

预氧化影响煤自燃特性的不同观点与原因探究

李金虎^{1,2}, 孙建鸿^{1,2}, 杨泽锋^{1,2}, 李金亮^{1,2}, 陈良舟^{1,2}, 卓辉^{1,2}, 张青松^{1,2}, 陆伟^{1,2}

(1. 安徽理工大学 煤矿安全高效开采教育部重点实验室, 安徽 淮南 232001;

2. 安徽理工大学 安全科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 煤在开采过程中会发生预氧化, 封闭火区内同样存在预氧化煤体, 预氧化会导致煤体分子结构的改变并显著影响煤体的氧化活性. 目前在探究预氧化对煤炭二次氧化行为的影响研究方面存在明显分歧. 为了探究预氧化对煤炭自燃特性影响的不同原因, 首先通过低温氧化和热解后的常温氧化试验对比了预氧化前后煤炭在升温阶段和常温阶段的氧化特性, 然后利用傅立叶变换红外光谱和电子顺磁共振等微观手段分析了活性官能团和自由基在氧化过程中的演化行为. 宏观气体和特征点温度均表明, 空气降温后预氧化煤的氧化活性低于原煤, 且均明显低于氮气降温后的煤样. 此外, 与原煤相比, 氮气降温后的预氧化煤具有前期促进而后抑制氧化的特点. 微观官能团和自由基的研究结果发现, 单纯的预氧化过程可以氧化并消耗烷基侧链和活性自由基的浓度, 从反应活性物质的角度显著抑制后续的二次氧化过程. 然而, 预氧化煤样在氮气降温过程中会因热分解而产生大量自由基活性位点, 从而提高煤氧化前期的自热能力. 研究表明, 预氧化影响煤自燃特性出现不同观点的内在原因主要是由于冷却气氛的不同造成的. 预氧化煤体在空气中降温会导致烷基官能团和活性自由基结构被氧化消耗, 进而显著抑制煤的氧化反应活性. 相反, 在氮气环境下降温会导致煤的热分解, 产生大量自由基活性位点, 使煤在自燃初期的氧化活性大幅提高. 封闭火区预氧化煤体在乏氧环境下活性位点的产生和氧化直接影响这类煤体的后续自燃能力, 因此惰化活性位点的活性和降低活性位点的浓度是防范封闭火区启封复燃的发展方向.

关键词: 常温氧化; 二次氧化; 活性位点; 自由基; 烷基侧链

中图分类号: TD 752 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)02-0423-14

Different perspectives and explanations regarding the influence of pre-oxidation on the spontaneous combustion characteristics of coal

LI Jinhu^{1,2}, SUN Jianhong^{1,2}, YANG Zefeng^{1,2}, LI Jinliang^{1,2}, CHEN Liangzhou^{1,2},

ZHUO Hui^{1,2}, ZHANG Qingsong^{1,2}, LU Wei^{1,2}

(1. School of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001,

China; 2. State Key Laboratory of Deep Coal Mining Response and Disaster Prevention and Control,

Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

Abstract: Pre-oxidation occurs during coal mining, and pre-oxidized coal is also present in

收稿日期: 2024-09-11 修回日期: 2024-11-28 DOI: 10.13247/j.cnki.jcmt.20240442

基金项目: 国家自然科学基金项目(52474200, 52104178); 安徽省科技厅优秀青年基金项目(2408085Y027)

通信作者: 陆伟(1977—), 男, 四川省武胜县人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事矿井通风与防灭火、安全工程等方面的研究.

E-mail: cumtblxf@163.com Tel: 023-65105093

引用格式: 李金虎, 孙建鸿, 杨泽锋, 等. 预氧化影响煤自燃特性的不同观点与原因探究[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(2): 423-436.
LI Jinhu, SUN Jianhong, YANG Zefeng, et al. Different perspectives and explanations regarding the influence of pre-oxidation on the spontaneous combustion characteristics of coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(2): 423-436.

closed fire area. Pre-oxidation leads to the change of the molecular structure of coal and significantly affects its oxidation activity. At present, there are obvious differences in the research on the influence of pre-oxidation on the secondary oxidation behavior of coal. In order to explore the different reasons for the influence of pre-oxidation on the spontaneous combustion characteristics of coal, the oxidation characteristics of coal before and after pre-oxidation were compared by low-temperature oxidation experiments and room temperature oxidation experiments after pyrolysis. Then the evolution behavior of active functional groups and free radicals during the oxidation process was analyzed by microscopic means such as FTIR and ESR. The macroscopic gas and characteristic point temperatures showed that the oxidation activity of pre-oxidized coal after Air cooling was lower than that of raw coal, and significantly lower than that of coal samples subjected to N_2 cooling. Furthermore, compared with raw coal, pre-oxidized coal after N_2 cooling exhibited characteristics of promoting oxidation in the early stage while inhibiting it in the later stage. Microscopic analyses of functional groups and free radicals revealed that the simple pre-oxidation process reduced the concentration of alkyl side chains and active free radicals, and significantly inhibited the subsequent secondary oxidation process from the perspective of reactive active substances. However, during N_2 cooling, a large number of free radical active sites are generated due to thermal decomposition of the pre-oxidized coal sample, thus improving the coal's self-heating capacity in the early oxidation stage. The results showed that the internal reasons for the different views on the spontaneous combustion characteristics of coal are mainly caused by the different cooling atmospheres. The Air cooling of the pre-oxidized coal causes the alkyl functional groups and active radical structures to be consumed by oxidation, which significantly inhibits the oxidation activity of the coal. Conversely, cooling in the N_2 environment leads to the thermal decomposition of coal, resulting in a large number of free radical active sites, which greatly increases the oxidation activity of coal in the early stage of spontaneous combustion. The generation and oxidation of active sites from pre-oxidation-decomposed coal affect its spontaneous combustion ability, therefore, inhibiting active site activity and reducing their concentration represent promising strategies to prevent the reignition in closed fire area.

Key words: oxidation at room temperature; secondary oxidation; active site; free radical; alkyl side chains

煤炭开采破碎后一旦和空气中的氧气发生接触,煤的氧化反应便会发生^[1].因此,煤体的预氧化行为广泛存在,是一种常见的自然现象^[2-3].预氧化过程会导致煤中活性物质的消耗、含碳量的降低、热值的下降以及煤中酸性结构的增加,从逻辑角度讲这类煤体的后续自燃过程会受到抑制.然而,大量的工程案例却表明预氧化后的煤体得到重新供氧后自燃危险性会显著增加,特别是封闭火区启封后预氧化煤体的自燃现象时有发生.

目前,学者对预氧化煤体的自燃行为进行了大量研究,以探究其内在机理.文献[2]和文献[4]率先采用了二次氧化的方法研究了预氧化对煤体自燃的影响,发现预氧化煤体较原样交叉点温度提前,CO和CO₂产生量增高,故而提出预氧化促

进煤体自燃的观点.文献[5-6]通过热分析特征点温度同样支持上述观点.此外,在微观方面,有研究从煤中官能团结构的角度进行分析,认为二次氧化煤体中活性官能团结构增加^[7].也有研究从活化分子数方面考虑,认为氧化煤有着更低的活化能量和更强的氧化活性^[8-9].故而,在相当长的时间内,预氧化被认为能够促进煤体的自热和不可控自燃.

然而,目前同样有相当一部分研究者认为预氧化过程对煤体的自燃具有抑制作用^[10-11].如文献[12]计算了原煤和不同预氧化煤体的自燃倾向性判定指数,指出预氧化明显导致煤体自燃倾向性降低.文献[13]发现预氧化煤热流曲线较原煤存在滞后现象,且低温氧化进程低于原煤,证明预

氧化对煤体自燃存在抑制效应.此外,也存在关于预氧化对煤炭自燃具有前期促进而后期抑制的相关表述.如在文献[14-15]的研究中出现了前期CO增加而后期抑制的现象;文献[16]研究中的热流曲线也出现了类似现象,预氧化煤样在不同吸热阶段的吸热率明显低于原煤,且随温度升高先

减后增;文献[17]通过煤的自燃参数发现预氧化具有前期促进而后期抑制煤自燃的效果.这些发现与预氧化促进煤体自燃的主流观点存在明显的不同.目前,预氧化对煤自燃特性影响的研究观点如表1所示.

表1 预氧化对煤二次氧化特性影响的国内外研究

时间	研究内容	观点
2013	煤二次氧化气体特征试验研究 ^[4]	预氧化具有促进作用
2016	不同变质程度煤二次氧化自燃的微观特性试验 ^[2]	预氧化具有促进作用
2019	不同预氧化褐煤自燃特性的热重及红外光谱研究 ^[9]	预氧化具有促进作用
2022	人工氧化煤与慢性自然氧化煤二次氧化过程热分析及红外显微特征研究 ^[5]	预氧化具有促进作用
2022	原煤和预氧化煤的对比分析:燃烧行为、热力学和微特性 ^[6]	预氧化具有促进作用
2022	高变质烟煤二次氧化条件下自燃特性研究——以平煤六矿为例 ^[7]	预氧化具有促进作用
2023	遗煤二次氧化宏微观特征参数变化及动力学研究 ^[8]	预氧化具有促进作用
2013	抑制自燃的预氧化处理方法及其应用 ^[10]	预氧化存在抑制作用
2015	低温预氧化对低阶煤自燃特性的影响 ^[11]	预氧化存在抑制作用
2018	氧化煤复燃过程自燃倾向性特征规律 ^[12]	预氧化存在抑制作用
2022	预氧化煤低温氧化放热和动力学特性研究 ^[13]	预氧化存在抑制作用
2014	陕西侏罗纪煤二次氧化自燃特性试验研究 ^[14]	预氧化作用为前期促进后期抑制
2016	基于程序温度实验的煤二次自燃特性研究 ^[17]	预氧化作用为前期促进后期抑制
2022	不同预氧化温度下煤低温二次氧化的热行为 ^[16]	预氧化作用为前期促进后期抑制

主流的观点立足于工程实践,并从二次氧化煤体气体浓度及活性官能团含量增加的角度揭示其促进机理.而与之不同的观点则主要基于预氧化后煤体低温氧化过程中气体浓度的降低,以及煤中烷基等活性官能团氧化消耗的角度阐释其内在原因.因此,上述观点的争论核心在于预氧化后煤体系中的活性物质含量如何变化.

一般认为,煤中发生氧化反应的活性物质为烷基等活性官能团结构.然而在之前的研究中,笔者及所在团队发现煤中还存在受水-气掩蔽的原生活性位点,此外煤样的受热分解过程同样会产生大量的次生活性位点.这些活性位点结构能在惰性介质下稳定存在,一旦和氧气接触,即使在常温下也能发生氧化放热^[18].因此,预氧化后煤体系中的活性物质不仅包含通常认为的决定着煤氧化后期反应性的烷基等活性官能团结构,还包括常温下导致煤体氧化初期自发升温的活性位点结构.故而,能否从活性位点和官能团含量这2种活性物质变化的角度探究预氧化煤体的自燃特性成为解决这一不同观点的关键.

长期存在的相左观点显然不利于煤炭自燃的发展,后续针对预氧化煤体的防治工作也因此出现很大的不同.为了探究预氧化影响煤自燃特性

存在不同观点的原因,本文首先对比了原煤和预氧化煤体的低温氧化特性,进而通过热分解后常温氧化试验与微观结构测试进行了活性位点和活性官能团结构的比较.在此基础上,利用不同气体降温的方式验证了预氧化煤体自燃特性存在差异的内在原因.研究希望从活性位点与活性官能团浓度变化的双重角度解决现存的不同观点问题,为预氧化影响煤自燃特性内在原因提供科学依据.

1 样品制备及试验过程

1.1 样品制备

试验所用的煤样选取宝日希勒褐煤(BRXL)、马泰壕不黏煤(MTH)、西铭贫煤(XM)和山西晋城无烟煤(JC),其工业分析数据如表2所示.煤样在运输到实验室后剥离氧化膜,并粉碎成粒径范围为0.18~0.38 mm的颗粒,然后在烘干箱中烘干24 h(温度为50 ℃,压力为-0.08 MPa)后,真空密封保存.

将煤样放入程序升温炉中的煤样罐内用于制备预氧化煤样.程序升温炉的初始温度为室温,通过质量流量计控制气体流速为100 mL/min,升温速率为10 K/min.4组煤样煤芯温度达到160 ℃

后维持 2 h 进行预氧化,并在空气条件下降温.原煤分别记为 BRXL-Raw, MTH-Raw, XM-Raw, JC-Raw;预氧化并在空气条件下降温后的煤样分别记作 BRXL-Air, MTH-Air, XM-Air, JC-Air;预氧化并在氮气条件下降温后的煤样分别记为 BRXL-N₂, MTH-N₂, XM-N₂, JC-N₂.需要说明的

是,文中的预氧化煤若没注明是在氮气条件降温则指在空气条件下降温的预氧化煤样.此外,选取 XM 煤样在空气条件下分别升温至 80, 100, 120, 140, 160 和 200 °C 制备不同温度条件下的预氧化煤样.

表 2 4 组煤样的工业分析及变质程度

Table 2 Industrial analysis and metamorphic degree of four group coal samples

煤样	工业分析				变质程度
	A _{ad} /%	V _{ad} /%	M _{ad} /%	FC _{ad} /%	
BRXL	7.26	35.05	12.13	45.36	褐煤
MTH	2.30	32.65	9.81	55.24	烟煤
XM	17.89	15.63	0.98	65.41	烟煤
JC	13.35	7.44	1.70	77.51	无烟煤

注:表中 A_{ad} 为空气干燥基灰分;V_{ad} 为空气干燥基挥发分;M_{ad} 为空气干燥基水分;FC_{ad} 为固定碳.

1.2 煤样的低温氧化试验

低温氧化试验是分析煤炭自燃特性的经典方法,通过试验可以得到煤体的交叉点温度以及 CO 和 CO₂ 等气体浓度数据^[19-20].试验进行了 4 组原煤和空气降温下预氧化煤体的低温氧化试验.选用 40 g 样品进行试验,设定初始温度为 30 °C,终止温度为 180 °C,升温速率为 0.5 K/min,空气流速为 60 mL/min.试验过程中分别记录原煤和预氧化煤样的气体浓度和交叉点温度变化.

1.3 煤样热解后的常温氧化试验

热解后煤体常温氧化中的升温幅度能够直观反映出热分解后煤体系中活性位点浓度的大小^[21].为了探究预氧化过程对煤中活性位点浓度的影响,进行了煤样热解后的常温氧化试验,试验仪器如图 1 所示.称重后的样品被放置在煤样罐中,热电偶被固定在煤样的几何中心用于监测煤芯温度,气相色谱仪用于监测产生气体的浓度变化状况.热电偶型号为 KPS-IN600-K,尺寸为 $\varnothing 3.2 \text{ mm} \times 500 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$,温度范围为 $-40 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (精度为 $\pm 1.5 \text{ }^\circ\text{C}$,误差率为 0.4%).气相色谱仪的型号为 Agilent GC990,进样口为尺寸为 1.6 mm 的不锈钢接头,进样口最大耐压为 100 kPa,检测时长 $\leq 3 \text{ min}$,检测气体包括 CO, CO₂, CH₄ 等,测样浓度(体积分数)为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$,重复度为 3%.原煤与预氧化煤样分别在程序升温炉中在流量为 100 mL/min 的氮气条件下升温到 300 °C 维持 3 h 后降温,转移到水浴锅中恒温 30 °C 后通入流量为 60 mL/min 的空气,记录常温氧化过程中的煤芯温度变化,并将产生的气体通入气相色谱仪进行检测分析.此外,预氧化温度对煤中活性位点浓度的影响同样被研究.

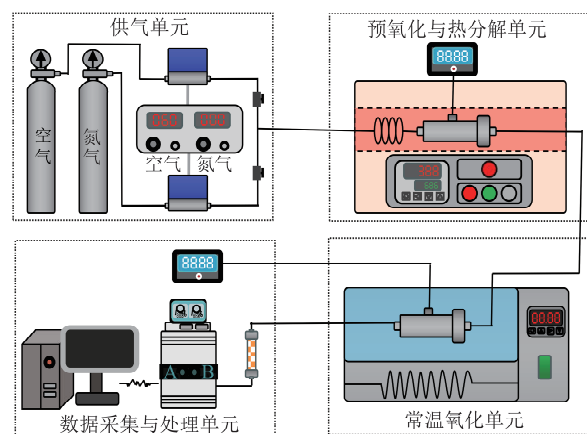


图 1 煤样热解后的常温氧化试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device for oxidation at room temperature after pyrolysis of coal samples

1.4 电子顺磁波谱测试

活性位点被认为是固体烷基自由基结构,为了对体系中的自由基进行测定,试验进行了 4 组原煤及预氧化煤样的电子顺磁波谱测试.试验仪器为德国 Bruker 公司的 5000 型电子顺磁波谱仪 (ESR),可根据待测样品内部的电子自旋数,得到煤体中总的自由基浓度.称取 50 mg 样品装入测试管中,并分别测量装入前后的重量,并在常温条件下进行测量.测量时记录测试管中的样品高度和样品的 g 因子值,线宽(ΔH),自由基浓度(N_g)以及自由基浓度变化量(ΔN_g)等数据.

1.5 煤样的傅里叶红外光谱测试

为了分析预氧化过程对煤中活性官能团结构的影响,利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 进行煤体表面官能团测定.红外光谱分析仪选用德国 Bruker 公司的研究型傅里叶变换红外光谱仪 IN-VENIOS.采用在 100 °C 下干燥 3 h 的 KBr 作为透明

载体,以 100 : 1 的质量比例与煤样在玛瑙钵中进行充分的混合研磨,并取 0.02 g 在 20 MPa 压力下进行压片后放入样品室中.扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,累积扫描次数为 32 次.

2 结果和讨论

2.1 低温氧化中的宏观特征参数对比

低温氧化试验是分析煤体自燃特性的常用方法.根据文献[14]在预氧化煤体试验研究中所采用的试验条件,本文选择 160 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的预氧化煤样用于分析预氧化煤样的氧化特性.通过对原煤和 160 $^{\circ}\text{C}$ 预氧化煤体进行低温氧化试验,分析交叉点温度、CO 和 CO_2 浓度等参数指标.

图 2 显示了 CO 随时间变化的产生量.在反应初期 BRXL, MTH 和 XM 原煤与预氧化煤产生的 CO 量差距并不明显,而 JC 的原煤煤样在氧化过程中产生的 CO 多于预氧化后的煤样.随着温度升高,可以发现所有原煤 CO 产生浓度均高于预氧化煤.整个反应过程中,未观测到空气降温后预氧化煤体 CO 产生浓度超过原煤的现象.因此,从 CO 产生浓度分析,预氧化过程对煤自燃特性的影响偏向于抑制效应.

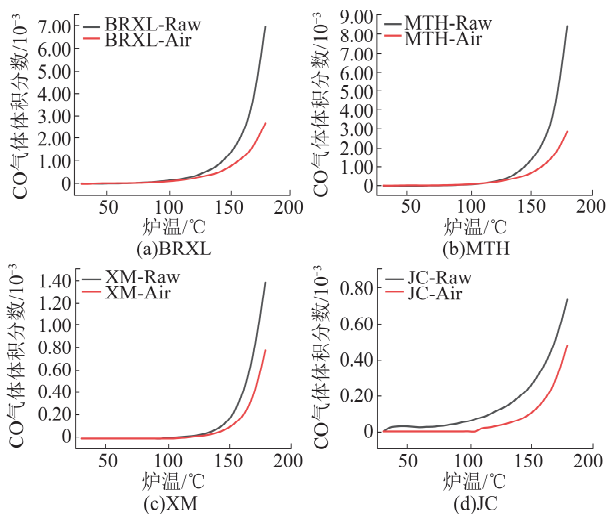


图 2 不同变质程度煤样的原煤和预氧化煤体的 CO 产生曲线

Fig. 2 CO generation of different degrees of metamorphism between raw and pre-oxidized coals

图 3 中,通过 CO_2 曲线可以明显看出 4 种不同变质程度预氧化煤体的 CO_2 产生量均小于原煤.其中 XM 和 JC 这 2 个高阶煤种在升温过程中出现了 CO_2 浓度先上升后下降再上升的情况,这可能与煤体内部处于吸附状态的 CO_2 在升温过程中发生解吸有关^[22].在整个低温氧化过程中原煤

CO_2 气体产生量均高于预氧化煤样,这同样表明预氧化消耗了煤中活性结构,预氧化过程对煤自燃特性的影响偏向于抑制效应.

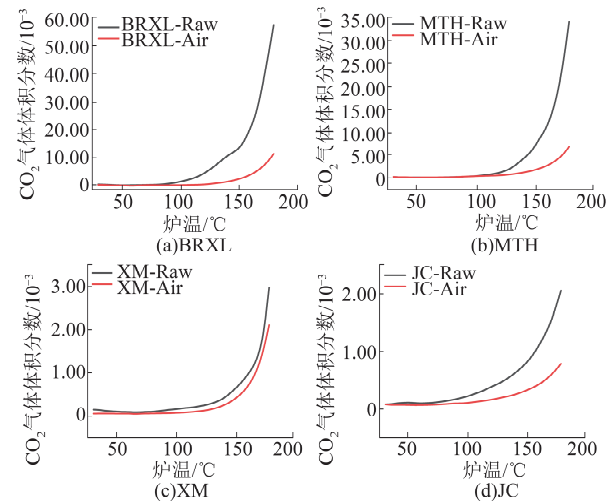


图 3 不同变质程度煤样的原煤和预氧化煤体的 CO_2 产生曲线

Fig. 3 CO_2 generation of different degrees of metamorphism between raw and pre-oxidized coals

不同变质程度原煤和预氧化煤的交叉点温度如表 3 所示.由表 3 可见,除 BRXL 煤样外, MTH, JC, XM 原煤的交叉点温度均低于预氧化煤的交叉点温度,表明预氧化对于煤的自燃特性呈现为抑制作用.然而,由于煤样的交叉点温度受煤中水分含量的影响极大,因此导致 BRXL 褐煤出现预氧化后交叉点温度低于原煤的原因应该与水分的预先脱除相关^[23].

表 3 不同变质程度原煤和预氧化煤的交叉点温度
Table 3 Cross-point temperature of different degrees of metamorphism between raw and pre-oxidized coals

煤种	处理方式	交叉点温度/ $^{\circ}\text{C}$
BRXL	原煤	160.52
	预氧化煤	155.53
MTH	原煤	140.42
	预氧化煤	141.84
XM	原煤	151.51
	预氧化煤	152.01
JC	原煤	133.43
	预氧化煤	166.90

2.2 热分解煤体常温氧化过程中的升温幅度变化

4 组原煤及预氧化煤样在热解后的常温氧化温度演化行为如图 4 所示.由图 4 可见,发生受热分解后的煤体在常温条件下一旦和空气中的氧气接触便会发生氧化反应并导致煤温的快速升高,这是常规煤体在常温条件下不具备的能力.这一现象发生的原因在于煤样的受热分解过程中会产

生大量高反应性的活性位点. 因此, 无论是原煤还是预氧化煤样, 一旦经历受热分解过程产生活性位点, 其常温氧化活性会显著高于普通煤体. 通过原煤和预氧化煤样的对比可知, 预氧化煤样常温氧化能力明显低于原煤样, 这说明前期的预氧化过程会预先消耗煤中的活性物质, 减少后续煤体系中活性位点的总浓度, 从而降低其常温氧化能力. 此外, 热分解后的煤样在常温氧化过程中的温度曲线呈现出先增加后降低的态势, 增长的原因在于活性位点的氧化放热, 而降低的原因是由于活性位点浓度的消耗以及煤样的对外散热. 因此, 可根据常温氧化升温幅度直观反映煤在常温下的自热能力以及体系中的活性位点浓度^[24].

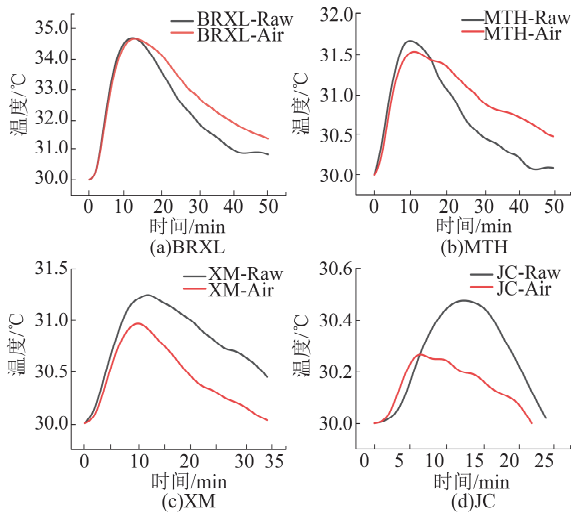


图 4 4 组原煤及预氧化煤样在热解后的常温氧化温度演化行为

Fig. 4 Temperature evolution behavior of the four groups of raw and pre-oxidized coals during normal temperature oxidation after pyrolysis

4 组原煤和预氧化煤样在热解后常温氧化过程中的升温幅度(ΔT)变化情况如表 4 所示. 由表 4 可见, 对不同煤样而言, 变质程度越低的煤样热分解过程中活性位点的产生量越大, 升温幅度也越高. 其中热分解后的 BRXL 原煤常温下的升温幅度达到 4.88 °C, 而 JC 无烟煤仅为 0.55 °C. 与高阶煤体相比较, 低阶煤体本身存在的活性位点以及热分解过程中产生的活性位点更多, 这导致常温氧化时低阶煤体的活性位点含量远高于高阶煤体, 最终造成了低阶煤体和高阶煤体的温度变化趋势存在明显差异. 此外, 预氧化后煤样热解后的升温幅度均小于原煤, 预氧化后的 BRXL, MTH, XM 和 JC 煤样相较于原煤分别降低了 0.36, 0.25, 0.10, 0.20 °C. 升温幅度的变化同样表明前期的预氧化过程会导致煤样体系中活性位点的消耗.

表 4 4 组原煤及其预氧化煤样热解后常温氧化的升温幅度
Table 4 Temperature changes of the four groups of raw and pre-oxidized coals during normal temperature oxidation after pyrolysis

煤种	处理方式	升温幅度/°C	ΔT /°C
BRXL	原煤-热解	4.88	
	预氧化-热解	4.52	-0.36
MTH	原煤-热解	1.87	
	预氧化-热解	1.62	-0.25
XM	原煤-热解	1.28	
	预氧化-热解	1.18	-0.10
JC	原煤-热解	0.55	
	预氧化-热解	0.35	-0.20

为了进一步分析预氧化温度对热分解过程中活性位点产生量的影响, 本文选用曾发生过煤自燃的西铭煤矿的 XM 煤样进行不同温度预氧化后的常温氧化试验. 图 5a 展示了原煤和不同温度预氧化煤体经历热解后在常温氧化时的温度演化曲线, 常温氧化过程中煤体的升温幅度如图 5b 所示. 图中能够明显看出原煤相较于不同温度预氧化煤体在经历热分解后具有更高的活性位点浓度和更强的自然升温能力, 这意味着煤样的预氧化过程会预先消耗煤中的活性物质, 从而降低热分解后体系中活性位点的总浓度.

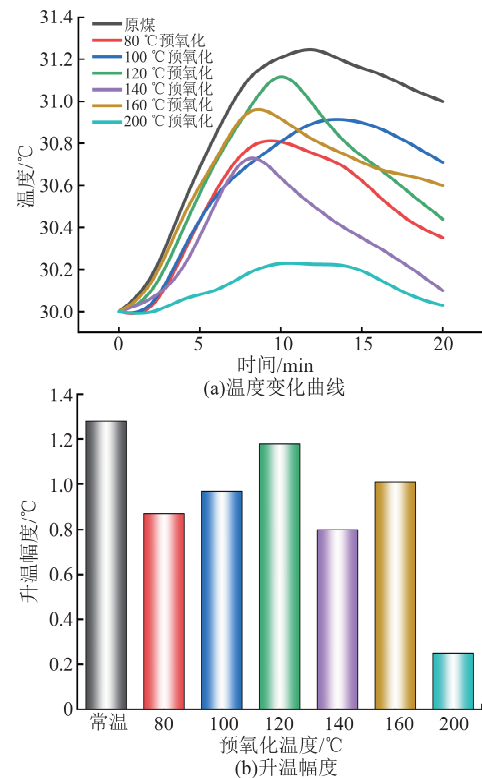


图 5 不同预氧化温度下 XM 煤样的常温氧化
Fig. 5 Oxidation of XM coal at normal temperature with different pre-oxidation temperatures

表 5 显示了不同温度预氧化煤体热解后的常温氧化升温幅度. 在 80~200 °C 的预氧化温度范

围内,预氧化煤体热解后的常温氧化升温幅度均小于原煤,证明在不同预氧化温度下煤体的预氧化对活性位点的产生均具有抑制作用.其中原煤的温度升高幅度最高为 1.28 ℃,而不同预氧化温度对煤样的氧化特性表现出不相同的影响.不同温度预氧化煤样在热分解后的常温氧化过程中的升温幅度排序为 $\Delta T_{120} > \Delta T_{160} > \Delta T_{100} > \Delta T_{80} > \Delta T_{140} > \Delta T_{200}$ (下标为预氧化温度数值),导致这一现象出现的原因可能与煤样在预氧化过程中传热和传质的不均匀性有关^[9, 25].预氧化温度会对预氧化煤体的传热性能产生影响,当预氧化温度超过 120 ℃后影响的灵敏度会随着预氧化温度的升高而降低,导致预氧化煤体在热解过程中的热解效果降低,产生的活性位点减少^[26-27].同时,随预氧化温度的升高煤体的比表面积会先减小后增加,当达到一定的温度时还会发生水分蒸发和煤体结构破坏等情况,影响预氧化煤体的传质能力以及热解产生的活性位点浓度^[28-29].因此,在传热和传质的共同影响下,预氧化煤体在常温氧化时并非预氧化温度越高其活性位点浓度越低,出现了 120 ℃预氧化煤体升温幅度最大和 160 ℃预氧化煤体次之的现象.

表 5 不同预氧化温度 XM 煤样在常温氧化过程中的升温幅度
Table 5 Temperature change of XM coal during normal temperature oxidation at different pre-oxidation temperatures

处理方式	升温幅度/℃	$\Delta T/℃$
原煤热解	1.28	
80 ℃预氧化后热解	0.87	-0.41
100 ℃预氧化后热解	0.97	-0.31
120 ℃预氧化后热解	1.18	-0.10
140 ℃预氧化后热解	0.80	-0.48
160 ℃预氧化后热解	1.01	-0.27
200 ℃预氧化后热解	0.25	-1.03

由于活性位点具有常温氧化的能力,因此体系中活性位点的浓度能够决定煤氧化前期的反应性.通过原煤及预氧化煤样热解后的常温氧化试验发现,煤体的预氧化过程会降低热分解后煤体体系中总的活性位点浓度.因此,煤样的预氧化过程实质上降低了煤样氧化前期的反应能力.但值得注意的是,预氧化煤样如果在隔绝氧气条件下降温则因受热分解导致活性位点的产生和积累,从而增加了氧化前期煤的氧化活性.因此,二次氧化煤体低温氧化活性的增加很可能并非由于预氧化导致,而是氮气降温下的受热分解和活性位点的产生所致,这一部分将在 2.5 节中进行重点讨论.

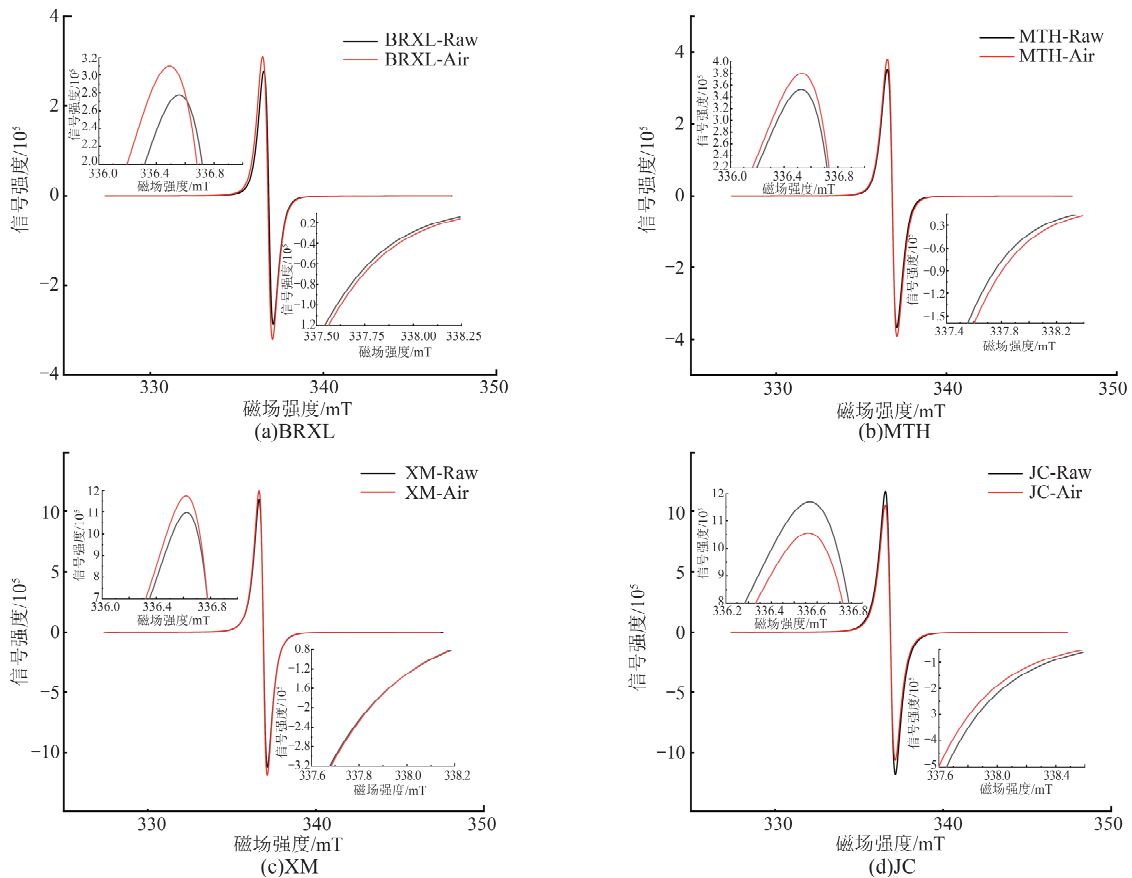


图 6 不同种类原煤和预氧化煤体在常温中的 ESR 曲线
Fig. 6 ESR of different kinds of the raw and pre-oxidized coals at normal temperature

2.3 原煤与预氧化煤中自由基含量分析

以往的研究表明总活性自由基浓度能够反映出煤自燃特性的强弱,总活性自由基浓度越高,煤自燃特性越强^[30-31].因此,为了探究预氧化过程对煤中活性自由基的影响,进行了原煤与预氧化煤样的自由基测试,试验结果如图 6 和表 6 所示.可以看出,预氧化后的煤体比原煤有着更低的 N_g 值、更小的 g 因子值和更宽的线宽(ΔH). N_g 值代表着单位质量样品中的自由基浓度,故而可以判

表 6 不同种类原煤和预氧化煤在常温中的 ESR 数据

Table 6 ESR data of the different kinds of the raw and pre-oxidized coals at normal temperature

样品编号	g 因子值	$\Delta H/mT$	$N_g/(10^{18} \cdot g^{-1})$	$\Delta N_g/(10^{18} \cdot g^{-1})$
BRXL-Raw	2.0039763	0.5545	28.51	
BRXL-Air	2.0039148	0.5678	6.28	-22.23
MTH-Raw	2.0037931	0.5208	13.11	
MTH-Air	2.0037725	0.5634	6.37	-6.37
XM-Raw	2.0036493	0.4934	19.41	
XM-Air	2.0035772	0.4967	17.26	-2.15
JC-Raw	2.0036780	0.5934	22.07	
JC-Air	2.0036372	0.5986	21.30	-0.77

2.4 原煤与预氧化煤中活性官能团含量分析

试验使用红外光谱仪对原煤与预氧化煤体表面的活性官能团进行测定.4 组原煤和预氧化煤样的 FTIR 曲线对比如图 7 所示.

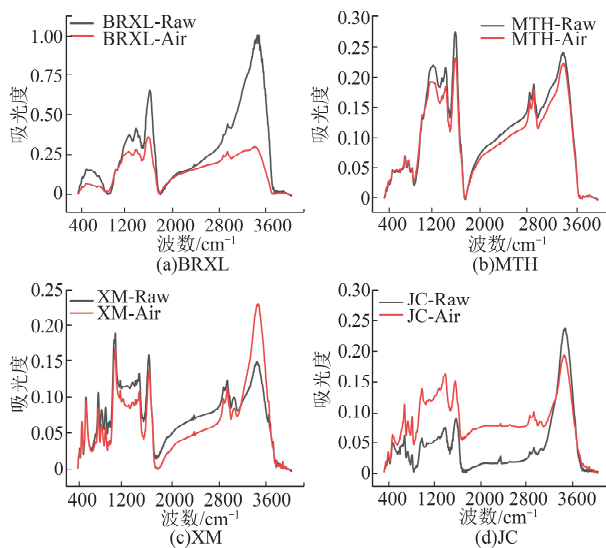


图 7 原煤和预氧化煤体的 FTIR 曲线对比
Fig. 7 FTIR of raw and pre-oxidized coals

在图 7 中,1 500~1 800 cm^{-1} 处的吸收峰对应苯环上的 C=C 键、羰基官能团和羧基官能团,2 800~3 000 cm^{-1} 处的吸收峰对应煤样中的烷基官能团,而 3 000~3 600 cm^{-1} 处的吸收峰对应煤样中羟基等含氧官能团^[34-35].根据以上官能团对应范围,以 BRXL-Air 样品为例,采用 Peak Fit 分

析出预氧化会降低煤体中的活性自由基浓度.同时,预氧化煤体较原煤的线宽变宽、 g 因子值减小,说明预氧化过程不仅会改变煤体的自由基总浓度,也会对自由基的种类以及不同种类自由基的浓度有一定影响^[32].有研究发现煤体的顺磁中心可以与 O_2 相互作用后增加线宽 ΔH ^[33],这说明预氧化本质上会消耗煤本身的活性自由基结构.因此,自由基测试结果表明:预氧化过程会降低煤中的活性位点浓度,进而降低煤体的自热能力.

峰拟合软件对原煤和预氧化煤体的 FTIR 曲线进行分峰拟合.采用高斯曲线进行子峰拟合,建立如图 8 所示的 FTIR 分峰拟合图.

由图 8 可见,苯环上的 C=C 振动峰(C_{ar})位于 1 610 cm^{-1} 处;羰基结构归属峰(C=O)位于 1 650~1 750 cm^{-1} 处;而羧基峰($-COOH$)位于 1 710 cm^{-1} 处;甲基反对称伸缩振动峰($-CH_3$)和亚甲基堆成伸缩振动峰($-CH_2-$)分别位于 2 955 和 2 922 cm^{-1} 处^[36].根据相关文献建立如表 7 所示的 FTIR 半定量分析结果.

表 7 中, l , m_1 , m_2 和 n 分别为煤样的侧链长度、羰基含量、羧基含量及煤样的芳香度.可以发现,相较于原煤,4 组预氧化煤体的脂肪侧链明显变短、羰基和羧基等含氧官能团含量增加、煤样的芳香度均有所降低.这与文献[37]的发现相一致,原因主要在于预氧化过程中氧气攻击 $-CH_2-$ 上的 C-H 结构从而消耗了亚甲基官能团,并导致含氧官能团产物增加.因此,煤样的预氧化会导致煤中活性官能团结构的预先大量消耗,这一过程显然不利于二次低温氧化过程.由于烷基结构的活化能较高,体系中烷基官能团的含量决定着煤氧化后期的反应性,这导致二次氧化高温阶段煤的氧化活性会明显降低.文献[14-15]关于二次氧化的相关文献均证实二次氧化煤样后期的氧化活性不如原煤.

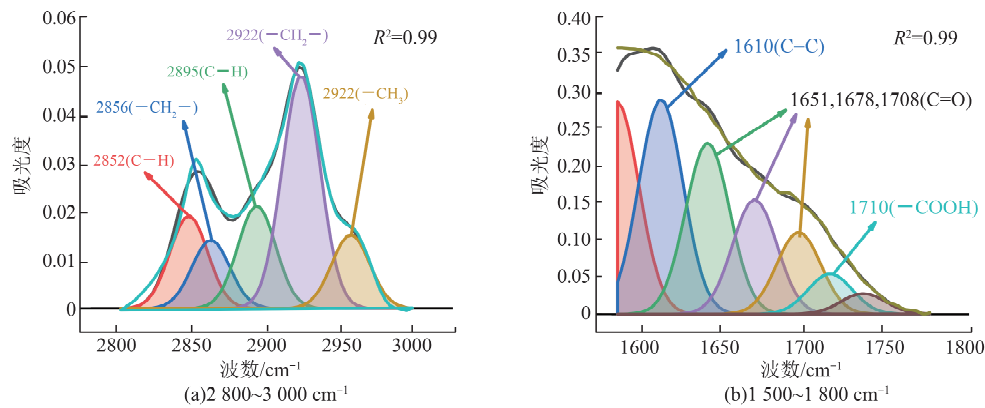


图 8 FTIR 在 2 800~3 000 cm^{-1} 和 1 500~1 800 cm^{-1} 处的分峰拟合示意
 Fig. 8 FTIR split peak fits of split peak at 2 800~3 000 cm^{-1} and 1 500~1 800 cm^{-1}

因此,对煤中自由基活性位点的测试以及活性官能团结构的测试均可以直观证明预氧化过程是一个消耗体系中活性物质的过程,预氧化过程的存在不利于后期煤样的再次氧化.值得注意的是,本文在热解后的常温氧化过程中发现预氧化虽然不利于次生活性位点的产生,但是预氧化后的氮气降温过程会导致煤样的受热分解并伴随活性位点的产生.活性位点的产生和氧化会增加煤氧化前期的反应性,这可能是预氧化影响煤自燃特性不同观点的内因.为验证这一推断,进一步进行了预氧化煤体在氮气条件下降温后的氧化特性分析,以判断热分解活性位点的产生对二次氧化行为的影响.

表 7 原煤和预氧化煤体 FTIR 的半定量分析结果
 Table 7 FTIR semi-quantitative results of raw and pre-oxidized coals

样品	l	m_1	m_2	n
BRXL-Raw	0.32	2.00	0.19	0.84
BRXL-Air	0.38	2.65	0.28	0.78
MTH-Raw	0.24	1.27	0.15	0.87
MTH-Air	0.34	1.44	0.16	0.86
XM-Raw	0.24	1.57	0.12	0.89
XM-Air	0.38	1.72	0.15	0.87
JC-Raw	0.25	1.86	0.06	0.95
JC-Air	0.38	2.05	0.44	0.69

2.5 氮气介质条件下降温后预氧化煤体的氧化行为

图 9 和图 10 为原煤以及经氮气降温后的预氧化煤样在低温氧化过程中的气体产物对比.可以发现,氮气降温下的预氧化煤样在低温氧化初期产生的 CO 和 CO_2 气体体积分数明显高于原煤,而在氧化中后期的气体产物体积分数又低于原煤.

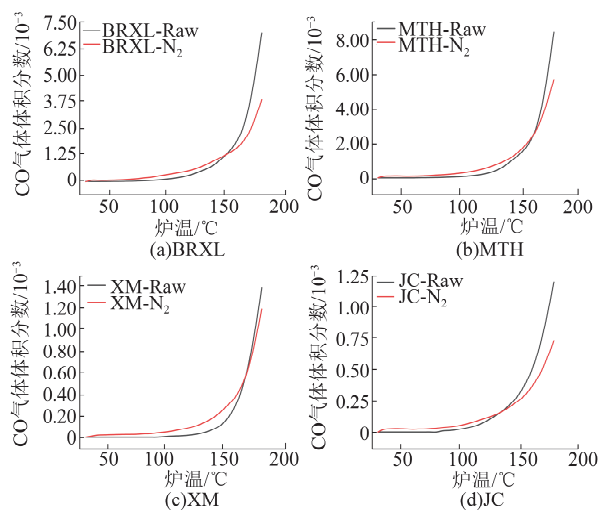


图 9 原煤和氮气降温预氧化煤低温氧化时的 CO 产生量
 Fig. 9 CO generation from the coals with different cooling conditions at low temperature oxidation

因此,氮气降温下的预氧化煤样在二次氧化过程中表现为氧化前期的反应性增加及后期的反应性降低.这一现象与煤体系中 2 种活性物质的含量变化相一致.预氧化后在氮气条件下的降温过程会导致煤体发生受热分解,产生大量的活性位点,从而增加了反应初期的氧化活性.同时,预氧化过程导致煤中烷基等活性官能团的大量预先消耗,会明显降低煤体在氧化后期的氧化活性.这一试验现象与文献[14]关于二次氧化过程中的气体产物体积分数的论述相似,在文献[14]中预氧化过程后同样是在氮气条件下降温得到的这一结果.因此,氮气降温条件下含氧官能团的受热分解以及活性位点的产生是导致二次氧化前期煤样反应活性增加的重要原因.

不同降温条件下低温氧化过程中煤体温度变化及交叉点温度分别如图 11 和表 8 所示.由图 11 和表 8 可以发现,在氮气条件下降温的交叉点温度

明显低于在空气中降温的煤体. 这说明预氧化煤体在氮气条件下降温和在空气中降温具有明显的不同, 氮气条件下的降温过程相当于煤体的受热分解过程, 会导致活性位点的产生和积累, 可提高煤体的氧化活性. 因此, 对交叉点温度的测试和对

比同样说明煤样的预氧化过程对煤炭自燃具有抑制效果, 前期研究中发现的对煤自燃的促进效应原因在于, 氮气降温条件下的煤体受热分解和高反应性活性位点的大量产生.

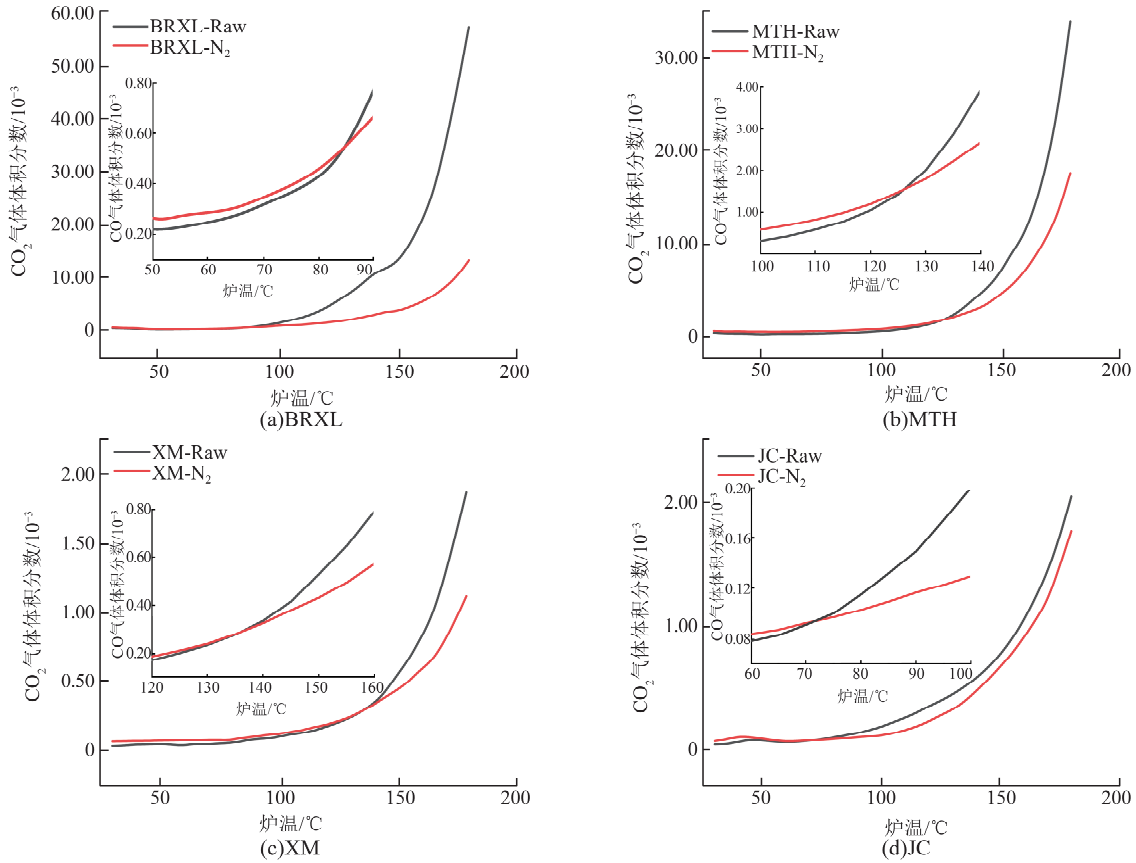


图 10 原煤和氮气降温预氧化煤低温氧化时的 CO₂ 产生量

Fig. 10 CO₂ generation from the coals with different cooling conditions at low temperature oxidation

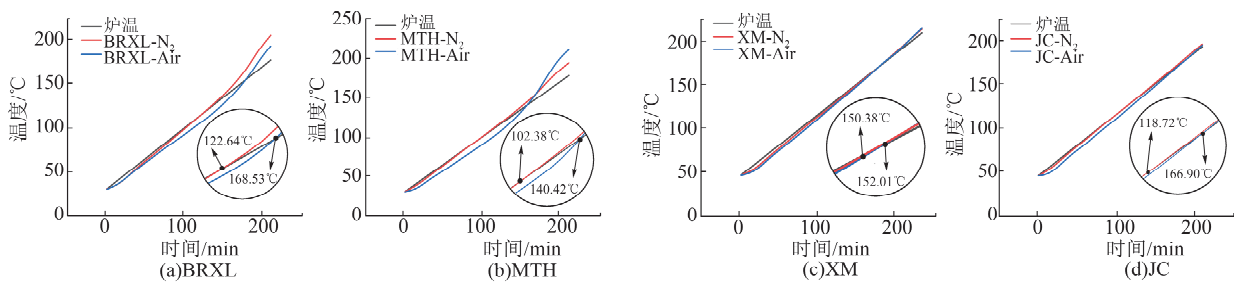


图 11 不同降温条件下低温氧化过程中煤体的温度变化

Fig. 11 Temperature behavior of the coals with different cooling conditions at low temperature oxidation

综上, 煤中存在 2 种影响煤炭自燃进程的活性物质, 一种是高反应性的自由基活性位点结构, 其能够在惰性介质条件下稳定存在, 并可在常温条件下与氧气发生化学反应而放热, 加速煤体的初期氧化速率. 另一种为常规认为的甲基、亚甲基等活性官能团结构, 这种结构通常需要在一定温度条件下才能发生氧化反应, 决定着煤氧化后期的

反应性. 煤样的预氧化过程会同时导致煤体中原生活性位点和烷基官能团结构的氧化消耗, 因此明显不利于煤样的二次氧化. 但值得注意的是, 在预氧化结束后的降温过程中, 如果采用在氮气等惰性介质中降温, 则预氧化煤体会在高温缺氧的环境下发生受热分解, 从而导致大量次生活性位点的产生. 在这种氮气环境下降温, 预氧化煤体

中的2种活性物质会出现活性位点浓度升高和烷基官能团含量降低的情况,从而导致煤体在氧化初期自燃特性增加而后期自燃特性降低的试验现象,如图12所示.值得强调的是,我们有必要区分清楚预氧化后采用空气降温 and 采用惰性气体降温是2种完全不同的状态,以便为后期煤自燃的预防提供参考.

以现场的封闭火区为例,封闭火区的启封由于瓦斯浓度高、易复燃的特点被认为是一种极具危险性的工作.若认为火区煤体的预氧化过程促进了自燃过程,则只能通过孔隙和裂隙的隔氧堵漏防范封闭火区的二次复燃.而若认为预氧化抑制了煤体的自燃过程而忽略了热分解的影响,则很多封闭火区的快速复燃只能归因于阴燃煤体的二次供氧^[38].事实上,火区在封闭后氧气会由于高温氧化快速被消耗,而煤温则会持续相当长的一段时间,本质上是预氧化煤样在高温下的受热分解过程.因此,从本文的研究结果来看,封闭火区的复燃原因除阴燃煤体的二次供氧之外,还极可能存在由煤中次生活性位点氧化而引发的二次自燃.热分解后的煤体不必经过长时间的潜伏期而

由于活性位点的氧化放热直接进入自热期,并且这类煤体水份含量较少,煤体的自然发火期会因此大幅缩短^[39].因此,开发基于活性位点的高效抑制材料以及活性位点受控氧化的工艺思路是解决封闭火区二次自燃问题的潜在方法.本研究通过活性物质含量对比的方法确定了预氧化过程对煤体自燃的抑制作用,明确了二次氧化初期的促进作用为氮气降温下热分解产生的次生活性位点所致,揭示了预氧化影响煤自燃特性出现不同观点的内因.

表8 不同降温条件下低温氧化过程中煤样的交叉点温度
Table 8 Crosspoint temperature of the coals with different cooling conditions at low temperature oxidation

煤样	处理方式	交叉点温度/°C
BRXL	空气降温	168.53
	氮气降温	122.64
MTH	空气降温	140.42
	氮气降温	102.38
XM	空气降温	152.01
	氮气降温	150.38
JC	空气降温	166.90
	氮气降温	118.72

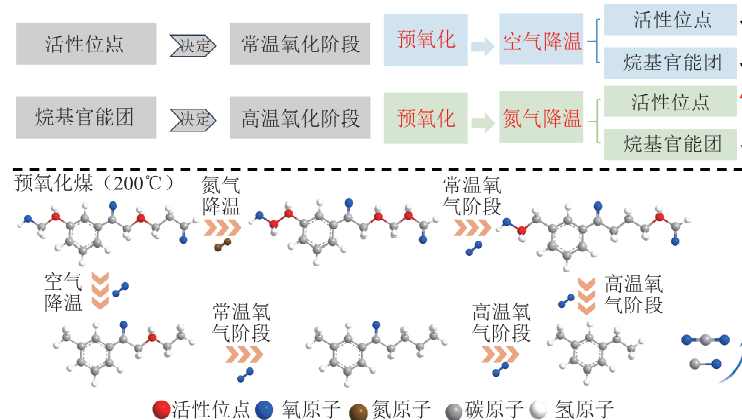


图12 预氧化及热分解对煤自燃影响的反应机理

Fig. 12 Reaction mechanism diagram of the effects of pre-oxidation and thermal decomposition on spontaneous combustion of coal

3 结论

1) 预氧化后煤体的自燃能力普遍明显低于原煤,预氧化对煤自燃具有抑制作用,且该抑制作用具有一定的普遍性.

2) 预氧化会促使煤体中羧基等含氧官能团的生成以及烷基侧链的缩短,同时也会使煤体中的自由基浓度降低,从而降低活性位点浓度,影响其自然发火能力.

3) 空气和氮气这2种不同介质下的降温方式

对煤自燃特性的影响极大.在空气条件下降温,煤体的二次氧化活性明显受到抑制;在氮气条件下降温,煤体二次氧化初期的反应活性会大幅提高,而氧化后期的反应活性受到抑制.

4) 煤中存在2种影响煤炭自燃进程的活性物质,一种是高反应性的自由基活性位点结构,另一种为烷基官能团结构,活性位点在前期对煤体自热的影响较大,而烷基侧链主要影响高温阶段煤体的自燃能力.预氧化的氮气降温过程会导致活性位点浓度增加和烷基结构含量的降低,从而在

后续二次氧化过程中出现前期促进而后期抑制的现象。

5)煤在预氧化后的氮气降温过程中发生受热分解并产生了具有高反应性的活性位点结构,这一结构明显促进了煤体的自热过程.因此,需探寻活性位点抑制材料,高效防范煤体复燃的发生。

参考文献:

- [1] KONG B, LI Z H, YANG Y L, et al. A review on the mechanism, risk evaluation, and prevention of coal spontaneous combustion in China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24 (30): 23453-23470.
- [2] 邓 军, 赵婧昱, 张嫵妮, 等. 不同变质程度煤二次氧化自燃的微观特性试验[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(5): 1164-1172.
DENG Jun, ZHAO Jingyu, ZHANG Yanni, et al. Micro-characteristics of spontaneous combustion of second oxidation with different rank coals [J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(5): 1164-1172.
- [3] 王 凯, 和运中, 尚 博. 预氧化对煤复燃极限参数影响的实验研究[J]. *煤矿安全*, 2020, 51(7): 31-35.
WANG Kai, HE Yunzhong, SHANG Bo. Experimental study of pre-oxidation effect on limit parameters of coal secondary spontaneous combustion [J]. *Safety in Coal Mines*, 2020, 51(7): 31-35.
- [4] 文 虎, 姜 华, 翟小伟, 等. 煤二次氧化气体特征实验研究[J]. *煤矿安全*, 2013, 44(9): 38-40.
WEN Hu, JIANG Hua, ZHAI Xiaowei, et al. Experiment study on gas characteristics of coal secondary oxidation [J]. *Safety in Coal Mines*, 2013, 44 (9): 38-40.
- [5] GAO D, GUO L W, WANG F S, et al. Investigation on thermal analysis and FTIR microscopic characteristics of artificially-oxidized coal and chronic naturally-oxidized coal during secondary oxidation [J]. *Fuel*, 2022, 327: 125151.
- [6] ZOU L, WANG Y G, BAI Y Y, et al. Comparative analyses between raw and preoxidized pulverized coals: Combustion behaviors and thermokinetic and microcharacteristics [J]. *ACS Omega*, 2022, 7 (1): 1121-1131.
- [7] 刘付俊, 周思博. 高变质烟煤二次氧化条件下自燃特性研究: 以平煤六矿为例[J]. *煤炭科技*, 2022, 43(2): 43-47.
LIU Fujun, ZHOU Sibao. Research on spontaneous combustion characteristics of highly metamorphic bituminous coal under the condition of secondary oxidation: Taking Pingdingshan Mining No. 6 Mine as an example [J]. *Coal Science & Technology Magazine*, 2022, 43(2): 43-47.
- [8] 梁文勛, 胡志伟, 边晓峰, 等. 遗煤二次氧化宏观特征参数变化及动力学研究[J]. *煤矿安全*, 2023, 54 (3): 109-116.
LIANG Wenxu, HU Zhiwei, BIAN Xiaofeng, et al. Variation of macro and microscopic characteristic parameters and kinetics of secondary oxidation of residual coal [J]. *Safety in Coal Mines*, 2023, 54 (3): 109-116.
- [9] MA T, CHEN X K, ZHAI X W, et al. Thermogravimetric and infrared spectroscopic studies of the spontaneous combustion characteristics of different pre-oxidized lignites [J]. *RSC Advances*, 2019, 9 (56): 32476-32489.
- [10] LI J L, LU W, CAO Y J Z, et al. Method of pre-oxidation treatment for spontaneous combustion inhibition and its application [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 131: 169-177.
- [11] JO W, CHOI H, KIM S, et al. Changes in spontaneous combustion characteristics of low-rank coal through pre-oxidation at low temperatures [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(2): 255-260.
- [12] 陆新晓, 赵鸿儒, 朱红青, 等. 氧化煤复燃过程自燃倾向性特征规律[J]. *煤炭学报*, 2018, 43 (10): 2809-2816.
LU Xinxiao, ZHAO Hongru, ZHU Hongqing, et al. Characteristic rule of spontaneous combustion tendency of oxidized coal at recrudescence stage [J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43 (10): 2809-2816.
- [13] 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. Research on exothermic and kinetic characteristics of low-temperature oxidation of preoxidized coal [J]. *Industry and Mine Automation*, 2022, 48 (7): 135-141.
- [14] 邓 军, 赵婧昱, 张嫵妮, 等. 陕西侏罗纪煤二次氧化自燃特性试验研究[J]. *中国安全科学学报*, 2014, 24(1): 34-40.
DENG Jun, ZHAO Jingyu, ZHANG Yanni, et al. Experimental study on spontaneous combustion characteristics of secondary oxidation of Jurassic coal [J]. *China Safety Science Journal*, 2014, 24(1): 34-40.

- [15] 邓 军,赵婧昱,张嫵妮,等. 低变质程度煤二次氧化自燃特性试验[J]. 煤炭科学技术,2016,44(3):49-54.
DENG Jun, ZHAO Jingyu, ZHANG Yanni, et al. Experiment on secondary oxidation spontaneous combustion characteristics of low metamorphic degree coal [J]. Coal Science and Technology,2016,44(3):49-54.
- [16] WANG K,GAO P,SUN W L,et al. Thermal behavior of the low-temperature secondary oxidation of coal under different pre-oxidation temperatures [J]. Combustion Science and Technology,2022,194(8):1712-1729.
- [17] WANG G, LIU Q Q, SUN L L, et al. Secondary spontaneous combustion characteristics of coal based on programmed temperature experiments [J]. Journal of Energy Resources Technology-Transactions of the ASME,2018,140(8):082204.
- [18] LI J H, LI Z H, YANG Y L, et al. Examination of CO,CO₂ and active sites formation during isothermal pyrolysis of coal at low temperatures [J]. Energy,2019,185:28-38.
- [19] 陆 伟,王德明,仲晓星,等. 基于绝热氧化的煤自燃倾向性鉴定研究[J]. 工程热物理学报,2006,27(5):875-878.
LU Wei, WANG Deming, ZHONG Xiaoxing, et al. Study on tendency of spontaneous combustion of coal based on adiabatic oxidation [J]. Journal of Engineering Thermophysics,2006,27(5):875-878.
- [20] WANG K, LI Y, ZHANG Y N, et al. An approach for evaluation of grading forecasting index of coal spontaneous combustion by temperature-programmed analysis [J]. Environmental Science and Pollution Research,2023,30(2):3970-3979.
- [21] LI J H, LU W, LI J L, et al. Towards understanding of internal mechanism of coal reactivity enhancement after thermal decomposition at low temperature [J]. Fuel,2023,337:127118.
- [22] WANG K, DENG J, ZHANG Y N, et al. Kinetics and mechanisms of coal oxidation mass gain phenomenon by TG-FTIR and in situ IR analysis [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2018,132(1):591-598.
- [23] YERNAIDU J, TRIPATHI A K. Experimental investigation on the proneness of coal samples to spontaneous heating using proximate analysis and crossing point temperature method [J]. Materials Today:Proceedings,2021,47(11):3387-3391.
- [24] LI J H, LI Z H, YANG Y L, et al. Room temperature oxidation of active sites in coal under multi-factor conditions and corresponding reaction mechanism [J]. Fuel,2019,256:115901.
- [25] WANG K, LIU X R, DENG J, et al. Effects of pre-oxidation temperature on coal secondary spontaneous combustion [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2019,138(2):1363-1370.
- [26] YIN L, XIAO Y, ZHONG K Q, et al. Temperature effects on thermal diffusivity of bituminous coal using different pre-oxidation levels in a nitrogenous atmosphere [J]. Fuel,2021,288:119640.
- [27] XIAO Y, YIN L, DENG J, et al. Thermophysical parameters of coal with various levels of preoxidation [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2019,135(5):2819-2829.
- [28] NIU H Y, YANG Y X, LI S P. Effects of pre-oxidized temperature and pre-oxidized oxygen concentration on burning characteristics of pre-oxidized coal [J]. Fuel,2023,332:125723.
- [29] 汤其建,戴广龙,秦汝祥. 氮气气氛受热煤低温氧化与自反应试验研究[J]. 中国矿业大学学报,2021,50(5):992-1001.
TANG Qijian, DAI Guanglong, QIN Ruxiang. Experimental study of low-temperature oxidation and self-reaction of heated coal under nitrogen atmosphere [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2021,50(5):992-1001.
- [30] 李金虎,黄珏洁,陆 伟,等. 煤中高活性含碳固体自由基与煤自燃反应性的相关关系[J]. 煤炭科学技术,2024,52(12):127-142.
LI Jinhu, HUANG Juejie, LU Wei, et al. Correlation between highly active carbon-containing solid free radicals and spontaneous combustion reactivity of coal [J]. Coal Science and Technology,2024,52(12):127-142.
- [31] 高 飞,蒲铎格,贾 喆. 抗氧化剂硫辛酸抑制煤自燃效果及机理研究[J]. 中国矿业大学学报,2024,53(3):534-545.
GAO Fei, PU Xinge, JIA Zhe. Effect and mechanism of anti-oxidant lipoic acid on coal spontaneous combustion [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2024,53(3):534-545.
- [32] 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):2644-2652.
GUO Zhiguo, ZHANG Jun, ZHENG Biaohua, et al. Evolution characteristics and microkinetic mechanism of reignition behavior of preoxidized coal [J]. Journal of Safety and Environment,2023,23(8):

- 2644-2652.
- [33] PILAWA B, PUSZ S, KRZESIŃSKA M, et al. Application of electron paramagnetic resonance spectroscopy to examination of carbonized coal blends [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 77 (3/4): 372-376.
- [34] 贾廷贵, 李 瑋, 曲国娜, 等. 不同变质程度煤样化学结构特征 FTIR 表征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(11): 3363-3369.
- JIA Tinggui, LI Xun, QU Guona, et al. FTIR characterization of chemical structure of coal samples with different degrees of metamorphism [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41 (11): 3363-3369.
- [35] 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): 1119-1128.
- 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): 1119-1128.
- [36] XIA W, ZHANG W. Characterization of surface properties of Inner Mongolia coal using FTIR and XPS [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 2017, 39 (11): 1190-1194.
- [37] LIU H, LI Z H, YANG Y L, et al. Effects of oxidation on physical and chemical structure of a low rank sub-bituminous coal during the spontaneous combustion latency [J]. *Energy*, 2023, 272: 127122.
- [38] 亓冠圣, 李 敏, 杨虎胜, 等. 煤堆水平阴燃传播特性试验研究 [J]. *中国安全科学学报*, 2018, 28(4): 47-52.
- QI Guansheng, LI Min, YANG Husheng, et al. Experimental study on propagation characteristics of horizontal smoldering combustion of coal pile [J]. *China Safety Science Journal*, 2018, 28(4): 47-52.
- [39] 李金虎. 基于活性位点产生和氧化的热侵媒体煤自燃特性及抑制途径研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- LI Jinhu. Study on spontaneous combustion characteristics and inhibition pathway of thermal invaded coal based on the generation and oxidation of active sites [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.

(责任编辑 沈春妮 全 腾)