

国家自然科学基金项目(51074158)资助
国家自然科学基金项目(51274146)资助
国家国际科技合作项目(2011DFA72310)资助
山西省回国留学

基于模型化合物的 煤表面活性基团低温氧化研究

Jiyu Moxing Huahewu De
Mei Biaomian Huoxing Jituan Diwen Yanghua Yanjiu

■ 唐一博 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

国家自然科学基金项目(51074158)资助

国家自然科学基金项目(51274146)资助

国家国际科技合作项目(2011DFA72310)资助

山西省回国留学人员科研资助项目(2015-037)资助

基于模型化合物的煤表面活性 基团低温氧化研究

唐一博 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

根据煤化学和煤的大分子模型理论,煤氧复合过程中,煤分子中的含氧官能团、侧链和桥键等活性基团易被氧化,而煤中芳香环的化学性质相对稳定,较难参与氧化反应。本书选择用芳环与某些煤中代表性的活性基团组成煤自燃模型化合物:苯乙醚、苯乙醛、苯丙醇、苯甲酸、二苯基甲烷、二苯基硫醚进行模拟实验研究。通过模型化合物进行“气—液”和“气—固”反应条件下的程序升温氧化实验。对不同温度下的各类氧化产物进行气相色谱、红外光谱以及色谱—质谱联用分析。发现模型化合物的低温氧化与煤的低温氧化类似,其氧化过程中存在临界温度,即温度超过一定值时,模型化合物的氧化活性会迅速增强;模型化合物的低温氧化是一个多步的复杂反应,包含对氧气的化学吸附和中间产物生成这一过程。通过对模型化合物氧化产物的定性分析发现其主要成分包含 CO、CO₂、苯、苯酚及其他各类氧化的中间产物或副产物。分析模型化合物氧化过程中的活化能及指前因子等氧化动力学参数,研究了煤中各类活性基团的氧化难易程度。本书研究内容为揭示煤自燃机理与防治煤炭自燃灾害提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

基于模型化合物的煤表面活性基团低温氧化研究 /
唐一博著. —徐州:中国矿业大学出版社, 2015. 12
ISBN 978 - 7 - 5646 - 2945 - 8

I. ①基… II. ①唐… III. ①煤炭自燃—自由基反应
—氧化—研究 IV. ①TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 297004 号

书 名 基于模型化合物的煤表面活性基团低温氧化研究

著 者 唐一博

责任编辑 章 毅 夏 然

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 7.25 字数 176 千字

版次印次 2015 年 12 月第 1 版 2015 年 12 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

煤自燃是煤炭工业中普遍存在的一种严重灾害,研究煤自燃的特性和机理对防治灾害降低损失具有重要的意义。煤的低温氧化是煤自燃发展过程中的一个重要阶段,是影响煤炭自燃发生和发展的关键阶段。而煤是一种由相似但不相同分子结构构成的复杂有机矿物燃料,其结构异常复杂,并含有多种易氧化的活性基团。直接研究其中某种活性基团氧化过程中的结构变化往往达不到预期的效果。因此,可采用模型化合物,将复杂大分子体系分解为简单小分子结构,从而研究复杂煤分子中表面活性基团的低温氧化特性。

根据煤化学和煤的大分子模型理论,煤氧复合过程中,煤分子中的含氧官能团、侧链和桥键等活性基团易被氧化,即煤氧化自热效应的导因,而煤中芳香环的化学性质相对稳定,较难参与氧化反应,且苯环数目对活性基团的特性影响不大。因此,本书选择用芳环与某些煤中代表性的活性基团组成煤自燃模型化合物:苯乙醚、苯乙醛、苯丙醇、苯甲酸、二苯基甲烷、二苯基硫醚进行模拟实验研究。

对6种模型化合物进行“气—液”和“气—固”反应条件下的程序升温氧化实验。通过对不同温度下的各类氧化产物进行气相色谱、红外光谱以及色谱—质谱联用分析。发现模型化合物的低温氧化与煤的低温氧化类似,其氧化过程中存在临界温度,即温度超过一定值时,模型化合物的氧化活性会迅速增强;模型化合物的低温氧化是一个多步的复杂反应,包含对氧气的化学吸附和中间产物生成这一过程。通过对模型化合物氧化产物的定性分析发现其主要成分包含 CO 、 CO_2 、苯、苯酚及其他各类氧化的中间产物或副产物,也与煤自燃产物相一致。在此基础上,对各模型化合物氧化反应历程进行了分析。

通过模型化合物的耗氧特性,分析了模型化合物氧化过程中的活化能及指前因子等氧化动力学参数,结果表明,6种模型化合物中苯乙醛($-\text{CHO}$)和二苯基甲烷($-\text{CH}_2-$)的活化能较小,氧化活性较强。但因醛基 $-\text{CHO}$ 在煤中的含量较低,故煤中的亚甲基桥键($-\text{CH}_2-$)对煤的自燃特性具有重要影响。通过TG/DTA技术研究了模型化合物在低温氧化过程中的放热特性,发现煤自燃模型化合物在低温氧化最初阶段有微幅的增重,随着温度的进一步升高进而迅速失重,并最终维持稳定。相比之下,模型化合物的DTA曲线在整个低温氧化过程中存在不止一个吸/放热峰,表明模型化合物的活性结构在不同温度阶段有复杂的热变化。

通过对煤中活性官能团氧化特性的分析,选取植酸、2,6-二叔丁基对甲酚、没食子酸正丙酯等五种抗氧化剂进行模型化合物的低温氧化抑制实验,并应用于煤样自燃抑制实验。结果表明,2,6-二叔丁基对甲酚和植酸在 160 °C 之后对煤的氧化有良好的抑制效果。同时,通过各抗氧化剂对煤自燃阻化实验结果分析其氧化抑制机理。

由于笔者的学识水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请同行专家和读者批评指正。

著 者

2015 年 5 月

目 录

1 绪论	1
1.1 研究背景与意义	1
1.2 国内外研究现状	3
1.3 研究内容	18
2 模型化合物的选择及实验	20
2.1 引言	20
2.2 煤自燃模型化合物	20
2.3 实验步骤和装置	25
2.4 本章小结	31
3 模型化合物氧化产物研究	32
3.1 引言	32
3.2 氧化产物的气相色谱分析	32
3.3 氧化产物的红外光谱、色谱—质谱联用分析	41
3.4 模型化合物反应历程	57
3.5 本章小结	62
4 模型化合物氧化动力学及热分析研究	63
4.1 引言	63
4.2 动力学参数计算	63
4.3 模型化合物热分析	68
4.4 本章小结	72
5 基于模型化合物的煤的低温氧化抑制研究	73
5.1 引言	73
5.2 抗氧化剂的选择	73
5.3 抗氧化剂抑制实验	74

5.4 氧化抑制机理分析和讨论 85

5.5 本章小结 86

6 结论及展望 88

6.1 主要结论 88

6.2 主要创新点 89

6.3 研究展望 90

参考文献 91

CHAPTER 1

绪 论

煤自燃是煤炭工业中广泛存在的一种严重灾害,在煤炭的开采、存储和运输过程中均有可能发生。煤自燃不仅造成重大的人员伤亡及财产损失,也导致严重的环境污染。因此,有必要研究煤自燃的机理、发展过程及其防治措施,从而有效地抑制这一灾害的发生。

1.1 研究背景与意义

1.1.1 研究背景

煤炭自燃作为一种常见灾害,数百年来一直存在于各国的煤炭行业中,对世界煤炭生产造成了严重的危害^[1,2]。以我国为例,全国煤层自然发火危险比较严重的矿井大约占煤矿总数的 56%,其中煤炭自燃引起的火灾占矿井火灾总起数的 90%~94%。迄今为止,仅在中国北方的新疆、宁夏、内蒙古等地,因煤炭自燃引发的煤田火灾已经消耗了数亿吨煤炭资源,还有更多的优质煤也蒙受损害^[3]。全国每年因煤自燃灾害导致的直接和间接经济损失高达数百亿元。鉴于煤炭自燃问题的严重危害,1994 年,我国在《中国 21 世纪议程》中将煤炭自燃列为重大自然灾害类型之一。全球范围内,根据 NIOSH 和 MSHA 的数据统计,在美国自从 1978 年以来,发生了超过 200 起的矿井火灾,而煤炭自燃是其中的一项主要诱因;而印度、澳大利亚、印度尼西亚、波兰、南非等世界主要产煤国,煤炭自燃灾害的发生也时有报道^[4-6]。在全世界范围内,20 世纪 80 年代末以来,煤自燃已经成为制约煤矿高产高效技术发展的主要障碍之一。

煤炭自燃问题除了在煤矿井下非常严重之外,在煤的储存和运输过程中也普遍存在。除了造成严重的人员财产损失之外,自燃还极大地改变了煤的炼焦和浮选特性,

不仅影响了煤质,还降低了煤的利用价值。例如,氧化后气化煤的炼焦性能遭到了破坏,热值降低 15%。除此之外,煤炭自燃产生的有害气体还会对大气环境造成污染,在煤自燃过程中释放的含硫含氮产物如 SO_2 、 SO_3 、 NO 、 NO_2 等,会加剧酸雨的形成,而其中释放的 CO_2 和 CH_4 等气体则是造成温室效应,加剧全球气候变暖的主要原因。据报道,在印度的 Jharia 煤田中,煤炭自燃释放的排放物在大气中形成了硫酸盐气溶胶,阻碍太阳光对地球的辐射,甚至改变了当地的区域气候^[7,8]。自燃生成的有害产物不仅以气体的形式扩散进入大气层,造成严重的空气污染,也严重污染了地表水和浅层地下水。煤炭升温过程中释放的一些污染物,如重金属(铅、锌、汞等)、碳硫化物、焦油、硫/硫酸盐、石膏、铵盐以液态或固态的形式渗入地层,在土壤和岩石中不断迁移,进而进入地下水循环,从而直接影响区域生态环境,往往危害所属地区的人群的生命健康,导致受自燃影响区域内的人类生存环境急剧恶化。美国宾夕法尼亚州在 1985~1991 年间,因在 Buck Mountain 发生大面积的煤层燃烧,邻近的森特勒利亚(Centralia)市中 1 100 位居民因此集体搬迁,导致了城市的废弃,所遭受的损失难以估量。若大面积的煤层发生自燃,还会对地表造成严重的破坏,煤炭燃烧过后形成的地下空洞往往不足以支撑地表岩层,由此而引发的大面积地表裂缝、地表沉降、地面塌陷等灾害直接使得可利用土地资源减少,煤自燃产生的高温及毒害产物易灼伤和侵害地表植被,破坏土壤圈生态环境,甚至损伤原始地理地貌;而治理工作不仅难度颇高,也需要大量的资金投入^[4,9-11]。

因此,对煤炭自燃的机理进行系统的研究,从而提出更具体的、更有效的抑制煤自燃的措施,这对保障煤矿生产、减少环境污染、保护人类发展及维护地球生态系统都有重要的意义。

1.1.2 研究意义

煤是一种结构复杂的有机大分子,其自燃也是一个非常复杂的物理化学变化过程。因此,研究煤炭自燃机理是一个非常复杂的课题。

关于煤炭自燃的机理,自从 17 世纪以来,国内外许多学者对煤炭自燃机理进行了大量研究,提出了诸多煤炭自燃机理学说,如细菌导因学说、黄铁矿导因学说、酚羟基作用学说、煤—氧复合学说等。其中煤—氧复合学说得到了广泛的认同,但煤—氧复合反应发生的机理至今仍未真正被了解,煤中哪些基团和氧复合、如何复合、复合的条件是什么、反应的热效应如何,探究清楚这些问题是研究煤炭自燃机理的根本所在^[1,9,12-17]。长期以来,国内外许多学者致力于煤自燃方面的相关研究。归纳起来,关于煤炭自燃以及如何防治煤炭自燃的基本研究工作主要包括以下几个方面:

- (1) 煤自燃机理研究;
- (2) 煤自燃影响因素研究;
- (3) 煤自燃物理化学反应参数测定方法研究;

- (4) 自燃倾向性评价方法研究;
- (5) 煤自燃预测预报方法研究;
- (6) 煤自燃防治方法研究。

以上研究工作涵盖了煤炭自燃机理研究、煤炭自燃特性研究、提出抑制煤炭自燃的措施三个方向。其中,对煤炭自燃机理的研究是进行其他方面研究的根本理论支撑,是预防和治理煤炭自燃火灾的科学基础,对充分认识煤炭自燃过程,研究新的、更行之有效的防灭火方法具有十分重要的意义。

煤的现代分子结构理论认为:煤的主要结构单元是缩合芳核和杂环芳核,这些结构单元之间通过亚甲基键、醚键及醛基键等活性基团相互连接在一起。而缩合芳核和杂环芳核的化学特性比较稳定,当煤与氧发生复合反应时,煤中的活性基团首先被氧化。也就是说,煤中有机大分子的侧链基团和低分子化合物等活性基团是诱导煤炭自燃的物质^[18]。因此,可以将研究重点放在煤中的活性基团上,通过活性基团的自燃特性可为阐释煤炭自燃机理提供科学依据。

综上所述,本书提出利用模型化合物模拟煤分子,对各活性基团的氧化特性、氧化反应动力学和放热特性等进行系统研究,进而得出其反应历程,总结出煤炭自燃机理。通过研究煤中各活性基团的氧化特性,可以推断出对煤炭自燃影响最大的活性基团。研究分析其氧化反应历程,可以充分认识煤炭自燃过程,然后可以从源头上制定出防治煤炭自燃的新的、更行之有效的方法和措施^[2,5,6,19-21]。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 煤炭低温氧化研究

煤炭的低温氧化是煤自燃过程中的一个至关重要的阶段,正是由于在煤炭低温氧化阶段的放热和蓄热,才使得煤体温度从常温逐渐升高并最终导致煤炭燃烧。这一过程中,煤表面活性基团对氧分子的吸附及后续一系列复杂的结构变化都对研究煤炭自燃具有重要的参考价值。因此,目前国内外众多学者都通过研究煤炭低温氧化过程中的物理化学参数变化来探究煤炭自燃机理并提出相应的自燃防止措施^[22,23]。

1.2.1.1 煤炭低温氧化过程中的物理变化

在煤炭的低温氧化过程中,研究其物理层面的变化,如氧气吸附,热力学参数、孔隙结构、表观结构等^[24-28]变化不仅能直接反映低温氧化强度,也可以揭示煤炭低温氧化过程中的主要影响因素。

早在 20 世纪 90 年代,煤炭科学研究总院抚顺分院的罗海珠等人就煤对流态氧的吸附动力学特征进行了初步探讨^[29]。煤表面能的波峰位置往往形成了氧吸附的中心,而氧

分子的运动更加剧了煤对氧气的亲附。流态氧的吸附常数能反映其动力学及热力学双重特性,而吸附速度方程能作为评价煤氧化倾向性的因素。氧气吸附随温度的变化过程中存在着一个特征(临界)温度,在此前后煤对氧的吸附有着本质的变化。

针对煤表面对氧分子的吸附特性,陆伟等人^[25]采用时间、温度、粒径等主要因素作为研究变量,利用色谱吸氧法考察了多种条件变化下煤对氧的物理吸附。研究发现,煤的吸氧与其煤阶并无特定的联系,但与环境温度反相关。而随着煤颗粒大小的增加,不同煤中的吸氧量均表现为先增大后减小,且大都在 100 目左右达到峰值。煤氧吸附的过程极其迅速,甚至能在 1 min 之内达到动态平衡。尽管在初始阶段,氧分子的物理吸附对煤体温度的升高贡献有限($<1.3\text{ }^{\circ}\text{C}$),但作为后续化学吸附的先决条件,是煤低温氧化不可忽视的重要组成部分。马汉鹏等人^[30]的后续研究认为,煤的孔隙结构与表观特性也是左右氧气在煤表面物理吸附的重要影响因子。同时,定温状态下的吸氧量不宜作为判断煤炭自燃倾向性的参考标志。

路长等人^[31]比较了两种煤样(烟煤和无烟煤)在升温过程中的氧气吸附变化,发现在煤炭低温氧化的初期,煤体不断吸氧,形成不稳定的化合物,导致煤的质量增加。但当烟煤和无烟煤的温度分别达到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时,氧气的吸附急剧减少;煤体的质量也在此时达到最大,随着温度的进一步上升 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,煤体的质量开始不断下降,说明煤开始氧化释放出大量的各类气体产物,而进入这一阶段之后,煤表面对氧的物理吸附几乎停滞,转而进入较为复杂的化学作用。

戚绪尧研究发现煤在低温氧化阶段,官能团数量呈现先减少后增加的趋势,即在氧化初期,煤中官能团逐步消耗,而次生基团没有增加。随着温度的升高,次生基团迅速增加,造成基团总体含量增加。基团含量增加的幅度与低温氧化供氧有密切关联,充分的供氧有利于煤低温氧化过程中基团的产生^[32]。

邓存宝等人构建了氧分子在煤表面的吸附构型^[24],研究了煤炭表面活性结构对氧分子的物理吸附作用。认为相比于单个的芳环结构而言,存在侧链的苯环骨架更利于氧分子的吸附^[24,33-35]。氧分子吸附前后,煤分子片段中的 $\text{O}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 键均能发生不同程度的变化,根据红外光谱及电子分布变化可知,其中 $\text{O}-\text{O}$ 不仅有明显的键能变化,也存在明显的伸缩振动频率迁移。以氧分子与氨基的吸附作为参照标准,相比于 O_2 在苯环上的吸附,侧链吸附不仅更容易发生,且在此过程中的产热更高,更利于煤的自热升温。尤其是在当多个(>6)氧分子与煤发生吸附时,侧链对氧分子的亲和力更高,相比之下,芳环对氧分子的吸引较弱。值得注意的是,在吸附过程中,吸附态能量与氧分子吸附数量呈线性相关。且在多种气体分子(例如, CH_4 、 CO_2 、 CO 、 H_2O 等)共存的情况下,煤对其他分子的吸附会间接干扰表面结构对氧分子的吸附。

作为衡量煤炭低温氧化过程的另一个重要指标,热力学参数一直是不容忽视的一个重点。许涛^[36]研究认为煤在缓慢升温阶段放热在总放热量的比例中小于 20%。易自燃煤往往有着强放热量,从而利于基团活化与热量积累,从而更有利于自燃。脂肪烃、羟

基、羧基、羰基等是参与煤低温氧化的主要官能团,其中脂肪烃和羰基氧化的放热量较大。彭本信^[37]利用 TGA、DTA、DSC 等技术分析了我国 70 种从褐煤到无烟煤不同变质程度煤样的自燃过程,发现低阶煤在低温氧化初期释放的热量明显高于高阶煤,这也印证了煤化程度对煤自燃的影响。徐精彩等人^[38,39]就提出煤炭暴露在空气中后,最初的氧化速率及表面反应热是影响煤炭低温氧化的两个重要因素。而温度(T)、 O_2 浓度(C)、煤的粒径(D)是三种直接制约煤低温氧化的外部因素,从而密切影响煤的放热强度。文虎等人^[40]则通过热传递方程的推导,认为煤与围岩之间的温差较小时,利于煤的自热和蓄热。反之,若存在较高的温差,则不利于煤体的热量积聚。受限于导热和漏风,过低或过高的空隙率都不利于煤氧化蓄热。煤低温氧化过程中的热量积累要源于多个因素的共同作用。刘剑等人^[41,42]通过不同升温速率下煤样的 TG 和 DSC 特征曲线的移动变化,认为提高升温速率,有利于提升煤的活化能,从而影响煤的自燃。同时,煤的粒径越小,其着火点的温度越提前,也越易自燃。

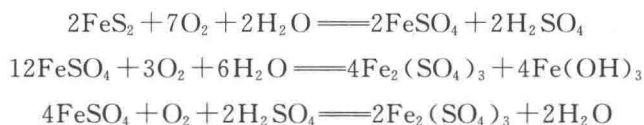
张娜妮等人^[43]通过热重分析不同条件下煤炭低温氧化的 TG 和 DTG 曲线,发现随着煤炭粒径的减小,其失重加速,更易于自燃。同样,氧化过程中的供氧气浓度提升,也导致 DTG 曲线的推前。但因导热速率的制约,升温速度的增加,并不能迅速导致煤自燃的加速。吴强等人^[26]利用四种煤样的热重差热曲线,基于 Arrhenius 方程的动力学参数拟合数据,探讨了活化能评价煤自燃倾向性的合理性。戴广龙等人^[44]以褐煤及烟煤作为研究对象,进行绝热氧化实验,认为 R_{70} 是评价煤自燃倾向的重要参考,以 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为分界线,煤样的自热氧化分别呈现线性和指数规律。水分的存在会在一定程度上阻止煤的低温氧化,尤其是在初始阶段,但随着温度的上升,水分不断蒸发,其影响也逐渐减弱以至于消失。

从煤岩学的角度来说,针对煤的不同表现特性,张玉贵^[28]考察了丝煤和镜煤在低温氧化过程中的不同表现,认为对于同一变质程度的煤种而言,不同的煤岩组分也影响着其低温氧化特性。镜煤的着火温度较低,在长达 2 h 的氧化测试中,虽然丝煤的放热总量略高于镜煤,但在反应初期镜煤的放热速率明显高于丝煤。而且实验镜煤样品中的腐殖酸含量大于丝煤的含量。另外对比多种自燃标志性气体(CO 、 C_2H_4 、 C_3H_6)释放速率及自由基浓度等参数,亦可证明镜煤的自燃倾向性高于丝煤。丝质组内所含的活性结构虽然较少,但未矿化的丝炭为煤氧化所需的氧气进入煤体提供了丰富的通道。镜质组则一般含有较易被氧化的各类活性结构,直接有助于低温氧化的发生。关于氧化过程中的煤孔隙变化,李庚等人^[45]认为煤的燃烧过程中,对于不同范围的孔径来说,中、大孔在均匀受热下会微结构收缩,但孔隙率不变,只有数量上存在增长趋势。因此,孔隙结构的变化在煤燃烧过程发挥着相互影响的作用。王毅等人^[27]认为在褐煤自燃的过程中,总体来说,孔隙的渗透性都不断增强,也意味着利于自燃的发展。水分的存在会使受热条件下褐煤的孔隙更为发育,从而便于气体在煤体内部的交互、作用、反应。

1.2.1.2 煤炭低温氧化过程中的化学变化

煤表面活性基团的低温氧化一直被认为是煤炭自燃的重要诱因,其在煤炭自热过程中的活性不断变化,随着温度的升高,其化学结构亦发生转变。一些活性官能团的氧化,致使有机结构中的化学键断裂,进而促使在煤体升温的过程中不断释放出各种气体(CO 、 CO_2 、 C_xH_y 等),这些气体产物浓度变化,也间接地反映了煤低温氧化的强弱变化。探索煤炭低温氧化过程中的化学变化,为揭示煤炭自燃的机理提供了参考。

自从 1862 年,德国学者 Grumbman 发表了首篇关于煤炭自燃机理的文献到英国学者 Plott 的关于 FeS_2 在煤自燃中影响的研究发现,煤中的硫分一直被认为与其低温氧化密切相关,众多学者也对其进行了深入研究。目前一般认为,煤中的含硫矿物,如黄铁矿、白铁矿等会氧化释放大量的热,而热量的积聚有利于促进煤炭的氧化,这样一种累加效应导致煤温上升并最终引发煤的燃烧。其详细的反应过程如下:



然而随着一些学者发现无硫或者低硫煤同样具有自燃特性,黄铁矿学说显然已经不能满足解释煤炭自燃这一复杂过程。更多的机理被陆续的提出,细菌和酚基一度被认为是煤自燃的主要诱因,但随着科学的发展也被一一推翻。目前,“煤氧复合”理论被国内外多数学者公认为煤炭自燃的原因。但其过程极其复杂,仍需大量的工作来揭示这一机理。自从 20 世纪以来,国内外科学家陆续提出了一系列煤炭自燃的机理,包括电化作用学说、自由基作用学说^[46]、氢原作用学说、基团作用学说等^[1]。上述的多种理论都对解释煤炭自燃提供了很好的参考,也表明研究煤炭低温氧化的趋势,已经转入分子层面的微观研究,致力于从根本上认识煤自燃这一过程。

目前,对于各种学说的煤自燃机理而言,都不能忽视煤分子结构的重要性。决定煤低温氧化最直接的因素就是煤的分子结构,煤自燃的发展也离不开煤分子的化学变化。张玉贵等人^[47]认为煤分子的结构差异决定着不同煤种的自燃倾向性,目前的研究公认煤分子的核心部分——芳香环是比较稳定的,其连接的化学键键能也较强;而连接芳环之间的桥键和周边的侧链都较为活泼,正是这些结构决定了不同煤分子氧化的难易程度。研究发现,煤分子的结构特性随着煤阶的变化呈规律性的递增或递减,例如,高变质程度的无烟煤一般都高度的芳香化,芳核缩聚,侧链及含氧官能团几乎消失,不易与氧气发生化合及进一步的低温氧化。煤的芳香化程度则直接左右着其燃点,当然也意味着决定着其自燃的难易程度。

鉴于煤分子的复杂性和独特性,葛岭梅等人^[23]推断煤中和煤炭低温氧化有关的活性结构主要有:亚甲基醚键— $\text{CH}_2\text{—O—}$ 、 α 位的带羟基的烷基侧链— $\text{CH}(\text{OH})\text{—R}$ 、带羟基的次烷基键— $\text{CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—}$ 、带支链的次烷基键— $\text{CH}(\text{R})\text{—CH}_2\text{—}$ 、两侧都和芳环连接的亚甲基键 $\text{Ar—CH}_2\text{—Ar}$ 、甲氧基— O—CH_3 、与芳环连接的边缘羧基 Ar—CHO 。

受共轭和诱导效应的影响,他们的活泼性各不相同,从而决定着不同煤的自然特性。石婷等人^[18]则以量子化学为基础,计算了影响煤低温氧化特性的八种官能团的活性强度,通过分析各分子模型在反应中的 E_a (活化能)、 $\Delta H^\ominus$ (焓变) 和 $\Delta G^\ominus$ (吉布斯自由能),发现 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{HCOH}-$ 、 $-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{HCOH}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{HCOH}-\text{CH}_3$ 等 6 种结构到达过渡状态的活化能都大致小于 40 kJ/mol,表明常温常压下这些反应就会自发进行。根据量子化学计算的结果,邓存宝等人^[32,48,49]认为, O_2 在 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 上的吸附会导致 $\text{O}-\text{O}$ 键的变形和破坏;同样,其在 $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 上的化学吸附也会生成新的化学键, $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{O}-\text{O}$ 等化学键都会发生不同程度的变化。吸附能与 O_2 数呈二阶函数的递增关系。在低温氧化过程中, CH_4 的来源是连接芳环的边缘 $-\text{CH}_3$ 侧链;而 C_2H_4 的来源则是芳环侧链上的 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团的破坏。

为了研究煤中活性化学结构在升温氧化过程中的变化特性,红外光谱作为有效揭示有机官能团在氧化过程中变化特性的一种测试方法,被广泛地应用于研究煤炭低温氧化特性^[50,51]。众所周知,煤中有多种代表性的活性官能团,这些基团在氧化过程中的强弱往往有着巨大的变化,可能因为相互之间的转化而导致某些基团在某一特定温度区间内的含量升高,如甲基和亚甲基在 200~300 °C 之间氧化成含氧官能团^[47]。此外,随着温度的不断升高,多数的活性结构会在达到某些温度界限之后被大量的分解破坏。因此,需要利用红外光谱测试直观的反映复杂的变化。

张国枢等人^[52]采集李二、潘一和姚桥等三种煤样进行升温氧化,并分析其氧化前后的红外光谱变化。着重分析了在 711~3 697 cm^{-1} 之间的 15 种吸收峰的归属及变化特性。随着温度的上升,芳烃的含量明显上升,但代表芳烃的吸收峰的增强幅度略有差异,其在 1 599~1 604 cm^{-1} 处的变化尤其显著。对于 4 处代表脂肪烃的吸收峰也略微的增强,表面脂肪烃的含量也有小幅度的上升。含氧官能团的变化却不尽相同,代表 $\text{O}-\text{H}$ 伸展振动的吸收峰基本维持稳定甚至有下降趋势;而代表 $-\text{O}-$ 和 $-\text{CO}$ 的 1 722~1 736 cm^{-1} 处吸收峰却大幅度增强,与温度之间有较强的正相关性。张辛亥等人^[53]对灵武等 3 种煤样进行了 FTIR 分析,发现对于这 3 种煤样,2 800~2 920 cm^{-1} 之间均为其主要官能团及活性结构的分布区间。其中的吸收特征峰主要归属为芳烃、芳核及羰基(含氧羧酸、醛、酮等)等结构的振动。但在局部细节处,仍有谱差。其中,在 1 220 cm^{-1} 处含氧官能团吸收峰(含量)最强的大柳塔煤具有最短的自然发火期(17 d)。而有着低含氧率及高芳化程度的灵武煤具有长达 30 d 左右的自然发火期。显然,富含含氧官能团的大柳塔煤最易被氧化,这符合现场的实测数据。

杨永良等人^[54]利用漫反射红外光谱法测试了北皂褐煤和百善无烟煤两种煤样低温氧化前后煤中活性基团的结构变化。两种煤样中,芳烃(1 596~1 604 cm^{-1})、酰胺(1 640~1 650 cm^{-1})、羰基(1 722~1 736 cm^{-1})和脂肪烃(1 900~1 910 cm^{-1})等结构存在明显差异。对于易自燃的褐煤,低温氧化初期,脂肪烃结构就开始被氧化成羰基 $\text{C}=\text{O}$ 结构,而芳香环在低温阶段基本维持稳定,直到 160 °C 后才会发生一定程度的破坏。无论是与

氢原子或是碳原子连接的含氧结构,随着温度上升都会逐渐被氧化为羰基 $C=O$,并随着温度的进一步升高,断裂并释放出大量的碳氧化物及水分。陆伟等人^[25]通过研究 5 种不同变质程度煤的低温氧化红外光谱变化,发现煤中的含氧结构,如脂肪族类或芳香类的羰基,都随温度的升高而含量增加。因为每一种不同的活性结构,其氧化所需的活化能不同。不同种类的活性结构在煤的低温氧化过程中相互影响,活性较强的结构在低温阶段氧化释放的热量可以触发下一级活性较弱结构的氧化。以此类推,由低温至高温,不同活性的结构均被链式引发,不断释放热量,由微量热直至大量热释放,最终促成了煤炭的自燃。余明高等人^[55]则对乌达矿区 6 种典型煤样进行 FTIR 的微观分析,认为 $-OH$ 、 $-COOH$ 和 $-O-$ 等结构是乌达矿区易自燃煤种中的代表性基团。通过对红外光谱图的定量分析,了解到低缩合度的芳环,含量丰富的桥键以及较短的脂肪族侧链是乌达矿区烟煤易自燃的主要原因。此外,胡善亭等人^[51]认为随着镜质组反射率增加,煤中活性侧链及含氧官能团比率会明显降低。

作为煤低温氧化过程特性的判识标准之一,自燃标志性气体一直是反映煤低温氧化强度及特性的重要研究对象之一。研究已经从早期的格雷哈姆火灾指数,到现在多指标多层次综合判定煤炭自燃。因为不同矿区,不同煤层的煤样往往具有其独特的自燃特性,所以在不同条件下,煤样自燃标志气体的优选就成为高效预测煤自燃的前提之一。标志气体的测定和选择一般要遵循以下步骤:现场采样、煤样加工、煤样升温、气体采集、色谱分析、数据处理。只有综合的比较判定,才能得到较为合理的实验结果。目前, CO 和 C_xH_y 是较为主流的自然标志气体,但牵涉到不同的煤矿应用中的煤样特性、气体检测灵敏度和装置因素,则需要具体分析。肖旻等人^[56]利用 TG 分析测试兖州煤在低温氧化过程中的不同温度分布,并利用大型实验平台进行模拟。随着温度的上升,煤的自燃经过了 7 个不同的温度区间,分别是高位吸附、瓦斯脱附、临界、裂解、裂变、活性、增速和燃点温度之间。从一开始煤的物理吸附达到饱和,再进一步加剧煤氧的化学作用,致使分子层次的桥键、侧链和含氧官能团氧化放热;大量气体产物(标志性气体)释放,到最终的急速升温,引发自燃。对于东滩、南屯、济二这 3 种煤样, CO 浓度从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后便随温度持续升高; C_2H_4 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后就逐渐出现,但一直维持缓慢增长,直到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后才迅速增高; C_2H_6 、 C_3H_8 和温度之间均存在一个先上升后降低的过程,因其浓度水平较低,受风流影响较大,所以其浓度趋势还出现起伏变化。 C_2H_4/C_2H_6 、 CO_2/CO 、 C_3H_8/C_2H_6 等指标均在 $120\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间维持在高水平,并在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右达到峰值。显然,相比于单一指标而言,综合指标能更准确地反映出煤的自燃规律。

马汉鹏等人^[57]对褐煤、气煤、气—肥煤、肥煤和无烟煤等 5 种不同煤样进行程序升温实验。通过测定各种煤样不同温度下的自燃标志气体释放规律,发现对全部的 5 种煤样, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后 O_2 的消耗都急剧增加;褐煤和无烟煤之间产生 H_2 的温度相差了 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,分别为 140 和 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。相同实验条件下, CO 的浓度随着煤阶的升高而降低。 C_2H_4 、 C_3H_8 和 C_2H_6 等 3 种气体的产生也有着相似的规律,他们都最先出现在褐煤的氧化实验中,而

在高温阶段才在无烟煤中有少量的发现。甚至到 200 °C 为止,百善无烟煤的氧化气体产物中都未检测出 C_2H_4 、 C_3H_8 和 C_2H_6 。刘璐等人^[58]以朝阳矿煤样自燃的数据为基础,利用灰色关联方程分析了温度与煤自燃标志性气体之间的关系。通过建立指标气体序列 X_i 和温度序列 X_0 之间的关联模型,并分析计算其特征向量。发现在 35~50 °C 之间,CO 是首选的预报指标;而从 50~240 °C 之后,随着温度升高, C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 C_2H_2 可以依次作为主要预测指标。同样,王福生等人^[59]利用灰色关联建立相关模型,分析各指标气体的可靠度认为在小于 180 °C 的条件下,CO 是可信的煤自燃预报气体;但是在 180~300 °C 之间烃类气体比 CO 拥有更高的可靠度。虽然因为烃类气体的浓度较低且易受通风等外部因素的干扰,但不同烃类之间的比值却是一个很好的验证指标,可以几乎不受扰动影响。

1.2.2 煤分子结构研究

煤分子结构研究是煤炭工业众多研究领域的一个基础,人们对煤分子的认识也随着时代发展而不断进步;煤的现代分子结构理论认为:煤是一种化学组成不均匀的极为复杂的有机大分子物质,因此直接用一种具体的、确定的煤分子作为反应基质,进行煤的化学性质的研究几乎是不可能的。模型化合物是为了探索和模拟某些复杂的有机大分子的结构和功能而由人工合成的化合物,即含有存在于煤分子结构中的局部分子片段的特殊的化合物。故以煤的模型化合物来代替“煤分子”进行相关研究就成了研究煤的化学性质的一种重要手段,其在煤的液化、裂解、脱硫,甚至在石油炼制和木质素化学等领域均有应用。

1.2.2.1 煤分子模型

煤的结构模型是根据煤的各种结构参数进行推断和假想而建立的,用以表示煤平均化学结构的分子图示^[60]。已有的煤结构模型分为化学模型和物理模型两种。建立煤的结构模型是研究煤的化学结构的方法之一。自从 1942 年以来,目前学者们构建了超过 140 种煤分子模型,涵盖了从低阶到高阶各种不同变质程度的煤种,其中大部分是烟煤,也有少量的褐煤、亚烟煤和无烟煤。煤分子模型的建立也从最初的二维建模发展到现在复杂的三维模型^[60]。

褐煤的第一个分子模型是在 1976 年由美国科学家 Wender 所提出^[61],但这个模型非常的简单,只是具有 92 个原子的分子式 $C_{42}H_{40}O_{10}$,仅仅提及了褐煤的一些最基础的特性,如单个芳环的连接,含氧的侧链,同时也包含一些典型的结构如与苯环连接的甲氧基以及 C_3 以内的烷烃侧链。由于 20 世纪 80 年代中期,褐煤液化工业的蓬勃发展,原来的模型不能满足更深层次的需求,所以 Philip 等人^[62]提出了一个新型的包含苯并呋喃的模型,这一模型的另一个特色就是引入了 N 和 S 两种煤中常见的杂原子加入模型。由 Wolfrum^[63]所提出的新模型则显得更为复杂,其分子式为 $C_{227}H_{183}O_{35}N_4S_3CaFeAl$ 。这一模型虽然不含长脂肪侧链或酯键,但是却含有内容丰富的酰胺、胺、羟胺、吡啶、硫醇、

噻吩和硫醚等极性官能团。Millya 等人^[64]则将 Wilcox 褐煤模型描绘成由离散的分子碎片所复合形成的特殊结构,而起到连接桥键作用的则是金属原子。之后的 Lishtvan、Patrakov、Jimenez、Lievens 等科学家都分别提出了一系列有代表性的煤分子模型^[65-74]。直到 20 世纪 90 年代中叶,由于计算化学的兴起,Kumagai 等人^[75]首次提出了一个褐煤分子的三维模型。随后,陆续有 Patrakov 等人^[76]以西伯利亚褐煤的非等温液化产品为基础构建了更详细的模型。煤分子的模型结构越来越复杂,学者利用越来越丰富的手段如分子力学和核磁共振等,开始更多地揭示煤分子模型中原子构架、杂原子位置和化学键差异等细节,以便更好地满足日新月异的煤炭工业。

对于褐煤和烟煤两者之间的次烟煤(变质程度较低的烟煤),较为典型的煤分子模型是 Shinn 模型^[77]。这一模型是 Shinn 根据煤在一段、二段液化过程中的产物分布,于 1984 年提出的,因此又称之为煤的反应结构模型,如图 1-1 所示。该结构模型认为煤的大分子结构的分子式为 $C_{661}H_{561}N_4O_{74}S_6$,相对分子量为 10 023。该结构模型显示的煤的大分子可以分离出 11 种不同的结构单元或分子片段,主要是小环结构和大量的交联,其相对分子质量均介于 286~1 250 之间。由于受到煤液化过程溶剂作用的影响,该结构模型仍然没有表示出煤中存在的低分子化合物,但也是一种经典的煤分子模型。此外, Nomura 等人^[78]还在一个项目报告中提出了一种基于“结构单元”的次烟煤模型。Hatcher 等人^[79]还通过细致的研究,依据核磁共振碳谱(^{13}C NMR)和闪速裂解产物的色谱质谱联用(GC/MS)的测试结果改良次烟煤模型,修正后的模型展示了煤中的木质素结构特征。

烟煤的分子模型可以说是煤分子结构中最具代表性的。第一个烟煤的经典模型是由德国人 Fucns 提出,并由 Van Krevelen^[80]于 1957 年进行修改而得出的 Fucns 模型(图 1-2),该模型似乎更接近无烟煤的结构,但它是 20 世纪 60 年代以前煤的化学结构模型的代表。当时煤化学结构的研究主要是用化学方法进行的,得出的是一些定性的概念,可用于建立煤化学结构模型的定量数据还很少。在这种研究水平下提出的 Fucns 模型意义重大。英国的 Given^[81]提出了一个新的经典模型——Given 模型。该煤结构模型显示,低煤化度烟煤是由环数不多的缩合芳香环(主要是萘环)构成的,缩合芳香结构单元之间交联键的主要形式是邻位亚甲基。缩合芳香环之间以氢化芳香环相互联结,构成无序的三维空间大分子结构(折叠状),这些结构在煤液化过程初期具有供氢活性。氮原子以杂环形式存在,也含有酚羟基和醌基。但是该结构模型中没有列出含硫的结构,也不含醚键和两个碳原子以上的直链桥键。这一模型于 1954 年首次提出,并在 1964 年对它进行了修改。Meyers^[82]则创造性地提出了一个三维结构的煤分子模型,该模型不同于传统的二维结构,清楚地显示了煤分子的空间构架,但这一模型在使用中也容易被混淆。Cartz 等人^[83]在 1960 年提出新的结构模型,不仅包含 13 个芳环,更有五元环结构。Ladner^[84]创造的新模型全新的引入了亚甲基($-CH_2-$)这一代表性的桥键。20 世纪 80 年代后,烟煤模型中,另一些经典模型,如 Solomon 模型和 Wiser 模型也逐渐被建立起