



移动扫码阅读

张熾妮,舒 盼,刘春辉,等.乙二胺四乙酸微胶囊阻化煤自燃性能研究[J].煤炭科学技术,2022,50(8): 108-117.
ZHANG Yanni,SHU Pan,LIU Chunhui,*et al.* Study on inhibition of coal spontaneous combustion by ethylenedia mine tetraacetic acid microcapsule[J].Coal Science and Technology,2022,50(8):108-117.

乙二胺四乙酸微胶囊阻化煤自燃性能研究

张熾妮^{1,2,3},舒 盼^{1,2},刘春辉^{1,2},王安鹏^{1,2},李乐乐^{1,2}

(1.西安科技大学 安全科学与工程学院,陕西 西安 710054;2.西安科技大学 陕西省煤矿火灾防治重点实验室,陕西 西安 710054;
3.国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室,陕西 西安 710021)

摘 要:煤自燃的频繁发生对煤矿安全生产构成了严重威胁。阻化剂防灭火技术在防治煤自燃方面发挥了重要作用。微胶囊材料是一种具有良好预防煤自燃效果的复合型灭火材料。选取聚乙二醇 6000(PEG6000)为壁材,乙二胺四乙酸(EDTA)为芯材,利用熔化分散冷凝法制备出芯壁比分别为 1:2、1:3、1:4、1:5 的微胶囊化乙二胺四乙酸。利用 SEM 对微胶囊的表面形貌进行表征,结果表明,PEG6000 有效包覆在 EDTA 表面,成功制备了新型 PEG6000-EDTA 阻化微胶囊。采用热分析实验研究了不同芯壁比阻化微胶囊对煤样自燃特性的影响,掌握了阻化煤样的分阶段特征与特征温度点的热释放规律。结合热动力学参数,分析了不同芯壁比阻化微胶囊对煤自燃的阻化机理。研究表明:不同芯壁比阻化微胶囊的热反应性及阻化机制存在差异,其芯壁比为 1:3 时效果最佳。确定了乙二胺四乙酸微胶囊阻化剂对煤自燃具有化学阻化作用,能够降低煤的失重率,使 T_1 和 T_3 温度分别提高 12 °C 和 34 °C,而且可以大幅度降低 30~200 °C 和 325~683 °C 放热量。表观活化能的计算表明,在 P_1 和 P_3 两个阶段,抑制煤样的活化能分别为 22.96 kJ/mol 和 54.98 kJ/mol,分别比原煤高 4.14 kJ/mol 和 13.04 kJ/mol,证明了阻化微胶囊可有效的提高活化能抑制来煤自燃。研究表明乙二胺四乙酸微胶囊阻化剂对煤样具有良好的抑制作用,可有效抑制煤自燃反应进程。

关键词:煤矿安全;煤自燃;乙二胺四乙酸;金属螯合剂;胶囊阻化剂

中图分类号:TQ53 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-2336(2022)08-0108-07

Study on inhibition of coal spontaneous combustion by ethylenedia mine tetraacetic acid microcapsule

ZHANG Yanni^{1,2,3},SHU Pan^{1,2},LIU Chunhui^{1,2},WANG Anpeng^{1,2},LI Lele^{1,2}

(1.College 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 University of Science and Technology,Xi'an 710054,China;3.Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization,Ministry of Land and Resources,Xi'an 710021,China)

Abstract:The frequent occurrence of coal spontaneous combustion poses a serious threat to the safety of coal mine production. Inhibitors have played an important role in preventing and controlling spontaneous combustion of coal. Microcapsule material is a composite fire extinguishing material with good effect of preventing spontaneous combustion of coal. In this paper, polyethylene glycol 6 000 (PEG6000) is selected as the wall material and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as the core material, and the core-to-wall ratios of 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 microencapsulated EDTA. The surface morphology of the microcapsules was characterized by SEM. The results showed that PEG6000 was effectively coated on the surface of EDTA, and a new type of PEG6000-EDTA inhibitor microcapsules was successfully prepared. The effects of different core wall specific inhibitor microcapsules on the spontaneous combustion characteristics of coal samples were studied by thermal analysis experiments. The phased characteristics of the inhibited coal samples and the heat release law of the characteristic temperature points were mastered. Combined with thermokinetic parameters, the inhibition mechanism of microcapsules with different

core wall ratio on coal spontaneous combustion was analyzed. The results show that the thermal reactivity and inhibition mechanism of microcapsules with different core wall ratio are different, and the effect is the best when the core wall ratio is 1 : 3. It is determined that ethylenediamine tetraacetic acid microcapsule inhibitor has chemical inhibition effect on coal spontaneous combustion. It can reduce the weight loss rate of coal, increase the T_1 and T_3 temperatures by 12 °C and 34 °C respectively, and greatly reduce the heat release in the range of 30–200 °C and 325–683 °C. The calculation of apparent activation energy shows that in P_1 and P_3 stages, the activation energy of inhibited coal samples is 22.96 kJ/mol and 54.98 kJ/mol respectively, which is 4.14 kJ/mol and 13.04 kJ/mol higher than that of raw coal respectively. It is proved that the inhibition microcapsule can effectively improve the activation energy and inhibit the spontaneous combustion of incoming coal. The research shows that EDTA microcapsule inhibitor has a good inhibitory effect on coal samples and can effectively inhibit the process of coal spontaneous combustion reaction.

Key words: metal chelating agent; coal spontaneous combustion; characteristic temperature; heat effect; kinetic analysis

0 引 言

煤自燃是煤矿生产中的主要自然灾害之一^[1],严重影响着矿井的可持续发展。由煤炭自燃引起的矿井火灾,给煤矿企业带来成巨大经济损失,甚至危及煤矿工人的生命安全^[2-3]。为了有效抑制煤自燃,延长其自然发火期,国内外学者进行了大量的研究,提出注水灌浆、填充、均压、阻化剂等多种防灭火技术和材料^[4-6]。其中,阻化剂技术由于其工艺简单、适用性较强、经济成本低,成为广泛使用的防灭火技术之一^[7]。

目前,阻化剂主要包括抗氧化剂类阻化剂、无机盐类阻化剂,离子液体阻化剂等^[8-10]。谢锋承^[11]采用多种实验手段,多角度综合分析了防老剂 A 和 $MgCl_2$ 的阻化规律和阻化机理。李玉春^[12]以 CO 气体生成量和 O_2 消耗量为具体指标进行了 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 和尿素的阻化效果测试,研究表明相对于常用的卤盐类阻化剂,同浓度下尿素的阻化效果更加优异。WANG 等^[13]采用 FTIR 试验对添加化学阻化剂的煤样进行测试,研究了阻化材料对煤氧化过程中官能团的变化规律。李金亮等^[14]利用程序升温测试了不同百分比的过硫酸钠对煤氧化升温指标气体的影响,表明 5% 的过硫酸钠阻化剂具有良好的阻化效果,并根据 FTIR 试验测试了过硫酸钠对煤官能团的影响。

EDTA 抗氧化剂是一种常见的金属离子螯合

剂,其能与几乎所有二价金属离子(除碱金属外)结合生成可溶金属螯合物,从而使过渡金属离子失去活性,提高有机氧化的活化能^[15]。金属螯合剂的这种特性广泛应用于土壤修复、植物提取、食品加工等方面^[16-18]。微胶囊化技术在阻燃及阻化领域的应用可改善物体的外观及状态、提高材料的热分解温度、增强阻燃阻化效率等特点^[19-20],被广泛应用与实践。虽然微胶囊阻燃技术的研究已经成熟,但因制备技术所限,所采用的壁材通常为聚酯、聚脲、聚氨酯等,这类材料开始热解的温度通常较高而不能及时有效的释放阻化芯材;而且,对于微胶囊的研究更多在于低温缓慢释放。因此,很难实现煤自燃的持续高效抑制。

鉴于目前这些问题,笔者以高效环保的 EDTA 阻化剂作为芯材,能够对环境温度产生响应、环保、成膜性好的聚乙二醇(PEG)作为壁材,利用融化分散冷凝法制备出 PEG6000-EDTA 新型微胶囊阻化材料。通过同步热分析仪,测试阻化微胶囊对煤自燃特征温度点、热效应及活化能大小的影响,研究不同芯壁比例的阻化微胶囊对煤自燃特征的影响差异,优选最适芯壁比的阻化微胶囊。

1 微胶囊阻化剂制备试验

1.1 试验原料与试验仪器

试验所用原料与仪器见表 1。

表 1 试验原料及仪器
Table 1 Experimental materials and instruments

原料及仪器	规格/型号	产地
聚乙二醇 6000(PEG6000)	化学纯(CP)	国药集团化学试剂有限公司
乙二胺四乙酸(EDTA)	CP	南京化学试剂股份有限公司
电热鼓风干燥箱	101-1A	上海雷韵实验仪器制造有限公司
数显测速电动搅拌器	JHS-1	杭州仪表电机有限公司
集热式恒温水浴锅	DF-101S	郑州科丰仪器设备有限公司
扫描电子显微镜(SEM)	FEI QUANTA FEG450	美国
同步热分析仪(TG/DSC)	TGA/DSC ³⁺	瑞士

1.2 试验样品制备

1.2.1 微胶囊制备方法

根据试验目的、选用的材料以及实验室的试验条件等,选用熔化分散冷凝法^[21]制备微胶囊。

熔化分散冷凝法的制备原理是利用蜡状物、脂肪以及某些共聚物在受热时会发生软化变为液态这一性质来实现微胶囊化的。当壁材受热软化为液态后,将材料分散至液态蜡中形成分散体系,冷却时蜡状的壁材料就会围绕在芯材料周围重新固化形成微胶囊壁。图 1 为熔化分散冷凝法示意图,从图 1 中可以看出,熔化分散冷凝法制备微胶囊的基本流程是先把囊芯分散到熔化的石蜡中,再将其分散到介质水中,形成的微胶囊可为多核。

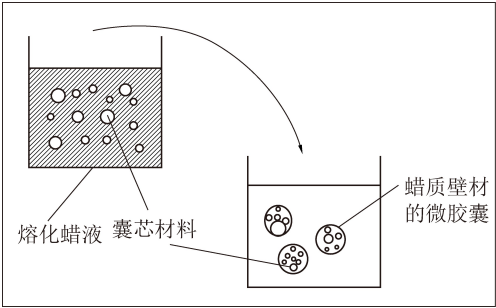


图 1 熔化分散冷凝法示意

Fig.1 Schematic diagram of melting dispersion condensation method

1.2.2 微胶囊制备流程如下。

利用天平精确称取 36 g 的 PEG6000,置于 100 mL 的烧杯中并放在温度为 60 ℃ 恒温水浴锅内 20 min 以上,直至 PEG6000 完全熔融;其次,对 EDTA 进行粒径小于 150 目(0.106 mm)的筛分,并按照芯材与壁材为 1 : 2 的比例利用天平精确称取 18 g EDTA。

将称取好的 EDTA 添加至完全熔融的 PEG6000 中,利用电动搅拌器以 300 r/min 的速度搅拌 15 min 左右,直至 EDTA 均匀分散于熔融的 PEG6000 中后停止搅拌。

对 EDTA-PEG6000 的混合体系进行降温后,并对其干燥处理。将其置于恒定温度设置为 35 ℃ 的电热鼓风干燥箱中干燥 12 h。

对干燥后的固体充分研磨破碎后采用 40~80 目(0.380~0.180 mm)的筛子筛分,筛分所得白色固体粉末即为微胶囊阻化剂。

按照同样的方法制备芯壁比为 1 : 3、1 : 4、1 : 5 的微胶囊阻化剂,用于后续研究。

1.3 试验条件

采用同步热分析仪,样品为原煤以及所附有制

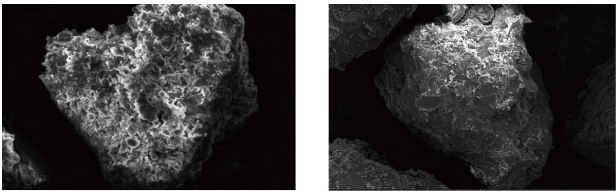
备的芯材与壁材质量比(简称芯壁比)分别为 1 : 2、1 : 3、1 : 4、1 : 5 微胶囊煤样,且微胶囊与煤样的质量比为 1 : 10。试验用煤量为 8~10 mg,温度范围为 30~800 ℃,升温速率 5 ℃/min,试验过程中持续通入 50 mL/min 的标准空气。

采用 QUANTA FEG-450 型扫描电子显微镜。试验参数设置:加速电压 20 kV,工作距离 10.2 mm。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊微观形貌分析

图 2a 为 EDTA 的 SEM 放大 1 000 倍图,可以看到很明显的桃心形状、环状结构,粒径在 10~20 μm。这是由于 EDTA 分子的独特结构导致的,EDTA 分子是多齿配体形成的配合物,是具有环状结构的配合物。图 2b 为阻化微胶囊的 SEM 放大 1 000 倍图,可以看到表面呈现“丝状”的结构,光滑致密,并且表面附有一些微小的粒子,其原因是由于聚乙二醇熔融后再结晶所形成的。这说明 PEG 已经成功将 EDTA 包覆。



(a) EDTA

(b) 微胶囊

图 2 EDTA 和微胶囊 SEM 图

Fig.2 SEM of EDTA and microcapsule

2.2 微胶囊阻化煤样分析

2.2.1 微胶囊阻化煤样热重分析

图 3 为含不同芯壁比微胶囊煤样的 TG-DTG 曲线,由图 3 可发现,结合质量损失率率的 DTG 曲线,可以把煤的氧化升温过程分为 4 个阶段,每个阶段对应不同的温度点。 T_1 温度:DTG 曲线第 1 个峰的顶点所对应的温度值; T_2 温度:原煤失重速率小于阻化煤样开始的温度; T_3 温度:原煤第 2 次失重速率大于阻化煤样的温度; T_4 温度:整个升温过程失重速率最大的温度; T_5 温度:质量基本不发生变化的温度。

4 个阶段分别对应的温度段为: P_1 (30~200 ℃)、 P_2 (200~325 ℃)、 P_3 (325~683 ℃)、 P_4 (683~800 ℃)。不同阶段所对应的温度 T 及质量损失率 ΔM 见表 2。其中 P_4 阶段为在氧化升温过程的可燃成分基本燃烧殆尽,煤样质量不在发生变化,故不在此列出。

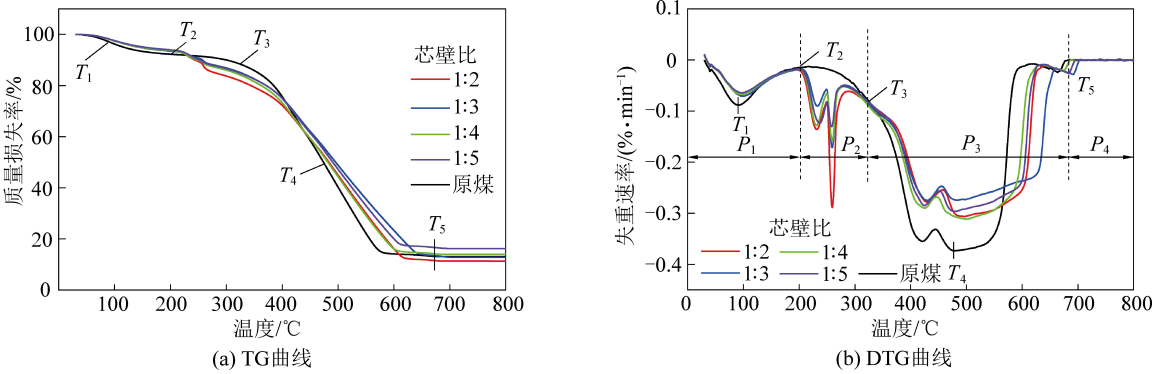


图 3 含不同芯壁比微胶囊煤样的 TG-DTG 曲线

Fig.3 TG-DTG curves of coal samples with different core-wall ratios

表 2 不同芯壁比微胶囊煤样各阶段失重情况

Table 2 Weightlessness of coal samples at various stages with different core-wall ratios

煤样	P ₁		P ₂		P ₃		P ₄		P ₅	
	T ₁ /℃	ΔM/%	T ₂ /℃	ΔM/%	T ₃ /℃	ΔM/%	T ₄ /℃	ΔM/%	T ₅ /℃	ΔM/%
原煤	90	2.9	200	8.28	325	11.64	476	50.84	683	86.89
芯壁比 1 : 2	100	2.52	200	6.72	325	18.19	496	53.85	687	88.63
芯壁比 1 : 3	104	2.81	200	7.08	325	14.92	510	53.88	704	87.18
芯壁比 1 : 4	102	2.73	200	6.34	325	15.87	485	50.98	697	85.99
芯壁比 1 : 5	98	2.3	200	6.05	325	15.15	496	51.59	688	83.7

由图 3 发现,在初期氧化阶段,阻化微胶囊对 P₁阶段的影响较为明显,有效减少了该阶段的质量损失率和失重速率。并且从表 2 可得到,质量残留率在 200 ℃之前由原煤的 91.72% 分别提升到 93.28%、92.92%、93.66%、93.95%。该阶段的 T₁温度点变化也比较明显,T₁由原煤的 90 ℃分别提升到

100、104、102、98 ℃。由此可见,微胶囊对煤自燃的初期过程具有很好的抑制效果,其中以芯壁比为 1 : 3 时最佳。这是由于该阶段温度较低,对防治煤自燃起主导效果的主要是 PEG6000 熔融后对煤体起到的吸热、覆盖作用,同时电离出 H⁺惰化煤中的自由基,从而切断煤氧复合的链式反应。

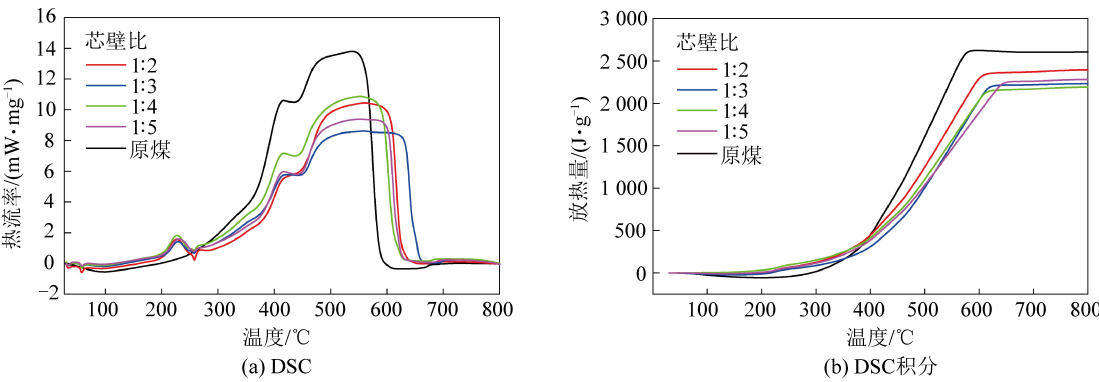


图 4 含不同芯壁比微胶囊煤样的热效应曲线

Fig.4 Thermal effect curves of coal samples with different core-wall ratios

在 P₂阶段,5 种不同芯壁比微胶囊煤样均发生失重现象,且原煤相比含阻化微胶囊的煤样,失重现象更明显。其原因是在此阶段中,对原煤直接升温发生氧化,生成大量气体使煤失重;而含阻化微胶囊的煤样随着温度升高,PEG6000 开始大量热解,分解成乙二醇、环氧乙烷等,同时伴有少量的 EDTA 中

吸附水的蒸发所引起质量减少。

当温度升高到 325 ℃左右,开始进入 P₃阶段,此时对应的温度点有 T₄。从 TG-DTG 曲线可以发现含阻化微胶囊的煤样与原煤在 P₃阶段有明显的交叉点。T₄由原煤的 476 ℃分别增加到 496、510、485、496 ℃。最大热失重速率由 0.37%/min,分别

减少到0.31、0.27、0.37、0.29。在 P_3 阶段,微胶囊对煤的特征温度点、热失重速率都有很大的延缓。这是由于前期 PEG6000 和 EDTA 对煤起到很好的协同阻化作用,而随着温度的升高 PEG6000 开始分解放热,到 340 ℃左右分解完毕,在一定程度上加快了煤的受热分解。同时 EDTA 继续分解,产生更多的 H_2O 、 CO_2 以及稳定的六元环螯合物,金属螯合物的生成迫使过渡金属离子中转移电子的能力失去,其催化作用降低,增加了煤表面活性自由基与氧之间化学反应的活化能,从而减缓煤的受热分解。

2.2.2 微胶囊阻化煤样热效应分析

1)热效应分析。以 5 ℃/min 的升温速率,原样及添加阻化剂后 3 种样品的 DSC (示差扫描量热

法)曲线如图 4 所示。
根据图 4 中 DSC 曲线可以看出,加入不同芯壁比微胶囊阻化材料后,测试样品的 DSC 曲线整体处于下降趋势;在煤样的高温阶段,阻化煤样的 DSC 曲线的峰值明显小于原煤,并且添加了芯壁比为 1 : 3 微胶囊煤样的峰值下降尤为明显,各样品的热释放速率最大放热峰值由大到小基本为 1 : 4>1 : 2>1 : 5>1 : 3。在 DSC 曲线中,煤氧复合反应释放热量的速率随温度不断上升而加快,当温度升高至放热速率与吸热速率相等时,此时所对应的温度点即为热平衡温度^[22]。放热阶段 DSC 曲线出现数值最大时所对应的温度就是煤样的最大放热速率温度^[23]。不同芯壁比微胶囊煤样相关的热效应参数值见表 3。

表 3 不同芯壁比微胶囊煤样热效应相关参数

Table 3 Thermal effect parameters of coal samples with different core-wall ratios				
煤样	热平衡温度/℃	最大放热速率温度/℃	放热速率最大值/(W·g ⁻¹)	放热量/(J·g ⁻¹)
原煤	198	538	13.89	2 611
芯壁比 1 : 2	160	558	10.59	2 131.5
芯壁比 1 : 3	135	553	8.73	2 219.97
芯壁比 1 : 4	123	550	10.99	2 313.3
芯壁比 1 : 5	116	549	9.48	2 034

在煤样氧化反应的整个升温过程中,与原煤对比来看,4 种不同芯壁比微胶囊材料对煤体都产生了良好的阻化作用。从表 3 中可以看出,微胶囊阻化材料使煤体的热平衡温度、放热速率和放热量有所降低,而使最大放热速率温度有所增加,说明阻化材料有效延缓了煤体发生氧化升温。

2)分阶段热效应分析。以原煤的热平衡温度点、阻化煤样的第一个放热峰终止点为界,同样将煤样的 DSC 线分 3 个阶段进行分析,此阶段划分和热重曲线温度段划分相匹配。

①热效应阶段 1。由图 5 可知,该阶段主要为原煤的初始放热阶段,原煤主要以吸热反应为主。

阻化煤样也存在这样的吸热峰,并且随着芯壁比的减小,吸热峰的面积也随之减小。热流量由 0.54 W/g 依次减小到 0.34、0.19、0.13、0.06 W/g,放热量由-52.1 J/g 依次增加到 5.3、14.1、21.3、20.2 J/g。其原因是该阶段主要发生的是吸热反应,加入微胶囊后对反应具有一定的抑制作用,同时微胶囊也会分解放热,因此含阻化微胶囊煤样的放热量会大于原煤样。同时,还可以发现在 34 ℃和 58 ℃左右分别存在一个明显的吸热峰,且随着壁材添加量的增加而增强。这是由于在这两个温度下,壁材发生不同程度熔融吸热导致的。

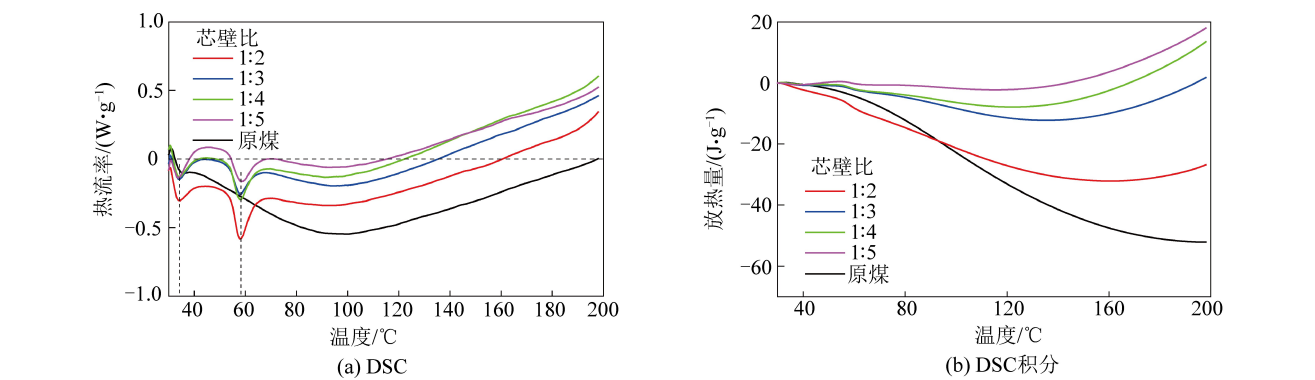


图 5 热效应阶段 1

Fig.5 Thermal effect stage 1

②热效应阶段 2。如图 6 所示。该阶段主要为原煤的缓慢放热阶段,伴随少量煤的脱附作用而逐渐释放热量。含阻化微胶囊煤样出现了比较明显的放热峰,峰值依次为 1.58、1.42、1.82、1.59 W/g。不同芯壁比微胶囊煤样总放热量依次为 73.6、92.6、103、112.8、127.5 J/g。阻化煤样较原煤放热量明显增加,主要原因在于,该阶段主要为 PEG6000 的分解,其放热量远大于

煤的热解所产生的热量,因此会有明显的放热峰。同时,也可以观察到 258 ℃ 存在一个明显的吸热峰,其原因是该温度下壁材分解后释放出的芯材,熔融吸热发生相变,由固体转变为液体导致的。随着温度进一步升高,随着 PEG6000 分解完毕以及 EDTA 的阻燃作用,在 278 ℃ 后,原煤样的热流量完全超过了阻化煤样。并有进一步拉开的趋势。

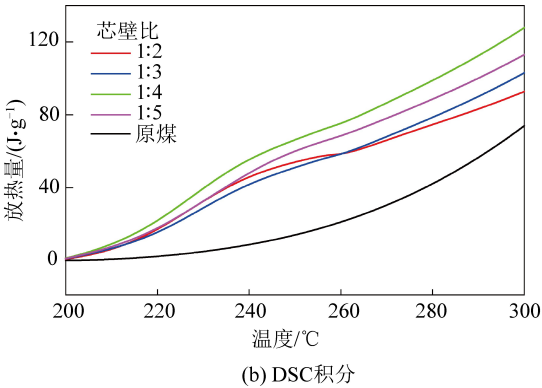
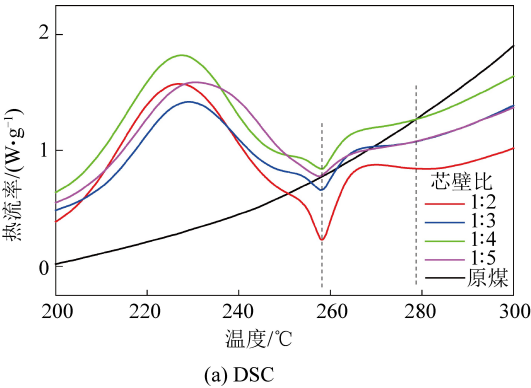


图 6 热效应阶段 2
Fig.6 Thermal effect stage 2

③热效应阶段 3。如图 7 所示,在 290 ℃ 左右以后,DSC 曲线在煤的受热分解及燃烧阶段呈现出明显的规律性。热流率从大到小依次为原煤>芯壁比 1:4>芯壁比 1:2>芯壁比 1:5>芯壁比 1:3。同时,可以发现 DSC 曲线上存在两个大的放热峰,第一个放热峰分别为 10.58、7.16、5.98、5.74、5.72

W/g,阻化煤样相比于原煤热流率减少了 45.9%。第 2 个放热峰分别为 13.79、10.86、10.37、9.33、8.48 W/g,热流率减少了 38.5%。总放热量依次为 2 611、2 131.5、2 167.8、2 313.3、2 034 J/g,减少了 22.1%。这表明阻化微胶囊能降低受热分解及燃烧阶段的放热速率,并对放热过程有一定的延缓作用。

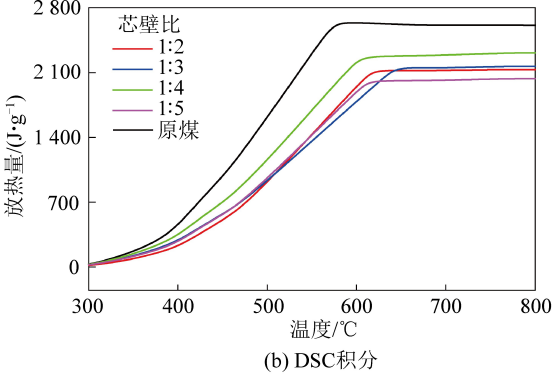
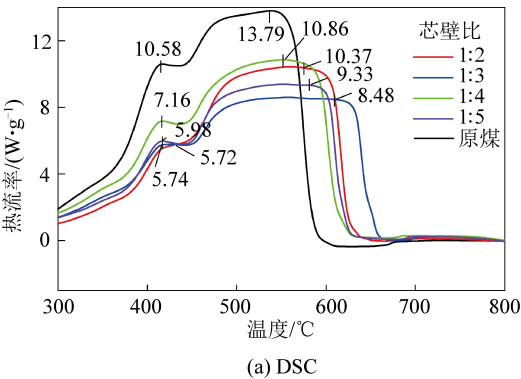


图 7 热效应阶段 3
Fig.7 Thermal effect stage 3

3 煤氧化热分析动力学

有关动力学的问题通常采用下式解算^[24]为

$$\frac{d\alpha}{dT} = kf(\alpha) \tag{1}$$

式中: α 为煤体在某时刻的转化率, $\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty}$; T

为热力学温度,℃; W_0 为煤体失重前的质量,mg; W_∞ 为煤体失重结束时的质量,mg; W_t 为煤体处于 t 时刻时的质量,mg; k 为反应速率常数; $f(\alpha)$ 为动力学机理函数,假设 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, n 为反应级数。根据阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程,两者间的关系表示为:

$$k=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

(2)

式中: R 为气体常数,为 $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; A 为指前因子, s^{-1} ; T 为热力学温度, $^{\circ}\text{C}$; E 为活化能, kJ/mol ; 由于试验采用恒定升温速率,则 $T=T_0+\beta t$, β 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

由式(1)、式(2)整理可得 Coats - Redfern 方程^[25]为

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT}$$

($n=1$)

(3)

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT}$$

($n\neq 1$)

(4)

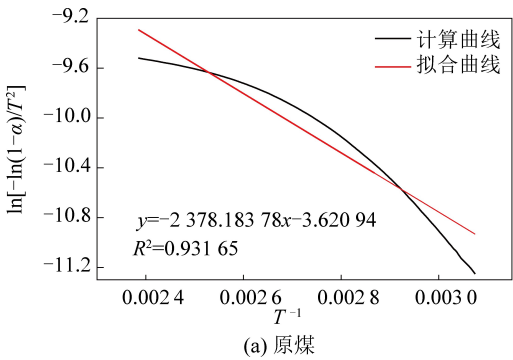
因为一般活化能 E 值远大于温度 T , 所以 $\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\approx 1$, 令:

$$Y=\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right], X=\frac{1}{T}$$

(5)

$$a=\ln\frac{AR}{\beta E}, b=-\frac{E}{R}$$

(6)



煤与氧气反应为化学一级反应^[25-26],可取 $n=1$,则动力学方程可简化为 $Y=bX+a$ 。

按照热重实验的特征温度分阶段计算出各点的数值,由 $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,经过拟合,得到不同芯壁比微胶囊煤样在氧化过程中3个阶段的拟合曲线。由其斜率可解算活化能值 E ,由直线截距可解算指前因子 A 。

3.1 P_1 阶段

图8为 P_1 阶段原煤和芯壁比为1:3阻化煤样的活化能拟合曲线(其他阻化煤样研究方法相同), P_1 阶段活化能参数见表4。

对于活化能 E 而言,阻化煤样的活化能均大于原始煤样,这表明微胶囊在煤的初期氧化阶段具有一定的阻化效果。其中,芯壁比为1:3的微胶囊阻化材料的阻化效果最好,其活化能比原煤提高了 $4.14\text{ kJ}/\text{mol}$ 。

这是因为在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前,PEG6000电离出 H^+ 惰化煤中的活性自由基较少,随着温度升高所需的能量更高,因此阻化煤样的活化能均大于原煤。

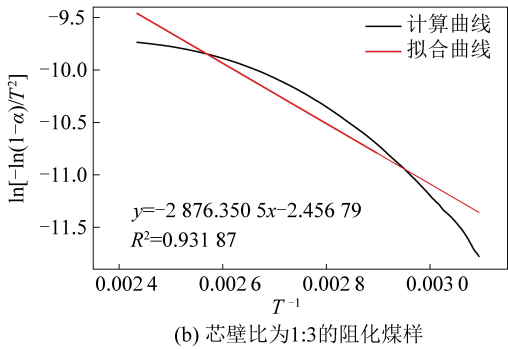


图8 不同芯壁比微胶囊煤样 P_1 阶段拟合曲线
Fig.8 P_1 fitting curve of coal samples with different core-wall ratios

表4 不同芯壁比微胶囊煤样 P_1 阶段活化能参数

Table 4 Activation energy parameters of coal samples with different core wall ratios at P_1 stage

煤样	公式	活化能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
原煤	$y=-2\ 378.183\ 78x-3.620\ 94$	19.77	0.931
芯壁比1:2	$y=-2\ 620.007\ 14x-3.048\ 17$	21.78	0.932
芯壁比1:3	$y=-2\ 876.350\ 5x-2.456\ 79$	23.91	0.932
芯壁比1:4	$y=-2\ 480.618\ 92x-3.149\ 24$	20.62	0.932
芯壁比1:5	$y=-2\ 762.078\ 89x-4.363\ 42$	22.96	0.930

3.2 P_2 阶段

由图9、表5可以看出,在 P_2 阶段,阻化煤样的活化能大幅度下降,且值均小于原煤,说明该阶段微

胶囊阻化材料对煤自燃的阻化效果不明显,反之在一定程度上起到了促进煤发生自燃的作用;其次,阻化煤样活化能相比原始煤样而言,降低范围为

49.13~63.66 kJ/mol。这是由于在 200 ℃ 以后,随着温度升高 PEG6000 电离出 H⁺ 惰化煤中的活性自由基

增加,煤氧化所需能量减少,从而使所需活化能大幅度减小。

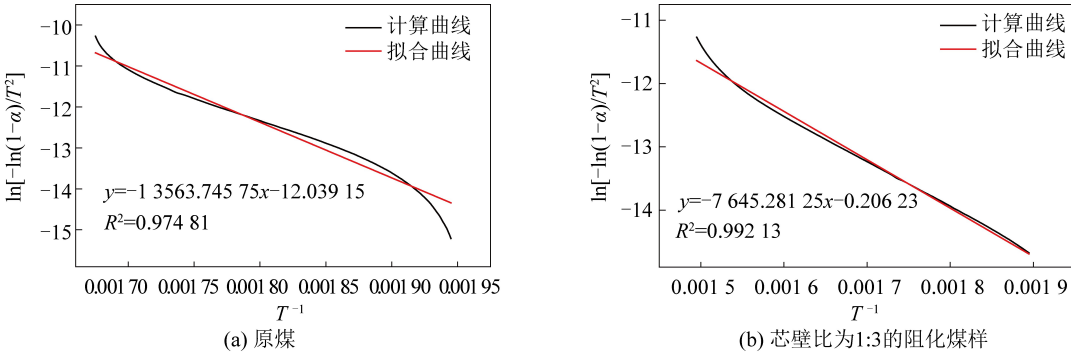


图 9 不同芯壁比微胶囊煤样 P₂ 阶段拟合曲线

Fig.9 P₂ fitting curve of coal samples with different core-wall ratios

表 5 不同芯壁比微胶囊煤样 P₂ 阶段活化能参数

煤样	公式	活化能/(kJ·mol ⁻¹)	R ²
原煤	y=-13 563.745 75x-12.039 15	112.768	0.975
芯壁比 1 : 2	y=-7 354.479 33x-2.125 69	61.15	0.980
芯壁比 1 : 3	y=-7 654.281 25x-6.881	63.64	0.992
芯壁比 1 : 4	y=-6 849.027 3x-1.028 45	56.94	0.983
芯壁比 1 : 5	y=-5 907.500 27x-0.508 59	49.11	0.986

3.3 P₃ 阶段

由图 10、表 6 可以发现,在 P₃ 阶段,含阻化微胶囊煤样的活化能相比于原煤样显著提升,这表明不同芯壁比的微胶囊阻化材料均对煤体发生自燃起到良好的阻化作用。其中,芯壁比为 1 : 3 的阻化煤样

活化能远远高于原始煤样,其活化能比原煤提高了 13.04 kJ/mol。这是由于 340 ℃ 以后 EDTA 分解,与煤中的金属离子以配位键的形式结合,形成稳定的六元环螯合物,增加了煤表面活性自由基与氧之间化学反应的活化能,从而减缓煤的受热分解。

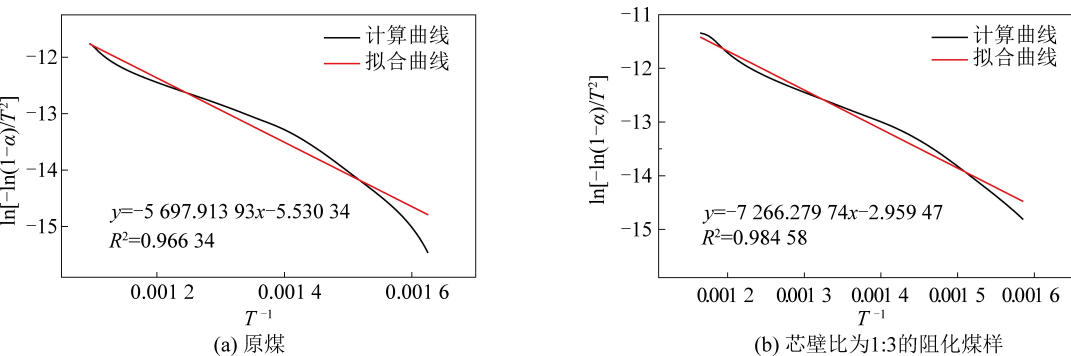


图 10 不同芯壁比微胶囊煤样 P₃ 阶段拟合曲线

Fig.10 P₃ fitting curve of coal samples with different core-wall ratios

表 6 不同芯壁比微胶囊煤样 P₃ 阶段活化能参数

煤样	公式	活化能/(kJ·mol ⁻¹)	R ²
原煤	y=-5 697.913 93x-5.530 34	47.37	0.966
芯壁比 1 : 2	y=-6 448.770 7x-4.393 86	53.62	0.985
芯壁比 1 : 3	y=-7 266.279 74x-2.959 47	60.41	0.985
芯壁比 1 : 4	y=-6 690.722 86x-3.943 58	55.63	0.980
芯壁比 1 : 5	y=-6 613.095 23x-4.122 94	54.98	0.978

4 结 论

1)不同芯壁比微胶囊对煤样阻化性能主要体现在TG和DSC曲线的第1和第3阶段。第1阶段, T_1 温度由90℃提升到104℃,热流量由0.54 W/g减小到0.06 W/g;第3阶段, T_3 温度由476.2℃提升到510℃,热流量由10.58 W/g减小到5.72 W/g,总放热量由2 611 J/g减少到2 034 J/g。

2)针对TG曲线划分3个阶段进行活化能的计算。计算结果表明,在 P_1 和 P_3 阶段,阻化煤样的表观活化能均大于原煤,其提升范围为4.14~13.04 kJ/mol;但在 P_2 阶段,阻化煤样的表观活化能却均小于原煤,其降低范围为49.13~63.66 kJ/mol。

3)综合分析后发现,当微胶囊芯壁比为1:3时,微胶囊阻化材料对煤自燃的阻化效果最明显。其极大减小了煤自燃的放热量、放热速率及质量损失率,并有效延迟了煤自燃温度。研究对煤火灾防治理论与方法具有重要意义。

参考文献(References):

- [1] ZHANG Y, YANG C, LI Y, *et al.* Ultrasonic extraction and oxidation characteristics of functional groups during coal spontaneous combustion[J]. *Fuel*, 2019, 242: 287-294.
- [2] 张熾妮,刘春辉,宋佳佳,等.长焰煤低温氧化主要官能团迁移规律研究[J].*煤炭科学技术*, 2020, 48(3): 188-196.
ZHANG Yanni, LIU Chunhui, SONG Jiajia, *et al.* Study on transfer law of main functional groups in low temperature oxidation of long flame coal [J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(3): 188-196.
- [3] MA L, WANG D, WANG Y, *et al.* Synchronous thermal analyses and kinetic studies on a caged-wrapping and sustained-release type of composite inhibitor retarding the spontaneous combustion of low-rank coal[J]. *Fuel Process Technol*, 2017, 157: 65-75.
- [4] LIANG Y, ZHANG J, REN T, *et al.* Application of ventilation simulation to spontaneous combustion control in underground coal mine: a case study from Bulianta colliery[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 28(2): 231-242.
- [5] 王德明.矿井火灾学[M].徐州:中国矿业大学出版社, 2008.
- [6] 田向亮,钟茂华,刘畅,等.不同阻塞条件下的隧道火灾全尺寸试验研究[J].*煤炭科学技术*, 2021, 49(2): 93-101.
TIAN Xiangliang, ZHONG Maohua, LIU Chang, *et al.* Experimental study on safety full-scale of tunnel fire disaster under different blocking conditions [J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(2): 93-101.
- [7] 肖 畅,吕慧菲,邓 军,等.煤自燃阻化机理及其应用技术的研究进展[J].*安全与环境工程*, 2017, 24(1): 176-182.
XIAO Yang, LYU Hufei, DENG Jun, *et al.* Progress on Inhibition Mechanism and application technology for coal spontaneous combustion[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2017, 24(1): 176-182.

- [8] 马 砺,任立峰,艾绍武,等.氯盐阻化剂抑制煤初次和二次氧化特性的实验研究[J].*矿业安全与环保*, 2015, 42(1): 1-4.
MA Li, REN Lifeng, AI Shaowu, *et al.* Experimental study of using chlorate inhibitor for inhibiting initial and secondary coal oxidation [J]. *Mining Safety and Environmental Protection*, 2015, 42(1): 1-4.
- [9] PANDEY J, MOHALIK N K, MISHRA R K, *et al.* Investigation of the role of fire retardants in preventing spontaneous heating of coal and controlling coal mine fires[J]. *Fire Technology*, 2015, 51(2): 227-245.
- [10] XI Xian, JIANG Shuguang, ZHANG Weiqing, *et al.* An experimental study on the effect of ionic liquids on the structure and wetting characteristics of coal[J]. *Fuel*, 2019, 244: 176-183.
- [11] 谢锋承.阻化剂抑制煤自燃的实验研究[D].焦作:河南理工大学, 2011.
XIE Fengcheng. Experimental study of inhibition on suppressing coal spontaneous combustion[D]. Jiaozuo: Jiaozuo Polytechnic University, 2011.
- [12] 李玉春,商晓林.尿素对煤炭自燃的阻化作用[J].*内蒙古煤炭经济*, 2018(7): 135-136.
LI Yuchun, SHANG Xiaolin. The inhibition effect of urea on coal spontaneous combustion [J]. *Inner Mongolia Coal Economy*, 2018(7): 135-136.
- [13] WANG D, DOU G, ZHONG X, *et al.* An experimental approach to selecting chemical inhibitors to retard the spontaneous combustion of coal[J]. *Fuel*, 2014, 117(5): 218-223.
- [14] 李金亮,陆 伟,徐 俊.化学阻化剂防治煤自燃及其阻化机理分析[J].*煤炭科学技术*, 2012, 40(1): 50-53.
LI Jinliang, LU Wei, XU Jun. Coal spontaneous combustion prevention and cure with chemical retarder as well as analysis on retarding mechanism [J]. *Coal Science and Technology*, 2012, 40(1): 50-53.
- [15] LI J H, LI Z H, WANG C J. Experimental study on the inhibitory effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on coal spontaneous combustion [J]. *Fuel Process Technol*, 2018, 178: 312-321.
- [16] JEAN-SORO L, BORDAS F, BOLLINGER J. Column leaching of chromium and nickel from contaminated soil using EDTA and citric acid[J]. *Environ Pollut*, 2012, 164: 175-181.
- [17] ALAMED J, MCCLEMENTS D, DECKER E. Influence of heat processing and calcium ions on the ability of EDTA to inhibit lipid oxidation in oil-in-water emulsions containing omega-3 fatty acids[J]. *Food Chemistry*, 2006, 95: 585-590.
- [18] ECONOMOU T, POURNIS N, NTZIMANI A, *et al.* EDTA treatments and modified atmosphere packaging to increase fresh chicken meat shelf-life [J]. *Food Chemistry*, 2009, 114: 1470-1476.
- [19] DUBEY R, SHAMI T C, RAO K U B. Microencapsulation technology and applications [J]. *Defence Science Journal*, 2009, 59(1): 82-95.
- [20] JYOTHI N V, PRASANNA P M, SAKARKAR S N, *et al.* Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency [J]. *Journal of Microencapsulation*, 2010, 27(3):

187-197.

[21] 于海澜,段成金,张 恒.一种非致命新概念武器的可行性研究[J].材料导报,2008,22(S1):201-203.
YU Hailan,DUAN Chengjin,ZHANG Heng. Study on feasibility of a new non-lethal new-conceptual weapon[J]. Materials Bulletin,2008,22(S1):201-203.

[22] 张九零,朱 定,朱 壮.煤变质程度对煤自燃特性的影响[J].矿业安全与环保,2020,47(3):42-44.
ZHANG Jiuling,ZHU Ding,ZHU Zhuang. The influence of metamorphism degree on spontaneous combustion characteristics of coal[J]. Mining Safety and Environmental Protection, 2020, 47(3):42-44.

[23] 张九零,朱 壮,范酒源,等.基于 DSC 测试的含水煤自燃规律实验研究[J].煤矿安全,2019,50(6):41-44.
ZHANG Jiuling,ZHU Zhuang,FAN Jiuyuan,et al. Experimental study on spontaneous combustion of water-containing coal based on DSC test[J]. Safety in Coal Mines,2019,50(6):41-44.

[24] 张洪铭.玉米淀粉粉尘火焰传播及热分析动力学特性实验研究[D].武汉:武汉理工大学,2015.
ZHANG Hongming. Experimental research on the flame propagation and thermal analysis kinetics characteristics of corn starch dust[D]. Wuhan:Wuhan University of Technology,2015.

[25] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001.

[26] 秦波涛,仲晓星,王德明,等.煤自燃过程特性及防治技术研究进展[J].煤炭科学技术,2021,49(1):66-99.
QIN Botao,ZHONG Xiaoxing,WANG Deming,et al. Research progress of coal spontaneous combustion process characteristics and prevention technology [J]. Coal Science and Technology, 2021,49(1):66-99.