,这些数据直接证明了水分中H和O原子参与煤氧化反应过程。

表 1 煤自燃过程中同位素指标气体释放强度

温度/℃	各气体释放强度		
	C ¹⁸ O	C ¹⁸ O ₂	CH ₃ D
30	1.37×10 ⁻¹⁰	1.53×10 ⁻¹⁰	1.21×10 ⁻⁹
70	3.51×10 ⁻¹⁰	3.56×10 ⁻¹⁰	1.42×10 ⁻⁹
110	3.58×10 ⁻¹⁰	3.62×10 ⁻¹⁰	3.53×10 ⁻⁹
170	1.43×10 ⁻¹⁰	1.31×10 ⁻¹⁰	3.04×10 ⁻⁹
220	1.26×10 ⁻¹⁰	1.22×10 ⁻¹⁰	1.13×10 ⁻⁹

以上研究结果证实水分可通过化学反应途径参与煤自燃反应。但是在原子层次上水分中O原子如何参与作用,主要转化为何种物质,在煤自燃反应过程中的具体转化过程尚不清楚,以及其参与生成CO、CO₂和产物水的量还需要进一步具体分析。为了更好地追踪和分析水中O原子在煤自燃反应过程中参与生成CO、CO₂的方式和生成途径,通过在MS实验追踪煤自燃过程中含有¹⁸O的物质,来研究水中O原子在煤自燃反应过程中的元素和物质迁移;探讨水分中同位素标记的O原子在整个煤氧反应过程中的反应作用机制。

3.2 标记O原子参与CO和CO₂的生成

70-H₂¹⁸O-30煤样在煤自燃缓慢氧化阶段和加速氧化阶段C¹⁸O、C¹⁸O₂释放规律如图3和图4所示。

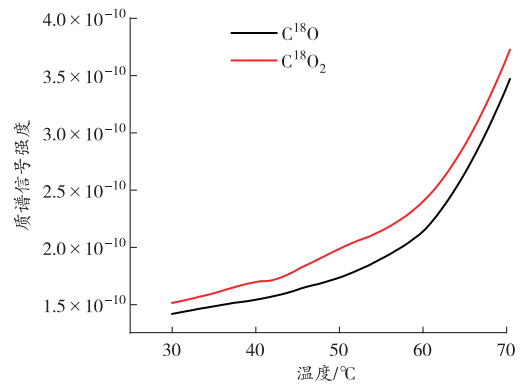


图 3 70-H₂¹⁸O-30煤样缓慢氧化阶段C¹⁸O和C¹⁸O₂释放规律

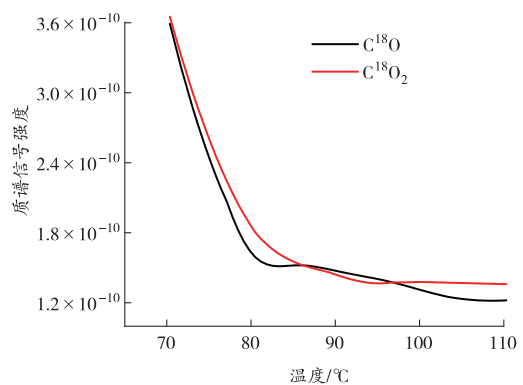


图 4 70-H₂¹⁸O-30煤样加速氧化阶段C¹⁸O和C¹⁸O₂释放规律

由图3可见,在缓慢氧化阶段,随着外在水分的不断蒸发,煤体中吸附位点不断暴露。O₂与煤体结合作用加强,温度在50℃至70℃之间时,C¹⁸O、C¹⁸O₂的质谱信号强度快速增高,说明此时煤氧复合已经开始由物理吸附过渡到化学吸附作用上。

随着煤体温度进一步升高,煤自燃过程进入加速氧化阶段,此时残留的外在水分开始参与煤自燃氧化过程。由于煤体温度较高,煤自燃化学反应速率加快,外在水分会大量转化为水蒸气,在暴露出来的活性点位上,煤体和外在水分会进一步反应,导致外在水分的脱除速率也进一步增大。由图4可见,C¹⁸O、C¹⁸O₂的吸收强度在70℃左右开始呈现快速下降趋势,而在加速氧化阶段的中后期,C¹⁸O、C¹⁸O₂的吸收强度趋于平稳,相较于在缓慢氧化阶段的初始吸收强度有明显的降低,说明外在水分基本不再参与C¹⁸O、C¹⁸O₂的生成,O₂作用于CO、CO₂的生成更为明显。该阶段外在水分会持续作用于羰基类化合物的生成,羰基化合物分解产生C¹⁸O和C¹⁸O₂,这说明外在水分在加速氧化阶段促进了煤自燃反应过程。

内在水分中O原子在煤氧反应过程中的迁移变化同样是水中O原子转化的重要方式。在缓慢氧化

阶段, $C^{18}O$ 、 $C^{18}O_2$ 的质谱信号强度低于质谱仪的最低检测信号强度值,这是因为当温度达到较高值(80 °C)时煤氧化过程中羰基物质和内在水分分子之间才会发生反应^[14]。由于以碳为中心的自由基与内在水分分子中 O 原子之间的电负性差异^[15],内在水分分子首先被吸引到碳中心。煤中醛基化合物、裂解的 HO—H 键与煤体中的自由苯基共同作用,经过中间产物与自由苯基的进一步作用,生成羧酸化合物,羧酸化合物分解生成 $C^{18}O_2$ 气体。

110- $H_2^{18}O$ -70 煤样加速氧化阶段 $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 释放规律如图 5 所示。

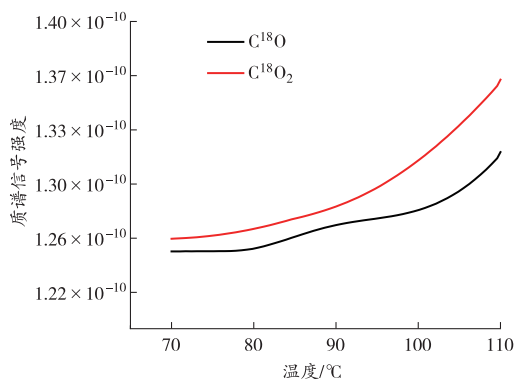


图 5 110- $H_2^{18}O$ -70 煤样加速氧化阶段 $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 释放规律

由图 5 可以看出,当温度达到 80 °C 时, $C^{18}O$ 、 $C^{18}O_2$ 的信号强度开始从最低值逐渐增高;在加速氧化阶段(80~110 °C), $C^{18}O$ 、 $C^{18}O_2$ 离子流强度的增长速率从小变大,其中 $C^{18}O$ 的来源是醛基化合物的吸热分解,脂肪族 C—H 组分在加速氧化阶段生成速率加快,内在水分对这一过程的促进作用明显。这说明内在水分中的 O 原子部分参与到了 $C^{18}O$ 、 $C^{18}O_2$ 的生成过程中,还通过复杂的化学反应参与了其他含氧化合物的生成。

110- $H_2^{18}O$ -70 煤样快速氧化阶段 $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 释放规律如图 6 所示。

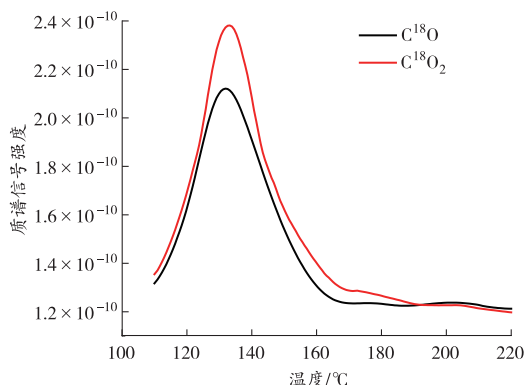


图 6 110- $H_2^{18}O$ -70 煤样快速氧化阶段 $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 释放规律

由图 6 可以看出,当进入快速氧化阶段时(>110 °C), $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 的信号强度整体趋势一致,都是呈现先增高后降低的趋势。这是因为在前期的快速氧化阶段,内在水分基本脱除,煤体普遍达到活性温度,在脱除过程中暴露出大量的活性位点,残余的内在水分参与煤氧化反应剧烈。内在水分、 O_2 与 C—H 组分结合生成过氧络合物的速率达到峰值,含羰基类化合物的生成量也快速增加,促进了 $C^{18}O$ 、 $C^{18}O_2$ 的继续生成。当煤体温度高于 110 °C 时,尽管内在水分基本上全部蒸发,但嵌入煤体的尚未反应的含有 ^{18}O 原子的羰基类化合物继续参与煤氧反应。此时,内在水分、 O_2 与 C—H 组分结合生成过氧络合物的速率迅速降低,从而导致 $C^{18}O$ 、 $C^{18}O_2$ 的信号也呈现出迅速降低的趋势。同时可以看出,在煤体温度高于 180 °C 时, $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 的信号强度维持在较低水平,这说明到煤体温度高于 180 °C 后,CO 和 CO_2 的释放途径主要以煤氧之间的反应为主,只有少量的 CO 和 CO_2 通过煤体—水分— O_2 三者之间的反应生成。

在煤程序升温过程中, $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 的产生量占 CO 和 CO_2 气体的含量比重随煤温的变化趋势如图 7 所示。

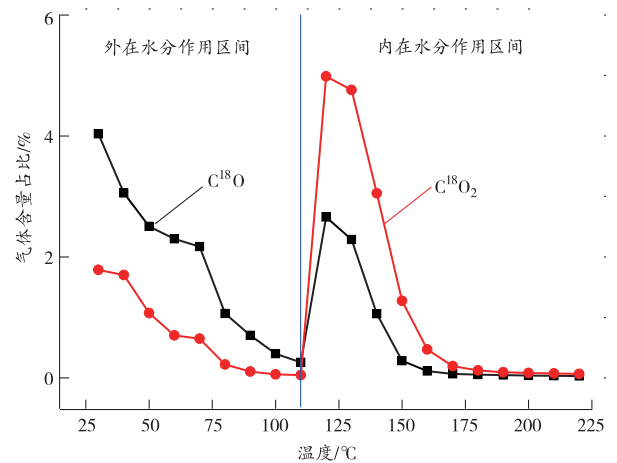


图 7 $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 的产生量占 CO 和 CO_2 气体的含量比重

从图 7 可以看出,在 110 °C 之前, $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 气体含量占比随着煤体温度的升高呈现出降低趋势,从 4.0% 左右降低到 0.1%;随着煤体温度的进一步升高, $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 气体含量占比呈现出迅速增高的趋势,在 120~130 °C 达到最大值,为 5.0% 左右;随后, $C^{18}O$ 和 $C^{18}O_2$ 气体含量占比呈现出快速降低的趋势,在 180 °C 后渐渐趋于稳定,维持在 0.1% 左右。

结合不同形态水分的作用机制,可以将 $C^{18}O$ 和

$C^{18}O_2$ 在 30~110 °C 的变化趋势归因于外在水分的作用,因此 30~110 °C 可归纳为外在水分的作用区间,相应的 110~180 °C 可归纳为内在水分的作用区间。在外在水分作用区间, $C^{18}O$ 气体含量占比要高于 $C^{18}O_2$ 气体含量占比,这表明外在水分更有助于 CO 气体的释放;相应地,在内在水分作用区间, $C^{18}O_2$ 气体含量占比要高于 $C^{18}O$ 气体含量占比,这表明内在水分更有助于 CO_2 气体的生成。

3.3 水中 H 原子参与 CH_4 生成的研究

为了便于研究不同形态水分的影响,将影响煤自燃的水分分为煤中原始赋存水分和生产工艺过程带来的外部水分^[16]。煤中原始赋存水分是指在煤层揭露之前煤中含有的水分,包括内在水分和外在水分;外部水分为煤层揭露之后由采煤过程和加工过程带入到煤体中的水分。

浸水煤样中不同形态水分生成 CH_3D 离子流强度变化如图 8 所示。

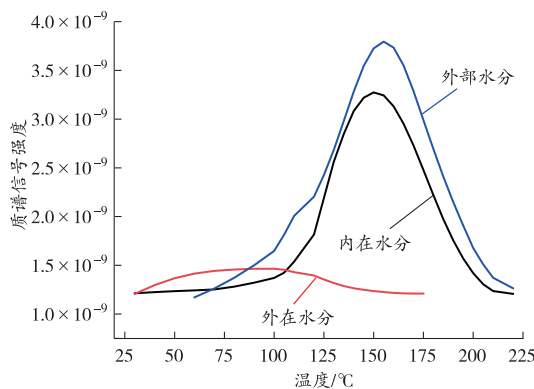


图 8 不同形态水分生成 CH_3D 规律

由图 8 可以看出,不同形态水分都不同程度地参与到了煤自燃氧化过程中 CH_3D 的生成,从 CH_3D 的质谱离子流强度来看,外部水分作用于 CH_3D 的生成量要略高于内在水分作用于 CH_3D 的生成量,外在水分 CH_3D 的质谱离子流强度始终处于较低的水平。外在水分 CH_3D 的质谱离子流强度的峰值基本处于 70~80 °C,且在峰值点之前都是呈现快速增长的趋势,而在峰值点之后呈现快速下降趋势,说明在 30~110 °C 浸泡水分和外在水分共同参与了甲烷的生成,水分对甲烷的生成作用更为显著。在缓慢氧化阶段和加速氧化阶段生成的甲烷主要是煤吸附的甲烷脱附,在进入快速氧化阶段及以后的温度反应过程中生成的甲烷则是甲烷支链产生的^[17-18]。

3.4 水分参与煤自燃反应微观作用机制

通过以上研究,可以推断出水分参与煤自燃反应的主要途径,如图 9 所示。

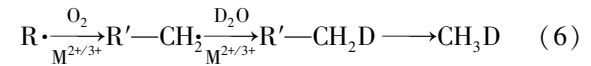
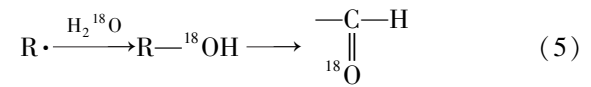
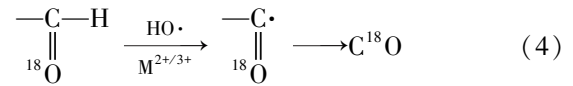
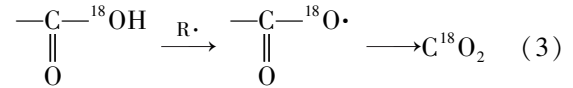
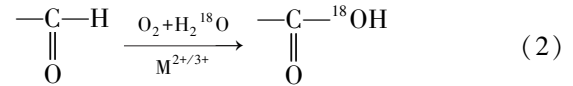
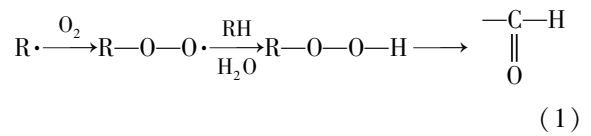


图 9 水分参与煤自燃反应过程的作用机制

随着煤自燃过程的进行,煤体在 O_2 与水分的作用下,会发生一系列反应。首先煤中自由基在 O_2 的作用下会生成具有活性的过氧化物,这些过氧化物与煤中含 H 的物质发生反应生成氢过氧化物,而这些氢过氧化物又会产生含醛基类物质,如反应式(1)所示。含醛基类物质在金属离子^[19]的催化作用下与 O_2 和 $H_2^{18}O$ 反应生成含羧基类物质,如式(2)所示。随后这些羧基类物质与煤中其他自由基反应而失去羟基的 H 离子,从煤大分子中脱离后生成 $C^{18}O_2$ 气体,如式(3)所示。另一方面,煤体还会与水分发生反应,生成含水中 $-^{18}OH$ 的羟基化合物,羟基化合物会生成醛基物质^[20],如式(4)所示。醛类物质还会在金属离子的催化作用下与煤中游离的羟基反应而失去 H 离子,从煤大分子中脱落后生成 $C^{18}O$ 气体,如式(5)所示。同时煤中的部分含有 $-CH_3$ 活性基团还会在 O_2 与金属离子的作用下,生成含有 $-CH_2-$ 的自由基^[21]。并且由于芳香环侧链 α 位的 C 原子活性较高,H 离子向含有 $-CH_2-$ 自由基靠近,并且结合形成 $-CH_3$ 。在与 H 结合的过程中, D_2O 生成的 D 就会参与反应并且生成 $-CH_2D$,接着从煤大分子脱落后再与 H 离子结合生成 CH_3D ,如式(6)所示。

4 结论

1) 利用同位素标记方法标记水分子中 H 元素和 O 元素,通过在线质谱仪检测煤自燃过程中 D_2O 、 $H_2^{18}O$ 和 CH_3D 的释放规律,直接证实水分可以通过化学反应的途径参与煤原子的反应,在煤自燃反应

机理研究中自燃反应过程。

2)不同形态的水分参与煤自燃反应的阶段不同。外在水分参与煤自燃反应的缓慢氧化阶段和快速氧化阶段,在缓慢氧化阶段(30~70℃)开始参与反应,并且反应速率随着反应的进行逐渐增高,而在快速氧化阶段(70~110℃)速率逐渐降低;内在水分参与煤自燃反应的快速氧化阶段和加速氧化阶段,在快速氧化阶段(70~110℃)开始参与反应,反应速率随煤自燃反应温度增高而增高,在加速氧化阶段(110~220℃)反应速率达到最大后开始下降。煤中外在水分对CO和CO₂气体生成量的影响最大值可到达4%左右,内在水分对CO和CO₂气体生成量的影响最大值可达到5%左右。

3)水中的H、O原子可以参与到煤自燃反应指标气体的生成中,并且两者参与煤自燃化学反应的途径不同。通过同位素示踪法检测,发现H原子参与生成甲烷,而O原子参与CO、CO₂的生成。H原子在OH—H断裂的过程中会与煤低温氧化过程中生成的甲基自由基反应生成甲烷,O原子主要是以—OH的形式参与到煤低温氧化生成的各类羰基化合物及羧基化合物的生成,进而通过羰基化合物与羧基化合物生成CO、CO₂气体,实现水中O原子参与CO与CO₂气体的生成。

参考文献(References):

[1] 朱红青,刘丹龙,邬云龙. 煤中原始水分对煤自燃影响的绝热氧化试验研究[J]. 中国煤炭, 2016, 42(5): 114-117.

[2] 余明高,王亮,李海涛,等. 我国煤矿防灭火材料的研究现状及发展趋势[J]. 矿业安全与环保, 2022, 49(4): 22-36.

[3] 崔馨,严煌,赵培涛. 煤分子结构模型构建及分析方法综述[J]. 中国矿业大学学报, 2019, 48(4): 704-717.

[4] 张晓明,耿占芳,张河猛,等. 水分对堆积状态褐煤自燃特性影响研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2022, 18(1): 120-125.

[5] XU T, WANG D M, HE Q L. The study of the critical moisture content at which coal has the most high tendency to spontaneous combustion [J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2013, 33(3): 117-127.

[6] ZHAI X W, SONG B B, WANG B, et al. Study on the effect and mechanism of water immersion on the characteristic temperature during coal low-temperature oxidation[J]. Natural Resources Research, 2021, 30(3): 2333-2345.

[7] BEAMISH B B, HAMILTON G R. Effect of moisture

content on the R70 self-heating rate of Callide coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2005, 64(1/2): 133-138.

[8] 乔玲,邓存宝,张勋,等. 浸水对煤氧化活化能和热效应的影响[J]. 煤炭学报, 2018, 43(9): 2518-2524.

[9] 郝朝瑜,王继仁,马念杰,等. 水分润湿煤体对煤自燃影响的热平衡研究[J]. 中国安全科学学报, 2014, 24(10): 54-59.

[10] LUO Z Z, QIN B T, SHI Q L, et al. Compound effects of water immersion and pyritic sulfur on the microstructure and spontaneous combustion of non-caking coal [J]. Fuel, 2022, 308: 121999.

[11] ZHANG T J, WU J K, DING H, et al. Isotope geochemical features and layered quantitative method of coal seam group gas combined extraction [J]. Arabian Journal of Geosciences, 2021, 14(24): 1-15.

[12] LI X Y, LI Z G, CHEN J, et al. Isotope signatures of atmospheric mercury emitted from residential coal combustion [J]. Atmospheric Environment, 2021, 246(5): 118175.

[13] 王慧波,游兆金,刘祖洁,等. 重水堆核电站硝酸钆纯度验收方法和实践[J]. 稀土, 2019, 40(4): 134-139.

[14] ZHANG W, HE M, WEI H B, et al. Molecular dynamics simulations of interaction between sub-bituminous coal and water [J]. Molecular Simulation, 2018, 44(9): 769-773.

[15] AKINORI F, HIRONORI S, TAKASHI T. Theoretical study of high performance hydrocarbon-based ion-exchange membranes [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2017, 1121: 44-48.

[16] 张晓昱,张玉龙,王俊峰,等. 外来水分对煤自燃过程影响及作用机制研究[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(1): 1-10.

[17] 王继仁,陈启文,邓存宝,等. 煤自燃生成甲烷的反应机理[J]. 煤炭学报, 2009, 34(12): 1660-1664.

[18] 贾建波,曾凡桂,李美芬,等. 用密度泛函理论研究煤中甲基苯生成甲烷的反应机理[J]. 化工学报, 2010, 61(12): 3235-3242.

[19] 马冬娟,唐一博. 煤中伴生金属元素对煤低温氧化特性的影响[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(2): 203-207.

[20] ZHU H Q, HUO Y J, FANG S H, et al. Quantum chemical calculation of original aldehyde groups reaction mechanism in coal spontaneous combustion [J]. Energy Fuels, 2020, 34(11): 14776-14785.

[21] QI X Y, XUE H B, XIN H H, et al. Reaction pathways of hydroxyl groups during coal spontaneous combustion [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2016, 94(5): 494-500.

(责任编辑:李琴)