



移动扫码阅读

马冬娟,唐一博.煤中伴生金属元素对煤低温氧化特性的影响[J].煤炭科学技术,2019,47(2):203-207.doi:10.13199/j.cnki.cst.2019.02.033
MA Dongjuan,TANG Yibo. Influence of associated metal elements in coal on low-temperature oxidation characteristics of coal[J]. Coal Science and Technology,2019,47(2):203-207.doi:10.13199/j.cnki.cst.2019.02.033

煤中伴生金属元素对煤低温氧化特性的影响

马冬娟,唐一博

(太原理工大学 安全与应急管理工程学院,山西 太原 030024)

摘要:为分析 Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Zn 七种金属元素对烟煤自燃特性的影响,选用含 7 种代表性的金属离子的氯盐与硫酸盐,每 100 g 许疃烟煤添加 1 g 无机盐;通过耗氧分析、差示扫描量热法(DSC)和阻化率测定对比各金属元素对煤低温氧化的阻化效果;计算氧化动力学参数,并结合自由基反应理论,分析了 7 种金属元素对煤自燃作用机制。研究表明,Mg、Zn、Ca、Al、K、Na 等元素阻化率在 9.5%~57.9%,在 60~180 °C 的低温氧化活化能最大增加 29.6%,上述金属无机盐与煤分子结合生成稳定的络合物,增强了煤中活性结构的稳定性,也可捕捉煤中羟基自由基等活性分子,抑制煤的氧化。Mn 元素因多价态之间转换所造成的电子传递对煤自燃有一定的促进效果。

关键词:煤自燃;金属元素;煤低温氧化;自由基

中图分类号:TD713 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2019)02-0203-05

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

MA Dongjuan,TANG Yibo

(School of Safety and Emergency Management,Taiyuan University of Technology,Taiyuan 030024,China)

Abstract:Two kinds of inorganic salts with 7 representative metal ions were selected for studying their inhibition effect on spontaneous combustion of coal.100 g Xutuan bituminous coal was treated by 1g additives.Oxygen consumption,DSC and inhibition rate were compared before and after treatment for evaluating their inhibit effect during low-temperature stage.Oxidation kinetic parameters was calculated.Combined with free radical theory,the mechanism that metal elements influence on spontaneous combustion of coal was presented.The results showed that the inhibition ratios of Mg,Zn,Ca,Al,K and Na were between 9.5% and 57.9%.The maximum activation energy of low temperature during 30~180 °C increased by 29.6%.The mentioned metal inorganic salts reacted with coal molecules to form stable complexes and enhanced the stability of active structures.It can also inhibit coal oxidation by capturing active molecules such as hydroxyl radicals.Besides,the electron transfer caused by the conversion of manganese ion under polyvalent states has a certain promoting effect on coal spontaneous combustion.

Key words:spontaneous combustion of coal;metal elements;coal low temperature oxidation;free radicals

0 引 言

煤自燃是煤矿火灾的主要诱因之一,严重威胁煤炭的安全开采。煤自燃引起的煤层火灾不仅消耗宝贵的煤炭资源,还破坏矿区的生态环境。因此,科学家开展了大量关于煤自燃防治的研究,揭示了众

多影响煤自燃的因素,例如煤的变质程度、水分含量、孔隙结构、通风速率等^[1]。为了治理矿井自燃火灾,阻化剂、凝胶、泡沫等防火材料被陆续研发^[2-3]。提高材料的阻化效率一直是目前研究工作的热点,其中掌握各类元素对煤自燃的抑制效果与机理则是关键的一步。

收稿日期:2018-09-01;责任编辑:代艳玲

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51604185)

作者简介:马冬娟(1987—),女,江苏泰兴人。E-mail:444858281@qq.com。

通讯作者:唐一博(1989—),男,湖南永州人,副教授,博士。E-mail:tangyibo11@126.com

作为一种成分复杂的固体可燃有机岩,煤的组成不仅包含碳、氢、氧、氮和硫等主要元素,同时蕴含着种类繁多的其他元素^[4-6],这些元素构成了绝大部分的煤中伴生矿物,其对煤的燃烧、炼焦、液化等利用及加工有显著影响^[7-8],有研究表明^[9],某些碱金属及过渡金属元素的化合物,在煤、焦炭和碳质材料的气化反应中发挥着明显的催化效用。

煤自燃的影响因素众多,这些元素也可能在煤自燃过程中发挥重要作用,例如 Fe 和 S 元素被认为利于煤自燃的发生^[10-11]。因为金属元素在煤中的含量范围较大^[12],随煤种的不同而有所差异,不同煤中同一种元素含量范围变化较大。金属元素在煤中的赋存状态多种多样,既可以参与到煤层结构中,也可呈吸附态或单矿物出现,但无机伴生矿物是一种主要的赋存形式^[13]。选取合适的金属元素载体作为研究对象对试验结果有重要影响,结合煤层自燃的实际条件与矿井防火的需求,笔者选取无机结合态的金属元素进行研究,通过试验测定代表性金属无机盐对煤低温氧化过程中耗氧量、气态产物的影响,并分析其对煤中主要自燃活性基团的演化作用机理,以期对评价和预测煤的自燃特性,以及煤炭的自燃防治提供技术支持。

1 试验

1.1 试验材料

综合文献分析,认为 Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Zn 七种元素为煤中代表性的伴生金属元素,其丰度随煤种变化虽有区别,但总体较高。所以,选取含以上 7 种元素的无机盐为试验的研究对象。为排除阴离子对试验结果的影响,统一使用氯盐和硫酸盐作为试验样品,相互对照,样品均为分析纯($\geq 98.0\%$)。试验煤样取自安徽淮北矿区许疃煤矿的烟煤,其工业分析见表 1。

表 1 烟煤的工业分析

Table 1 Proximate analysis of bituminous coal

煤样	$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	$V_{daf}/\%$	$FC_{ad}/\%$
烟煤	1.98	15.79	31.85	50.65

1.2 试验步骤

采用程序升温法,预先将新鲜煤破碎,筛选粒径介于 0.125~0.180 mm 的煤粉留样。选用各金属无机盐与去离子水混合作为添加组分,为减少大剂量金属无机盐添加剂对结果的干扰,添加量为 1 g/100 g 煤,搅拌 30 min,密闭 36 h,烘干 72 h 后开展试验,载气流量 25 mL/min,试验温度 60~180 °C。利用

NETZSCH STA 449F5 同步热分析仪测试煤样处理前后的差示扫描量热法 DSC 曲线,测试范围为常温至 180 °C,吹扫气体为干空气,升温速率为 10 K/min。

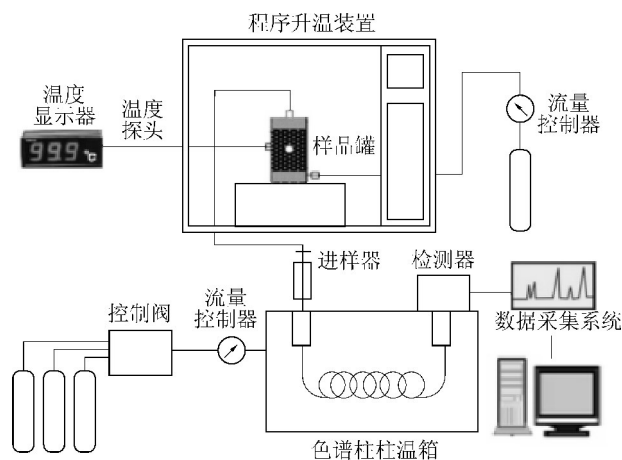


图 1 程序升温氧化试验装置

Fig.1 Experimental device of temperature programmed oxidaiton

2 结果与讨论

为了准确评价金属元素对煤自燃的影响,参照 MT/T 700—1997《煤矿防火用阻化剂通用技术条件标准》,对比添加金属无机盐前后煤低温氧化释放 CO 浓度,计算其阻化率。同时结合煤在 30~180 °C 低温氧化阶段的表现活化能,分析各类金属元素存在对煤氧化难易程度的影响。通过差热扫描法判定各类金属无机物对煤氧化放热的抑制效果,最终揭示金属离子抑制煤氧化机制。

2.1 各元素抑制煤氧化的阻化率

利用程序升温试验获取煤自燃过程中的 CO 生成规律,选取 60、100、140、180 °C 四个温度节点,基于 CO 数据差值计算无机盐的阻化率^[14-15],结果如图 2 所示。由图 2 可知,含 Mg、Zn、Ca、Al、K、Na 等 6 种金属元素的无机盐在煤低温氧化过程中存在不同程度的阻化效果。为了排除阴离子对试验结果的影响,不仅采用了氯盐,还使用了硫酸盐作为对照。上述的金属元素中,Mg 元素的阻化效果最为显著,含 Mg 无机盐在不同温度阶段均有超过 37% 的阻化率,且在 60~180 °C 基本维持稳定。其余 5 种元素的阻化率介于 9.5%~50.8%。含 Na 无机盐的阻化率随温度升高而略有上升,含 K 无机盐的阻化率随温度升高而略有下降,但总体上均保持稳定。受 SO_4^{2-} 和 Cl^- 等阴离子阻化效果的差异影响,氯盐的阻化率高于硫酸盐。特别值得注意的是,添加含 Mn 的无机物后,煤样并未被阻化,反而产生了更多的 CO,两类含 Mn 无机盐均表现出一定促进煤自燃的

效果。

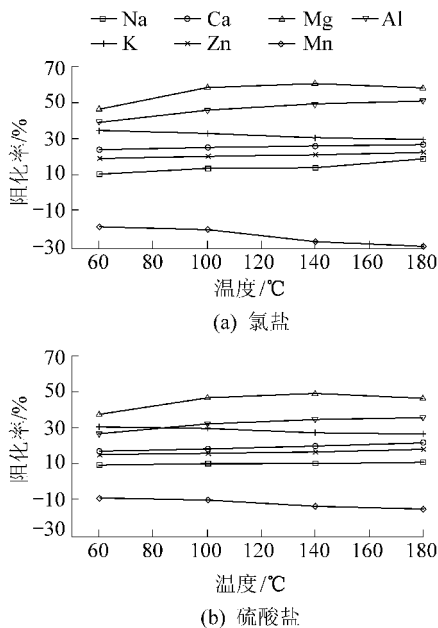


图2 金属无机盐阻化率随温度的变化

Fig.2 Change of inhibition rate for metal inorganic salt with temperature

2.2 煤低温氧化动力学参数分析

由于升温氧化试验在圆柱体样品罐内进行,因此取厚度为 dx 的体积微元,可得到氧气消耗速率方程为^[16]

$$Sdxr_{O_2} = V_g dC_{O_2} \quad (1)$$

式中: S 为样品罐截面积, m^2 ; r_{O_2} 为 O_2 消耗速率, $m^3/(m^3 \cdot s)$; V_g 为气流速率, m^3/s ; C_{O_2} 为混合气体中 O_2 浓度, %。

由 Arrhenius 公式可知,试验中 O_2 消耗速率为

$$r_{O_2} = k_0 C_{O_2} \exp[-E_a/(RT)] \quad (2)$$

式中: k_0 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为表观活化能, J/mol ; R 为气体常数,取 $8.314 J/(K \cdot mol)$; T 为煤温, K 。

将式(2)代入式(1)积分得:

$$\int_0^L \frac{Sk_0 \exp[-E_a/(RT)]}{V_g} dx = \int_{C_{O_2}^i}^{C_{O_2}^o} \frac{1}{C_{O_2}} (-dC_{O_2}) \quad (3)$$

式中: L 为样品罐中煤样的高度, m ; $C_{O_2}^i$ 为样品罐中进口气流中氧气浓度, %; $C_{O_2}^o$ 为样品罐中出口气流中氧气浓度, %。

对式(3)积分,得:

$$\frac{Sk_0 L}{V_g} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \ln\left(\frac{C_{O_2}^o}{C_{O_2}^i}\right) \quad (4)$$

两边取自然对数,得:

$$\ln\left[-\ln\left(\frac{C_{O_2}^o}{C_{O_2}^i}\right)\right] = \frac{E_a}{RT} - \ln\left(\frac{SLk_0}{V_g}\right) \quad (5)$$

从式(5)可知,通过作 $\ln[-\ln(C_{O_2}^o/C_{O_2}^i)] \sim 1/T$ 线性关系图,由直线斜率即可求得模型化合物低温氧化时的表观活化能 E_a ,由截距即可求得指前因子 k_0 。基于煤样升温氧化过程中的耗氧数据,各煤样在 $30 \sim 180^\circ C$ 的表观活化能如图3所示。

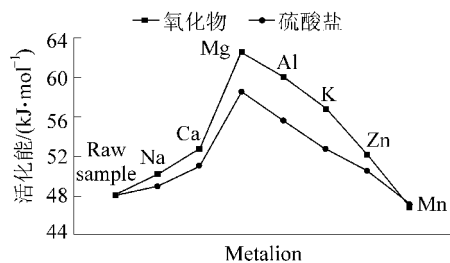


图3 低温氧化活化能变化

Fig.3 Activation energy change at low temperature

未添加任何金属无机盐的煤样,在 $60 \sim 180^\circ C$ 低温氧化的表观活化能为 $48.2 kJ/mol$;在添加7种金属离子后,除 Mn 之外,绝大部分煤样的活化能有所增加,添加含 Na 、 Ca 、 Mg 、 Al 、 K 、 Zn 的添加剂后,最大的表观活化能分别为 50.31 、 52.8 、 62.5 、 60.1 、 56.9 、 $52.3 kJ/mol$,说明含此类金属元素的无机盐对煤低温氧化有良好的抑制作用,其中以 Mg 和 Al 两类金属无机物效果最为显著。但添加 Mn 元素后,活化能略有下降,说明在低温氧化阶段, Mn 的存在会降低煤与氧的化学反应难度,总体上起促进自燃作用。

2.3 煤自燃的差热扫描分析

差示扫描量热法可以反映煤氧化过程中放热变化,结果如图4所示。

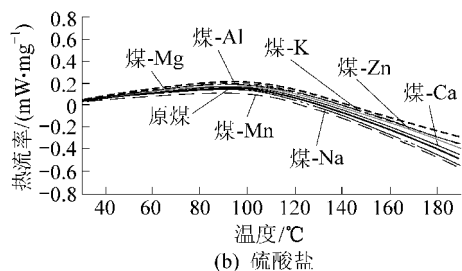
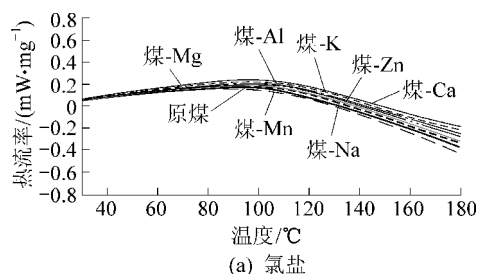


图4 煤样的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of coal samples

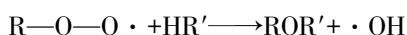
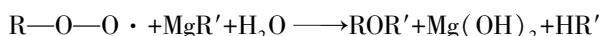
DSC 曲线以 dH/dt (热流率) 为纵坐标,衡量放热或吸热。热分析结果表明,在 $30 \sim 180^\circ C$,总体上

煤样呈现先吸热后放热的规律。吸热峰出现在 90 ℃ 左右,随后煤样迅速开始放热;在 Na、Ca、Mg、Al、K、Zn 等 6 类金属离子的作用下,煤样的放热受到了不同程度的抑制。原煤在 180 ℃ 时的热流率为 -0.374 mW/mg,被阻化后的煤样的热流率极值为 -0.188 mW/mg。阴离子为氯离子比阴离子为硫酸根金属化合物的抑制放热效果更为明显。只有添加 Mn 离子的煤样放热反而有所增大,在 180 ℃ 时达到 -0.417 mW/mg。

2.4 金属离子抑制煤氧化机制

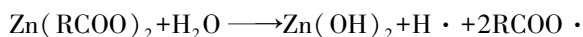
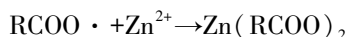
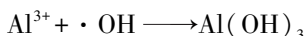
煤中金属元素含量虽然很少,但对煤自燃有不可忽视的作用,依据自由基反应理论,为了取得良好的抑制煤炭自燃效果,消灭和清除煤中的自由基发挥着重要作用^[74]。很多阻燃剂都是通过捕捉和减少可燃物中的游离态活性物质,从而阻断燃烧的继续发展。

Na、Mg、K、Ca 等无机盐的存在使得分子之间的作用受到干扰,煤分子的氧化所需的活化能提高,从而降低了煤炭的低温氧化速率。另一方面,这些金属无机盐与煤分子结合生成稳定的络合物^[17],增强了煤中活性结构的稳定性,使煤的氧化更难发生,以 Mg 为例,其可能的反应路径为^[18]

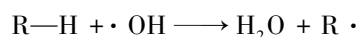
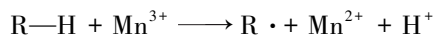
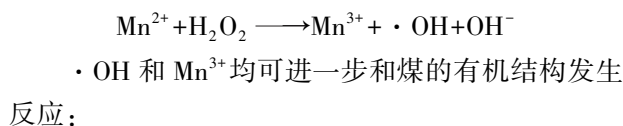


其中,R 和 R' 代表煤中任意不同的有机结构。

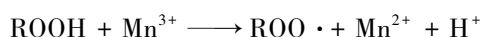
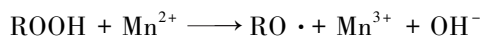
对于 Al 和 Zn 元素而言,离子可以捕捉羟基等自由基起到抑制煤氧化作用^[19]。自由基被捕捉后形成不稳定的氢氧化物,进一步分解成稳定的氧化物,同时吸收大量的热,延缓自燃进程。



另一方面,很多过渡金属在有机反应中可以起催化作用,如亚铁离子可以催化过氧化氢产生羟自由基,钴离子催化作用也可使 C—H 结构链断裂生成自由基。金属离子的存在,即便是微量,也有可能对化学反应产生巨大的催化作用。锰和铁、钴在元素周期表中的位置相近,性质也较为类似。金属催化氧化的本质是自由基反应。多价态之间转换所造成的电子传递,往往造成过渡金属具有催化性。例如锰的存在可以加速 ·OH 自由基的产生,这已得到证实,其反应如下^[20]:



氧气存在情况下,产生的 R· 自由基发生自氧化反应,生成过氧化物。



可见,Mn 一类的过渡金属元素一般在煤的自燃初期起引发剂的作用。具体而言,Mn 元素在煤的低温氧化过程中传递电子,加速自由基链式反应,从而对煤炭自燃起到促进作用。

3 结 论

1) 通过程序升温试验发现,分别按 1 : 100 小剂量添加含 Na、Mg、Al、K、Ca、Zn 元素的两类金属无机盐试剂后,从总体上看,煤的耗氧速率、CO 产率都比原煤减少,Na、Mg、Al、K、Ca、Zn 对煤自燃起到抑制作用。其中,Mg 元素抑制效果显著。

2) Na、Mg、K、Ca 无机盐能够与煤分子发络合反应,提高煤的活化能,从而抑制煤炭自燃。依据自由基理论,Al、Zn 元素可以捕捉羟基自由基等煤中活性结构起到抑制煤氧化作用。

3) 因为存在多价态的电子传递,Mn 元素与 Fe 元素类似,对煤自燃起到促进作用,表明 Mn 元素富集的煤层可能具有较高的自燃风险。

参考文献 (References):

- [1] LI Jinhu, LI Zenghua, YANG Yongliang, *et al.* Experimental study on the effect of mechanochemistry on coal spontaneous combustion [J]. Powder Technology, 2018, 339: 102-110.
- [2] 张玉涛,史学强,李亚清,等. 锌镁铝层状双氢氧化物对煤自燃的阻化特性[J]. 煤炭学报, 2017, 42(11): 2892-2899.
ZHANG Yutao, SHI Xueqiang, LI Yaqing, *et al.* Inhibiting effects of Zn/Mg/Al layer double hydroxide on coal spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(11): 2892-2899.
- [3] BEAMISHA B Basil, AHMET Arisoy. Effect of mineral matter on coal self-heating rate [J]. Fuel, 2008, 87: 125-130.
- [4] 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, 29(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.

- [5] 邓 军,宋佳佳,赵婧昱,等.高温氧化条件下风化煤自燃特性试验研究[J].煤炭科学技术,2017,45(1):73-77,105.
DENG Jun, SONG Jiajia, ZHAO Jingyu, *et al.* Experiment study on spontaneous combustion features of weathered coal under condition of high temperature oxidation [J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(1): 73-77, 105.
- [6] ZHANG Weiqing, JIANG Shuguang, WANG Kai, *et al.* Thermogravimetric dynamics and FTIR analysis on oxidation properties of low rank coal at low and moderate temperatures [J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2014, 35(1): 39-50.
- [7] ZHANG Yaqing, LIANG Peng, JIAO Tiantian, *et al.* Effect of foreign minerals on sulfur transformation in the step conversion of coal pyrolysis and combustion [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2017, 127: 240-245.
- [8] LI Wen, BAI Zongqing, BAI Jin, *et al.* Transformation and roles of inherent mineral matter in direct coal liquefaction: a mini-review [J]. Fuel, 2017, 197: 209-216.
- [9] WANG Yafeng, TANG Yuegang, LIU Shuqin, *et al.* Behavior of trace elements and mineral transformations in the super-high organic sulfur Ganhe coal during gasification [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 177: 140-151.
- [10] WIWIK Sujanti, ZHANG Dongke. A laboratory study of spontaneous combustion of coal; the influence of inorganic matter and reactor size [J]. Fuel, 1999, 78(9): 549-556.
- [11] ZHANG Lanjun, LI Zenghua, HE Wenjing, *et al.* Study on the change of organic sulfur forms in coal during low-temperature oxidation process [J]. Fuel, 2018, 222: 350-361.
- [12] REN Deyi, ZHAO Fenghua, WANG Yunquan, *et al.* Distributions of minor and trace elements in Chinese coals [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 109-118.
- [13] ZHAO Jiyao, TANG Xiuyi, HUANG Wenhui. Abundance of trace elements in coal of China [J]. Coal Geology of China, 2002, 14: 5-13.
- [14] 贺 飞,王继仁,郝朝瑜,等.脱氧型阻化剂对煤自燃的抑制效果[J].煤炭学报,2016,41(11):2780-2785.
HE Fei, WANG Jiren, HAO Chaoyu, *et al.* Experimental study on the effect of oxygen consuming inhibitor in inhibiting coal spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(11): 2780-2785.
- [15] 张辛亥,丁 峰,张玉涛,等.LDHs复合阻化剂对煤阻化性能的试验研究[J].煤炭科学技术,2017,45(1):84-88.
ZHANG Xinhai, DING Feng, ZHANG Yutao, *et al.* Experimental study on LDHs composite inhibitor to coal resistance property [J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(1): 84-88.
- [16] TANG Yibo, XUE Sheng. Laboratory study on the spontaneous combustion propensity of lignite undergone heating treatment at low temperature in inert and low-oxygen environments [J]. Energy & Fuels, 2015, 29: 4683-4689.
- [17] 王雪峰,王继仁,邓存宝,等.金属钙离子对煤中含硫活性基团的阻化效果研究[J].计算机与应用化学,2015,32(5):534-538.
WANG Xuefeng, WANG Jiren, DENG Cunbao, *et al.* Effect of Ca^{2+} on sulfur contained active groups in coal [J]. Computers and Applied Chemistry, 2015, 32(5): 534-538.
- [18] CHEN Xiaolang, YU Jie, GUO Shaoyun, *et al.* Surface modification of magnesium hydroxide and its application in flame retardant polypropylene composites [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(5): 1324-1332.
- [19] TANG Yibo. Experimental investigation of a novel Zn foam for preventing the spontaneous combustion of coal [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2017, 50(7): 527-534.
- [20] TANG Yibo. The influences of manganese and phosphorus on the low-temperature oxidation of coal [J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2015, 35(2): 63-75.