

国家自然科学基金青年基金项目 (51304073, 51304071)

国家自然科学基金煤炭联合基金项目 (U1361205)

中国博

目 (2017M612396, 2017M612397)

离子液体对煤结构及 氧化燃烧性质的影响

王兰云 ○ 著

中国矿业大学出版社

年基金项目(51304073,51304071)

炭联合基金项目(U1361205)

中国博士后科学基金面上项目(2017M612396,2017M612397)

离子液体对煤结构及氧化 燃烧性质的影响

王兰云 著

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书利用离子液体来破坏煤中活性基团,从煤的微观结构和宏观放热特性两方面,就离子液体对煤氧化燃烧性质的影响进行了系统研究。主要包括:离子液体的结构及其溶解性质、红外光谱实验研究离子液体对煤中官能团的影响、热分析实验研究离子液体对煤氧化放热特性的影响、密度泛函法研究离子液体与煤相互作用机理。所述研究内容具前瞻性、先进性和实用性。

本书可供从事安全工程及相关的科研与工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

离子液体对煤结构及氧化燃烧性质的影响/王兰云著.

—徐州:中国矿业大学出版社,2017.8

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3645 - 6

I. ①离… II. ①王… III. ①离子—液体—影响—煤
—燃烧—研究 IV. ①TQ534

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 187596 号

书 名 离子液体对煤结构及氧化燃烧性质的影响

著 者 王兰云

责任编辑 王美柱

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 7.25 字数 155 千字

版次印次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



前 言

煤与氧接触过程中,其中的非芳香结构如桥键、侧链等首先被破坏;环烷烃和杂环类化学性质较为稳定,不易在常温常压条件下与空气中的氧发生反应;缩合芳香环结构性质最稳定,需要在高温条件下才能分解。在煤化学领域,常需要利用溶剂溶胀溶解煤以改变煤的物理化学性质,如煤气化、液化、萃取、洁净燃烧等研究领域。

一般在常温常压下进行的有机溶剂溶解煤实验不会导致煤中共价键的断裂,仅破坏煤中的诸如氢键和 π - π 相互作用等分子间作用力。煤中大相对分子质量、高缩合程度的成分在溶剂中难溶。常用的有机溶剂挥发性较高,对环境污染较大,因而煤净化、液化、气化研究领域都在积极寻找低挥发的无毒绿色替代溶剂。

离子液体通常是由有机阳离子和无机阴离子组成,在室温或室温附近温度下呈液态的盐。国内外不少学者认为离子液体对气体、有机物及聚合物都有较好的溶解能力,且具有选择性。煤主体结构为有机大分子聚合物,从理论上分析离子液体对煤应该具有一定的溶解溶胀能力,进而影响到煤的氧化燃烧、热解等过程。离子液体与煤的作用力程度与煤的结构、咪唑环上的取代链以及阴离子性质有关,离子液体对煤的某些特殊性质的改变还需要进行深入研究和探讨。

本书以煤的易氧化官能团为破坏对象,采用离子液体来破坏煤的结构,影响煤的氧化燃烧进程。通过实验测试各种离子液体处理前后煤中官能团变化;考察离子液体处理煤的氧化放热过程,分析不同离子液体对煤微观结构和宏观放热性质的影响;采用密度泛函理论(DFT)计算离子液体的电子结构,分析其活性位,据此揭示离子液体-煤之间的相互作用机理,为设计出能够抑制煤自燃的离子液体提供实验及理论依据,并为离子液体应用于煤液化、气化等研究领域提供理论参考。

本书共6章,第1章介绍了煤结构中活性基团在氧化过程中的作用以及有机溶剂用于煤溶解的研究现状;第2章详细介绍了离子液体对气体、有机物的溶解特性,并利用电子显微镜对煤在离子液体中的分散进行了观察;第3章采用红外光谱仪测试了离子液体处理前后煤结构的变化,分析离子液体对煤中官能团

的影响,提出了离子液体溶解煤的“瞬时配合物”模型;第4章利用热分析仪对离子液体处理前后煤氧化放热特性进行了实验研究,分析了不同结构特征离子液体对煤放热速率、失重速率以及活化能的影响,并对离子液体影响煤交联反应的过程进行了阐述;第5章对煤、离子液体单体系以及煤-离子液体二元体系进行了量子化学计算,揭示了离子液体与煤之间的微观作用机理。

本书的研究得到了国家自然科学基金青年基金项目“离子液体溶解甲烷机理及影响因素研究(51304073)”和“煤田火区煤岩裂隙发育与火区扩散的耦合规律及机理研究(51304071)”,国家自然科学基金煤炭联合基金项目“浅埋藏近距离煤层群开采煤炭自燃防治理论与技术基础(U1361205)”,中国博士后科学基金面上项目“金属络合类离子液体吸收分离 CO_2/CH_4 实验及机理(2017M612396)”和“煤田火区裂隙岩体中煤层燃烧热动力学特性(2017M612397)”等资助,在此表示衷心的感谢!

本书是在笔者博士论文基础上形成的,离不开博士生导师蒋曙光教授的悉心指导。蒋老师严谨的治学态度、渊博的学识、敏锐的洞察力、周密的思维方式、严谨的科研作风深深影响着笔者,在此向蒋老师表示深深的感谢和敬意!

受笔者水平所限,书中难免有不足之处,敬请读者予以斧正!

著 者

2017年5月于河南理工大学

变量注释表

e	电子基本电荷量, C
h	普朗克常数, $J \cdot s$
m	电子质量, kg
r	两个电子之间的距离, m
ρ	电荷密度, C/cm^3
E_d	电子体系的能量, J
E_{xc}	密度为 ρ 的相互作用电子体系的交换关联能, J
T_k	电子体系的动能, J
T_{k0}	在电荷密度 ρ 下无相互作用电子体系的动能, J
V	电子体系的外部势, V
V_H	电子的直接库仑相互作用势, V
V_c	电子作用引起的库仑势, V
V_{ee}	电子间相互作用势, V
V_{xc}	交换关联势, V
V_{eff}	有效定域势, V
V_{xcLDA}	LDA 近似得到的交换关联势, V
V_{xcGGA}	GGA 近似得到的交换关联势, V
ϵ_{xc}	用均匀电子气得到的交换关联能密度, J/cm^3
ϵ_i	能级 i 的能量密度, J/cm^3
Φ	单电子波函数
t	时间, s
A	指前因子
E	活化能, kJ/mol
T	温度, $^{\circ}C$
R	气体常数, $R=8.314 J/(mol \cdot K)$

Q	煤放热量, kJ/kg
dQ/dt	放热速率, mW/mg
ΔH	煤的氧化平均发热量, MJ/kg
$A_b(\nu)$	波数 ν 处的吸光度
$T_r(\nu)$	透射比, %
$K(\nu)$	波数 ν 处的吸光度系数
b	光程长, m
c	样品的浓度, mol/L
AgBF ₄	四氟硼酸银
CS ₂	二硫化碳
DFT	Density Functional Theory, 密度泛函理论
FTIR	傅立叶红外光谱测试
HK	Hohenberg-Kohn
K-M	Kubelke-Munk
NMP	N-甲基-2-吡咯烷酮
STA	同步热分析仪
THF	四氢呋喃
[AOEmim]BF ₄	1-乙酸乙酯基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐
[Aeim]Cl	1-烯丙基-3-乙基咪唑氯盐
[Amim]Cl	1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐
[Amim]BF ₄	1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐
[Amim]HCO ₂	1-烯丙基-3-甲基咪唑甲酸盐
[Bmim]Cl	1-丁基-3-甲基咪唑氯盐
[Bmim]Br	1-丁基-3-甲基咪唑溴盐
[Bmim]AC	1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐
[Bmim]OH	氢氧化 1-丁基-3-甲基咪唑盐
[Bmim]BF ₄	1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐
[Bmim]PF ₆	1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐
[Bmin]BF ₄	1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐
[Bmim]AlCl ₄	1-丁基-3-甲基咪唑四氯化铝盐
[Bmim]Tf ₂ N	1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰)亚胺盐
[Bmim]CF ₃ CO ₂	1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐
[Bmim]C ₃ F ₇ CO ₂	1-丁基-3-甲基咪唑全氟丁酸盐

$[\text{Bmim}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	1-丁基-3-甲基咪唑双三氟化乙基磺酰基亚胺盐
$[\text{Bmim}]\text{OTf}/[\text{Bmim}]\text{CF}_3\text{SO}_3$	1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐
$[\text{C}_n\text{mim}]\text{CF}_3\text{COO}$	1-烷基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐
$[\text{C}_n\text{mim}]\text{CF}_3\text{SO}_3$	1-烷基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐
$[\text{C}_n\text{mim}]\text{PF}_6$	1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐
$[\text{C}_n\text{mim}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	1-烷基-3-甲基咪唑双三氟化乙基磺酰基亚胺盐
$[\text{Dmim}]\text{Cl}$	1,3-二甲基咪唑氯盐
$[(\text{CN})_2\text{N}]^-$	氨基丙二腈离子
$[\text{Dmim}]\text{PF}_6$	1,3-二甲基咪唑六氟磷酸盐
$[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$	硝酸乙基铵
$[\text{Emim}]\text{AlCl}_4$	1-乙基-3-甲基咪唑四氯化铝盐
$[\text{Emim}]\text{BF}_4$	1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐
$[\text{Emim}]\text{PF}_6$	1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐
$[\text{Emim}]\text{HSO}_4$	1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐
$[\text{Emim}]\text{NO}_3$	1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐
$[\text{Emim}]\text{AC}$	1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐
$[\text{Emim}]\text{CF}_3\text{COO}$	1-乙基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐
$[\text{Emim}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	1-乙基-3-甲基咪唑双三氟化乙基磺酰基亚胺盐
$[\text{Emim}]\text{CF}_3\text{SO}_3$	1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐
$[\text{EPy}]\text{BF}_4$	N-乙基吡啶四氟硼酸盐
$[\text{EPy}]\text{BF}_6$	N-乙基吡啶六氟硼酸盐
$[\text{EPy}]\text{PF}_6$	N-乙基吡啶六氟磷酸盐
$[\text{EPy}]\text{Cl}$	氯化 N-乙基吡啶
$[\text{EPy}]\text{Br}$	溴化 N-乙基吡啶
$[\text{HOEmim}]\text{BF}_4$	1-羟乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐
$[\text{HOEmim}]\text{PF}_6$	1-羟乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸
$[\text{Hemim}]\text{Cl}$	1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑氯盐
$[\text{Heeim}]\text{Cl}$	1-(2-羟乙基)-3-乙基咪唑氯盐
$[\text{Hevim}]\text{Cl}$	1-(2-羟乙基)-3-乙烯基咪唑氯盐
$[\text{Hmim}]\text{BF}_4$	N-甲基咪唑四氟硼酸盐
$[\text{Mpmim}]\text{BF}_4$	1-异丁烯基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐
$[(\text{MA})\text{mim}]\text{Cl}$	1-甲基-3-(2-甲基烯丙基)咪唑氯盐
$[(\text{MeO})\text{HPO}_2]^-$	甲基磷酸酯离子

$[(\text{MeO})\text{MePO}_2]^-$	甲基磷酸甲酯离子
$[(\text{MeO})_2\text{PO}_2]^-$	磷酸二甲酯离子
$[\text{NH}_2\text{p-bim}]\text{BF}_4$	1-丁胺-3-丁基咪唑四氟硼酸盐
$[\text{Omim}]\text{BF}_4$	1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐
$[\text{Omim}]\text{PF}_6$	1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐

目 录

1 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 煤自燃防治研究现状	2
1.3 煤氧化过程中的活性结构研究现状	3
1.4 煤在有机溶剂中溶胀行为研究现状	10
1.5 本章小结	13
2 离子液体的结构及其溶解性质	14
2.1 离子液体简介	14
2.2 离子液体的溶解性质	22
2.3 离子液体溶解煤的光学显微镜观察	26
2.4 本章小结	32
3 红外光谱实验研究离子液体对煤中官能团的影响	33
3.1 红外光谱测试原理	33
3.2 原煤和离子液体处理煤中官能团的红外光谱实验	37
3.3 离子液体中阳离子与煤的相互作用	46
3.4 本章小结	50
4 热分析实验研究离子液体对煤氧化放热特性的影响	51
4.1 原煤和离子液体处理煤的热分析实验	51
4.2 原煤与离子液体处理煤氧化放热过程分析	57
4.3 本章小结	73
5 密度泛函法研究离子液体与煤相互作用机理	75
5.1 密度泛函法研究离子液体结构	75
5.2 [Bmim]Cl 离子液体结构的密度泛函计算	81

5.3	[HOEmim]BF ₄ 离子液体结构的密度泛函计算	84
5.4	[HOEmim]BF ₄ 与煤相互作用时的电荷转移	86
5.5	离子液体与煤作用机理分析	88
5.6	本章小结	90
6	结论与展望	91
6.1	主要结论	91
6.2	研究工作展望	93
	参考文献	95

1 绪 论

1.1 概 述

煤炭自燃是煤中易氧化活性基团与空气中的氧气通过物理吸附、化学吸附等方式接触,进而发生氧化反应,同时释放反应热和 CO_2 、 CO 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 等有毒有害气体。当氧化产热速率大于向环境的散热速率,产生热量积聚使得煤体温度缓慢而持续上升,达到煤的临界自热温度后,氧化升温速率快速增加,最后达到煤的着火点温度而引发燃烧;反之,若氧化产热速率小于向环境的散热速率,煤体得不到足够的热量供给,就不会发生自燃^[1]。煤的低温氧化蓄热过程是煤发生自燃的基础。

影响煤自燃的主要因素包括:煤的化学成分、煤的物理性质、煤层的地质条件、开拓开采条件、矿井通风条件。尽管如此,煤炭自燃必须具备以下条件:(1) 煤有自燃倾向性;(2) 煤体呈破碎状态,且有连续供氧;(3) 热量积聚;(4) 上述三个条件持续足够的时间。煤炭自燃大多发生在井下的采空区、煤巷冒顶处和出现裂隙或破碎的煤柱内。在开采过程中,煤体在采动压力的作用下受压而破碎,形成大量漏风通道;在回采过程中,采空区留有大量的浮煤;停采线压差最大,漏风严重,这些都会为煤自燃提供有利的供氧条件。当煤层具有自燃倾向性,且蓄热环境较好时,煤体不断氧化升温,达到着火温度引发燃烧。而我国广泛应用放顶煤技术进行煤炭开采。这种开采方法冒落高度大,采空区遗煤多,漏风严重,导致自然发火频繁。煤炭自燃火灾的火源隐蔽,不易寻找,而救援人员又难以进入采空区或煤柱内灭火,因此火区燃烧持续时间长,有的自燃火区甚至持续数十年、上百年而不熄灭。若采空区密闭不严,有害气体侵入巷道,将严重威胁到井下工作人员生命;若工作面上隅角积聚的瓦斯浓度处于爆炸极限范围内,采空区煤自燃产生的火苗还可能会引发瓦斯爆炸,造成更为严重的灾害。

《煤矿安全生产“十一五”规划》中统计我国大中型煤矿自然发火危险程度严重或较严重(I、II、III和IV级)的占 72.9%;国有重点煤矿中,47.3%的矿井具

有自然发火危险;小煤矿中,85.3%具有自然发火危险。井下采空区煤炭自燃火灾给矿井带来惨重的人员伤亡和巨大的经济损失,严重影响和威胁煤矿安全生产。因此,抑制煤炭自燃,减轻煤自燃造成的危害是井下安全生产的有力保障之一。

1.2 煤自燃防治研究现状

为防止煤炭自燃灾害的发生,矿井的通风系统、开采方法、顶板管理等环节都必须贯彻和符合防火要求,如采用均压调风、封堵防漏风等业已成熟的技术措施。在通风防火不能有效达到预期效果时,煤矿多采用防灭火材料来被动抑制采空区煤体氧化进程。目前,国内采用的主要防灭火材料包括惰气、黄泥浆、阻化剂、高分子凝胶和泡沫材料等^[1-6]。统计 2008~2010 年的煤矿火灾事故,有伤亡报道的仅有四起,包括电缆着火和炸药自燃,而采空区煤自燃引起的人员死亡事故为零。这是煤矿重视采空区防治煤自燃的成果。但通过长期的现场应用和效果观察,这些防灭火材料也已经显示出种种局限和不足。

注惰气防火时 N_2 易随漏风扩散,无法保证足够多的惰性气体长时间地滞留在所注区域内,防灭火效果较差。由于 CO_2 相对分子质量比空气大,具有抑爆性强、吸附阻燃等特点,成为目前广泛使用的灭火剂之一。该技术可在一定区域形成 CO_2 惰化气层, CO_2 密度大,易沉积在底部,对低位火源具有较好的控制作用,并能压挤出有害气体以控制火区灾情。国外学者 Ann. G. Kim^[7] 利用 $-180\text{ }^\circ\text{C}$ 的液氮中混合固体 CO_2 颗粒的浆体注入高温区,起到阻燃降温的作用。该方法虽然效果显著,但是浆体制造要求较高,需长期注入,因此并未广泛应用于煤矿。灌浆方法易在采空区形成“拉沟现象”,即所灌浆液在流动过程中易形成沟渠,无法充分全面覆盖采空区浮煤,且无法覆盖高处浮煤。再者,目前还没有准确的方法定位采空区高温点,因此浆液更加难以发挥作用,注凝胶同样存在这样的技术难题。

目前国内外使用的阻化剂大致有:吸水盐类阻化剂(如氯化钙、氯化镁、岩盐)、石灰水、水玻璃、亚磷酸脂等。从目前在煤矿的应用结果来看,氯化钙($CaCl_2$)、氯化镁($MgCl_2$)、氯化铵(NH_4Cl)、氯化钠($NaCl$)、三氯化铝($AlCl_3$)等氯化物对褐煤、长焰煤和气煤有较好的阻化效果;而水玻璃 $xNa_2O \cdot ySiO_2$ 对高硫煤阻化效果最佳, $Ca(OH)_2$ 次之。这些阻化剂中一般含有能够有效阻断煤氧复合自由基链式反应的氯离子 Cl^- 。另外,阻化剂能够形成液膜覆盖在煤表面隔绝氧气,但是这样的无机盐类液膜容易干固破裂,阻化剂有可能变成催化剂,加速煤氧化反应^[8,9]。D. K. Zhang 和 W. S. Watanabe^[10] 通过实验对多种无机

物影响煤低温氧化效果进行了比较,发现醋酸镁是抑制氧化最好的无机物,而碳酸钠 Na_2CO_3 、碳酸钾 K_2CO_3 、碳酸钙 CaCO_3 、氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、醋酸钠 NaAC 、醋酸钾 KAC 、二硫化亚铁 FeS_2 等无机物则加速煤的低温氧化,且加速效果取决于阳离子浓度高低。针对这种情况,不少科研单位研制了新型阻化剂如 DDS 系列复合阻化剂、高聚物乳液阻化剂、水溶性阻化剂、粉末状防热剂等^[8,9],极大地丰富了阻化剂市场。

中国矿业大学研制的三相泡沫含水量大,覆盖面积广,灭火效果较好,但是泡沫的发泡位数、泡沫强度及其稳泡性能是制约其灭火性能提高的瓶颈,而且泡沫对顶煤自燃和上分层采空区浮煤自燃灭火性能较弱。随后,中国科技大学安全材料实验室和重庆煤科院都研制了兼备阻化剂和泡沫双重优势的高倍阻化泡沫。

1.3 煤氧化过程中的活性结构研究现状

煤的氧化反应特性与其分子结构密切相关。为深入研究煤自燃机理,各国学者对煤的化学结构特征及结构反应性进行了长期深入的探索,提出了多种煤结构模型。目前,Given 模型、Wiser 模型、Shinn 模型等平面二维结构已被大多数学者认同并用于研究煤的各种反应特性。这些模型都是依据化学性质与结构的内在关系运用统计方法解析得出的,具有一定的代表性,能够较好地描述煤的主要成分。

1.3.1 煤的结构模型

煤的组成并非均是均一单体的聚合物,而是由许多结构相似的结构单元通过不稳定桥键联结而成。煤的结构单元以缩合芳香环为核心,缩合环的数目随煤化程度的增加而增加,碳含量为 70%~83% 时,平均环数为 2;碳含量为 83%~90% 时,平均环数为 3~5;碳含量高于 90% 时,环数目急增;碳含量高于 95% 时,环数目大于 40。煤中碳元素的芳香化程度,烟煤低于或等于 80%,无烟煤的接近 100%。由此可见,不同变质程度煤的化学反应性质的差异归根究底是煤结构的不同造成的。为方便研究和解释煤化学的各种反应过程和反应机理,国外研究者提出了多种煤的化学和物理结构模型。

(1) 煤的化学结构模型

煤并非单一化合物,煤中不仅含有无机矿物质,还含有相对分子质量大小不等的有机化合物。从 20 世纪 60 年代开始,陆续出现了 Krevelen 模型、Given 模型、Wiser 模型和 Shinn 模型等煤的大分子结构模型^[11,12]。

① Krevelen 模型认为煤中具有较多芳香环结构,其特点是缩合芳环较多,

最大部分有 11 个苯环。

② Given 模型认为年青烟煤中分子呈线性排列,无网状空间结构,没有大的稠环芳香结构(主要为萘环),无醚键和含硫结构,存在氢键和含氮杂环物。

③ Wiser 模型可解释煤的化学反应本质,是目前公认的较为全面合理的模型,如图 1-1 所示。

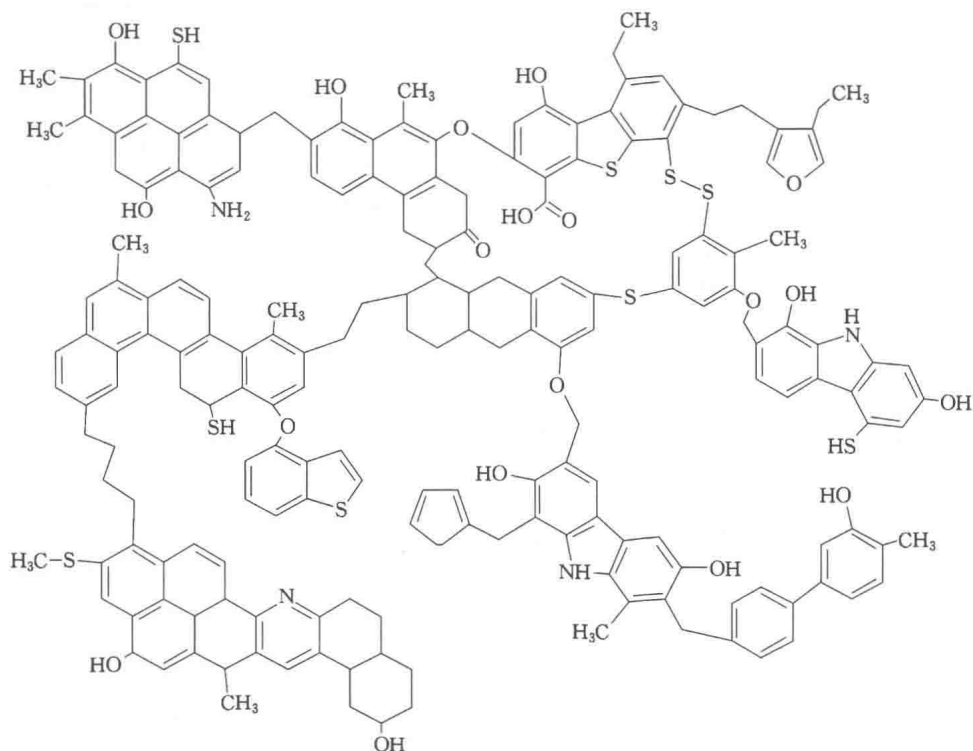


图 1-1 煤的 Wiser 模型

④ Shinn 模型,即煤的反应结构模型,是根据煤在一段和二段液化过程的产物分布提出的。该模型中,芳环或氢化芳环单元由较短脂肪链和醚键相连,形成大分子的聚集体,小分子则镶嵌于聚集体孔洞中,且可以通过溶剂抽提出来。

⑤ Faulon 模型,是 Faulon 通过煤大分子设计方法,用 PCMODEL 和 SIGNATURE 软件计算所得的能量最低的煤大分子模型。

(2) 煤的物理结构模型

煤的化学结构模型仅能表示煤分子的化学组成与结构,而煤的物理结构和分子之间的联系需用物理结构模型,即分子间构型来描述。煤的物理结构模型有早期的 Hirsch 模型和 Riley 模型。Hirsch 模型能够直观反映煤化过程中煤

的物理结构变化;Riley 模型描述煤为乱层结构。之后被广泛承认和应用的有混合物模型、胶团模型、交联模型、两相模型和缔合模型^[11-14]。

① 混合物模型

在假设还原烷基化不破坏煤分子化学键的前提下,Sternberg 提出煤是由相对分子质量分布较宽的分子通过氢键、范德瓦尔斯力联结起来的混合物。但是后来有研究表明还原烷基化会使 C—O 和 C—C 键断裂。

② 胶团模型

根据煤的抽提实验结果,有学者认为煤的可溶组分具有球状胶质体的形态,并假设煤的不可溶基质也是由胶团单元组成。Kreulen 从胶体化学观点认为煤是部分已沥青化的腐殖质封闭系统,具有胶团结构,胶粒分散在油质介质中。Banghanm 假设煤的基本结构单元是稳定性很高的球状胶粒,不同变质程度煤的胶粒间堆积紧密性不同,煤阶越高越紧密,但这一假设没有考虑到煤变质过程中的化学变化。Dryden 认为煤中含有交联强烈的较大不可溶胶粒基质,这些较大不溶胶粒与交联较弱的较小胶粒紧密联系。如果使用溶剂使煤基质膨胀,那么只有较小胶粒可被抽提出来。而 Brown 和 Waters 进一步研究发现,这些不溶固态胶粒间通过氢键、范德瓦尔斯力相互联结。随着煤变质程度加深,煤分子的含氧官能团减少,范德瓦尔斯力的作用超过氢键。

③ 交联模型(三维结构基质模型)

Vahrman 煤结构模型的基本思想是:a. 煤含有不可溶大分子相和潜在可溶小分子相;b. 小分子相位于煤中粗孔-微孔体系中,绝大部分吸附在孔隙中。

基于该思想,Larsen 等人提出了交联模型,即三维结构基质模型。Larsen 认为煤大分子中含有芳香和氢化芳香“簇”,这些簇内部键合很强,具有多种化学键,可以形成强烈的交联体系,因此降解比较困难。这些簇间交联键主要包括较短的亚甲基链、各种醚键和芳香 C—C 键。溶解在网络中的簇也可以两个、三个或多个交联在一起。Larsen 煤交联模型的最重要贡献就在于:它指出了大分子间的交联键的存在是导致煤基质不能溶解的根源;再者,它不要求潜在可溶小分子相必须吸附或位于煤基质的孔隙体系中。Marzec 提出的煤模型与 Vahrman 模型相近,都认为煤中有两相,且小分子包藏于大分子网络孔隙中,但 Marzec 进一步指出小分子相是以电子给予体-接受体键与大分子相联系的^[12]。

④ 两相模型

Given 提出的两相模型认为煤中有机物大分子多数是交联的大分子网状结构,为固定相;大分子网状结构中较均匀地分散嵌布着的低分子化合物,为流动相。低分子因非共价键力作用被包裹在大分子网络结构中。这种非共价键在低阶煤中,离子键和氢键的比例较大,而在高阶煤中 π - π 电子相互作用和电荷转移

力比例较大。该模型与交联模型结构相似。如图 1-2 所示。



图 1-2 煤的两相模型

⑤ 缔合模型

缔合模型由 Nishioka 首先提出,也称单相模型。Nishioka 认为煤中芳香“簇”间通过静电力和其他分子间力相互联结,堆积成更大的联合体,然后形成多孔有机物质。缔合模型中的大分子网络为固定相,小分子为流动相。煤中的分子既有共价键缔合又有物理缔合。缔合模型与两相模型、交联模型结构都认为煤结构是大分子网络结构和小分子流动结构的结合。

(3) 煤的综合模型

综合考虑煤的分子结构和空间构型,有学者提出了煤的综合模型,即将煤的大分子结构模型与分子间构造模型相结合。Oberlin 模型是 Krevelen 模型与 Hirsch 模型的综合,固溶体模型是 Wiser 模型和缔合模型的结合。在固溶体模型中,既有小分子,也有大分子,大小分子间通过范德瓦尔斯力结合在一起。

此外,Given 提出煤的有机结构模型,主要讨论了煤中有机结构中芳香簇环数和大小以及 O、N、S 元素的分布和组成。有学者以煤大分子组成结构的相似性为基础,提出了煤的统计结构模型,研究煤结构与其物理化学性质之间的关系。但是该模型着重强调煤结构的共性,属于半定量的结构模型。

总而言之,煤的基本结构单元是由基本芳香单元核和周围的侧链构成,不同的煤种具有不同的结构单元核,且都具有芳香性。基本结构单元通过桥键联结构成煤的大分子网络结构。大分子网络之间又通过交联及分子间的缠绕形成煤分子结构的空问定型和立体结构。煤的结构模型会沿着综合模型的方向发展,即物理、化学作用下的小分子相、大分子相及两相混合区的多相混合模型。

1.3.2 煤分子的主要结构组成

大量实验证实在煤与氧接触过程中,煤分子的非芳香结构首先被破坏,而缩合芳香环结构性质最稳定。非芳香结构主要包括桥键、侧链、环烷烃和杂环类。其中,环烷烃和杂环类化学性质稳定,不易在常温常压条件下与空气中的氧发生反应。