

煤矿采空区微生物驯化及抑制煤自燃特性

邓军^{1,2}, 张敏¹, 易欣^{1,2}, 白祖锦^{1,2}, 王彩萍^{1,2}, 王凯^{1,2}

(1. 西安科技大学安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省煤火灾防治重点实验室, 陕西 西安 710054)

摘要:煤自燃的发生主要与煤炭的化学结构组成及其特性有关, 而微生物对煤结构具有一定的作用能力。因此提出利用特定微生物对煤表面结构溶解-抑制煤自燃的思路, 从褐煤中分离、提纯、定向驯化得到2种采空区煤源微生物, *Aureobasidium pullulans* (*DA. pu*) 和 *Staphylococcus pettenkoferi* (*DS. pe*), 经处理煤样后, 探讨煤源驯化微生物对煤低温氧化过程微观结构及氧化性能的影响特征。结果表明: 不同微生物对煤活性结构作用效果具有差异性。*DA. pu* 减少煤中羟基, 但 *DS. pe* 却使羟基峰面积比例大幅增大。煤中的脂肪烃、含氧官能团面积比例均呈现出不同程度的减少。其中, *DS. pe* 对煤中脂肪烃的破坏能力最强, 可完全溶解—CH₃, 对芳醚键也具有较强的溶解能力, 降低率高达66.37%。*DS. pe* 将煤中芳香烃中四取代烃峰面积降为0, 单取代烃的减少率达到了58.52%。处理煤样的 γ 峰与002峰的峰面积, 堆砌高度与芳香片层数均减小。综合微观结构的变化特征, *DA. pu* 比 *DS. pe* 对结构参数作用能力更为显著。微生物作用延迟了煤样的临界温度 T_1 , *DA. pu* 将燃烧阶段的活化能增大了4 428.11 J/mol, 延缓了煤自燃发展进程。微观结构及氧化性能的表现一致, 表明 *DA. pu* 抑制能力更强。这是由于微生物能够有效的溶解煤分子结构, 降低煤分子的反应活性, 使得煤的反应活化能增加, 氧化性能降低。该研究结果为探索煤矿采空区微生物驯化及抑制煤自燃的设想提供了理论依据。

关键词:煤自燃; 微生物; 驯化; 官能团; 结构参数

中图分类号: TD752 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2025)01-0379-13

Microbial acclimatization and inhibition of coal spontaneous combustion in coal mine goaf

DENG Jun^{1,2}, ZHANG Min¹, YI Xin^{1,2}, BAI Zujin^{1,2}, WANG Caiping^{1,2}, WANG Kai^{1,2}

(1. School of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Prevention and Control of Coal Fire, Xi'an 710054, China)

Abstract: The occurrence of coal spontaneous combustion (CSC) is related to the chemical structure and characteristics of coal, while microorganisms can act on its structure. The idea of using specific microorganisms to dissolve the surface structure of coal and inhibit CSC was proposed. Two coal-derived microorganisms from goaf, *Aureobasidium pullulans* (*DA. pu*) and *Staphylococcus pettenkoferi* (*DS. pe*), were separated, purified and domesticated from lignite. After processing the coal, the influence characteristics of coal-derived microorganisms on the microstructure and oxidation performance of coal during low-temperature oxidation were explored. The results show that different microorganisms have varying effects on functional groups of coal. *DA. pu* reduces the hydroxyl content in coal, but *DS. pe* significantly increases the hydroxyl content. The contents of aliphatic hydrocarbons and oxygen-containing functional groups in coal decreased to varying de-

收稿日期: 2024-11-13 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.YG24.1394

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52274225); 陕西省科技厅创新团队建设资助项目 (2024RS-CXTD-52)

通讯作者: 邓军 (1970—), 男, 四川大竹人, 教授。E-mail: dengj518@xust.edu.cn

引用格式: 邓军, 张敏, 易欣, 等. 煤矿采空区微生物驯化及抑制煤自燃特性[J]. 煤炭学报, 2025, 50(1): 379-391.

DENG Jun, ZHANG Min, YI Xin, et al. Microbial acclimatization and inhibition of coal spontaneous combustion in coal mine goaf[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(1): 379-391.



移动阅读

grees. *DS. pe* has the strongest destructive ability to aliphatic hydrocarbons in coal and can completely dissolve $-\text{CH}_3$. It also has a strong dissolving ability for aromatic ether bonds, with a reduction rate of up to 66.37%. *DS. pe* reduces the peak area of tetrasubstituted hydrocarbons in the aromatic hydrocarbons in coal to 0, and the reduction rate of monosubstituted hydrocarbons reached 58.52%. The peak areas of γ and 002 peaks, stacking height and number of aromatic flakes of treated coals were reduced. Based on the changing characteristics of the microstructure, *DA. pu* has a more significant impact on the structural parameters of coal than *DS. pe*. The microbial action delays the characteristic temperature T_1 of the coal, and *DA. pu* increases the activation energy of the combustion stage by 4 428.41 J/mol, delaying the development of CSC. The microstructure and oxidation performance are consistent, indicating that *DA. pu* has stronger inhibition ability. This is because microorganisms can effectively dissolve the molecular structure of coal and reduce the reactivity of coal molecules, which increases the reaction activation energy of coal and reduces its oxidation performance. The research results provide a theoretical basis for exploring the concept of microbial domestication in coal mine goafs and inhibiting CSC.

Key words: coal spontaneous combustion; microorganisms; domestication; functional groups; structural parameters

0 引 言

煤炭是我国重要的能源资源^[1-3], 需求量逐年上升^[4]。但因其特殊的物理化学性质, 导致在开采、运输、储存过程以及采空区内都面临着较大的自燃风险^[5-6]。煤自燃是个极为复杂的氧化反应过程, 因煤与氧气发生反应后, 所释放的热量未能得到及时散失, 积聚于煤体内部逐步引发燃烧现象^[7-8]。该过程不仅造成了不可再生资源的浪费, 还会释放出大量有毒有害及温室气体, 如 CO_2 、 CO 、 CH_4 等^[9-10]。在矿井工作面高浓度的 CO 会导致工作人员中毒窒息等现象^[11]。而释放出的 SO_2 等硫化气体会与空气中的水蒸气结合, 形成酸雨, 损害土壤、植被等生态系统, 对环境造成严重破坏。煤自燃不仅极大威胁着矿井人员的生命安全, 还会严重影响煤矿周边的生态环境^[12-13]。因此, 预防煤自燃发生对煤炭资源利用、环境保护及煤矿安全生产都具有重要的意义。

目前, 煤自燃预防手段主要有注浆封堵、通风控制等物理方法, 将煤与空气隔离, 减少氧气供给, 降低煤自燃的可能性^[14-16]。以及利用抑制剂等化学方法减少煤中活性基团, 改变煤的化学性质, 调节反应路径等方式, 实现抑制煤自燃的目的^[17-18]。但在应用中物理隔绝方法具有一定的局限性且难以完全隔绝氧气; 化学抑制剂成本较高且容易污染环境^[19]。因此, 探索一种经济、环保且可持续的煤自燃防控技术十分必要。生物对煤的降解技术起源于 1980 年, 随后便引起了国内外诸多学者的研究^[20-21]。煤具有较为复杂的分子结构, 如芳香族、脂肪族以及硫、氮等各类原子^[22-23]。而微生物在生长代谢过程中, 可以分泌出木质素酶、纤维素酶等降解煤中羧基、醚键等官能团, 改变了煤的化学结构^[24-25]。生物降解过程中氧化还原

及脱硫反应等, 会去除掉煤中的 S 和 N^[26-27]。细菌、真菌和藻类对煤具有较强的降解潜力^[28]。研究表明, 部分细菌可生长于在煤的表面, 并逐渐降解煤中有机物^[29]。白腐真菌分泌出的漆酶和锰过氧化酶等, 可降解煤中的芳香结构及长链烃类化合物^[30-31]。而微藻在低温环境中对煤的降解能力表现出较高的稳定性, 但目前微藻对煤降解效率等研究仍需进一步深入分析^[32-33]。YI 等^[34-35]发现煤矿环境中存在的微生物对煤具有较强的降解能力, 也发现了微生物可脱除煤中含硫结构, 基于此类特性微生物在抑制煤自燃上表现出较大潜力。同时, 煤源生物技术相对环保, 在应用过程中产生毒类化学物质来污染环境的风险较小。且生物培养及应用成本较低, 经驯化后源自煤矿中的微生物对采空区等环境具有更好的适应及繁殖能力, 确保在复杂环境中微生物自身及代谢产物对煤结构作用能力的稳定性及持续性, 因此生物技术在后继实际应用中具有较高的经济性。

由上述可知, 诸多学者将生物对煤中化学结构的作用进行了分析与研究, 但针对煤源微生物对其氧化特性的影响研究较少。因此, 笔者基于生物对煤的降解特性, 由煤中提纯微生物后在高浓度煤粉中进行驯化, 开展驯化菌种与煤的混合试验, 分析驯化煤源微生物对煤活性官能团、晶体结构和氧化特性的影响, 探索微生物对煤自燃特性的内在影响机制。为发现新型抑制煤自燃的方法提供了设想。

1 试验及方法

1.1 煤 样

试验煤样采取于内蒙古胜利煤矿, 煤工业分析见表 1, 可知煤的灰分和固定碳较高。由煤矿中采集煤样后, 装入无菌管中, 低温密封运输至实验室。为保

证煤中菌源不被破坏,在超净工作台中将煤进行碾压、筛分处理,获取粒径 < 160 目 (0.106 mm) 的煤粉,用于生物转化试验。因常见细菌、真菌的最佳生长温度分别为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。且在最佳温度条件下培养微生物,可减少部分非目标生物的生长竞争。故在后续试验中细菌及真菌的试验温度设置为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 煤样的工业分析

Table 1 Industrial analysis of coal sample %			
水份 M_{ad}	灰份 A_{ad}	挥发份 V_{ad}	固定碳 FC_{ad}
8.33	13.66	34.84	43.17

1.2 微生物的提纯与驯化

在无菌条件下,称取 10 g 煤粉加入 90 mL 无菌无机盐培养基中,制备该混合液共 2 个。随后将其分别置于 180 r/min 、 30 及 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的振荡培养箱中,孵育培养 48 h 后进行梯度稀释,获得了 LB 与 PDA 菌群生长的固体培养基。将该培养基分别放在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 生化培养箱中 $1\sim 3\text{ d}$ 后,将不同形态特征的菌种进行提纯,得到了 2 株试验菌。经 16S rDNA、ITS 分子生物学鉴定^[36],确定了微生物为 *Aureobasidium pullulans* 与 *Staphylococcus pettenkoferi*。为提高 2 株试验菌对煤的适应性及降解能力,增强菌种在后续试验中的有效性与稳定性,以煤粉为惟一碳源进行驯化,得到了驯化 *Aureobasidium pullulans* (*DA. pu*) 与 *Staphylococcus pettenkoferi* (*DS. pe*),如图 1 所示。

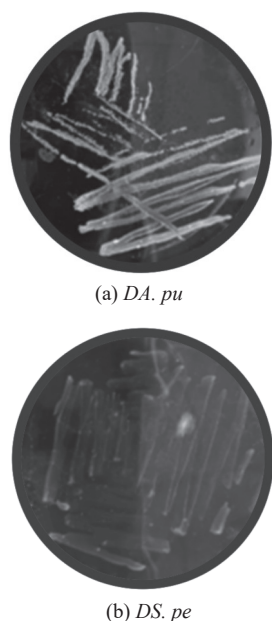


图 1 驯化后的试验微生物

Fig.1 Experimental microorganisms after acclimation

1.3 微生物与煤的混合试验

制备 30 mL 驯化试验菌种子液,各吸取 10 mL 接

入到 100 mL 无菌液体培养基,在培养箱中生长 2 d ,使试验菌种的代谢能力及生物活性达到活跃期,确保后期试验中生物对煤的作用效果。随后再称取 1.5 g 无菌煤粉混合于菌液中。将菌煤混合液分别置于 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 180 r/min 的恒温震荡培养箱中。并设置对照试验,液体培养基与煤粉混合,不添加任何菌悬液^[37-38]。 12 d 后将煤粉进行过滤、收集,并用蒸馏水清洗煤中残余菌丝后,置于真空干燥箱中 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,干燥 3 h 。试验流程如图 2 所示。(注:CS 为原煤;KB 为空白对照煤;DA 为经 *DA. pu* 作用煤;DS 为 *DS. pe* 作用煤。后续论文撰写均用简称。)

1.4 红外光谱试验 (FTIR)

采用德国 VENTEX80 型傅里叶红外光谱仪对煤样进行测试,使用 KBr 压片法,煤样与 KBr 比例为 $1:180$,扫描次数 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} ,波谱扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ^[39-40]。

1.5 X 射线衍射试验 (XRD)

XRD 试验使用日本 XRD-7000 型衍射仪进行测试,试验条件如下:铜靶辐射, 2θ 选取 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$,压力 40 kV ,管流 30 mA ,扫描速率 $4(^{\circ})/\text{min}$ ^[41-42]。

1.6 TG-DTG 试验

TG-DTG 试验采用德国 NETZSCH STA449F3 同步热分析仪进行测试。煤 10 mg ,空气流量 100 mL/min ,升温速率为 5 、 10 、 15 K/min ,温度 $30\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。利用 Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)法确定煤的活化能^[43]。采用 Bagchi 法研究反应机理,同时结合常见的固体反应机理函数^[44-45],推断微生物作用后煤的最概然机理函数。

2 试验结果与分析

2.1 红外光谱分析

原煤及生物作用煤的红外光谱结果如图 3 所示。煤的官能团主要分为羟基 ($3700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$)、脂肪烃 ($3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$)、含氧官能团 ($1800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$) 以及芳香烃 ($900\sim 700\text{ cm}^{-1}$)^[46-47]。为获得各特征峰的准确峰面积,分别进行分峰拟合,得各官能团峰面积如图 4 所示。煤中特征峰的位置分布见表 2^[48-49]。

由图 4 可以看出,在 CS 中 OH—O 峰面积比例最高。经 *DA. pu* 作用后,煤中羟基的主要化学键位序未发生改变。但 OH—O 峰面积比例减小至 4.61 。OH— π 与 OH—N 峰面积比例均出现小幅降低。羟基总面积比例减少至 18.83 。*DS. pe* 使 OH—OH 峰面积增大至 5.93 。OH—O 峰面积比例的减小率达到了 53.89% 。OH—N 氢键峰面积在生物作用下未发生明显变化。脂肪烃中,CS 中的 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动峰占比

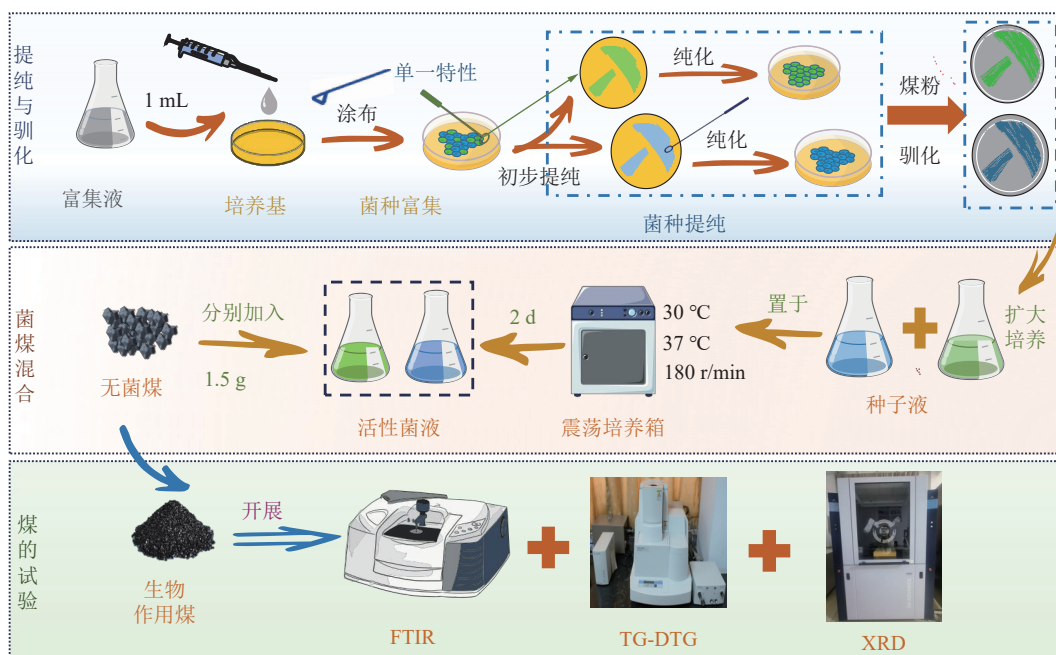


图2 试验流程

Fig.2 Experimental flow chart

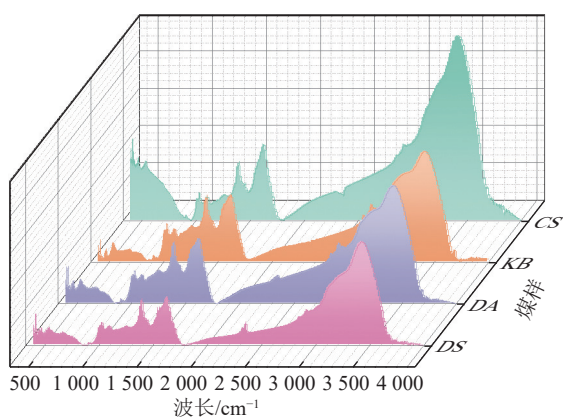


图3 试验煤样的 FTIR 结果

Fig.3 FTIR results of experimental coal samples

率高达 51.85%。经 *DA. pu* 与 *DS. pe* 作用后, 亚甲基在该煤样脂肪烃中依然占主导地位。在 *DS. pe* 作用下 $-\text{CH}_3$ 不对称振动峰的降低率达到了 63.81%, $-\text{CH}_3$ 对称伸缩振动峰消失。相比于 *DS. pe*, *DA. pu* 对煤中脂肪烃作用能力较弱。由图 4c 可得知, $\text{C}=\text{O}$ 及芳醚键是 CS 中占比较为突出的基团。而 *DS. pe* 对芳醚键具有较强的溶解能力, DS 中芳醚键的峰面积仅为 0.75, 降低率高达 66.37%。 $\text{C}=\text{O}$ 峰面积由 3.10 减少至 1.62。羧基与脂肪醚峰面积比例分别减少了 0.67, 0.61。*DA. pu* 使 $\text{C}=\text{O}$ 、芳醚键、羧基与脂肪醚峰面积比例表现出不同程度的降低。但 *DA. pu* 与 *DS. pe* 对煤中 $\text{C}-\text{O}$ 键的作用能力较弱, 导致 $\text{C}-\text{O}$ 键峰面积比例变化出现极小幅减小。其中 *DA. pu* 对芳香烃中各基团面积比例影响较小。*DS. pe* 却明显减

少了五取代和二取代烃的峰面积比例, 四取代烃完全消失, 单取代烃的减少率达到了 58.52%。这说明微生物不同对煤中官能团影响存在巨大差异性, 这可能是因为微生物在生长繁殖过程中, 自身对煤分子所呈现出的降解能力不同。而生物分泌的酶类物质的种类、数量及作用位点等均存在差异, 导致微生物对煤分子的影响呈现出不同的作用规律^[50-51]。

2.2 物质结构分析

2.2.1 特征峰变化分析

原煤以及生物作用煤的 XRD 特征曲线如图 5 所示。发现 *DA. pu* 与 *DS. pe* 未能改变煤样 XRD 曲线的整体变化趋势。但部分特征峰的峰位、强度与宽度却发生了变化。

为了进一步分析微生物对煤中 3 个特征峰的变化规律, 对 XRD 谱峰进行分峰拟合^[52](图 6), 参数芳香层间距 (d_{002} 与 d_{100})、堆砌度 L_c 、延展度 L_a 、芳香片数 M_c 与煤化度 P 计算结果见表 3。002 峰主要位于 $23^\circ\sim 25^\circ$ 内, 石墨结构峰位于 26.6° ^[53]。CS 所处峰位距石墨的 002 峰较远, 说明 CS 石墨化程度较低。经微生物作用后, DA 中 002 峰位向左移动, 煤的石墨化程度降低。DS 中 002 峰位向右移动, 石墨化程度增大。在 *DA. pu* 作用下, L_c 、 L_a 与 M_c 均减小。这表明微生物对煤样结构具有一定的溶解作用, 但是对煤中芳香结构作用规律, 因菌种类别不同而存在差异性。煤中 γ 峰主要分布于 $13^\circ\sim 16^\circ$ 内^[54], 经 *DA. pu* 与 *DS. pe* 作用后, γ 峰的宽度及高度减小, 说明 *DA. pu* 与 *DS. pe* 对煤中脂肪烃侧链和脂环结构具有破坏能力。

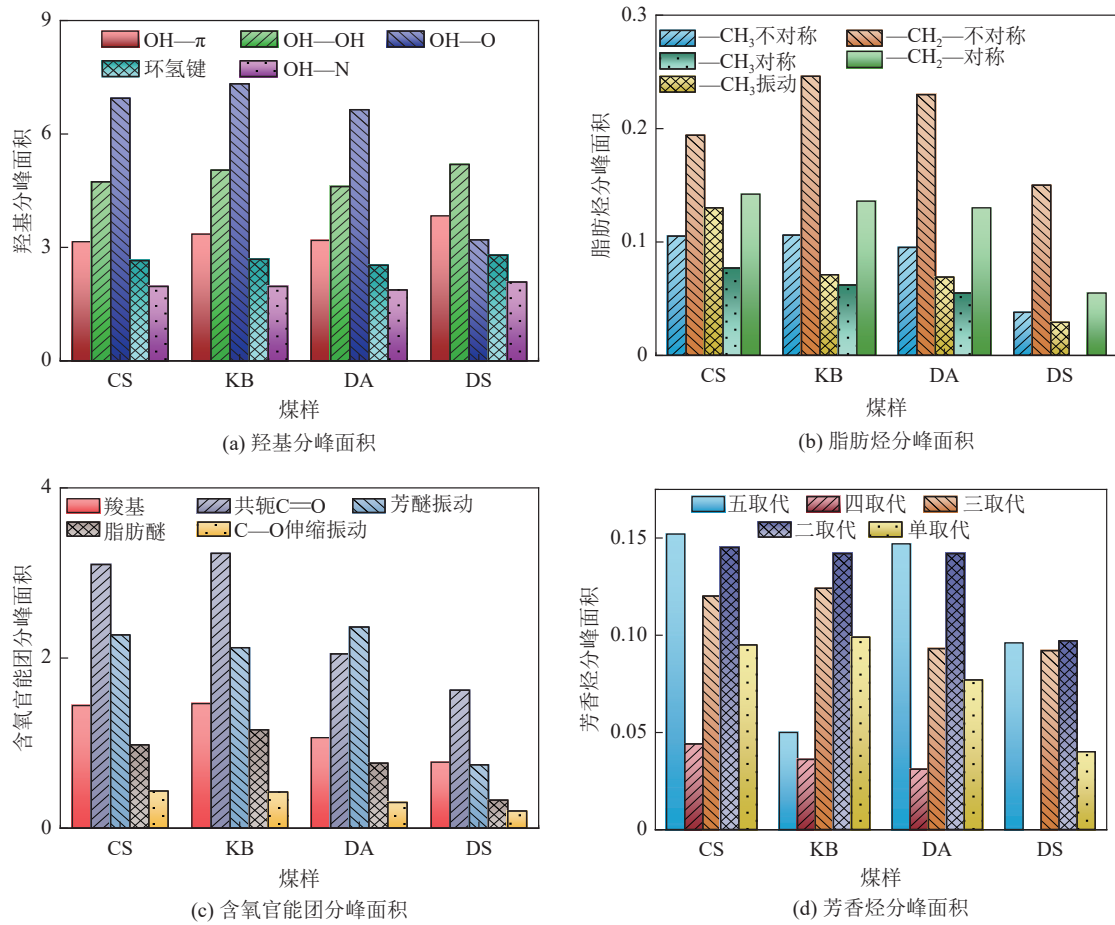


图 4 煤中官能团特征峰面积

Fig.4 Characteristic peak areas of functional groups in coal

表 2 煤分子中活性官能团特征谱峰

Table 2 Characteristic peaks of active functional groups in coal molecules

吸收峰类型	谱峰位置/cm ⁻¹	官能团	归属
羟基	3 630~3 613	—OH	分子内氢键
	3 400~3 240	C—OH	醇、酚羟基或氨基分子间缔合氢键
脂肪烃	2 975~2 950	—CH ₃	甲基不饱和伸缩振动
	2 940~2 880	—CH ₂	亚甲基不对称伸缩振动
	2 880~2 870	—CH ₃	甲基对称伸缩振动
	2 860~2 850	—CH ₂	亚甲基对称伸缩振动
	1 470~1 430	—CH ₃ —CH ₂ —	甲基、亚甲基剪切振动
	1 380~1 370	—CH ₃	甲基剪切振动
含氧官能团	1 790~1 715	C=O	酯类羰基伸缩振动
	1 715~1 690	—COOH	羧基
	1 340~1 230	Ar—CO	芳香醚
	1 215~1 015	C—O—C	醚键
	1 100~1 000	C—O	醇类C—O的伸缩振动
芳香烃	3 085~3 030	Ar—CH	芳烃伸缩振动
	1 620~1 530	C=C	芳香环中C=C伸缩振动
	900~700	Ar—CH	多种取代芳烃的变形振动

但 DS_{pe} 增大了煤中 L_a 与 P 。由图 6 可知, 煤的 100

峰峰形较低、强度较弱, 这表明煤分子中芳香环缩合程度较差。

2.3 热分析

2.3.1 特征温度及热量变化分析

图 7 为试验所获得 CS 及生物作用煤的 TG-DTG 曲线。根据曲线变化确定出了 5 个特征温度分别为: 临界温度 (T_1)、干裂温度 (T_2)、着火温度 (T_3)、最大热失重速率 (T_4) 与燃尽温度 (T_5) (表 4), 并将煤氧化过程分为以下 4 个阶段: 水分蒸发及气体脱附阶段, 受热分解阶段, 燃烧阶段和燃尽阶段^[55-56]。相比于其他特征温度, DA_{pu} 使煤的 T_1 出现明显延后, 由 66.95 °C 升高至 84.69 °C。在煤自然氧化进程中, T_1 下水分蒸发速率、吸氧速率以及气体脱附速率差值最大。 DS_{pe}

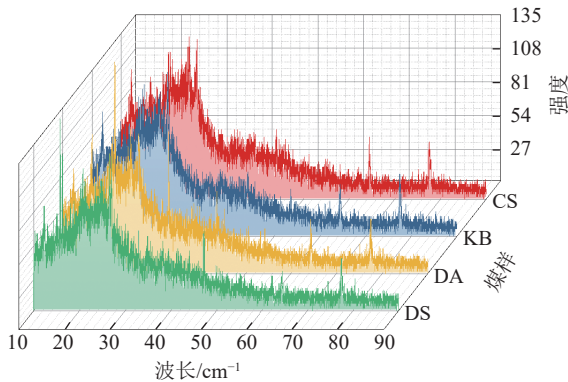


图 5 试验煤的 XRD 谱图

Fig.5 XRD spectrum of experimental coal

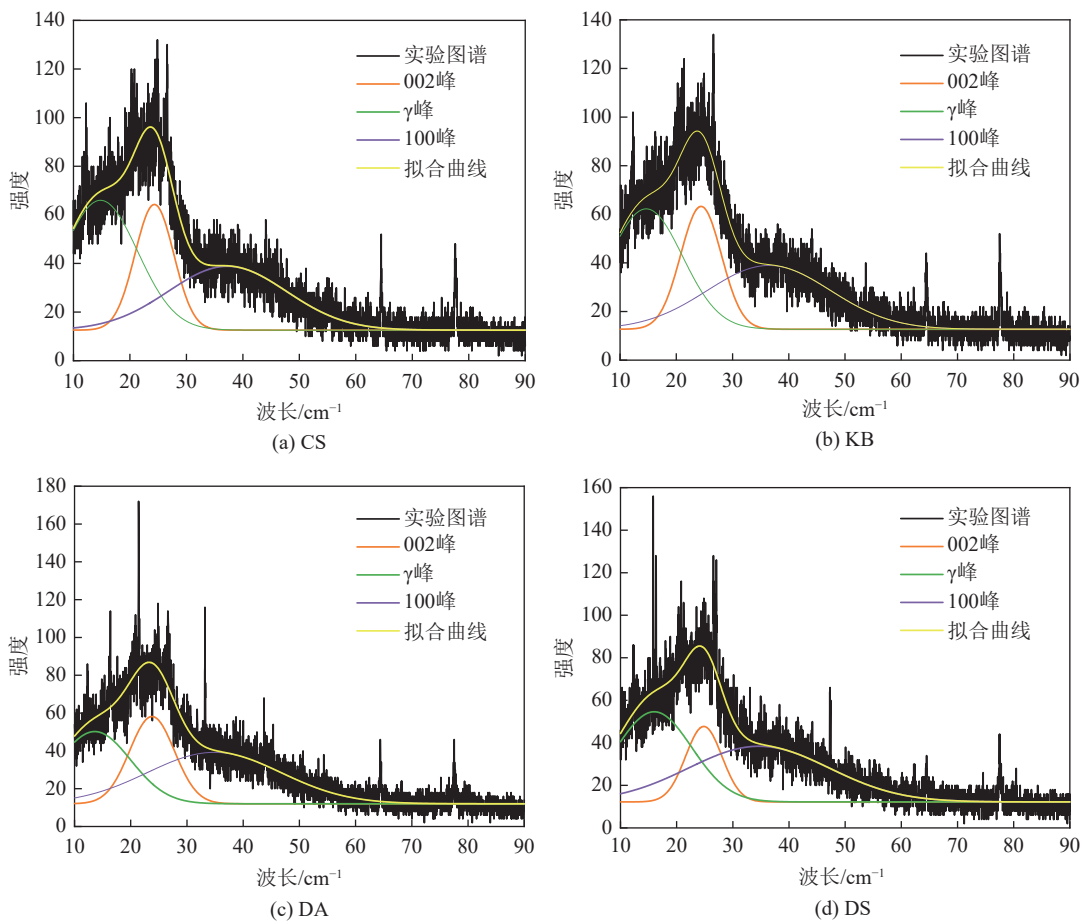


图 6 生物作用煤的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of biogenic coal

表 3 煤样 XRD 微晶结构特征参数

Table 3 XRD microcrystalline structure characteristic parameters of coal samples

煤样	d_{002}/nm	d_{100}/nm	L_c/nm	L_a/nm	M_c/nm	$P/\%$
CS	3.66	2.41	12.20	28.22	3.15	51.49
KB	3.65	2.46	12.32	20.44	3.39	52.93
DA	3.74	2.57	3.78	12.55	1.02	38.09
DS	3.58	2.59	4.36	31.93	1.23	63.17

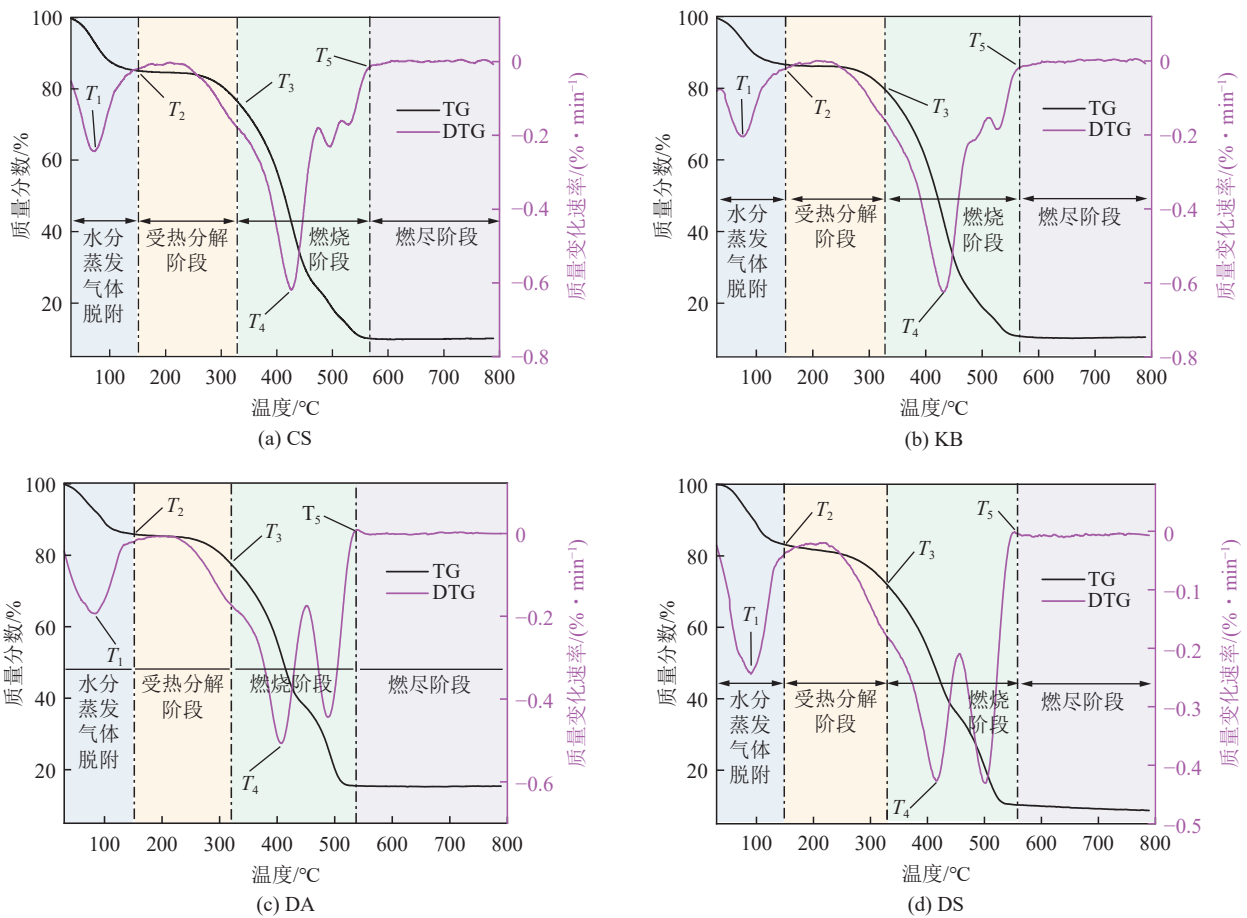


图 7 试验煤样的 TG-DTG 曲线

Fig.7 TG-DTG curve of experimental coal samples

表 4 试验煤样的特征温度

Table 4 Characteristic temperature of experimental coals

煤样	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
CS	66.95	155.89	323.69	422.76	564.12
KB	69.02	153.74	325.19	425.89	564.76
DA	84.69	147.29	323.65	408.12	552.73
DS	89.89	159.26	328.21	416.46	558.24

pe 的 T_1 、 T_2 与 T_3 均出现升高, 但 T_1 的增幅最为显著, 与 CS 相差 22.94 °C。而 KB 的 T_1 为 69.02 °C, 与 CS 未有明显差距。由此可知, DA. pu 与 DS. pe 对煤中 T_1 影响最大。可能是因为微生物降低了煤中的羟基及含氧官能团面积比例, 减少了在反应初期能够参与物化吸附以及少量化学反应的活性官能团, 延缓了煤样反应进程^[57]。

2.3.2 氧化动力学分析

在煤自燃过程中, 燃烧阶段的煤氧反应最为剧烈, 反应速率变化极为显著的时期。通过 KAS 法将 $\ln \beta/T^2$ 对 $1/T$ 作线性拟合 (其中, β 为升温速率; T 为温度), 分析燃烧阶段活化能变化, 直观评估微生物对煤燃烧性

能的影响。原煤和生物作用煤在燃烧阶段的活化能结果见表 5。拟合结果如图 8 所示。

CS 的 E_{max} 为 59 440.69 J/mol, E_{min} 为 37 031.63 J/mol, E 为 47 390.88 J/mol。经 DA. pu 作用后, 煤样的 E_{max} 为 66 897.65 J/mol, E_{min} 为 39 290.43 J/mol, E 为 51 819.29 J/mol。活化能最大值及最小值均出现增大, 平均活化能增大了 4 428.11 J/mol。但 DS. pe 却使 E 出现显著降低, 由 47 390.88 J/mol 减小至 39 323.09 J/mol。这说明 DA. pu 增大了煤在燃烧阶段

表 5 煤样在燃烧阶段化的活化能

Table 5 Activation energy of coal in combustion stages

煤样	Kissinger-Akahira-Sunose		
	E_{max}	E_{min}	E
CS	59 440.69	37 031.63	47 390.88
KB	62 131.16	27 127.48	41 403.88
DA	66 897.65	39 290.43	51 819.29
DS	61 316.74	23 660.23	39 323.09

注: E_{max} 为活化能的最大值; E_{min} 为活化能的最小值; E 为活化能的平均值。

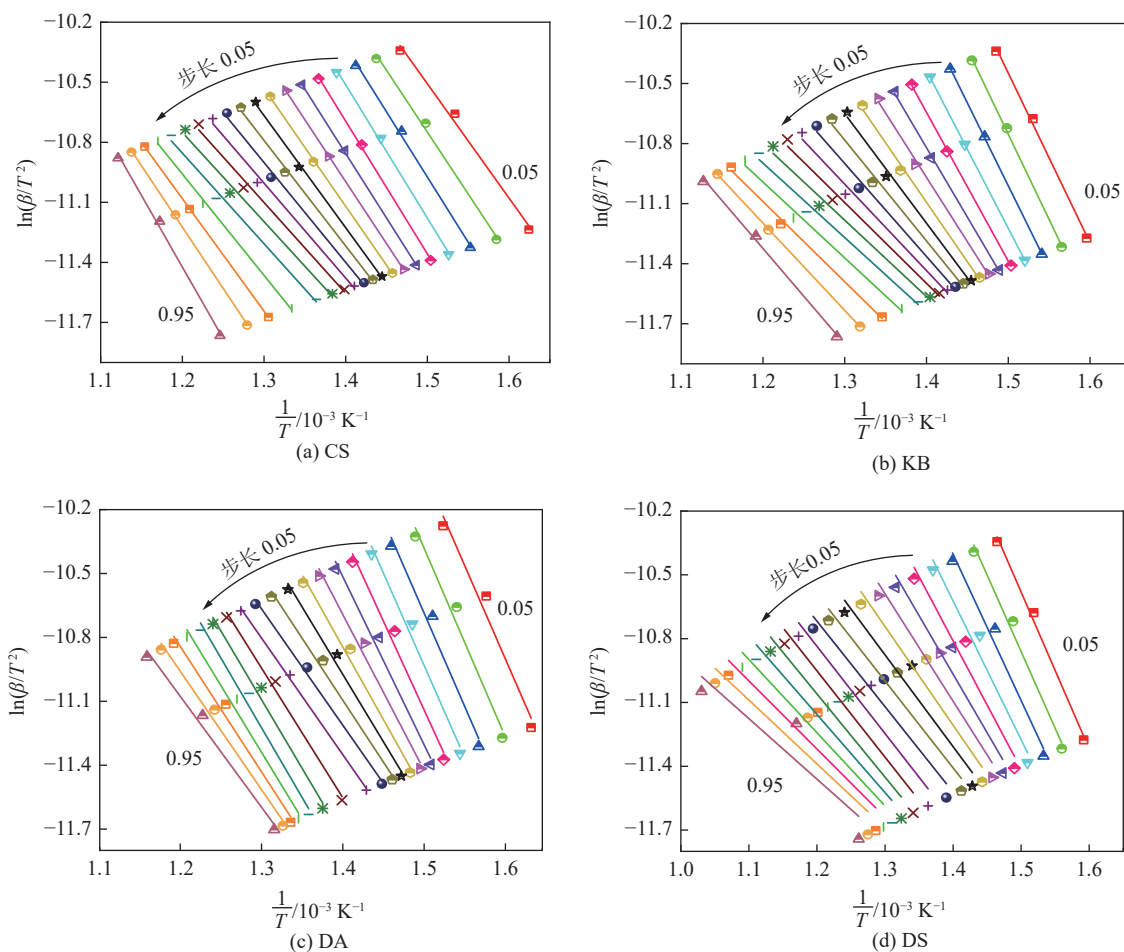


图 8 试验煤样的动力学拟合结果

Fig.8 Kinetic fitting results of experimental coal samples

所需的反应能量,使反应进行的难度增大,抑制了煤自燃的发生。这可能是因为 DA. pu 降解或溶解了煤分子结构中较为活跃的羟基、含氧官能团等,使参与反应的活性化学结构数量减少,导致煤参与反应的活跃度减弱,释放出的热量减少,导致煤体所积聚的热量不足以支撑后续反应强烈进行,从而延缓了煤自燃

发生^[58-59]。

CS 机理函数的积分方程中 $\ln[G(\alpha)/T_2]$ 、微分方程中 $\ln[(d(\alpha)/d(T))/T^2]$ 分别与 $1/T$ 做动力学拟合,结果如图 9 所示(其中, $G(\alpha)$ 为积分; $f(\alpha)$ 为微分; α 为转化率)。CS 在燃烧阶段最为符合方程是: A-E 方程,反应级数 $n=2$ 。KB 的最优方程均为 A-E 方程, $n=2$ 。根据

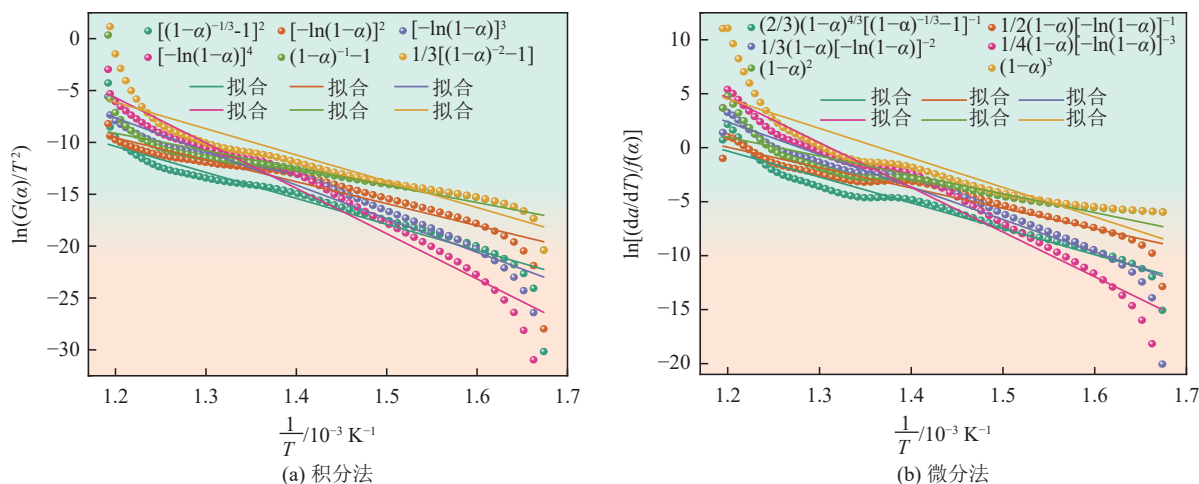


图 9 原煤的机理函数拟合关系

Fig.9 Fitting relationship of mechanism function of CS

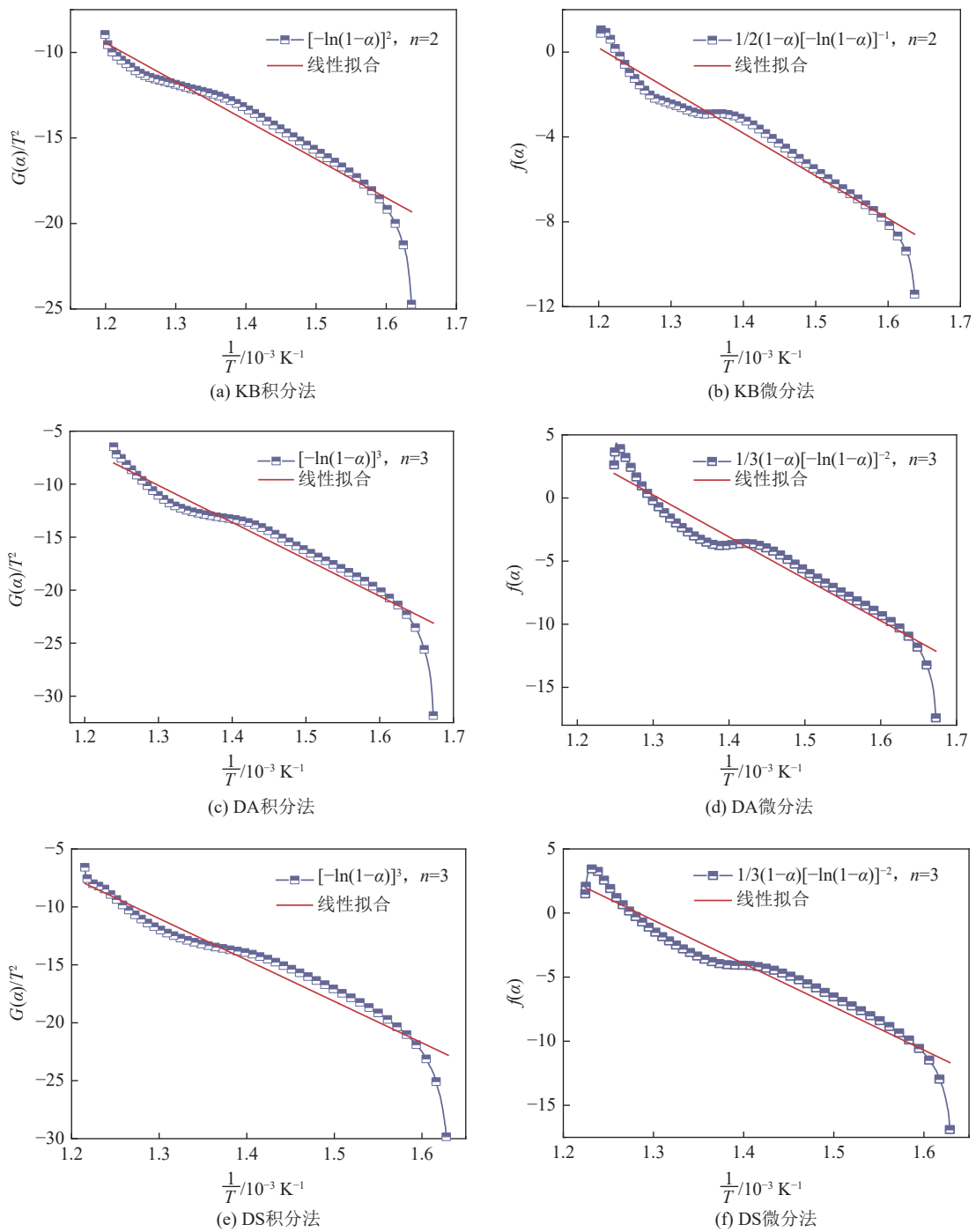


图 10 煤的机理函数拟合结果

Fig.10 Fitting results of the mechanism function of coal

同样的方法确定了生物作用煤的最概然机理函数, 拟合结果如图 10 所示。表 6 为煤样在氧化燃烧阶段的最概然反应机理函数。在 DA. pu 与 DS. pe 作用下, 煤在燃烧阶段的最佳反应机理模型未发生改变仍为 A-E 方程, 但反应级数发生了变化, 由 n=2 改变成为了 n=3。这可能是因为 DA. pu 与 DS. pe 对煤中的分子及晶体结构造成了一定程度的破坏, 导致煤在经历燃烧阶段的反应路径及进程发生改变, 从而影响了机理函数的反应级数。

表 6 煤样在氧化燃烧阶段的最概然反应机理函数
Table 6 Most probable reaction mechanism functions for coals in the oxidative combustion stage

煤样	函数	机理	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$
CS	A-E	n=2	$[-\ln(1-\alpha)]^2$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
KB	A-E	n=2	$[-\ln(1-\alpha)]^2$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
DA	A-E	n=3	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	$(1/3)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$
DS	A-E	n=3	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	$(1/3)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$

2.4 微生物对煤氧化特性影响机理分析

煤自燃发生的主要原因是热量的产生和积聚,而热量的来源主要是煤中活性官能团的氧化放热^[60-61]。根据诸多学者对微生物作用煤中化学结构的机理研究分析^[62-64],结合试验所用煤样为褐煤,含有木质素的基本情况分析,微生物作用过程中极大可能分泌出漆酶等,使煤中芳香族和长链脂肪结构发生分解^[65],从而减少了活性基团数量,降低了煤的反应活性。但不同微生物对煤氧化反应的作用效果存在差异性,这

可能是因为微生物自身决定了对煤作用机制及对分子结构作用位点的选择不同。部分微生物在代谢过程中会生成对煤中的化学结构具有氧化还原作用的代谢产物^[66-67]。如有机酸能够络合或溶解煤中一些矿物质,也可与煤中含氧官能团发生反应,改变其化学性质。这些代谢产物通过改变煤的氧化反应位点,改变煤分子的氧化还原特性。因此,微生物自身代谢活动的巨大不同,会导致其在抑制煤的氧化特性上产生显著差异。微生物对煤的作用机理如图 11 所示。

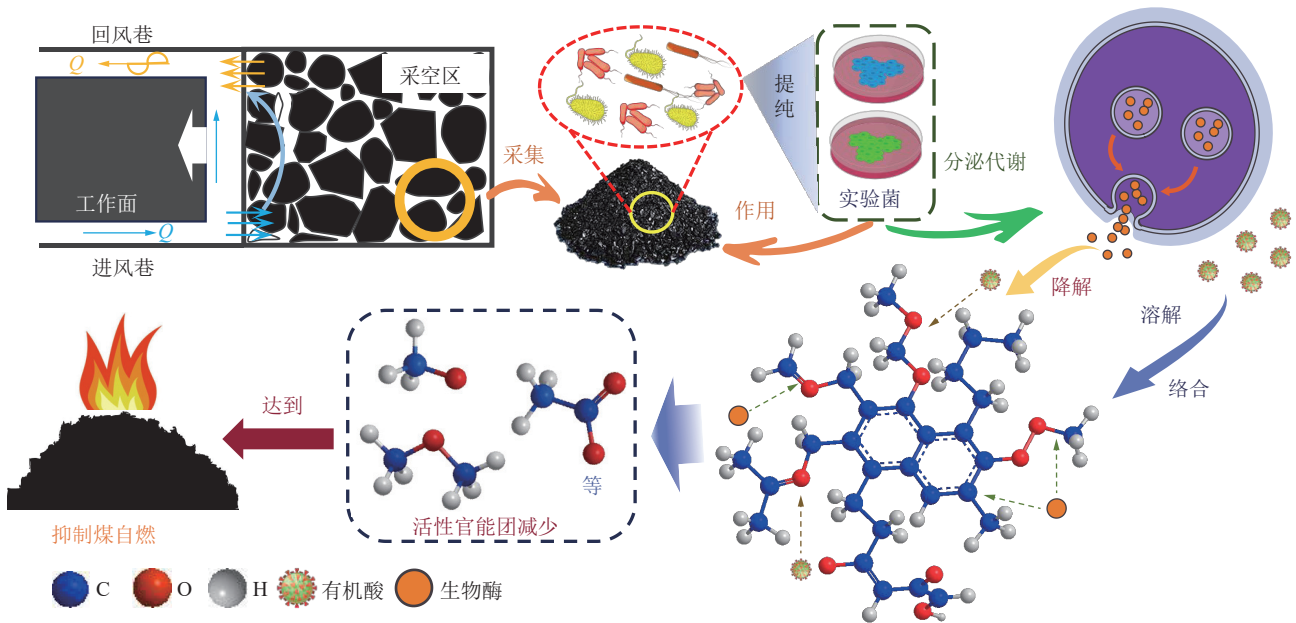


图 11 微生物对煤结构的作用机理

Fig.11 Mechanism of action of microorganisms on coal structure

3 结 论

1) *DA. pu* 与 *DS. pe* 均降低了煤中含氧官能团面积比例。其中, *DA. pu* 使羟基峰面积减少至 18.83。*DS. pe* 改变了羟基中 OH—O 键主导地位。*DS. pe* 对脂肪烃作用能力更为突出, —CH₃ 不对称振动峰的降低率达到了 63.81%。*DA. Pu* 对芳香烃影响较小, *DS. pe* 却使四取代烃面积降为 0。

2) *DA. pu* 与 *DS. pe* 对 100 峰的位置及高度影响极小。*DA. pu* 降低了煤的石墨化程度,但 *DA. pu* 与 *DS. pe* 将 *L_c* 和 *M_c* 呈现出不同的降低趋势。*DA. pu* 作用使 *M_c* 的减小率达到了 67.62%。但 *DS. pe* 增大了 *L_a* 与 *P*。

3) *DA. pu* 与 *DS. pe* 使特征温度 *T₁* 出现大幅增大。延缓了煤在反应初期的进程。使用 KAS 法对煤燃烧阶段的活化能进行计算与分析后,发现相比于 *DS. pe*, *DA. pu* 对活化能影响更为突出,使平均活化能增大至 51 819.29 J/mol,延缓了煤在燃烧阶段的反应过程。

DA. pu 与 *DS. pe* 未能改变煤的反应机理函数,但反应级数由 $n=2$ 变成了 $n=3$ 。

参考文献(References):

- [1] PAN R K, LI C, CHAO J K, et al. Thermal properties and micro-structural evolution of coal spontaneous combustion[J]. *Energy*, 2023, 262: 125400.
- [2] 邓军, 王津睿, 任帅京, 等. 采空区煤自燃高温点识别与探测技术研究及展望[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(2): 885-901.
DENG Jun, WANG Jinrui, REN Shuaijing, et al. Identification and detection technology for high-temperature spontaneous combustion points in goaf areas[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(2): 885-901.
- [3] 武强, 刘宏磊, 曾一凡, 等. 我国绿色矿山建设现状与存在问题及对策建议[J]. *绿色矿山*, 2023(1): 25-32.
WU Qiang, LIU Honglei, ZENG Yifan, et al. Situation, challenges, and proposed strategies for green mine construction in China[J]. *Journal of Green Mine*, 2023(1): 25-32.
- [4] 范雅慧, 刘英, 衡文静, 等. 基于遥感生态指数的神东矿区 1990—2022 年煤炭开采对生态环境的影响分析[J]. *绿色矿山*, 2024, 2(1): 41-53.

- FAN Yahui, LIU Ying, HENG Wenjing, et al. Impact analysis of coal mining on ecological environment in Shendong Mining area from 1990 to 2022 based on RSEI[J]. *Journal of Mine*, 2024, 2(1): 41–53.
- [5] YI X, ZHANG M, DENG J, 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: 1378–1389.
- [6] YAN H W, NIE B S, KONG F B, et al. Experimental investigation of coal particle size on the kinetic properties of coal oxidation and spontaneous combustion limit parameters[J]. *Energy*, 2023, 270: 126890.
- [7] 张园勃, 张玉涛, 邓军, 等. 贫氧作用下煤氧化放热关键基团演变特征及其热效应研究[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(10): 1–13.
ZHANG Yuanbo, ZHANG Yutao, DENG Jun, et al. Study on the evolution characteristics of key groups of coal oxidation exotherm and their thermal effects under oxygen-depleted condition[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(10): 1–13.
- [8] LI J H, LI Z H, YANG Y L, et al. Laboratory study on the inhibitory effect of free radical scavenger on coal spontaneous combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 171: 350–360.
- [9] 郭庆, 任万兴, 陆伟, 等. 回采工作面煤自燃气体演化规律及危险区域划分[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(S2): 647–656.
GUO Qing, REN Wanxing, LU Wei, et al. Spontaneous combustion gas evolution law and dangerous zone division of coal in stope face[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(S2): 647–656.
- [10] XU D X, ZHANG L J, HE W J, et al. The generation mechanism of CO and CO₂ in coal spontaneous combustion by mathematical statistical and other methods[J]. *Fuel*, 2023, 350: 128747.
- [11] PAN R K, ZHANG T, CHAO J K, et al. Study on thermal effects and gases derivation of spontaneous combustion of gas-containing coal[J]. *Fuel*, 2023, 354: 129336.
- [12] 徐宇, 李孜军, 翟小伟, 等. 开采过程中采空区煤自燃与瓦斯复合致灾隐患区域研究[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(S2): 585–592.
XU Yu, LI Zijun, ZHAI Xiaowei, et al. Potential coupled hazard zone of coal spontaneous combustion and gas in goaf under mining condition[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(S2): 585–592.
- [13] ZHU B K, DONG X S, FAN Y P, et al. Investigation on pyrolysis mechanism and emission characteristics of CO₂, NO_x and SO₂ during co-pyrolysis of coal gangue and sodium alginate/sodium carboxymethylcellulose/chitosan/guar gum[J]. *Fuel*, 2024, 356: 129600.
- [14] 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 International*, 2017, 24(30): 23453–23470.
- [15] LU W, CAO H M, SUN X L, et al. A review on the types, performance and environmental protection of filling & plugging materials for prevention and control of coal spontaneous combustion in China[J]. *Combustion Science and Technology*, 2024, 196(14): 2299–2335.
- [16] ZHAI X W, HOU Q Y, LI X T, et al. Effects of oxygen consumption characteristics of goaf on the low oxygen formation mechanism in the working face[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2024, 92: 105442.
- [17] SUN L L, ZHAN M Y, ZHANG C, et al. Experimental study on prevention of spontaneous combustion of coal by ionic surfactant solution injection in coal seam[J]. *Energy*, 2022, 260: 125079.
- [18] ZHAO W B, LIU Y, ZHAO J, et al. Synthesis of a novel composite component inhibitor and its flame retardant effect on coal[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2022, 38: 102368.
- [19] ASARAPALLI S K, PAL B K, BISOYI S K. Assessment of the role of chemical retardants on the spontaneous heating liability of coal[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2024, 41(1): 287–295.
- [20] CAMPBELL J A, STEWART D L, MCCULLOCH M, et al. Biodegradation of coal-related model compounds[J]. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep*, 1988, 33: 514.
- [21] 董宪伟, 李晓茜, 王福生, 等. 密褐褶菌 (*Gloeophyllum trabeum*) 抑制高硫煤自燃特性研究[J/OL]. *煤炭学报*, 1–12. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2024.0388>.
DONG Xianwei, LI Xiaoxi, WANG Fusheng, et al. Investigation on the characteristics of *Gloeophyllum trabeum* to inhibit high sulfur coal spontaneous combustion[J/OL]. *Journal of China Coal Society*, 1–12. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2024.0388>.
- [22] 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.
- [23] DONG H, HU X M, YU A Q, et al. Study on the mechanism of an enteromorpha-based compound inhibitor for inhibiting the spontaneous combustion of coal using *in situ* infrared spectroscopy and thermal analysis kinetics[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2): 109577.
- [24] AHMED M, SMITH J W, GEORGE S C. Effects of biodegradation on Australian Permian coals[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(10): 1311–1322.
- [25] GUO H Y, ZHAO S F, DONG Z W, et al. Clean and efficient utilization of coal combined with corn straw by synergistic biodegradation[J]. *Renewable Energy*, 2020, 161: 701–711.
- [26] MISHRA S, PRADHAN N, PANDA S, et al. Biodegradation of dibenzothiophene and its application in the production of clean coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 152: 325–342.
- [27] ÇELİK P A, AKSOY D Ö, KOCA S, et al. The approach of biodesulfurization for clean coal technologies: A review[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(4): 2115–2132.
- [28] IGBINIGIE E E, AKTINS S, VAN BREUGEL Y, et al. Fungal biodegradation of hard coal by a newly reported isolate, *Neosartorya fischeri*[J]. *Biotechnology Journal*, 2008, 3(11): 1407–1416.
- [29] LIU C X, MA S H, WANG X H, et al. Biodegradation of organic compounds in the coal gangue by *Bacillus* sp. into humic acid[J]. *Biodegradation*, 2023, 34(2): 125–138.
- [30] STEWART D L, THOMAS B L, BEAN R M, et al. Colonization and degradation of oxidized bituminous and lignite coals by fungi[J]. *Journal of Industrial Microbiology*, 1990, 6(1): 53–59.
- [31] HE H, CAO M J, ZHAN D, et al. Preliminary study on the surface modification of lignite and bioflotation by white-rot fungi *hypocrea lixii* AH[J]. *Minerals*, 2023, 13(12): 1492.
- [32] LI H P, MENG F P. Efficiency, mechanism, influencing factors, and

- integrated technology of biodegradation for aromatic compounds by microalgae: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 335: 122248.
- [33] AKIMBEKOV N S, DIGEL I, TASTAMBEK K T, et al. Biotechnology of microorganisms from coal environments: From environmental remediation to energy production[J]. *Biology*, 2022, 11(9): 1306.
- [34] YI X, ZHANG M, DENG J, et al. Study on the effect of domesticated *Escherichia coli* on desulphurisation and spontaneous combustion oxidation characteristics of coals with varying sulphur contents[J]. *Fuel*, 2025, 381: 133552.
- [35] YI X, WANG X, GAO J X, et al. Effect on the oxidation characteristic at lignite of two types of endogenous microorganisms from coal[J]. *Fuel*, 2024, 360: 130592.
- [36] HADI S N, WIDIYAWATI I, FAUZI A, et al. Identification of potential biofertilizer and bioremediator bacteria from upland soil based on 16s rDNA sequence analysis[J]. *Planta Tropika*, 2023, 11(2): 133–140.
- [37] 张双斌, 赵树峰, 郭红玉, 等. 风化煤与褐煤转化生物甲烷的差异性分析[J]. *煤炭科学技术*, 2024, 52(3): 291–299.
ZHANG Shuangbin, ZHAO Shufeng, GUO Hongyu, et al. Analysis of the difference between weathered coal and lignite in the conversion of biomethane[J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(3): 291–299.
- [38] 李建涛, 刘向荣, 杨杰, 等. 黄孢原毛平革菌降解光氧化褐煤的过程特性[J]. *化学与生物工程*, 2021, 38(9): 15–18, 61.
LI Jiantao, LIU Xiangrong, YANG Jie, et al. Process characteristics of photooxidation lignite degraded by *Phanerochaete chrysosporium*[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2021, 38(9): 15–18, 61.
- [39] 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.
- [40] 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.
CUI Xin, YAN Huang, ZHAO Peitao. A review on the model construction and analytical methods of coal molecular structure[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2019, 48(4): 704–717.
- [41] 唐一博, 李云飞, 薛生, 等. 长期水浸对不同烟煤自燃参数与微观特性影响的试验研究[J]. *煤炭学报*, 2017, 42(10): 2642–2648.
TANG Yibo, LI Yunfei, XUE Sheng, et al. Experimental investigation of long-term water immersion effect on spontaneous combustion parameters and microscopic characteristics of bituminous[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(10): 2642–2648.
- [42] 胡相明, 王凯, 薛迪, 等. 防治煤自燃的高堆积固化泡沫的制备及应用[J]. *煤炭科学技术*, 2024, 52(2): 159–170.
HU Xiangming, WANG Kai, XUE Di, et al. Preparation and application of high accumulation solidified foam for preventing coal spontaneous combustion[J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(2): 159–170.
- [43] 李珍宝, 王凤双, 魏高明, 等. 液态 CO₂ 溶浸无烟煤的氧化动力学特征[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(S1): 330–335.
LI Zhenbao, WANG Fengshuang, WEI Gaoming, et al. Oxidation-reaction and kinetics of anthracite infiltrated by liquid CO₂[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(S1): 330–335.
- [44] LU W, LI J H, LI J L, et al. Oxidative kinetic characteristics of dried soaked coal and its related spontaneous combustion mechanism[J]. *Fuel*, 2021, 305: 121626.
- [45] WANG Q H, LU X Y, MA C, et al. Comparative study of the kinetic characteristics of coal spontaneous combustion[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(10): 4463–4476.
- [46] 肖旸, 叶星星, 刘昆华, 等. 二次氧化煤自燃过程关键官能团的转变规律[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(S2): 989–1000.
XIAO Yang, YE Xingxing, LIU Kunhua, et al. Transformation law of key functional groups in the process of coal secondary oxidation[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(S2): 989–1000.
- [47] LIU H, LI Z H, MIAO G D, et al. Insight into the chemical reaction process of coal during the spontaneous combustion latency[J]. *Energy*, 2023, 263: 125823.
- [48] CAI J W, YANG S Q, HU X C, et al. Forecast of coal spontaneous combustion based on the variations of functional groups and microcrystalline structure during low-temperature oxidation[J]. *Fuel*, 2019, 253: 339–348.
- [49] ZHANG L J, HAN Y J, XU D X, et al. Study on the reaction path of CH₃ and-CHO functional groups during coal spontaneous combustion: Quantum chemistry and experimental research[J]. *Energies*, 2022, 15(13): 4891.
- [50] YAN L R, GONG K Y, GUO H G, et al. Biogenic methane production from lignite in cube: Comparison of the inner and outer part of coal[J]. *Fuel*, 2023, 346: 128370.
- [51] FENG X, ZHANG P P, ZHANG Z Z, et al. The effect of organics transformation and migration on pore structure of bituminous coal and lignite during biomethane production[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, 30(34): 82834–82850.
- [52] ONIFADE M, GENC B, WAGNER N. Influence of organic and inorganic properties of coal-shale on spontaneous combustion liability[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2019, 29(6): 851–857.
- [53] LI B, WANG J H, BI M S, et al. Experimental study of thermophysical properties of coal gangue at initial stage of spontaneous combustion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123251.
- [54] HE Y J, DENG J, ZHAI X W, et al. Experimental investigation of the macroscopic characteristic parameters and microstructure of water-soaked coal during low-temperature oxidation[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(17): 9711–9723.
- [55] 张玉涛, 史学强, 李亚清, 等. 环保型煤自燃阻化剂的阻化特性及机理研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2018, 47(6): 1224–1232.
ZHANG Yutao, SHI Xueqiang, LI Yaqing, et al. Mechanism and inhibiting effects of environmental-friendly inhibitor on coal spontaneous combustion[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2018, 47(6): 1224–1232.

- [56] 贾海林, 崔博, 焦振营, 等. 基于 TG/DSC/MS 技术的煤氧复合全过程及气体产物研究[J]. 煤炭学报, 2022, 47(10): 3704–3714.
JIA Hailin, CUI Bo, JIAO Zhenying, et al. Study on the whole process and gas products of coal-oxygen complex reaction based on TG/DSC/MS technology[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(10): 3704–3714.
- [57] YIN S H, WU A X, LIU J Z, et al. An experimental study of pyrite bio-leaching as a way to control spontaneous combustion[J]. *Mining Science and Technology (China)*, 2011, 21(4): 513–517.
- [58] MENG X L, SUN J L, CHU R Z, et al. Effect of active functional groups in coal on the release behavior of small molecule gases during low-temperature oxidation[J]. *Energy*, 2023, 273: 127290.
- [59] ZHANG L L, WEN C C, LI S L, et al. Evolution and oxidation properties of the functional groups of coals after water immersion and air drying[J]. *Energy*, 2024, 288: 129709.
- [60] ZHAO J Y, ZHANG Y L, SONG J J, et al. Microstructure of coal spontaneous combustion in low-oxygen atmospheres at characteristic temperatures[J]. *Fuel*, 2022, 309: 122132.
- [61] LI J L, LU W, LI J H, et al. Thermodynamics of oxygen-containing intermediates and their role in coal spontaneous combustion[J]. *Energy*, 2022, 260: 124989.
- [62] SEKHOHOLA L M, IGBINIGIE E E, KEITH COWAN A. Biological degradation and solubilisation of coal[J]. *Biodegradation*, 2013, 24(3): 305–318.
- [63] FAKOUSSA R M, HOFRICHTER M. Biotechnology and microbiology of coal degradation[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 52(1): 25–40.
- [64] GIBSON D T. Microbial degradation of aromatic compounds[J]. *Science*, 1968, 161(3846): 1093–1097.
- [65] VINSON D S, BLAIR N E, MARTINI A M, et al. Microbial methane from *in situ* biodegradation of coal and shale: A review and reevaluation of hydrogen and carbon isotope signatures[J]. *Chemical Geology*, 2017, 453: 128–145.
- [66] KOZHAKHMETOVA M, AKIMBEKOV N, DIGEL I, et al. Evaluating the low-rank coal degradation efficiency bioaugmented with activated sludge[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 14827.
- [67] LI B, GUO H Y, CHEN Z H, et al. Metabolism mechanisms of biogenic methane production by synergistic biodegradation of lignite and guar gum[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 946: 174085.