



移动扫码阅读

姜 峰,孙雯倩,李珍宝,等.复合阻化剂抑制煤自燃过程的阶段阻化特性[J].煤炭科学技术,2022,50(10): 68-75.

JIANG Feng, SUN Wenqian, LI Zhenbao, *et al.* Stage inhibition characteristics of composite inhibitor in process of inhibiting coal spontaneous combustion[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(10): 68-75.

复合阻化剂抑制煤自燃过程的阶段阻化特性

姜 峰,孙雯倩,李珍宝,梁 瑞,李 雷,梁秋悦
(兰州理工大学 石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

摘 要:为解决单一阻化剂阻化效果弱、作用时间短的缺陷,基于 2 种物质不同阶段的阻化特性,选用碳酸氢钠作为物理阻化成分,高效抗氧化剂茶多酚作为化学阻化成分,开展复配阻化剂优选的实验研究。采用 TG-DSC 和 FTIR 实验,结合氧化动力学分析方法及分峰拟合技术,分析了复合阻化剂对煤氧化过程特性参数和微观基团的影响,从宏观和微观层面验证了复合阻化剂对煤自燃抑制的高效阻化效果,揭示其微观阻化机理。结果表明:阻化煤样的 6 个特征温度较原煤提高,质量损失减少,低温氧化过程煤体吸热量增加,高温阶段煤体放热量减少,可燃指数及综合燃烧指数均明显降低,阻化煤样在氧化过程 4 个阶段的表观活化能均得到提高,分析得到复合阻化剂的优选质量配比(碳酸氢钠:茶多酚=3:1)。通过定量分析原煤及阻化煤样的活性官能团在氧化过程中的变化规律,得出复合阻化剂的添加减少了煤中的活性基团(羟基、甲基以及亚甲基)以及煤氧复合反应中间产物(羧基、羰基)的含量,稳定的官能团醚键的含量增加。在煤低温氧化过程中,碳酸氢钠热分解生成 CO₂,通过表面 CO₂-O₂ 竞争吸附效应,物理惰化抑制煤自燃;煤在高温氧化过程中,茶多酚内部羟基消耗煤体表面活泼基团并生成醚键,通过中断化学反应进程起到抑制煤自燃的作用。

关键词:煤自燃;复合阻化剂;氧化特性;表观活化能;官能团;阻化特性

中图分类号:X936 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2022)10-0068-08

Stage inhibition characteristics of composite inhibitor in process of inhibiting coal spontaneous combustion

JIANG Feng, SUN Wenqian, LI Zhenbao, LIANG Rui, LI Lei, LIANG Qiuyue
(School of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In order to solve the defects of weak inhibitory effect and short action time of single inhibitor, sodium bicarbonate was selected as physical inhibitory component and high-efficiency antioxidant tea polyphenol as chemical inhibitor based on the resistance characteristics of the two substances at different stages, and carried out experimental research on the optimization of composite inhibitor. Using TG-DSC and FTIR experiments, combined with oxidative kinetic analysis methods and peak fitting technology, the effects of composite chemicals on the characteristic parameters and microscopic groups of coal oxidation process were analyzed. The high efficiency inhibition effect of composite inhibitor on coal spontaneous combustion was verified from macro and micro aspects, and its micro inhibition mechanism was revealed. The results show that the six characteristic temperatures of the inhibited coal samples are higher than that of the raw coal, the mass loss is reduced, the heat absorption of coal increases in the low temperature oxidation process, the heat release of the coal body decreases at the high temperature stage, and the flammability index and comprehensive combustion index are significantly reduced. The apparent activation energy of coal samples in the four stages of the oxidation process is improved, and the optimal ratio of composite inhibitor is obtained by analysis (sodium bicarbonate: tea polyphenol = 3 : 1). By quantitatively analyzing the change law of the active functional groups

收稿日期:2021-11-25 责任编辑:常 琛 DOI:10.13199/j.cnki.cst.2021-0190
基金项目:甘肃省自然科学基金青年资助项目(20JR10RA194)
作者简介:姜 峰(1969—),女,湖南宁乡人,副教授,硕士。E-mail:1090267470@qq.com
通讯作者:李珍宝(1987—),男,陕西宝鸡人,副教授,博士。E-mail:597397 703@qq.com

of the raw coal and the inhibitory coal samples during the oxidation process, it is concluded that the addition of the composite inhibitor reduces the active groups (hydroxyl, methyl and methylene) in the coal and the coal-oxygen complex. The content of reaction intermediates (carboxyl group, carbonyl group) and the content of stable functional group ether bonds also increase. In the process of coal oxidation at low temperature, sodium bicarbonate thermally decomposes to form CO_2 , which achieved physical inerting and inhibited coal spontaneous combustion through the competitive adsorption effect of $\text{CO}_2\text{-O}_2$ on the surface. In the process of coal combustion at high temperatures, hydroxyl groups in tea polyphenols consume active groups on the surface of coal and form ether bonds, which can inhibit the spontaneous combustion of coal by interrupting the chemical reaction process.

Key words: coal spontaneous combustion; composite inhibitor; oxidation characteristics; apparent activation energy; functional group; inhibition characteristics

0 引言

煤炭长期暴露在空气中时,分子中的活性基团会与氧气发生反应并产生热量^[1-2]。随着热量不断积聚,引起煤体表面升温而引发自燃灾害^[3]。这造成巨大的资源损失、环境污染,甚至重大人员伤亡^[4],煤自燃的有效防控是保证煤炭安全开采的关键。

阻化剂能够在煤自燃早期实现有效防控,喷洒阻化剂在实际防灭火工作中操作简便,是常用的煤自燃防治手段之一。物理阻化剂包括吸水性盐类、水凝胶、三相泡沫等,主要是通过吸水隔氧或热解释放惰性气体,降低煤体表面氧气浓度,阻止氧气到达煤活性中心,实现抑制煤自燃的目的^[5]。物理阻化剂在工程实际中应用广泛,但需要高添加量才能达到较好的阻燃效果,且阻化效率低、作用时间短。化学阻化剂主要指高效抗氧化剂,该类阻化剂能够直接干预煤氧复合反应,与煤中活性官能团反应生成稳定结构,中断链反应,实现对煤自燃的抑制^[6],但存在安全性不高以及价格昂贵的问题^[7]。因此,使用单一的物理或化学阻化剂难以满足矿井开采以及煤炭储运过程防灭火需求,亟需开发经济高效新型阻化剂。

碳酸氢钠(SB)作为一种物理阻化剂,在 200 ℃ 以下可热分解出 CO_2 抑制煤自燃。茶多酚(TP)是一种广泛存在于植物中的纯天然绿色抗氧化剂,可以抑制多种活性自由基的反应。YAO 等^[8]研究证实茶多酚是一种潜在的、优越的、环保的阻燃剂。在 200 ℃ 之上,其结构断裂重组,消耗煤中活性基团,进行化学抑制煤自燃。因此,在综合考虑 2 种阻化剂在不同阶段抑制煤氧化的基础上,开展复配阻化剂研究,期望 2 种物质通过功能互补更加有效的抑制煤自燃。将碳酸氢钠与茶多酚混合制备成不同浓度的复合阻化剂,分析其对煤氧化过程的抑制作用,揭示微观阻化机理,为阻化剂抑制煤自燃灾害提供理论依据。

1 试验材料及方法

1.1 样品制备及试验方法

试验用碳酸氢钠和茶多酚样品均呈粉末状,纯度超过 98%。煤样采用神东矿区海则庙煤矿不黏煤,试验煤样的工业分析和元素分析结果见表 1,分别依据 GB/T 212—2008 及 GB/T 476—2008 测定。通过元素分析试验测定 C、H、N、S 元素的含量,并采用差减法计算得到 O 元素含量。对煤样进行粉碎过筛,取粒度为 106~180 μm 的煤样作为试验样品。

表 1 煤样工业及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal sample

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C	H	O	N	S
2.3	34.7	25.3	34.9	86.0	6.3	3.4	1.5	2.8

参考前人的研究成果^[9-10],分别将碳酸氢钠和茶多酚与原煤按照质量比 1:4 均匀混合,得到 2 组经单一阻化剂处理后的煤样。然后将碳酸氢钠和茶多酚分别按照 1:1,1:3,1:5,3:1,5:1 质量比例混合,得到不同浓度配比的复合阻化剂。最后将 5 组复合阻化剂与原煤按照 1:4 的比例混合,得到 5 组阻化煤样。阻化煤样在室温密封静置 24 h,待充分阻化后,与原煤样共同在 60 ℃ 下真空干燥 6 h。

采用 TA SDTQ600 型热分析仪,对阻化剂及煤样(大约 10 mg)进行 TG-DSC 联用试验,样品在空气气氛下以 10 ℃/min 的升温速率从室温(约 30 ℃)升至 800 ℃,空气流速为 100 mL/min。使用 Thermo fisher IS50 原位傅里叶红外光谱仪测试煤样在氧化升温过程中的红外光谱变化。反应池设有外接程序升温装置,将样品从 30 ℃ 加热到 460 ℃,空气流量 100 mL/min,升温速率为 10 ℃/min。红外光谱波数范围 4 000~650 cm^{-1} ,扫描频率 3 Hz。

1.2 分析方法

1.2.1 可燃性参数

1) 可燃性指数 $C^{[11]}$:

$$C = \frac{(dw/dt)_{\max}}{T_i^2} \tag{1}$$

式中： C 为可燃性指数， $\% / (\text{min} \cdot \text{K}^2)$ ； $(dw/dt)_{\max}$ 为最大质量损失率， $\% / \text{min}$ ； T_i 为着火温度， K 。

2) 综合燃烧指数 $S^{[12]}$ ：

$$S = \frac{(dw/dt)_{\max}(dw/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_h} \tag{2}$$

式中： S 为综合燃烧指数， $\% / (\text{min} \cdot \text{K}^3)$ ； $(dw/dt)_{\text{mean}}$ 为平均燃烧速率， $\% / \text{min}$ ； T_h 为燃尽温度， K 。

1.2.2 氧化动力学理论

Coats-Redfern 模型^[13]：

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \tag{3}$$

式中： α 为转化率； A 为指前因子； E 为活化能， kJ/mol ； β 为升温速率， K/min ； R 为摩尔气体常量， $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； T 为反应温度， K ； $G(\alpha)$ 为机理函数，表示物质反应速率与转化率 α 之间所遵循的某种函数关系，代表了反应的机理。

Coats-Redfern 模型适用于单升温速率的动力学计算。煤氧复合反应属于典型气固反应，选用 9 种常用的气固反应机理函数^[14]，将其代入 C-R 模型，分别对 $\ln(G(\alpha)/T^2)-1/T$ 作图，得到 E_a 和 $\ln A$ 。选取决定系数 R^2 最高的一组作为动力学参数。

2 实验结果与讨论

2.1 阻化剂的氧化特性

图 1a、图 1b 分别为碳酸氢钠及茶多酚的 TG-DTG-DSC 曲线，2 种阻化剂失重速率变化趋势基本一致，氧化初期质量缓慢下降，随后进入快速下降阶段，反应结束时质量趋于稳定。由 DSC 曲线可看出，碳酸氢钠在反应过程中呈现吸热状态，而茶多酚的氧化过程为放热状态。对 2 种阻化剂氧化特性的具体分析如下。

碳酸氢钠是一种受热易分解，生成二氧化碳、水蒸气和碳酸钠的盐类^[15]。

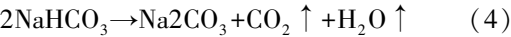
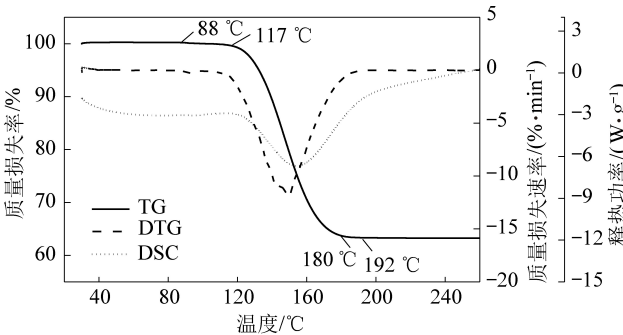


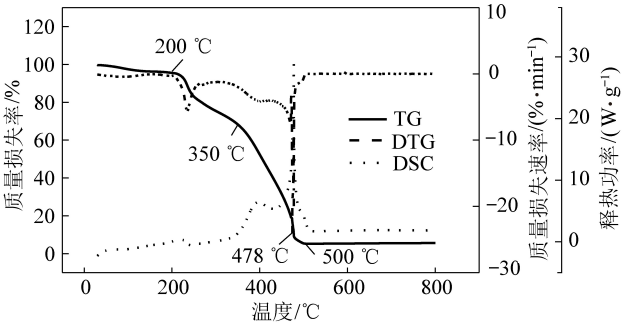
图 1a 中碳酸氢钠的受热分解温度范围为 88~192℃。117~180℃ 区间内，TG 曲线呈下降趋势，DTG 曲线相应出现峰值，DSC 曲线呈现一个宽而长的吸热峰，说明在该阶段碳酸氢钠剧烈反应释放大 量气体，导致质量快速下降，整个反应呈吸热状态。根据碳酸氢钠的 TG-DTG-DSC 曲线，可得碳酸氢钠作为阻化剂适用于煤自燃的初期阶段。

图 1b 中茶多酚的氧化过程分 4 个阶段：①常

温~200℃：TG 曲线略有下降，DTG 曲线较平缓，失重率约 3.5%；热流率为负，说明样品吸收热量，此阶段为茶多酚中自由水和结合水蒸发吸热的阶段。②200~350℃：TG 曲线陡降，DTG 曲线出现小峰，失重率约 29.4%；DSC 曲线吸放热峰交替，临近 300℃ 时，热流率由负值转为正值，说明茶多酚开始氧化分解，其水分蒸发产生的吸热量远小于氧化反应的放热量，此后样品呈放热状态。③350~500℃：TG 曲线快速下降，DTG 曲线形成一个尖峰，最大质量损失率对应的温度为 478℃，失重率约 67.1%；DSC 曲线出现 2 个放热峰，放热量持续增大，478℃ 后放热量减小，说明茶多酚发生快速氧化反应。④500℃ 后，TG-DTG-DSC 曲线走势基本水平，氧化过程结束，样品反应完全。根据茶多酚的 TG-DTG-DSC 曲线，可得茶多酚作为阻化剂适用于煤自燃的中后期。



(a) SB的TG-DTG-DSC曲线



(b) TP的TG-DTG-DSC曲线

图 1 阻化剂的 TG-DTG-DSC 曲线
Fig.1 TG-DTG-DSC curves of inhibitors

2.2 煤样的氧化特性分析

2.2.1 特征温度及燃烧特性参数分析

特征温度是衡量煤氧复合反应的关键指标，它量化了煤自燃的倾向^[14]。以原煤的 TG-DTG 曲线(图 2)为例，热失重过程存在 6 个特征温度： T_1 为临界温度， T_2 为干裂温度， T_3 为质量极大值温度， T_4 为燃点温度， T_5 为最大热失重速率温度， T_6 为燃尽温度。依据煤的特征温度，将其氧化过程划分为 4 个阶段，分别为 I：失水失重阶段($T_1 \sim T_2$)，温度升高

导致煤中的自由水和结合水蒸发,出现造成质量损失;Ⅱ:吸氧增重阶段($T_2 \sim T_3$),煤氧之间发生物理及化学吸附,样品质量增加;Ⅲ:热解阶段($T_3 \sim T_4$),此阶段煤的氧化反应逐渐加剧;Ⅳ:燃烧阶段($T_4 \sim T_6$),此阶段煤样剧烈燃烧。图2为原煤的TG-DTG曲线。

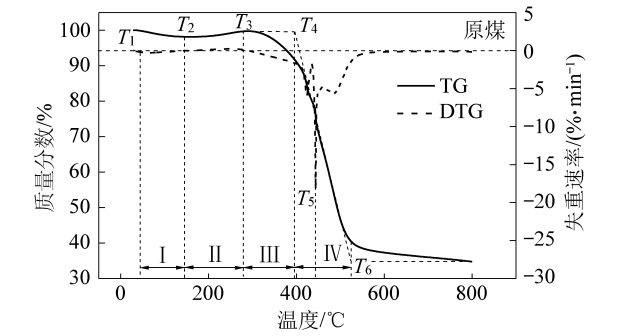


图2 原煤的TG-DTG曲线
Fig.2 TG-DTG curves of raw coal

煤氧化特征温度及燃烧特性参数见表2。由表2得,阻化煤样的 T_1, T_2, T_4, T_5, T_6 特征温度明显高于原煤,质量损失均小于原煤,说明阻化剂对煤的氧化过程起到有效抑制作用。阻化煤样 T_3 值较稳定,该点后煤开始热解,阻化剂对其热解温度影响不大。

单一阻化剂处理后煤样的 T_1 均高于原煤,说明茶多酚和碳酸氢钠均降低了煤自燃危险。20%碳酸氢钠处理后煤样的 T_2, T_3 高于20%茶多酚处理煤样,且碳酸氢钠的热解范围在88~192℃。说明此期间碳酸氢钠受热分解,吸收热量降低环境温度,并释放出大量二氧化碳和水蒸气来降低氧气浓度,起到了物理阻化效果。所以碳酸氢钠的阻燃范围主要在煤的低温氧化阶段。20%茶多酚处理后煤样的

T_4, T_5, T_6 均高于经20%碳酸氢钠处理煤样,茶多酚的氧化温度区间为200~500℃,部分活性基团参与了煤氧反应,抑制了煤的燃烧。复合阻化剂有效提高了煤氧化特征温度,降低了煤的氧化质量损失。

根据式(1)一式(2),结合TG及DTG曲线,得到煤的燃烧特性参数 C 和 S ,见表2。 S 值越大,说明样品的燃烧敏感度和剧烈程度越高^[12]。可以看出:阻化煤样的 C 及 S 值相较于原煤样明显降低,说明复合阻化剂降低了煤样的可燃性和综合燃烧特性。

2.2.2 放热性分析

煤样DSC曲线如图3所示,原煤氧化升温过程中呈现3个放热峰,而阻化煤样呈现2个放热峰,阻化煤样的最大释热功率减小,说明阻化剂的添加有效抑制了煤氧化过程中的热量释放。

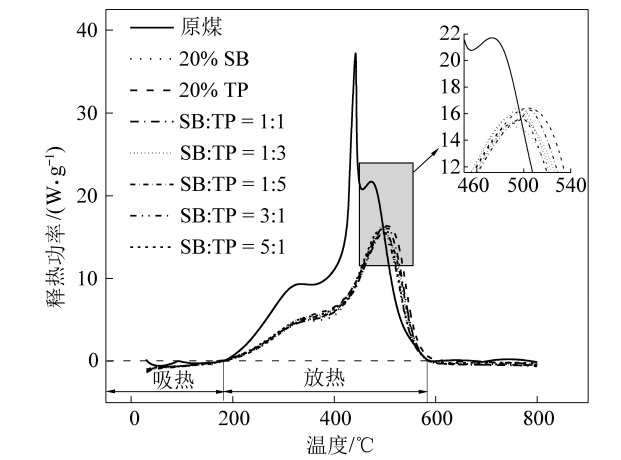


图3 煤样的DSC曲线
Fig.3 DSC curves of coal samples

表2 煤氧化特征温度及燃烧特性参数

Table 2 Characteristic temperatures and combustion parameters of coal samples during oxidation

煤样		$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	T_4 $(T_i)/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$	T_6 $(T_h)/^\circ\text{C}$	质量损失/ %	$C/$ $(\% \cdot (\text{min} \cdot \text{K}^2))^{-1}$	$S/$ $(\% \cdot (\text{min} \cdot \text{K}^3))^{-1}$
原煤		44.2	148.4	278	395.4	444.4	524.6	63.45	-3.96×10^{-5}	1.99×10^{-7}
20% SB		56.4	173.4	295.8	425.8	493.0	539.4	59.84	-1.09×10^{-5}	5.15×10^{-8}
20% TP		55.9	160.3	262.4	430.1	502.3	545.3	62.05	-1.09×10^{-5}	5.61×10^{-8}
阻化煤样	SB : TP = 1 : 1	57.2	174.6	261.6	424.2	507.8	544.5	60.73	-1.11×10^{-5}	5.26×10^{-8}
	SB : TP = 1 : 3	55.6	170.4	264.1	421.6	497.2	539.0	62.82	-1.18×10^{-5}	5.86×10^{-8}
	SB : TP = 1 : 5	50.5	169.1	262.4	419.5	501.0	544.5	61.13	-1.11×10^{-5}	5.15×10^{-8}
	SB : TP = 3 : 1	56.8	171.6	282.3	421.6	502.3	538.6	59.08	-1.12×10^{-5}	5.30×10^{-8}
	SB : TP = 5 : 1	55.6	171.2	288.2	425.8	501.8	536.0	60.50	-1.13×10^{-5}	5.75×10^{-8}

煤氧化放热参数见表 3,阻化煤样的起始放热温度及最大释放热功率对应温度高于原煤,说明复合阻化剂使煤的氧化放热过程有所延缓。与阻化煤样相比,原煤的最大释放热功率、全过程放热量及净

放热量大,脱水脱附吸热量小,说明复合阻化剂抑制了煤自燃过程中的热量释放,减少了热量积聚。煤氧复合反应的关键在于热量的积聚,所以将放热量作为优选阻化剂配比的指标。

表 3 煤氧化放热参数
Table 3 Heat releasing parameters of coal oxidation

试验煤样	起始放热 温度/℃	最大释热功率 对应温度/℃	最大释热功率/ (mW·mg ⁻¹)	脱水脱附吸热量/ (J·g ⁻¹)	全过程放热量/ (J·g ⁻¹)	净放热量/ (J·g ⁻¹)
原煤	171.7	441.9	37.0	35.6	3 768.7	3 733.1
添加 复合 阻化剂 的煤样	SB: TP=1:1	174.0	505.2	16.3	75.5	2 384.6
	SB: TP=1:3	175.9	495.1	16.4	86.4	2 418.1
	SB: TP=1:5	180.9	495.9	15.6	86.1	2 356.9
	SB: TP=3:1	177.6	500.2	15.5	75.6	2 300.8
	SB: TP=5:1	174.2	499.7	16.3	80.4	2 409.2

2.3 氧化动力学分析

活化能的大小表征了化学反应的难易程度,活化能越高,化学反应的发生所需克服的能量越多,反应越难发生^[16]。采用 C-R 法计算不同配比阻化剂的阻化效果, $R^2>0.98$ 说明拟合效果良好。

试验煤样 4 个阶段氧化动力学参数见表 4,阻化煤样在其各个阶段的表观活化能较原煤均得到提高,说明复合阻化剂提高了煤氧化反应的困难程度。阻化煤样 4 个阶段的表观活化能比原

煤分别提高了 45.46、24.92、64.06、139.36 kJ/mol,看出 5 种复合阻化剂在煤氧化过程的不同阶段均起到抑制作用。

碳酸氢钠和茶多酚质量比例为 3:1 时,煤样的燃烧特性参数降低,特征温度及氧化过程 4 个阶段的活化能均得到提高,质量损失率和放热量最小,且物理阻化剂碳酸氢钠的成本低,综合考虑特征温度、放热性以及经济因素,选择碳酸氢钠和茶多酚质量比 3:1 作为复合阻化剂的优选配比。

表 4 4 个阶段煤的氧化动力学参数
Table 4 Kinetic parameters of coal samples in four stages of coal oxidation

阶段	参数	原煤	阻化煤样 (SB: TP)				
			1:1	1:3	1:5	3:1	5:1
I	$E_a/(kJ\cdot mol^{-1})$	13.1	37.8	70.7	79.5	34.8	70.0
	$\ln A$	7.7	12.1	26.0	30.0	11.2	20.9
	R^2	0.997	0.991	0.987	0.994	0.984	0.993
	$G(\alpha)$	$G(7)$	$G(8)$	$G(6)$	$G(6)$	$G(8)$	$G(1)$
II	$E_a/(kJ\cdot mol^{-1})$	96.5	142	104.8	152.9	118.8	88.6
	$\ln A$	25.7	38.6	28.9	41.8	32.1	23.3
	R^2	0.999	0.996	0.995	0.996	0.994	0.998
	$G(\alpha)$	$G(4)$	$G(5)$	$G(4)$	$G(5)$	$G(5)$	$G(4)$
III	$E_a/(kJ\cdot mol^{-1})$	155.3	214	201	205.2	238.5	238.1
	$\ln A$	33.2	40.6	38.6	22.3	45.2	44.9
	R^2	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998
	$G(\alpha)$	$G(4)$	$G(3)$	$G(3)$	$G(3)$	$G(3)$	$G(3)$
IV	$E_a/(kJ\cdot mol^{-1})$	44.3	181.2	183.5	176.3	184.9	192.4
	$\ln A$	11.7	32.9	33.5	32.2	33.7	34.9
	R^2	0.992	0.998	0.998	0.998	0.998	0.998
	$G(\alpha)$	$G(7)$	$G(4)$	$G(4)$	$G(4)$	$G(4)$	$G(4)$

2.4 原位 FTIR 分析

2.4.1 不同活性官能团的变化规律

分别提取原煤及优选配比阻化煤样特征温度处的红外光谱如图 4 所示。在煤样的原始谱图中,由于很多官能团的吸收带对红外光谱均有贡献,容易在某一位置产生谱峰叠加的现象^[17]。采用分峰拟合方法分离重叠峰获得特征吸收峰的面积,定量分析煤样在特征温度下的活性官能团变化趋势^[18]。应用 Kubelka-Munk 函数转换,消除试验过程镜面

反射光干扰,结合 Lambert-Beer 定律,得到煤中官能团含量的定量表征^[19]。

图 5 为煤氧化过程中具有代表性基团的峰面积变化。由图 5a 和图 5b 可以看出,羟基的消耗和生成贯穿着煤的氧化过程。游离羟基和缔合羟基的面积在 $T_1 \sim T_2$ 呈下降趋势,说明在低温氧化阶段羟基较为活跃参与氧化反应。原煤中羟基的面积整体高于阻化煤样的羟基面积,说明阻化剂消耗了一定量羟基。

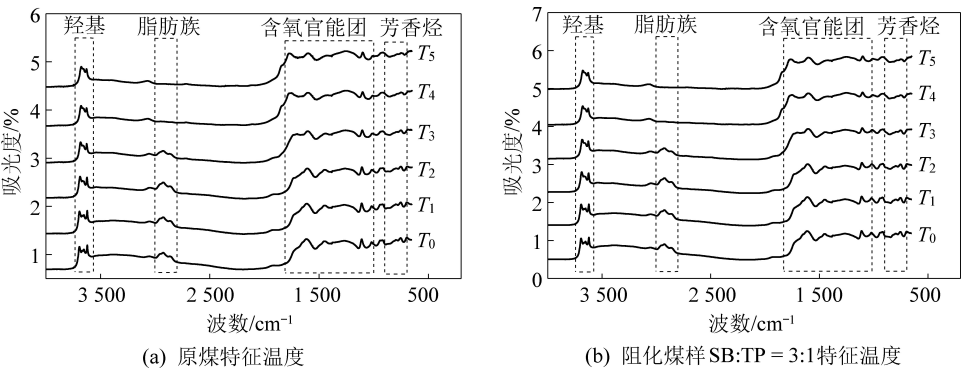


图 4 原煤及优选配比组化煤样特征温度下红外光谱

Fig.4 Infrared spectrogram of raw coal and inhibited coal at characteristic temperatures

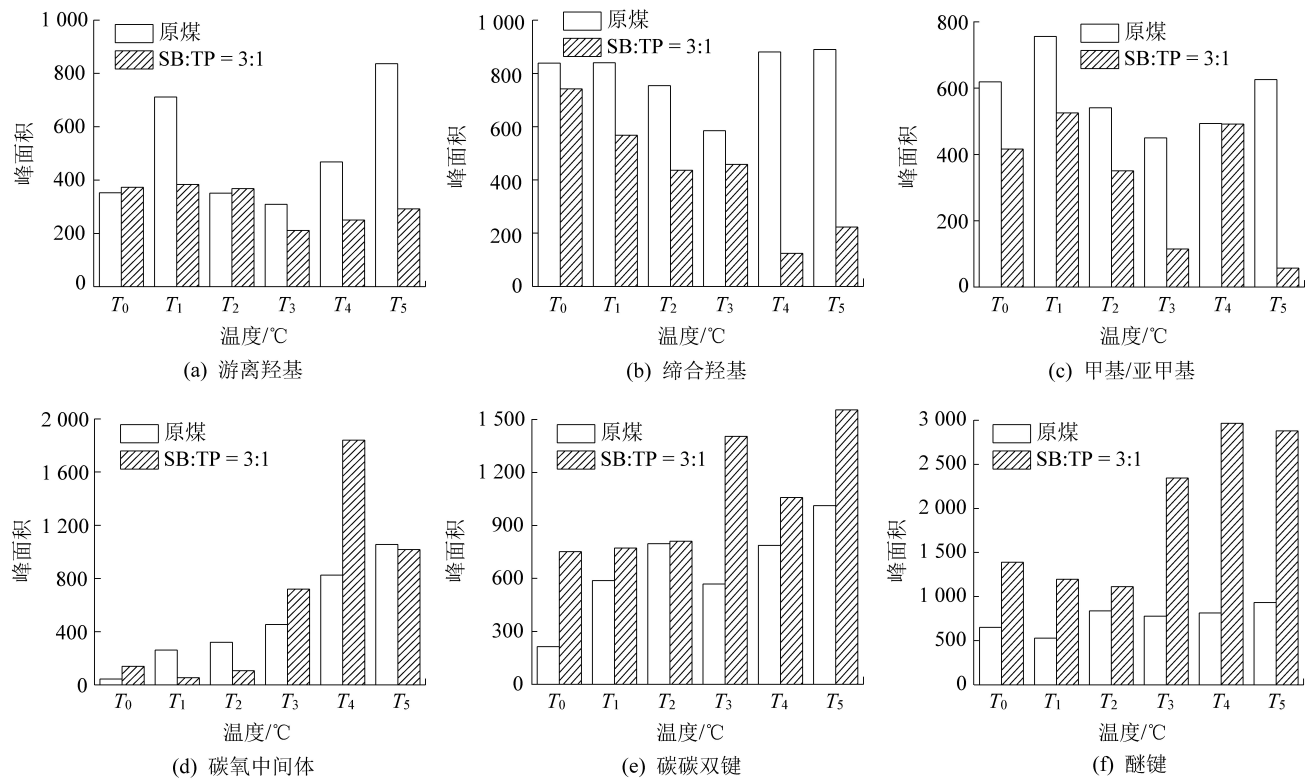


图 5 原煤及阻化煤样 SB : TP=3 : 1 在不同特征温度下官能团的峰面积变化

Fig.5 Variation of functional groups in raw coal and inhibited coal of SB : TP=3 : 1 at different characteristic temperatures

由图 5c 可以看出,脂肪族基团(甲基、亚甲基)在 $T_1 \sim T_3$ 阶段持续下降,在整个氧化过程中含量减少。由图 5d 可得,碳氧中间体 ($-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$) 的面积整体呈上升趋势,说明氧化反应过程中

一直存在碳氧中间体的生成。而阻化煤样中碳氧中间体的面积在 $T_4 \sim T_5$ 阶段急剧下降,说明阻化剂的添加消耗了煤样中碳氧中间体。图 5e 和图 5f 可以看出,原煤中芳香烃($-C \equiv C-$)和醚键的吸收峰面积增幅不大,说明这 2 种官能团在整个氧化过程中较稳定。阻化煤样中的醚键含量在 T_2 之后快速增加,说明此时阻化剂的添加,有利于较稳定醚键的生成。

2.4.2 复合阻化剂抑制煤自燃机理

煤是以缩合芳环为主体,并带有许多侧链、杂环和官能团的有机大分子结构^[20]。煤自燃的本质是煤表面活性基团与氧气发生复合反应释放热量,引发链式反应^[21]。碳酸氢钠与茶多酚复合阻化剂对煤氧化过程的物理和化学阻化机理如图 6 所示。当氧化温度低于 200 ℃ 时,物理阻化剂碳酸氢钠热分

解释放出 CO_2 扩散到煤分子表面,与氧气形成竞争吸附,从而减少煤分子间氧气的吸附量,达到惰化抑制效应;同时释放出的水蒸气会吸附在煤分子表面,起到吸热降温作用。物理阻化是通过改变反应条件来抑制煤自燃反应速率。在低温氧化阶段,煤中的脂肪族基团含量减少,碳氧中间体含量增多,说明煤中的脂肪族基团与氧气发生反应,生成过氧化物自由基或者氢过氧化物($R-OOH$)。氢过氧化物很容易分解为醇和含氧自由基,醇继续氧化生成不稳定的碳氧中间体。氧化反应后期阻化煤样中的碳氧中间体含量下降,醚键含量上升。当温度高于 200 ℃ 时,化学阻化剂茶多酚侧链开始断裂,产生羟基。茶多酚中的羟基可以与醇反应生成较稳定的醚键($R-O-R^*$),阻止了碳氧中间体产生,中断了氧化反应。提高了煤的热稳定性,有效抑制了煤自燃。

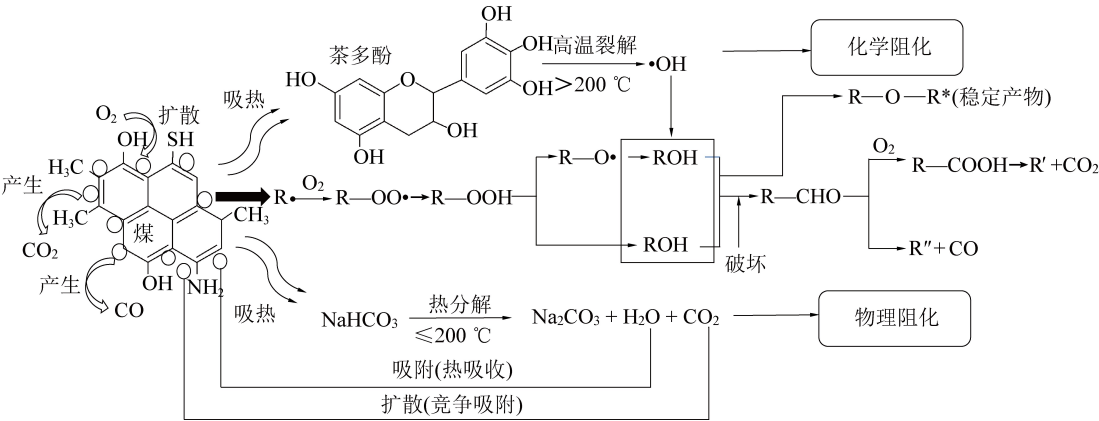


图 6 复合阻化剂对煤氧化过程的阻化机理
Fig.6 Mechanism of composite inhibitor on coal oxidation process

3 结 论

- 1) 与原煤相比,阻化煤样 6 个特征温度提高,质量损失减少,低温氧化过程煤吸热量增加,高温阶段放热量减少,可燃指数及综合燃烧指数均降低。
- 2) 阻化煤样在氧化过程 4 个阶段表观活化能分别提高了 45.46、24.92、64.06、139.36 kJ/mol,复合阻化剂具有明显的抑制煤自燃效果,优选碳酸氢钠与茶多酚质量配比为 3 : 1。
- 3) 在煤氧化过程中,碳酸氢钠热分解生成二氧化碳,抑制煤的失水失重和吸氧增重过程,属于物理惰化抑制;茶多酚内部羟基可有效与煤中的活性基团,生成较稳定醚键,中断链式反应进程,对煤的热解和燃烧阶段起到化学抑制作用。

参考文献 (References) :

[1] YANG Yi,SAI Yunting, ZHANG Yanni, *et al.* Inhibition of spon-

taneous combustion for different metamorphic degrees of coal using Zn/Mg/Al- CO_3 layered double hydroxides[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 113: 403-412.

[2] MA Liyang, WANG Deming, KANG Wenjie, *et al.* Comparison of the staged inhibitory effects of two ionic liquids on spontaneous combustion of coal based on in situ FTIR and micro-calorimetric kinetic analyses[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 121: 326-337.

[3] 张玉涛,史学强,李亚清,等. 环保型煤自燃阻化剂的阻化特性及机理研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2018, 47(6): 1224-1232.

ZHANG Yutao, SHI Xueqiang, LI Yaqing, *et al.* Mechanism and inhibiting effects of environmental-friendly inhibitor on coal spontaneous combustion[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2018, 47(6): 1224-1232.

[4] 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.
- [5] QIN Botao, DOU Guolan, WANG Yang, *et al.* A superabsorbent hydrogel-ascorbic acid composite inhibitor for the suppression of coal oxidation[J]. *Fuel*, 2017, 190: 129-135.
- [6] MA Liyang, WANG Deming, WANG Yang, *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 Processing Technology*, 2017, 157: 65-75.
- [7] 白子明. 防治煤自燃的微胶囊化复合阻化剂研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- BAI Ziming. Study on microencapsulated compound inhibitor for preventing coal spontaneous combustion[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [8] YAO Fengqi, ZHAI Chuijie, WANG Haihui, *et al.* Characterization of tea polyphenols as potential environment-friendly fire retardants[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 121(2): 022016.
- [9] 高玉坤, 黄志安, 张英华, 等. 碳酸氢盐阻化剂抑制遗煤自燃机理的实验研究[J]. *矿业研究与开发*, 2012, 32(1): 64-68.
- GAO Yukun, HUANG Zhian, ZHANG Yinghua, *et al.* Experimental study on the mechanism of inhibiting spontaneous combustion of residual coal with bicarbonate retardant[J]. *Mining Research and Development*, 2012, 32(1): 64-68.
- [10] DOU Guolan, WANG Deiming, ZHONG Xiaoxing, *et al.* Effectiveness of catechin and poly(ethylene glycol) at inhibiting the spontaneous combustion of coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 120: 123-127.
- [11] DENG Jun, BAI Zujin, XIAO Yang, *et al.* Thermogravimetric analysis of the effects of four ionic liquids on the combustion characteristics and kinetics of weak caking coal[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 277: 876-885.
- [12] WANG Yachao, TANG Gongfan, ZHAO Jiangping, *et al.* Investigation on the explosion and combustion of various carbon-starch blended dust[J]. *Research Article*, 2020, 72: 3-4.
- [13] LIU Liangliang, WANG Zhiqiang, CHE Kai, *et al.* Research on the release of gases during the bituminous coal combustion under low oxygen atmosphere by TG-FTIR[J]. *Journal of Energy Institute*, 2017, 91: 323-330.
- [14] LI Zhenbao, WEN Hu, SHU Chimin, *et al.* Thermo kinetic behavior and micro characterization of low-rank bitumite oxidization[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 137: 1693-1705.
- [15] DENG Jun, XIAO Yang, LI Qingwei, *et al.* Experimental studies of spontaneous combustion and anaerobic cooling of coal[J]. *Fuel*, 2015, 157: 261-269.
- [16] LU Wei, HU Qianting, ZHONG Xiaoxing, *et al.* Gradual self-activation reaction theory of spontaneous combustion of coal[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2007, 36: 111-115.
- [17] NIU Zhiyuan, LIU Guijian, YIN Hao, *et al.* Investigation of mechanism and kinetics of non-isothermal low temperature pyrolysis of perhydrous bituminous coal by in-situ FTIR[J]. *Fuel*, 2016, 172: 1-10.
- [18] ZHONG Xiaoxing, KAN Luo, XIN Haihui, *et al.* Thermal effects and active group differentiation of low-rank coal during low-temperature oxidation under vacuum drying after water immersion[J]. *Fuel*, 2019, 236: 1204-1212.
- [19] ZHANG Yulong, WANG Junfeng, XUE Sheng, *et al.* Kinetic study on changes in methyl and methylene groups during low-temperature oxidation of coal via in-situ FTIR[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 154: 155-164.
- [20] QIAO Ling, DENG Cunbao, DAI Fengwei, *et al.* Experimental Study on a Metal-Chelating Agent Inhibiting Spontaneous Combustion of Coal[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33: 9232-9240.
- [21] LI Jinhu, LI Zenghua, YANG Yongliang, *et al.* Room temperature oxidation of active sites in coal under multi-factor conditions and corresponding reaction mechanism[J]. *Fuel*, 2019, 256: 115901.