

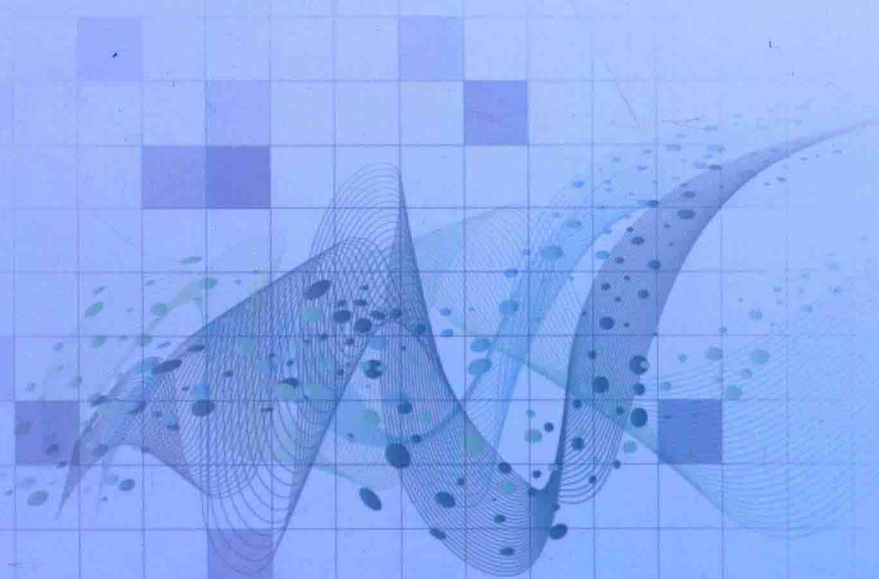
国家自然科学基金项目 (51774232、51674194、51674191) 资助

陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2016JM5022、2017JQ5023) 资助

# 煤/水滑石矿物复合材料的 制备及其性能研究

Mei/Shuihuashi Kuangwu Fuhe Cailiao De Zhibei Jiqi Xingneng Yanjiu

刘 博 著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

项目(51774232、51674194、51674191)资助

陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2016JM5022、2017JQ5023)资助

# 煤/水滑石矿物复合材料的 制备及其性能研究

刘 博 著

中国矿业大学出版社

## 内 容 简 介

本书首先简要介绍了煤结构及其材料化应用、煤炭自燃灾害防治技术、煤基复合材料复配阻燃聚合物等研究领域的理论研究成果,然后以煤炭自燃防治材料和新型无卤阻燃材料的制备及应用为背景,基于煤特殊的微纳米孔隙结构和官能团结构特征,借鉴层状双氢氧化物(LDHs,水滑石)的制备方法及其影响因素研究,采用理论研究、实验分析、理论模拟相结合的方法,探讨了神府煤的结构,水滑石矿物制备表征及其煤自燃阻化性能,神府煤水滑石矿物复合材料(CLCs)的制备方法、结构及其性能等研究内容。研究成果对新型矿物功能材料的制备及应用具有理论研究意义和应用价值。

本书可供煤基新材料研发人员、煤自燃防控技术人员、矿物复合功能材料研发人员、消防人员、聚合物阻燃技术研发人员及其他科研人员应用和参考,可作为煤炭可持续利用、煤炭清洁利用、煤火灾害防治等方面的知识学习用书,也可作为高校、科研院所的研究生、本科生的教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

煤/水滑石矿物复合材料的制备及其性能研究/刘博

著. —徐州:中国矿业大学出版社,2018.9

ISBN 978 - 7 - 5646 - 4159 - 7

I. ①煤… II. ①刘… III. ①水镁石—复合材料—防火材料—研究 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 230349 号

书 名 煤/水滑石矿物复合材料的制备及其性能研究

著 者 刘 博

责任编辑 黄本斌

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 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 11.25 字数 281 千字

版次印次 2018 年 9 月第 1 版 2018 年 9 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

煤炭是我国现阶段主要能源之一,为国民经济的发展提供动力的同时,也造成了资源浪费、地面沉陷及环境污染等问题,其负面影响已达到令人触目惊心的程度。因此,如何合理利用有限的煤炭资源实现社会、经济和环境效益最大化,应是我国煤炭工业可持续发展中迫切需要解决的重大科学与技术问题。与石油和天然气相比,煤炭中 H 含量低, H/C 原子比低, S、N 及 O 等杂原子含量高且富含缩合芳环,是其作为清洁能源利用的不利因素。但将这些特点与煤炭独特的类分子筛结构特征结合,可使煤炭作为新材料制备原料具有得天独厚的优势。基于煤炭的这些独特的物理化学结构特点,开发研究煤炭新材料化的理论和技术,有助于节约煤炭资源和提高煤炭的利用附加值,减少煤炭利用过程中污染排放,治理煤炭开采中的自燃灾害,提高新型高效无卤阻燃材料的综合性能,对煤炭企业结构转型及技术创新具有十分重要的现实意义和参考价值。

本书以煤炭自燃防治和新型无卤阻燃材料为应用背景,基于煤的特殊纳米孔隙结构和煤基腐殖酸分子的酸性官能团结构,在超细煤的纳米孔道中原位合成腐殖酸柱撑金属双氢氧化物(LDHs,水滑石),制备具有自修复功能的煤基水滑石矿物复合材料。研究 LDHs 在煤大分子网络及孔隙受限条件下合成腐殖酸原位柱撑纳米结构 LDHs 的方法,探讨控制晶形结构特征、热稳定性及阻燃性能的关键因素;阐明该纳米矿物阻燃材料的结构、热性能与其阻燃性能的关系;研究腐殖酸对 LDHs 的插层作用及对其热性能的影响,分析其热分解过程及其热效应与温度的关系,揭示 LDHs 结构自修复功能和预防煤自燃的作用机理。研究内容为开拓该纳米复合矿物材料在煤炭自燃防治中的应用提供理论支持,为无卤阻燃新材料制备提供基础研究数据及新方法。

本书内容是矿物材料和煤化学等学科的交叉领域,以水滑石矿物材料特殊结构和阻燃性能,以及煤的特殊大分子结构为理论基础,以煤自燃防治和无卤阻燃为应用背景,提出了合成具有自修复功能 Zn/Mg/Al-LDHs/煤纳米复合阻燃材料制备的新思路,通过揭示 Zn/Mg/Al-LDHs 与煤或腐殖酸之间的阻燃协同机理、结构记忆机理和结构变化过程中的热效应变化规律,为该新型矿物材料的制备和应用提供理论指导。

本书涉及的理论及应用技术的研究过程,离不开博士生导师周安宁教授、

博士后导师邓军教授及著名防灭火专家文虎教授、陈晓坤教授、罗振敏教授、张辛亥教授的指点,研究生贾雪梅、肖利利、李毅恒等参与了大量实验测试和数据采集工作,在此表示深深的感谢。

本书在编写过程中,参阅了同行们的文献资料,在此深表谢意。在完成本书过程中,西安科技大学安全科学与工程学院国家教育部创新团队邓军教授、文虎教授、罗振敏教授、金永飞教授、刘文永、张玉涛、李亚清以及部分研究生提供了大力支持和密切配合,再次一并表示感谢!

感谢国家自然科学基金委和陕西省科技厅对本书的出版提供的支持和帮助。

由于作者水平有限,书中错误在所难免,希望读者不吝指正,将不胜感激。

作 者

2018年5月

## 目 录

1 绪论 .....	1
1.1 研究背景和意义 .....	1
1.2 煤的结构 .....	2
1.3 水滑石类化合物的结构性能及应用 .....	9
1.4 水滑石的制备 .....	12
1.5 煤自燃防治 .....	14
1.6 复配阻燃技术 .....	17
1.7 研究思路、内容和技术路线 .....	18
参考文献 .....	20
2 神府煤的结构研究 .....	29
2.1 实验原料及仪器 .....	29
2.2 煤样的制备 .....	30
2.3 神府煤的性质分析 .....	31
2.4 神府煤的结构表征 .....	33
2.5 结果与讨论 .....	34
2.6 本章小结 .....	55
参考文献 .....	56
3 Zn/Mg/Al-LDHs 的制备及性能研究 .....	59
3.1 实验部分 .....	60
3.2 结果与讨论 .....	63
3.3 本章小结 .....	80
参考文献 .....	81
4 LDHs 的煤自燃阻化性能及机理 .....	83
4.1 实验部分 .....	83
4.2 结果与讨论 .....	88
4.3 本章小结 .....	110
5 Zn/Mg/Al-LDHs/神府煤复合材料的制备及表征 .....	111
5.1 实验部分 .....	111

5.2 结果与讨论 .....	114
5.3 本章小结 .....	124
参考文献 .....	125
<b>6 CLCs 的热性能研究 .....</b>	<b>126</b>
6.1 实验部分 .....	126
6.2 结果与讨论 .....	128
6.3 本章小结 .....	141
参考文献 .....	142
<b>7 CLCs 在 EVA 阻燃材料中的应用 .....</b>	<b>144</b>
7.1 实验部分 .....	144
7.2 结果与讨论 .....	146
7.3 本章小结 .....	153
参考文献 .....	154
<b>附录 实验数据表 .....</b>	<b>156</b>

# 1 绪 论

## 1.1 研究背景和意义

煤炭是我国主要的不可再生能源,长期以来作为初级能源直接用于燃烧,不仅转化利用率低,且造成严重的环境污染。基于煤炭独特的物理化学结构特点及富碳优点,研究煤炭的非能源利用新理论与新技术,并开发新型煤基复合材料,可以有效提高煤炭的利用附加值,节约能源并充分实现煤炭的洁净高效利用,因而具有十分重要的意义。

煤基复合材料是以煤为原料,采用共混或者物理化学方式与其他物质如有机高分子等相互作用的产物。相对于煤基高分子复合材料的理论及应用研究的日益完善,煤-无机物复合材料的研究报道较少。

煤是一种天然有机矿物,尤其是低变质煤不仅具有发达的孔隙结构,而且具有类似木质素特征的官能团结构和大分子交联网络结构,其大分子链的结构单元以缩合芳环为特征,有丰富的酚羟基、羧基等官能团与之相连。低变质煤中含有一定量的原生或经空气氧化所产生的腐殖酸。腐殖酸是一种复杂的天然有机物,其分子量分布较宽,其分子内含有羰基、羧基、醇羟基和酚羟基等多种活性官能团。根据其在水中、碱中的溶解性不同,可分为水可溶性黄腐殖酸、碱-丙酮可溶性棕腐殖酸和碱可溶-丙酮不溶性黑腐殖酸。腐殖酸通常具有离子交换、吸附、络合等性质,以及良好的渗透性与分散性,且能有效地分散金属氧化物,因此它在实现无机矿物在煤孔道及表面原位合成且纳米分散,制备煤/无机纳米复合材料上具有良好的物理化学结构基础,是本研究的理论依据。

我国煤矿自然发火现象非常严重,已成为制约高产高效矿井安全生产与健康发展的主要因素之一。据统计,56%的煤矿存在自然发火灾害隐患,占火灾总数的85%~90%。近年来,神东矿区年发生煤炭自热(煤自燃的前期阶段)现象5~10次,给该地区煤矿的安全生产带来极大威胁。目前,煤矿、电厂等煤炭相关企业中常用的煤炭自燃防灭火材料主要有含卤阻化剂、水灰浆、黄泥浆、高分子-粉煤灰复合胶体和煤粉浆等<sup>[1-3]</sup>,存在使用量大、对煤质的影响大、燃烧产物污染大及烟气密度高等缺点,并且大多是煤层发生火灾后使用的灭火材料,对煤自燃的预防效果不佳,不能针对性地解决煤炭自热阶段以前因自燃产生的热量的吸收与转移问题,达不到有效防止煤自燃的目的,从而给煤炭开采、运输、储存等环节带来了重大安全隐患。另外,这些灭火材料通常缺乏自主修复功能,不可重复利用,因而造成严重浪费。针对性地研制在煤的自热温度范围内,具有良好吸热作用及自修复功能的煤炭防灭火新材料,对于预防煤炭的自燃灾害具有非常重要的意义。

层状双羟基氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs),又称水滑石,是一类层间具有可交换阴离子的无机晶体材料,主要包括水滑石(hydrotalcite, HT)、类水滑石(hydrotal-



cite-like compound, HTLc)和柱撑水滑石(pillared hydrotalcite, PHT)<sup>[4]</sup>,是近年来发现的可使聚合物材料具有良好阻燃性能的无卤阻燃剂,具有环保抑烟及组成可调变等优势,给阻燃技术领域带来革命性进步。LDHs具有记忆效应,也称焙烧复原性<sup>[5]</sup>,是指它在低于600℃焙烧后形成的双金属氧化物(LDOs)在适当条件下(如含有CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等阴离子水溶液中)可复原为与LDHs前体类似的组成及层状结构,焙烧复原产物的结晶度较LDHs前体有所降低。焙烧复原产物的组成与焙烧温度、时间及复原条件有关。

王国利等<sup>[6]</sup>研究了蒙脱土对煤基复合材料阻燃性能的影响,发现煤可以促进纳米炭层结构的形成,从而提高了聚合物复合材料的阻燃性,超细煤粉与层状硅酸盐之间存在协同效应。随着LDHs在聚合物阻燃改性研究成果的日益丰富,人们也发现通过共混技术或者表面改性技术,可充分发挥LDHs及与其他阻燃剂如磷酸三聚氰胺(MP)、溴酸(BA)等商业阻燃剂的协同阻燃效应<sup>[7-9]</sup>。

综上所述,本书基于煤特殊的类分子筛多孔结构和芳香大分子网络结构,研究具有自修复功能的层状双羟基氢氧化物/煤纳米复合材料的制备方法,探讨煤大分子与LDHs之间的相互作用,开拓该纳米复合矿物材料在煤炭自燃防治和无卤阻燃剂方面的应用,不仅具有重要的理论意义,还具有良好的应用前景。

## 1.2 煤的结构

煤是一种天然有机矿物,特别是中低变质程度煤不仅具有发达的孔隙结构,而且具有类似木质素特征的官能团结构和大分子交联网络结构,其大分子链的结构单元以缩合芳环为特征,有丰富的酚羟基、羧基等官能团与之相连。

### 1.2.1 煤的孔结构

煤的孔结构主要是指其芳香层间的层间隙及相界面空隙,是煤的物理结构的主要部分。煤的大分子基本结构单元在苯环二维平面上存在一定有序性并倾向于平行堆垛,这是由于平行堆垛时芳环体系能量最低<sup>[10]</sup>。张广洋等<sup>[11]</sup>用X衍射法研究了煤大分子的堆垛结构,发现其芳香层平行堆垛的规律性如表1-1所列。

表 1-1 煤芳香层片的平行堆垛情况<sup>[11]</sup>

序号	碳含量 /%	芳香层在不同高度层数芳香层组中的分布									平均芳香层 组高度/层数	平均层间距/Å
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1	87.70	37	11	22	8	1	7	9	5	0	1.79	3.49
2	88.43	20	48	7	12	1	7	5	0	0	1.85	3.47
3	89.38	27	27	20	5	13	1	1	1	5	1.92	3.45

作为固态胶体的煤,其内部存在着许多孔隙。煤的孔隙具有分子筛结构特征,孔径在2~4 nm,孔之间以0.5~0.8 nm的微孔为连接通道。煤的孔径大小并不是均匀的,有微孔,其直径小于1.2 nm;过渡孔,孔径为1.2~30 nm,其中多数小于10 nm;大孔,孔径大于30 nm。煤的孔隙结构较发达,其孔径分布和煤化程度有着密切的关系:①碳含量低于75%的褐煤,其粗孔占优势,过渡孔基本没有;②碳含量在75%~82%之间的煤,过渡孔特

别发达,孔隙总体积主要由过渡孔和微孔所决定;③ 碳含量在 88%~91% 的煤微孔占优势,过渡孔一般很少。煤的表面积包括外表面积和内孔表面积两部分。煤的表面积主要是内孔表面积,外表面积占的比例较小。煤的比表面积随着煤化程度的变化而呈现一定规律的变化,即变质程度较低的煤和变质程度较高的煤具有较高的比表面积,中等变质程度煤的比表面积较小,这反映了煤化过程中,煤中大分子空间结构的变化。

图 1-1 为煤的孔隙率与变质程度的关系,由图可知:变质程度低的煤,其孔隙率基本在 10% 以上;然后随着变质程度的升高,煤的孔隙率下降,中等变质程度的煤(碳含量 90% 附近)其孔隙率达到最低,约 3%;随煤的变质程度继续加深,其孔隙率又表现出增加的趋势<sup>[12]</sup>。神府 3<sup>-1</sup> 煤的孔结构分析结果表明,其最可机孔径为 0.865 nm,平均孔径为 3.173 nm,均在纳米尺度范围内<sup>[11]</sup>。

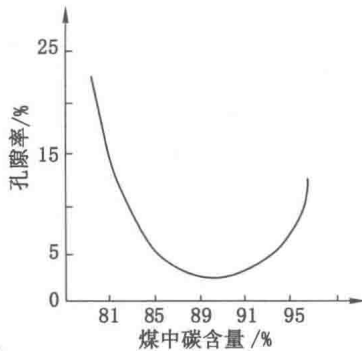


图 1-1 煤孔隙率和变质程度的关系

### 1.2.2 煤的化学及物理结构

#### (1) 煤结构的研究方法

煤是由有机大分子相和小分子相组成的复杂混合物,煤的组成多样性是煤的最基本特征之一<sup>[13]</sup>。为深入了解煤的结构,目前研究思路主要集中在两个方面:一是通过现代分析测试手段,对能够有效代表煤结构的模型化合物、煤中溶剂可溶性组分进行分析表征及建模,并逐渐提高模型对煤结构特征的代表性;二是通过对煤物理化学反应过程(裂解、机械力化学)产生的小分子碎片的分析表征,采用逆推思维和统计学方法,还原煤结构的真相<sup>[14]</sup>。

因此,有关煤结构研究方法可归纳为四类<sup>[15]</sup>:① 化学研究方法:通常为煤中的官能团分析、高真空热解分析、热重分析、氧化、卤化、烷基化等,为煤结构研究提供丰富的分子碎片基础数据,但存在分析程序复杂、周期较长等缺点。② 物理研究方法:如 X 射线衍射、红外光谱、核磁共振波谱、原子力显微镜,以及物理常数测定等进行结构解析的方法等。③ 物理化学研究法:如溶剂抽提和吸附性能测试等。④ 计算机辅助分子设计:这是在分子图形学、分子力学、量子化学和计算机科学基础上发展起来的结构研究方法。

#### (2) 煤的官能团结构

煤结构单元的外围部分包括大量的烷基侧链、含氧官能团和少量含氮、含硫官能团。由于氧的存在形式及其分布对煤质影响很大,进行官能团分析时,通常把重点放在含氧官能团上<sup>[16]</sup>。

煤中含氧官能团主要为羧基( $-\text{COOH}$ )、羟基( $-\text{OH}$ )、羰基( $\text{C}=\text{O}$ )、甲氧基

( $-\text{OCH}_3$ )和醚键( $-\text{O}-$ )。羧基广泛存在于泥炭、褐煤和风化煤中,而在烟煤中已几乎不存在(当含碳量大于78%时,羧基已基本不存在);羟基存在于泥炭、褐煤和烟煤中,是烟煤的主要含氧官能团,绝大多数煤只含酚羟基而醇羟基很少;羰基含量较少,广泛存在于泥炭到无烟煤的全过程,在煤化度较高的煤中,羰基大部分以醌基形式存在;甲氧基仅存在于泥炭和软褐煤中,随煤化度升高甲氧基的消失比羧基还快;醚键也被称为非活性氧,相对不易起化学反应和不易热分解。

烷基侧链是煤的重要组成部分。通过温和氧化方法(150 °C, 氧气)将煤中的烷基侧链氧化成羧酸,采用元素分析和红外光谱测定羧酸含量,可求出不同煤种的烷基侧链平均长度。研究表明,烷基侧链长度随煤化度的增加而很快减小。

煤中烷基侧链中甲基占大多数,并且随煤化度增加所占比例不断增大,如图 1-2 所示。煤中碳含量为 80% 时,甲基碳占总碳 4%~5%,占烷基碳 75% 左右;碳含量为 90% 时,甲基碳占总碳约 3%,占烷基碳则大于 80%。除甲基外,还有乙基、丙基等,碳原子数越多其所占比例越低。

煤中的含硫和含氮官能团主要包括硫醇( $\text{R}-\text{SH}$ )、硫醚、二硫醚( $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}'$ )、硫醌及杂环硫等。一般来说,褐煤中有机硫的主要存在形式是硫醇和脂肪硫醚,烟煤中为噻吩环(主要为二苯并噻吩)。煤中含氮量多在 1%~2%,50%~75% 的氮以六元杂环吡啶环或喹啉环形式存在,此外还有胺基、亚胺基、腈基和五元杂环吡咯和咪唑等。

### (3) 煤的化学结构模型

自第一个煤结构的 Fuchs 模型于 1942 年在宾夕法尼亚大学建立以来,经过煤化学家的不懈努力,现已提出了多达 134 种以上的煤结构模型<sup>[17-19]</sup>。随着现代分析技术的发展及计算机模拟技术在煤结构模拟领域的应用,煤结构模拟呈现了向高煤阶范围扩大、二维绘画模型向 3D 计算机模拟形式转化、模型复杂度不断增加等趋势发展。经典的烟煤结构模型有 Given 模型<sup>[20]</sup>、Wiser 模型<sup>[21]</sup>、Solomon 模型<sup>[22]</sup>、Shinn 模型<sup>[23]</sup> 及本田模型<sup>[24]</sup> 等,揭示了煤结构中芳香层大小、芳香性、杂原子、侧链官能团及不同结构单元之间键合类型及作用方式等化学特性,如图 1-3 至图 1-5 所示。其中,本田模型考虑了低分子化合物的存在,它是最早设想煤的有机大分子中存在低分子化合物的结构模型。缩合芳香核以菲环为主,结构单元之间有比较长的次甲基桥键相连,对氧的存在形式考虑比较全面,不足之处在于没有考虑氮和硫原子的存在。

### (4) 煤的物理结构

Hirsch 模型(图 1-4)<sup>[25]</sup>、两相结构模型(图 1-5)<sup>[26]</sup> 及缔合模型<sup>[27]</sup> 等煤结构物理模型的提出,完善了人们对煤物理结构特性的认识。其中,两相模型称为主-客(host-guest)体模型,是由 Given 等人 1986 年根据 NMR 氢谱,发现煤中质子的弛豫时间有快慢两种类型而提出的。煤中有机物大分子多数是交联的大分子网络结构,为固定相;低分子因非共价键力作用嵌在大分子网络结构中,为流动相。低阶煤中,离子键和氢键占大多数;在高阶煤中,

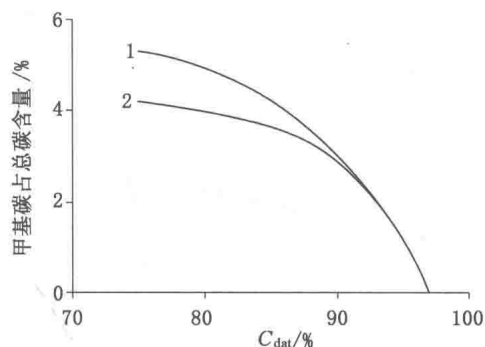


图 1-2 煤中甲基碳含量与煤化度的关系  
1——氧化法;2——热解法

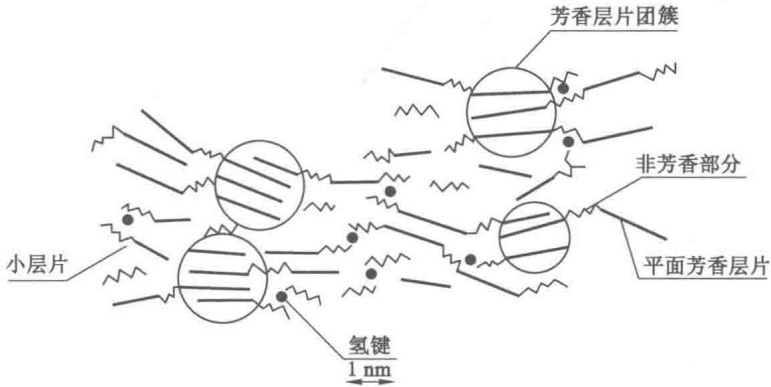


图 1-3 煤的结构模型

$\pi$ - $\pi$ 电子相互作用和电荷转移力起着重要的作用。各种键合作用力与碳含量之间存在一定的关系。煤中的分子既有共价键结合(交联),也有物理缔合(分子间作用力)。大分子相中由于交联作用形成一定的开口孔隙,而小分子相通过电子授受键(EDA)与大分子相结合,存在于大分子相的表面或者藏在大分子相的孔隙中<sup>[28]</sup>。该模型受到人们的广泛认可<sup>[29]</sup>。

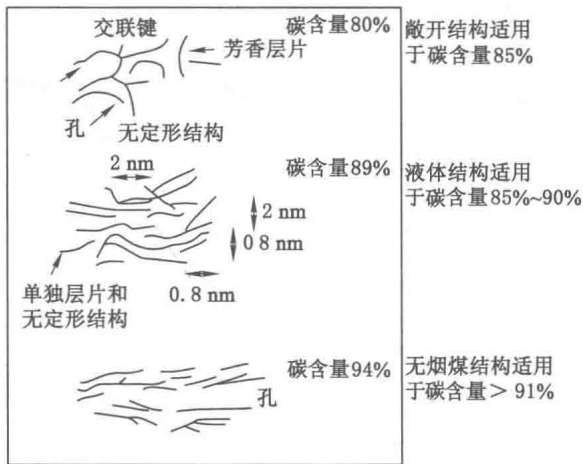


图 1-4 Hirsch 模型

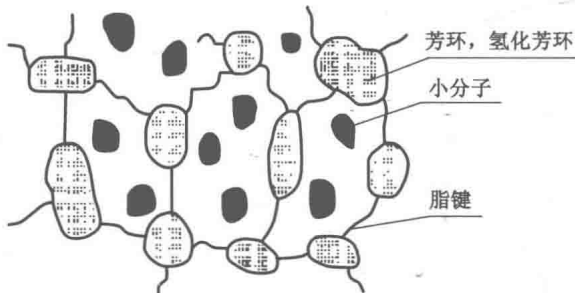


图 1-5 两相结构模型

煤的结构特点是煤材料化应用的基础,也决定了煤在开发功能新材料方面的潜在优势。

煤的部分溶解性、溶胀性、黏弹性和玻璃化转变现象等,以及煤与其萃取物红外光谱的相似性,都表现出煤具有交联网状聚合物的特性<sup>[30]</sup>,可使其直接作为有机刚性粒子用于聚合物复合材料,其中煤的芳香结构可以改善线性聚合物材料的强度和耐热性<sup>[31-32]</sup>。与普通芳香族聚合物相似,煤中含有大量芳香结构,有利于提高材料的耐热性和强度;煤具有一定的脆性,不易塑化成型加工,可通过共混复合的手段制备复合材料<sup>[33-34]</sup>。但是,煤结构的特殊性在于无统一结构单元、高度非均一性、结构复杂、影响因素多,且易释放挥发分等,如果直接作为材料应用,需要对其进行适当的改性处理<sup>[35]</sup>。

综上所述,煤是由多种芳香或者缩合芳香结构单元及少量脂环、杂环组成。结构单元之间由氢键及亚甲基键等交联键连接成三维的网络结构,另外还带有侧链烷基、羟基、羧基、甲氧基等基团。煤的多孔性可为制备纳米材料提供天然的微纳米限域反应容器;煤中含有丰富的表面活性官能团和低分子化合物有利于化学改性,并可增强煤与聚合物的相互作用,为煤材料化利用以提高煤综合利用效率提供充分的理论基础。

### 1.2.3 煤的氧化反应研究

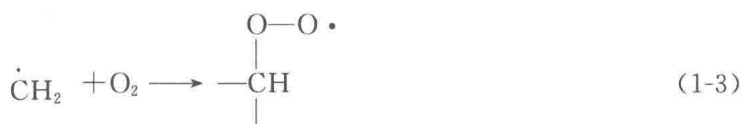
煤氧化处理是对煤进行化学改性的重要方法,同时,煤的低温氧化是煤自燃过程等诸多物理化学现象的本征反应。因此,研究煤的氧化过程具有十分重要的理论意义。由于煤组成及结构的复杂性,其氧化过程机理研究是煤化学中的难题,目前仍没有得到定论。关于煤的氧化过程目前有以下几种观点<sup>[36]</sup>:

#### (1) 自由基链锁反应机理

自由基链锁反应机理是借鉴烃类化合物的自由基氧化过程而提出的煤炭氧化理论。氧分子在煤表面某些活性位点产生化学吸附,由于表面诱导相互作用,氧分子中的一个键削弱甚至断裂,生成氧化自由基,产生以下反应:



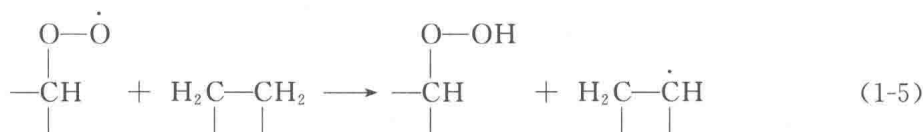
烃类自由基再与氧反应,可生成过氧化物自由基:



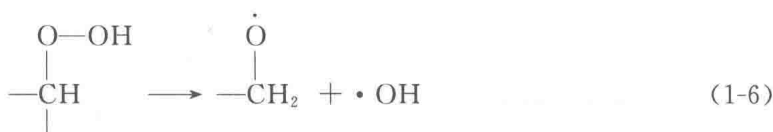
它们也可能彼此结合:



氧自由基与煤中富氢部分反应生成比较稳定的氢化过氧化物:



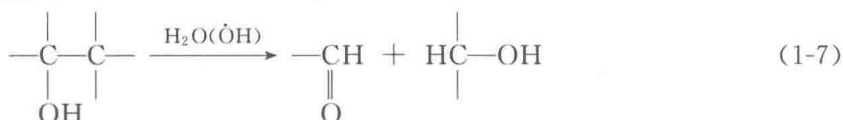
后者在低温下具有相当的稳定性,受热分解生成两个自由基:



当氢过氧化物积累到一定浓度,在某温度下氧化自动加速。链锁反应持续进行,放出的热量不能有效传递出来,而发生逐渐积累,温度升高一旦达到煤的着火点温度就会引起自燃。尽管到目前为止上述过氧化物还没有能有效分离出来,但已发现经过氧化的煤能氧化氯化亚锡和硫氰亚铁等还原性盐类。A. H. Clemens 等<sup>[37]</sup>用等温微分热重分析,程序升温扩散反射傅里叶变换红外光谱和质谱研究了煤在 O<sub>2</sub> 和空气中的氧化,发现气相氧化符合自由基历程:煤中桥键先形成自由基,吸附氧并形成过氧化物;然后羟基均裂形成氧自由基, C—C 键断裂形成醛和碳自由基;醛的 C—H 键均裂形成羰基自由基,再吸附氧形成过氧酸,而后与醛复合形成羧酸。

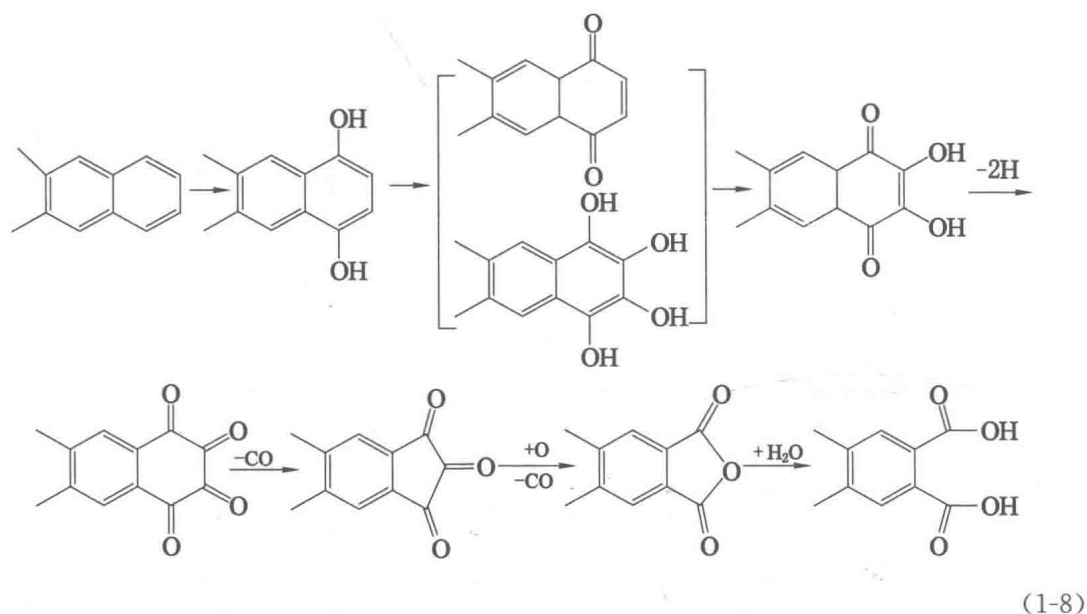
### (2) 氧化水解机理

实验证明有少量水存在可提高煤氧化反应速率,故有人提出煤氧化不是简单的氧化,而是氧化水解。煤中的脂肪碳—碳键,如果连有亲电子活性基团(—OH, —O—,  $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$ )可能因水解而断裂,反应式如下:



### (3) 酚羟基氧化机理

实验发现酚羟基在氧化中起重要作用,并由此提出煤的酚羟基氧化机理。可用反应式(1-8)所示,按这一机理,芳香结构可以氧化首先生成酚羟基,再经过醌基发生芳香环破裂,生成羧基。



上述三种情况在实际氧化过程中都有可能存在,但各自需要的条件不同,自由基链锁反应在常温下就开始,而后面两种则需要较为激烈的氧化条件。

煤炭低温氧化过程对研究煤的自然发火机理、预测煤的自然发火周期具有重要的指导作用,为此国内外研究人员就此展开了大量的工作。

H. Wang 等<sup>[38]</sup>运用气相色谱研究了煤在低温下(低于 100 °C)氧化的气体产物,提出多

步自由基反应历程的煤低温氧化机理,如图 1-6 所示。煤氧化的两个阶段中,产物组成是不同的。第一阶段的主要特点是氧碳比(O/C)增加;第二阶段是在氧碳比(O/C)增加的同时,氢碳比(H/C)在减小。第一阶段快速生成的气相产物有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。这一反应过程可简单地用下式来表示:



式中  $k_1$ 、 $k_2$  是化学计量系数,(其他)是如  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  以及  $\text{CH}_4$  等烃类小分子的其他气体产物,该反应与煤的特性有关。

该反应的历程如图 1-6 所示。该机理很好地解释了煤在低温氧化过程中生成的产物主要有酸、醇和酯以及气体产物如  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等。

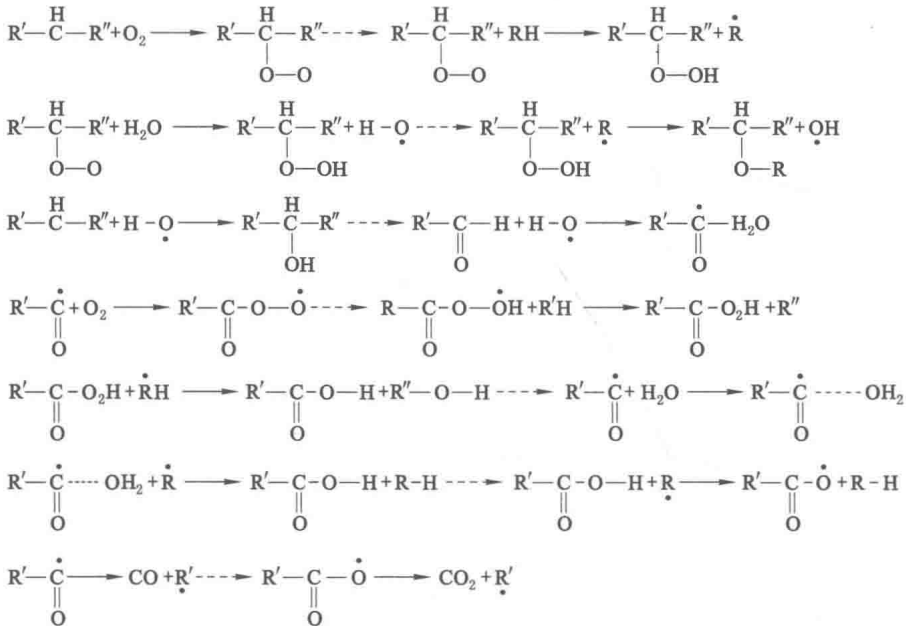


图 1-6 煤低温氧化机理

葛岭梅等<sup>[39]</sup>通过对神府煤低温氧化过程中官能团结构演变的研究指出,神府煤低温氧化后,甲基、亚甲基等脂肪烃侧链与氧反应导致其含氧官能团增加和芳香族部分相对比例提高。

王晓华等<sup>[40]</sup>通过红外光谱分析发现在氧化过程中,煤分子结构发生规律性变化,随着氧化程度的加深,煤中碳、氢含量逐渐减小,氧含量增加。在空气介质中,被煤吸附的氧分子首先与侧链和桥键发生反应,析出  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和烃类等气体,氧原子主要攻击脂肪族取代基,通过生成过氧化物进入煤结构中,整个过程表现为含氧基团的增多和脂肪族基团的减少。随氧化程度加深,含氧官能团脱落分解,逸出不同的气体产物。氧化过程中,脂肪烃含量明显减小,而煤的核心部分芳环没有明显变化。

董庆年等<sup>[41]</sup>用傅里叶红外发射光谱法原位研究了褐煤的低温氧化过程,用峰拟合程序处理光谱数据,在定量的基础上讨论了煤中各主要官能团的变化规律。结果表明,作为褐煤低温氧化的一个特征是芳烃 C—H 含量的逐渐递增,这主要是由于褐煤含有较多羧基,其中芳酸的部分羧基发生脱羧的结果。

腐殖酸是煤空气氧化过程的主要产物,生成腐殖酸反应的表现活化能随煤化程度增加而增大, $V_{daf}$ 为40%的煤,活化能约为84 kJ/mol; $V_{daf}$ 为20%的煤,活化能约为168 kJ/mol。可见年轻煤比年老煤容易氧化。煤气相氧化时在70℃以下速度很慢,只能生成过氧化物基团和少量酸性基团,基本没有腐殖酸生成;反应温度在70~150℃,反应加速,过程变为扩散控制,析出气体中 $CO_2$ 比 $CO$ 多,有腐殖酸生成;150~250℃腐殖酸产率达到最高值;超过250℃,由于脱羧和其他氧化反应使腐殖酸产率下降。在气相中进行深度氧化时反应选择性很差,苯甲酸产率很低,大量生成的是二氧化碳和水。

#### 1.2.4 煤基材料研究进展

煤基材料主要包括以煤为原料间接制备得到的聚合物材料(如聚乙烯、聚苯烯和聚甲醛等)<sup>[42-44]</sup>,通过煤热解高温转化等方法制备得到的新型碳材料<sup>[45-46]</sup>,以及基于煤的大分子结构和孔结构特征,通过共混、原位聚合或共沉淀等方法制备得到的煤基复合材料<sup>[47]</sup>,如煤/聚乙烯共混物材料<sup>[48]</sup>、煤/聚苯胺功能复合材料<sup>[49-53]</sup>、煤/尼龙6复合材料<sup>[54-58]</sup>等。其中,煤基复合材料具有制备方法简单、成本低和基本无碳排放等优点,是煤深加工利用、延长煤炭产业链的重要途径<sup>[59]</sup>。

目前,关于煤基复合材料的研究主要涉及煤与有机聚合物共混材料或原位聚合复合材料等,有关无机物/煤复合材料的研究报道较少。无机层状材料(如蒙脱土、水滑石类化合物等)具有组成和性能多样化,性能和结构可调控等特点,近年来受到人们的广泛关注。我们基于LDHs结构组成的可设计性,以及煤的孔结构和官能团特点,提出一种煤与无机材料相复合的新型纳米功能材料研究思路,并探索其在煤炭自燃阻燃防治、聚合物阻燃材料等领域的应用。

## 1.3 水滑石类化合物的结构性能及应用

### 1.3.1 水滑石的结构

天然水滑石于1842年在瑞典首次发现,其结构独特、性能优良、用途广泛,是目前发达国家精细化工界积极开发和利用的新材料<sup>[4,60]</sup>。其结构类似于水镁石 $Mg(OH)_2$ ,由 $MgO_6$ 八面体共用棱形成单元层,位于层上的 $Mg^{2+}$ 可在一定范围内被 $Al^{3+}$ 同晶取代,使得 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $OH^-$ 层带有正电荷。层间有可交换的阴离子与层板上的正电荷平衡,使得这一结构呈电中性。LDHs与天然水滑石的结构相似。研究表明,LDHs是由带正电荷层板及层间阴离子堆积而成的化合物,层板间以弱化学键(氢键)连接并具有可交换的阴离子(如 $CO_3^{2-}$ 、 $Cl^-$ 等),位于层间的结晶水和阴离子可以断旧键、成新键,使其在层间自由移动。由于层间阴离子及层板元素种类数量不同,从而具有许多不同的组成和晶型形式。LDHs的结构特征由层板的元素性质、层间阴离子的种类和数量、层间水的位置和数量及层板的堆积形式决定。水滑石类化合物的典型结构如图1-7所示。

水滑石组成通式为: $M_1^{2+}_x M_2^{3+} (OH)_2 A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ 。其中 $M^{2+}$ 为 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 等二价金属离子; $M^{3+}$ 为 $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 等三价金属离子;

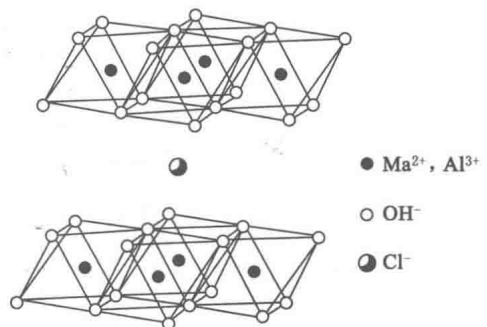


图 1-7 水滑石类化合物的典型结构



$A^{n-}$  为阴离子,如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  等。不同的  $M^{2+}$  和  $M^{3+}$ ,不同的层间阴离子  $A^{n-}$ ,便可形成不同的类水滑石。类水滑石类化合物具有和水滑石相同的结构,差别在于层上阳离子和层间阴离子的种类和数量。

### 1.3.2 水滑石的性能

#### (1) 热稳定性

水滑石具有独特的热稳定特性,其加热到一定温度发生分解,热分解过程包括脱层间水,脱碳酸根离子,层板羟基脱水等步骤<sup>[61-62]</sup>。在空气中低于 200 °C 时,仅失去层间水分,对其结构无影响;当加热到 250~450 °C 时,失去更多的水分,同时有  $\text{CO}_2$  生成;加热到 450~500 °C 时, $\text{CO}_3^{2-}$  消失,完全转变为  $\text{CO}_2$ ,生成双金属复合氧化物(LDO)。在加热过程中,LDHs 的有序层状结构被破坏,表面积增加,孔容增加。当加热温度超过 600 °C 时,则分解后形成的金属氧化物开始烧结,致使表面积降低,孔体积减小,通常形成尖晶石。该 LDHs 的第一个分解吸热温度区间恰好与煤自燃过程第二阶段相近。

#### (2) 记忆效应

陈天虎等<sup>[63]</sup>的 XRD 分析结果表明,在常温条件下,LDH 煅烧形成的方镁石结构氧化物可以很快重新水化形成 LDH,但 24 h 仍没有水化完全,600 °C 和 800 °C 煅烧样品经历 48 h 加热水化作用后,LDH 煅烧产物方镁石结构镁铝氧化物固溶体完全水化为 LDH。对于层间阴离子主要为碳酸根的 Mg/Al-LDH,在 300 °C 左右脱除层间水,层结构发生收缩;400~800 °C 之间形成方镁石结构氧化物;温度高于 1 000 °C 方镁石结构氧化物进一步分解为尖晶石和方镁石混合物。在层状双氢氧化物脱除结构水形成氧化物的过程中可形成纳米孔隙,但仍保留原来 LDH 片状晶体假象形貌,并继承原来的晶体结构取向。煅烧形成的具有方镁石结构氧化物可以重新水化形成新生 LDH,重新水化形成的 LDH 结晶度比原来的 LDH 结晶度低。LDH 煅烧温度一旦超过 600 °C,LDH 结构不能再恢复,纳米孔结构仍然保持,常将该现象称为 LDH 结构记忆功能<sup>[64]</sup>。关于记忆功能机理已有相关报道,一种常见机理是对 A. J. Marchi 以及 C. R. Apesteguía 提出的 retro-topotactic 转变理论相补充的溶解-重结晶机理<sup>[65-66]</sup>,尚待更多的论证。LDH 结构的特殊记忆功能引起研究人员的广泛关注<sup>[67-68]</sup>,主要是围绕该功能在合成多种类型 LDH<sup>[69]</sup>以及制备高纯度金属氧化物催化剂<sup>[70]</sup>过程中的应用研究。

#### (3) 层板组成的可调变性

LDHs 层板组成中  $M^{2+}$  和  $M^{3+}$  可用其他同价、半径相近的金属离子代替,形成新的层状化合物。ZnMgAl 是常见的 LDHs 组成元素<sup>[71-73]</sup>。

#### (4) 层间阴离子的种类及数量的可控性

LDHs 层间的阴离子可与各种功能阴离子进行交换,从而使 LDHs 成为具有不同应用性能的超分子插层结构材料<sup>[74-75]</sup>。通过调变层板二价和三价金属阳离子的比例可调控层板电荷密度,从而调控层间阴离子数量得到所需的层状材料。

#### (5) 粒径大小及其分布的可控性

根据晶体学理论,调变 LDHs 成核时的浓度、温度,可以控制晶体的成核速度;调变 LDHs 晶化时的时间、浓度、温度,可以控制晶体的生长速度。因此,LDHs 的粒径大小及其分布可以在较宽的范围内进行调控。