



煤中高活性含碳固体自由基与煤自燃反应性的相关关系

李金虎 黄珏洁 陆伟 徐天硕 汪洋

引用本文:

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 Jinhui, HUANG Juejie, LU Wei. 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.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1732>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

煤体结构对自燃倾向性影响研究

Study on influence of coal structure on spontaneous combustion tendency

煤炭科学技术. 2020, 48(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/7e41bf7f-cb4a-4ecd-81ff-c09003858dc5>

基于萃取技术的煤自燃抑制机理研究及展望

Research and prospect of coal spontaneous combustion inhibition mechanism based on extraction technology

煤炭科学技术. 2021, 49(3): 92–99 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.03.011>

煤中伴生金属元素对煤低温氧化特性的影响

Influence of associated metal elements in coal on low-temperature oxidation characteristics of coal

煤炭科学技术. 2019(2) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/539f4031-d219-401a-b25e-693c38b84466>

煤自燃特征温度与微观结构变化及关联性分析

Correlation analysis between characteristic temperature and microstructure of coal spontaneous combustion

煤炭科学技术. 2023, 51(4): 80–87 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0907>

硫对长焰煤自燃过程影响的试验研究

Experimental study on effect of sulfur on spontaneous combustion process of long-flame coal

煤炭科学技术. 2020, 48(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/4df8c8b8-d226-4af6-af00-430796c47b36>

中高硫煤矸石自燃阶段划分与气体析出规律相关性分析

Correlation analysis of stage division and gas precipitation rule of middle and high sulfur gangue spontaneous combustion

煤炭科学技术. 2023, 51(S1): 141–149 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1463>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



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.

移动扫码阅读

煤中高活性含碳固体自由基与煤自燃反应性的相关关系

李金虎, 黄珏洁, 陆伟, 徐天硕, 汪洋

(安徽理工大学 安全科学与工程学院, 安徽淮南 232001)

摘要: 低温氧化后煤中的自由基演化规律被广泛研究, 以探讨煤炭自燃的机理。然而受氧化的影响, 煤在室温空气下测定的自由基偏向于不反应的固体自由基, 其演化规律无法准确反映煤样的氧化过程。如何实现煤中高活性固体自由基的室温测试成为研究焦点。研究中, 3种不同自燃倾向性的煤样被选择, 结合宏观及微观手段对煤样低温氧化及低温受热分解过程气体产物、自由基参数进行分析, 以建立煤中含碳固体自由基与煤自燃倾向性之间的相关关系。试验首先进行了煤样的自燃倾向性、氧化及受热分解气体产物对比, 进而利用电子顺磁波谱技术进行煤样的自由基参数测试, 并通过自由基图谱分峰拟合的方法比较了低温氧化和低温受热分解过程中自由基参数及各类自由基浓度的演化规律。研究发现, 宏观上, 低温氧化及低温受热分解过程中均会产生 CO、CO₂, 但其气体的体积分数存在差异。受热分解后煤样在室温氧化中会立即产生大量 CO、CO₂ 等气体氧化产物, 表明热分解过程会产生能够在氮气条件下累积的高活性固体物质, 其在室温下就能迅速与空气发生氧化反应。微观上, 煤样低温氧化过程的自由基受链式反应影响, 自由基参数及各类自由基浓度变化与自燃倾向性关联性较弱, 而受热分解过程产生的烷基自由基及自由基总增加量能够准确反映煤样的自燃倾向性。通过受热分解后室温氧化自由基测试证实煤中高活性含碳固体自由基归属于烷基自由基结构, 其含量与煤自燃倾向性呈明显正相关。研究实现了煤中高活性含碳固体自由基的室温检测, 提出了基于受热分解过程高活性含碳固体自由基增加量的煤自燃倾向性分析方法, 研究对煤炭自燃机理的探讨和煤自燃高效抑制材料的研发具有重要意义。

关键词: 煤炭自燃; 低温受热分解; 自燃倾向性; 自由基; 机理

中图分类号: TD752

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2024)12-0127-16

Correlation between highly active carbon-containing solid free radicals and spontaneous combustion reactivity of coal

LI Jinhu, HUANG Juejie, LU Wei, XU Tianshuo, WANG Yang

(College of Safety and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: The evolution behavior of free radicals in coal after the low-temperature oxidation process has been widely studied in order to explore the mechanism of coal spontaneous combustion. However, due to the influence of oxidation, the free radicals measured at room temperature are mostly non-reactive free radicals in coal, and their evolution rules cannot directly reflect the oxidation process of coal. How to measure highly active free radicals in coal at room temperature becomes the focus of research. Therefore, three coal samples with different spontaneous combustion tendencies were used, by combining macro and micro means, to analyze the gas products and free radical parameters of coal samples during low temperature oxidation and low temperature pyrolysis, in order to establish the correlation between carbon free radicals in coal and spontaneous combustion reactivity. Firstly, the spontaneous combustion tendency, oxidation and pyrolysis gas products of coal samples were analyzed, and then the free radical parameters of coal samples were tested by electron paramagnetic spectroscopy. The free radical profiles were fitted by peaks to compare the free radical parameters and the changes of various

收稿日期: 2023-11-20 策划编辑: 宫在萍 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.12438/cst.2023-1732

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52474200, 52104178); 安徽省高校优秀青年科研资助项目(2022AH030084)

作者简介: 李金虎(1991—), 男, 安徽淮北人, 副教授, 博士。E-mail: ljh_cumt@163.com

通讯作者: 陆伟(1977—), 男, 四川武胜人, 教授, 博士。E-mail: lw7758@126.com

free radical concentrations during the process. It is found that, on a macro level, CO and CO₂ are produced in the process of low temperature oxidation and low temperature pyrolysis, but their gas production volume fraction are different. After pyrolysis, a large number of gaseous oxidation products such as CO and CO₂ are immediately produced during the normal temperature oxidation of coal samples. Indicating that coal pyrolysis yielded highly active substances, which can quickly oxidize with air at room temperature. Microscopically, The free radicals in the process of low-temperature oxidation of coal samples were affected by the chain reaction, the correlation between free radical parameters and spontaneous combustion characteristics is weak, However, The increase of alkyl free radicals and total free radicals produced by thermal decomposition can accurately reflect the spontaneous combustion characteristics of coal. Finally, alkyl radicals in coal were verified as highly active carbon solid radicals by oxidative free radical test at room temperature after pyrolysis, and its content was positively correlated with the spontaneous combustion characteristics of coal. The detection of highly active and carbon-containing solid free radicals at room-temperature was realized. The analysis method of coal spontaneous combustion characteristics based on the increase of highly active and carbon-containing solid free radicals concentration was proposed. The research provides significant importance for the discussion of the spontaneous combustion mechanism and development of highly efficient materials for coal spontaneous combustion suppression.

Key words: coal spontaneous combustion; low-temperature pyrolysis; spontaneous combustion activity; free radical; mechanism

0 引言

伴随煤炭开采所产生的自燃问题已在全球范围内造成了极为严重的经济、环境以及社会问题，被称为没有地理界限的“全球性灾难”^[1-3]。据统计，每年有多达200亿t煤炭在不受控制的环境中燃烧，每年将产生汞40t，排放的二氧化碳占全球排放量的3%。国际环境组织报告，煤层自燃所排放出的二氧化碳已经成为继工业排放之后的一大温室气体排放源^[4-6]。近年来，随着采掘深度的增加以及低变质程度煤种的大量开采，煤炭自然发火状况将会更为严峻，煤炭自燃仍长期是煤炭行业亟待解决的重要问题。

探究煤自燃机理问题是实现矿井防灭火目标最直接有效的举措之一^[7-9]。煤炭自燃机理虽已进行了长达上百年的研究，但是在学术上仍存在很大争议。目前提出的相对认可的煤炭自燃基础理论包括宏观和微观2个层面，宏观层面以煤氧复合作用学说为代表，认为煤中活性结构首先和氧气发生反应产生煤—氧复合产物，随后进一步分解产生CO、CO₂气体并放出大量的热^[10-11]。微观层面以自由基作用学说为代表，认为煤体在开采破碎过程中产生活性自由基，自由基的氧化及引发的链式反应导致煤体自燃的发生^[12-15]。因此，煤氧复合作用学说主要对自燃的宏观现象进行描述，从气体和热量产生角度解释煤样的氧化过程。自由基作用学说则是对自燃过程的微观反应过程进行阐述，从分子结构方面表述氧化过程。自由基作用观点从化学反应的角度反映煤自燃过程，目前在国内外认可度较高，并被广泛用于煤自燃微观机理的揭示^[16-18]。

电子自旋共振(电子顺磁波谱技术)是测定煤中自由基结构和浓度的有效方法，最早于1954年由

Ingram用于煤的研究^[19-20]。将自由基反应引入到煤自燃的研究虽没有经历太长的时间，但得到了较为迅速的发展，目前煤样自燃的自由基参数测试被用于在煤自燃机理揭示、防火材料测定、阻化性能评价等各个方面^[21-23]。煤中自由基的种类是影响煤自燃微观化学反应的主要因素，煤中的自由基可大致分为4类，包括烷基自由基、芳香烃自由基、碳中心连氧自由基及氧中心自由基^[24-26]，其分别对应不同g因子及反应特性。按照自由基反应活性的不同，将煤中的自由基划分为活性自由基和不反应自由基2类，其中活性自由基根据存在时间又可分为超高活性自由基和高活性含碳自由基^[27-30]。此外，自由基根据其存在形态可分为气态自由基及固态自由基。超高活性自由基大多为轻质气态自由基，其存在时间极短，通常为毫秒，这类自由基的测试需要借助自由基捕捉剂如DMPO等完成。高活性自由基多为含碳固态自由基，其存在时间虽然相对较长，但是这类自由基也很容易发生氧化反应，因此通常无法在空气条件下进行观测。而不反应自由基，包含惰性自由基和封闭于煤结构中无法参与反应的自由基。煤中的惰性自由基通常以芳香结构的形式存在，由于其本身存在的苯环离域效应或者大分子的空间位阻效应，因此能够在空气环境下被有效检测。

因此，活性含碳固体自由基浓度能够在整体上体现煤与氧气发生反应的活性，如何实现煤低温氧化过程中活性含碳固体自由基浓度及其演化规律的准确测定是研究煤炭氧化过程内在机理和煤自燃倾向性的关键所在。然而，受限于高活性含碳固体自由基的强反应性和迅速氧化能力，大多数室温空气环境下测试得到的自由基已经过长时间氧化，显然

更偏向于不反应的自由基。高活性含碳固体自由基无法有效监测的缺陷明显阻碍了煤自燃机理的研究。在我们之前的研究中发现,煤会在低温受热的条件下产生大量能够在惰性气体氛围下稳定存在的活性位点,这类结构的含量被证实和煤与氧气发生反应的活性直接相关^[31-33]。而种活性位点即为煤中含氧官能团受热分解所产生的高活性含碳固体自由基,因此,能否从热分解过程自由基变化的角度探究煤样中高活性含碳固体自由基的演化规律并进一步建立该规律与煤自燃倾向性的关系是亟待深入探究的课题。

本文中,首先进行了煤样低温氧化、低温受热分解及低温受热分解后室温氧化气体测试,宏观分析了煤样受热过程中自由基活性位点的产生与煤氧化产气之间的关系。进而进行了微观自由基参数测试及自由基图谱分峰拟合,通过对比2种测试条件下自由基参数的差异及各类自由基浓度变化,探寻了各类自由基在升温过程中的演化规律,从而建立了煤中活性含碳固体自由基与自燃倾向性的关系。通过煤样受热分解后室温氧化自由基测试试验确定受热分解产生的高活性含碳固体自由基的种类。最后,提出了高活性含碳固体自由基的检测方法,研究将为煤自燃基础理论的探究和高效阻化材料的研发提供科学依据。

1 试验

1.1 煤样的选择与制备

共选择3种不同变质程度的煤样,分别来自内蒙古马泰壕煤矿不黏煤(MTH)、安徽新集一矿气肥煤(XJ)和山西高河煤矿三分之一焦煤(GH)。采集工作面新暴露煤样用保鲜膜密封后带回试验室进行破碎,筛分粒径为0.074 mm以下煤样并保存在密封袋中备用。3种煤样的工业分析和色谱吸氧量测定见表1。3种的煤样的自燃倾向性为MTH>XJ>GH。

表1 试验煤样工业分析与自燃倾向性测定

Table 1 Proximate analysis of coal samples and determination of spontaneous combustion tendency

煤样	工业分析/%				色谱吸氧量/ (cm ³ ·g ⁻¹)
	M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}	
MTH	9.81	32.65	2.30	55.24	0.76
XJ	1.64	31.00	7.40	59.96	0.55
GH	1.62	12.89	15.01	70.48	0.42

1.2 煤样升温过程的CO、CO₂测试

为研究气体产物与升温条件之间的关系,3种煤样的升温试验被进行。试验应用由程序升温炉、气相色谱仪等设备组成的ZRD-6型煤自燃全过程测试系统对煤样升温过程中的气体指标进行了测试,试验装置如图1所示。试验首先称取50 g煤样装入煤样罐中,为防止煤样进入煤样罐堵塞气路,在煤样与进出气口间填充石棉,将热电偶插入煤样罐中心测量煤样温度。

1.2.1 煤样升温过程的CO、CO₂测试

利用程序升温设备,在煤样罐中通入干空气或氮气进行30~160℃内的升温,升温速率设置为0.5℃/min,试验气体流量设置为100 mL/min,将升温后产生的气体通入气相色谱分析仪进行分析并记录出口处CO和CO₂的气体体积分数。

1.2.2 煤样受热分解后室温氧化CO、CO₂的测试

利用程序升温设备,在氮气条件下进行升温,分别升温至40、80、120及160℃,恒温3 h降至30℃后,将煤样罐放至水浴锅内,在水浴锅30℃恒温条件下通干空气测试煤样受热分解后室温氧化所产生的CO和CO₂气体体积分数。

1.3 煤样升温过程的自由基测试

为建立自由基浓度与煤样氧化特性之间的关系,3种煤样的原煤、低温氧化、低温受热分解及低温受热分解后室温氧化过程中的ESR信号被测试。自由基仪器使用德国布鲁克的电子顺磁波谱仪(图1),仪器的微波频率9.43 GHz,调制频率100 kHz,微波功率2.51 mW,中心磁场强度337.4 mT,调制宽度0.1 mT,扫描时间为60 s。将0.05 g的待测煤样装入3 mm石英管内,首先进行3种原煤的自由基测试。然后,将测试管放入煤样罐中,通过控制煤样罐载气进行煤样的升温测试。

1.3.1 煤样氧化过程自由基测试

利用低温氧化试验装置,升温装置分别升温至40、80、120、160℃。将煤样加热到设定温度恒温保持3 h后空气条件下降温。每次恒温结束后待温度降至室温,直接将石英管放入共振腔内,测试相关的自由基参数并记录数据。

1.3.2 煤样受热分解过程自由基测试

将煤样罐切换成氮气作为载气,升温装置分别升温至40、80、120、160℃。将煤样加热到设定温度后恒温保持3 h后在氮气保护下降温。每次恒温结束后待温度降至室温,将石英管在氮气条件下使用薄膜密封,以防止热分解产生的高活性自由基发

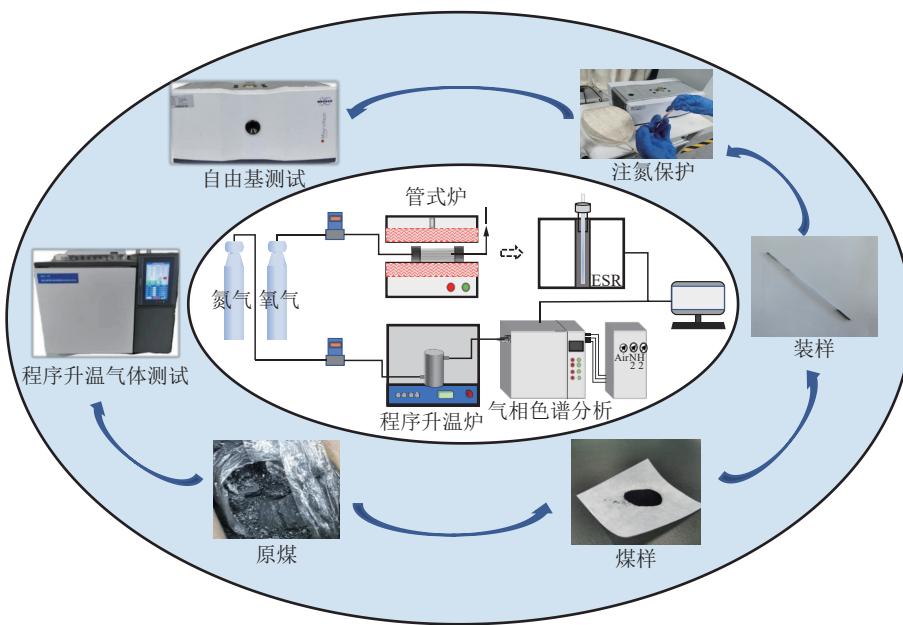


图1 升温过程中气体产物及自由基测试流程及试验装置

Fig.1 Gas product and free radical testing process and experimental equipment diagram during temperature rise

生氧化。最后将石英管放入共振腔内, 测试相关的自由基参数并记录数据。

1.3.3 煤样受热分解后室温氧化过程自由基测试

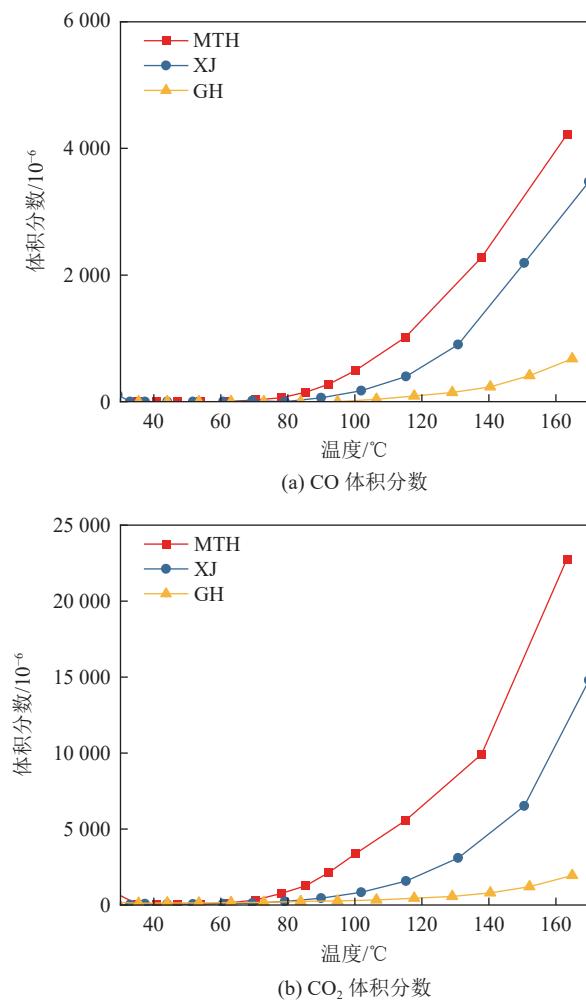
在氮气氛围下将煤样加热到160℃后恒温保持3 h, 并在氮气氛围下降降至室温后用针筒向石英管内打入氧气, 然后5 min后测试煤样自由基参数并记录数据。

2 结果与讨论

2.1 煤样升温过程CO、CO₂产生规律分析

图2表示低温氧化过程煤样CO和CO₂气体体积分数的对比。可以发现, 煤样氧化的气体体积分数随着氧化温度的升高呈现出指数型增长的趋势。煤中的CO和CO₂产生在煤的整个氧化过程中, 其体积分数能够直观反映出煤的氧化状态^[34-36]。因此, 气体体积分数越高, 煤的氧化越剧烈。对不同煤样而言, 在低温条件下4组煤样在50℃之后均出现CO, 且自燃倾向性高的煤样CO的释放量高于自燃倾向性低的煤样。3组煤样的气体产物体积分数依次为C_{MTH}>C_{XJ}>C_{GH}, 这一现象与煤样的色谱吸氧数据相一致, 说明煤样低温氧化的气体产物体积分数在一定程度上反映自燃倾向性的强弱。

图3表示低温受热分解过程煤样CO和CO₂气体体积分数的对比。受热分解过程中CO、CO₂气体的主要来源为从煤中含氧官能团受热分解。可以发现, 煤样产生的CO、CO₂体积分数明显与变质程度负相关, 随着变质程度的升高, 煤中含氧官能团减少,

图2 低温氧化过程煤样CO和CO₂体积分数对比Fig.2 Comparison of the volume fraction of CO and CO₂ produce during low-temperature oxidation

自燃倾向性降低,因而受热分解释放的CO、CO₂减少,3种煤样的气体产物体积分数依次为C_{MTH}>C_{XJ}>C_{GH}。这一现象说明受热分解气体产物体积分数在一定程度上与自燃倾向性呈正相关关系。

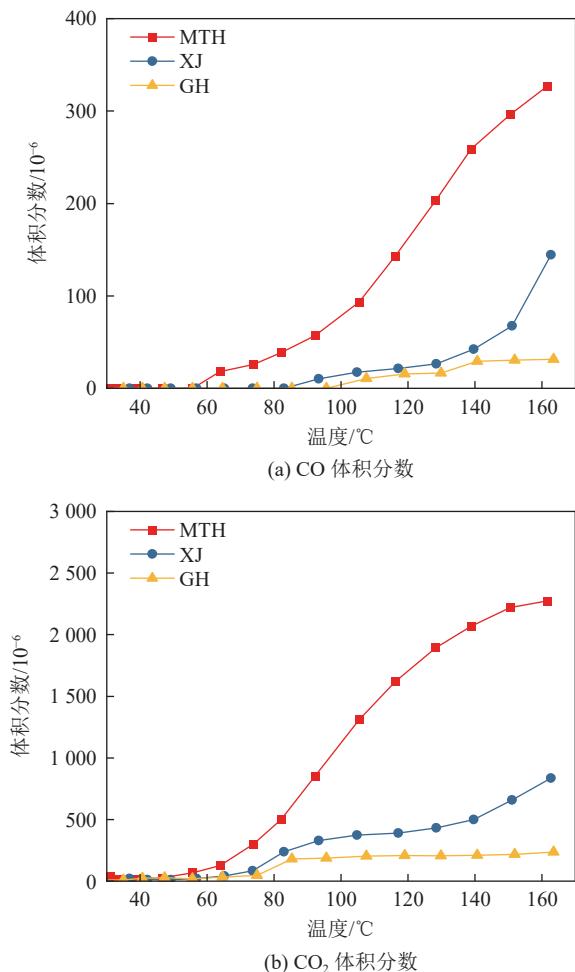


图3 低温受热分解过程煤样CO和CO₂体积分数对比

Fig.3 Comparison of the volume fraction of CO and CO₂ produce during low-temperature pyrolysis

为探究热分解过程与煤自燃倾向性之间的关系,进行了不同煤样同温度受热分解后室温氧化试验及马泰豪煤样不同温度受热分解后室温氧化试验,图4表示3种煤样在低温受热分解后室温氧化产生的CO和CO₂气体体积分数对比。可以发现,受热分解后的煤体一旦和氧气接触便会产生CO、CO₂气体,其释放量均出现先增加达到峰值后缓慢降低的趋势。因此,煤样受热分解产生大量的且可在氮气下累积的活性物质,该物质在室温条件下即可发生氧化反应产生CO、CO₂气体。随着氧化反应进行和活性物质反应消耗,CO、CO₂气体生成量逐渐减少。3种煤样的气体产物体积分数依次为C_{MTH}>C_{XJ}>C_{GH}。

图5表明马泰豪不同温度受热分解后室温氧化

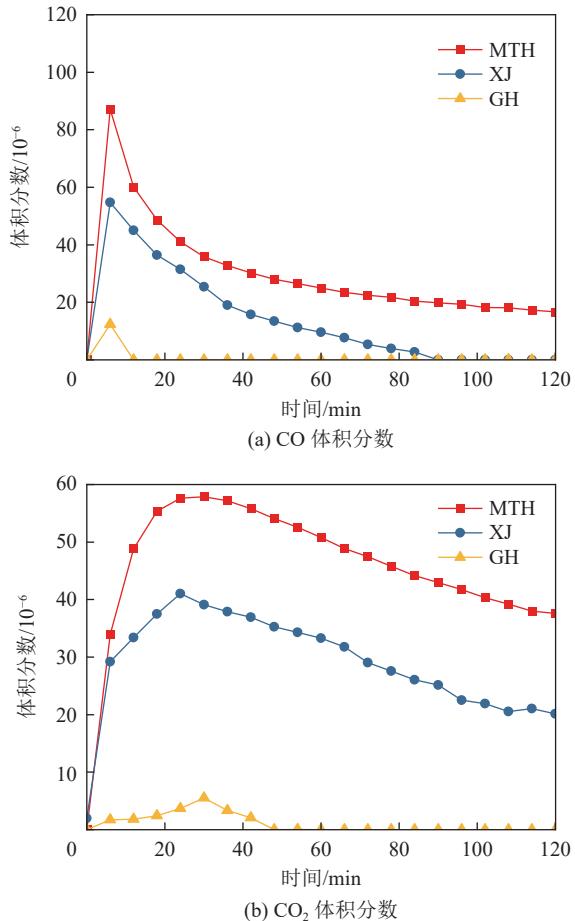


图4 不同煤样160 °C受热分解后室温氧化CO和CO₂体积分数对比

Fig.4 Different coal samples are decomposed at 160 °C and oxidized at room temperature to produce volume fraction comparison of CO and CO₂

产生的CO和CO₂气体体积分数对比。以马泰豪煤样为例,可以发现,马泰豪低温受热分解后室温氧化产生的气体体积分数与受热分解温度呈正相关,受热分解温度越高,煤样在室温条件下所生成的气体越多。这一现象表明,同一煤样,随着受热分解温度的升高,煤与氧气发生反应的活性逐渐增强,该现象可能与煤受热分解所产生的活性物质有关,温度越高,煤中受热分解所产生的活性物质越多。

2.2 原煤的自由基分析

不同煤样室温空气条件下的自由基参数被测试,自由基参数与煤自燃倾向性之间的关系被比较,试验结果如图6所示。可以发现,3种煤样均出现高斯形态的自由基测试曲线,且曲线的峰高和面积随变质程度的不同存在明显的差异。通过图6b同样可以看出自由基浓度和g因子明显不同,其中自由基浓度GH>XJ>MTH,而g因子MTH>XJ>GH。也即是,煤中的自由基浓度并不随自燃倾向性的增加而

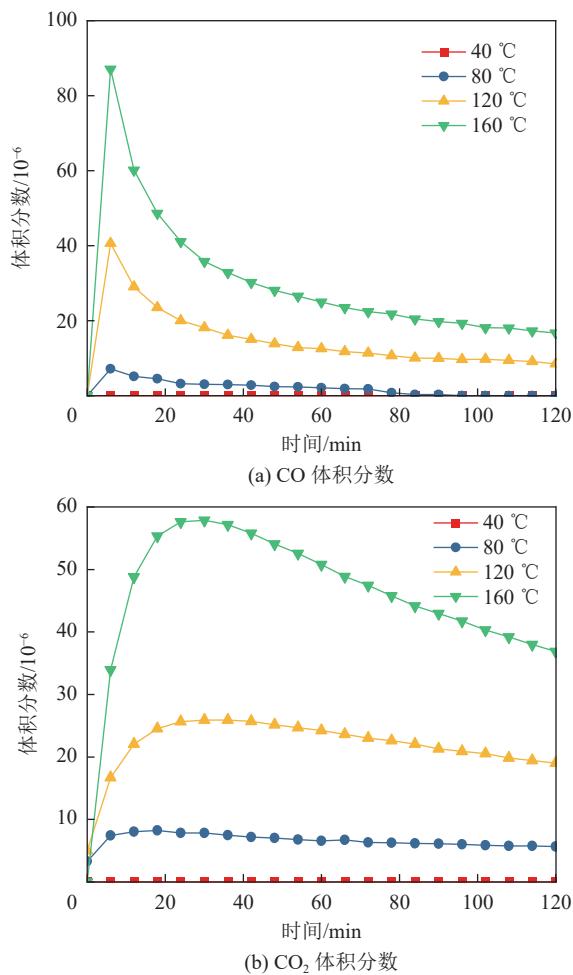


图5 马泰豪煤样不同温度受热分解后室温氧化 CO 和 CO_2 产生的体积分数对比

Fig.5 Comparison of the volume fraction of CO and CO_2 produced by oxidized coal at room-temperature after pyrolysis at different temperatures of MTH

增加, 自燃倾向性最低的 GH 煤样反而自由基浓度最高。而 g 因子与煤样的自燃倾向性成正比, 这与煤中的自由基种类有关, 变质程度越高的煤体中存在的芳香族结构越多, 含氧结构越少, 容易形成较多的稳定碳中心自由基^[24, 37], g 因子越小。自由基浓度的反比例关系导致原煤中的自由基浓度无法作为衡量自燃倾向性的指标。因此, 煤中常规测试得到的自由基浓度参数数据不能反映煤本身的氧化能力, 将室温空气环境下测试的自由基浓度参数作为煤样活性的判断依据自然不科学。由于 g 因子与煤自燃倾向性呈正相关性, 进一步考虑煤中自由基种类的影响, 因此煤样自由基图谱的分峰拟合被进行。

煤样自由基图谱采用布鲁克自带分峰软件根据 g 因子、线宽、线形, 对不同类型的自由基进行分峰拟合, 其中自由基图谱分为 4 个峰, 分别对应烷基自由基, g 因子在 2.002 8 左右; 芳香烃自由基, g 因子

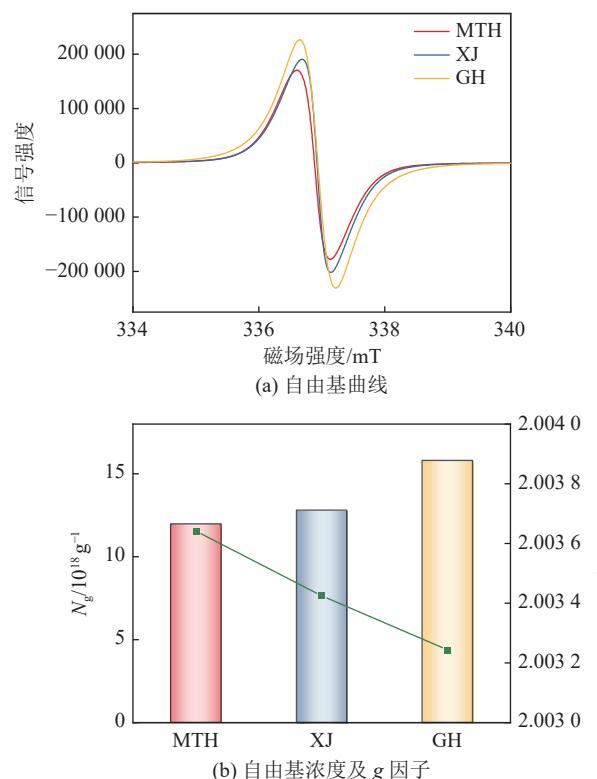


图6 3种煤样室温下自由基曲线、浓度和 g 因子柱状图
Fig.6 Free radical curves, concentration and g factor for the three coal samples at room-temperature

在 2.003 2 左右; 附近有氧原子的碳原子中心自由基, g 因子在 2.003 4 ~ 2.003 9; 氧中心自由基, g 因子大于 2.004 0^[24-25]。

由于煤的 g 因子与煤中自由基种类相关, 由图 7d 可以看出低变质程度煤的自由基种类偏向于含氧自由基, 而高变质程度煤的自由基种类相对偏向于碳中心自由基, 该分峰结果与煤总体 g 一致。烷基自由基浓度 $\text{GH} > \text{XJ} > \text{MTH}$, 这与煤的自燃倾向性相反, 出现这种现象的原因可能是由于随着煤变质程度的提高和芳香环数的增多, 加剧了空间位阻及其效应, 使烷基自由基具有稳定性。变质程度高的煤样侧链较短, 检测到的大部分烷基自由基为直接与芳香环连接的稳定自由基, 如苯基自由基^[38], 这与 CAI 等^[39]发现活性自由基的高反应性导致其在室温空气条件下发生反应而无法监测相一致。此外, 不同煤样中各类自由基含量无明显规律。因此, 无法依据常规条件下煤中各类自由基含量判断煤的自燃倾向性。

2.3 煤样的低温氧化自由基分析

图 8 为低温氧化过程中的自由基曲线和自由基浓度数据, 可以发现 3 种煤样在氧化过程中的自由基浓度受氧化温度的影响较大。对不同煤样而言,

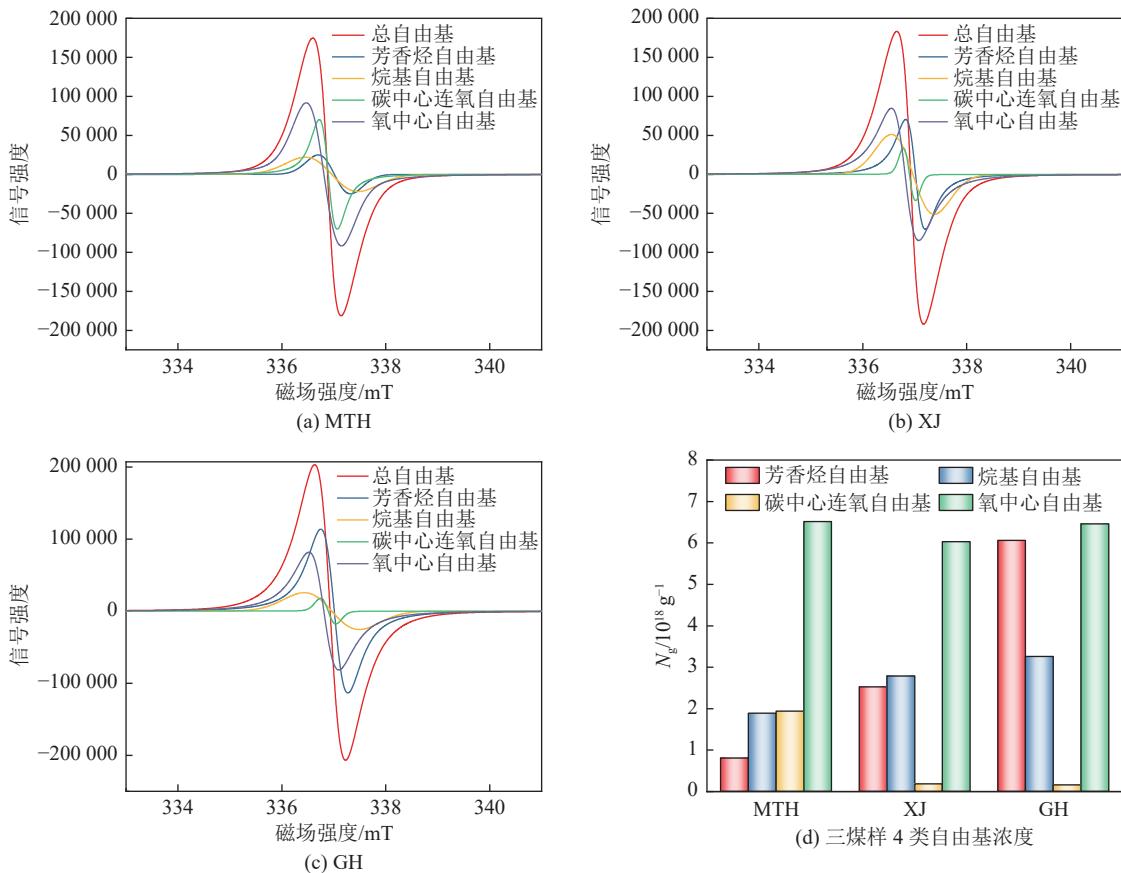


图 7 不同煤样自由基图谱及精细分峰拟合

Fig.7 Free radical spectrum of different coal samples and fine fractional peak fitting

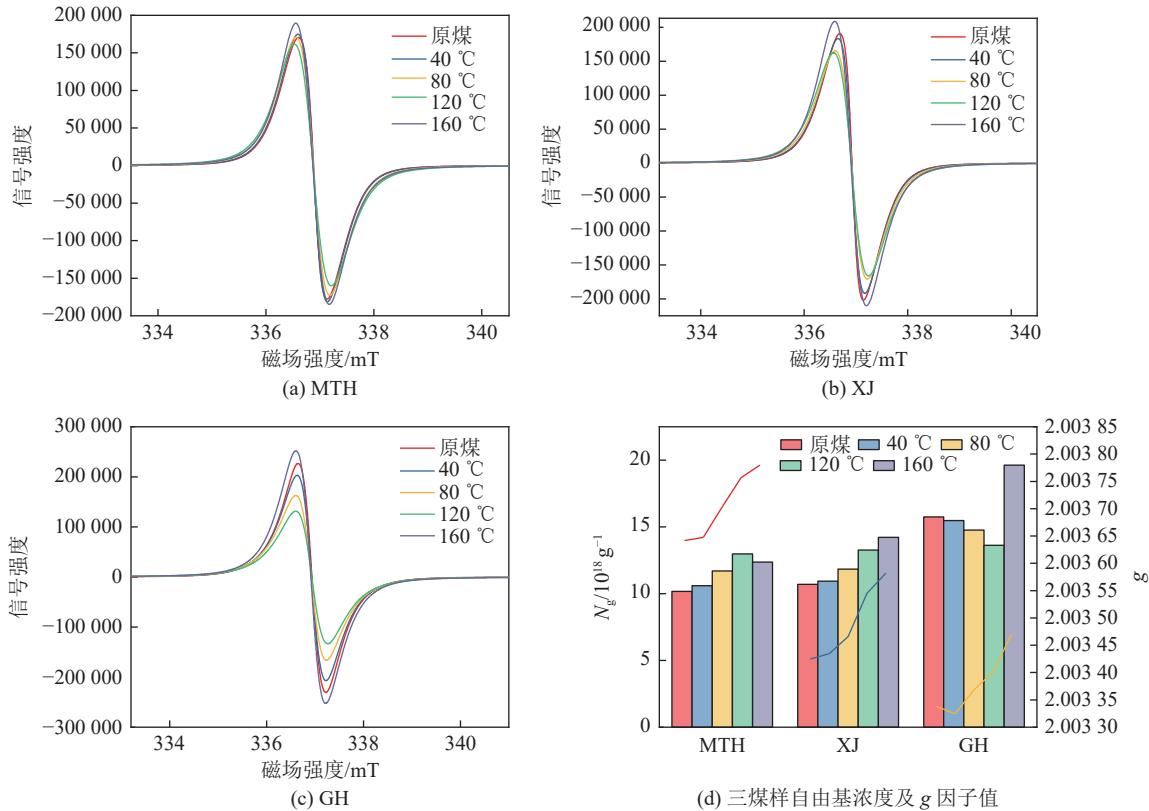


图 8 低温氧化过程中的自由基曲线、自由基浓度和 g 因子变化

Fig.8 Changes of free radical curves, free radical concentration and g factor during low-temperature oxidation

随着氧化温度的增加自由基浓度变化规律并不相同。其中,MTH呈现出先增加后减少的趋势,而GH煤样呈现先减少后增加的态势。这与之前认为低温氧化过程中自由基浓度随温度的变化呈现出增加趋势的结论并不相同。对自由基g因子而言,3种煤样的g因子随氧化温度均呈现增加趋势,这与含氧自由基结构的形成直接相关。煤样在低温氧化自由基参数

变化见表2。光谱强度、线宽和g因子是ESR光谱的3个主要参数,可以用来确定被测自由基的自旋数量、分子环境和自由基种类^[40]。可以发现自由基浓度的变化量 ΔN_g (单位质量自旋量子数)和温度T并不呈现线性关系,变质程度较高的不易自燃煤体反而增加量最大,自由基浓度的变化量 ΔN_g 无法反映煤体在氧化过程中的活性。

表2 煤样在低温氧化后室温空气下的自由基参数变化

Table 2 Changes in free radical parameters of coal samples in ambient air after low-temperature oxidation

序号	煤样	g因子	线宽/mT	$N_g/10^{18} g^{-1}$	$\Delta N_g/10^{18} g^{-1}$	$\Sigma \Delta N_g/10^{18} g^{-1}$
1	MTH-原煤	2.003 6 416	0.526 7	10.170		
2	MTH-40 °C	2.003 6 475	0.540 1	10.596	0.426	
3	MTH-80 °C	2.003 7 037	0.633 4	11.706	1.110	2.200
4	MTH-120 °C	2.003 7 568	0.660 1	12.970	1.264	
5	MTH-160 °C	2.003 7 796	0.613 4	12.370	-0.600	
6	XJ-原煤	2.003 4 247	0.446 7	10.694		
7	XJ-40 °C	2.003 4 347	0.523 4	10.934	0.240	
8	XJ-80 °C	2.003 4 660	0.620 1	11.842	0.908	3.530
9	XJ-120 °C	2.003 5 449	0.673 4	13.262	1.420	
10	XJ-160 °C	2.003 5 82	0.633 4	14.224	0.962	
11	GH-原煤	2.003 3 381	0.630 1	15.742		
12	GH-40 °C	2.003 3 246	0.593 4	15.468	-0.274	
13	GH-80 °C	2.003 3 681	0.633 4	14.766	-0.702	3.890
14	GH-120 °C	2.003 4 007	0.666 8	13.620	-1.146	
15	GH-160 °C	2.003 4 710	0.613 4	19.632	6.012	

图9为自由基谱分峰拟合后低温氧化过程中的烷基自由基曲线和烷基自由基浓度变化。可以发现,烷基自由基浓度随氧化温度变化而变化,其中MTH煤样烷基自由基浓度随温度升高先升高后降低,而XJ、GH煤样则与之相反,在40~120 °C时XJ、GH煤样的烷基自由基随着温度的升高而降低,在温度到达160 °C时,烷基自由基浓度有所上升。这可能与煤样的变质程度有关,变质程度越低的煤样中所含侧链越多,参与氧化反应的基团越多,导致烷基自由基浓度升温前期出现累积升高,后期因消耗而降低。低温氧化过程中,煤样在氧气及温度的作用下引发一系列自由基链式反应,各类自由基均参与耦合反应,因此无法根据低温氧化时烷基自由基浓度变化判断煤样的自燃倾向性。

图10为煤低温氧化过程中其他种类自由基浓度变化。可以发现,随着温度的升高,各类自由基浓度均存在较大波动,除图10d含氧自由基浓度即碳中心连氧自由基与氧中心自由基的加和在160 °C比

原煤高外,其他自由基浓度变化无明显规律,这一现象产生原因与温度及氧气有关,2者均会对煤中自由基的产生及自由基反应传递起较大的促进作用,导致各类自由基浓度出现波动,因此也无法根据煤低温氧化过程中其他种类自由基浓度变化分析煤自燃倾向性。

综上,根据煤低温氧化过程中自由基参数的演变及分峰拟合后各类自由基浓度的变化无法判断煤的自燃倾向性。

2.4 煤样低温受热分解的自由基分析

图11为煤样低温受热分解过程中的自由基曲线、自由基浓度和g因子变化。可以发现,MTH及GH煤样在受热分解过程中的自由基浓度随着受热分解温度的升高呈指数增加趋势,XJ煤样在40 °C时较原煤有所降低后期随温度的升高呈现指数增加趋势。对自由基g因子而言,自由基g因子随受热分解温度的增加先增加后减少,增加的原因应该与煤中吸附氧气的结合相关,下降的原因在于烷基等

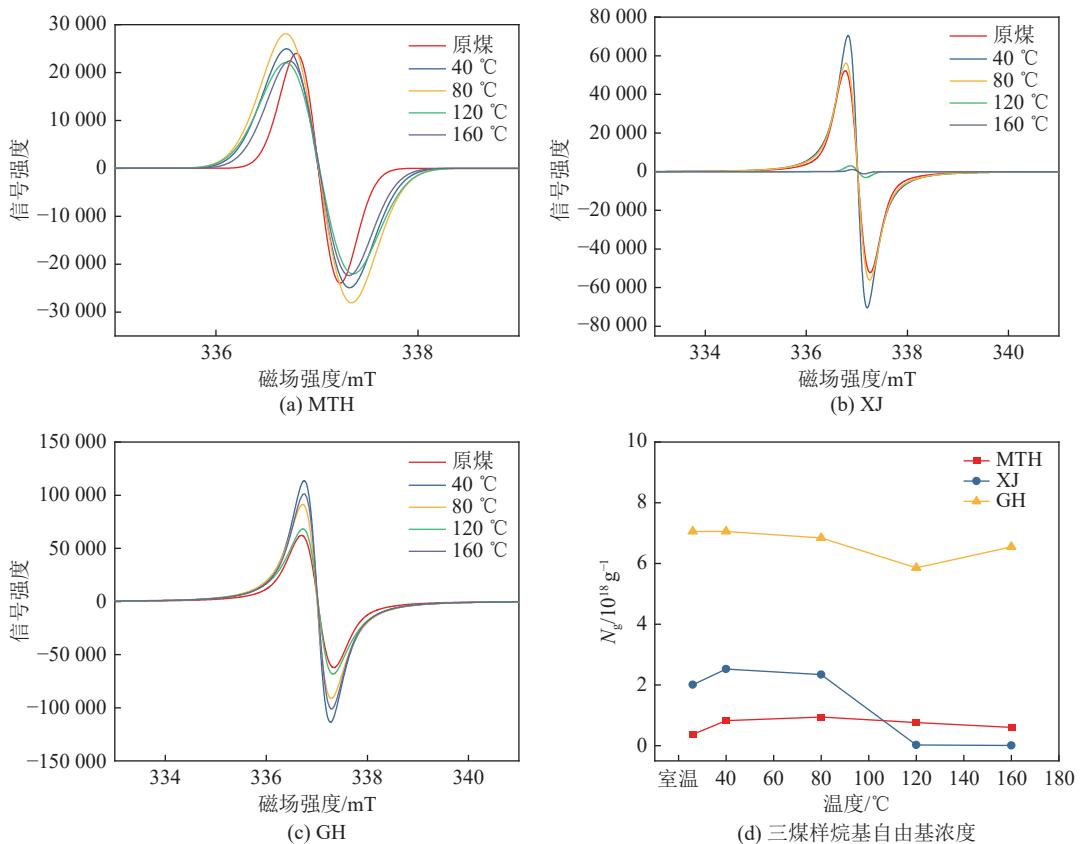


图9 低温氧化后室温空气下的烷基自由基曲线和烷基自由基浓度

Fig.9 Alkyl radical curves and radical concentration in ambient air after low-temperature oxidation

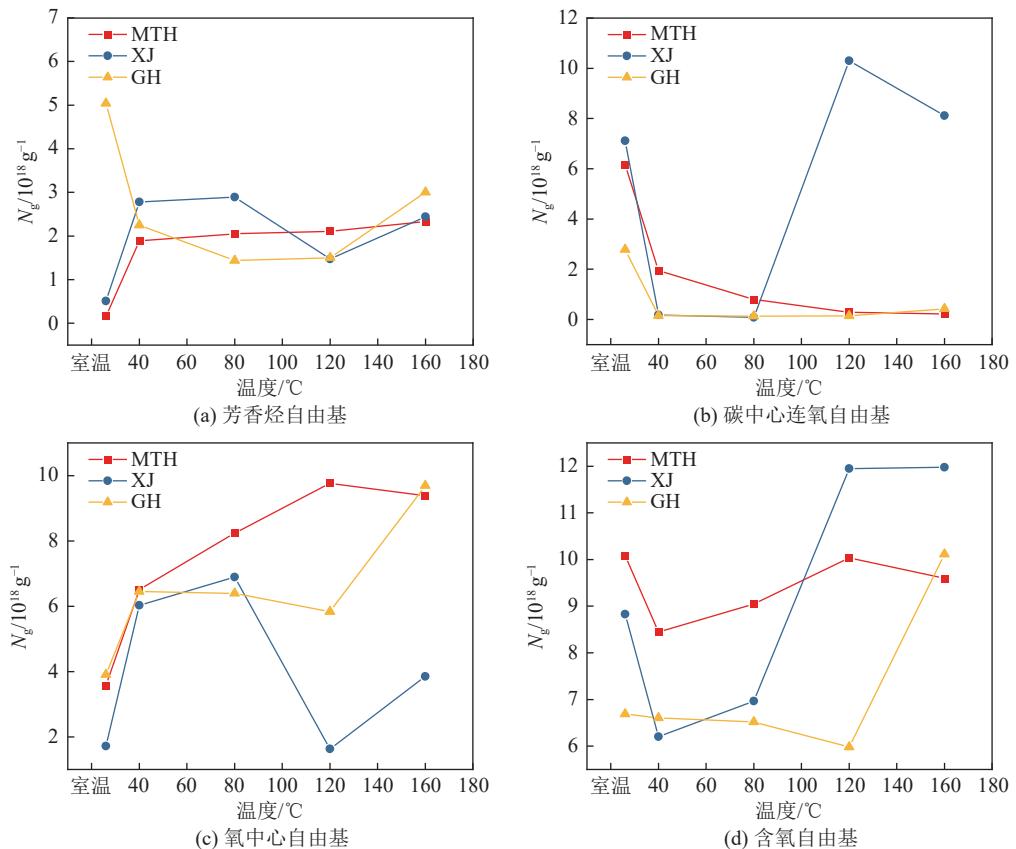


图10 煤低温氧化过程中其他种类自由基浓度变化

Fig.10 Changes in the concentration of other kinds of free radicals during the low-temperature oxidation

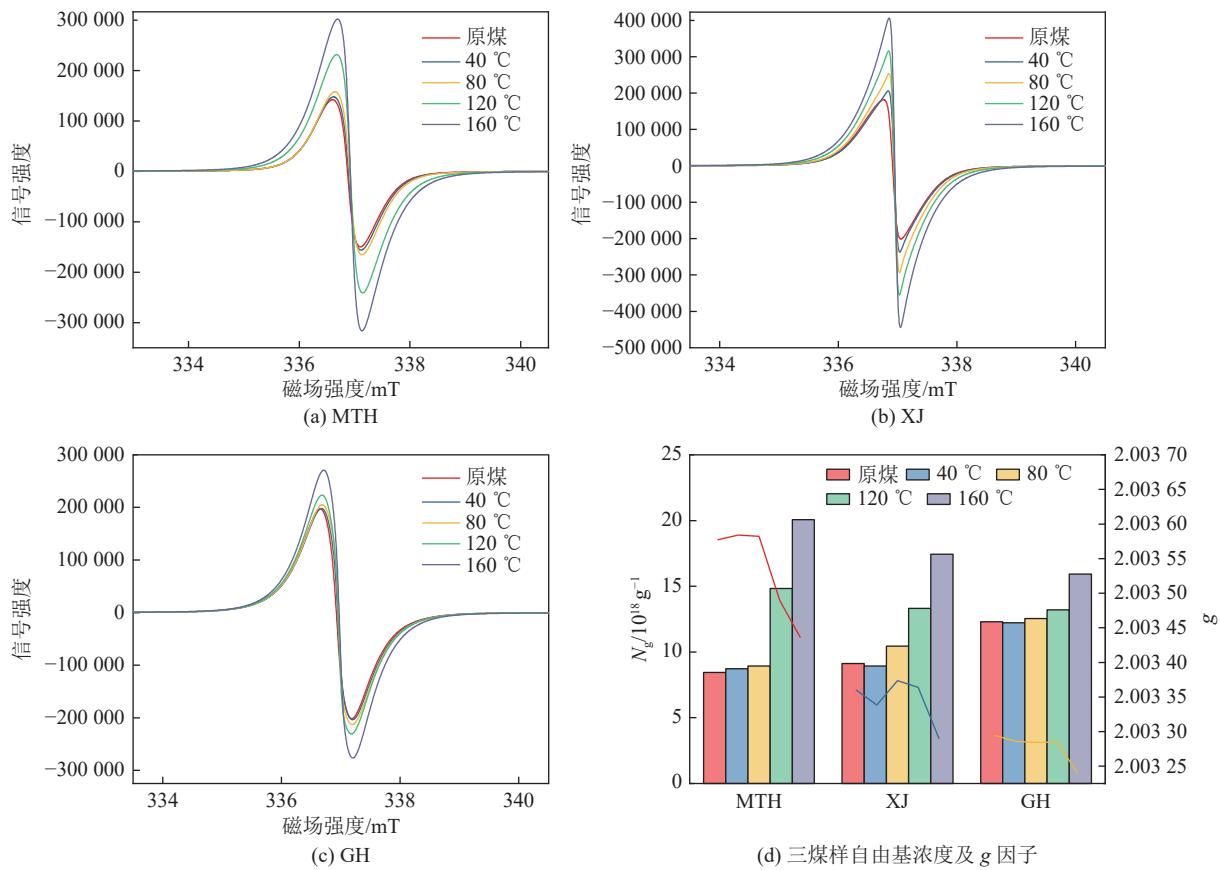
图 11 低温受热分解后室温氮气保护下的自由基曲线、浓度和 g 因子变化

Fig.11 Changes of free radical curves, free radical concentration and g factor under nitrogen at room-temperature after pyrolysis

碳中心自由基的形成和积累。可以发现自由基参数在低温阶段有所波动, 出现该现象可能是煤中吸附氧气导致, 随着氧气的消耗及温度的升高, 煤样以受热分解为主。因此, 考虑受热分解温度大于等于 80 °C 的煤样之间及 160 °C 受热分解煤样与原煤的自由基浓度差异。可以发现, 120 ~ 80 °C, 160 ~ 120 °C 及 160 °C-原煤之间的自由基浓度变化量均与煤样的自燃倾向性一致, 即 $\Delta N_{g\text{MTH}} > \Delta N_{g\text{XJ}} > \Delta N_{g\text{GH}}$, 这一现象产生的原因与受热分解过程活性位点的产生相关^[41]。在煤体受热分解过程中会形成大量的活性位点, 这部分活性位点即为有着高反应性的含碳固体自由基, 其能够与氧气发生氧化反应加速反应的进行, 高活性自由基浓度能够直观体现煤样参与氧化反应的活性。因此, 煤体在低温受热分解过程中的自由基浓度变化能够直观反映煤样的自燃倾向性, 这对于快速识别煤样的自燃倾向性具有重要意义。

图 12 为低温受热分解后室温惰气下的烷基自由基曲线和烷基自由基浓度变化。可以发现, 不同煤样的烷基自由基浓度在低温阶段有所波动, MTH 及 GH 煤样分别在 40、80 °C 前时有所下降, 而 80 °C 后 3 种煤样均随着温度的升高而升高。前期波动主

要是煤中吸附氧气导致。由图 12d 可以看出不同煤样烷基自由基变化量明显不同, 160 °C 受热分解煤样与原煤、80 °C 受热分解煤样的烷基自由基差值比较均为 $\Delta N_{g\text{MTH}} > \Delta N_{g\text{XJ}} > \Delta N_{g\text{GH}}$ 。80 °C 后烷基自由基变化趋势与煤样总自由基浓度变化及煤样自燃倾向性趋势一致, 结合煤样受热分解后室温氧化气体试验现象与自由基结构特性, 可以推测烷基自由基为受热分解过程中主要生成的高活性含碳固体自由基, 该自由基可以在惰性介质下稳定存在并被测试, 并在室温条件下迅速与空气发生氧化反应。此外, 受热分解温度 ≥ 80 °C 后烷基自由基产生的浓度与自燃倾向性之间呈明显正相关, 可以利用该变量对煤样的自燃倾向性进行准确判定。

图 13 为煤低温受热分解过程中其他类自由基浓度变化, 可以明显看出芳香烃自由基和含氧自由基在受热分解条件下 160 °C 比原煤高, 但其变化量与煤的自燃倾向性并无明显线性关系。其中芳香烃自由基浓度的增加可能是由于在温度作用下侧链缩聚导致^[27]。含氧自由基的增加可能是由于煤样与煤中吸附的氧气发生氧化反应生成含氧自由基, 同时在温度作用下煤样的含氧官能团受热分解断裂, 而

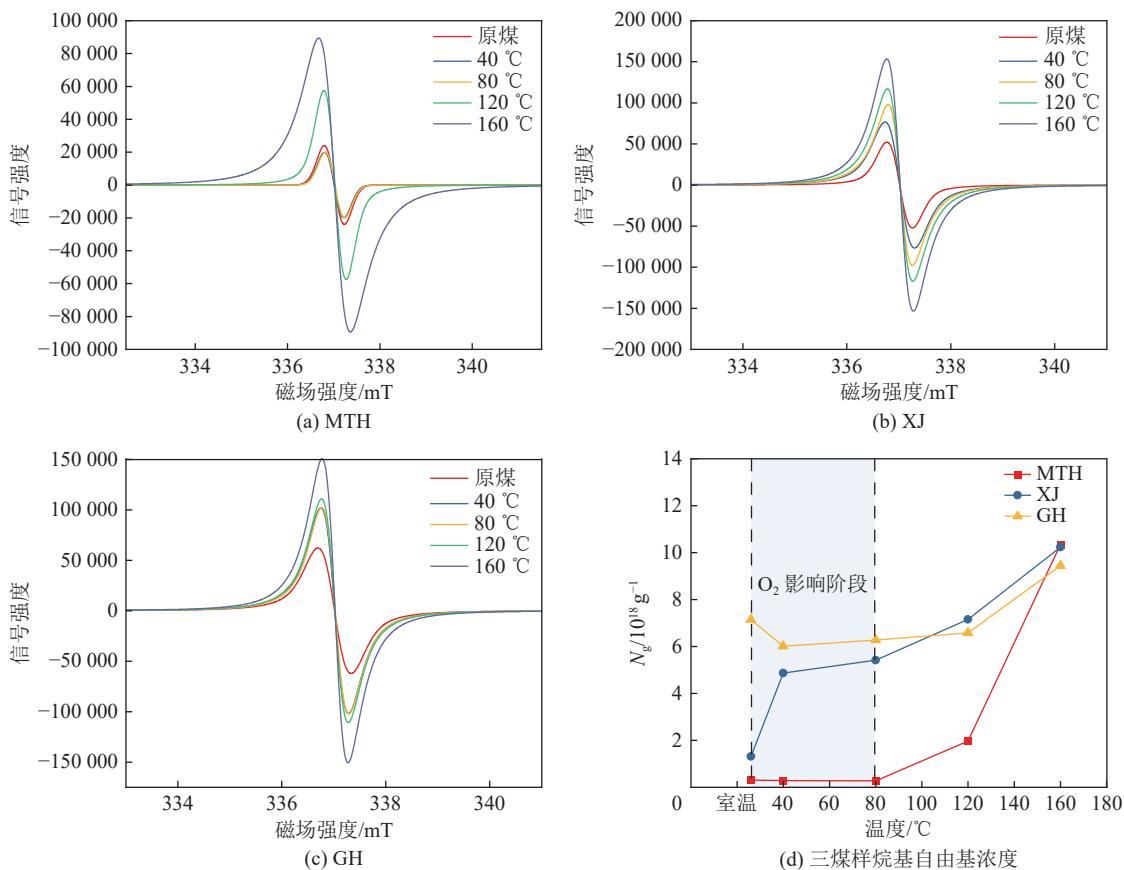


图 12 低温受热分解后室温氮气保护下的烷基自由基曲线和浓度

Fig.12 Alkyl radical curves and concentration under nitrogen at room-temperature after low-temperature pyrolysis

后在氮气条件下无法发生进一步的氧化反应导致含氧自由基的累积。因此根据煤样低温受热分解过程中各类自由基浓度变化,明确受热分解过程中自由基的总浓度变化量及烷基自由基浓度变化量可以作为判断煤样自燃特性的潜在依据。

2.5 煤样受热分解后室温氧化的自由基分析

为验证煤中的活性位点为烷基自由基,进行煤样受热分解后室温氧化的自由基检测试验及自由基图谱分峰拟合,分析煤样受热分解再室温氧化后各类自由基浓度的变化。

表4为煤样低温受热分解后室温氧化自由基参数,其中 N_{g1} 为烷基自由基浓度, N_{g2} 为芳香烃自由基浓度, N_{g3} 为碳中心连氧自由基浓度, N_{g4} 为氧中心自由基浓度。由表4可以看出,3种煤样的 g 因子均在受热分解后变小,原因在于煤样受热分解释出含氧物质,同时生成烷基自由基及芳香烃自由基。此外,在室温氧化后煤样 g 因子增加,这是由于自由基氧化生成含氧自由基。线宽与 g 因子规律一致,原因也与含氧自由基的生成有关^[37]。

煤中4类自由基在受热分解及室温氧化过程中均存在明显变化,其中烷基自由基均在受热分解后

呈现增加趋势,并且在室温通氧后出现明显下降。主要原因为煤分子中的含氧官能团在低温受热过程中分解生成烷基自由基,且烷基自由基在氮气条件下累积,接触氧气后发生氧化反应消耗。芳香烃自由基及含氧自由基均呈现上升趋势。在受热分解过程中,芳香烃自由基浓度上升的原因为煤在热作用下缩聚,生成更多的芳香烃,而含氧自由基的上升则是因为煤与煤中原有氧气发生反应生成含氧自由基。

在热作用下,自由基发生断裂并生成新的自由基,这些新的自由基部分具有高活性^[28],高活性自由基在接触氧气后将迅速参与反应消耗,自由基浓度呈现明显下降趋势。对比煤中4类自由基,仅烷基自由基在受热分解后增加且在氧化阶段出现明显下降趋势。因此,可以确定烷基自由基为高活性含碳固体自由基,为煤中自由基活性位点,该自由基能够在氮气条件下累积,在室温条件下能够与氧气发生氧化生成CO、CO₂等气体产物。

2.6 低温氧化和低温受热分解自由基参数对比

图14为煤样在低温氧化和低温受热分解过程中自由基参数变化对比。其中低温受热分解与氧化

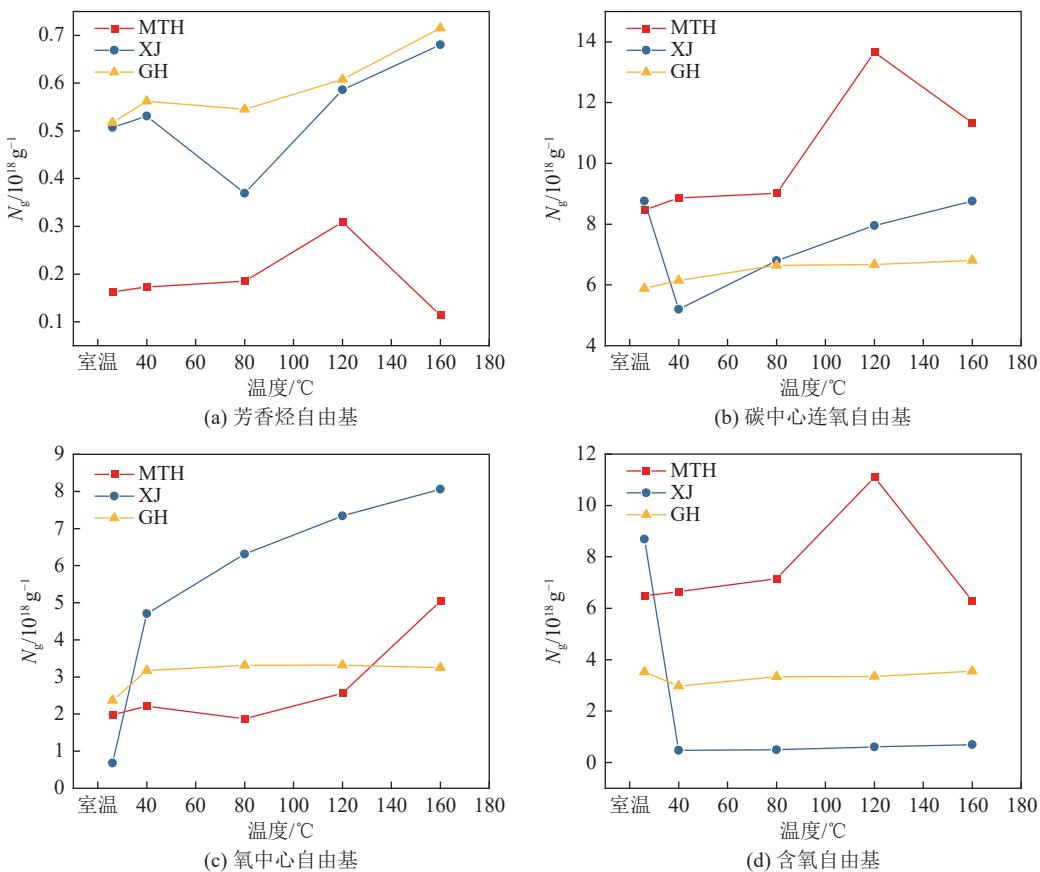


图 13 煤低温受热分解过程中其他类自由基浓度变化

Fig.13 Changes in the concentration of other kinds of free radicals during the low-temperature pyrolysis

表 4 煤样受热分解后室温氧化自由基参数变化

Table 4 Changes in free radical parameters of room-temperature oxidation coal sample after pyrolysis

序号	煤样	<i>g</i> 因子	线宽/mT	$N_{g\text{All}}/10^{18}\text{g}^{-1}$	$N_{g1}/10^{18}\text{g}^{-1}$	$N_{g2}/10^{18}\text{g}^{-1}$	$N_{g3}/10^{18}\text{g}^{-1}$	$N_{g4}/10^{18}\text{g}^{-1}$
1	MTH原煤	2.003 6 097	0.540 09	11.15	1.37	0.92	3.36	5.73
2	MTH受热分解煤	2.003 3 889	0.420 07	19.14	6.99	2.43	0.25	9.72
3	MTH受热分解后室温氧化煤	2.003 4 439	0.620 11	18.15	5.71	2.74	0.07	7.96
4	XJ原煤	2.003 3 236	0.466 74	10.90	4.37	1.28	3.83	1.90
5	XJ受热分解煤	2.003 1 882	0.226 71	15.36	6.54	3.81	2.69	2.45
6	XJ受热分解后室温氧化煤	2.003 2 588	0.526 75	16.87	5.72	4.13	4.71	2.40
7	GH原煤	2.003 2 419	0.573 42	15.80	9.72	2.01	2.94	1.40
8	GH受热分解煤	2.003 1 508	0.486 75	19.98	10.95	4.92	0.85	3.81
9	GH受热分解后室温氧化煤	2.003 2 146	0.586 76	20.22	7.42	7.40	2.46	2.96

过程中原煤自由基参数存在差异的原因可能与测试气氛有关^[27]。对于 2 种反应的 *g* 因子而言, 低温氧化过程中的自由基 *g* 因子随氧化温度增加出现明显的线性增加, 而受热分解过程中先增加后减少。出现这种现象的原因与自由基的种类有关, 含氧自由基越多, 自由基 *g* 因子一般越大^[25]。此外, 线宽在氧化过程中呈现波动上升, 在低温受热分解过程呈现波动下降, 出现该现象的原因也与自由基中的氧含

量有关, 一般自由基中氧含量的增加会导致线宽的增大。对于自由基浓度而言, 可以明显看出氧化过程中的自由基浓度与温度并不呈线性相关性, 3 种煤样的总自由基浓度在 120 °C 出现明显变化。目前有少量文献同样发现 120 °C 煤自燃特性的突变现象, 认为原因可能与含氧官能团的受热分解和活性位点的产生有关^[42-43]。在低温受热分解过程中, 自由基浓度在 30 ~ 40 °C 时 MTH 及 GH 煤样有所下降, 这

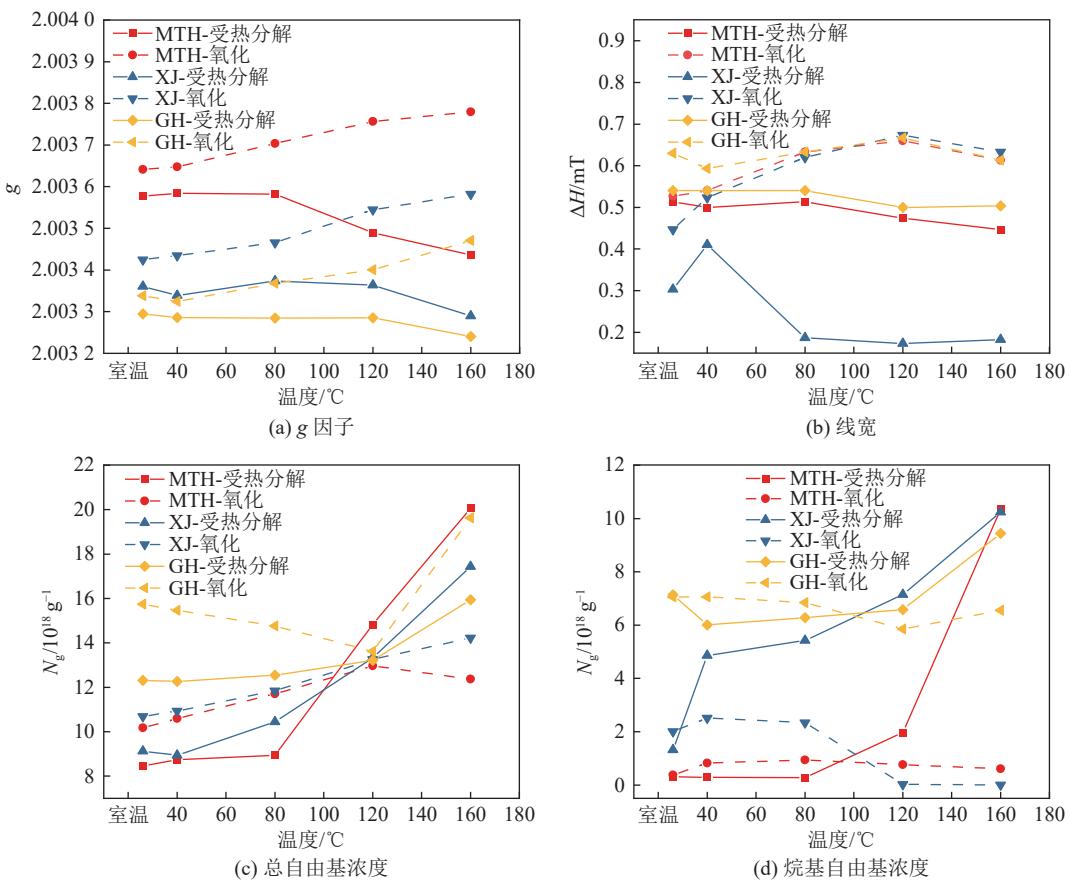


图 14 煤样低温氧化及低温受热分解自由基参数对比

Fig.14 Comparison of free radical parameters between low-temperature oxidation and low-temperature thermal decomposition of coal samples

与煤中吸附氧气有关, 40 °C 后随着受热分解温度增加呈线性相关关系, 导致这一现象的原因在于自由基活性位点的产生和积累。综上, 煤样在受热分解过程中能够产生活性位点, 即高活性含碳固体自由基, 该自由基能够在惰性气体条件下稳定存在并被有效检测, 受热分解温度 ≥ 80 °C 活性位点的增加值能够反映后续煤与氧气发生反应的活性。

2.7 煤样自由基与自燃特性相关性及内在机理探讨

煤在氧化过程中, 受传热传质影响, 不可避免含氧官能团受热分解过程, 受热分解产生的活性位点是后续氧化反应的必要条件^[44]。活性位点本质为高活性含碳固体自由基, 归属于烷基自由基结构, 其可在 N₂ 条件下稳定存在, 并由于活性极高, 室温下就能与氧气迅速发生氧化反应, 生成含氧自由基及 CO、CO₂ 等气体氧化产物。煤样受热分解产生的活性位点量与受热分解后室温氧化生成气体产量相关^[45]。高活性含碳固体自由基自发的氧化和热释放特性在宏观上体现为煤的室温氧化放热现象, 因此升温过程中自由基变量的研究对煤炭自燃机理的阐释意义重大。

由图 15 可以明显看出, ≥ 80 °C 受热分解条件下自由基总浓度及烷基自由基浓度的增加量均随着煤样自燃倾向性的增加而增加, 明显呈线性正相关。这与我们之前研究活性位点与自燃特性之间的关系相契合, 再次说明活性位点的数量能够反映煤炭的自燃倾向性。而低温受热分解条件下的其他类别自由基浓度、低温氧化条件下的自由基总浓度及低温氧化条件下的各类自由基浓度变化与煤样自燃倾向性明显无线性相关性。对比 2 种条件下各类自由基浓度变化, 仅受热分解过程中总自由基及烷基自由基变量能准确反映煤氧化自燃特性。

本文提出的 N₂ 受热分解方法, 能够通过测定高活性含碳固体自由基去判断自燃特性。若深入研究氧化过程中高活性含碳固体自由基的变化, 氧化状态煤体的氮气淬冷将是可供选择的途径。另外, 值得注意的是上述方法为高活性含碳固体自由基室温检测提供依据, 可利用这一方法测试热对煤体自燃特性变化规律的影响, 但若希望具体分析整个活性自由基, 包括气态高活性自由基演化规律, 则需要进一步借助原位电子顺磁波谱仪测试。

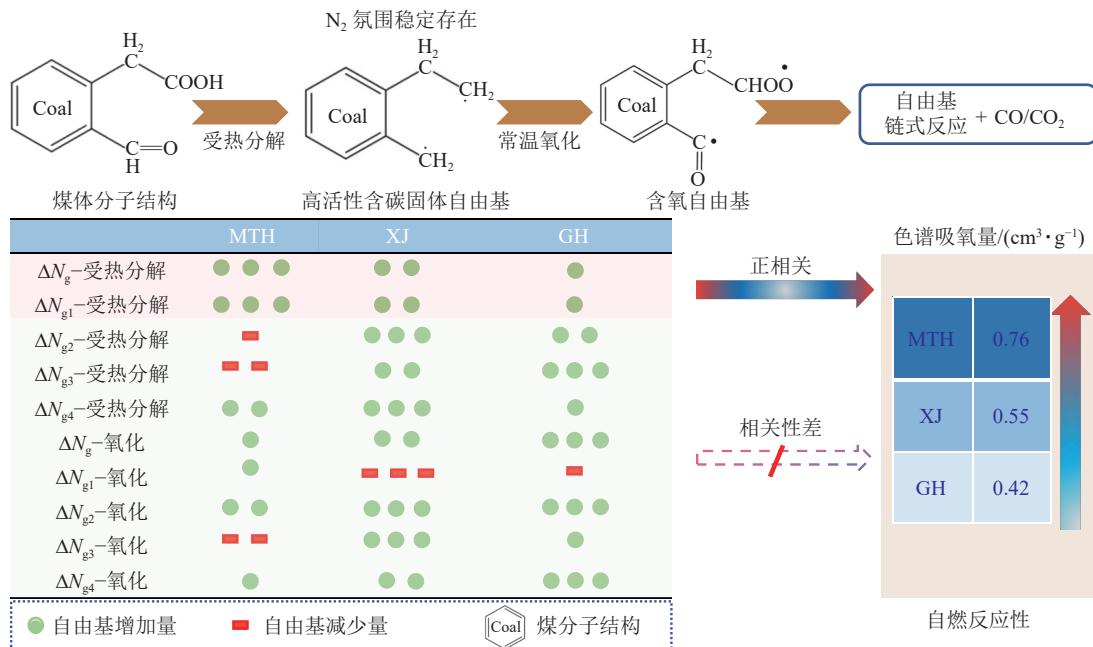


图 15 煤升温过程自由基与自燃特性相关性及内在机理

Fig.15 Correlation and internal mechanism between free radicals and spontaneous combustion during coal heating process

3 结 论

1) 原煤由于长期与氧气接触,室温空气条件下测试的自由基倾向于惰性自由基。环境中及煤中吸附的氧气均会对自由基测试造成影响,导致室温及升温受热分解过程中低温阶段($\leq 80^{\circ}\text{C}$)的自由基测试不能反映其真实的与氧气发生反应的活性。

2) 低温氧化后煤体的自由基测试发现,由于自由基氧化反应的存在,煤样氧化后室温环境下的自由基浓度及其增加量与煤自燃倾向性并不呈现正比例关系,通过氧化后空气降温测试的各类自由基浓度和自由基增加量对自燃特性进行表征和判断并不科学。

3) 低温热分解过程中,伴随官能团的受热分解产生的活性位点本质为高活性含碳固体自由基,并归属于烷基自由基结构。这些高活性固体自由基能够在惰性介质下稳定保存,并且能在室温条件下与氧气发生氧化反应,产生大量气体氧化产物,其气体体积分数与受热分解温度和煤炭倾向性之间呈明显的正相关,受热分解温度 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 后自由基总浓度及烷基自由基浓度的增加量能够准确反映煤氧化自燃特性。

4) 研究为高活性含碳固体自由基室温下的有效测试提供了技术支持,可利用这一发现进行煤自燃机理探究。另外,鉴于高活性含碳固体自由基对自燃特性的重要影响,可通过针对性添加自由基抑制剂的方式,降低煤与氧气发生反应的活性,从而达到

高效防治煤炭自燃的目的。

参考文献(References):

- [1] 王连聪, 梁运涛, 罗海珠. 我国矿井热动力灾害理论研究进展与展望[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(7): 1–9.
WANG Liancong, LIANG Yuntao, LUO Haizhu. Research progress and outlook on theory of thermodynamic disaster of coal mine in China[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(7): 1–9.
- [2] 邓军, 李鑫, 王凯, 等. 矿井火灾智能监测预警技术近 20 年研究进展及展望[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(1): 154–177.
DENG Jun, LI Xin, WANG Kai, et al. Research progress and prospect of mine fire intelligent monitoring and early warning technology in recent 20 years[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(1): 154–177.
- [3] 周福宝, 辛海会, 魏连江, 等. 矿井智能通风理论与技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 313–328.
ZHOU Fubao, XIN Haihui, WEI Lianjiang, et al. Research progress of mine intelligent ventilation theory and technology[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 313–328.
- [4] 何学秋, 田向辉, 宋大钊. 煤层 CO₂ 安全封存研究进展与展望[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(1): 212–219.
HE Xueqiu, TIAN Xianghui, SONG Dazhao. Progress and expectation of CO₂ sequestration safety in coal seams[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(1): 212–219.
- [5] ZHANG Y T, ZHANG Y B, LI Y Q, et al. Low-temperature oxidation characteristics of coals at the methane-containing atmosphere[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147(4): 3379–3389.
- [6] 裴晓东, 郝海清, 王凯, 等. 矿井复杂风网火灾风烟流应急调控技术及应用[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 124–132.

- PEI Xiaodong, HAO Haiqing, WANG Kai, et al. Research and application of fire air and smoke flow emergency control technology for mine complex ventilation network[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 124–132.
- [7] 郭军, 金彦, 郑学召, 等. 基于萃取技术的煤自燃抑制机理研究及展望[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(3): 92–99.
- GUO Jun, JIN Yan, ZHENG Xuezao, et al. Research and prospect of coal spontaneous combustion inhibition mechanism based on extraction technology[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(3): 92–99.
- [8] WANG K, HU L H, DENG J, et al. Multiscale thermal behavioral characterization of spontaneous combustion of pre-oxidized coal with different air exposure time[J]. Energy, 2023, 262: 125397.
- [9] 秦波涛, 蒋文婕, 史全林, 等. 矿井粉煤灰基防灭火技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 329–342.
- QIN Botao, JIANG Wenjie, SHI Quanlin, et al. Research progress on fly ash foundation technology to prevent and control spontaneous combustion of coal in mines[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 329–342.
- [10] 王德明, 辛海会, 戚绪尧, 等. 煤自燃中的各种基元反应及相互关系: 煤氧化动力学理论及应用[J]. 煤炭学报, 2014, 39(8): 1667–1674.
- WANG Deming, XIN Haihui, QI Xuyao, et al. Mechanism and relationships of elementary reactions in spontaneous combustion of coal: The coal oxidation kinetics theory and application[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8): 1667–1674.
- [11] 张嫌妮, 刘春辉, 宋佳佳, 等. 长焰煤低温氧化主要官能团迁移规律研究[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(3): 188–196.
- ZHANG Yanni, LIU Chunhui, SONG Jiajia, et al. Study on transfer law of main functional groups in low temperature oxidation of long flame coal[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(3): 188–196.
- [12] 位爱竹, 李增华, 潘尚昆, 等. 紫外光引发煤自由基反应的试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(5): 582–585.
- WEI Aizhu, LI Zhenghua, PAN Shangkun, et al. Experimental study on free radical reaction of coal initiated by ultraviolet light[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(5): 582–585.
- [13] 朱令起, 刘聪, 王福生. 煤自燃过程中自由基变化规律特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(10): 44–47.
- ZHU Lingqi, LIU Cong, WANG Fusheng. Study on variation law and features of free radicals in coal spontaneous combustion process[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(10): 44–47.
- [14] 王福生, 刘颖健, 高东, 等. 煤自燃过程中自由基与指标气体释放规律[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(S1): 72–74.
- WANG Fusheng, LIU Yingjian, GAO Dong, et al. Release law of free radicals and index gases in process of coal spontaneous combustion[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(S1): 72–74.
- [15] 位爱竹. 煤炭自燃自由基反应机理的试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2008.
- WEI Aizhu. Experimental study on free radical reaction mechanism of coal spontaneous combustion[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2008.
- [16] XI Z L, LI M M, LI X, et al. Reaction mechanisms involving the hydroxyl radical in the low-temperature oxidation of coal[J]. Fuel, 2022, 314: 122732.
- [17] ZHAO Y Q, WEI Y Y, WANG Q, et al. The behavior of free radicals during the carbonization of anthracite briquette[J]. Fuel, 2021, 284: 118856.
- [18] 金永飞, 李清政, 刘荫. 煤自燃特征参数与自由基变化特性研究[J]. 煤炭技术, 2022, 41(7): 101–104.
- JIN Yongfei, LI Qingzheng, LIU Yin. Study on characteristic parameters of coal spontaneous combustion and variation characteristics of free radicals[J]. Coal Technology, 2022, 41(7): 101–104.
- [19] TAUB T, RUTHSTEIN S, COHEN H. The involvement of carbon-centered radicals in the aging process of coals under atmospheric conditions: An EPR study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(42): 27025–27035.
- [20] 罗道成, 刘俊峰. 不同反应条件对煤中自由基的影响[J]. 煤炭学报, 2008, 33(7): 807–811.
- LUO Daocheng, LIU Junfeng. Effects of different reaction conditions on the free radicals in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(7): 807–811.
- [21] 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 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.
- [22] 姜峰, 孙雯倩, 李珍宝, 等. 复合阻化剂抑制煤自燃过程的阶段阻化特性[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(10): 68–75.
- JIANG Feng, SUN Wenqian, LI Zhenbao, et al. Stage inhibition characteristics of composite inhibitor in process of inhibiting coal spontaneous combustion[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(10): 68–75.
- [23] QIN B T, DOU G L, WANG Y, et al. A superabsorbent hydrogel-ascorbic acid composite inhibitor for the suppression of coal oxidation[J]. Fuel, 2017, 190: 129–135.
- [24] GREEN U, AIZENSHTAT Z, RUTHSTEIN S, et al. Reducing the spin–spin interaction of stable carbon radicals[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(17): 6182.
- [25] GREEN U, KEINAN-ADAMSKY K, ATTIA S, et al. Elucidating the role of stable carbon radicals in the low temperature oxidation of coals by coupled EPR-NMR spectroscopy - a method to characterize surfaces of porous carbon materials[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(20): 9364–9370.
- [26] XIANG C, LIU Q Y, SHI L, et al. A study on the new type of radicals in corncobs derived biochars[J]. Fuel, 2020, 277: 118163.
- [27] 向冲. 自由基在焦结构演化和应用中的作用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- XIANG Chong. Study on the role of free radical in the structural evalution and application of char[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [28] LIU J X, JIANG X M, SHEN J, et al. Influences of particle size, ultraviolet irradiation and pyrolysis temperature on stable free

- radicals in coal [J]. *Powder Technology*, 2015, 272: 64–74.
- [29] LIU J X, JIANG X M, SHEN J, et al. Chemical properties of superfine pulverized coal particles. Part 1. Electron paramagnetic resonance analysis of free radical characteristics [J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(3): 916–925.
- [30] LI J H, LI Z H, YANG Y L, et al. Study on oxidation and gas release of active sites after low-temperature pyrolysis of coal [J]. *Fuel*, 2018, 233: 237–246.
- [31] 邓军, 任帅京, 肖旸, 等. 煤低温氧化与热解过程的传热特性对比研究 [J]. 煤炭学报, 2019, 44(S1): 171–177.
DENG Jun, REN Shuaijing, XIAO Yang, et al. Comparative study on heat transfer characteristics of coal during low temperature oxidation and pyrolysis [J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(S1): 171–177.
- [32] 李金虎. 基于活性位点产生和氧化的热侵煤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.
- [33] 邓军, 李亚清, 张玉涛, 等. 羟基(—OH)对煤自燃侧链活性基团氧化反应特性的影响 [J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 232–240.
DENG Jun, LI Yaqing, ZHANG Yutao, et al. Effects of hydroxyl on oxidation characteristics of side chain active groups in coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(1): 232–240.
- [34] 李金亮. 煤低温氧化过程产气机理研究 [D]. 青岛: 山东科技大学, 2020.
LI Jinliang. Research on the mechanism of gas generation during low-temperature oxidation of coal [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2020.
- [35] 邓军, 赵婧昱, 张嫌妮. 基于指标气体增长率分析法测定煤自燃特征温度 [J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(7): 49–52, 56.
DENG Jun, ZHAO Jingyu, ZHANG Yanni. Study on determination of coal spontaneous combustion characteristic temperature based on analysis method of index gas growth-rate [J]. *Coal Science and Technology*, 2014, 42(7): 49–52, 56.
- [36] 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 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.
- [37] GREEN U, AIZENSHTAT Z, RUTHSTEIN S, et al. Stable radicals formation in coals undergoing weathering: Effect of coal rank [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(37): 13046–13052.
- [38] 徐寿昌. 有机化学 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [39] CAI J W, YANG S Q, ZHENG W C, et al. Dissect the capacity of low-temperature oxidation of coal with different metamorphic degrees [J]. *Fuel*, 2021, 292: 120256.
- [40] QU Z B, SUN F, GAO J H, et al. A new insight into the role of coal adsorbed water in low-temperature oxidation: Enhanced · OH radical generation [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 208: 27–36.
- [41] LI J H, LI Z H, YANG Y L, et al. Study on the generation of active sites during low-temperature pyrolysis of coal and its influence on coal spontaneous combustion [J]. *Fuel*, 2019, 241: 283–296.
- [42] TANG Y B, WANG H E. Experimental investigation on microstructure evolution and spontaneous combustion properties of secondary oxidation of lignite [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 124: 143–150.
- [43] 张玉涛, 杨杰, 李亚清, 等. 煤自燃特征温度与微观结构变化及关联性分析 [J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(4): 80–87.
ZHANG Yutao, YANG Jie, LI Yaqing, et al. Correlation analysis between characteristic temperature and microstructure of coal spontaneous combustion [J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(4): 80–87.
- [44] 李增华. 煤炭自燃的自由基反应机理 [J]. 中国矿业大学学报, 1996, 25(3): 111–114.
LI Zenghua. Mechanism of free radical reactions in spontaneous combustion of coal [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 1996, 25(3): 111–114.
- [45] WANG H H, DLUGOGORSKI B Z, KENNEDY E M. Coal oxidation at low temperatures: Oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29(6): 487–513.